

21



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio comparativo de los complejos MX_6E de Bismuto (III) con los complejos MX_6 de Indio (III), empleando ligantes quelato inorgánicos

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

Eddie López Honorato



MEXICO, D. F.



2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio comparativo de los complejos MX_6E de Bismuto (III)
con los complejos MX_6 de Indio (III), empleando
ligantes quelato inorgánicos**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Eddie López Honorato

Jurado asignado:

Presidente	Martha Rodríguez Pérez
Vocal	Raymundo Cea Olivares
Secretario	Verónica García Montalvo
1er. Suplente	Sigfrido Escalante Tovar
2do. Suplente	Marcos Flores Álamo

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



Dra. Verónica García Montalvo
Asesor(a) del tema



Eddie López Honorato
Sustentante

Primero quiero darle gracias a Dios por permitirme llegar hasta este punto, por las oportunidades que me ha brindado y por las que me ha quitado. Gracias por las adversidades que me han enseñado a crecer.

A mis padres, por todo su trabajo y sacrificios que han realizado para que a mi no me falte nada. Por su compañía y sobre todo POR DARME LA VIDA.

A mis hermanas, Jenny y Karen, dos pilares de mi vida. Gracias Karen por escucharme pues muchos saben hablar pero pocos escuchar. Jenny, tu dedicación y esfuerzo siempre son un ejemplo a seguir.

A Martha que aun cuando ya no te he visto, durante 5 años me acompañaste y me apoyaste como pocas personas en mi vida. Gracias por estar a mi lado y que Dios te bendiga.

A mis amigos Víctor y Hanzel, pues con ustedes me divertí mucho y aprendí. Gracias Víctor por seguir conmigo. También a ti Pao, por esa nueva amistad.

A la Dra. Tatiana, la cual guarda un lugar muy especial en mi corazón. Gracias por ser fuente de inspiración y por ese corazón tan grande que me permitió aprender tanto.

A todos mis amigos y compañeros de la facultad: Aidee, Chio, Chucho, Marco, Alma, Valente, etc. (son muchos y la verdad salen caros), por su paciencia y sobre todo por su compañía.

A mis compañeros del laboratorio 6: Grace, Yazz, Joaquín, Michelle, Alfredo, Sandra, Señor Pastor y Chucho Morales. Gracias Grace y Yazz por toda su ayuda tanto física como moral.

Al Dr. Raymundo y a Vero. Muchas gracias Vero por haber sido mi maestra durante estos años, pero sobre todo por tu confianza y apoyo.

A DGAPA por la beca que me otorgó durante la realización de esta tesis (proyecto IN-102300).

CON AMOR A TODOS LOS QUE CREEN EN MI.

*Los árboles esperan: tu no esperes,
éste es el tiempo de vivir, el único.*

ÍNDICE

	Página
1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1 El modelo RPECV y el número de coordinación 7.....	2
2.2 Difeniltiofosforil tioureas	6
2.3 Complejos MX_6E de Bi (III) y MX_6 de In (III)	9
3. Objetivos	12
4. Hipótesis	12
5. Sección Experimental	14
6. Resultados	18
6.1 Ligante 3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea, $[C_4H_6NC(S)NHP\phi_2]$ (L1) y su correspondiente sal de potasio, $K[C_4H_6NC(S)NP(S)\phi_2]$ (LK1)	19
6.2 Ligante 3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea $[C_9H_{10}NC(S)NHP(S)\phi_2]$ (L2) y su correspondiente sal de potasio $K[C_9H_{10}NC(S)NP(S)\phi_2]$ (LK2).....	23
6.3 Tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Indio (III), $In[C_4H_6NC(S)NP(S)\phi_2]_3$ (CI) y tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Bismuto (III), $Bi[C_4H_6NC(S)NP(S)\phi_2]_3$ (CII)	25
6.4 Tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Indio (III) $In[C_9H_{10}NC(S)NP(S)\phi_2]_3$ (CIII) y tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Bismuto (III), $Bi[C_9H_{10}NC(S)NP(S)\phi_2]_3$ (CIV).....	29
7. Análisis de Resultados	32
8. Conclusiones	39
Bibliografía	40
Apéndice A	43
Apéndice B	64

Abreviaturas

RPECV = Modelo de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia

PL = Par libre

PE = Par de enlace

DFTFT = Difeniltiofosforil tioureas

ϕ = Fenilo

Me = Metilo

Et = Etilo

But = Butilo

Pr = Propilo

ppm = partes por millón

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace varias décadas los químicos han tratado de entender y predecir el gran número de geometrías encontradas en compuestos inorgánicos. Una de las teorías más utilizadas probablemente por su simplicidad y efectividad, es el modelo de Repulsiones de Pares Electrónicos en la Capa de Valencia (RPECV) propuesto por Gillespie [1].

De acuerdo al modelo RPECV, una molécula MX_nE_m (M=metal; X= ligante; E= par libre) adoptará el arreglo geométrico que minimice las repulsiones entre los pares electrónicos de la capa de valencia. Es decir, que para una molécula del tipo MX_6E , el arreglo que se esperaría sería basado en el número de coordinación 7 (octaedro cubierto, prisma trigonal cubierto o bipirámide pentagonal). Sin embargo, a pesar de las predicciones hechas por esta teoría, actualmente se conocen un mayor número de compuestos que presentan una geometría octaédrica perfecta, que aquellos con una estructura con número de coordinación 7, esto debido a que el par libre es estereoquímicamente inactivo.

Como parte de los diferentes estudios para entender la estereoactividad del par libre se han sintetizado un gran número de complejos con elementos del grupo 15 utilizando ligantes quelato bidentados, sin embargo muchos de estos ligantes han presentado diferentes desventajas, como lo es una mordida muy pequeña o su gran volumen.

Ahora bien, bajo la premisa de que "química inorgánica es lo que estudian los químicos inorgánicos", y considerando que el interés por tratar de entender la estereoactividad del par libre esta aún vigente, es que se planteó este tema de tesis. Como una aportación más la cual pueda contribuir a los estudios del par inerte en estructuras del tipo MX_6E , se realizó la síntesis de los complejos MX_6E de Bismuto (III) y MX_6E de In (III) utilizando ligantes difeniltiofosforil tioureas.

2. ANTECEDENTES

2.1 El modelo RPECV y el número de coordinación 7.

En los últimos 30 años, los métodos modernos para la determinación de estructuras moleculares, tales como la cristalografía de Rayos-X, nos han proporcionado una mayor cantidad de datos confiables y detallados sobre la estructura correcta de las moléculas. Pero a pesar de estos adelantos aún no hemos sido capaces de entender los factores que conllevan a la formación de un sin número de geometrías que han sido obtenidas experimentalmente. A diferencia de las estructuras de compuestos orgánicos, los cuales pueden ser entendidos bajo un modelo de hibridación, las estructuras de moléculas inorgánicas son por mucho, más variadas y más difíciles de entender y explicar.

El modelo de Repulsión de Pares Electrónicos en la Capa de Valencia (RPECV) desarrollado principalmente por Gillespie es una aproximación extremadamente simple, pero muy útil para predecir y entender las geometrías básicas de muchas de las moléculas formadas por elementos representativos. Actualmente, después de más de 40 años de que las ideas básicas fueron postuladas [1] este modelo ha sido reformulado y actualizado para tratar de explicar con mayor éxito el gran número de estructuras que se informan cada día.

Originalmente, la idea básica del modelo RPECV postulaba que el arreglo de los pares electrónicos en la capa de valencia sería aquel que los colocara lo más alejados unos de otros, es decir aquel que maximice la distancia entre pares. Una forma sencilla para entender esta idea es considerar a cada par de electrones como un punto en una esfera alrededor del átomo central.

Este modelo en general proponía las siguientes reglas [2]:

- 1.- La importancia de las repulsiones se manifiesta en el orden: $PL-PL > PL-PE > PE-PE$ (par libre=PL; par de enlace=PE).
 - a) Cuando están presentes pares libres, los ángulos de enlace son menores que los esperados para geometrías ideales.
 - b) Los pares libres elegirán la posición más amplia, por ejemplo ecuatorial en Bipiramide trigonal.
 - c) Si todas las especies son iguales, los pares libres tenderán a ser trans entre si.
- 2.- Los enlaces dobles ocupan mayor espacio que los sencillos.
- 3.- Los pares de enlace con sustituyentes electronegativos ocupan menos espacio que los sustituyentes electropositivos.

Aún cuando el modelo de puntos sobre una esfera es útil para predecir los arreglos de cierto número de pares electrónicos, es más realista considerar a un par de electrones como una nube de carga que ocupa un lugar en el espacio y que excluye a otros electrones del mismo. Los electrones se comportan de esta forma debido al principio de exclusión de Pauli, el cual es la base física del modelo RPECV. De acuerdo a este principio dos electrones del mismo espín tienen cero probabilidad de ser encontrados en el mismo lugar y una máxima probabilidad de ser encontrados lo más alejados posible, en otras palabras, los electrones con el mismo espín tienden a separarse y como consecuencia los electrones en la capa de valencia forman pares con espín opuesto. A la región del espacio en la que es más probable encontrar un par de electrones en la capa de valencia se le llama Dominio del Par Electrónico [3]. En la forma más sencilla se asume que los dominios poseen una forma esférica, que son del mismo tamaño y que no se traslapan con otros dominios.

La versión de dominios de pares electrónicos del modelo RPECV enfatiza los diferentes tamaños y formas de estos dominios en lugar de las magnitudes de las repulsiones de PL y PE. Además, las desviaciones de los ángulos y distancias de enlace ideales pueden ser atribuidas a las diferencias en tamaño y forma de estos dominios. Para la capa de valencia de un átomo central M en una molécula MX_nE_m , donde X es un ligante y E un par libre, hay tres factores importantes que influyen la forma y tamaño de los dominios:

- i) Los dominios de enlace están sujetos a la atracción de dos centros positivos y se encuentran compartidos entre la capa de valencia de M y X, mientras que un

dominio de no enlace se encuentra totalmente en M, expandiéndose en el centro tanto como pueda. Por ello, un dominio de no enlace es mayor y ocupa más espacio en la capa de valencia de M y se encuentra más cercano al núcleo que un dominio de enlace.

- ii) Los dominios de enlace doble y triple están compuestos de dos y tres pares de electrones respectivamente, y son por lo tanto más grandes que un dominio de enlace sencillo.
- iii) Al incrementar la electronegatividad de X, una mayor cantidad de densidad electrónica es atraída hacia su capa de valencia. Por lo tanto, el espacio ocupado por un dominio de enlace en la capa de valencia de M decrece, y aumenta en el ligante X, al incrementarse la electronegatividad.

Por ello, debido a que el par libre ocupa más espacio y tiende a estar más cerca al núcleo, es que tiende a repeler a los dominios de enlace adyacentes, incrementando sus distancias de enlace.

Según el modelo RPECV existen principalmente 3 arreglos que maximizan las distancias entre siete pares de electrones: el octaedro cubierto (arreglo 1:3:3), prisma trigonal cubierto (arreglo 1:4:2) y la bipirámide pentagonal (arreglo 1:5:1) (Fig. 1)[3a, 4]. De estas tres estructuras se ha visto que la más favorecida es el octaedro cubierto. Si uno de los pares de electrones es un par libre se espera que éste ocupe la posición menos impedida estéricamente. Un ejemplo de lo anterior es que para moléculas del tipo MX_6E con un arreglo 1:3:3 se espera que el par libre ocupe el sitio cubierto el cual solo cuenta con tres vecinos más cercanos.

Desafortunadamente, las predicciones de las geometrías se vuelve poco confiable para moléculas en las cuales hay mas de seis pares de electrones en la capa de valencia y/o cuando el átomo central es un elemento representativo pesado, normalmente del quinto periodo hacia abajo. Un ejemplo de lo anterior es que para moléculas MX_6E (M= elemento representativo del quinto periodo hacia abajo) se espera una estructura no octaédrica según el modelo RPECV, sin embargo, actualmente se conocen mas estructuras con una geometría octaédrica perfecta que aquellas con una estructura distorsionada [5a]. Esto debido a que el par libre se encuentra estereoquímicamente inactivo ("efecto del par inerte").

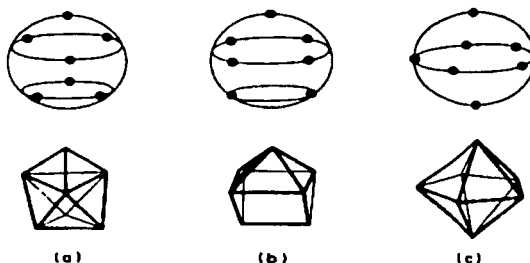


Fig. 1. (a) Arreglo 1:3:3; (b) Arreglo 1:4:2; (c) Arreglo 1:5:1

Varios autores han tratado de explicar este fenómeno y sobre todo han propuesto algunas ideas sobre cuándo y por qué se presenta este efecto [5]. Wheeler y colaboradores encontraron que el efecto del par inerte es favorecido por átomos centrales y ligantes electropositivos, al igual que por las repulsiones interligante, las cuales actúan inhibiendo la distorsión [5b].

Otra teoría que trata de explicar la estereoactividad del par libre es el modelo de Empaquetamiento Cercano de Ligantes [6]. Este modelo considera que para moléculas con 6 ligantes voluminosos alrededor del átomo central no queda espacio suficiente para el par libre el cual se encuentra distribuido esféricamente en el átomo central. A pesar de ello, este par de electrones muestra su presencia al provocar un alargamiento en las distancias de enlace de los ligantes.

Con ligantes pequeños, tal como el fluoruro, estos ligantes no ocupan todo el espacio disponible en la capa de valencia, dejando algo de espacio para el par libre. Generalmente este espacio no es lo suficientemente grande para acomodar totalmente al par libre, por lo que estos electrones se localizan parcialmente en el corazón del átomo central y en la capa de valencia, formando lo que se conoce como un par libre parcial o "débil". Este par libre parcial ejerce solo un pequeño efecto de distorsión, provocando que los 6 ligantes se deformen ligeramente de su arreglo octaédrico perfecto dando como resultado 3 distancias y ángulos mayores de enlace alrededor de la posición del par libre (Fig. 2).

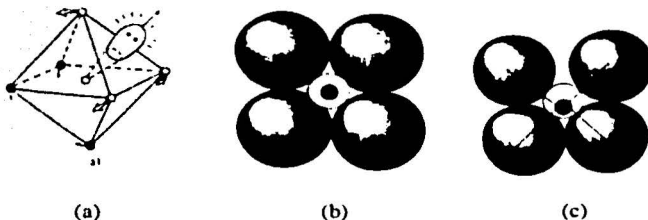
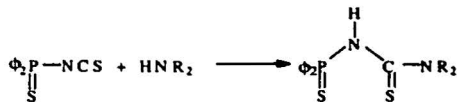
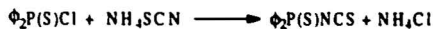


Fig. 2. (a)Distorsión provocada por el par libre (octaedro cubierto); (b) Molécula con ligantes voluminosos; (c) Molécula con ligantes pequeños.

2.2 Difeniltiofosforil tioureas

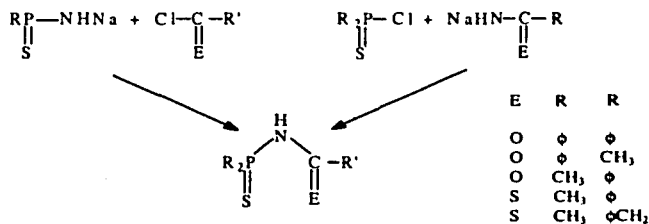
En la química de coordinación se conocen un gran número de ejemplos de ligantes bidentados los cuales forman anillos a través del enlace de un átomo donador y el metal. Los ligantes más utilizados son aquellos que contienen átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre. Este tipo de quelatos son sumamente útiles en catálisis, extracciones de metales, química bioinorgánica y muchos otros campos [7]. Uno de los ligantes que se han conocido durante décadas son aquellos que contienen enlaces P-N. El átomo de fósforo ha demostrado ser capaz de formar enlaces con un átomo de nitrógeno con relativa facilidad y este tipo de compuestos que contienen un enlace fósforo-nitrógeno (P-N) son muy estables. Un par de ejemplos de este tipo de ligantes son los imidodifosfinatos y las difeniltiofosforil ureas y tioureas (DFTFT) [7], siendo estas últimas las utilizadas en este trabajo.

Las difeniltiofosforil tioureas, $\phi_2P(S)NHC(S)NR_2$, han sido preparadas por medio de la reacción de difeniltiofosforilisotiocianato con aminas (Ec. 1) [8]. Esta reacción procede a través de un ataque nucleofílico de la amina hacia el átomo de carbono del isotiocianato, seguido del intercambio de un protón de la amina hacia el nitrógeno del isotiocianato.



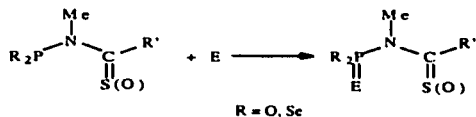
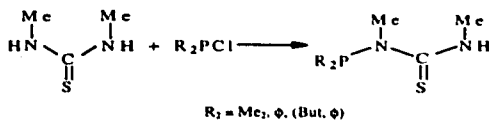
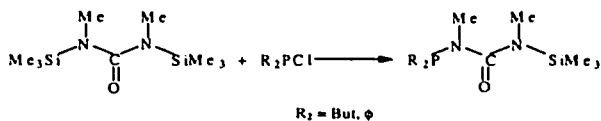
Ec. 1

Estos compuestos también pueden ser sintetizados a partir de la reacción de las sales de amidas con cloruros ácidos o clorofosfinas (Ec. 2)[9]. La reacción procede vía la formación del enlace P-N, siendo esta reacción favorecida por la obtención de cloruro de sodio.



Ec. 2

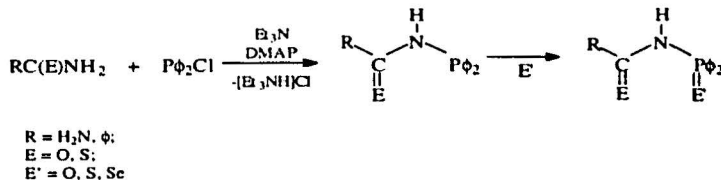
Otra ruta fue investigada por Schmutzler y colaboradores [10], quienes utilizaron la condensación de sililtiureas con clorofosfinas, seguida por una oxidación directa con azufre (Ec. 3).



Ec. 3

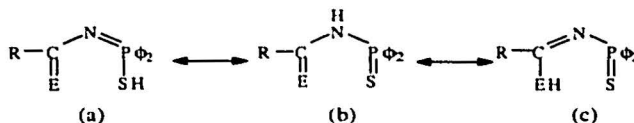
Posteriormente, Woollins y colaboradores [11] prepararon este tipo de ligantes a partir de la introducción de la 4-dimetilaminopiridina, la cual actúa como catalizador. Una de las ventajas de

esta reacción es que el intermediario de fósforo (III) puede ser oxidado selectivamente con el calcógeno deseado (oxígeno, azufre o selenio) (Ec. 4)



Ec. 4

Las DFTFT pueden existir en tres formas tautoméricas (Ec. 5). Sin embargo, los datos proporcionados por la espectroscopía de IR y RMN, al igual que por los estudios de Rayos-X, nos sugieren que estos compuestos se encuentran predominantemente en la forma imino (b).



