



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DERIVADOS DEL ÓXIDO DE FENILARSINA DE LOS  
CARBONILOS METÁLICOS  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  Y  $\text{W}(\text{CO})_6$**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUIMICO**

**PRESENTA**

**LUIS ISAAC ALLENDE ALARCÓN**



**AÑO 2017**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: FRANCISCO ROJO CALLEJAS**  
**VOCAL:**               **Profesor: JUVENTINO JOSÉ GARCÍA ALEJANDRE**  
**SECRETARIO:**       **Profesor: JUAN MANUEL FERNÁNDEZ GONZÁLEZ**  
**1er. SUPLENTE:**     **Profesor: PAULINO GUILLERMO ZERÓN ESPINOSA**  
**2° SUPLENTE:**       **Profesor: ELIZABETH REYES LÓPEZ**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. INSTITUTO DE QUÍMICA. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA. LABORATORIO 5.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. JUAN MANUEL FERNÁNDEZ GONZÁLEZ**

**SUSTENTANTE:**

---

**LUIS ISAAC ALLENDE ALARCÓN**

## Índice Índice

	Página
I. Índice	I
II. Abreviaturas	II
1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1. Química del Arsénico	2
2.2. Química del Óxido de fenilarsina (PAO)	5
2.3. Carbonilos Metálicos	6
2.3.1. Donador $\sigma$ / aceptor $\pi$	6
2.3.2. Infrarrojo	7
2.4. Reactividad del PAO frente a metales de transición	10
3. Objetivos	13
4. Material y equipo	14
5. Sección experimental	15
5.1. Síntesis de Derivados de los Carbonilos metálicos	15
5.2. Síntesis de Derivados del Óxido de fenilarsina	16
6. Resultados y análisis	18
6.1. Obtención de los derivados de los carbonilos metálicos	18
6.1.1. Obtención del compuesto <b>cis</b> -W(CO) <sub>4</sub> [NHC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ] <sub>2</sub>	18
6.1.2. Obtención del compuesto <b>cis</b> -Mo(CO) <sub>4</sub> [NHC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ] <sub>2</sub>	20
6.2. Obtención de los derivados del óxido de fenilarsina	22
6.2.1. Obtención del compuesto W(CO) <sub>4</sub> [PAO] <sub>n</sub>	22
6.2.2. Obtención del compuesto Mo(CO) <sub>4</sub> [PAO] <sub>n</sub>	27
7. Conclusiones	33
8. Referencias	34

## Abreviaturas

°C	Grados Celsius
$\Delta$	Calentamiento
$\nu$	Número de onda
$\pi^*$	Orbital pi de antienlace
ag	Aguda
an	Ancha
CaCl <sub>2</sub>	Cloruro de Calcio
cm <sup>-1</sup>	Centímetros a la menos uno
d	Débil
f	Fuerte
g	Gramo
IR	Infrarrojo
KBr	Bromuro de Potasio
m/V	Relación masa/volumen
mag	Muy aguda
mf	Muy fuerte
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m.p.	Punto de fusión
PAO	Óxido de fenilarsina (Phenylarsine oxide)
r	Regular
Rflx.	Reflujo

## 1. Introducción

El arsénico es un semimetal tóxico<sup>1,2</sup> que se encuentra en la naturaleza, comúnmente en suelos y sedimentos marinos, de formas orgánicas e inorgánicas.

El óxido de fenilarsina es un compuesto organoarsénico trivalente que ha sido utilizado como inhibidor enzimático, ya que forma muy fácilmente anillos estables con los grupos  $-SH$ ,  $-OH$  y  $-CO_2H$  de las proteínas.<sup>3</sup> También se utiliza como herramienta para la detección y bloqueo de procesos biológicos en bioquímica y medicina.<sup>4-7</sup>

Desde una perspectiva general, el óxido de fenilarsina  $(PhAsO)_n$  o PAO, donde  $n = 2-5$ , ha sido estudiado ampliamente para activar o desactivar diversos procesos biológicos, sin embargo, el estudio de la reactividad de este hacia elementos de transición ha sido casi nulo, por lo que resulta importante el realizar estudios dentro de esta área y así contribuir al desarrollo de la química del arsénico.

En el presente trabajo, se describen las reacciones de formación de los derivados del óxido de fenilarsina de los carbonilos metálicos de los elementos de transición W y Mo (tungsteno y molibdeno).

## 2. Antecedentes

### 2.1. Química del Arsénico

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74,92) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrósfera y en la biósfera, aproximadamente 0.0005% de la corteza terrestre. Una gran cantidad de As presente en el medio ambiente proviene de fuentes naturales, como la meteorización, actividad biológica y emisiones volcánicas, pero existe una importante contribución por parte de las actividades antropogénicas, principalmente procesos industriales como la minería y la fundición de metales.

El As puede cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, agua, suelo o por la acción de microorganismos. La exposición del hombre a este elemento constituye un problema de salud pública en muchas áreas de nuestro planeta.<sup>8</sup>

El As como elemento existe en cualquiera de las tres formas alotrópicas: amarillo, negro y gris, además de una forma semi-metálica estable color gris brillante, el cual se oxida rápidamente con el aire formando trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ).<sup>9</sup>

Las fuentes más comunes de As en la naturaleza son las rocas volcánicas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales e hidrotermales, así como en combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo. Se encuentra por lo general en la superficie de las rocas combinado con azufre o metales como manganeso, hierro, cobalto, níquel, plata o estaño.<sup>8</sup>

El principal mineral de As es la arsenopirita ( $\text{AsFeS}$ ), realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), claudetita ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), además de algunos arseniuros como:  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{CoAs}_2$ ,  $\text{NiAs}_2$ .

Por más de 2,400 años, el arsénico ha sido utilizado en la medicina tradicional china, en preparaciones de realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) y oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). En la antigua Grecia, así como en la civilización Romana, el arsénico fue utilizado en la medicina: Hipócrates y Aristóteles mencionan haberlo usado. Para el año 1700, el arsénico fue empleado como tratamiento para la malaria por Rosinus Lentilus.<sup>10</sup>

Paul Ehrlich sintetizó un compuesto organometálico de arsénico, que resultó ser activo contra la sífilis e infecciones bacterianas. Este compuesto, conocido como Salvarsán (Figura 1), fue utilizado como medicamento hasta finales de la Segunda Guerra Mundial, cuando fue reemplazado paulatinamente por otros antibióticos, principalmente la Penicilina.<sup>10</sup>

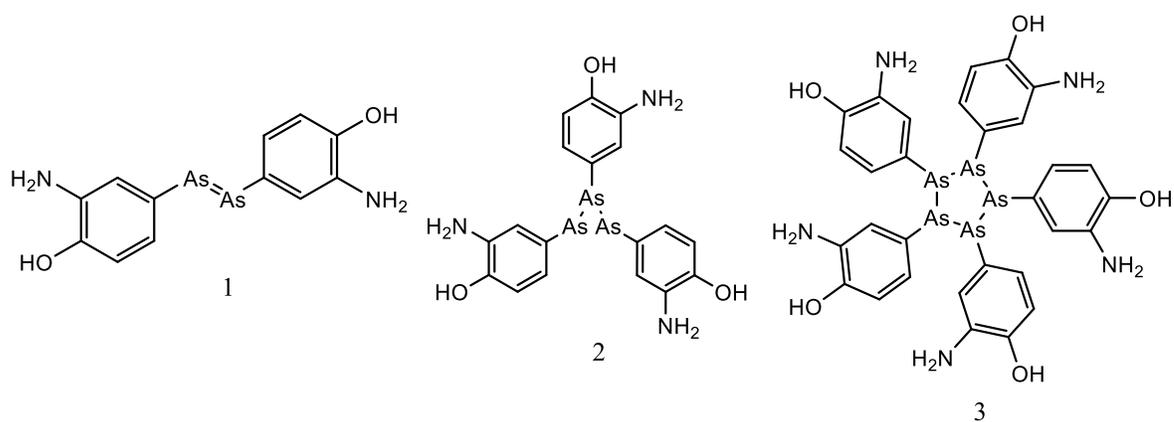


Figura 1. Estructura del Salvarsán propuesta por Ehrlich (1); actualmente la mezcla de 2 y 3 dan como resultado el Salvarsán

En Medicina, el arsénico ha sido administrado en una gran variedad de formulaciones: pastas usadas para el tratamiento de cáncer de piel,

inhalación de vapores, inyecciones intravenosas, soluciones orales (normalmente en forma de ácido arsenioso) e incluso enemas.<sup>11</sup>

Además de la medicina, el arsénico tiene numerosas aplicaciones en la industria y en la agricultura, por ejemplo en la producción del vidrio, pesticidas, como promotor del crecimiento en ganado porcino, para combatir enfermedades en aves o como conservador de maderas.<sup>12</sup>

El arsénico presenta varios estados de oxidación y una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Arsenato, arsenito, ácido monometilarsónico, ácido dimetilarsínico y óxido de trimetilarsina son algunas de las formas en que el arsénico se encuentra en el medio ambiente (Figura 2).<sup>12</sup>

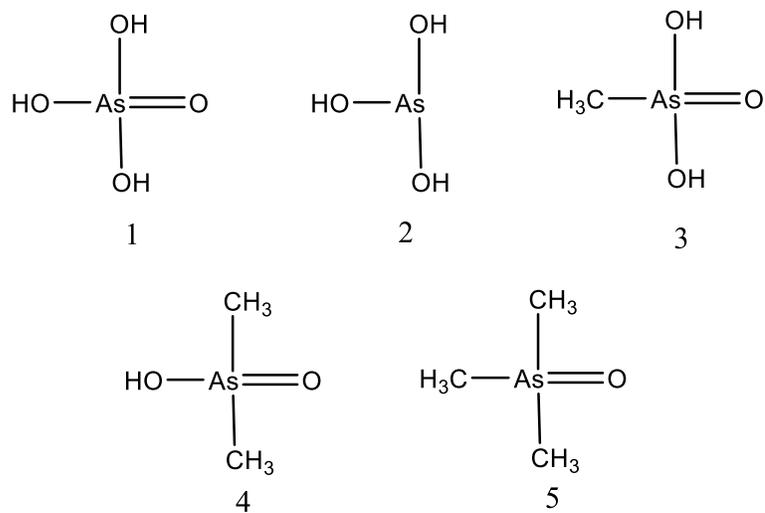


Figura 2. Estructuras de arsenato (1), arsenito (2), ácido monometilarsónico (3), ácido dimetilarsínico (4) y óxido de trimetilarsina (5)

## 2.2. Química del Óxido de fenilarsina

El óxido de fenilarsina, PAO por sus siglas en inglés, es un compuesto organoarsénico trivalente que se utiliza como inhibidor enzimático, ya que se une con facilidad a los grupos -SH, -OH y -CO<sub>2</sub>H de las proteínas para formar anillos estables<sup>3</sup> (Figura 3).

