



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“NUEVAS ESTIBINAS TERCIARIAS CONTENIENDO
HETEROCICLOS AROMATICOS: ESTRUCTURA Y
REACTIVIDAD”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

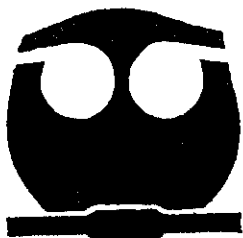
P R E S E N T A :

JAVIER VELA BECERRA

ASESOR: DR. PANKAJ SHARMA

SUPERVISOR TECNICO: DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ

2905/01



MEXICO, D. F.

2001



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.

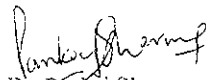
Jurado Asignado:

Presidente	Dr. Armando Cabrera Ortiz
Vocal	Dr. Cecilio Álvarez Toledano
Secretario	Dr. Pankaj Sharma
1er. Suplente	Dra. Martha Elena Sosa Torres
2o. Suplente	Dr. Jose Manuel Méndez Stivalet

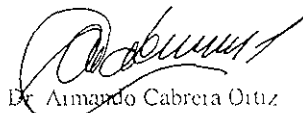
Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Química, UNAM

Nombre completo y firma del asesor del tema.


Dr. Pankaj Sharma

Nombre completo y firma del supervisor técnico:


Dr. Armando Cabrera Ortiz

Nombre completo y firma del sustentante:


Javier Vela Becerra

Dedicatoria

Quiero dedicar esta tesis en especial a mi abuela Doña Maria de la Luz Esperanza Zamudio de Becerra (1909-2000), quien me crió, me enseñó a leer y me apoyó siempre
Ojalá estuvieses aquí abue, gracias eternamente

A mis padres Ing. Francisco Vela Campomanes y Sra. María del Carmen Becerra de Vela por su ayuda incondicional y su amor sin límites

¡Si se puede!

A mi tío Lic. Enrique Becerra Zamudio, a mi hermano L A E Bernardo Vela Becerra, al Sr. Lic. César Guillermo Alejandro Torres y Sra. María Aurelia Becerra de Torres por contribuir moral y económicamente con mi formación profesional

A mis tíos Rosa Luz, Carlos, Ema y a mis primos Gabriela, Carlos ("que bueno que vinieron"), Enrique, Adriana, Alejandra, César y sus familias

A mis amigos Valente Gomez, Elmar Schobel, Tomas Rocha, Elisa Comiso, Dante Castillo, Marta Quirós, Laura Rangel, Joaquín Mendez, Francesca Naldo, Mario Delgado, Matthieu Windels y Jesús Morales por llenar mi vida de anécdotas merebles y momentos inolvidables

Los quiero un buen, nunca los he de olvidar
Dante sin tu ayuda esta tesis no existia, un millón de gracias

A todas aquellas personas que me han ayudado antes y durante la carrera, en especial al Ing. Jesus Morales, a la Bióloga María Ines Frias, a Romelia Salomon y al profesor Octavio Reyes

A los profesionales a quienes debo mi formación química - experimental

M en C María del Consuelo Sandoval de la Facultad de Química de la UNAM

Dr José Manzanilla de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán

Dr. Alberto Rojas Hernández de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

“Ya póngase a trabajar Doc”

Dr Pankaj Sharma from the Institute of Chemistry, UNAM

I wish I knew how to write these lines in Hindi;
thank you for directing my thesis, for sharing
your knowledge with me, for your patience and
for your support with my crazy trip to Finland.

Lic Phil Leena Káisaio from the University of Helsinki /Helsingin Yliopisto

Kutos Leena

A los profcsores

Ing Manuel Vazquez Islas, Q Mercedes Llano Lomas, Dr Germund Hoger, Dra Josefina de Gyves, Ing. Ramiro Domínguez Danache, M en C Francisco Rojo Calleja, Dra María de Lourdes Chávez García, M en C Jose Manuel Mendez Stivalet, Dr Miguel Costas Basin, Dra. Luz Elena Vera Avila, Dra Sara Meza Galindo, Dra Elvira Santos Santos, Dra María Antonia Dosal y Dr Helio Flores de la Facultad de Química de la UNAM

Dr Peter C Ford and Dr Guillermo C Bazan from the Department of Chemistry and Biochemistry, University of California – Santa Barbara

Dr Paavo Hyyninen and Dr Tapio Hase from the Chemistry Department, University of Helsinki.

Mi agradecimiento sincero a los miembros del jurado, Dr Ceelio Alvarez Tolcano, Dr Amundo Cabreta Ortiz y Dr Pankaj Sharma por su objetividad y escueto en la corrección de este trabajo de tesis.

ÍNDICE

<i>Sección</i>	<i>Página</i>
Jurado	
Dedicatoria	
RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN	2
II. ANTECEDENTES	5
II.1 Generalidades sobre los compuestos organoantimónicos	6
II.2 Química de coordinación de ligantes estibínicos	11
II.3 Química de coordinación de estibinas y fosfinas con sustituyentes heterocíclicos aromáticos	15
III PARTE EXPERIMENTAL	17
III.1 Técnicas preparativas.	17
III.2 Reactivos utilizados	19
III.3 Preparación de tris(2-heteroaril) estibinas.	20
a) Tris(2-tienil)estibina.	20
b) Tris(2-furil)estibina y tris(1-metil-2-pirrolil)estibina	21
III.4 Oxidación con bromo	22
III.5 Formación de complejos con nitrato de plata(I)	22
III.6 Caracterización	23
IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
IV.1 Análisis elemental	28
IV.2 Espectroscopia en el IR-lejano	29

IV.3 Espectrometría de masas.	30
IV 4 Espectroscopía de UV.	33
IV 5 Resonancia Magnética Nuclear	35
IV.6 Conductividad de complejos de plata en solución	42
IV 7 Análisis estructural: Difracción de rayos-X de monocristal.	43
I <i>Tris(2-tienil)antimonio(III), (2-C₄H₃S)₃Sb</i>	44
IV <i>Dibromuro de tris(2-tienil)antimonio(V), (2-C₄H₃S)₃SbBr₂</i>	44
VI <i>Nitrato de bis[tris(2-tienil)estibina]plata(I),</i> <i>{Ag[(2-C₄H₃S)₃Sb]₂}NO₃</i>	45
V. CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS	47
VI REFERENCIAS	49
APÉNDICE	
Espectros representativos	A1
Estructuras de rayos-X	A2

RESUMEN

En este trabajo se presentan nuevas estibinas terciarias conteniendo heterociclos aromáticos con fórmula general: $(2-C_4H_3X)_3Sb$, donde $X = S, O, NMe$. Estos compuestos fueron bromados para dar el dibromuro correspondiente y usados como ligantes con $Ag(I)$ en relación 2.1. Todos estos compuestos se caracterizaron por métodos fisicoquímicos convencionales como análisis elemental, IR, espectrometría de masas, UV, RMN 1H , ^{13}C , COSY, HETCOR. Las estructuras moleculares al estado sólido de $(2-C_4H_3S)_3Sb$ **I**, $(2-C_4H_3S)_3SbBr_2$ **IV**, y $\{Ag[(2-C_4H_3S)_3Sb]_2\}NO_3$ **VI** fueron determinadas por difracción de rayos-X de monocristal. La estructura de **I** es piramidal y la de **IV** es bipiramidal trigonal con los dos átomos de bromo en las posiciones axiales y con distancias de enlace $Sb-Br$ ligeramente diferentes. El complejo de plata **VI**, tiene una estructura polimérica en donde NO_3^- funciona como ligante puente. Aunque el ligante tris(2-tienil)estibina es de naturaleza tripodal, sólo actúa como ligante monodentado en el complejo de plata reportado.

I. INTRODUCCIÓN

Las estibinas terciarias del tipo R_3Sb (donde R es alquilo o arilo) son conocidas en la literatura, pero es prácticamente nula la información sobre estibinas terciarias en las cuales el antimonio está directamente unido a carbono de heterociclos aromáticos⁽¹⁻⁴⁾.

Tris(2-tienil)estibina y tris(2-tienil)bismutina fueron preparadas en los años 50 a partir del reactivo organomagnesio por H. E. Ramsden⁽⁵⁾, y, tris(2-furil)estibina fue preparada en la década de los 40 a partir de 2-bromofuril y sodio metálico por A. Étienne⁽⁶⁾. Estos reportes sólo presentan el análisis elemental de carbono e hidrógeno de los compuestos y ningún otro trabajo ha sido publicado desde entonces.