Ec. 5

Los espectros de IR de estos compuestos muestran picos alrededor de 3200 cm⁻¹ indicando la presencia de un enlace N-H. Las vibraciones alrededor de 1665 cm⁻¹ y 1110 cm⁻¹ son indicativos del doble enlace ν(C=O) y ν(C=S). Las bandas en 1470 cm⁻¹ son características del enlace sencillo ν(C-N) [por debajo de 1650 cm⁻¹ para ν(C=N)]. Todos estos compuestos también presentan bandas cercanas a 850 cm⁻¹ como resultado del carácter de enlace sencillo de ν(PN) comparado con la vibración del doble enlace que se encuentra a mayores frecuencias, alrededor de 1300 cm⁻¹. Mas aún, las vibraciones en 630 cm⁻¹ para ν(P=S) soportan la idea de que estos compuestos se encuentran en la forma imino en estado sólido [8a, 11, 12,].

La primera investigación a fondo sobre la química de coordinación de las DFTFT fue informada por Ojima y colaboradores [13]. Estos compuestos se comportan como ligantes bidentados formando un gran número de anillos y complejos metálicos, ya sea en su forma neutra o desprotonada. La forma de coordinación de los ligantes desprotonados puede darse en dos patrones diferentes, con enlaces localizados o deslocalizados (patrón b y c respectivamente) (Fig. 3).

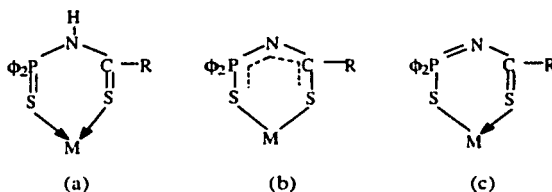


Fig. 3. Forma de coordinación de las DFTFT

Al llevarse a cabo la formación del complejo es posible observar cambios en las bandas de sus espectros de Infrarrojo como resultado de la quelatación, con lo que se puede obtener alguna información sobre la estructura del anillo formado [8a]. En general, las bandas $\nu(\text{PN})$ se desplazan hacia mayores longitudes de onda, indicando un incremento en el orden de enlace PN, en comparación con el ligante libre. La señal encontrada entre $650\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ para $\nu(\text{PS})$ tiende a encontrarse a menores valores, esto debido a la formación del enlace M-S, el cual debilita al PS provocando una reducción en su orden de enlace.

También es posible observar en muchos casos que la banda $\nu(\text{CN})$ cercana a 1500 cm^{-1} se desplaza hacia la frecuencia de vibración del enlace C=N. Este incremento debido a la coordinación no es mayor a causa de que el doble enlace puede ser distribuido dentro del anillo.

Los datos proporcionados por el Infrarrojo claramente nos pueden indicar que la formación del anillo da como resultado cambios en el orden de enlace, sugiriendo una redistribución de la densidad electrónica en el esqueleto SPNCS.

2.3 Complejos MX_4E de Bi(III) y MX_4 de In(III).

Se han preparado un gran número de complejos trisquelato bidentados de In(III) y Bi(III) con diferentes tipos de ligantes tales como: ditiocarbamatos (S_2CNR_2) [14], ditiioxantatos (S_2COR) [15], ditiostinatos (S_2PR_2) [16], dicetonatos [$(\text{X}_2\text{C}_n\text{R}_2)$, X= O, S; n= 2, 3] [17] e imidodifosfinatos [$\{\text{N}(\text{XPR}_2)_2\}$, X=O, S, Se] [18] (R para todos los casos son alquilos y/o fenilos).

Al llevarse a cabo la comparación de los complejos de los grupos 13 y 15 se observó que las estructuras en las cuales se había utilizado alguno de los de los tres primeros tipos de ligantes antes mencionados, presentaban distorsiones que podían ser explicadas sin considerar la estereoactividad

del par libre [19]. Por ejemplo, se demostró que las distorsiones encontradas en complejos de In (III) eran causadas por la mordida tan pequeña de ese tipo de ligantes (anillos de 4 miembros).

En lo que respecta a los dicetonatos e imidodifosfinatos se han podido observar estructuras que presuponen la presencia de un par libre estereoquímicamente activo, dando como resultado estructuras tales como bipirámides pentagonales y octaedros cubiertos (Fig. 4).

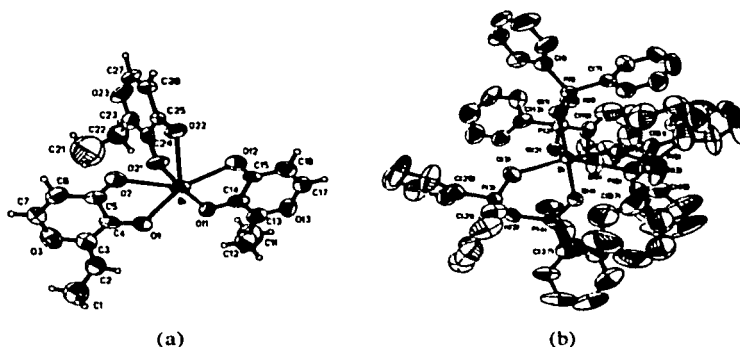


Fig. 4. (a) Bipirámide pentagonal $[\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3)_3]$ [17b]; (b) Octaedro cubierto $[\text{Bi}\{(\text{OP})_2\text{N}\}_3]$ [18a].

Diferentes autores han llevado a cabo un estudio más detallado de la estereoactividad del par libre en Bi (III) utilizando ligantes imidodifosfinatos $[\text{N}(\text{XP})_2]_2$, X= O, S, Se). Como resultado de estos estudios se pudo observar que al tener átomos donadores más grandes y menos electronegativos se favorece el "efecto del par inerte". Un ejemplo de lo anterior es que los complejos con oxígeno presentan una geometría octaédrica pseudo-trigonal (C_{3v}), mostrando fuertes evidencias estructurales a favor de la presencia de un par libre estereoquímicamente activo, mientras que para el átomo de selenio se encontró una geometría de coordinación cercana a la octaédrica (par libre estereoquímicamente inactivo). Ahora bien, para el caso de azufre se estableció que este no presentaba una estructura totalmente definida la cual permitiera concluir rotundamente la presencia o no de un par libre, ya que a diferencia de su análogo de oxígeno este presentó 3 enlaces más largos pero con solo uno de los ángulos mayores formado por dos de estos enlaces. Mas aún, se estableció que el ángulo de enlace mayor se encontraba del lado opuesto al ángulo formado por estos dos enlaces mayores. Esto como se mencionó anteriormente iría en contra de lo esperado

utilizando el modelo RPECV, el cual supone la formación de tres distancias de enlace más largos los cuales además formarían los ángulos mayores en la estructura. Como resultado, se concluyó que el átomo de azufre representaba el caso intermedio entre un par libre estereoquímicamente activo e inactivo [30, 18a,c].

3. OBJETIVOS

- Realizar un estudio sobre el efecto del par libre en la estereoquímica del Bismuto, utilizando ligantes difeniltiofosforil tioureas.
- Llevar a cabo la síntesis de nuevos complejos trisquelato con Bi (III) e In (III) utilizando ligantes difeniltiofosforil tioureas.
- Estudiar si un ligante con azufre, mordida grande y poco impedido estéricamente, es capaz de permitir que se exprese el par libre con mayor facilidad que en estructuras similares $[Bi\{(SP\phi_2)_2N\}_3]$.
- Brindar nuevos ejemplos de compuestos los cuales puedan proporcionar mayor información sobre los efectos que alteran la estereoactividad del par libre, al igual que puedan servir de marco de referencia y comparación para futuros estudios los cuales lleven a una mejor comprensión del mismo.

4. HIPÓTESIS

- Basados en estudios anteriores con ligantes análogos a las difeniltiofosforil tioureas, como lo son los imidodifosfinatos, se espera que los complejos de Bi (III) presenten una estructura octaédrica distorsionada en la cual el arreglo entre sus diferentes distancias y ángulos de enlace no refleje la existencia de un par libre totalmente activo.
- Para los complejos con Indio (III) se espera que estos adquieran una geometría octaédrica casi perfecta, la cual nos pueda servir para evaluar los factores estéricos de los ligantes sin la presencia de un par libre.

- Se considera que debido a la poca voluminosidad de los ligandos utilizados, $R_2N-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{S}{\parallel}}{N}-H$, se pueda observar una mayor distorsión que la encontrada en complejos anteriormente informados con imidodifosfinatos, $\phi_2P-\overset{\overset{S}{\parallel}}{N}-\overset{\overset{S}{\parallel}}{P}\phi_2$, en los cuales se observaron distorsiones provocadas por las repulsiones intramoleculares entre los anillos aromáticos de los ligandos.
- Además, suponemos que la introducción de un átomo de carbono en nuestros ligandos dará mayor rigidez a los anillos formados, y esperamos ver esto reflejado en los ángulos internos de los anillos y en la mordida del ligante.

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los espectros de Infrarrojo fueron obtenidos mediante la técnica de pastilla de KBr. El aparato utilizado fue un espectrofotómetro con transformada de Fourier Nicolet-Magna 750. Los espectros de masas fueron realizados mediante la técnica de FAB⁺ (Bombardeo de Átomos Rápidos) e Impacto Electrónico. Se usó un aparato Jeol JMS-JX 102 A. La confirmación de la presencia de un cierto fragmento en el espectro de masas se realizó con la ayuda de un programa de computadora para MS-DOS llamado "MASS", el cual reproduce la isotopía esperada por un fragmento dado. En lo que se refiere a los espectros de RMN, estos fueron obtenidos en un espectrómetro JEOL de 300 MHz y procesado mediante transformadas de Fourier. Para las estructuras de Rayos-X se utilizó un aparato SIEMENS P4/PC y un sistema de recolección de datos xscans v 2.1. Los espectros obtenidos se anexan en el apéndice A.

Los disolventes utilizados (diclorometano, hexano, etanol, tolueno, acetonitrilo y THF) fueron secados por el método propuesto por Vogel [20] o Jolly [21] según fuera el caso. Los reactivos fueron obtenidos de Aldrich y utilizados sin tratamiento previo. En los casos donde fue necesario se trabajó bajo atmósfera de argón utilizando técnicas de Schlenk y línea de vacío. Se cristalizó por medio de difusión lenta con el sistema diclorometano/hexano.

Obtención del difeniltiofosforilisotiocianato, $[\phi_2P(S)NCS]$.

Se mezclaron 1.54 g (0.04 mol) de azufre y 8.6 ml (10.57 g, 0.04 mol) de clorodifenilfosfina en 30 ml de tolueno calentando a reflujo por 4 horas. Posteriormente se extrae el disolvente con la bomba de vacío dando un líquido amarillo claro. Después, se le adicionan 15 ml de acetonitrilo y 5.645 g (0.058 mol) de tiocianato de potasio y se agita la reacción por 1 hora. Finalmente, se destila el disolvente a presión reducida, obteniendo un sólido color amarillo ocre. El compuesto deseado se

extrae con hexano. Se obtuvieron 11.144 g de cristales incoloros (84.35 % de rendimiento) con punto de fusión de 45.6 - 47.8° C (Lit: 48°C) [8b].

Obtención del ligante 3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea, $[C_8H_8NC(S)NHP(S)\phi_2]$ y su correspondiente sal de potasio, $K[C_8H_8NC(S)NP(S)\phi_2]$.

Se colocaron 0.56 ml (0.5 g, 7 mmol) de 3-pirrolina y 2.006 g (7 mmol) de difeniltiofosforilisotiocianato en 30 ml de diclorometano con agitación magnética por 6 horas. Finalmente se extrajo el disolvente para dar 2.49 g (99 % de rendimiento) de un sólido blanco con punto de fusión de 119.4 -125.1° C.

La sal de potasio se obtuvo haciendo reaccionar 2.45 g (7 mmol) de 3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea con 0.810 g (7 mmol) de terbutóxido de potasio en 30 ml de etanol. Después de 3 horas de agitación se destiló el disolvente a presión reducida con una bomba de vacío dando como producto un sólido blanco (2.22 g, 80% de rendimiento). Punto de fusión 143.2-147.3°C.

Obtención del ligante 3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea $[C_9H_{10}NC(S)NHP(S)\phi_2]$ y su correspondiente sal de potasio $K[C_9H_{10}NC(S)NP(S)\phi_2]$.

Se hizo reaccionar 1.417 g (5.1 mmol) de $\phi_2P(S)NCS$ y 0.65 ml (0.69 g, 5.1 mmol) de tetrahydroquinolina en 20 ml de diclorometano con agitación por 4 horas. Al adicionar la tetrahydroquinolina se observó un cambio de color a amarillo intenso. Al término del tiempo de reacción se extrae el disolvente dando un líquido viscoso amarillo, por lo que se le adicionó aproximadamente 30 ml de hexano. Al cabo de un par de horas de agitación, el líquido amarillo se tornó un sólido color blanco, el cual fue filtrado y secado al vacío. Rendimiento: 1.886g (89.8%). Punto de fusión: 69.6-73.7°C.

Su sal de potasio se obtuvo al adicionar 0.473 g (1.16 mmol) de $C_9H_{10}NC(S)NHP(S)\phi_2$ y 0.133 g (1.19 mmol) de terbutóxido de potasio en 20 ml de etanol y agitando por 4 horas a 3° C. Después de este tiempo se filtró y se secó al vacío el sólido blanco obtenido. El etanol de reacción se extrajo con la bomba de vacío, obteniendo un sólido viscoso el cual se lavó con 30 ml de hexano hasta obtener un polvo blanco. Este sólido también es filtrado y secado. Rendimiento: 0.468 (90.5%). Punto de fusión: 128.3-139.3°C.

Cabe mencionar que estos dos compuestos tienen que ser guardados bajo atmósfera de argón y en el congelador debido a su rápida descomposición.

Síntesis del tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Indio (III).

$\{In[C_4H_6NC(S)NP(S)\phi_2]_3\}$.

En 20 ml de etanol se colocaron 0.5 g (1.3 mmol) de $K[C_4H_6NC(S)NP(S)\phi_2]$ y se adicionó 96 mg (0.4 mmol) de $InCl_3$. Después de agregar el $InCl_3$ se pudo observar la formación de un sólido blanco. La reacción se mantuvo en agitación por 3 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción se filtró el compuesto al vacío y se dejó secar por un par de horas. Rendimiento: 0.398 g (80%). Punto de fusión: 192.4-197.6°C.

Síntesis del tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Bismuto (III). **$\{Bi[C_4H_6NC(S)NP(S)\phi_2]_3\}$.**

Bajo atmósfera de argón se hicieron reaccionar 0.449 g de $K[C_4H_6NC(S)NP(S)\phi_2]$ en 15 ml de THF y 0.123 g de $BiCl_3$ en 5 ml de THF. Al adicionar el $BiCl_3$ se observó un cambio de color a amarillo claro. La mezcla se agitó por 3 horas y posteriormente se extrae el disolvente con la bomba de vacío obteniendo 0.367 g (75.7% de rendimiento) de un sólido color amarillo intenso. Descompone a 164°C.

Síntesis del tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Indio (III)

$\{In[C_9H_{10}NC(S)NP(S)\phi_2]_3\}$.

Bajo atmósfera de argón se adicionó 0.159 g (0.36 mmol) de $K[C_9H_{10}NC(S)NP(S)\phi_2]$ y 0.03 g (0.13 mmol) de $InCl_3$ en 30 ml de diclorometano con agitación por 5 horas a 3°C. Al término de la reacción se filtró y se destiló el disolvente a presión reducida dando un sólido amarillo claro. Por esta razón se lavó con hexano por un día. Al final del lavado se obtuvo 0.02 g (12.6 % de rendimiento) de un sólido blanco. P.f = 160-170.1 °C. Este compuesto se colocó en un schlenk y se guardó bajo atmósfera de argón y en el congelador debido a que descompone rápidamente tanto en estado sólido como en disolución, dando un sólido color rosa.

Síntesis del tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Bismuto (III) **$\{\text{Bi}[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\phi_2]_3\}$.**

Bajo atmósfera de argón y a 3° C se colocaron aproximadamente 30 ml de THF, 0.114g (0.26 mmol) de $\text{K}[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\phi_2]$ y 0.31 g (0.98 mmol) de BiCl_3 previamente disuelto en 5 ml de THF. Al momento de adicionar el BiCl_3 la disolución incolora cambia a una disolución amarilla intensa. Se agita la reacción por 5 horas y al término del mismo se extrae el disolvente dando como resultado un sólido amarillo ligeramente viscoso al cual se le adicionó hexano y se agitó por 2 días hasta que se observó un polvo en el fondo del matraz. Cabe mencionar que durante estos 2 días siempre se mantuvo la temperatura a 3°C. Al final de los dos días de agitación se filtró el compuesto y se secó al vacío. Rendimiento: 0.109 g (89.5 %) Punto de fusión: descompone en 126.9 °C. Este compuesto tiene que ser guardado bajo atmósfera de argón y a bajas temperaturas debido a su poca estabilidad en estado sólido y en solución. Descompone formando un sólido color rojo intenso.

6. RESULTADOS

Los datos de Infrarrojo que se presentarán para cada uno de los compuestos corresponden a las frecuencias de vibración de los átomos que forman los anillos en los complejos trisquelatos: SPNCS. Cabe señalar que no fue posible asignar la señal perteneciente a la vibración M-S (400 cm^{-1}) debido a que se trataba de una señal muy débil a una frecuencia muy baja.

En el caso de los espectros de Masas (FAB⁺, IE) solo se mostrarán los fragmentos que permiten una mejor elucidación de la estructura. En el caso de los espectros de los complejos obtenidos (CI-CIV) para mayor facilidad se representará al ligante unido al metal como L.

En el caso de la Resonancia Magnética Nuclear, las señales fueron asignadas por comparación con los espectros de las materias primas [22] o por medio de tablas cuando se contaba con la información necesaria.

Además, fue posible la obtención de las estructuras de Rayos-X de $\text{C}_4\text{H}_6\text{NC}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\phi_2$ (L1) y $\text{Bi}[\text{C}_4\text{H}_6\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\phi_2]_3$ (CII). Se anotarán los datos más importantes de cada estructura (distancias y ángulos de enlace) y el resto de ellos se podrán consultar en el Apéndice B, al final de esta tesis.

Para mayor facilidad se mostrarán conjuntamente los datos obtenidos para los ligantes y sus sales de potasio, al igual que para los compuestos de indio y bismuto con el mismo ligante.

Tabla 6.0 Características generales de los compuestos obtenidos.

Compuesto	Masa molar (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Observaciones
L1	344	119.4-125.1	Sólido blanco
L2	408	69.6-73.7	Sólido blanco inestable al aire
LK1	382	143.2-147.3	Sólido blanco. Soluble en H ₂ O y THF.
LK2	446	128.3-139.3	Sólido blanco inestable al aire. Soluble en H ₂ O y THF.
CI	1144	192.4-197.6	Sólido blanco
CII	1238	164 (descompone)	Sólido amarillo
CIII	1336	160-170.1	Sólido blanco inestable al aire y en solución.
CIV	1430	126.9 (descompone)	Sólido amarillo. Inestable en solución.



6.1 Ligante 3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea, [C₄H₆NC(S)NHPϕ₂] (L1) y su correspondiente sal de potasio, K[C₄H₆NC(S)NP(S)ϕ₂] (LK1).