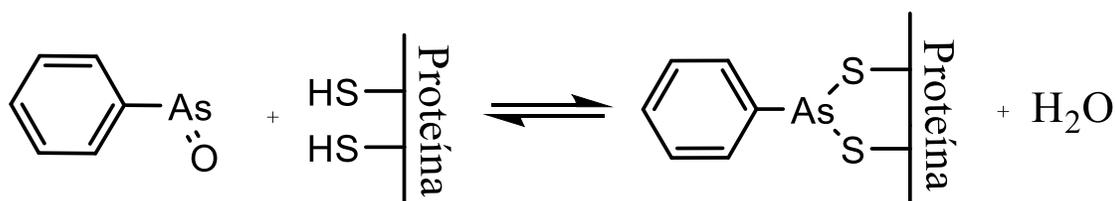


Figura 3. Formación de tioarsenitas cíclicas

Se ha descrito que el PAO en disolución se encuentra como una mezcla oligomérica de organilcicloarsoxanos (RAsO)<sub>n</sub>, *n* = 2-5, donde los ciclos de seis y ocho miembros son los más favorecidos energéticamente, prevaleciendo el ciclo de ocho miembros.<sup>13</sup>

Los organilcicloarsoxanos (RAsO)<sub>n</sub> en estado sólido cristalizan como tetrámeros y presentan una conformación silla-bote (Figura 4) cuando los sustituyentes R son Ph o CH<sub>3</sub>, mientras que cuando el sustituyente es mesitileno adopta la conformación corona (Figura 4).<sup>13</sup>

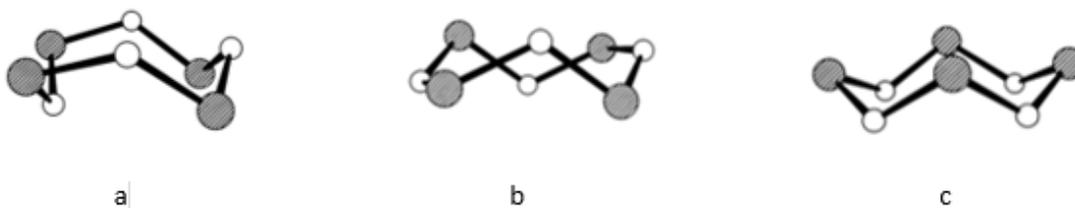


Figura 4. Conformaciones de los cicloarsoxanos (RAsO)<sub>4</sub> en estado sólido. Silla-Bote (a), Bote torcido (b) y Corona (c)

Este tipo de compuestos,  $(\text{RASO})_n$ , son ligandos macrocíclicos potenciales, ambidentados y multidentados. La presencia de átomos de arsénico y oxígeno alternados sugiere que podrían presentar diversos modos de coordinación.<sup>13</sup>

## 2.3 Carbonilos metálicos

El monóxido de carbono es el ligando más común en la química organometálica. Se presenta como único ligando formando carbonilos como  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  y  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , o más comúnmente en combinación con otros ligandos, tanto orgánicos como inorgánicos. El CO se puede unir a un solo metal o puede servir como puente entre dos o más metales.<sup>14</sup>

Prácticamente todos los carbonilos son tóxicos, generalmente esta dependerá de la volatilidad del carbonilo correspondiente.

### 2.3.1 Donador $\sigma$ / aceptor $\pi$

El monóxido de carbono es una base de Lewis débil hacia ácidos de Lewis. No forma complejos con trihaluros de boro, sin embargo, produce un aducto débil,  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{CO}$ , con borano (Figura 5).

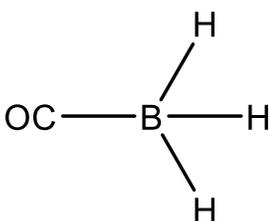


Figura 5. Aducto de monóxido de carbono con borano

Por otra parte, forma numerosos complejos con elementos de transición. La diferencia radica en que, en los compuestos con elementos de transición, no sólo se encuentra involucrado el orbital débilmente donante del CO, sino también los orbitales  $\pi^*$ . La explicación convencional es que se tiene un efecto sinérgico, ya que el ligante dona densidad electrónica **al metal vía  $\sigma$** , mientras que el metal le regresa densidad electrónica al ligante vía  $\pi$ .<sup>15</sup>

La energía del enlace sencillo M-C es relativamente pequeña, por lo que el enlace es débil. Este enlace se fortalece por la retrodonación que existe del metal al ligante.

Debido a que los electrones que dona el metal al CO se colocan en un orbital de antienlace, el orden del enlace C-O disminuye, es decir, que mientras se fortalece el enlace M-C, se debilita el enlace C-O.<sup>16</sup>

Dependiendo de la magnitud de la retrodonación se pueden tener varios casos hipotéticos (Figura 6):

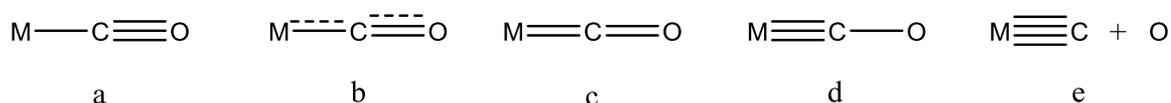


Figura 6. Casos de retrodonación

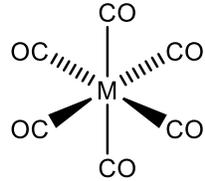
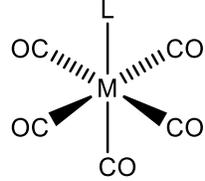
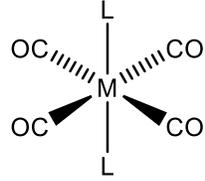
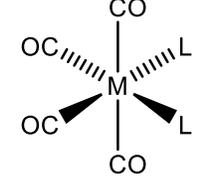
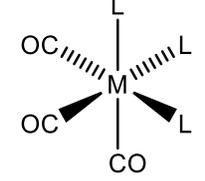
### 2.3.2 Infrarrojo

En la espectroscopía de Infrarrojo, la banda del CO libre aparece a  $2200 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que las señales del CO unido al metal aparecen entre  $2120$  y  $1850 \text{ cm}^{-1}$ , dependiendo del carácter del enlace C-O, por lo tanto, si tiene un mayor carácter de triple enlace se observará hacia  $2120 \text{ cm}^{-1}$ , y si tiene carácter de doble enlace se verá la señal hacia  $1850 \text{ cm}^{-1}$ .

Los carbonilos pueden coordinarse a uno o más centros metálicos. Estos modos de coordinación pueden distinguirse entre sí con relativa facilidad, ya que cuando forma un doble puente se observan bandas entre 1850 y 1750  $\text{cm}^{-1}$ ; mientras que las señales de un triple puente se pueden ver entre 1730 y 1620  $\text{cm}^{-1}$ .

El número de bandas que se observan en Infrarrojo está relacionado con la simetría de la molécula.<sup>16,17</sup>

Tabla 1. Simetría e Infrarrojo de carbonilos metálicos con diferente número de ligantes

Complejo	Estructura	Número y modos de las bandas activas en IR.	Grupo puntual
$\text{M}(\text{CO})_6$		1 $T_{1u}$	$O_h$
$\text{LM}(\text{CO})_5$		3 $2A_1 + E$	$C_{4v}$
<i>trans</i> - $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$		1 $E_u$	$D_{4h}$
<i>cis</i> - $\text{L}_2\text{M}(\text{CO})_4$		4 $2A_1 + B_1 + B_2$	$C_{2v}$
<i>fac</i> - $\text{L}_3\text{M}(\text{CO})_3$		2 $A_1 + E$	$C_{3v}$

$mer-L_3M(CO)_3$		3 $2A_1 + B_2$	$C_{2v}$
$M(CO)_5$		2 $A''_2 + E'$	$D_{3h}$
$LM(CO)_4$		3 $2A_1 + E$	$C_{3v}$
$LM(CO)_4$		4 $2A_1 + B_1 + B_2$	$C_{2v}$
$trans-L_2M(CO)_3$		1 $E'$	$D_{3h}$
$cis-L_2M(CO)_3$		3 $2A' + A''$	$C_5$
$M(CO)_4$		1 $T_2$	$T_d$
$LM(CO)_3$		2 $A_1 + E$	$C_{3v}$

$L_2M(CO)_2$		<p>2</p> <p><math>A_1 + B_1</math></p>	$C_{2v}$
--------------	--	--	----------

## 2.4 Reactividad del PAO frente a metales de transición

En 1999 I. M. Müller y sus colaboradores<sup>18</sup> llevaron a cabo la reacción de  $(PhAsO)_4$  con  $CuI$ ,  $Cr(CO)_6$  y  $Mo(CO)_6$ , observando que en el primer caso se da la formación de un polímero de coordinación de cadena infinita, mientras que con los carbonilos metálicos se obtienen compuestos dinucleares de cromo y molibdeno, en los cuales se percibe la expansión del ciclo de fenilcicloarsoxano  $(PhAsO)_4$  de ocho miembros a un ciclo de doce miembros, en el cual, los átomos de arsénico y oxígeno están alternados formando una estructura de éter corona. La coordinación de los átomos metálicos está dada por tres átomos de arsénico y tres carbonilos faciales (Figura 7).