No existen estudios concretos sobre compuestos organometálicos de antimonio con grupos tiofénicos, furílicos o 1-metilpirrólicos. En cambio, sí los hay para otros elementos representativos del grupo IV (Si, Ge, Sn, Pb, Hg)^(7, 8) e incluso para elementos cercanos al antimonio del grupo V (P, As)⁽⁶⁻¹⁶⁾

Aunque se conoce la estructura cristalina de algunas fosfinas terciarias y sus complejos, no se conoce ninguna estructura con sustituyentes heterocíclicos

A pesar de su escasa aparición en la literatura⁽¹⁻⁴⁾, la síntesis y caracterización de las triheteroarilestibinas presenta un atractivo potencial por varias razones

1 - En los últimos años se ha reportado la aplicación de $(2\text{-furil})_3P$ y $(2\text{-tienil})_3P$ como ligantes en catalizadores de paladio(II) para diferentes reacciones de la síntesis orgánica tales como la reacción de Stille^(17, 18). Se ha observado que

estos ligantes aumentan en 10^2 - 10^3 veces la velocidad de reacción en comparación a cuando se usan fosfinas simples (Ph_3P). Así mismo, nuestro grupo de investigación ha encontrado recientemente que ciertas estibinas terciarias alquil sustituidas (2,4,6-mesitil, *p*-tolil, *o*-tolil y *p*-fluorofenilestibinas) aumentan sensiblemente el rendimiento y la selectividad en las reacciones de hidroformilación y amidocarbonilación homogénea de substratos asimétricos no saturados cuando reemplazan a la trifenilfosfina en sistemas catalíticos a base de Rh y Co⁽¹⁹⁻²¹⁾. Por lo tanto resulta de gran interés el contar con ligantes basados en antimonio, que además posean substituyentes con distinta estructura electrónica como grupos tiofénicos, furílicos o pirrólicos, para estudiar su utilidad en sistemas catalíticos como los antes mencionados.

2 - Desde hace un buen tiempo, los derivados organometálicos de los elementos pesados de los grupos principales han sido ampliamente usados como materia prima en la obtención de materiales para dispositivos electrónicos. En los últimos años, diversos compuestos organoantimónicos R_3Sb (R = Me, Et, H, aminoderivados, e incluso ^2D), han sido usados como excelentes precursores para el crecimiento de semiconductores a base de antimonio⁽²²⁻²⁵⁾.

Con base en esta información, además de la literatura reciente de los ligantes estibínicos sobre su mayor efecto trans y comparable influencia trans respecto a los ligantes fosfínicos⁽²⁶⁻²⁸⁾, así como de que la presencia de substituyentes heterocíclicos puede dar lugar a estibinas con características únicas, tales como la formación de complejos de transición solubles en agua, los cuales podrían


encontrar aplicación en la creciente rama de procesos catalíticos en fase acuosa, el presente trabajo se ha llevado a cabo.

II. ANTECEDENTES

Se ha publicado un buen número de revisiones y monografías sobre derivados orgánicos de antimonio^(e.g. 29). La literatura reciente se encuentra revisada en Comprehensive Organometallic Chemistry⁽³⁰⁾.

Los compuestos organoantimónicos trivalentes tienen fórmulas R_3Sb , R_2SbX y $RSbX_2$, mientras que los compuestos de organoantimonio pentavalente que se forman son R_5Sb , R_4SbX , R_3SbX_2 , R_2SbX_3 , $RSbX_4$ (R = grupo orgánico, X = átomo electronegativo). En la tabla II.1 se presentan ejemplos de los números de coordinación conocidos para $Sb(+III)$ y $Sb(+V)$.

Tabla II.1 Ejemplos de números de coordinación conocidos para compuestos organoantimónicos

Valencia	Número de coordinación / ejemplo				
	2	3	4	5	6
+III	estibabenceno 	R_3Sb	$RSbCl_3$	$RSbCl_4^{2-}$	$RSb(o-HPn)_2$
+V	---	---	R_4SbX	R_5Sb	$Ph_6Sb^+M^-$

Nomenclatura R = grupo orgánico, X = átomo electronegativo, HPn = base de Schiff que actúa como ligante tridentado monoaniónico

Existe un buen número de áreas en química organoantimónica que han llamado la atención de los investigadores, tales como los compuestos de organoantimonio(III) y organoantimonio(V), las estibinas terciarias y sus propiedades ligantes, poliestibinas, aplicación de compuestos organoantimónicos en síntesis orgánica, en polímeros y como agentes terapéuticos

El trabajo reportado en esta tesis abarca algunas de estas áreas de química organoantimónica y este capítulo presenta una breve introducción al tema

II.1 Generalidades sobre compuestos organoantimónicos.

El antimonio se encuentra en el grupo 15 ó VA de la tabla periódica junto al nitrógeno, fósforo, arsénico y bismuto. A éstos elementos se les denomina también *pnicógenos* (éste nombre no se usa con frecuencia ya que no es reconocido por la IUPAC). La configuración electrónica en la capa de valencia de estos elementos es $ns^2 np_x^1 np_y^1 np_z^1$ y sus estados de oxidación característicos son -III, 0, +III y +V. Estos dos últimos son los que presentan los compuestos organoantimónicos, siendo el estado mayor, +V, más difícil de alcanzar debido al *efecto del par inerte*. Dicho efecto es común en los elementos pesados del bloque *p* y se debe a efectos relativísticos⁽³¹⁾. Una explicación conceptual de éste fenómeno radica en la baja capacidad del orbital *s* para combinarse con los orbitales *p* y formar híbridos sp^3 .

Según el Modelo de Repulsión del Par Electrónico de la Capa de Valencia (MRPECV) o de Gillespie^(32, 33), los compuestos con fórmula X_3E , donde $E = N$,

P, As, Sb o Bi, y X = cualquier grupo, toman la forma piramidal en la cual un par libre ocupa la posición apical. La geometría exacta y los ángulos de enlace entre los sustituyentes dependen de dos factores: el grado de repulsión producido por el par libre y, la actividad estereoquímica del mismo (figura II.1)

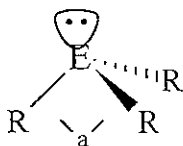


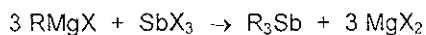
Figura II.1

$$a < 109.5^\circ, a(E): N > P > As > Sb > Bi$$

Así mismo, se sabe que la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los compuestos triarílicos de los elementos del grupo 15 dependen considerablemente de los sustituyentes en el anillo

En la literatura se ha reportado que en estibinas terciarias los ángulos de enlace C-Sb-C varían entre 105.3° en $(\text{Mesityl})_3\text{Sb}$ ⁽³⁴⁾, 104.7° en $(2,6\text{-dimetilfenil})_3\text{Sb}$ ⁽³⁵⁾, 97.3° en $(p\text{-tolil})_3\text{Sb}$ ⁽³⁶⁾, hasta 95.0° en Ph_3Sb ⁽³⁷⁾. Las distancias de enlace Sb-C en estos compuestos van de 2.032 a 2.216 Å ⁽³⁴⁻⁴⁰⁾.

El método más común para obtener estibinas terciarias es a partir del reactivo de Grignard con SbX_3 (X = Cl o Br)

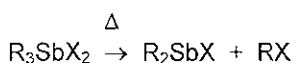


Sin embargo, también es posible utilizar reactivos organolitados. Otros medios para preparar compuestos R_3Sb incluyen el uso de compuestos de organoaluminio, -zinc, -cadmio y mercurio⁽²⁹⁾.