Tabla 6.1.1 Bandas principales de IR (cm⁻¹)

Compuesto	v(CS)	v(CN)	v(PN)	v(PS)	v(NH)
L1	1106	1496	978, 829	635	3317
LK1	1103	1475	999, 874	629	-----

Tabla 6.1.2 Resultados de la Espectrometría de masas (IE)

L1		LK1	
m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento
68 (12)	C ₄ H ₆ N	275 (45)	(φ) ₂ P(S)NCS
217 (100)	SP(φ) ₂	217 (100)	SP(φ) ₂
275 (45)	(φ) ₂ P(S)NCS	316 (3)	(φ) ₂ P(S)NCSK
		68 (25)	C ₄ H ₆ N

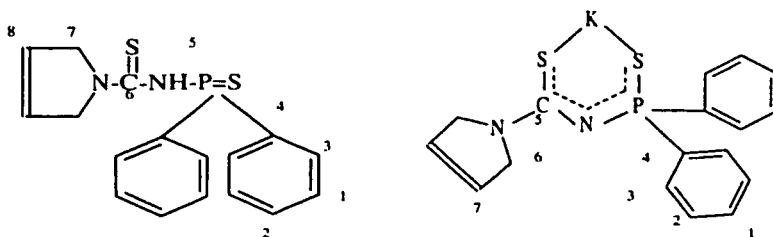


Tabla 6.1.3 Análisis estructural por RMN para L1

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Integración (¹ H)	Asignación
¹ H	8	4	H1
	7.5	6	H2, H3
	5.8	2.4	H8
	4.4	4.2	H7
	3.9	1.1	H5
¹³ C	176.4		C6
	133.9, 132.5		C4
	131.7		C3
	131.9, 132.1		C1
	128.5, 128.3		C2
	123.6, 125.1		C8
³¹ P	54.8, 58.8		C7
	55.43		

Tabla 6.1.4 Resultados de RMN para LK1

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Integración (¹ H)	Asignación
¹ H	7.81	4	H3
	7.34	5.98	H1, H2
	5.79	1.94	H7
	4.4, 4.27	3.82	H6
¹³ C	57.76, 55.64		C6
	125.95		C7
	179.75		C5
	128.26, 128.43		C2
	130.56		C3
	130.95, 131.09		C1
³¹ P	137.9, 139.29		C4
	42.63		

Tabla 6.1.5 Resumen de las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de *C₆H₆NC(S)NHP(S)Φ₂(L1)*

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
S(1)-P(1)	1.9401(7)	N(1)-P(1)-C(1)	106.6(2)
P(1)-N(1)	1.701(4)	C(13)-N(1)-P(1)	125.3(4)
S(2)-C(13)	1.666(5)	N(2)-C(13)-N(1)	115.3(4)
N(1)-C(13)	1.385(6)	N(1)-C(13)-S(2)	121.4(3)
N(2)-C(13)	1.333(6)	N(1)-P(1)-S(1)	117.02(15)
		N(2)-C(13)-S(2)	123.3(3)

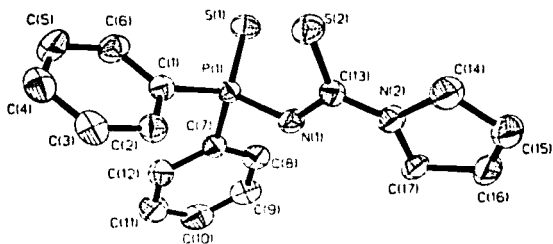


Fig. 5. Estructura molecular del 3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiurea,
 $[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{P}_1\text{S}_2] (L1)$

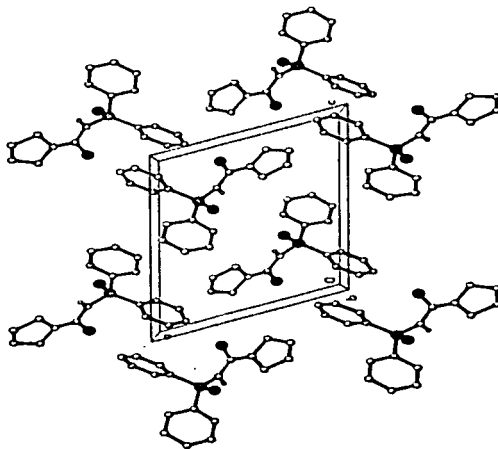


Fig 6. Celda unitaria del 3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiurea,
 $[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{P}_1\text{S}_2] (L1)$

6.2 Ligante 3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea [$C_9H_{10}NC(S)NHP(S)\phi_2$] (L2) y su correspondiente sal de potasio $K[C_9H_{10}NC(S)NP(S)\phi_2]$ (LK2).

Tabla 6.2.1 Bandas principales de IR (cm^{-1})

Compuesto	$\nu(CS)$	$\nu(CN)$	$\nu(PN)$	$\nu(PS)$	$\nu(NH)$
L2	1103	1445	957, 882	647	3309
LK2	1102	1400	966, 888	606	-----

Tabla 6.2.2 Datos de la Espectroscopia de masas (IE)

L2		LK2	
m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento
217 (100)	$(\phi)_2PS$	450 (100)	M^+
132 (63)	$C_9H_{10}N$	133 (17)	$C_9H_{10}N$
139 (46)	ϕPS	217 (55)	$(\phi)_2PS$
275 (40)	$(\phi)_2P(S)NCS$		

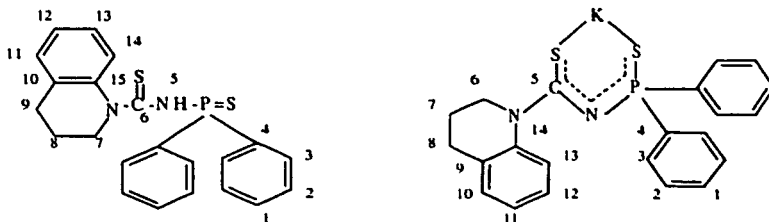


Tabla 6.2.3 Datos obtenidos de RMN para L2

Núcleo	Desplazamiento Químico (ppm)	Integración (1H)	Asignación
	7.9	4	H3
	7.5	6.1	H1, H2
	3.97	1.3	H5

¹ H	3.2	2.17	H7
	2.7	2.24	H9
	1.9	2.21	H8
	6.9	1.97	H11, H13
	6.64	0.82	H12
	6.54	0.88	H14
¹³ C	22.05		C8
	26.89		C9
	42.06		C7
	114.95		C14
	117.87		C12
	122.4		C10
	126.84		C11
	129.66		C13
	143.78		C15
	150.47		C6
128.8, 128.9		C2	
130.67, 130.83		C3	
132.64, 132.69		C1	
134.1		C4	
³¹ P	56.89		

La integración del espectro de LK2 fue modificada de como se muestra en el espectro. El valor de 1.6 (en 2.7 ppm) es considerado como 2. Las señales en 1.1 y 4.1 corresponden a etanol.

Tabla 6.2.4 Análisis estructural por RMN para LK2

Núcleo	Desplazamiento Químico (ppm)	Integración (¹ H)	Asignación
¹ H	7.71	5	H3
	7.35	5.87	H1, H2
	7.18	1.73	H10, H12
	3.58	2.34	H6
	2.7	2	H8

	1.92	1.88	H7
¹³ C	24.3		C7
	26.39		C8
	49.15		C6
	124.66		C13
	125.11		C11
	127.67		C10
	128.27, 128.43		C2
	130.6		C12
	131.04, 130.92		C3
	133		C1
	137.9		C4
	141.4		C14
	185		C5
³¹ P	44.71		

6.3 Tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Indio (III).

In[C₄H₆NC(S)NP(S)₂]₃ (*CI*) y tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Bismuto (III). **Bi**[C₄H₆NC(S)NP(S)₂]₃ (*CII*).

Tabla 6.3.1 Principales Bandas de IR para CI y CII (cm⁻¹)

Compuesto	v(CS)	v(CN)	v(PN)	v(PS)
CI	1105	1487	992, 872	603
CII	1110	1485	988, 867	599

Tabla 6.3.2 Análisis estructural por Espectroscopia de masas (FAB')

CI		CII	
m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento
801 (83)	InL ₂	1239 (2)	BiL ₁
459 (7)	InL	895 (18)	BiL ₂
345 (9)	L	343 (19)	BiL
217 (54)	(φ) ₂ PS		

L = Ligante 3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea, C₄H₆NC(S)NP(S)φ₂.

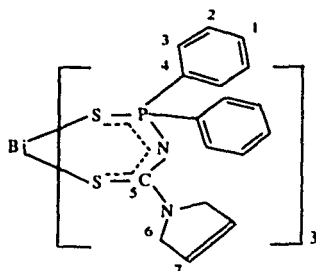
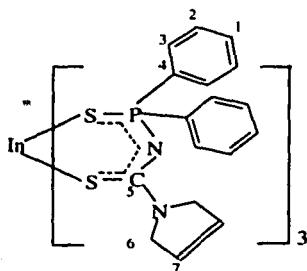


Tabla 6.3.3 Resultados de RMN para CI

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Integración (¹ H)	Asignación
¹ H	7.86	12	H3
	7.32	19.7	H1, H2
	4.43	12.2	H6
	5.75	5.7	H7
¹³ C	57.2, 55.6		C5
	125.3, 126.1		C6
	127.81, 127.99		C2
	130.51		C3
	131.67, 131.81		C1
	137.4, 135.9		C4

³¹ P	40.1		
-----------------	------	--	--

Tabla 6.3.4 Datos obtenidos de RMN para CII

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Integración (¹ H)	Asignación
¹ H	7.87	12	H3
	7.3	17.3	H1, H2
	4.5	10.67	H6
	5.7	5.9	H7
¹³ C	125.49, 126.14		C7
	58.11, 55.78		C6
	170.78		C5
	127.9, 128.06		C2
	130.51		C3
	131.75, 131.89		C1
	136		C4
³¹ P	40.66		

Datos cristalográficos más importantes. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de **Bi[C₄H₈NC(S)NP(S)₂]₂ (CII)**.

Tabla 6.3.5

Distancias de enlace (Å)			
Bi-S(2)	2.7736(16)	S(4)-C(18)	1.740(7)
Bi-S(1)	2.7991(16)	P(2)-N(2)	1.600(5)
S(1)-P(1)	2.011(2)	N(2)-C(18)	1.320(7)
S(2)-C(1)	1.726(7)	Bi-S(6)	2.7736(17)
P(1)-N(1)	1.591(5)	Bi-S(5)	2.8442(17)
N(1)-C(1)	1.331(7)	S(5)-P(3)	2.001(2)
Bi-S(4)	2.7782(17)	S(6)-C(35)	1.721(6)
Bi-S(3)	2.8633(17)	P(3)-N(3)	1.631(5)
S(3)-P(2)	2.000(2)	N(3)-C(35)	1.329(7)

Tabla 6.3.6

Ángulos de enlace (°)

S(6)-Bi-S(2)	95.88(5)	P(1)-S(1)-Bi	101.13(8)
S(6)-Bi-S(4)	93.83(5)	C(1)-S(2)-Bi	106.3(2)
S(2)-Bi-S(4)	170.18(5)	P(2)-S(3)-Bi	101.85(8)
S(6)-Bi-S(1)	90.37(5)	C(18)-S(4)-Bi	100.7(2)
S(2)-Bi-S(1)	91.09(5)	P(3)-S(5)-Bi	101.35(8)
S(4)-Bi-S(1)	87.35(5)	C(35)-S(6)-Bi	93.1(2)
S(6)-Bi-S(5)	82.31(5)	N(1)-P(1)-S(1)	118.1(2)
S(2)-Bi-S(5)	90.70(5)	N(2)-P(2)-S(3)	117.5(2)
S(4)-Bi-S(5)	92.08(5)	N(3)-P(3)-S(5)	120.0(2)
S(1)-Bi-S(5)	172.61(5)	C(35)-N(3)-P(3)	122.4(5)
S(6)-Bi-S(3)	175.07(5)	C(1)-N(1)-P(1)	126.5(5)
S(2)-Bi-S(3)	81.97(5)	C(18)-N(2)-P(2)	125.8(4)
S(4)-Bi-S(3)	88.47(5)	N(1)-C(1)-S(2)	127.9(5)
S(1)-Bi-S(3)	94.10(5)	N(3)-C(35)-S(6)	127.7(5)
S(5)-Bi-S(3)	93.25(5)	N(2)-C(18)-S(4)	127.1(5)

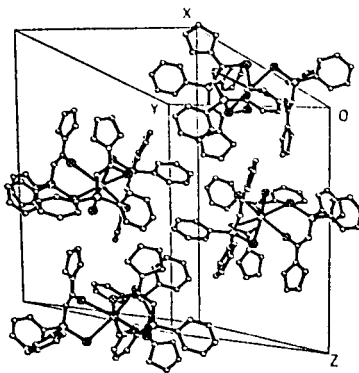


Fig 7. Celda unitaria del tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Bismuto (III)



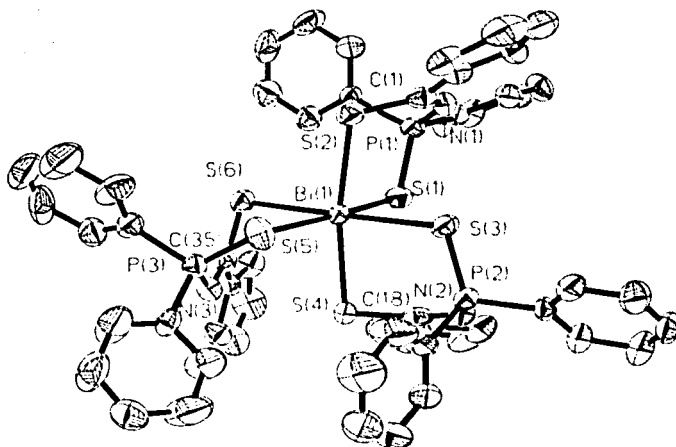


Fig. 8. Estructura molecular del tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Bismuto (III)
 $\text{Bi}[\text{C}_4\text{H}_6\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\phi_2]_3$ (CII)

6.4 Tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Indio (III)

$\text{In}[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\phi_2]_3$ (CIII) y tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Bismuto (III), $\text{Bi}[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\phi_2]_3$ (CIV).

Para ambos compuestos se tuvo muchos problemas para obtener sus espectros de IR y RMN debido a que descomponen fácilmente.

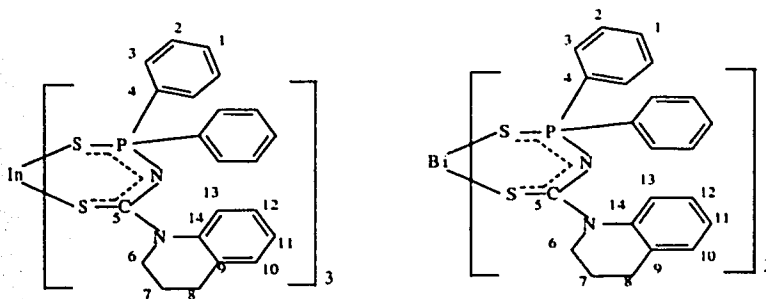
Tabla 6.4.1 Principales bandas de IR para CIII y CIV (cm^{-1})

Compuesto	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{PN})$	$\nu(\text{PS})$
CIII	1108.4	1435	1026, 891	595
CIV	1108	1432	958, 891	577.4

Tabla 6.4.2 Resultados de la Espectroscopia de masas (FAB*)

CIII		CIV	
m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento
929 (6)	InL ₂	1431 (1)	BiL ₃
217 (21)	(φ) ₂ PS	1023(11)	BiL ₂
407 (4)	L	616(5)	BiL
390 (3)	InC(S)NP(S)(φ) ₂	217(38)	(φ) ₂ PS

L = Ligante 3-difeniltiofosforil-1-tetrahidroquinolintiourea C₁₁H₁₀NC(S)NP(S) φ₂ (L₂).



Se tuvo dificultades en la obtención de los espectros de RMN para los compuestos CIII y CIV debido a su rápida descomposición en disolución. La inestabilidad del complejo CIII pudo ser evidente al correr ³¹P, ya que durante la obtención del espectro se observó como la señal en 41.2 ppm disminuía, incrementándose al mismo tiempo la característica del ligante (56.85 ppm).

Tabla 6.4.3 Datos obtenidos de RMN para CIII

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Integración (¹ H)	Asignación
¹ H	7.85	14.4	H3
	7.49, 7.37	20.9	H1, H2
	6.92	4.52	H10, H12
	6.44	2.2	H13
	6.59	2.2	H11
	1.93	6	H7
	2.75	6	H8

	3.28	5.45	H6
¹³ C	22.23		C7
	27.03		C8
	42.03		C6
	114.24		C13
	117.00		C11
	121.4		C9
	126.77		C10
	128.77, 128.97		C2
	129.56		C12
	130.66, 130.81		C3
132.66		C1	
134.2		C4	
³¹ P	41.2		

Tabla 6.4.4 Resultados de RMN para CIV

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Integración (¹ H)	Asignación
¹ H	7.77	17.8	H3, H10, H12
	7.24	24.81	H1, H2, H11, H13
	2.57	6.13	H6
	1.76	5.28	H8
	1.3	6	H7
¹³ C	24.78		C7
	27.03		C8
	46.07		C6
	124.72		C10
	127.89, 128.04		C2
	128.95		C12
	130.54, 130.89		C3
	131.91, 132.02		C1
133.02		C4	
³¹ P	41.13		

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En los espectros de Infrarrojo de los ligantes (L1, L2) se puede observar claramente las señales pertenecientes a la vibración N-H (3300 cm^{-1}), C-N (entre $1445\text{-}1486\text{ cm}^{-1}$) y P-N (dos señales, 850 y 990) sugiriendo que ambos ligantes en estado sólido se encuentran en la forma imino. Este resultado se ve reforzado con la obtención de la estructura de R-X de L1, con la cual además se puede observar que el compuesto se encuentra en orientación *sin*, con respecto a los átomos de azufre (Fig. 5).

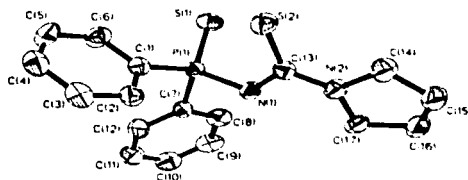


Fig. 5. Estructura molecular del 3-difenilfosforil-1-pirrolintiourea,
 $[\text{C}_8\text{H}_6\text{NC}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})_2] (\text{L1})$

La distancia de enlace C-S del compuesto L1 es mayor a la de los compuestos benzamidas ($\phi\text{C}(\text{S})\text{NR}_2$) (Tabla 7.1). Esto se debe probablemente a una distribución del enlace π de la doble ligadura C=S, hacia los átomos de nitrógeno adyacentes, lo cual al mismo tiempo provoca una contracción del enlace C-N, en particular C-NR₂ [N(2)-C(13), 1.333(6) Å] en comparación del C-NH [N(1)-C(13), 1.385(6) Å].