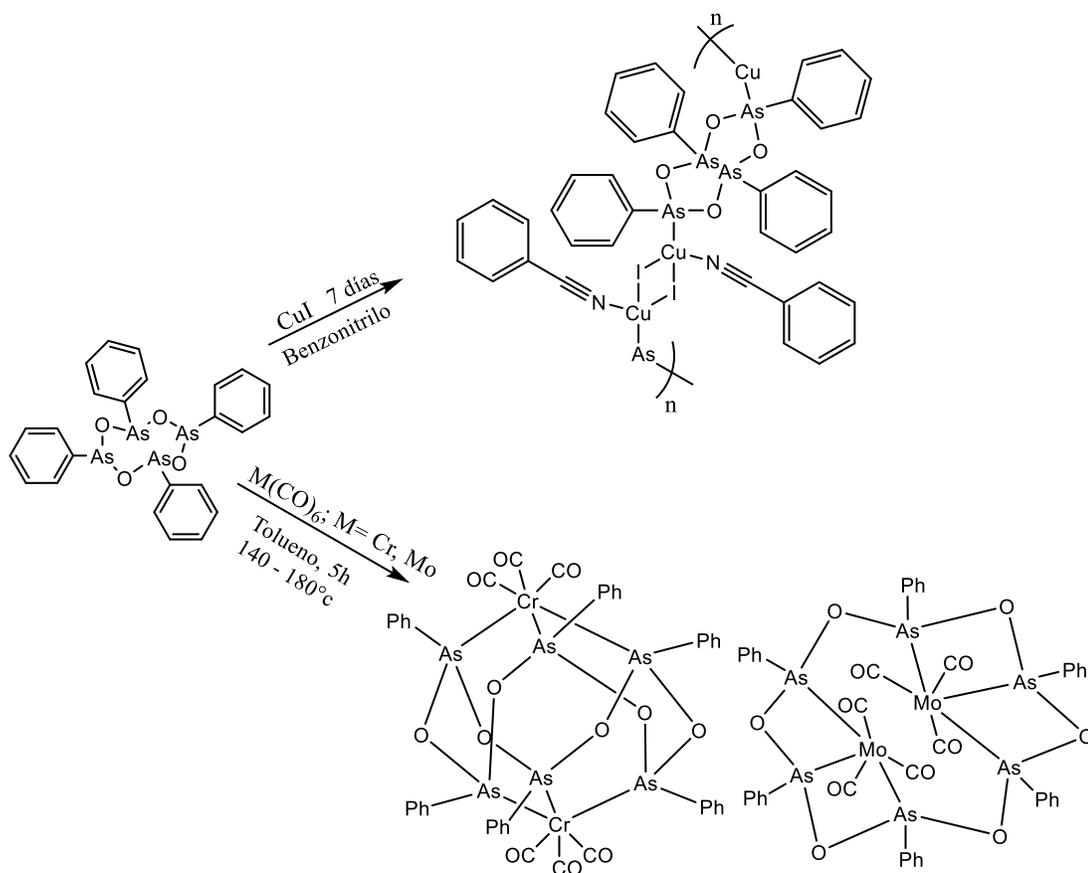


Figura 7. Síntesis de compuestos de metales de transición con óxido de fenilarsina

Para 2011<sup>19</sup>, se describe la reacción de  $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  con óxido de fenilarsina, en la que se obtiene sólo un producto  $[\text{Os}_3(\text{O})_9(\mu\text{-H})\{\mu\text{-PhAs}(\text{O})\text{OAsPh}\}]$ , el cual, por difracción de Rayos X, muestra que es una molécula policíclica que contiene un triángulo formado por átomos de Osmio y un puente de hidruro entre dos de ellos y un dímero de PAO actuando como ligante bidentado (Figura 8).

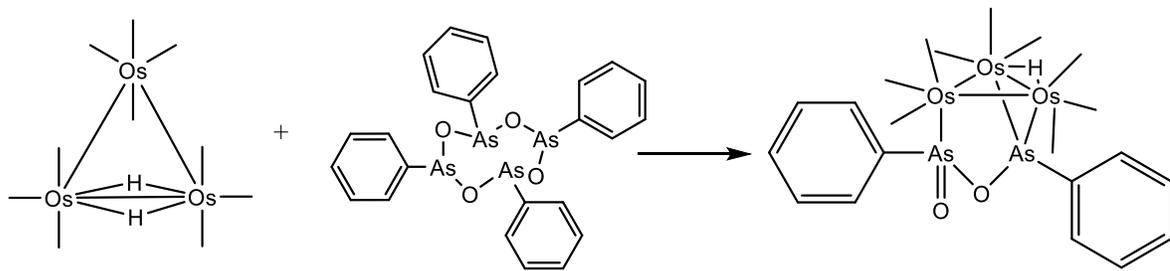


Figura 8. Síntesis de  $[\text{Os}_3(\text{O})_9(\mu\text{-H})\{\mu\text{-PhAs}(\text{O})\text{OAsPh}\}]$

### 3. Objetivos

- Preparar y caracterizar los derivados del óxido de fenilarsina, utilizando los carbonilos disustituidos de Tungsteno y Molibdeno (*cis*-W(CO)<sub>4</sub>(NHC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub> y *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>(NHC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>)
- Estimar la reactividad del óxido de fenilarsina, como ligante, hacia metales de transición y determinar el modo en que se coordina en estos compuestos.

## 4. Material y equipo

### Síntesis

Todas las reacciones de preparación de derivados de los carbonilos metálicos, así como de los derivados del óxido de fenilarsina, se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno.

Los reactivos Hexacarbonilo de Molibdeno, Óxido de fenilarsina, Piperidina, Heptano y Decahidronaftaleno fueron adquiridos en la casa Sigma-Aldrich; el Hexacarbonilo de Tungsteno se obtuvo de la casa Alfa Products; los reactivos utilizados fueron grado analítico.

### Mediciones

Los espectros de IR se determinaron en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 empleando la técnica de pastilla (KBr) y las absorciones están expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de masas se determinaron en un espectrómetro JEOL JMS-AX505 HA doble sector de geometría inversa usando la técnica de bombardeo de átomos acelerados ( $\text{FAB}^+$ ) donde los datos están expresados en unidades de masa-carga  $[m/z]^+$ .

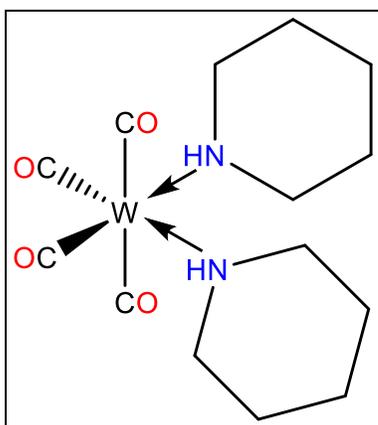
También se utilizó un espectrómetro de masas Bruker Esquire, usando la técnica ESI-Trampa de iones, donde los resultados están expresados en unidades de masa-carga  $[m/z]^+$ .

## 5. Sección experimental

### 5.1. Síntesis de Derivados de los Carbonilos Metálicos

La preparación de los compuestos derivados de los hexacarbonilos de Tungsteno y Molibdeno se llevó a cabo tomando como base el método descrito por Darensbourg<sup>20</sup>, realizando modificaciones en el tiempo de reacción.

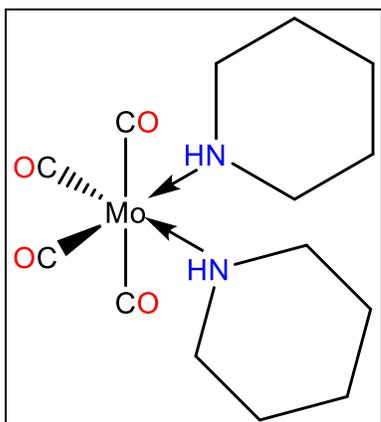
- ***cis*-W(CO)<sub>4</sub>[NHC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sub>2</sub>**



Se colocaron 1g de W(CO)<sub>6</sub> y 2.5 mL de Piperidina en un matraz bola, se adicionaron 12 mL de Decahidronaftaleno y se puso en reflujo bajo atmósfera inerte (N<sub>2</sub>), a una temperatura de 150°C aproximadamente. Se dejó la reacción por 22 horas, se retiró de la canastilla de calentamiento y se filtró, posteriormente se lavó con heptano y se secó a vacío.

Sólido amarillo brillante. **Rendimiento:** 87.33%. **m.p.:** Descompone por encima de 143 °C. **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3256(d)ag, 2939(d)ag, 2863(d)ag, 2004(d)ag, 1870(f)ag, 1825(f)ag, 1762(f)r, 1443(r)ag, 1406(r)ag, 1341(r)ag, 1316(r)ag, 1266(r)ag, 1182(r)ag, 1069(r)ag, 1031(r)ag, 992(r)ag, 934(r)ag, 874(r)ag, 852(r)r, 803(r)ag, 675(d)r, 640(r)ag, 599(r)mag, 573(r)ag, 494(d)ag, 471(r)ag, 454(d)r, 429(d)r, 362(mf)mag.

- **cis-Mo(CO)<sub>4</sub>[NHC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sub>2</sub>**



Se colocaron 1g de Mo(CO)<sub>6</sub> y 2.5 mL de Piperidina en un matraz bola, se adicionaron 12 mL de Heptano y se puso en reflujo bajo atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). Se dejó la reacción por 5 hr, se retiró de la canastilla de calentamiento y se filtró, posteriormente se lavó con heptano frío y se secó a vacío.

Sólido marrón. **Rendimiento:** 64.71%. **m.p.:** Descompone por encima de 143 °C. **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3266(d)ag, 2967(d)r, 2938(d)r, 2865(d)r, 2010(d)ag, 1884(f)ag, 1834(f)mag, 1768(f)r, 1444(r)ag, 1412(r)ag, 1341(r)ag, 1310(r)r, 1265(r)ag, 1181(d)ag, 1155(d)r, 1107(d)r, 1081(d)r, 1059(d)r, 1030(r)ag, 986(r)ag, 934(r)ag, 873(r)ag, 851(d)r, 805(r)ag, 656(r)ag, 611(r)mag, 579(r)ag, 559(r)mag, 469(r)ag.

## 5.2. Síntesis de Derivados del Óxido de fenilarsina

- **W(CO)<sub>4</sub>[PAO]<sub>n</sub>**

Para preparar este derivado se utiliza un equivalente del precursor (*cis*-W(CO)<sub>4</sub>[NHC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sub>2</sub>) [0.1007 g; 0.21 mmol], con dos equivalentes de óxido de fenilarsina [0.0727 g; 0.43 mmol]. Esta reacción se lleva a cabo en cloroformo, utilizando un baño de hielo seco con una disolución de CaCl<sub>2</sub> al 35% m/V, con esto se mantiene la temperatura alrededor de -30°C.<sup>21</sup> Se deja con agitación durante 5 horas. Se retira el matraz y se seca el disolvente a vacío, llevándolo a sequedad.