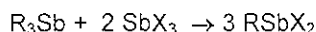
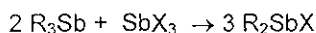
Las estibinas terciarias pueden halogenarse mediante reacción directa con el halógeno en solución:



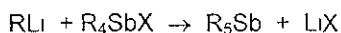
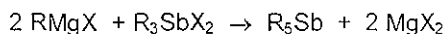
Las organohalobestibinas, R_2SbX y $RSbX_2$ pueden prepararse a partir de la descomposición térmica de los compuestos de antimonio(+V), R_3SbX_2 y R_2SbX_3 :



Otro método consiste en la redistribución entre R_3Sb y SbX_3 usando la estequiometría necesaria⁽²⁹⁾:



Los compuestos de fórmula R_5Sb se obtienen usualmente mediante la reacción entre R_3SbX_2 o R_4SbX con el reactivo organolitado o Grignard deseado



Los compuestos con fórmula X_5Sb (X = alquil, aril o halógeno) presentan dos estructuras comunes. La que predice el MRPECV es una bipirámide trigonal, en la que los sustituyentes más electronegativos ocupan las posiciones axiales (figura II 2), cumpliéndose así la regla de Bent⁽⁴¹⁾. En este tipo de estructura las distancias de enlace axiales son mayores que las ecuatoriales, como en el caso de la estructura reportada para penta-*p*-tolilestibina, con valores promedio de

enlace Sb-C(axial) y Sb-C(ecuatorial) de 2.26 y 2.16 Å, respectivamente⁽⁴²⁾ Los ángulos promedio observados en este compuesto son cercanos a los ideales de 120 (121.5°) para los segmentos C-Sb-C ecuatoriales y 180 (177.5°) para los segmentos C-Sb-C axiales⁽⁴²⁾

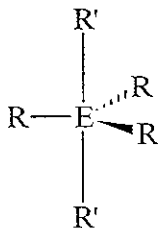


Figura II.2

La electronegatividad de R es menor que la de R', ubicándose éste último en las posiciones axiales

Las estructuras de tipo piramidal cuadrado (figura II 3) son también comunes entre organocompuestos de antimonio(V) y otros elementos del mismo grupo en estado de oxidación +V. En estas estructuras, la distancia apical o axial es menor que las distancias basales o ecuatoriales. Algunos ejemplos conocidos son: pentafenilestibina con distancias $Sb-C_{(axial)} = 2.116 \text{ \AA}$ y $Sb-C_{(basal)} = 2.217 \text{ \AA}$ (promedio)⁽⁴³⁾, dibromuro de bifenil-2,2'-diylantimonio(V), en el cual uno de los carbonos del grupo bifenilo ocupa la posición axial, $Sb-C_{(axial)} = 2.105 \text{ \AA}$, y los dos átomos de bromo están trans uno al otro en la base, $Sb-C_{(basal)} = 2.122 \text{ \AA}$ y

$\text{Sb-Br}_{(\text{basal})} = 2.651 \text{ \AA}$ (promedios)⁽⁴⁴⁾; y, pentafenilbismuto, en el cual la distancia $\text{Bi-C}_{(\text{axial})}$ es 2.21 \AA y las distancias $\text{Bi-C}_{(\text{basal})}$ promedian 2.32 \AA ⁽⁴⁵⁾

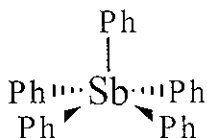


Figura II 3 Estructura piramidal cuadrada en Ph_5Sb

Existe un tercer tipo de estructura muy peculiar que adoptan ciertos compuestos organometálicos del grupo V. Se trata de una estructura tipo aducto $\text{E}^{(+V)}\text{X}_3\text{-X}'_2$ entre el derivado terciario ER_3 y una molécula de dihalógeno X'_2 , en el cual el elemento central tiene formalmente un estado de oxidación +V (figura II 4). Sólo existen algunos ejemplos de este tipo de complejos de transferencia de carga en la literatura: $\text{Ph}_3\text{P-I}_2$, $\text{Ph}_3\text{P-Br}_2$, $\text{Ph}_3\text{As-I}_2$, en los cuales el ángulo E-X-X , donde $\text{E} = \text{P}$ ó As y $\text{X} = \text{I}$ ó Br , es 178.23° ⁽⁴⁶⁾, 177.17° ⁽⁴⁷⁾ y 174.81° ⁽⁴⁸⁾, respectivamente

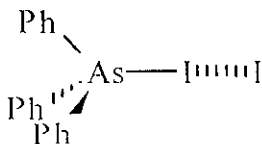


Figura II 4 Arsenico(V) tetracoordinado en diyoduro de trifenilarsano

que pueden interaccionar con un orbital d_{xz} de un metal, aceptando densidad de carga. Debido a que los orbitales π^* del ligante se encuentran a mayor energía que los orbitales d originales del metal, los orbitales moleculares de enlace (OM, t_{2g}) resultantes se encuentran abajo de los orbitales d del metal (magnitud e_π) y los orbitales de antienlace (OM) * se encuentran a mayor energía (magnitud e_σ). Es así como se produce una fuerte separación (Δ_o) de los orbitales d , que lleva a considerar a este tipo de ligantes como de campo fuerte.

Con base a estudios estructurales, nuestro grupo ha colocado a los ligantes R_3Sb dentro de la serie espectroquímica en el orden $Cl < R_2Te < R_2Se < R_2S \sim H_2O < R_3As \sim NH_3 < \mathbf{R_3Sb} \leq R_3P < P(OR)_3$ ⁽²⁶⁻²⁸⁾.

Se sabe poco aún sobre las propiedades estéricas de los ligantes estibínicos. Se ha observado que la distancia Os-Sb en distintos compuestos aumenta cuando aumenta el estado de oxidación del metal⁽⁵⁰⁾. Esto se ha explicado en base a una menor interacción de los orbitales del ligante neutro con los orbitales d del metal, a medida que éstos se contraen al aumentar la carga formal. McAuliffe⁽⁵¹⁾ ha revisado los ángulos de cono (figura II 6) medidos para distintos complejos con ligantes estibínicos y ha encontrado que éstos son alrededor de 2° ó 5° menores que los encontrados para las fosfinas correspondientes. Éste fenómeno se ha usado para explicar los mayores números de coordinación encontrados para complejos con estibinas que con fosfinas. Probablemente, otra manera de explicar mayores números de coordinación es la necesidad del centro metálico de aceptar más ligantes para compensar la baja capacidad donadora de los ligantes R_3Sb .

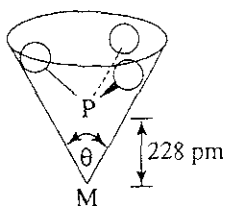


Figura II 6 Esquema de ángulo de cono para una fosfina. En lugar de esta, se puede medir el ángulo de cono para una estibina (Sb en lugar de P) u otro ligante. El ángulo de cono⁽⁴⁹⁾ fue definido por C. A. Tolman como el ángulo del ápice de un cono que encierra los radios de van der Waals de los átomos más externos del ligante, y su estudio es importante en la explicación de mecanismos de reacción que involucran la disociación de uniones metal – ligante.

En el presente trabajo se reporta la síntesis de complejos de Ag(I) con estibinas heteroarilsubstituidas. La plata se encuentra en el grupo 10 ó IB, abajo del Cu y encima del Au. Resulta útil hacer una comparación entre los complejos formados entre estibinas y estos metales en el mismo estado de oxidación, Cu(I), Ag(I) y Au(I) son especies d^{10} , pero es bien sabido que las diferencias entre elementos de la segunda y tercera serie de transición son menores que entre la primera y la segunda. Así, cabe esperar que las características de complejos de Ag(I) y Au(I) con estibinas y otros ligantes sean semejantes.

Se sabe que la trifenilestibina prefiere coordinarse en relación 3:1 con Cu(I)⁽⁵⁰⁾, que sus complejos con Ag(I) más estables en solución se dan en relación 2:1^(50, 52) y que las relaciones comunes son 4:1 y 1:1 con Au(I)⁽⁵⁰⁾.

Tabla II.2. Distancias de Enlace Sb-M en Complejos Estibínicos, M = Cu(I), Ag(I) y Au(I).⁵