Tabla 7.1 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de RC(S)NHP(S)R₂

Compuesto	PS(O)	PN	CN	CS	PNC
[φC(S)NHP(S)(OPr) ₂] ²³	1.912(1)	1.686(3)	1.354(5)	1.635(4)	-----
[φC(S)NHP(O)(OPr) ₂] ²⁴	1.457(1)	1.672(1)	1.360(2)	1.646(1)	127.9(9)
[φ ₂ PC(S)NHP(O)(Oφ) ₂] ²⁵	1.460(1)	1.658(2)	1.372(2)	1.637(2)	130.5(1)
[φHNC(S)NHP(O)(NHP _r) ₂] ²⁶	1.493(4)	1.694(4)	1.376(6)	1.670(6)	129.5(4)
[φ(Mc)NC(S)NHP(S)(Oφ) ₂] ²⁷	1.895(2)	1.671(3)	1.378(6)	1.664(3)	127.5(2)
[C ₄ H ₆ NC(S)NHP(S)φ ₂] ^a	1.9401(1)	1.701(4)	1.385(6)	1.666(5)	125.3(4)

a = este trabajo.

Al llevarse a cabo la formación del complejo BiL₃ (L=ligante) se pueden observar algunos cambios en el orden de enlace del ligante. Los datos arrojados por el Infrarrojo nos sugieren que el enlace P-N aumenta su magnitud [ν(PN) a mayores frecuencias], al igual que el orden de enlace P=S disminuye [ν(PS) menores frecuencias]. Por otro lado, no hubo algún cambio en lo que se refiere a las frecuencias de vibración de las uniones C-N y C-S. Este mismo resultado también se vio en las sales de potasio de los ligantes (LK1, LK2). Además, es posible observar en los espectros de RMN de ³¹P que el desplazamiento de un protón amino por un elemento electropositivo, en general provoca un apantallamiento dando como resultado que la señal de ³¹P sea observada en menores frecuencias (L1= 55.43 ppm, LK1= 42.63 ppm, CI= 56.89 ppm).

Tabla 7.2 Comparación de ángulos (°) y distancias de enlace (Å) de L1 y CI

Compuesto	PS	PN	CN	CS	PNC
L1	1.9401(1)	1.701(4)	1.385(6)	1.666(5)	125.3(4)
CI	2.004(4)	1.607(5)	1.326(7)	1.729(7)	124.9(5)

Nota: Los valores de CI son un promedio de sus tres anillos.

Las distancias P-N encontradas (Tabla 7.2) en el complejo CI son similares a las observadas en estructuras con enlaces π deslocalizados[28]. La idea de una estructura con enlaces deslocalizados se ve reforzada debido a que las distancias PS, CN y CS se encuentran entre los valores para enlaces dobles y sencillos [7]. Cabe mencionar que de los heterociclos formados, dos de los tres anillos adquirieron una conformación de sobre [Bi-S(3)-P(2)-N(2)-C(18)-S(4); Bi-S(1)-P(1)-N(1)-C(1)-S(2)] y uno de ellos de bote torcido [Bi-S(5)-P(3)-N(3)-C(35)-S(6)].

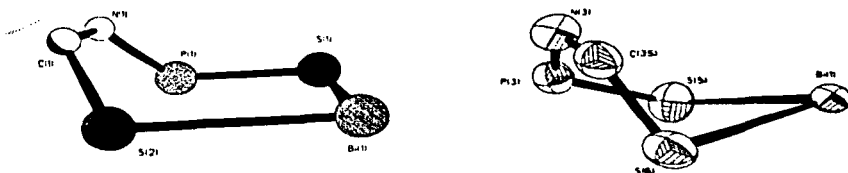


Fig. 7. Conformación de sobre y de bote torcido de los heterociclos BiCSNPS de Cl.

Las variaciones encontradas en los ángulos (Tabla 7.3) P-N-C ($\Delta=14^\circ$), S-M-S ($\Delta= 19.81^\circ$), demuestran la flexibilidad de este tipo de ligantes y su capacidad para cumplir con los requerimientos impuestos por el átomo central al cual se encuentran unidos. Sin embargo, si se compara el ligante RC(S)NP(S)R₂, con su análogo imidodifosfitato (Tabla 7.4), R₂P(S)NP(S)R₂, se puede observar que este último puede adquirir una mayor flexibilidad que su similar tioureido, debido a la rigidez que le confiere el átomo de carbono. Esta diferencia es evidente en los ángulos de enlace P-N-C(P) (P-N-P= 134.1(2)°; P-N-C=124.9(5)°) y en la mordida del ligante [S-M-S(L1)= 87.29(3)° ; S-M-S(imidodifosfitato)= 89.5(4)°].

Tabla 7.3 Angulos de enlace (°) de algunos compuestos relacionados.

Compuesto	PNC	MS(O)P	MSC	(O)SPN	SCN	SMS
A	121.1(9)	-----	103.95(4)	-----	121.09(9)	-----
B	128(1)	98.6(2)	109.15(6)	120.15(6)	132.5(1)	93.0(1)
C	125.3(9)	95.5(1)	109.3(2)	116.9(2)	129.0(5)	107.1(1)
D	126.35(6)	-----	-----	117.95(3)	126.6	82.0(1)
E	135.9(4)	-----	-----	-----	-----	-----
F	124.9(5)	101.44(6)	100.03(2)	118.5(2)	127.57(5)	87.29(3)
Intervalo	14	5.94	9	3.25	11.41	19.81

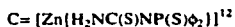


Tabla 7.4 Distancias(Å) y ángulos(°) de enlace de $[M((SP\phi)_2N)_3]$ (M= In, Bi) [30, 18c]

Compuesto	M-X	P-X	P-N	X-M-X	M-X-P	X-P-N	P-N-P
M = In	2.63(9)	2.02(3)	1.56(6)	91.9(2)	106.8(2)	118.3(2)	139.8(4)
M = Bi	2.82(8)	2.01(1)	1.593(4)	89.5(4)	103.0(2)	118.5(1)	134.1(2)

Basados en el modelo RPECV y en resultados anteriores de moléculas MX_6E [5,18], para este tipo de estructuras se esperaría la formación de ángulos y distancias de enlace mayores en una misma cara o vértice del octaedro, o bien, la formación de una bipirámide pentagonal con 5 enlaces largos y uno corto.

Claramente se puede observar a partir de las diferencias en las distancias y ángulos de enlace que la estructura del compuesto Cl esta distorsionada. Dentro de esta distorsión se encuentran dos enlaces largos [Bi-S3= 2.8633(17) Å; Bi-S5= 2.8442(17) Å] y cuatro más cortos [Bi-S1= 2.7991(16) Å; Bi-S2= 2.7736(16) Å; Bi-S4= 2.7782(17) Å; Bi-S6= 2.7736(17)] (el enlace Bi-S1 podría considerarse intermedio entre estos dos grupos sin embargo su valor es más cercano al de los enlaces cortos que al de los enlaces más largos). Estas dos distancias de enlace mayores se encuentran en un mismo vértice del octaedro. Debido a estas diferencias de enlace podemos decir que el ligante L1 se encuentra coordinado de forma anisobidentada. A lo que se refiere a los ángulos de enlace, estos no se encuentran agrupados en una cara o un vértice en específico, de hecho, el vértice formado por las distancias de enlace mayores se encuentra junto dos vértices con los ángulos menores [S(2)-Bi-S(3), S(6)-S(5)]. A pesar de esto, es posible observar que los ángulos menores S(2)-Bi-S(3)= 81.97°, S(6)-Bi-S(5)= 82.31°, se encuentran en los vértices opuestos a la de los mayores S(6)-Bi-S(4)=93.83°, S(3)-Bi-S(1)= 94.10°, pero ninguno de ellos llega a formar una cara del octaedro (Fig. 8).

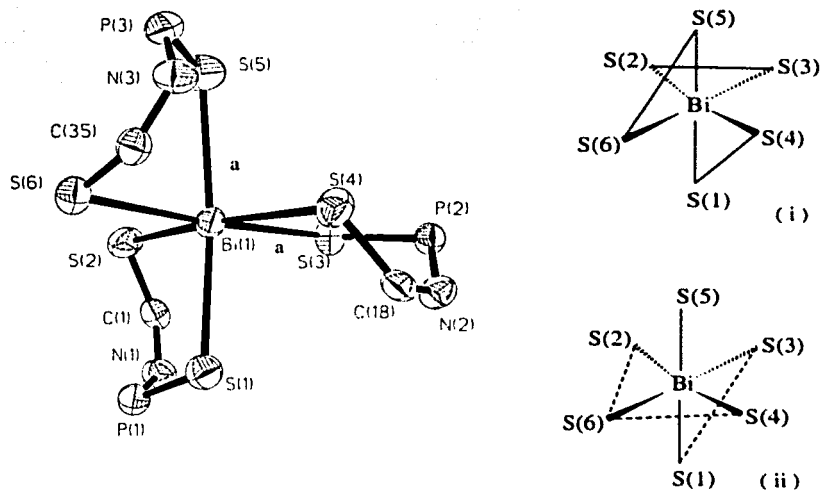


Fig. 8. Geometría alrededor del átomo de Bi en $\text{Bi}[\text{C}_4\text{H}_4\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})_2]_3$ (CII).

a= enlaces más largos, (i)= ángulos de enlace menores, (ii)= ángulos de enlace mayores.

Sin un sistema de referencia como lo sería el complejo con In (III), el cual nos diría hasta que punto esta distorsión se debe a la mordida o a la repulsión de los ligantes, es que no se puede atribuir o negar con toda certeza que la geometría tan compleja de este compuesto se deba o no al efecto del par libre. A pesar de ello, en un estudio similar pero con ligantes imidoditiofosfinatos [18a,c] se encontró una estructura muy parecida a la observada en este trabajo. Ese análisis se realizó al comparar los complejos de In y Bi al igual que al variar al calcógeno en el ligante, $[\text{M}(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}]_3$ (X= O, S, Se). De igual forma, el complejo azufrado no presentó algún arreglo entre sus ángulos y distancias de enlace que permitieran asegurar si se trataba de la presencia de un par libre y de dónde se ubicaría este. Gracias a la obtención de sus análogos con In, O, y Se, se pudo concluir que el átomo de azufre representaba un caso intermedio entre los átomos donadores de oxígeno y selenio.

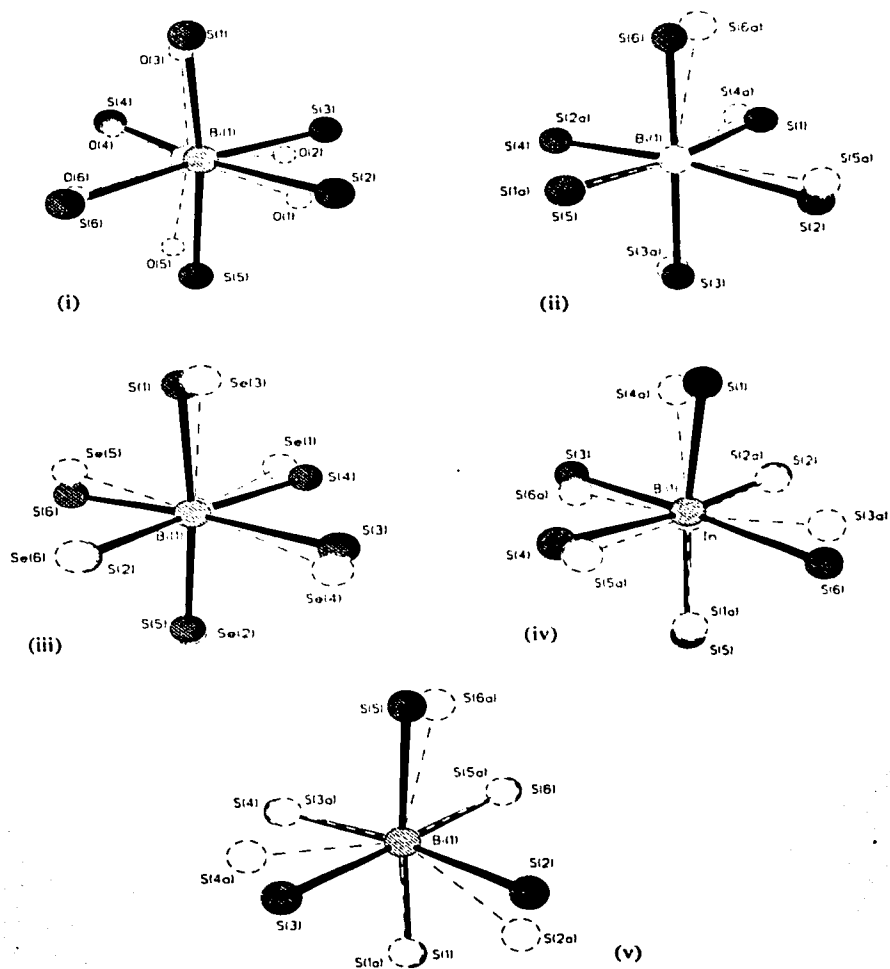


Fig. 9 Superposición de las esferas de coordinación de BiS_6 , con sus analogos Imidodifosfinatos de (i)O, (ii)S, (iii)Se (iv)In S_6 , (v) Comparación con $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{PO}_2)_3]$

En la figura 9 se puede examinar la comparación hecha entre las esferas de coordinación de Cl y sus análogos imidodifosfinato (con O [18a], S [30], Se [18d], InS₆ [18c]) y además un ditiofosfinato [19a]. El ditiofosfinato (v) se utiliza como sistema de comparación en el cual la distorsión esta dada por la mordida del ligante. Como puede observarse, la diferencia encontrada en ambos complejos es la mayor entre las estructuras mostradas, por lo que esto nos llevaría a pensar que *posiblemente* esta distorsión no pueda deberse al ligante. Otra superposición que nos ayuda a comparar algún efecto provocado por los ligantes, es aquella con InS₆ (iv). En esta comparación se trataba de observar alguna posible similitud con una distorsión provocada por la voluminosidad del ligante utilizado [((SP ϕ_2)₂N)⁻], sin embargo, la gran diferencia encontrada entre estas dos estructuras nos dice que la distorsión en el complejo Cl no *podría* deberse a la repulsión entre ligantes. La comparación (i) y (iii) nos muestra que la geometría encontrada en este trabajo no es la de un sistema C_{3v} (par libre estereoquímicamente activo), ni la de un octaedro (par libre estereoquímicamente inactivo), respectivamente. De esas cuatro estructuras claramente se encontró que la más similar a la obtenida en este trabajo fue aquella con átomos donadores de azufre (ii), cuya distorsión es provocada por un par libre "débil". Wheeler y colaboradores [5] encontraron que la actividad estereoquímica del par electrónico libre del átomo central en BiX₆³⁻ (X= I, Cl) depende de la diferencia de la electronegatividad de los átomos donadores X. Para átomos donadores suficientemente electropositivos y con un átomo central altamente electropositivo, la menor diferencia entre los orbitales HOMO-1a₁ y HOMO-LUMO controlan la distorsión, favoreciendo el "efecto del par inerte". Por lo tanto, posiblemente la distorsión encontrada en Cl y Bi((S'P ϕ_2)₂N)₃, siendo tan similar, se deba al átomo donador y no solo a la repulsiones interligante, debido a que incluso con un ligante con menos repulsiones (L1) la distorsión es similar.

8. CONCLUSIONES

- Los ligantes 3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea (L1) y 3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea (L2) se encuentran en forma imino en estado sólido. Además, el ligante L1 adopta una orientación *syn*, con respecto a los átomos de azufre.
- La formación de las sales de potasio (LK1, LK2) de los ligantes antes mencionados, al igual que la de los complejos (CI-CIV) provocan cambios en los ordenes de enlace en los anillos formados. Estos anillos podrían describirse como estructuras con enlaces π deslocalizados.
- Tras la formación del complejo tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Bismuto (III) se observó la formación de dos tipos de anillos, dos con conformación de sobre y uno de bote torcido. Además los ligantes se encuentran unidos de forma anisobidentada.
- La inclusión de un átomo de carbono dentro de los heterociclos formados provoca una cierta rigidez al ligante, la cual se ve reflejada en un menor ángulo de mordida y en el ángulo formado por los átomos P-N-C, en comparación con sus análogos imidodifosfinatos.
- El complejo CI presenta una estructura compleja (octaedro distorsionado), la cual por sí misma no puede brindar los elementos suficientes para decir que se debe a la presencia o no de un par libre estereoquímicamente activo.
- Basados en una comparación con estructuras similares antes reportadas en las cuales se utilizó ligantes imidodifosfinatos, se encontró que el arreglo encontrado entre los ángulos y las distancias de enlace era muy parecido a aquellas en las cuales se debían a la presencia de un par libre "débil", siendo considerado el átomo donador de azufre como un caso anterior a la aparición del "efecto del par inerte".
- Para esclarecer la causa de esta distorsión tan compleja es importante la obtención de su similar con Indio, ya que esta estructura, la cual de inicio no presentaría ningún efecto provocado por un par libre, nos podría brindar los elementos suficientes para descartar alguna distorsión causada por la mordida o repulsión de los ligantes utilizados.

BIBLIOGRAFÍA

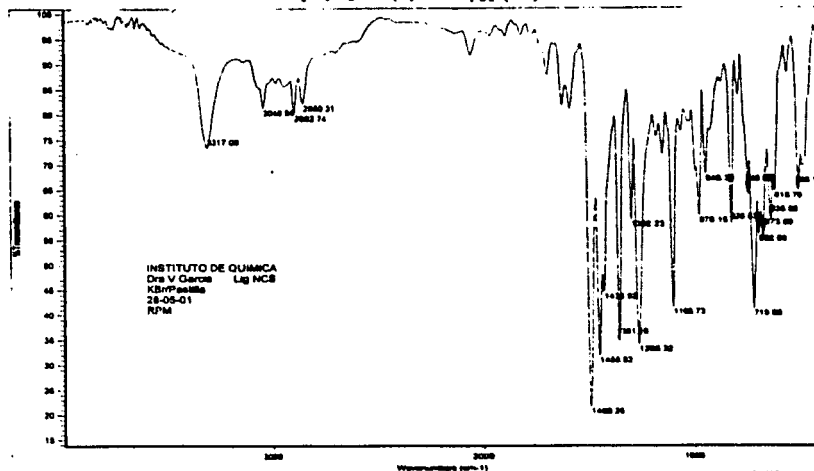
1. R. J. Gillespie, R. S. Nyhom. *Quart. Revs. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339.
2. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Inorganic Chemistry*. Cuarta edición, Oxford University Press, México, **1997**.
3. (a) R. J. Gillespie. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 59; (b) R. J. Gillespie, E. A. Robinson. *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 495.
4. T. A. Claxton, G. C. Benson. *Can. J. Chem.* **1966**, 44, 157.
5. (a) R. J. Wynne. *J. Chem. Edu.* **1973**, 50, 328. (b) R. A. Wheeler, P. N. Kumar. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4776; (c) L. S. Bartell. *J. Chem. Edu.* **1968**, 45, 754; (d) D. L. Kepert. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2754; (d) T. A. Claxton, G. C. Benson. *Can. J. Chem.* **1966**, 44, 157.
6. (a) L. S. Bartell. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 37; (b) R. J. Gillespie. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 51.
7. T. Q. Ly, J. D. Woollins. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 451.
8. (a) I. Haiduc, V. P. Botha, A. Ziegler. *Inorg. Chim. Acta.* **1975**, 15, 123; (b) R. A. Spence, J. M. Swan, H. B. Wright. *Aust. J. Chem.* **1969**, 22, 2359; (c) A. Schmidpeter., H. Groeger. *Chem Ber.* **1967**, 100, 3052; (d) I. Ojima, K. Akiba, N. Inamoto. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **1973**, 46, 2559.
9. J. Bödeker, H. Zärtner, *J. Prakt. Chem.* **1976**, 318, 149.
10. R. Vogt, P. Jones, A. Kolbe, R. Schmutzler. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2705.
11. T. Q. Ly, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins. *Polyhedron.* **1999**, 18, 1761.
12. D. J. Birdsall, J. Green, T. Q. Ly, J. Novosad, M. Necas, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, Z. Zak. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1445.
13. I. Ojima, T. Iwamoto, T. Onishi, N. Inamoto, K. Tamaru. *Chem. Comm.* **1969**, 1501.
14. (a) C. L. Raston, A. H. White. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 791. (b) M. R. Snow, E. R. T. Tiekink. *Aust. J. Chem.* **1987**, 40, 143. (c) V. Venkatachalam, K. Ramalingam, G. Bocelli, A. Cantoni. *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, 261, 23. (d) D. P. Dutta, V. K. Jain, A. Knoedler, W. Kaim. *Polyhedron.* **2002**, 21, 239.
15. A. M. Hounslow, S. F. Lincoln, E. R. T. Tiekink. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 233.