Sólido amarillo. **Rendimiento:** Sin determinar. **m.p.:** 142 – 144 °C. **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2947(r)r, 2842(r)r, 2803(r)r, 2736(r)r, 2631(r)r, 2524(r)ag,

2427(r)ag, 2030(r)ag, 1909(f)r, 1592(r)r, 1435(r)ag, 1390(r)r, 1310(r)r, 1252(r)r, 1215(d)r, 1161(d)r, 1082(r)ag, 1030(r)ag, 945(r)ag, 849(f)r, 737(mf)ag, 690(mf)ag, 592(r)ag, 554(r)ag, 505(r)ag, 468(r)ag, 437(r)ag, 346(f)r.

- **Mo(CO)<sub>4</sub>[PAO]<sub>n</sub>**

Para preparar este derivado se utiliza un equivalente del precursor (*cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>[NHC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sub>2</sub>)[0.1001 g; 0.21 mmol], con dos equivalentes de óxido de fenilarsina [0.0898 g; 0.53 mmol]. Esta reacción se lleva a cabo en cloroformo, utilizando un baño de hielo seco con una disolución de CaCl<sub>2</sub> al 35% m/V, con esto se mantiene la temperatura alrededor de -30°C<sup>21</sup>. Se deja con agitación durante 5 horas. Se retira el matraz y se seca el disolvente a vacío, llevándolo a sequedad.

Sólido café oscuro. **Rendimiento:** Sin determinar. **m.p.:** Descompone por encima de 141 °C. **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3050(r)r, 2948(r)r, 2844(r)r, 2734(r)r, 2523(r)r, 2422(r)r, 2029(r)ag, 1956(r)ag, 1916(r)ag, 1873(r)ag, 1594(r)r, 1434(r)ag, 1390(r)r, 1308(r)r, 1260(r)ag, 1178(d)r, 1160(d)r, 1082(r)ag, 1028(r)ag, 947(r)ag, 793(f)r, 739(f)ag, 691(f)ag, 667(f)ag, 608(r)ag, 575(r)ag, 548(r)ag, 498(r)ag, 465(r)ag, 436(r)ag.

## 6. Resultados y análisis

### 6.1. Obtención de los derivados de los carbonilos metálicos

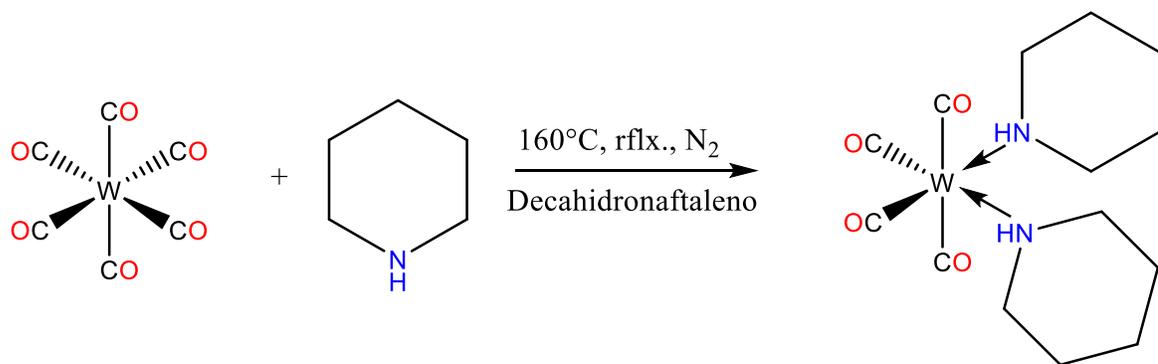
#### 6.1.1. Obtención del compuesto *cis*-W(CO)<sub>4</sub>[NHC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sub>2</sub>

La síntesis del derivado del carbonilo de tungsteno se realizó por medio de una reacción en la cual se sustituyen dos de los carbonilos por dos moléculas de piperidina.

Inicialmente se montó la reacción en las mismas condiciones, de temperatura (160°C) y tiempo de reacción (24 horas), descritas por Darensbourg<sup>20</sup>, sin embargo, se dio la formación de un precipitado negro además del precipitado amarillo correspondiente al compuesto. Por esta razón se decidió repetir la reacción, esta vez disminuyendo la temperatura a 155°C, tratando de evitar la formación del precipitado negro, sin embargo, el producto se nota de color café.

Se repitió el experimento, ahora dejando la temperatura en 160°C y disminuyendo el tiempo de reacción (22 horas), con lo que se logró obtener el sólido amarillo.

Esta se llevó a cabo haciendo reaccionar piperidina con Hexacarbonilo de tungsteno, utilizando decahidronaftaleno como disolvente, se mantiene en reflujo y a una temperatura de 160°C, bajo atmósfera de nitrógeno por 22 horas (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de  $\text{cis-W(CO)}_4[\text{NHC}_5\text{H}_{10}]_2$

Este compuesto se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo. En la Figura 9 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto *cis*-W(CO)<sub>4</sub>[NHC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sub>2</sub>, en él se observa una señal a 3256 cm<sup>-1</sup>, perteneciente a la vibración  $\nu(\text{N-H})$  de la piperidina. Además se pueden observar dos bandas a 2939 y 2863 cm<sup>-1</sup>, la cuales corresponden a las vibraciones  $\nu(\text{C-H})$  de los metilenos del ligante piperidina, tres señales a 1870, 1825 y 1762 cm<sup>-1</sup>, características del grupo carbonilo. También se puede ver una banda a 362 cm<sup>-1</sup>, la cual, debido a la región en que se encuentra, se propone para el enlace W-N.<sup>17</sup>

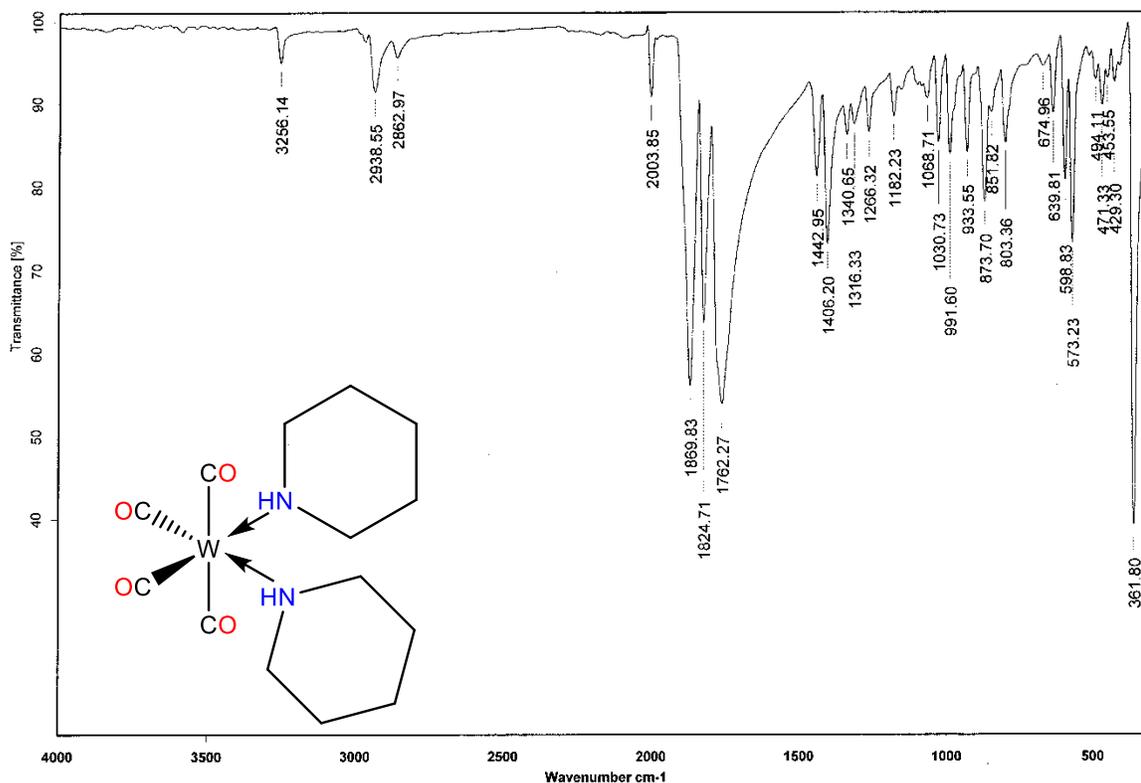


Figura 9. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $\text{cis-W(CO)}_4[\text{NHC}_5\text{H}_{10}]_2$

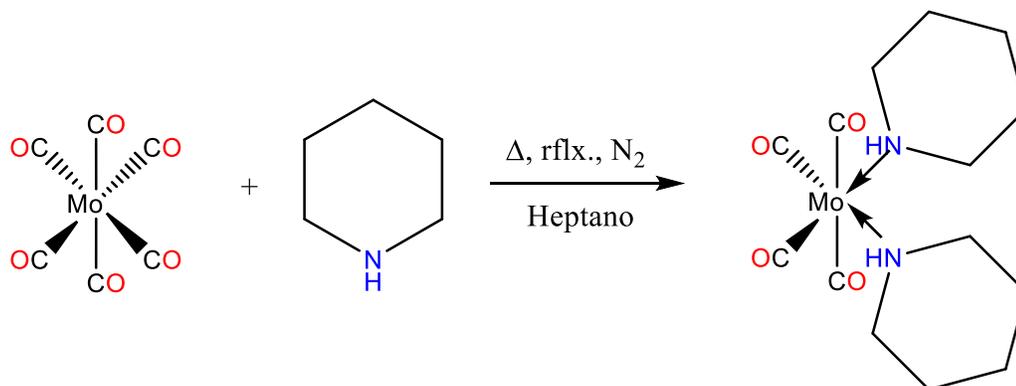
Debido a las tres señales que se observan para este compuesto en la zona de los carbonilos, podemos confirmar que el compuesto que se obtiene presenta una isomería *cis*.