Compuesto	d(M-Sb) / Å	Comentario especial Geometría en M	Ref
<i>M = Cu(I)</i>			
CuCl(Ph ₃ Sb) ₃ ·CHCl ₃	2 548 - 2 564	Cationes discretos, solvatados	(50)
[Cu{(p-FC ₆ H ₄) ₃ Sb} ₃] ₄ BF ₄	2 547 - 2 556	Cationes discretos Tetraédrico distorsionado	(50)
[Cu(Ph ₃ Sb) ₄]ClO ₄	2 572 - 2 577	Cationes discretos, M tetraédrico	(55)
[(Ph ₃ Sb) ₃ CuCl]	2 548 - 2 564	Moléculas discretas Cuasitetraédrico	(56)
[(Ph ₃ Sb) ₃ CuBr]	2 542 - 2 560	Moléculas discretas Cuasitetraédrico	(56)
[(Ph ₃ Sb) ₃ CuI]	2 533 - 2 564	Moléculas discretas Cuasitetraédrico	(56)
[(Ph ₃ Sb) ₃ CuNO ₃]	2 544 - 2 564	Moléculas discretas Cuasitetraédrico	(56)
[(Ph ₃ Sb) ₂ Cu(μ-Cl) ₂ Cu(Ph ₃ Sb) ₂]	2 513 - 2 539	Compuesto dimerico	(58)
[(Ph ₃ Sb) ₂ Cu(μ-Br) ₂ Cu(Ph ₃ Sb) ₂]	2 534 - 2 547	Compuesto dimérico	(58)
[(Ph ₃ Sb) ₂ Cu(μ-I) ₂ Cu(Ph ₃ Sb) ₂]	2 547 - 2 566	Compuesto dimérico	(58)
<i>M = Ag(I)</i>			
[Ag(f-Bu ₃ Sb) ₂] ⁺	2 692	Cationes discretos	(50)
[Ag(Ph ₃ Sb) ₄]ClO ₄	2 732 - 2 730	Cationes discretos, M tetrahédrico	(55)
[Ag(Ph ₃ Sb) ₄]NO ₃	2 720 - 2 725	Cationes discretos, M tetrahédrico	(55)
[(Ph ₃ Sb) ₃ AgCl]	2 702 - 2 764	Moléculas discretas Cuasitetraédrico	(56)
[(Ph ₃ Sb) ₃ AgNO ₃]	2 707 - 2 716	Moléculas discretas Cuasitetraédrico	(56)
[(Ph ₃ Sb) ₃ AgI]	2 727 - 2 808	Moléculas discretas Cuasitetraédrico	(57)
[(Ph ₃ Sb) ₃ AgSCN]	2 712 - 2 806	Moléculas discretas Cuasitetraédrico	(57)
[(Ph ₃ Sb) ₃ AgNCS]	2 722 - 2 748	Moléculas discretas Cuasitetraédrico	(57)
[(Ph ₃ Sb) ₃ AgCN]	2 734 - 2 843	Moléculas discretas Cuasitetraédrico	(57)
[(Ph ₃ Sb) ₂ Ag(μ-Cl) ₂ Ag(Ph ₃ Sb) ₂]	2 676 - 2 735	Compuesto dimerico	(59)
[(Ph ₃ Sb) ₂ Ag(μ-Br) ₂ Ag(Ph ₃ Sb) ₂]	2 688 - 2 734	Compuesto dimérico	(59)
[(Ph ₃ Sb) ₂ Ag(μ-I) ₂ Ag(Ph ₃ Sb) ₂]	2 710 - 2 744	Compuesto dimerico	(59)
[(Ph ₃ Sb)Ag(NO ₃) _n]	2 645	Polimero unidimensional, nitrato puente	(60)
<i>M = Au(I)</i>			
[Au(Ph ₃ Sb) ₃]ClO ₄	2 656 - 2 658	Cationes discretos Tetrahédrico	(50)
[Au(Ph ₃ Sb) ₃][AuPh ₃]	2 685 - 2 669	Cationes discretos	(50)
[Au(Ph ₃ Sb) ₄][Au(2,4,6-TNF) ₃] [#]	2 647 - 2 655	Cationes discretos	(50)

⁵ Se reportan los valores máximo y mínimo de las distancias de enlace reportadas. # TNF = 1-tirotolueno

Hasta 1994, los complejos de plata(I) con estibinas eran muy poco conocidos, habiéndose reportado dos trabajos sobre su formación en solución (con trifenilestibina)^(52, 53), y sólo una estructura cristalina, $[Ag(t-Bu_3Sb)_2]^+$ ⁽⁵⁴⁾.

En 1997, J. D. White y sus colaboradores publicaron una serie de artículos en los cuales se reportó la formación de complejos de trifenilarsina y trifenilestibina con cobre(I) y con plata(I)⁽⁵⁵⁻⁶¹⁾.

Las distancias de enlace representativas Sb-M, para complejos estibínicos donde M = Cu(I), Ag(I) y Au(I) se suman en la tabla II.2

II 3 Química de coordinación de estibinas y fosfinas con sustituyentes heterocíclicos aromáticos

Debido probablemente a la falta de triheteroarlestibinas disponibles, no se ha reportado ninguna estructura cristalina para complejos de este tipo de ligantes con cualquier metal de transición, y sólo existe un reporte de tales complejos entre quinolil y picolilestibinas, con Pd(II) y Pt(II)⁽¹⁾.

En cambio, se conocen reportes de la formación de complejos entre fosfinas y arsinas heteroaril substituídas y Pt(II), incluyendo el complejo bis[tris(2-tienil)fosfina]dimetilplatino(II), $\{Pt[(2-tienil)_3P]_2Me_2\}$ ⁽¹⁶⁾. Otras triheteroarilfosfinas que han sido usadas para formar complejos de platino(II) son tris(tiazol-2-il)fosfina, tris(benzotiazol-2-il)fosfina, y tris(1-metilimidazol-2-il)fosfina

Recientemente se publicó una revisión sobre las propiedades ligantes de tris(2-piridil)fosfinas y tris(2-piridil)arsinas, actuando de manera tripodal con la mayoría de los metales de transición^(6,7)

Estudios realizados por Allen, Ashford y Taylor con 2- y 3- furil, tienil y N-metilpirrolilfosfinas actuando como ligantes sobre Co(II), Ni(II), Pt(II) y como agentes reductores sobre Se, han mostrado que la presencia del heteroátomo cambia considerablemente la capacidad ligante de las fosfinas^(14, 15).

Furano, tofeno y pirrol se clasifican como heterocícl π -excesivos debido a la facilidad con la que sufren reacciones de sustitución electrofílica aromática. Estos sistemas π pueden interaccionar con los orbitales 3d vacíos de un átomo de fósforo, con lo cual la capacidad de éstos átomos para actuar como aceptores P π se ve alterada drásticamente. Así, entre mayor es la capacidad electrodonadora del sustituyente heterocíclico, menor capacidad aceptora tienen los orbitales d en P. Con ello la energía de estabilización predicha por teoría de campo cristalino se ve disminuída

Allen y su equipo encontraron que el orden en el que aumenta la capacidad electrodonadora de los grupos mencionados cuando actúan sobre fósforo es. 2-furil < 2-tienil < fenil < 1-metil-2-pirrolil. Sin embargo, cualquier consideración que se haga a este respecto sobre estibinas debe basarse en datos experimentales, ya que además de efectos de electronegatividad del heteroátomo deben tomarse en cuenta el tamaño relativo y posible interacción entre los orbitales Sb4d, más grandes que los P3d, y el sistema π heterocíclico

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Técnicas preparativas.

En general se utilizó la técnica de vacío y atmósfera inerte⁽⁶³⁾ Ésta consiste en trabajar siempre en líneas de vacío y matraces tipo Schienk (figura III.1), con los cuales se puede elegir entre tener el sistema de trabajo bajo atmósfera inerte de nitrógeno o bajo presión reducida. En los casos en los que se trabajó con compuestos de plata, el matraz de reacción se cubrió de papel aluminio debido a que se trata de compuestos fotosensibles.

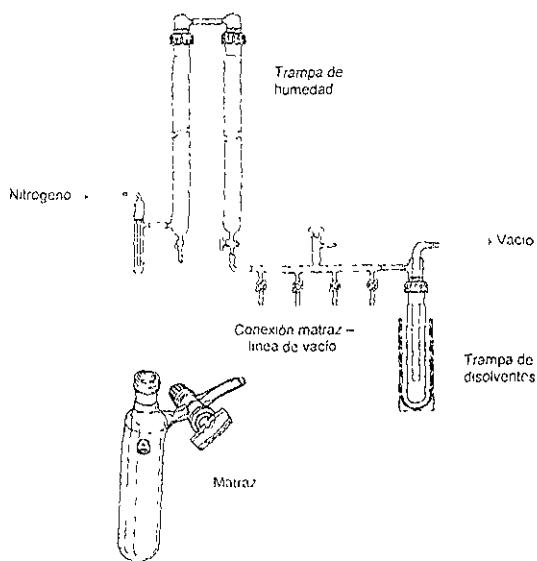
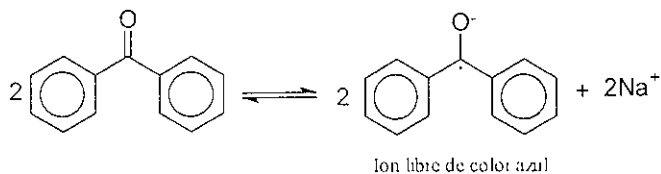


Figura III 1 Línea de vacío y técnica Schienk

En los casos en los que se usaron éter (éter etílico), hexano y/o tetrahidrofurano (THF) como disolventes, éstos se secaron primero a reflujo constante bajo atmósfera de nitrógeno, sobre sodio metálico usando benzofenona como indicador de humedad

La técnica se basa en la reacción de oxidación que ocurre entre el sodio y el agua contenida en el disolvente, formando como producto hidróxido de sodio, que es insoluble en solventes orgánicos poco polares. Una vez que el agua se consume, comienza la reacción entre el exceso de sodio y la benzofenona. Las cetonas aromáticas, particularmente las diarilcetonas como la benzofenona son rápidamente reducidas al anión radical, $\text{Ar}_2\text{C}-\text{O}^\cdot$ ⁽⁶⁴⁾. Es ésta especie la que proporciona una coloración azul característica en el disolvente libre de agua:



Los disolventes halogenados no se secan con sodio metálico, debido a que las reacciones entre halógenos y metales alcalinos se llevan a cabo muy fácilmente. El diclorometano, cloroformo, acetonitrilo y metanol se utilizaron grado HPLC.