16. (a) P. Coggon, J. D. Lebedda, A. T. McPhail, R. A. Palmer. *Chem Comm.* **1970**, 78. (b) M. J. Begley, D. B. Sowerby, I. Haiduc. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 145. (c) D. B. Sowerby, I. Haiduc. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1257. (d) M. Iglesias, C. del Pino, S. Martinez Cabrera. *Polyhedron.* **1989**, 8, 483. (e) S. L. Lawton, C. J. Fuhrmeister, R. G. Haas, C. S. Jarman, F. G. Lohmeyer. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 135.
17. (a) L. Armelao, G. Bandoli, M. Casarin, G. Depaoli, E. Tondello, A. Vittadini. *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, 275-276, 340. (b) J. Burgess, J. Fawcett, S. A. Parsons, D. R. Russell. *Acta Cryst. C.* **1994**, 1911. (c) L. Agocs, G. G. Briand, N. Budford, T. S. Cameron, W. Kwiatkowski, K. N. Robertson. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2855. (d) A. Rodríguez, J. Romero, J. A. García-Vázquez, A. Sousa, J. Zubieta, D. J. Rose, K. Maresca. *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, 281, 70. (e) C. Sreelatha, V. D. Gupta, C. K. Narula, H. Nöth. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2627.
18. (a) V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, D. J. Williams, G. Espinosa-Pérez. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3948. (b) R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, J. Novosad, V. García-Montalvo. *Euro. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1613. (c) R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, G. Carreón, J. Valdés-Martínez. *Montash. Chem.* **1992**, 123, 391. (d) V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, J. Novosad, J. D. Woollins, R. A. Toscano, G. Espinosa-Pérez. *Chem. Ber.* **1996**, 129, 919.
19. (a) J. Zukerman-Schpector, I. Haiduc, C. Silvestru, R. Cea-Olivares. *Polyhedron.* **1995**, 14, 3087. (b) L. Silaghi-Dumitrescu, I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, R. A. Toscano, V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 347; (c) G. Svensson, J. Albertsson. *J. Acta Chem. Scand.* **1989**, 43, 511; (d) P. Coggon, J. D. Lebeda, A. T. McPhail, R. A. Palmer. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 78; (e) S. Bhattacharya, N. Seth, V. D. Gupta, H. Nöth, M. Z. Thomann. *Naturforsch.* **1994**, 49b, 193.
20. Vogel A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longman, Estados Unidos, **1978**.
21. Jolly W. L. *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*. Prentice Hall, Estados Unidos, **1970**.
22. Visitar la página de internet: www.aist.go.jp
23. V. N. Solov'ev, A. N. Cheklov, N. G. Zabiroy, R. A. Cherkasov, I. V. Martynov. *Zh. Strukt. Khim.* **1990**, 31, 103.
24. N. G. Zabiroy, V. N. Solov'ev, F. M. Shamsevaleev, R. A. Cherkasov, A. N. Chekhlov, A. G. Tsifarkin, and I. V. Martynov. *J. Gen. Chem. USSR.* **1991**, 61, 597.
25. H. Wilhelm, E. Herrmann, *Phosphorus, Sulfur Silicon.* **1992**, 73, 81.
26. R. Y. Chen, H. L. Wang, J. Zhou, R. J. Wang. *Chinese J. Struct. Chem.* **1994**, 13, 307.

27. R. Richter, J. Sieler, H. Borrmann, A. Simon, N. T. T. Chau, E. Hermann. *Phosphorus, Sulfur Silicon*. **1991**, 60, 107.
28. J. Emsley, D. Hall. *The Chemistry of Phosphorus*. Wheaton & Company, Reino Unido, **1976**.
29. T. Iwamoto, F. Ebina, H. Nakazawa, C. Nakatsuka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 1857.
30. D. J. Williams, C. O. Quicksall, K. W. Barkiga. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2097.

APÉNDICE A**ESPECTROS (IR, EM, RMN ^1H , ^{13}C y ^{31}P)**

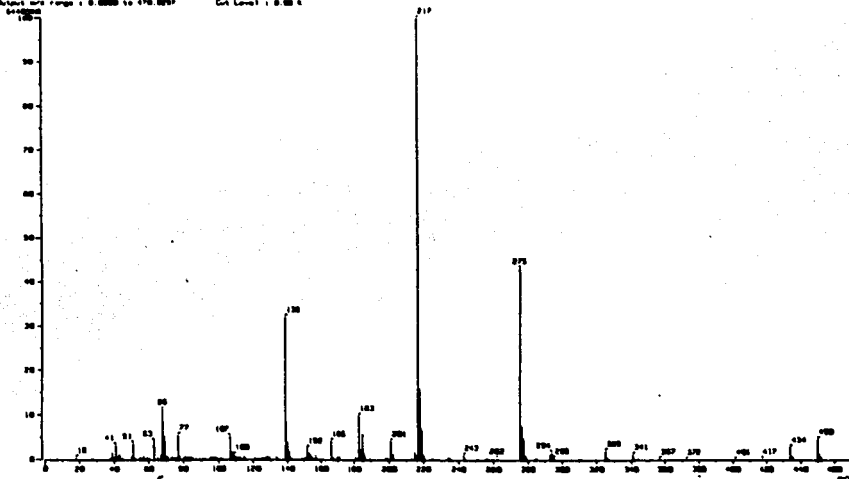
Espectro de IR del ligante 3-difenilfosforil-1-pirrolintiourea



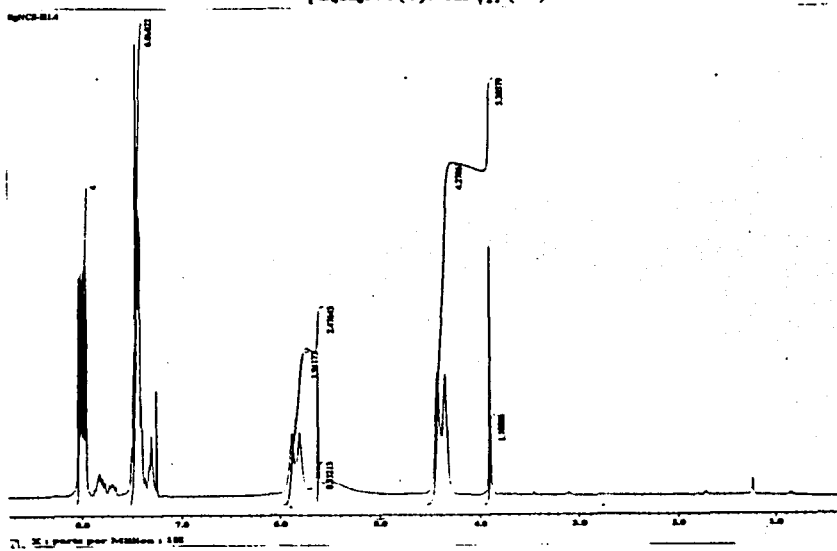
Espectrometría de masas del ligante 3-difenilfosforil-1-pirrolintiourea



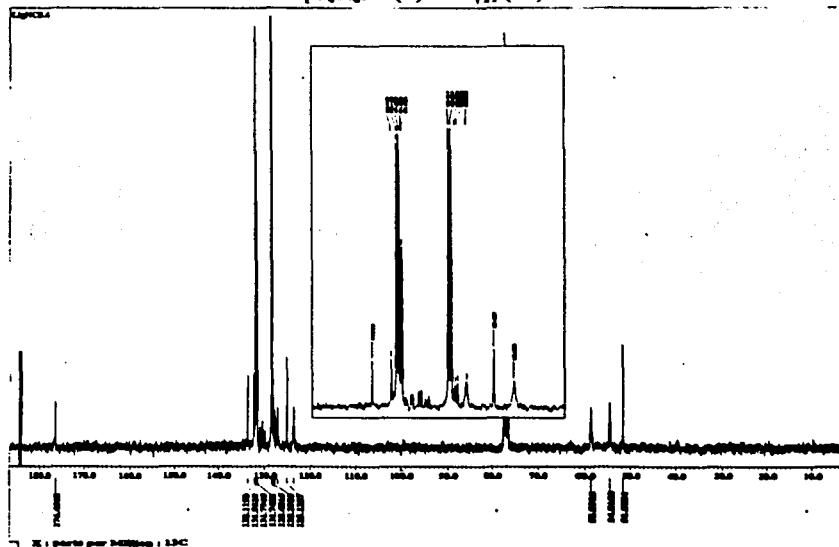
[Mass Spectrum]
Date: 28-May-2001 08:24
Sample: Lig MCS
File: 1
Inlet: Direct Ion Mode: ESI
ScanRate Type: Normal Ion 100% Linear
RT: 0.05 min Scan: 113.03-113.211 Temp: 100.0 deg.C
SP: 1.0e+12, 0.000 Int.: 0.10.22
Output File Range: 0.0000 to 470.0000 GC Level: 0.00 e



RMN ^1H del ligante 3-difenilfosforil-1-pirrolintiourea
 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{S})\text{NHP}(\text{Ph})_2] (\text{L1})$

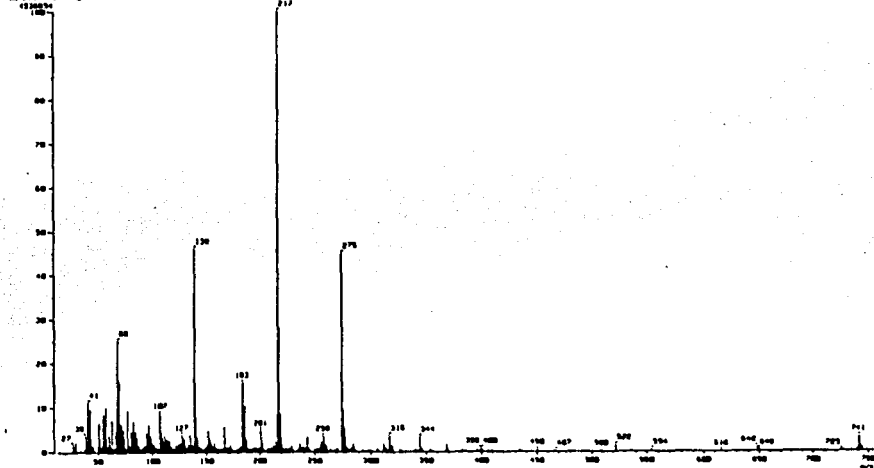


RMN ^{13}C del ligante 3-difenilfosforil-1-pirrolintiourea
 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{S})\text{NHP}(\text{Ph})_2] (\text{L1})$

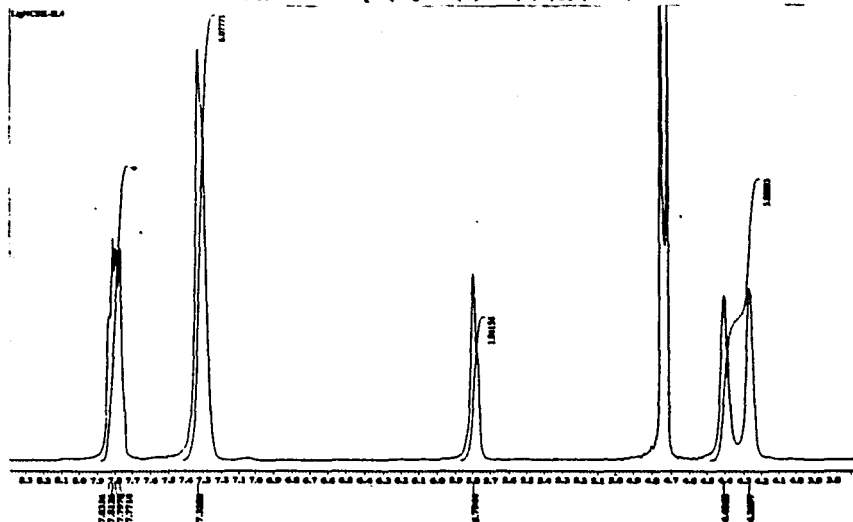


Espectrometría de masas de $K[C_6H_6NC(S)NP(S)_2]$ (LKI)

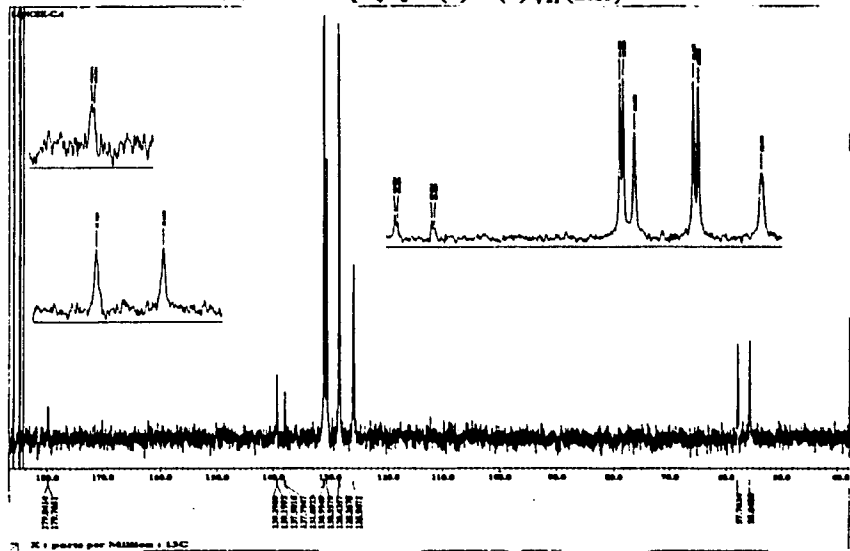
1. Mass Spectrum 3
 Date : 19-Sep-18 09:31
 Sample : LKI-04
 Method : EI+
 Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion [M⁺, base peak]
 RT : 0.01 min Scan# : 132, 261, 119, 171
 MS Level : 217 Scan : 438 27
 Detector Range : 13.000 to 734.000 Cut Level : 0.000 V
 43.000 V



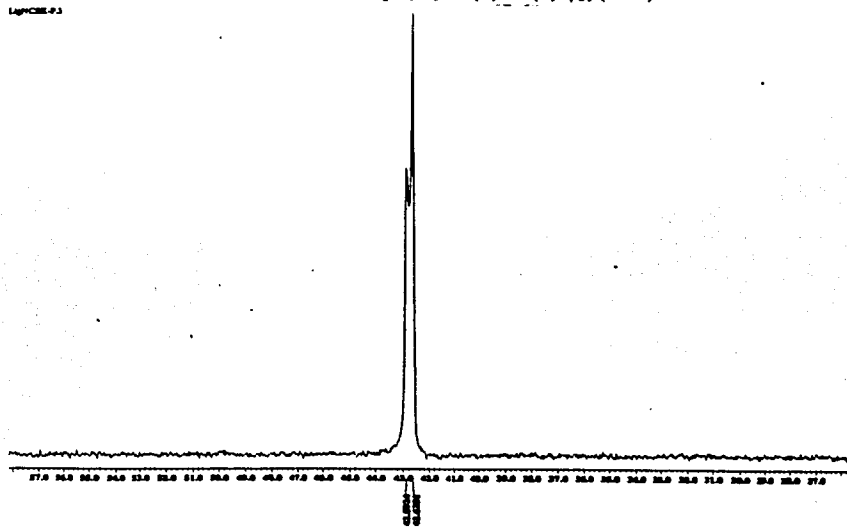
RMN ¹H de $K[C_6H_6NC(S)NP(S)_2]$ (LKI)



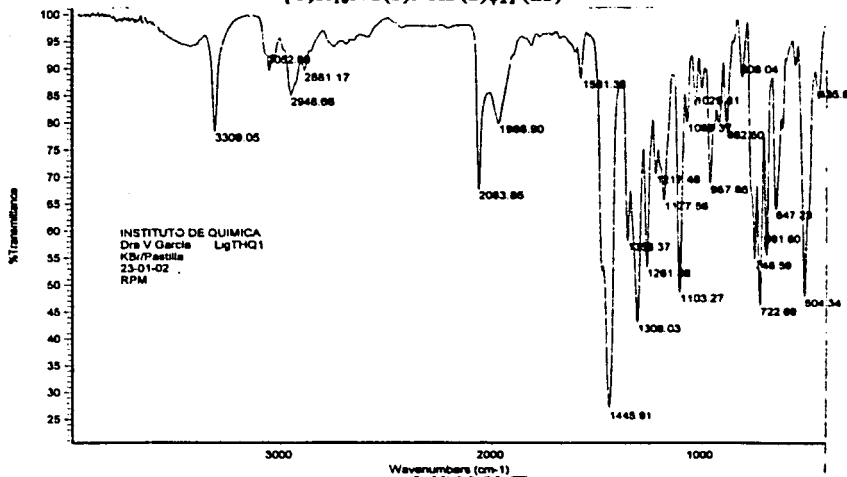
RMN ^{13}C de $\text{K}[\text{C}_6\text{H}_6\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\phi_2]$ (LKI)



RMN ^{31}P de $\text{K}[\text{C}_6\text{H}_6\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\phi_2]$ (LKI)



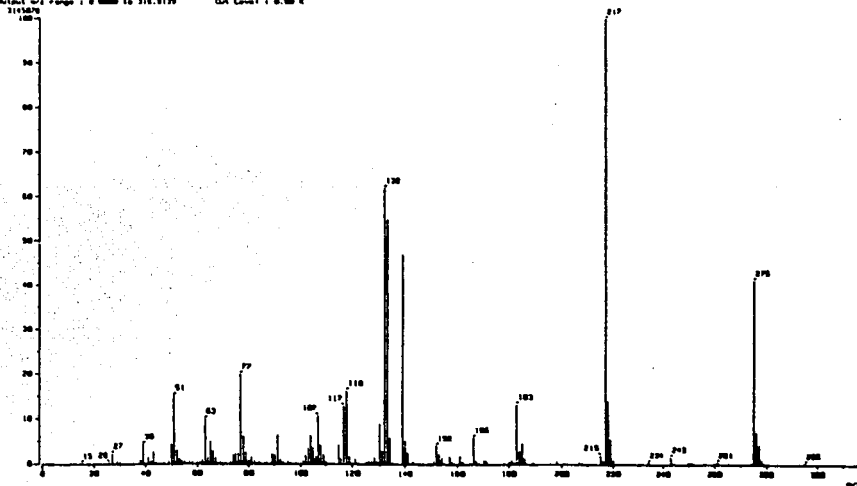
Espectro de IR del ligante 3-difeniliosforil-1-tetrahidroquinolintiourea



Espectrometría de masas del ligante 3-difeniliosforil-1-tetrahidroquinolintiourea



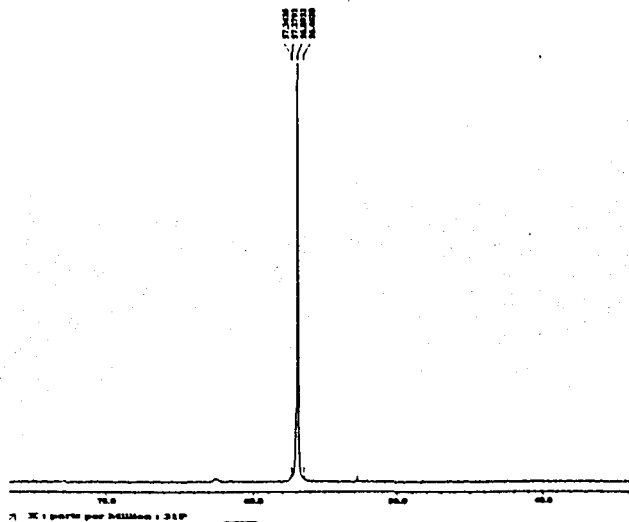
[Mass Spectrum]
 Date : 07-Sep-1991 15:25
 Sample : 197001
 Name :
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion (DP+Linear)
 RT : 0.00 min Scan : 124-251120.001 Total : 177.1 deg.C
 DP : 4.00 eV Offset : 250.00
 Offset range : 0.000 to 315.315 QA Level : 0.00 e



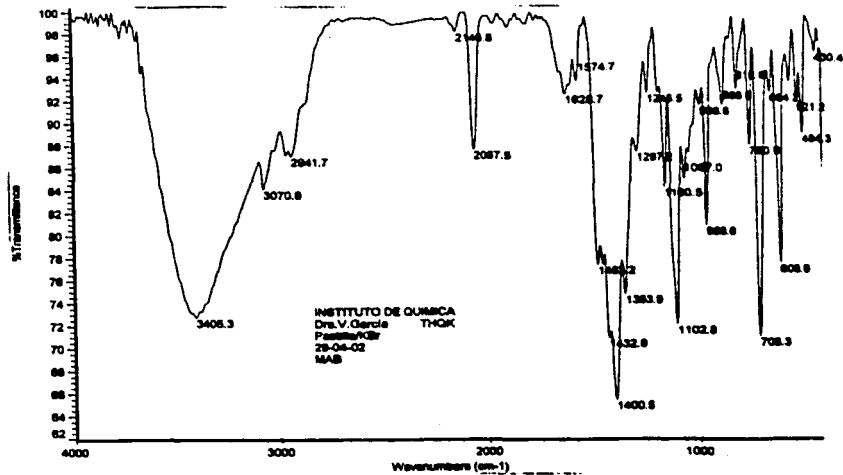
RMN ^{31}P del ligante 3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea



resol.