### 6.1.2. Obtención del compuesto *cis*- $\text{Mo(CO)}_4[\text{NHC}_5\text{H}_{10}]_2$

La síntesis del derivado del carbonilo de molibdeno se realizó por medio de una reacción en la cual se sustituyen dos de los carbonilos por dos moléculas de piperidina.

Originalmente la reacción se llevaría a cabo siguiendo el método descrito por Darensbourg<sup>20</sup>, sin embargo, debido a lo que sucedió con el primer compuesto, se hizo un seguimiento cada 10 minutos hasta que se dejaron de observar cambios, esto haciendo cromatografía en placa fina. Esta

síntesis se llevó a cabo haciendo reaccionar piperidina con hexacarbonilo de molibdeno, utilizando heptano como disolvente, se mantiene en reflujo bajo atmósfera de nitrógeno, por 5 horas (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>[NHC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sub>2</sub>

Este compuesto se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo. En la Figura 10 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto *cis*-Mo(CO)<sub>4</sub>[NHC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sub>2</sub>, en este se puede ver una banda a 3266 cm<sup>-1</sup>, que pertenece a la vibración  $\nu$ (N-H) de la piperidina. Se encuentran dos señales a 2938 y 2865 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a las vibraciones  $\nu$ (C-H) de los metilenos del ligante piperidina, tres bandas a 1884, 1834 y 1768 cm<sup>-1</sup>, las cuales son características del grupo carbonilo.

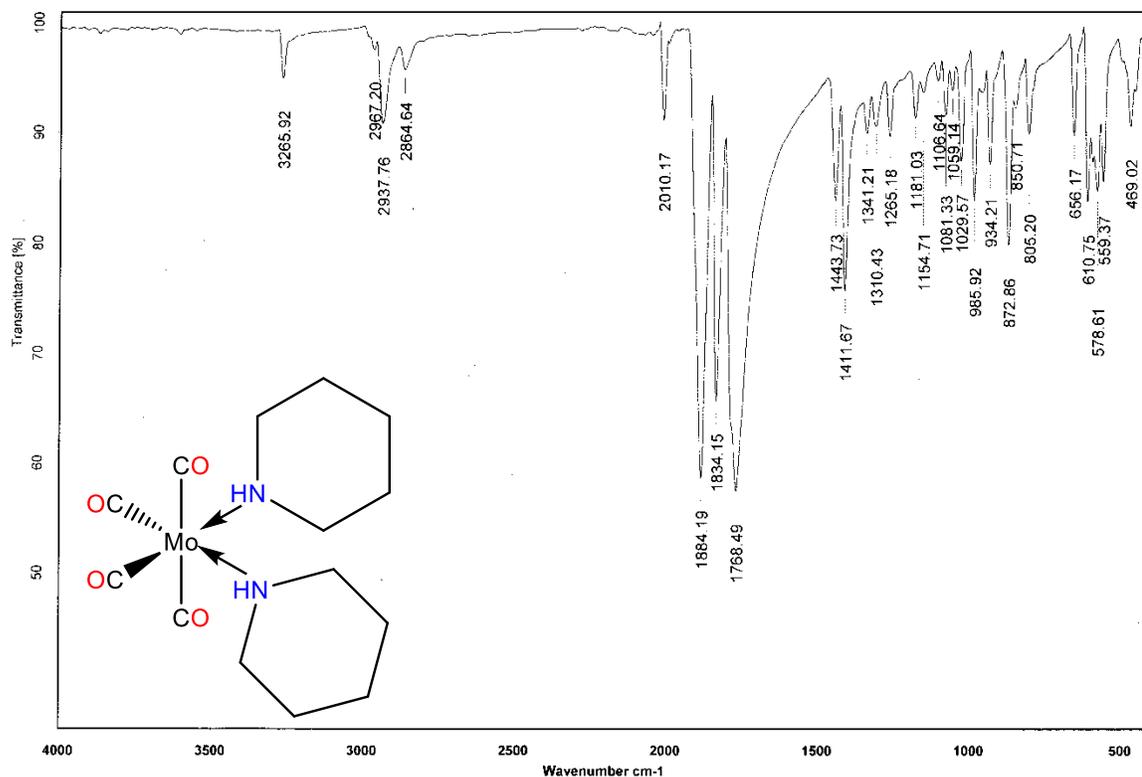


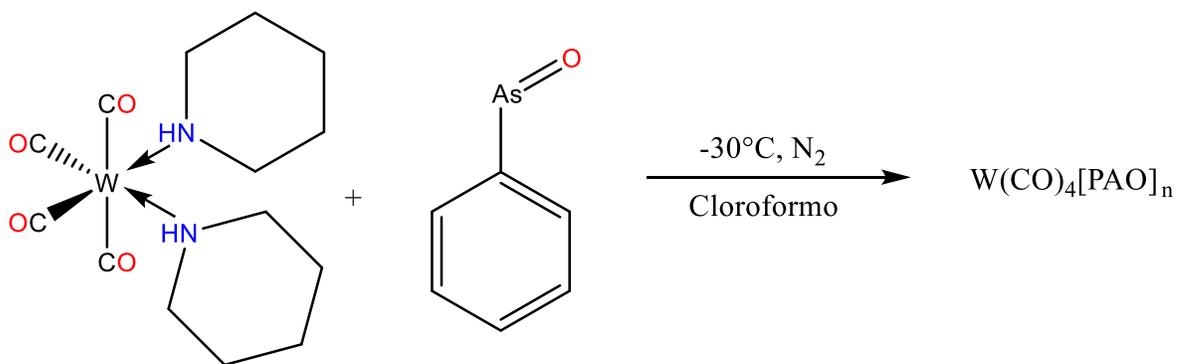
Figura 10. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $\text{cis-Mo(CO)}_4[\text{NHC}_5\text{H}_{10}]_2$

Tomando en cuenta las tres señales que se ven en la región del grupo carbonilo, se puede confirmar la isomería de la molécula como *cis*.

## 6.2. Obtención de los derivados del óxido de fenilarsina

### 6.2.1. Obtención del compuesto $\text{W(CO)}_4[\text{PAO}]_n$

La síntesis del derivado de óxido de fenilarsina con el carbonilo de tungsteno se llevó a cabo haciendo reaccionar el derivado disustituido del carbonilo con dos equivalentes de PAO, bajo atmósfera de nitrógeno y utilizando un baño de hielo seco con una disolución de  $\text{CaCl}_2$  al 35% m/V, con lo que se mantiene la temperatura a  $-30^\circ\text{C}$  aproximadamente (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de  $W(CO)_4[PAO]_n$

Este compuesto se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo. En la Figura 11 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto  $W(CO)_4[PAO]_n$ , en este espectro se observa una banda a  $1909\text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica del grupo carbonilo. También se pueden ver señales a 2947, 2842, 2803, 2736, 2631, 2524 y 2427, las cuales corresponden a las vibraciones  $\nu(C-H)$  de los anillos aromáticos. Encontramos una banda a  $737\text{ cm}^{-1}$  para la vibración asimétrica  $\nu(As-O)^{17}$ , además una señal a  $553\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración simétrica  $\nu(As-O)^{23}$ . La banda de la vibración  $\nu(As-C)$  se encuentra a  $690\text{ cm}^{-1}$ .<sup>24</sup>

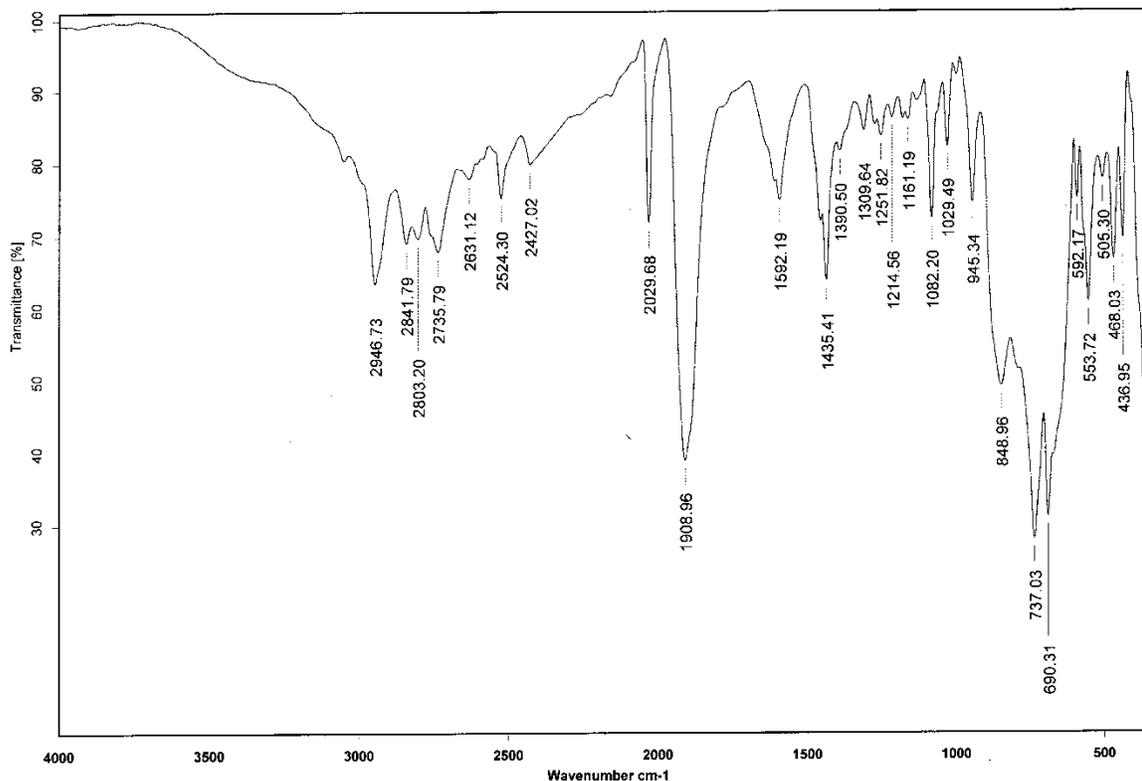


Figura 11. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $W(CO)_4[PAO]_n$

No podemos determinar por completo el modo en que el PAO se coordina al centro metálico, es decir, no podemos asegurar si la fenilarsina se está coordinando como monómero, dímero o tetrámero, ya que el óxido de fenilarsina en disolución puede formar macrociclos.