III.2 Reactivos utilizados.

En la tabla III 1 se proporciona una lista completa de todos los reactivos utilizados, incluyendo sus especificaciones de compra y algunas propiedades físicas.

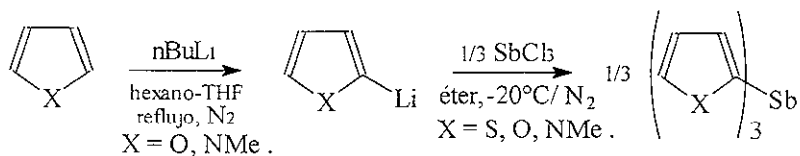
Tabla III 1 Lista de reactivos utilizados

<i>Substancia</i>	<i>Especificaciones</i>	<i>Propiedades importantes</i>
Acetona	HPLC Burdick and Jackson	d = 0.791 p eb = 56°C
Diclorometano	HPLC Mallinckrodt	d = 1.325 p eb = 40°C
Cloroformo	HPLC, Productos Quimicos Monterrey, S. A	d = 1.492 p eb = 61°C
Hexano [§]	Grado Tecnico	d = 0.659, p eb = 69°C
Eter etílico [§]	Grado Tecnico	d = 0.715, p eb = 34°C
Tetrahidrofurano (THF) [§]	Grado Tecnico	d = 0.889, p eb = 66°C
Acetonitrilo	HPLC PROLABO	d = 0.786, p eb = 81°C
Metanol	HPLC Burdick and Jackson	d = 0.791, p eb = 64°C
Cloroformo-d, (CDCl ₃) [¶]	99.8% deuterado, Aldrich Chem Co	d = 1.500 p eb = 60.9°C
Acetona-d ₆ [¶]	99.9% deuterada Aldrich Chem Co	d = 0.872 p eb = 55.5°C
2-Tienililo	Solucion 1M en THF Aldrich Chem Co	d = 0.829 M = 90.07
Furano	99+%, Aldrich Chem Co	M = 68.08, d = 0.936 p eb = 32°C
1-Metilpirrol	99%, Aldrich Chem Co	M = 81.12 d = 0.914 p fus = 57°C, p eb = 112°C
Tricloruro de antimonio	99.999% Aldrich Chem Co	M = 228.11
n-Butililo	Solucion 1.6M en hexano, Aldrich Chem Co	d = 0.680, M = 64.06
Bromo	99.5+%, Aldrich Chem Co	d = 3.102 p fus = -7.2°C p eb = 59.5°C
Nitrato de plata	99.8% EMDAR MERCK	M = 169.87

[§] Propiedades a condiciones normales de temperatura y presión, densidad (d) en g/mL y masa molar (M) en g/mol [¶] Disolventes secados sobre sodio metálico antes de su uso [¶] Disolventes deuterados para Resonancia Magnetica Nuclear HPLC Reactivo para cromatografía de líquidos al menos 99.8-99.9% de pureza El hielo seco (CO₂), el hielo de agua, y el sulfato de sodio anhidro, Na₂SO₄, usados fueron obtenidos del almacén del I. Q. UNAM El nitrógeno (N₂, 99.995%) utilizado se obtuvo de AGA Gas y se seco sobre malla molecular

III.3 Preparación de tris(2-heteroaril) estibinas.

Las estibinas terciarias se prepararon según el siguiente esquema general



a) Tris(2-tienil)estibina.

En un matraz Schlenk se colocaron 42.3 mL de una solución 1M de 2-tienillitio (tal y como se obtuvo de Aldrich) en THF (3.81 g, 42.3 mmol). La temperatura se bajó a -20°C con un baño externo de hielo seco y dentro del matraz se mantuvo un flujo constante de N_2 . Acto seguido, se agregó gota a gota una solución de 3.22 g (14.1 mmol) de tricloruro de antimonio, SbCl_3 en 10 mL de éter con agitación constante. Una vez agregado el SbCl_3 , se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente. A continuación se abrió el matraz y se añadieron unos cuantos cubos pequeños de hielo para eliminar cualquier exceso de SbCl_3 y del reactivo organolitado. La mezcla fue filtrada, la fase orgánica separada y la fase acuosa fue sometida a tres extracciones sucesivas con 5 mL de hexano cada una. Las fases orgánicas se juntaron, se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro y finalmente se concentró la solución en vacío (Rendimiento ver tabla IV 1)

b) Tris(2-furil)estibina y tris(1-metil-2-pirrolil)estibina.

La preparación de 2-furillitio y 1-metil-2-pirrolilitio se llevó a cabo tal cual se reporta en la literatura⁽⁶⁵⁻⁶⁷⁾. Se colocaron 18.75 mL de solución 1.6 M de n-butilitio en hexano (1.92 g, 30.0 mmol) en un matraz Schlenk. La temperatura (-20°C con baño externo de hielo seco) y el flujo de nitrógeno se mantuvieron constantes. A continuación se añadió gota a gota una solución de 30 mmol del heterociclo aromático correspondiente (furano 2.18 mL, 2.04 g; 1-metilpirrol - *recién destilado*- 2.66 mL, 2.43 g) en 7 mL de éter. Una vez terminada la adición, se retiró el baño de hielo seco y se añadieron 20 mL más de éter. La reacción se mantuvo a reflujo por 1.5 horas para la tris(2-furil)estibina, y 3 horas para la tris(1-metil-2-pirrolil)estibina. Posteriormente la mezcla se enfrió de nuevo hasta -20°C y se agregó gota a gota una solución de tricloruro de antimonio, SbCl₃ (2.28 g, 10.0 mmol) en éter (10 mL) con agitación constante. Una vez agregado el SbCl₃, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente. A continuación se abrió el matraz y se añadieron unos cuantos cubos pequeños de hielo para eliminar el SbCl₃ y organolitado sin reaccionar. La mezcla fue filtrada, la fase orgánica separada y la fase acuosa fue sometida a tres extracciones sucesivas con 5 mL de diclorometano cada una. Las fases orgánicas se reunieron, se secaron sobre Na₂SO₄ y finalmente se concentró la solución a vacío hasta precipitación completa del producto sólido (Rendimientos ver tabla IV 1)

III.4 Oxidación con bromo

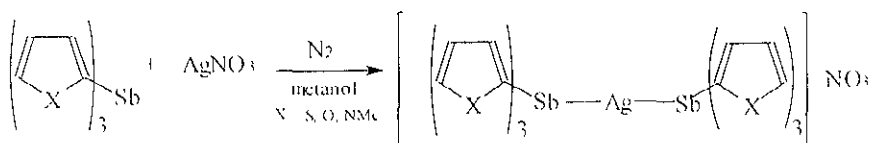
Los compuestos de antimonio(III) sintetizados fueron tratados con bromo molecular para obtener los dibromuros correspondientes:



El procedimiento seguido consistió en añadir gota a gota una solución de Br₂ en hexano frío (-20°C) sobre una solución de 3 mmol de la estibina terciaria (Tris(2-tienil)estibina, 1.11 g; tris(2-furil)estibina, 0.97 g, tris(1-metil-2-pirrolil)estibina, 1.09 g) en hexano-diclorometano hasta completa precipitación del dibromuro. Éste se filtró y se lavó con hexano frío. Ver rendimientos en la tabla IV.1

III.5 Formación de complejos con nitrato de plata(I).

La reacción de los ligantes con AgNO₃ en relación 2:1 es la siguiente:



Se colocaron 2 mmol del ligante (Tris(2-tienil)estibina, 742 mg, tris(2-fenil)estibina, 646 mg; tris(1-metil-2-pirrolil)estibina, 724 mg) en solución de diclorometano-metanol (4-5 mL) y se añadieron a una solución de AgNO_3 (169 mg, 1mmol) en metanol (5 mL), bajo un flujo constante de nitrógeno y agitación. El matraz se apartó de la luz cubriéndolo de papel aluminio. Después de 10 minutos de reacción, el precipitado se filtró y se lavó con diclorometano o metanol frío. El producto se protegió de la luz y se guardó bajo nitrógeno en refrigeración. Los rendimientos se reportan en la tabla IV 1.

III 6 Caracterización.

La caracterización de todos los compuestos se realizó por distintos métodos físicoquímicos convencionales.

Los puntos de fusión se obtuvieron mediante la técnica capilar en un MEL-TEMP II Fisher conectado a un Fluke 51 II Thermometer con termopar y no están corregidos.