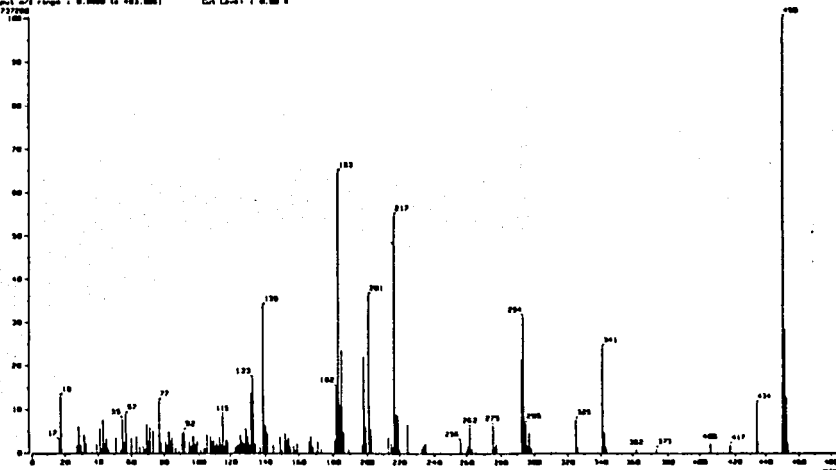


Espectro de IR de $\text{K}[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\phi_2] (\text{LK2})$

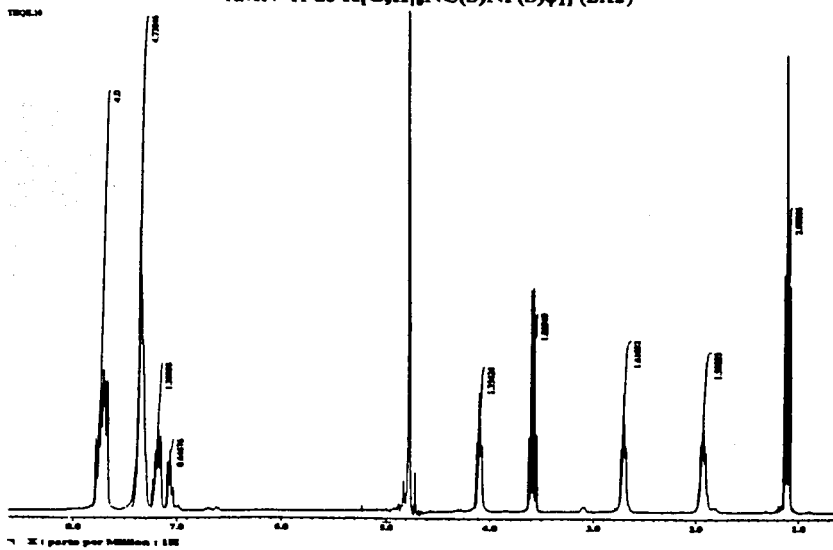


Espetrometría de masas de $K[C_8H_{10}NC(S)NP(S)_2] (LK2)$

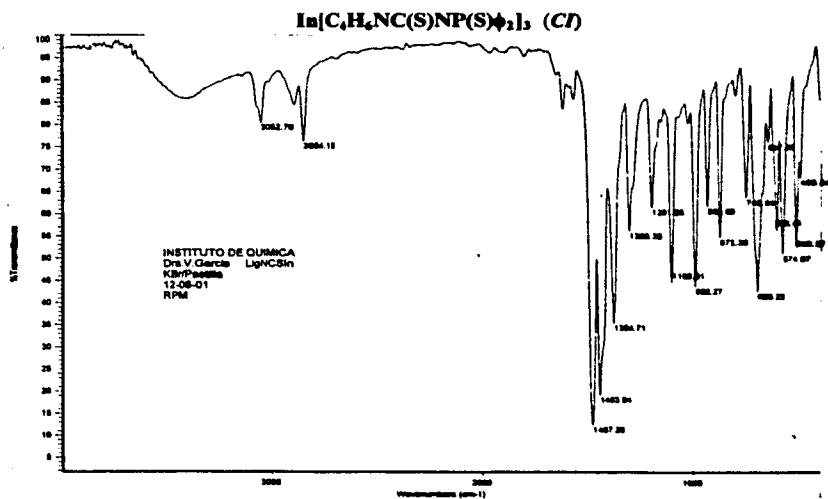
Mass Spectrum 3
 Date : 11-Feb-1997 09:52
 Sample: TMO2
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 ScanRate Type : Normal Ion [M+Linear]
 Scan# : 119,121-118,123
 Temp : 81.0 deg.C
 BP : 0.05 mm
 Int. : 98.12
 Output range : 0.0000 to 400.000
 77700
 Cut Level : 0.00%



RMN 1H de $K[C_8H_{10}NC(S)NP(S)_2] (LK2)$



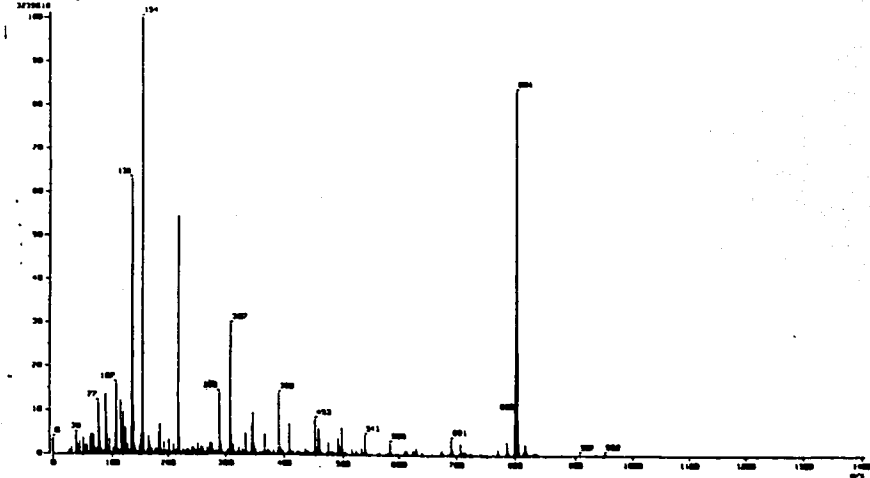
Espectro de IR del tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiurea) de Indio (III)



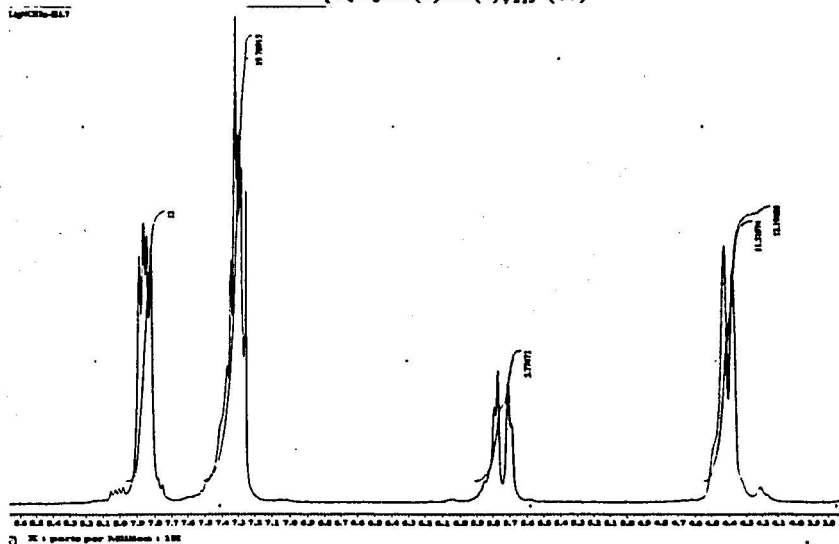
Espectrometría de masas del tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiurea) de Indio (III)



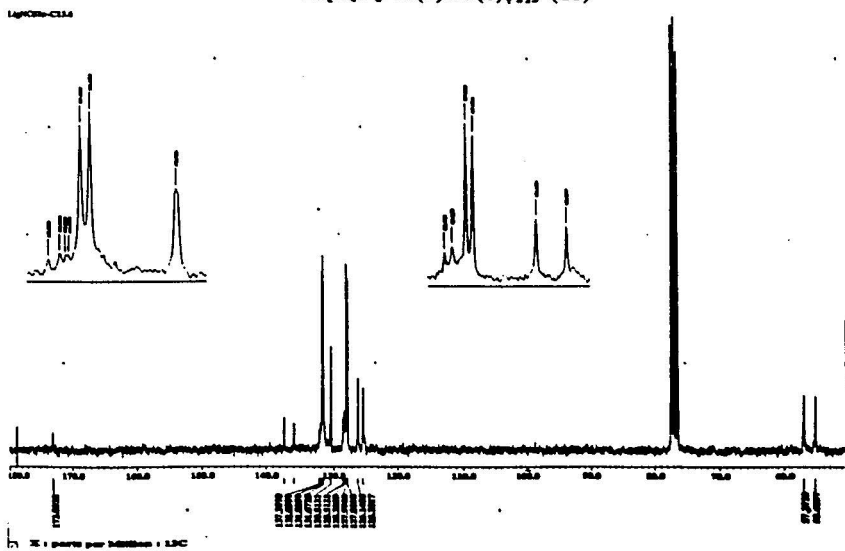
1 Mass Spectrum 1
Date : 12-Jun-99 10:19
Sample : LigNCSIn
Solvent : CHCl3
*Scan 1: 10000
ScanRate Type : Normal Scan (OV-17) Scan Mode : FID
RF : 0.82 MV
SP : 0.40 L/min
Output amp : 0.0000 to 1400.0000 Cvt Level : 0.00 V



RMN ^1H del tris(3-difeniliosforil-1-pirrolintiourea) de Indio (III)

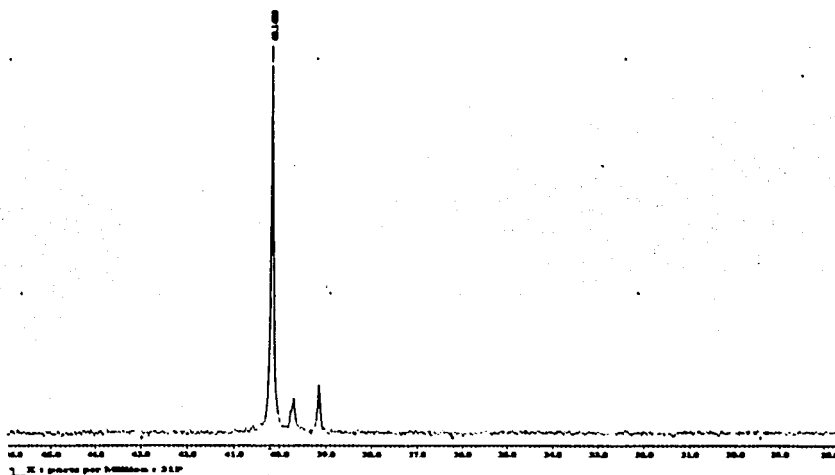


RMN ^{13}C del tris(3-difeniliosforil-1-pirrolintiourea) de Indio (III)

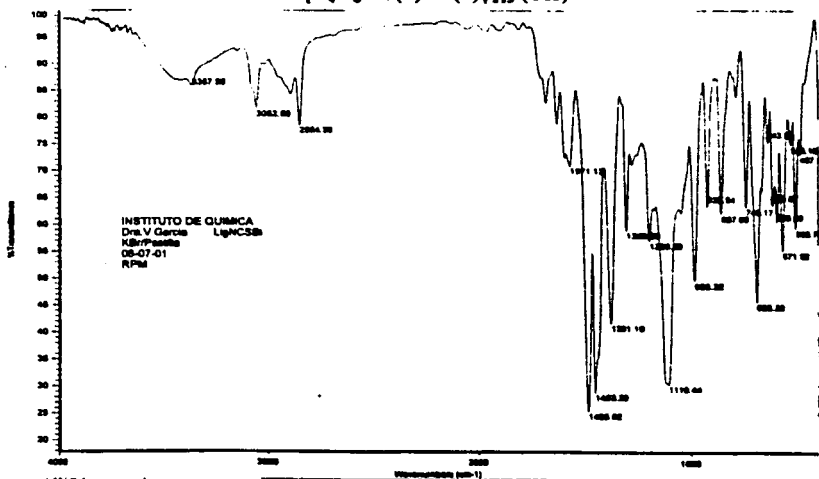


RMN ^{31}P del tris(3-difeniliosforil-1-pirrolintiourea) de Indio (III)

LIGNCS-7513



Espectro de IR del tris(3-difeniliosforil-1-pirrolintiourea) de Bismuto (III)



RMN ^{13}C del tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Bismuto (III)



Fig. C20-5

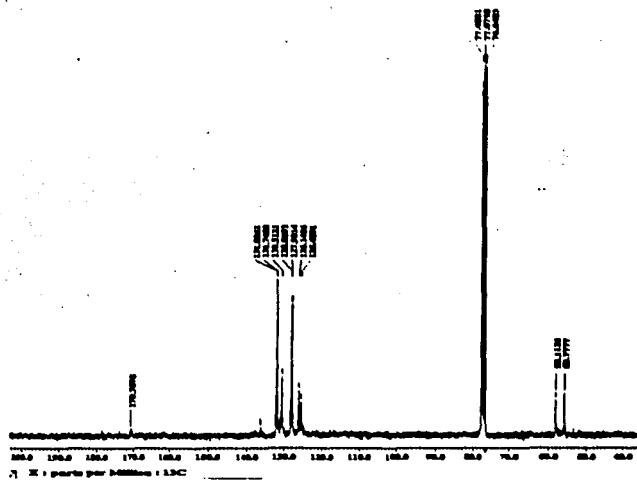
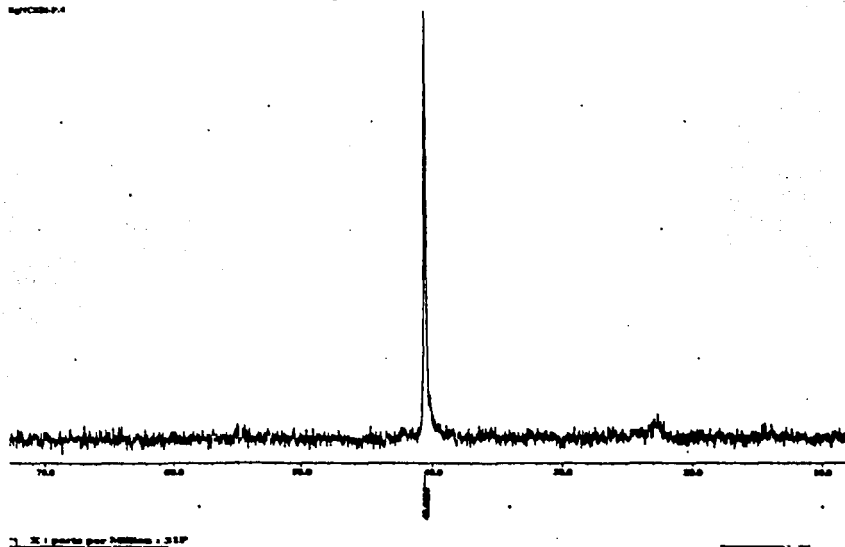
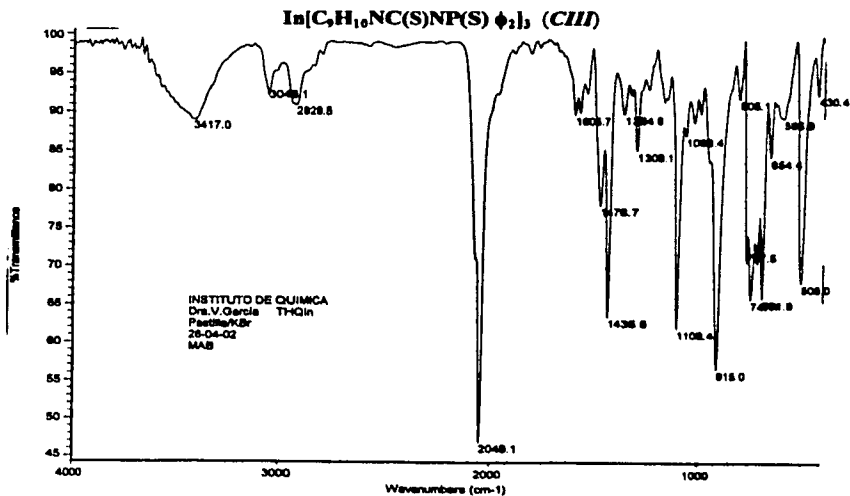