Por medio de espectrometría de masas se trató de determinar el número de moléculas de óxido de fenilarsina utilizando la masa molecular, sin embargo esto no fue posible debido a que no se obtuvo un espectro en el cual pudiéramos ver con claridad la masa del compuesto comparándola con las masas calculadas para compuestos con dos y cuatro moléculas de PAO, las cuales son 632 y 968 g/mol respectivamente (Figura 12). Tampoco aparecen señales para las masas del compuesto con número impar de moléculas de PAO, 464 y 800 g/mol para 1 y 3 moléculas de PAO.

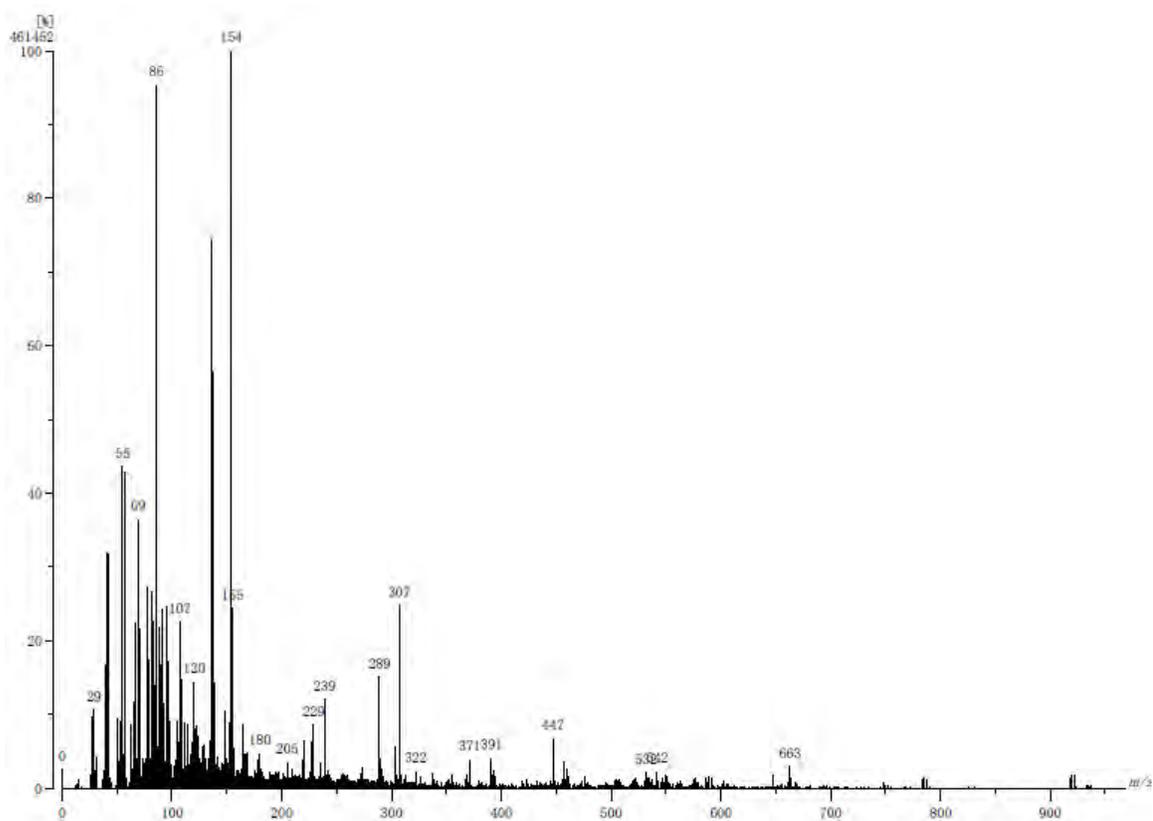


Figura 12. Espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto W(CO)<sub>4</sub>[PAO]<sub>n</sub>

Se repitió el análisis de espectrometría de masas utilizando otro método de ionización (ESI), sin embargo, debido a que el compuesto sólo es soluble en cloroformo y diclorometano, la ionización no fue buena, por lo tanto no se pudo obtener el ion molecular. Se calculó para diferentes números de moléculas, tanto de PAO como de CO, y sólo se alcanza a observar una señal a 351, correspondiente a una molécula de óxido de fenilarsina enlazada al tungsteno, sin carbonilos presentes (Figura 13).

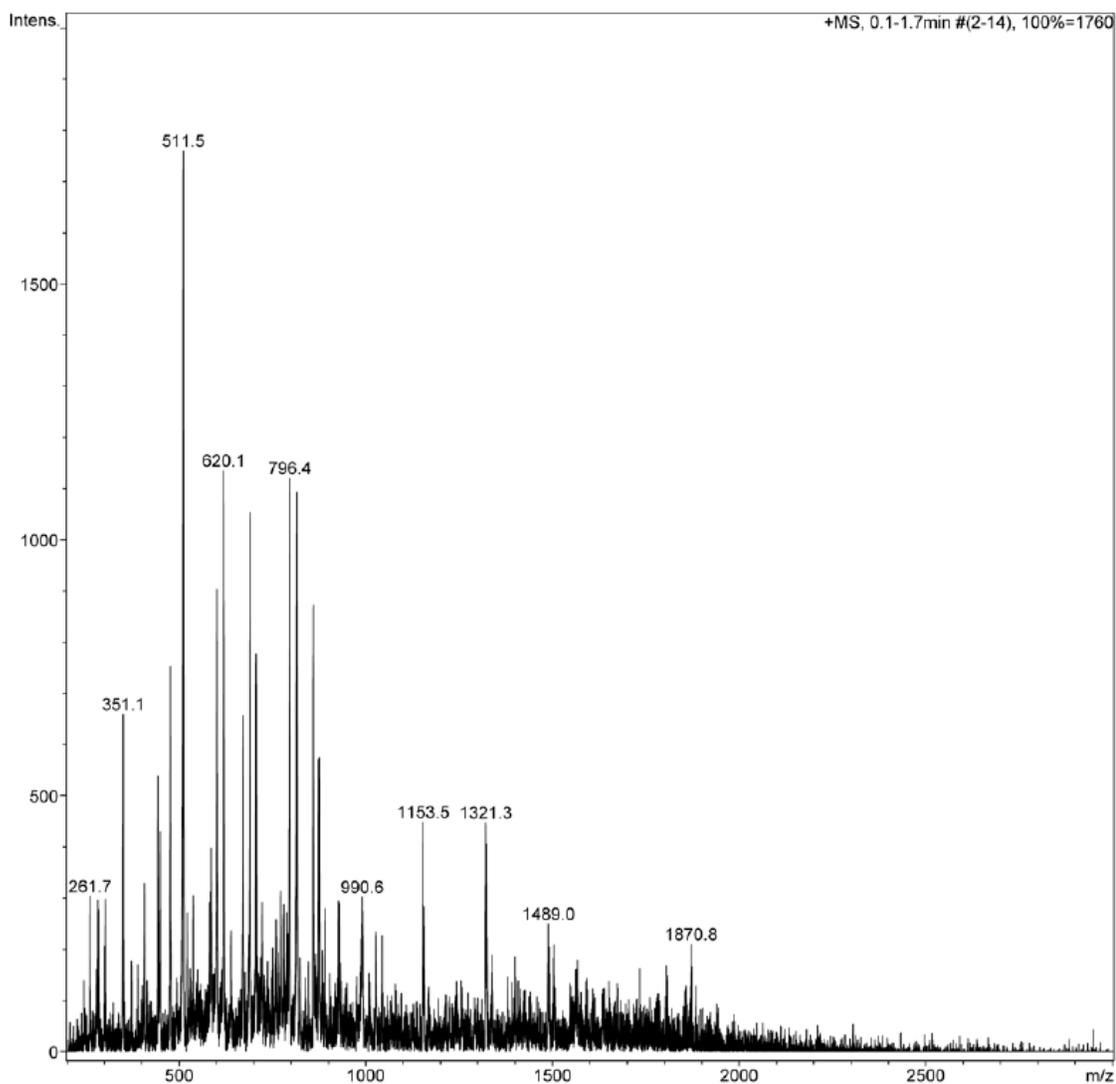


Figura 13. Espectro de masas (ESI) del compuesto  $W(CO)_4[PAO]_n$

También se intentó crecer un cristal para determinar la estructura del compuesto por medio de difracción de Rayos X, pero no se tuvo éxito al hacerlo.

A pesar de que no podemos caracterizar totalmente el compuesto obtenido, si podemos saber la isomería de la molécula, para este compuesto se propone una geometría octaédrica, en la que dos posiciones se encuentran sustituidas por óxido de fenilarsina, y debido a que en la

región de los carbonilos en el IR se observa únicamente una señal, una configuración de isómero *trans* (Figura 14).

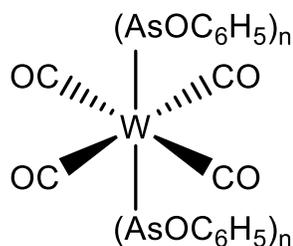
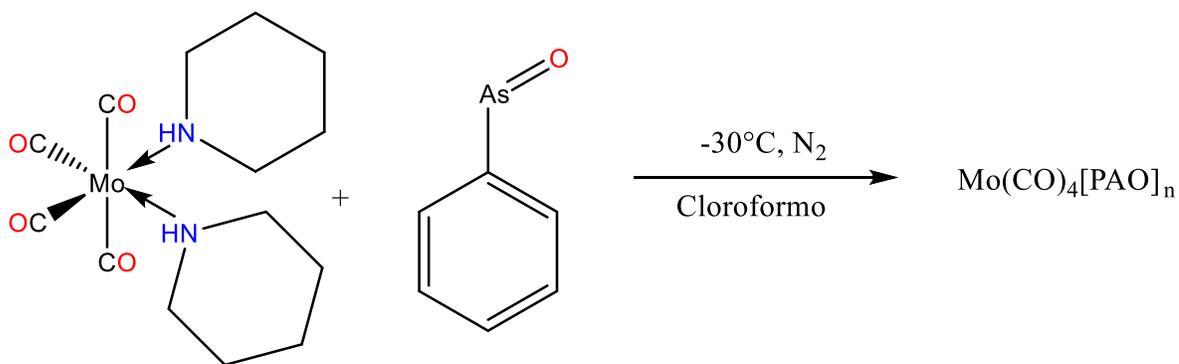


Figura 14. Geometría e isomería propuesta para el compuesto  $W(CO)_4[PAO]_n$

Se trató de obtener el isómero *cis* de este derivado del PAO, modificando la temperatura de la reacción, haciéndola a temperatura ambiente y con calentamiento suave, obteniendo el mismo resultado comparando los espectros de IR sugiriendo que la reacción pasa directamente al isómero termodinámicamente más estable. También se intentó cambiando el disolvente de la reacción, usando benceno y diclorometano, sin embargo el resultado fue el mismo.