El análisis elemental fue realizado por Galbraith Laboratories, Inc

Otra técnica de caracterización fue la obtención de espectros vibracionales, especialmente espectroscopia de infrarrojo lejano. Para esto se utilizó un equipo Nicolet 740 FT-IR Spectrometer. La técnica utilizada fue la de hacer pastillas en polietileno. Los espectros se obtuvieron con flujo constante de nitrógeno seco.

Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro Hewlett-Packard Model 5985 B GCMS. Las técnicas usadas fueron impacto electrónico (EI),

ionización química (CI) y bombardeo atómico rápido positivo y negativo (FAB+ y FAB-)⁽⁶⁸⁾.

La espectroscopía electrónica también se empleó como método de caracterización. Se obtuvieron espectros de ultravioleta (UV, 190 a 400 nm) para todos los compuestos preparados; en solución de diclorometano para los ligantes y sus productos de bromación y, en solución de acetonitrilo para los complejos de plata. Se prepararon distintas diluciones de los compuestos hasta encontrar un valor de máximo de absorbancia (A) que estuviera cerca del intervalo óptimo de $A = 0.2-0.8$. En todos los casos se usó el disolvente empleado como blanco para corregir el cero de absorbancia. El equipo usado fue un Pharmacia Biotech Ultraspec 3000 UV/Vis.

Todos los compuestos fueron analizados por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) en distintos disolventes deuterados, principalmente cloroformo- d_1 ($CDCl_3$) y acetona- d_6 . Las técnicas utilizadas fueron mononucleares RMN 1H , RMN ^{13}C , y, multinucleares o de correlación COSY y HETCOR. Los espectros se corrieron en un equipo JEOL ECLIPSE 300 (1H 300.5311 MHz, ^{13}C 75 5757 MHz).

Las medidas de conductividad de los complejos de plata(I) se obtuvieron con un Metrohm 644 Conductometer y utilizando una celda calibrada con $kc^{-1} = 2.07cm$. Las soluciones se prepararon aproximadamente $1 \times 10^{-3} M$ en acetonitrilo. Experimentalmente se mide la conductividad (L) de la solución, cuyas unidades son Siemens (S). Siendo L una propiedad extensiva, para fines comparativos se utiliza una propiedad distinta e intensiva denominada conductancia molar

equivalente del electrolito (Λ) La conductancia molar equivalente se relaciona con la conductividad mediante la fórmula:

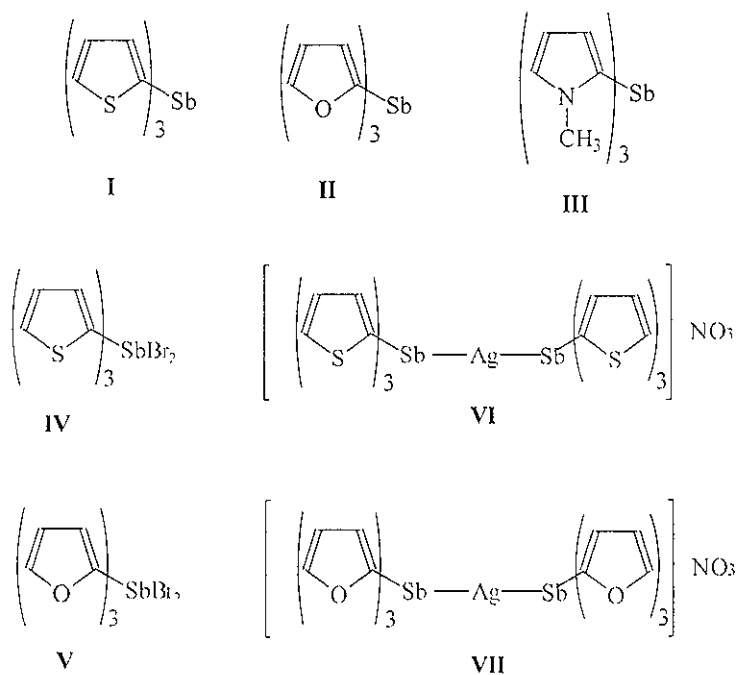
$$\Lambda = 1000 L k_c / C \quad ,$$

donde k_c es la constante de celda utilizada en cm^{-1} , C es la concentración molar (mol L^{-1}) del compuesto en estudio y las unidades de Λ son $\text{S mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

En los casos en los que se logró crecer cristales de buen tamaño, se usó la difracción de rayos-X de monocristal. Para ello se utilizó un equipo Siemens P4/PC Diffractometer y se usó el método directo. El sistema de colección de datos usado es el xscans ver. 2.1 (Siemens 1994) Las longitudes de onda de trabajo fueron $\text{Mo K}\alpha$ (0.7107 Å) y $\text{Cu K}\alpha$ (1.5418 Å).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla IV.1 muestra el color, punto de fusión, rendimiento, y análisis elemental de los compuestos sintetizados. No fue posible obtener productos de oxidación o de complejación de tris(1-metil-2-pirrolil)estibina, **III**. La fórmula de cada compuesto se muestra en el esquema IV.1.



Esquema IV.1 Compuestos preparados en el presente trabajo

Tabla IV 1 Síntesis de Estibinas Conteniendo Heterociclos Aromáticos y sus Derivados

Comp	Rendimiento	Punto de fusión /°C	Color	Análisis elemental exp (teo) /%					
				C	H	S	N	Sb	Br
I	73.8%	40.0-41.1	Blanco	37.18 (38.83)	2.42 (2.44)	26.10 (25.92)	-	-	-
II	82.2%	38.8-40.7	Amarillo pálido	44.07 (44.62)	2.82 (2.79)	-	-	38.12 (37.72)	-
III	36.6%	98.2-100.9	Blanco	49.98 (49.76)	5.06 (4.93)	-	12.76 (11.61)	-	-
IV	59.3%	173.1-178.1	Verde pálido	27.08 (27.15)	1.63 (1.71)	17.57 (18.12)	-	-	31.14 (30.10)
V	84.3%	141.3-145.9 _{desc}	Verde pálido	30.12 (29.86)	2.01 (1.83)	-	-	-	34.25 (33.10)
VI	76.3%	144.8-147.3 _{desc}	Blanco brillante	30.94 (31.60)	1.84 (1.93)	-	1.61 (1.54)	27.09 (26.72)	-
VII	28.8%	141.7-146.3 _{desc}	Blanco brillante	-	-	-	-	-	-

Las estibinas son solubles en disolventes orgánicos polares y no polares, por ejemplo: éter etílico, hexano, cloroformo, acetona, etc. En cambio, los dibromuros son insolubles en disolventes no polares. Las tres estibinas son insolubles en agua y sin embargo se mantienen estables en el medio acuoso. Estos compuestos tienen características semejantes a las de otras estibinas que no contienen heterociclos aromáticos. Los compuestos I a IV son estables y funden sin descomposición.

Los complejos de plata obtenidos muestran una tendencia a reaccionar en presencia de humedad, aire y luz, así como también al estar en solución,

obteniéndose productos de descomposición cuya naturaleza no pudo determinarse debido a su baja solubilidad en disolventes comunes.

IV.1 Análisis elemental.

Del análisis elemental (tabla IV.1) de los compuestos I a VI se puede asignar la fórmula molecular general $(2-C_4H_3X)_3Sb$ [X = S, O, NMe] para los ligantes (I, II, III), $(2-C_4H_3X)_3SbBr_2$ para los dibromuros (IV, V), y $\{Ag[(2-C_4H_3S)_3Sb]_2\}NO_3$ para el complejo VI

Tabla IV.2. Bandas Importantes de IR-lejano (cm^{-1}) para Estibinas con Grupos Aromáticos Heterocíclicos y sus Productos de Oxidación y Complejación.

#	Compuesto	ν_{Sb-Br}	ν_{Sb-Ag}	ν_{Sb-C}	ν (vibración del esqueleto)
I	$(2-C_4H_3S)_3Sb$	-	-	474, 464, 296, 270, 246	617
II	$(2-C_4H_3O)_3Sb$	-	-	622, 595, 298, 275, 243	622
III	$(2-C_4H_3NCH_3)_3Sb$	-	-	421, 409, 387, 283, 261	674
IV	$(2-C_4H_3S)_3SbBr_2$	195	-	455, 290, 239, 222, 162	623
V	$(2-C_4H_3O)_3SbBr_2$	210	-	592, 459, 316, 268, 219	619
VI	$\{Ag[(2-C_4H_3S)_3Sb]_2\}NO_3$	-	151	470, 262, 231, 222, 187	620
VII	$\{Ag[(2-C_4H_3O)_3Sb]_2\}NO_3$	-	163	594, 289, 261, 247, 215	621

IV.2 Espectroscopía en el IR-lejano.