Fig. C20-6



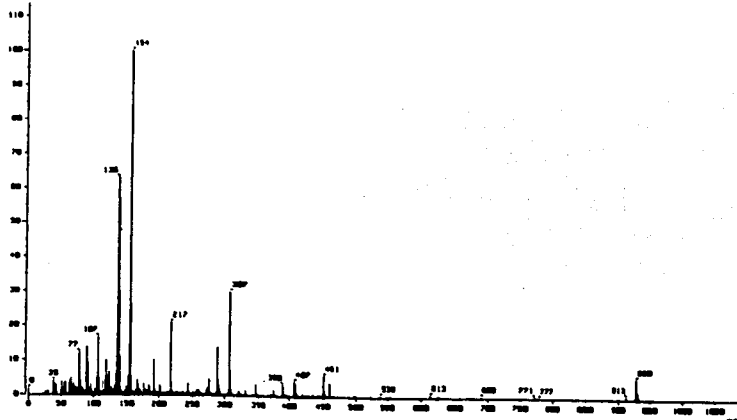
Espectro de IR del tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Indio (III)



Espectrometría de masas del tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Indio (III)

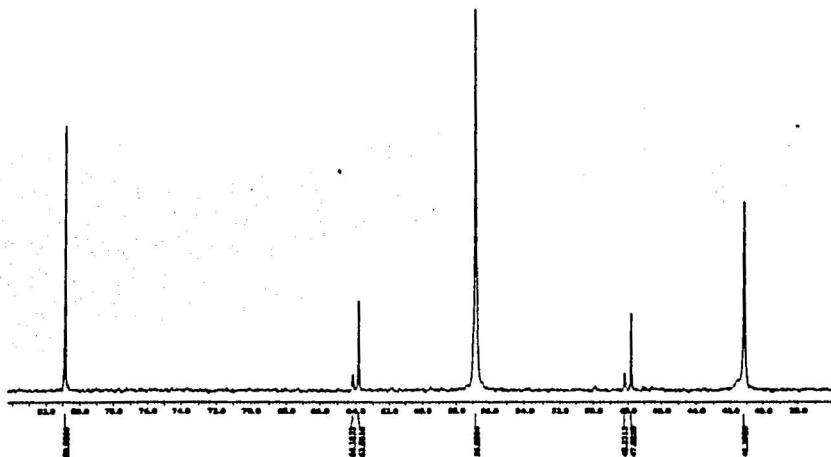


1 Mass Spectrum 1
 Date : 17-Apr-2002 21:23
 Sample : IN210
 Method :
 Ionization : Elect Ion Mode : FID
 Spectrum Type : Normal Ion (RF Linear)
 AF : 0.30 eV Scan : 11.01
 SF : 1.00 100.0000 Int. : 317.53
 Offset and range : 0.0000 to 1000.0000 Cut Level : 0.00 eV
 3724154



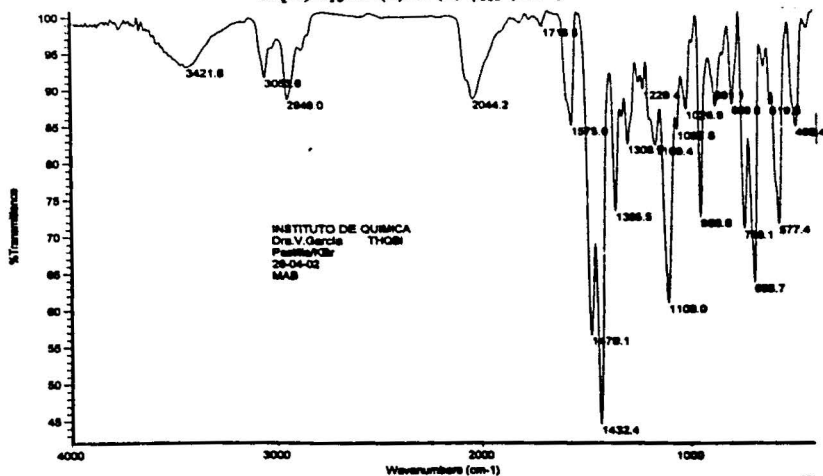
RMN ^{31}P del tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Indio (III)
 $\text{In}[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\phi_2]_3$ (CIII)

TMO-73

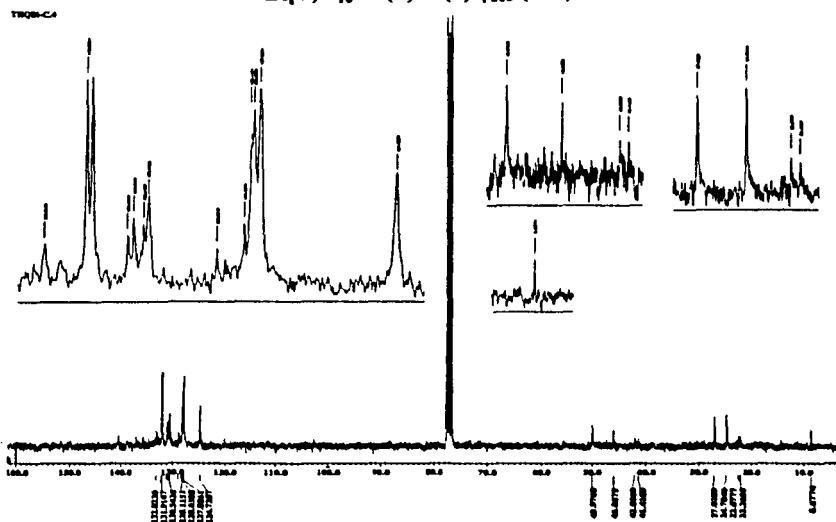


X 1 parte per MIMMm + 31P

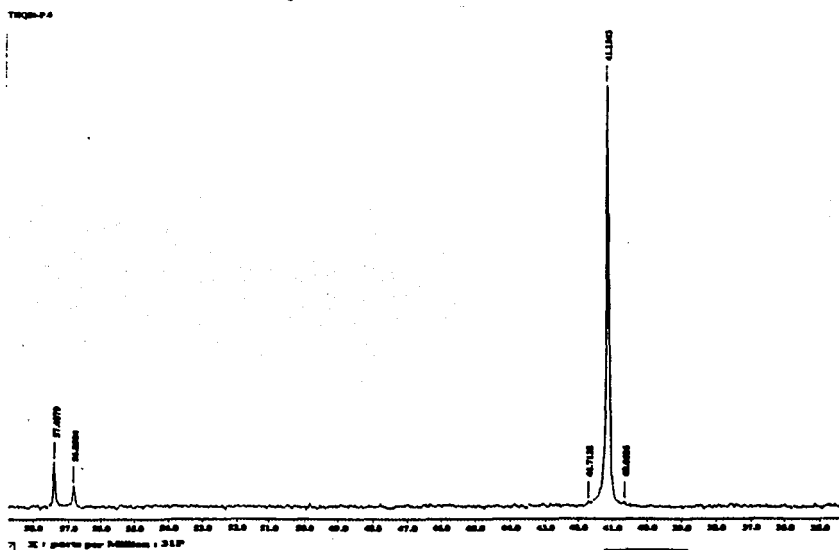
Espectro de IR del tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Bismuto (III)



RMN ^{13}C del tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Bismuto (III)



RMN ^{31}P del tris(3-difeniltiofosforil-1-tetrahydroquinolintiourea) de Bismuto (III)



APÉNDICE B

Datos cristalográficos para la
3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea, $[C_4H_6NC(S)NHP\phi_2]$ (LI)
y tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Bismuto (III),
 $Bi[C_4H_6NC(S)NP(S)\phi_2]_3$ (CII)

Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para
 $[C_{17}H_{17}NC(S)NHP_2] (LI)$

Identification code	ligance
Empirical formula	$C_{17}H_{17}N_2P_2S_2$
Formula weight	346.62
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1$
Unit cell dimensions	$a = 10.824(1)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.233(1)$ Å $\beta = 110.64(2)^\circ$ $c = 13.624(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume, Z	860.2(2) Å ³ , 2
Density (calculated)	1.330 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.400 mm ⁻¹
$F(000)$	360
Crystal size	0.40 × 0.24 × 0.16 mm
θ range for data collection	2.01 to 24.98 ^o
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 7, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	1758
Independent reflections	1667 ($R_{int} = 0.0710$)
Completeness to $\theta = 24.98^\circ$	99.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	1667 / 1 / 203
Goodness-of-fit on F^2	0.951
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0393$, $wR2 = 0.0878$
R indices (all data)	$R1 = 0.0489$, $wR2 = 0.0922$
Absolute structure parameter	-0.04(16)
Extinction coefficient	0.011(3)
Largest diff. peak and hole	0.267 and -0.197 eÅ ⁻³

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$] and equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] for LIGANCS. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	3142(1)	1802(2)	3788(1)	56(1)
S(2)	3572(1)	1678(2)	1265(1)	59(1)
P(1)	2426(1)	4628(2)	3120(1)	38(1)
M(1)	3434(3)	6224(7)	2721(3)	41(1)
C(1)	875(4)	4462(9)	2030(3)	41(1)
C(2)	477(4)	6109(9)	1309(4)	80(1)
M(2)	5071(4)	6858(8)	2049(3)	47(1)
C(3)	-721(5)	6019(11)	501(4)	60(1)
C(4)	-1541(5)	4297(12)	413(4)	62(2)
C(5)	-1152(6)	2658(11)	1118(5)	69(2)
C(6)	34(5)	2732(9)	1945(5)	56(1)
C(7)	2121(4)	6426(8)	4062(3)	41(1)
C(8)	3224(5)	6927(10)	4958(4)	80(1)
C(9)	3055(6)	8287(10)	5716(4)	60(1)
C(10)	1835(6)	9053(10)	5596(3)	67(2)
C(11)	747(6)	8543(12)	4714(5)	66(2)
C(12)	911(4)	7240(10)	3941(4)	51(1)
C(13)	4063(4)	5619(8)	2037(3)	41(1)
C(14)	5655(5)	8596(9)	2792(3)	56(1)
C(15)	6846(6)	9098(11)	2533(6)	77(2)
C(16)	6939(7)	7949(12)	1796(7)	83(2)
C(17)	5845(6)	6404(11)	1362(3)	66(2)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for LIGANCS.

S(1)-P(1)	1.9401(17)	S(2)-C(13)	1.666(5)
P(1)-M(1)	1.701(4)	P(1)-C(1)	1.809(4)
P(1)-C(7)	1.811(5)	W(1)-C(13)	1.385(6)
C(1)-C(6)	1.376(7)	C(1)-C(2)	1.381(7)
C(2)-C(3)	1.375(7)	M(2)-C(13)	1.333(6)
M(2)-C(14)	1.465(7)	M(2)-C(17)	1.487(6)
C(3)-C(4)	1.371(9)	C(4)-C(5)	1.362(9)
C(5)-C(6)	1.393(8)	C(7)-C(12)	1.387(7)
C(7)-C(8)	1.394(6)	C(8)-C(9)	1.375(8)
C(9)-C(10)	1.366(8)	C(10)-C(11)	1.391(8)
C(11)-C(12)	1.390(8)	C(14)-C(15)	1.486(7)
C(15)-C(16)	1.274(10)	C(16)-C(17)	1.492(9)
M(1)-P(1)-C(1)	106.6(2)	M(1)-P(1)-C(7)	98.4(2)
C(1)-P(1)-C(7)	106.3(2)	W(1)-P(1)-S(1)	117.02(15)
C(1)-P(1)-S(1)	113.2(2)	C(7)-P(1)-S(1)	111.61(16)
C(13)-M(1)-P(1)	125.3(4)	C(6)-C(1)-C(2)	119.9(4)
C(8)-C(1)-P(1)	119.9(4)	C(2)-M(1)-P(1)	120.9(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.6(5)	C(12)-M(2)-C(14)	126.2(4)
C(13)-M(2)-C(17)	121.5(4)	C(14)-M(2)-C(17)	112.0(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(5)	C(15)-C(4)-C(3)	119.8(5)
C(4)-C(3)-C(6)	120.8(5)	C(11)-C(8)-C(9)	119.2(5)
C(12)-C(7)-C(8)	119.6(5)	C(12)-C(7)-P(1)	122.3(4)
C(8)-C(7)-P(1)	118.1(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.3(5)
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(5)	C(9)-C(10)-C(11)	120.6(6)
C(12)-C(11)-C(10)	119.9(5)	C(7)-C(12)-C(13)	119.8(5)
M(2)-C(13)-M(1)	115.3(4)	W(2)-C(13)-S(2)	123.3(3)
M(1)-C(13)-S(2)	121.4(3)	M(2)-C(14)-C(15)	101.0(4)
C(16)-C(15)-C(14)	113.6(6)	C(15)-C(16)-C(17)	112.8(5)
M(2)-C(17)-C(16)	100.6(5)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for LIGANCS. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [(ha)^2 U_{11} + \dots + 2hka^2 b^2 U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S(1)	58(1)	43(1)	66(1)	15(1)	19(1)	9(1)
S(2)	58(1)	63(1)	60(1)	-22(1)	24(1)	-13(1)
P(1)	16(1)	37(1)	41(1)	6(1)	16(1)	0(1)
M(1)	43(2)	41(2)	46(2)	-4(2)	23(2)	-7(2)
C(1)	40(2)	46(2)	38(2)	0(2)	16(2)	1(2)
C(2)	42(2)	51(3)	37(3)	13(2)	17(2)	3(2)
M(2)	54(2)	49(2)	48(2)	-11(2)	31(2)	-11(2)
C(3)	51(3)	74(4)	55(3)	5(3)	19(2)	10(3)
C(4)	45(2)	81(5)	37(3)	-4(3)	13(2)	7(3)
C(5)	55(3)	64(4)	86(4)	-9(3)	23(3)	-25(3)
C(6)	56(3)	49(3)	63(3)	8(3)	22(2)	-8(2)
C(7)	44(2)	41(3)	42(2)	10(2)	20(2)	0(2)
C(8)	52(2)	52(3)	42(2)	6(2)	14(2)	-2(2)
C(9)	79(4)	57(3)	42(3)	0(3)	19(2)	-6(3)
C(10)	88(4)	62(4)	62(3)	-10(3)	41(3)	-8(3)
C(11)	66(3)	69(4)	75(4)	-15(4)	39(3)	-1(3)
C(12)	45(2)	61(3)	30(3)	0(3)	21(2)	-3(2)
C(13)	41(2)	47(3)	37(2)	-2(2)	17(2)	-2(2)
C(14)	60(3)	41(3)	80(4)	-16(3)	41(3)	-17(3)
C(15)	74(3)	62(4)	120(6)	-28(4)	66(4)	-26(3)
C(16)	89(4)	70(4)	125(6)	-19(4)	80(4)	-30(4)
C(17)	82(3)	68(4)	72(3)	-12(3)	56(3)	-15(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for LIGANCS.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3710(50)	7420(100)	3080(40)	50
H(2)	1024	7290	1371	60
H(3)	-975	7126	13	72
H(4)	-2359	4247	-125	75
H(5)	-1700	1474	1045	83
H(6)	301	1626	2434	67
H(8)	4058	6422	5043	60
H(9)	3774	8596	6312	72
H(10)	1730	9944	6109	80
H(11)	-85	9070	4642	79
H(12)	191	6909	3343	61
H(14A)	5887	8119	3512	67
H(14B)	5066	9820	2672	67
H(15)	7453	10153	2876	93
H(16)	7660	8060	1554	100
H(17A)	5338	6702	632	79
H(17B)	6154	4932	1433	79

Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea) de Bismuto (III), $\text{Bi}[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{P}_2]_3$ (C12)

Identification code	biscntwn (Solved by: R. A. Toscano)	
Empirical formula	$\text{C}_{31} \text{H}_{48} \text{Bi} \text{N}_6 \text{P}_3 \text{S}_6$	
Formula weight	1239.20	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 19.454(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.958(1)$ Å	$\beta = 108.902(2)^\circ$
	$c = 20.544(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$5277.7(9)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.560 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.710 mm ⁻¹	
F(000)	2480	
Crystal size/color/shape	0.190 x 0.130 x 0.072 mm / yellow-prism	
Theta range for data collection	1.80 to 22.50°	
Index ranges	-20 < h < 20, -15 < k < 15, -22 < l < 22	
Reflections collected	48366	
Independent reflections	6868 [R(int) = 0.1228]	
Completeness to theta = 22.50°	99.7 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.720 and 0.510	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6868 / 0 / 604	
Goodness-of-fit on F ²	0.900	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0525	
R indices (all data)	R1 = 0.0631, wR2 = 0.0554	
Largest diff. peak and hole	1.838 (1.18 Å close to Bi-atom) and -0.620 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for BISCN. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Bi(1)	7289(1)	7791(1)	4979(1)	43(1)
S(1)	6171(1)	8141(1)	3743(1)	56(1)
S(2)	6292(1)	7250(1)	5616(1)	60(1)
S(3)	7138(1)	9608(1)	5565(1)	55(1)
S(4)	8228(1)	8653(1)	4384(1)	55(1)
S(5)	8459(1)	7215(2)	6153(1)	70(1)
S(6)	7486(1)	5972(1)	4526(1)	57(1)
P(1)	5297(1)	7726(1)	3990(1)	48(1)
P(2)	7706(1)	10467(1)	5149(1)	44(1)
P(3)	9032(1)	6384(1)	5724(1)	51(1)
N(1)	5176(2)	8189(3)	4652(3)	49(1)
N(2)	7551(2)	10390(4)	4337(2)	47(1)
N(3)	8924(3)	6486(4)	4905(2)	49(1)
N(4)	5306(3)	8434(4)	5764(3)	60(2)
N(5)	7512(3)	9719(4)	3320(3)	54(2)
N(6)	8330(3)	6312(4)	3776(3)	51(1)
C(1)	5558(3)	8008(5)	5305(3)	49(2)
C(2)	5225(4)	6441(5)	3988(3)	48(2)
C(3)	5627(4)	5857(6)	3707(3)	65(2)
C(4)	5515(5)	4888(7)	3671(4)	92(3)
C(5)	4997(5)	4492(6)	3906(5)	97(3)
C(6)	4591(4)	5057(7)	4188(4)	94(3)
C(7)	4697(4)	6026(6)	4224(4)	74(2)
C(8)	4512(3)	8092(5)	3297(3)	49(2)
C(9)	4376(3)	7702(5)	2652(4)	65(2)
C(10)	3775(4)	7947(6)	2113(4)	75(2)
C(11)	3297(4)	8598(6)	2214(4)	79(2)
C(12)	3414(4)	9010(6)	2849(4)	75(2)
C(13)	4009(4)	8747(5)	3384(4)	66(2)
C(14)	4632(4)	8992(5)	5569(4)	76(2)
C(15)	4594(5)	9333(6)	6225(5)	96(3)
C(16)	5140(6)	9047(7)	6735(5)	100(3)
C(17)	5655(4)	8429(5)	6512(4)	78(2)
C(18)	7725(3)	9659(5)	4014(3)	47(2)
C(19)	8663(3)	10403(4)	5622(3)	46(2)
C(20)	8919(4)	10032(6)	6268(4)	94(3)
C(21)	9656(6)	10048(8)	6618(5)	134(4)
C(22)	10143(5)	10440(7)	6341(6)	113(4)
C(23)	9885(5)	10802(6)	5705(5)	81(3)
C(24)	9154(4)	10803(5)	5353(4)	67(2)
C(25)	7451(3)	11688(5)	5242(3)	45(2)
C(26)	7330(3)	11965(5)	5839(4)	70(2)
C(27)	7164(4)	12907(6)	5938(4)	89(3)
C(28)	7116(4)	13563(6)	5449(5)	79(3)
C(29)	7235(4)	13313(6)	4856(4)	75(2)
C(30)	7397(3)	12372(5)	4753(4)	62(2)
C(31)	7084(4)	10526(5)	2951(3)	72(2)
C(32)	6943(6)	10247(8)	2234(5)	118(4)
C(33)	7222(6)	9402(8)	2177(5)	127(4)
C(34)	7600(4)	8976(5)	2848(4)	80(2)
C(35)	8302(3)	6271(4)	4420(4)	47(2)

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

C(36)	9967(4)	6708(6)	6121(3)	52(2)
C(37)	10435(5)	6158(7)	6569(6)	160(5)
C(38)	11159(5)	6437(7)	6903(6)	169(6)
C(39)	11394(4)	7277(8)	6769(5)	104(3)
C(40)	10919(6)	7888(7)	6346(4)	123(4)
C(41)	10206(5)	7583(7)	6032(4)	111(3)
C(42)	8978(3)	5138(5)	5942(4)	58(2)
C(43)	9114(4)	4430(7)	5526(4)	82(2)
C(44)	9132(5)	3479(7)	5724(7)	117(4)
C(45)	9051(6)	3242(10)	6332(7)	134(6)
C(46)	8898(6)	3919(9)	6734(6)	124(4)
C(47)	8871(4)	4874(7)	6532(4)	88(3)
C(48)	7709(4)	6201(5)	3157(3)	69(2)
C(49)	8023(5)	6385(6)	2608(4)	95(3)
C(50)	8714(5)	6587(6)	2851(4)	92(3)
C(51)	8981(4)	6564(5)	3615(3)	66(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for BISCN.