### 6.2.2. Obtención del compuesto $Mo(CO)_4[PAO]_n$

La síntesis del derivado de óxido de fenilarsina con el carbonilo de molibdeno se llevó a cabo haciendo reaccionar el derivado disustituido de este carbonilo con dos equivalentes de PAO, bajo atmósfera de nitrógeno y utilizando un baño de hielo seco con una disolución de  $CaCl_2$  al 35% m/V, con lo que se mantiene la temperatura a  $-30^\circ C$  aproximadamente (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de  $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{PAO}]_n$

Este compuesto se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo. En la Figura 15 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto  $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{PAO}]_n$ , en este espectro se pueden observar tres bandas a  $1956$ ,  $1916$  y  $1873\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son características del grupo carbonilo. Se encuentran bandas a  $3050$ ,  $2948$ ,  $2844$ ,  $2739$ ,  $2523$  y  $2422\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C-H})$  de los anillos aromáticos, una banda a  $793\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a la vibración asimétrica  $\nu(\text{As-O})^{22}$ , una más a  $548\text{ cm}^{-1}$ , para la vibración simétrica  $\nu(\text{As-O})^{23}$  y por último una banda a  $691\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración  $\nu(\text{As-C})^{24}$ .

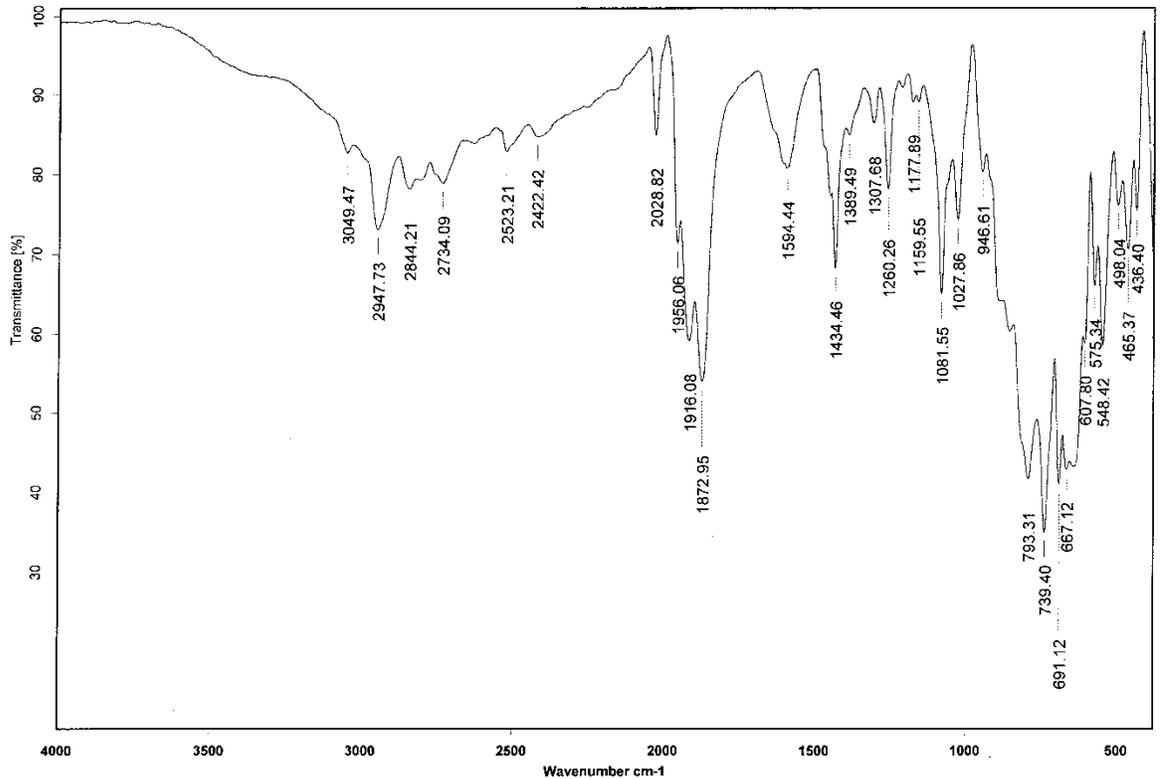


Figura 15. Espectro de Infrarrojo del compuesto  $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{PAO}]_n$

Con la información obtenida del IR es difícil caracterizar una molécula por completo, ya que, en este caso, no podemos determinar el modo en que se coordina el óxido de fenilarsina con el centro metálico.

Se trató de determinar el número de moléculas de óxido de fenilarsina dentro de la molécula utilizando espectrometría de masas por medio de la masa molecular. Esto no fue posible debido a que en el espectro no se encuentran picos cercanos a las masas calculadas para los compuestos con dos y cuatro moléculas de PAO, 544 y 880 g/mol respectivamente (Figura 16). Cabe resaltar que tampoco aparecen picos para las masas de los compuestos con número impar de moléculas de PAO, 376 y 712 g/mol para 1 y 3 moléculas de PAO.

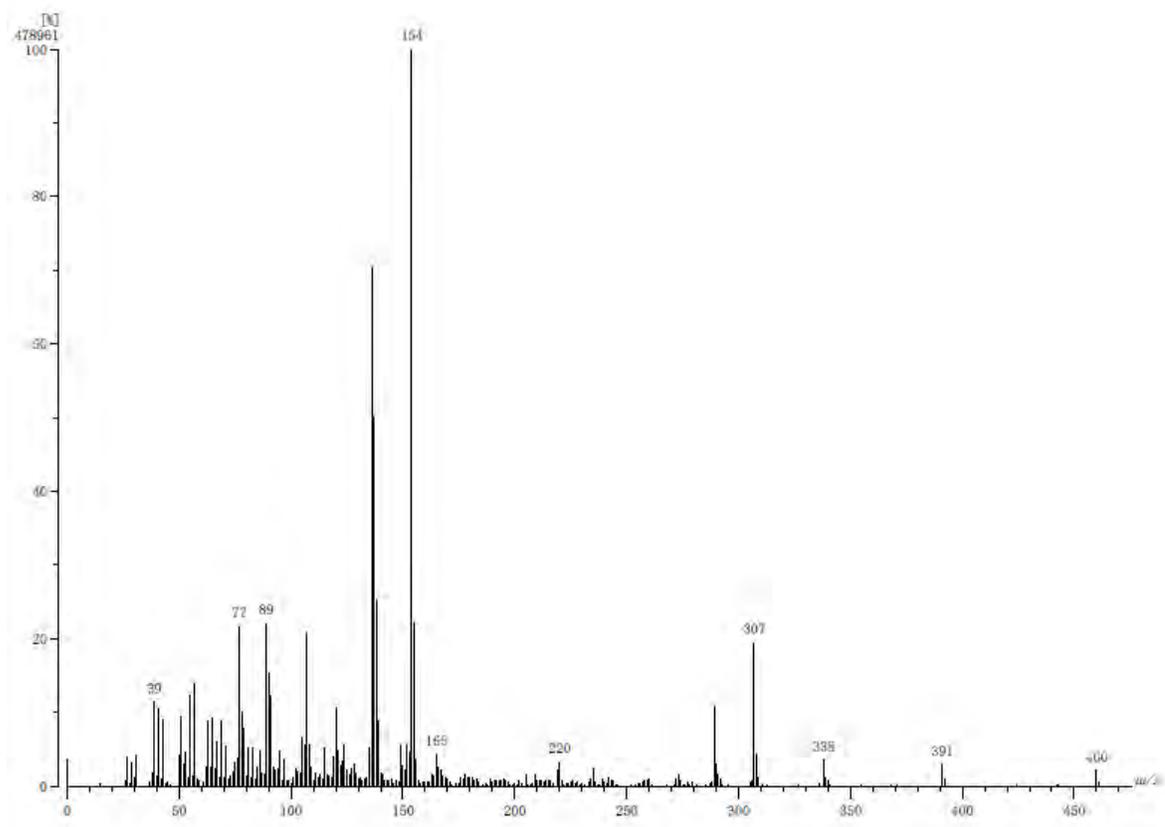


Figura 16. Espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del compuesto Mo(CO)<sub>4</sub>[PAO]<sub>n</sub>

Se realizó un análisis de espectrometría de masas, utilizando la técnica de ionización ESI. Debido a que el compuesto sólo es soluble en diclorometano y cloroformo, no se obtuvo una buena ionización, lo que derivó en que no se pudo determinar el ion molecular de nuestro compuesto. Se calcularon las masas para distintos números de moléculas de PAO y de CO, aunque ninguna coincidió con las señales que se pueden ver, hay dos señales muy cercanas a las calculadas para fragmentos que contienen únicamente PAO y Molibdeno. Las calculadas fueron 264 (Mo[PAO]) y 600 (Mo[PAO]<sub>3</sub>), que se acercan a 262 y 601, observadas en el espectro de masas (Figura 17).