Las posiciones de las bandas más importantes en el IR-lejano asignadas a las estibinas terciarias, sus dibromuros y complejos preparados se muestran en la tabla IV 2.

Con base en la estructura de otras estibinas terciarias^(4, 69, 70), se puede asignar una estructura piramidal para I, II y III. En anillos de cinco miembros con un heteroátomo y sustituidos con Sb en la posición 2, son reportadas cinco vibraciones de estiramiento^(69, 70) Para el caso presente, también son encontradas cinco bandas Sb-C las cuales se observan en los siete compuestos obtenidos, así por ejemplo para el caso del compuesto II se tienen las siguientes frecuencias. 622, 595, 298, 275 y 243 cm^{-1} . Estos valores son semejantes a los reportados previamente para otras estibinas arilsustituídas⁽⁴⁾.

Para continuar con el análisis de IR resulta útil la siguiente información Si consideramos mediante un modelo clásico de movimiento armónico simple (Ley de Hooke) a dos átomos o grupos de masas m_1 y m_2 , y enlazados por un enlace de fuerza κ , la frecuencia de la vibración ν del enlace se puede expresar mediante la relación⁽⁶⁸⁾

$$\nu = (1 / 2\pi) (\kappa / \mu)^{1/2} ,$$

donde μ es la masa reducida de la molécula, obtenida por la fórmula:

$$\mu = (m_1 \times m_2) / (m_1 + m_2)$$

Por lo tanto, de la primera fórmula se deduce que entre mayor es la fuerza de enlace (mayor valor de κ), mayor será la frecuencia de vibración del mismo

En el caso de los dibromuros, **IV** y **V**, las vibraciones de estiramiento del enlace Sb-Br ocurren a frecuencias menores conforme el sustituyente heterocíclico se hace menos electroattractor, esto se puede ver como un fortalecimiento del enlace Sb-Br al incrementar la carga parcial positiva del átomo de antimonio (cuando se incrementa la capacidad electroattractora del grupo heterocíclico). Así, para los dibromuros R_3SbBr_2 la frecuencia de la banda Sb-Br aumenta en el orden esperado: tienilo < furilo < tetracloropiridilo⁽⁴⁾, esto es $195 < 210 < 218 \text{ cm}^{-1}$. Esta tendencia también se respeta en el caso de los dos complejos de plata, **VI** y **VII**. La vibración de estiramiento Sb-Ag aparece a una frecuencia más alta en el complejo de la estibina furílica (163 cm^{-1}) con respecto al complejo de la estibina tienílica

IV.3 Espectrometría de masas.

Los espectros de masas de las tres estibinas terciarias, $(2-C_4H_3S)_3Sb$, **I**, $(2-C_4H_3O)_3Sb$, **II**, y $(2-C_4H_3NMe)_3Sb$, **III**, muestran algunas propiedades comunes (tabla IV 3) Las señales observadas para la fragmentación de los sustituyentes heterocíclicos son menos importantes y son acordes a lo reportado en la literatura⁽⁷¹⁾.

Tabla IV.3. Fragmentos de Triheteroarilestibinas y sus Dibromuros Observados por Espectrometría de Masas*

Fragmento	(2-C ₄ H ₃ S) ₃ Sb	(2-C ₄ H ₃ O) ₃ Sb	(2-C ₄ H ₃ NCH ₃) ₃ Sb	(2-C ₄ H ₃ S) ₃ SbBr ₂	(2-C ₄ H ₃ O) ₃ SbBr ₂
m/e (%)	R = 2-C ₄ H ₃ S	R = 2-C ₄ H ₃ O	R = 2-C ₄ H ₃ NMe	R = 2-C ₄ H ₃ S	R = 2-C ₄ H ₃ O
	I	II	III	IV	V
[M] ⁺	370 (10)	322 (25)	361 (30)	-	-
[M-R] ⁺	287 (5)	255 (6)	281 (5)	-	415 (≈1)
					416 (7) en CI MS
[M-2R] ⁺	204 (100)	188 (100)	201 (61)	364 (≈1)	349 (≈1)
					349 (≈1) en CI MS
[M-Br] ⁺	-	-	-	451 (100)	403 (41)
				451 (21) en CI MS	403 (100) en CI MS
[SbRBr] ⁺	-	-	-	285 (10)	269 (5)
				[SbRBr-H ₂] ⁺ 287 (56)	269 (16) en CI MS
				en CI MS	
[Sb] ⁺	121 (10)	121 (5)	-	121 (8)	121 (4)
[R-R] ⁺	166 (72)	134 (81)	160 (100)	166 (78)	134 (100)
[R] ⁺	83 (13)	-	80 (30)	83 (5)	-

* A menos que se indique lo contrario, la técnica utilizada fue impacto electrónico. Las siglas CI significan ionización química.

En el caso de los compuestos de Sb(V): (2-C₄H₃S)₃SbBr₂, **IV**, y (2-C₄H₃O)₃SbBr₂, **V**, se obtuvieron espectros de masas de impacto electrónico (EI MS) y de ionización química (CI MS), los resultados se presentan también en la tabla IV 3. El fragmento [M-Br]⁺ se observa fácilmente en ambos compuestos, e incluso constituye el pico base en el compuesto **IV** en impacto electrónico; también es el pico base para **V** en ionización química. Desafortunadamente, el ión molecular [M]⁺ no pudo ser detectado por ninguna de las técnicas estudiadas (EI+, CI+, FAB+ o FAB-). Sin embargo, tomando en consideración la presencia del ión [M-2R]⁺ (RSbBr₂) en **IV** y de [M-R]⁺ (R₂SbBr₂) en **V**, la fórmula molecular

R_3SbBr_2 fue asignada. La presencia de los iones $[M-Br]^+$ en **IV** y **V**, y de $[M-R]^+$ en **V**, se confirmó al comparar con éxito la distribución isotópica experimental con la calculada teóricamente. Los espectros y gráficas se presentan en el apéndice.

Para el análisis por espectrometría de masas de los complejos de plata(I), se utilizó la técnica de bombardeo atómico rápido positivo (FAB+). De esta manera se pudieron observar los picos correspondientes a los iones $[AgL_2]^+$ y $[AgL]^+$, donde $L = (2-C_4H_3S)_3Sb$ y $(2-C_4H_3O)_3Sb$. Ambas señales se confirmaron calculando la distribución isotópica teórica en los dos complejos. Los espectros completos y los resultados de cálculo se muestran en el apéndice.

En los complejos de plata también se observan las señales debidas a la fragmentación de los ligantes individuales, además de las características específicas que se señalan en la tabla IV 4

Tabla IV 4. Fragmentos Especiales de Complejos de Ag(I) con Triheteroarilestibinas Observados por Espectrometría de Masas (FAB+).

Fragmento	$\{Ag[(2-C_4H_3S)_3Sb]\}NO_3$	$\{Ag[(2-C_4H_3O)_3Sb]\}NO_3$
m/e (%)	L = $(2-C_4H_3S)_3Sb$	L = $(2-C_4H_3O)_3Sb$
	VI	VII
$[AgL_2]^+$	850 (16)	752 (7)
$[AgL]^+$	479 (100)	431 (38)
$[Ag]^+$	107 (15)	107 (17)

IV.4 Espectroscopía de UV.

Los máximos de absorción, λ_{\max} y coeficientes de extinción molar, $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ de todos los compuestos preparados se presentan en la tabla IV 5.

La banda principal que se observa en los compuestos I a V puede asignarse a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los sistemas heterocíclicos. En comparación a trifenilestibina, Ph_3Sb , cuyo máximo de absorción es $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}^{(18)}$, III y IV presentan un efecto batocrómico y todos los demás compuestos (I, II, V-VII) muestran un efecto hipsocrómico.

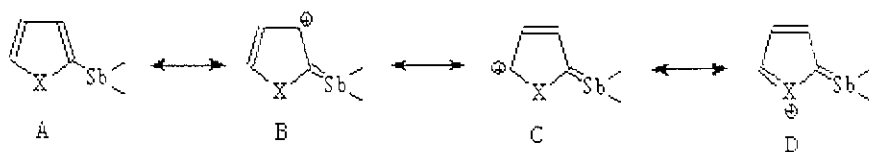
Las mediciones espectroscópicas de UV son particularmente importantes para determinar la proporción de enlace π entre los orbitales d del antimonio y un orbital p del átomo de carbono adyacente en el sustituyente heterocíclico (esquema IV 2) Como se mencionó en los antecedentes, la mayor capacidad electrodonadora de los grupos heterocíclicos en comparación al grupo fenilo, los hace importantes en el estudio del enlace $d\pi-p\pi$ en compuestos organoantimónicos Redmore⁽¹²⁾ ha notado que entre mayor es esta interacción, mayor es el desplazamiento batocrómico en relación al máximo para el heterociclo no sustituido. Los valores de λ_{\max} de algunos compuestos estibínicos preparados y de fosfinas relacionadas, (en comparación con el heterociclo correspondiente) se presentan en la tabla IV 6

Para los tres sistemas heterocíclicos, el desplazamiento batocrómico es mayor en las estibinas que para derivados análogos a base de fósforo. Esto es cierto incluso en los casos donde sólo se conocen los óxidos correspondientes, de los

cuales se espera una mayor conjugación, lo cual indica que en estos sistemas la extensión de la interacción $d\pi-p\pi$ es mayor para estibinas que para fosfinas.