Bi(1)-S(6)	2.7736(17)	C(8)-C(9)	1.378(8)
Bi(1)-S(2)	2.7736(16)	C(8)-C(13)	1.393(8)
Bi(1)-S(4)	2.7782(17)	C(9)-C(10)	1.367(8)
Bi(1)-S(1)	2.7991(16)	C(10)-C(11)	1.363(9)
Bi(1)-S(5)	2.8442(17)	C(11)-C(12)	1.376(9)
Bi(1)-S(3)	2.8633(17)	C(12)-C(13)	1.364(8)
S(1)-P(1)	2.011(2)	C(14)-C(15)	1.454(9)
S(2)-C(1)	1.726(7)	C(15)-C(16)	1.290(10)
S(3)-P(2)	2.000(2)	C(16)-C(17)	1.501(10)
S(4)-C(18)	1.740(7)	C(19)-C(20)	1.360(8)
S(5)-P(3)	2.001(2)	C(19)-C(24)	1.368(8)
S(6)-C(35)	1.721(6)	C(20)-C(21)	1.382(10)
P(1)-N(1)	1.591(5)	C(21)-C(22)	1.366(11)
P(1)-C(8)	1.792(6)	C(22)-C(23)	1.338(10)
P(1)-C(2)	1.799(6)	C(23)-C(24)	1.372(8)
P(2)-N(2)	1.600(5)	C(25)-C(30)	1.364(8)
P(2)-C(25)	1.802(6)	C(25)-C(26)	1.377(8)
P(2)-C(19)	1.801(6)	C(26)-C(27)	1.384(9)
P(3)-N(3)	1.631(5)	C(27)-C(28)	1.340(9)
P(3)-C(36)	1.793(7)	C(28)-C(29)	1.358(9)
P(3)-C(42)	1.808(7)	C(29)-C(30)	1.381(8)
N(1)-C(1)	1.331(7)	C(31)-C(32)	1.462(10)
N(2)-C(18)	1.320(7)	C(32)-C(33)	1.320(11)
N(3)-C(35)	1.329(7)	C(33)-C(34)	1.461(10)
N(4)-C(1)	1.335(7)	C(36)-C(37)	1.312(9)
N(4)-C(14)	1.465(8)	C(36)-C(41)	1.342(9)
N(4)-C(17)	1.466(7)	C(37)-C(38)	1.408(10)
N(5)-C(18)	1.351(7)	C(38)-C(39)	1.319(11)
N(5)-C(31)	1.459(7)	C(39)-C(40)	1.349(10)
N(5)-C(34)	1.467(7)	C(40)-C(41)	1.392(9)
N(6)-C(35)	1.343(7)	C(42)-C(47)	1.346(9)
N(6)-C(48)	1.451(7)	C(42)-C(43)	1.388(9)
N(6)-C(51)	1.452(7)	C(43)-C(44)	1.386(10)
C(2)-C(3)	1.379(8)	C(44)-C(45)	1.350(11)
C(2)-C(7)	1.396(8)	C(45)-C(46)	1.348(14)
C(3)-C(4)	1.368(9)	C(46)-C(47)	1.393(12)
C(4)-C(5)	1.367(10)	C(48)-C(49)	1.469(9)
C(5)-C(6)	1.369(10)	C(49)-C(50)	1.304(9)
C(6)-C(7)	1.367(10)	C(50)-C(51)	1.485(8)
S(6)-Bi(1)-S(2)	95.88(5)	S(4)-Bi(1)-S(3)	88.47(5)
S(6)-Bi(1)-S(4)	93.83(5)	S(1)-Bi(1)-S(3)	94.10(5)
S(2)-Bi(1)-S(4)	170.18(5)	S(5)-Bi(1)-S(3)	93.25(5)
S(6)-Bi(1)-S(1)	90.37(5)	P(1)-S(1)-Bi(1)	101.13(8)
S(2)-Bi(1)-S(1)	91.09(5)	C(1)-S(2)-Bi(1)	106.3(2)
S(4)-Bi(1)-S(1)	87.35(5)	P(2)-S(3)-Bi(1)	101.85(8)
S(6)-Bi(1)-S(5)	82.31(5)	C(18)-S(4)-Bi(1)	100.7(2)
S(2)-Bi(1)-S(5)	90.70(5)	P(3)-S(5)-Bi(1)	101.35(8)
S(4)-Bi(1)-S(5)	92.08(5)	C(35)-S(6)-Bi(1)	93.1(2)
S(1)-Bi(1)-S(5)	172.61(5)	N(1)-P(1)-C(8)	103.8(3)
S(6)-Bi(1)-S(3)	175.07(5)	N(1)-P(1)-C(2)	111.9(3)
S(2)-Bi(1)-S(3)	81.97(5)	C(8)-P(1)-C(2)	103.7(3)

N(1)-P(1)-S(1)	118.1(2)	C(15)-C(16)-C(17)	112.7(8)
C(8)-P(1)-S(1)	106.9(2)	N(4)-C(17)-C(16)	100.9(6)
C(2)-P(1)-S(1)	111.0(3)	N(2)-C(18)-N(5)	116.2(6)
N(2)-P(2)-C(25)	102.1(3)	N(2)-C(18)-S(4)	127.1(5)
N(2)-P(2)-C(19)	111.8(3)	N(5)-C(18)-S(4)	116.6(5)
C(25)-P(2)-C(19)	105.2(3)	C(20)-C(19)-C(24)	117.9(7)
N(2)-P(2)-S(3)	117.5(2)	C(20)-C(19)-P(2)	122.2(6)
C(25)-P(2)-S(3)	108.2(2)	C(24)-C(19)-P(2)	119.8(6)
C(19)-P(2)-S(3)	110.9(2)	C(19)-C(20)-C(21)	119.4(8)
N(3)-P(3)-C(36)	102.8(3)	C(22)-C(21)-C(20)	122.2(9)
N(3)-P(3)-C(42)	109.9(3)	C(23)-C(22)-C(21)	117.8(10)
C(36)-P(3)-C(42)	105.1(3)	C(22)-C(21)-C(24)	120.8(9)
N(3)-P(3)-S(5)	120.0(2)	C(19)-C(24)-C(23)	121.8(8)
C(36)-P(3)-S(5)	106.3(2)	C(30)-C(25)-C(26)	117.6(6)
C(42)-P(3)-S(5)	111.3(3)	C(30)-C(25)-P(2)	122.9(5)
C(1)-N(1)-P(1)	126.5(5)	C(26)-C(25)-P(2)	119.5(5)
C(18)-N(2)-P(2)	125.8(4)	C(25)-C(25)-C(27)	120.9(7)
C(35)-N(3)-P(3)	122.4(5)	C(28)-C(27)-C(26)	120.1(8)
C(1)-N(4)-C(14)	123.0(6)	C(27)-C(28)-C(29)	120.4(8)
C(1)-N(4)-C(17)	126.0(6)	C(28)-C(29)-C(30)	119.6(8)
C(14)-N(4)-C(17)	111.0(6)	C(25)-C(30)-C(29)	121.4(7)
C(18)-N(5)-C(31)	121.6(6)	N(5)-C(31)-C(32)	101.9(7)
C(18)-N(5)-C(34)	126.3(6)	C(33)-C(32)-C(31)	112.3(9)
C(31)-N(5)-C(34)	111.8(5)	C(32)-C(33)-C(34)	112.1(9)
C(35)-N(6)-C(48)	124.8(6)	C(33)-C(34)-N(5)	101.9(7)
C(35)-N(6)-C(51)	123.4(6)	N(3)-C(35)-N(6)	114.3(6)
C(48)-N(6)-C(51)	111.5(5)	N(3)-C(35)-S(6)	127.7(5)
N(1)-C(1)-N(4)	114.5(6)	N(6)-C(35)-S(6)	117.9(5)
N(1)-C(1)-S(2)	127.9(5)	C(37)-C(36)-C(41)	115.8(8)
N(4)-C(1)-S(2)	117.4(5)	C(37)-C(36)-P(3)	122.9(7)
C(3)-C(2)-C(7)	118.7(7)	C(41)-C(36)-P(3)	120.9(6)
C(3)-C(2)-P(1)	122.4(6)	C(36)-C(37)-C(38)	122.6(9)
C(7)-C(2)-P(1)	118.6(6)	C(39)-C(38)-C(37)	120.2(8)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(7)	C(38)-C(39)-C(40)	119.1(9)
C(5)-C(4)-C(3)	120.2(8)	C(39)-C(40)-C(41)	118.4(9)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(9)	C(36)-C(41)-C(40)	123.6(8)
C(7)-C(6)-C(5)	119.7(8)	C(47)-C(42)-C(43)	118.4(8)
C(6)-C(7)-C(2)	120.5(8)	C(47)-C(42)-P(3)	121.7(7)
C(9)-C(8)-C(13)	117.3(6)	C(43)-C(42)-P(3)	119.6(7)
C(9)-C(8)-P(1)	120.0(5)	C(44)-C(43)-C(42)	119.5(9)
C(13)-C(8)-P(1)	122.6(6)	C(45)-C(44)-C(43)	120.5(12)
C(10)-C(9)-C(8)	121.8(7)	C(46)-C(45)-C(44)	120.6(14)
C(11)-C(10)-C(9)	119.4(7)	C(45)-C(46)-C(47)	118.9(13)
C(10)-C(11)-C(12)	120.8(7)	C(42)-C(47)-C(46)	121.8(10)
C(13)-C(12)-C(11)	119.2(7)	N(6)-C(48)-C(49)	102.7(6)
C(12)-C(13)-C(8)	121.4(7)	C(50)-C(49)-C(48)	112.1(7)
C(15)-C(14)-N(4)	103.3(7)	C(49)-C(50)-C(51)	111.4(8)
C(16)-C(15)-C(14)	112.0(9)	N(6)-C(51)-C(50)	102.3(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for BISCN. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi(1)	41(1)	34(1)	53(1)	3(1)	15(1)	0(1)
S(1)	48(1)	54(1)	65(1)	8(1)	16(1)	-3(1)
S(2)	51(1)	61(1)	68(1)	21(1)	17(1)	0(1)
S(3)	65(1)	43(1)	64(1)	-4(1)	31(1)	-9(1)
S(4)	55(1)	43(1)	72(1)	5(1)	27(1)	5(1)
S(5)	72(1)	79(1)	56(1)	-12(1)	15(1)	16(1)
S(6)	57(1)	40(1)	72(1)	-1(1)	16(1)	-2(1)
P(1)	45(1)	43(1)	55(1)	2(1)	14(1)	-1(1)
P(2)	48(1)	36(1)	47(1)	-1(1)	16(1)	-4(1)
P(3)	48(1)	47(1)	53(1)	2(1)	11(1)	6(1)
N(1)	50(4)	49(4)	44(3)	-6(3)	11(3)	2(3)
N(2)	57(4)	38(4)	45(3)	-1(3)	16(3)	5(3)
N(3)	49(4)	60(4)	37(3)	-4(3)	10(3)	4(3)
N(4)	59(4)	66(5)	54(4)	1(3)	17(4)	-6(3)
N(5)	63(4)	55(4)	46(4)	1(3)	20(3)	7(3)
N(6)	46(4)	46(4)	58(4)	-4(3)	11(3)	4(3)
C(1)	48(5)	48(5)	52(5)	-6(4)	15(4)	-12(3)
C(2)	44(5)	38(5)	59(5)	2(4)	12(4)	-2(4)
C(3)	65(6)	51(6)	76(5)	-9(5)	19(4)	-2(4)
C(4)	81(7)	64(7)	136(8)	-23(6)	42(6)	-4(5)
C(5)	98(8)	44(6)	130(8)	-9(6)	13(6)	2(6)
C(6)	89(7)	56(7)	134(8)	15(6)	30(6)	-27(5)
C(7)	64(6)	66(7)	97(6)	3(5)	32(5)	-8(4)
C(8)	43(4)	47(5)	56(5)	0(4)	13(4)	-2(3)
C(9)	65(5)	56(5)	62(5)	-5(4)	5(4)	20(4)
C(10)	91(6)	58(6)	62(5)	0(5)	7(5)	0(5)
C(11)	61(6)	83(7)	80(7)	35(6)	5(5)	1(5)
C(12)	58(6)	95(7)	66(6)	17(5)	13(5)	27(5)
C(13)	56(5)	75(6)	64(5)	16(4)	16(5)	8(4)
C(14)	90(7)	65(6)	92(7)	-5(5)	54(6)	16(5)
C(15)	130(10)	69(7)	112(9)	-5(7)	74(8)	-14(6)
C(16)	171(11)	89(8)	68(7)	-33(6)	80(7)	-40(7)
C(17)	107(7)	68(6)	61(6)	-3(5)	30(5)	-23(5)
C(18)	38(4)	61(5)	40(4)	3(4)	9(4)	-13(4)
C(19)	45(5)	38(5)	56(5)	-10(4)	16(4)	-5(4)
C(20)	54(6)	136(9)	73(6)	29(6)	-7(5)	-18(5)
C(21)	93(9)	168(12)	102(8)	47(7)	-22(7)	-1(8)
C(22)	57(7)	106(9)	146(11)	-1(8)	-7(7)	-12(6)
C(23)	59(7)	82(7)	106(8)	-4(6)	31(6)	-7(5)
C(24)	54(6)	61(6)	82(6)	-2(4)	15(5)	-6(4)
C(25)	44(5)	34(4)	54(5)	-7(4)	12(4)	3(3)
C(26)	78(6)	50(6)	90(6)	-6(4)	39(5)	-9(4)
C(27)	117(7)	55(7)	118(7)	-29(6)	67(6)	1(6)
C(28)	74(6)	44(6)	114(8)	-15(6)	22(6)	2(4)
C(29)	99(6)	42(6)	73(7)	-5(5)	13(5)	9(5)
C(30)	74(5)	47(5)	61(5)	-3(4)	17(4)	6(4)
C(31)	95(6)	63(6)	48(5)	11(4)	10(4)	-8(4)
C(32)	169(10)	109(9)	52(6)	25(7)	4(6)	-32(8)
C(33)	210(12)	117(10)	43(6)	-9(7)	24(7)	-36(9)
C(34)	103(7)	81(6)	68(6)	-30(5)	45(5)	-22(5)

C(35)	52(5)	33(4)	55(5)	-7(4)	16(4)	2(3)
C(36)	63(6)	40(5)	42(4)	5(4)	3(4)	2(4)
C(37)	74(7)	85(8)	243(12)	57(8)	-56(8)	-29(6)
C(38)	84(8)	83(8)	264(14)	75(9)	-49(8)	-11(6)
C(39)	52(6)	92(8)	148(9)	0(7)	6(6)	-8(6)
C(40)	101(8)	129(10)	116(8)	48(7)	4(6)	-40(7)
C(41)	69(7)	127(10)	99(7)	56(6)	-26(5)	-19(6)
C(42)	44(5)	52(6)	62(5)	12(5)	-3(4)	-4(4)
C(43)	61(6)	65(7)	111(7)	4(6)	14(5)	4(5)
C(44)	71(7)	45(8)	190(13)	-15(8)	-21(8)	8(5)
C(45)	84(8)	86(10)	184(16)	69(10)	-24(9)	-16(7)
C(46)	121(9)	107(11)	119(10)	35(8)	5(7)	-27(8)
C(47)	93(7)	85(8)	67(6)	18(5)	-2(5)	-29(5)
C(48)	83(6)	58(6)	52(5)	-15(4)	3(5)	-9(4)
C(49)	108(8)	122(8)	44(6)	-15(5)	11(6)	9(7)
C(50)	109(8)	118(8)	58(6)	-7(5)	41(6)	15(6)
C(51)	63(5)	73(6)	67(5)	-9(4)	29(4)	5(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for BISCN.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	5977	6123	3542	78
H(4)	5792	4497	3486	111
H(5)	4919	3834	3874	116
H(6)	4245	4782	4353	113
H(7)	4416	6411	4407	89
H(9)	4701	7259	2580	78
H(10)	3693	7672	1682	90
H(11)	2888	8766	1849	95
H(12)	3090	9462	2913	90
H(13)	4081	9012	3817	79
H(14A)	4654	9522	5271	92
H(14B)	4216	8594	5336	92
H(15)	4220	9714	6272	115
H(16)	5208	9207	7191	120
H(17A)	6138	8707	6643	94
H(17B)	5684	7787	6700	94
H(20)	8599	9771	6473	113
H(21)	9828	9783	7056	161
H(22)	10637	10456	6587	135
H(23)	10206	11055	5499	98
H(24)	8987	11083	4919	80
H(26)	7360	11513	6180	84
H(27)	7087	13084	6345	107
H(28)	7001	14194	5516	95
H(29)	7208	13772	4520	90
H(30)	7470	12202	4343	74
H(31A)	7356	11120	3058	86
H(31B)	6635	10596	3057	86
H(32)	6686	10622	1860	141
H(33)	7183	9111	1760	153
H(34A)	8108	8863	2907	96
H(34B)	7375	8378	2911	96
H(37)	10282	5561	6669	192
H(38)	11474	6028	7219	203
H(39)	11880	7445	6964	124
H(40)	11063	8500	6265	148
H(41)	9879	8010	5745	134
H(43)	9193	4592	5117	99
H(44)	9201	3000	5437	140
H(45)	9100	2607	6476	161
H(46)	8813	3750	7139	148
H(47)	8776	5344	6813	106
H(48A)	7331	6661	3143	83
H(48B)	7510	5559	3123	83
H(49)	7760	6360	2141	114
H(50)	9003	6727	2581	110
H(51A)	9358	6086	3787	79
H(51B)	9167	7184	3805	79