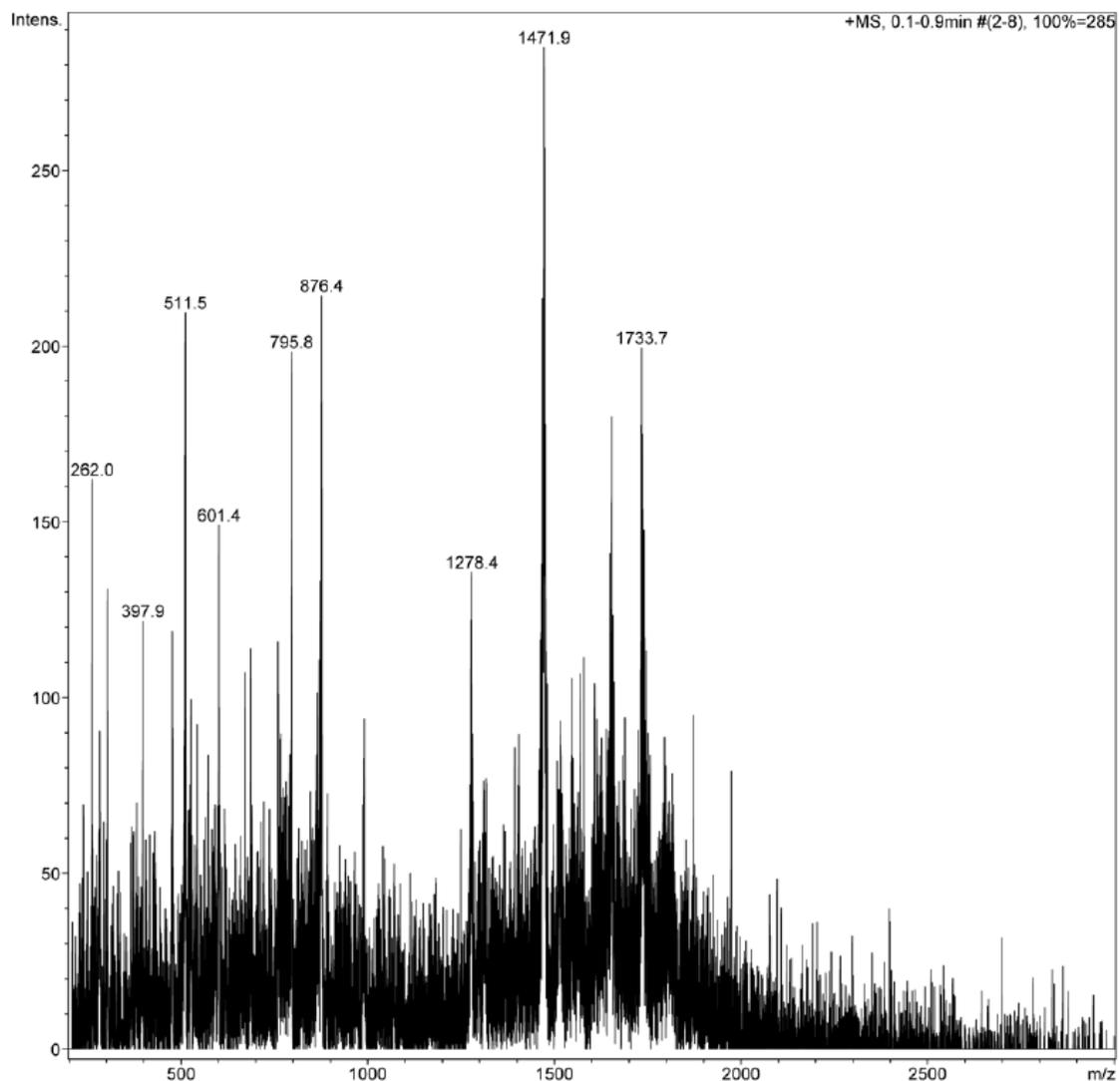


Figura 17. Espectro de masas (ESI) del compuesto Mo(CO)<sub>4</sub>[PAO]<sub>n</sub>

Se intentó crecer un cristal de este compuesto para determinar su estructura a través de difracción de Rayos X, pero no se logró.

Sin embargo, es posible hacerse una idea de la estructura. Para este caso, se propone una geometría octaédrica, con dos posiciones sustituidas por el óxido de fenilarsina y, ya que presenta tres señales en la región de los carbonilos, una configuración de isómero *cis* (Figura 18).

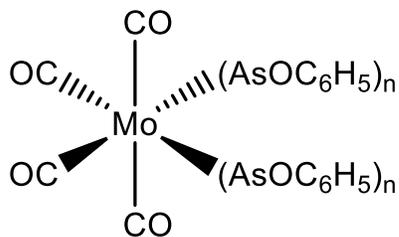


Figura 18. Geometría e isomería propuesta para el compuesto  $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{PAO}]_n$

De este compuesto se trató de obtener el isómero *trans*, aumentando la temperatura de reacción, pero se obtuvo una plasta que no fue posible analizar.

## 7. Conclusiones

Se sintetizaron los compuestos  $W(CO)_4[PAO]_n$  y  $Mo(CO)_4[PAO]_n$ , a partir de los derivados carbonílicos correspondientes. No se pudieron caracterizar totalmente, sin embargo, con base en las bandas observadas en la región de los carbonilos en la espectroscopía de infrarrojo, se pudo establecer la isomería de los compuestos como *trans* y *cis* respectivamente.

No se pudo determinar el número de moléculas de óxido de fenilarsina contenidos en cada uno de los compuestos, debido a que al realizar análisis por espectrometría de masas, no fue posible obtener la masa de ninguno de los compuestos, por lo tanto no se consigue definir si el PAO reacciona como monómero, dímero, tetrámero o como otro oligómero.

Se sugiere seguir intentando crecer un monocristal de ambos compuestos para así determinar la estructura completa en el estado sólido de estos derivados del PAO.

## 8. Referencias

1. Saha, J. C., Dikshit, A. K., Bandyopadhyay, M. & Saha, K. C. A review of arsenic poisoning and its effects on human health. *Crit Rev Env. Sci Technol* **29**, 281–313 (1999).
2. Roy, P. & Saha, A. Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen. *Curr. Sci.* **82**, 38–45 (2002).
3. Li, J. & Pickart, C. M. Binding of phenylarsenoxide to Arg-tRNA protein transferase is independent of vicinal thiols. *Biochemistry* **34**, 15829–15837 (1995).
4. Kutsumi, H., Kawai, K., Johnston Jr., R. B. & Rokutan, K. Evidence for participation of vicinal dithiols in the activation sequence of the respiratory burst of human neutrophils. *Blood* **85**, 2559–2569 (1995).
5. Frost, S. C., Lane, M. D. & Gibbs, E. M. Effect of phenylarsine oxide on fluid phase endocytosis: Further evidence for activation of the glucose transporter. *J. Cell. Physiol.* **141**, 467–474 (1989).
6. Planat, V., Tronchere, H., Record, M., Ribbes, G. & Chap, H. Involvement of vicinal dithiols in differential regulation of fMLP and phorbol ester-activated phospholipase D in stimulated human neutrophils. *Biochem.Biophys.Res.Commun.* **218**, 847–853 (1996).
7. Bennett, T. A., Edwards, B. S., Sklar, L. A. & Rogelj, S. Sulfhydryl Regulation of L-Selectin Shedding: Phenylarsine Oxide Promotes Activation-Independent L-Selectin Shedding from Leukocytes 1. *J.*

- Immunol.* (2000). doi: 10.4049/jimmunol.164.8.4120
8. Acarapi, J. *et al.* *Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana.* (2008).
  9. Ralph, S. J. Arsenic-based antineoplastic drugs and their mechanisms of action. *Met. Based. Drugs* **2008**, (2008).
  10. Gibaud, S. & Jaouen, G. Arsenic-Based Drugs: From Fowler's Solution to Modern Anticancer Chemotherapy. *Top Organomet Chem* **32**, 21–56 (2010).
  11. Evens, A. M., Tallman, M. S. & Gartenhaus, R. B. The potential of arsenic trioxide in the treatment of malignant disease: Past, present, and future. *Leuk. Res.* **28**, 891–900 (2004).
  12. Leermakers, M. *et al.* Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **25**, 1–10 (2006).
  13. Sheldrick, W. S. & Müller, I. M. Alkylcycloarsoxanes and alkylcycloarsathianes—ambidentate macrocyclic ligands of variable metal-mediated ring size. *Coord. Chem. Rev.* **182**, 125–173 (1999).
  14. Miessler, G. L. & Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry.* (Prentice Hall, 2003).
  15. Powell, P. *Principles of Organometallic Chemistry.* (Chapman & Hall, 1988).
  16. López Suero, C., Morales Morales, D. & García Alejandre, J. *Introducción Química Organometálica.* (Facultad de Química, UNAM, 2006).
  17. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and*

*Coordination Compounds*. (John Wiley & Sons, 1986).

18. Mu, I. M., Jo, È., Mu, È., Tetrameric, A. & Aso, C. H. Struktur und Koordinationsverhalten des sterisch anspruchsvollen Phenylcycloarsoxans Structure and Coordination Chemistry of Sterically Demanding Phenylcycloarsoxane. *Z. anorg. allg. Chem.* 336–340 (1999).
19. González-Hernández, A., Hernández-Ortega, S., Gómez, E. & Fernández-G, J. M. The structure of a triosmium carbonyl cluster-phenylarsine oxide derivative. *J. Organomet. Chem.* **696**, 3436–3439 (2011).
20. Darensbourg, J. D. & Kump, R. L. A Convenient Synthesis of cis-Mo(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> Derivatives (L = Group 5A Ligand) and a Qualitative Study of Their Thermal Reactivity toward Ligand Dissociation. *Inorg. Chem.* **17**, 2680–2682 (1978).
21. Bryan, W. P. & Byrne, R. H. A calcium chloride solution, dry-ice, low temperature bath. *J. Chem. Educ.* **47**, 361 (1970).
22. Müller, I. M. & Sheldrick, W. S. Metal-Mediated Conversion of Methylcycloarsoxane (CH<sub>3</sub>AsO)<sub>n</sub> to Macrocyclic Octa- and Decanuclear Ligands – Trigonal Bipyramidal Coordination of Trivalent Arsenic. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999–2003 (1999).
23. Silaghi-Dumitrscu, L. *et al.* Oxidation of (AsPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>E (E=O or S); supramolecular hydrogen-bonded self-assembly of an unusual tetranuclear adduct and crystal structure of [AsPh<sub>2</sub>(O)OH.AsPh<sub>2</sub>(S)OH]<sub>2</sub>. *J. Organomet. Chem.* **517**, 101–106 (1996).
24. Ellermann, J., Veit, A., Lindner, E. & Hoehne, S. Chemie polyfunktioneller liganden: LXXIII. Synthese, struktur und

reaktionsverhalten von cryptanden (bzw. spheranden) mit den heteroelementen arsen, sauerstoff, schwefel und stickstoff. *J. Organomet. Chem.* **252**, 153–174 (1983).