Los valores de $\Delta\lambda_{\max}$ parecen indicar que existe una proporción apreciable de enlace $d\pi-p\pi$ con los grupos 1-metil-2-pirrolil y con 2-furil, siendo éste menor con el grupo 2-tienil; además, la transición $\pi-\pi^*$ se hace más energética en el orden de R_3Sb y $[Ag(R_3Sb)_2]NO_3$: $R = 1\text{-metil-2-pirrolil} < 2\text{-furil} < 2\text{-tienil}$. Estos resultados concuerdan con la capacidad electrodonadora relativa a cada heterociclo. Sin embargo, este orden parece invertirse en los compuestos dibromados, R_3SbBr_2 .

Para los complejos de $Ag(I)$ aparece una segunda banda a menor longitud de onda que la mencionada y que ha sido observada para complejos de este tipo con ligantes de fórmula Ph_3E , donde $E = P, As$ y Sb ^(18, 52)



Esquema IV.2. Formas canónicas debidas a enlace $d\pi-p\pi$

Tabla IV.5 Parámetros de Absorción en el UV de Heteroarilestibinas y sus Complejos.

Compuesto	Concentración Molar C / mol L ⁻¹	Maximo de absorción λ_{max} / nm	Absorbancia en el máximo		Coeficiente de extinción		
			$A_{v,max}$		$\epsilon_{v,max}$ / L cm ⁻¹ mol ⁻¹		
(2-C ₄ H ₃ S) ₃ Sb	1 899 x 10 ⁻⁴	241 8	0 589		3102		
(2-C ₄ H ₃ O) ₃ Sb	2 503 x 10 ⁻⁴	244 0	0 638		2548		
(2-C ₄ H ₃ NMe) ₃ Sb	2 433 x 10 ⁻⁴	259 5	0 423		1739		
(2-C ₄ H ₃ S) ₃ SbBr ₂	1 116 x 10 ⁻⁴	270 5	1 136		10181		
(2-C ₄ H ₃ O) ₃ SbBr ₂	1 194 x 10 ⁻⁴	239 4	0 436		3651		
{Ag[(2-C ₄ H ₃ S) ₃ Sb] ₂ }NO ₃ ⁵	1 159 x 10 ⁻⁴	$\lambda_{max 1}$	$\lambda_{max 2}$	$A_{v,max 1}$	$A_{v,max 2}$	$\epsilon_{v,max 1}$	$\epsilon_{v,max 2}$
		192 7	241 3	0 650	0 470	5610	4056
{Ag[(2-C ₄ H ₃ O) ₃ Sb] ₂ }NO ₃ ⁵	1 962 x 10 ⁻⁵	$\lambda_{max 1}$	$\lambda_{max 2}$	$A_{v,max 1}$	$A_{v,max 2}$	$\epsilon_{v,max 1}$	$\epsilon_{v,max 2}$
		194 8	245 5	1 782	0 148	90812	7542

* A menos que se indique, los espectros se obtuvieron en solución de diclorometano, utilizando celdas de cuarzo con longitud de paso óptico $l = 1$ cm y haciendo un barrido de 190 a 400 nm. Como blanco se utilizó el disolvente puro.

S Espectros obtenidos en solución de acetonitrilo.

IV.5 Resonancia Magnética Nuclear.

El espectro de RMN ¹H de todos los compuestos muestra un patrón característico de tres señales múltiples en la región de protones aromáticos. Con un conocimiento previo de los valores aproximados esperados para las constantes de acoplamiento protón-protón, J_{xy} , es posible asignar cada señal (figura IV 1).

Tabla IV.6. Parámetros de UV de Estibinas y Fosfinas Triheteroarilsustituídas.

Compuesto	λ_{\max} / nm	$\Delta\lambda_{\max}$ / nm (respecto al heterociclo sin substituir)	Referencia
(2-C ₄ H ₃ S) ₃ Sb	241.8	10.8	Este trabajo
(2-C ₄ H ₃ S) ₃ SbBr ₂	270.5	39.5	Este trabajo
(2-C ₄ H ₃ S) ₃ PO	238.0	≈ 0	(12)
C ₄ H ₄ S (tiofeno)	231.0	-	(12)
(2-C ₄ H ₃ O) ₃ Sb	244.0	39.0	Este trabajo
(2-C ₄ H ₃ O) ₃ SbBr ₂	239.4	34.4	Este trabajo
(2-C ₄ H ₃ O) ₃ P	243.0	38.0	(12)
(2-C ₄ H ₃ O) ₃ PO	238.0	33.0	(12)
C ₄ H ₄ O (furano)	205.0	-	(12)
(2-C ₄ H ₃ NMe) ₃ Sb	259.5	46.5	Este trabajo
(2-C ₄ H ₃ NMe) ₃ P	243.0	30.0	(12)
C ₄ H ₄ NMe (Nmetilpirrol)	213.0	-	(12)

Estos valores se tomaron de la literatura para un buen número de derivados de tiofeno, furano y pirrol sustituidos en la posición 2⁽⁷²⁾.

La asignación de las señales de cada protón fue comprobada en todos los casos por espectroscopia de correlación bidimensional ¹H vs. ¹H (COSY).

Los desplazamientos químicos (δ) de RMN ¹H, así como las constantes de acoplamiento ¹H - ¹H, para todos los compuestos preparados se presentan en las tablas IV 7 y IV 9. Un diagrama característico de los acoplamientos se muestra en la figura IV 2.

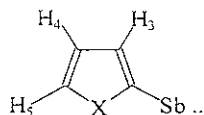


Figura IV.1 Nomenclatura atómica usada en RMN

Los acoplamientos $^1\text{H} - ^1\text{H}$ para tris(1-metil-2-pirrolil)estibina, III no pudieron determinarse con exactitud debido a que las señales de H_4 y H_3 se encuentran demasiado cerca ($\Delta\nu/J < 8$) y el análisis por reglas de primer orden no fue satisfactorio⁽⁶⁸⁾. A pesar de esto, el valor de cada acoplamiento pudo determinarse con la suficiente precisión como para poder asignar cada protón y llegar a la conclusión de que las señales de H_4 y de H_3 se encuentran invertidas en relación al orden observado para los otros dos ligantes, I y II. Éste fenómeno también se ha encontrado en los óxidos de trifenilfosfinas sustituidas con grupos 2-tienilo, 2-furilo y 1-metil-2-pirrolilo⁽⁹⁾.

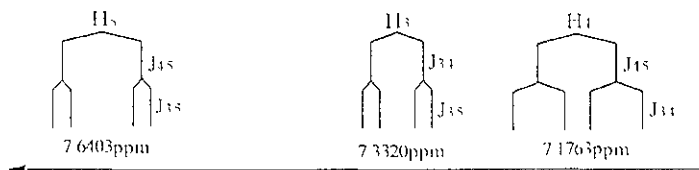


Figura IV.2 Patrón de acoplamientos H1-H1 para RMN ^1H en tris(2-tienil)estibina

Tabla IV 7 Parámetros de RMN ^1H para Estibinas Terciarias Conteniendo Heterociclos Aromaticos. Desplazamientos Quimicos (δ /ppm) y Constantes de Acoplamiento Protón-Protón (J_{HH} /Hz)

Compuesto	Tris(2-tienil)estibina		Tris(2-furil)estibina		Tris(1-metil-2-pirrolil)estibina	
	CDCl_3	Acetona- d_6	CDCl_3	Acetona- d_6	CDCl_3	Acetona- d_6
δ_3	7 3320	7 4101	6 7285	6 7934	6 1686	6 1420
δ_4	7 1763	7 2150	6 4365	6 5070	6 2130	6 1850
δ_5	7 6403	7 8018	7 7025	7 8373	6 8750	6 8481
δ_{Me}	-	-	-	-	3 6547	3 6205
J_{34}	3 30	3 44	3 20	3 23	(3 42)	(3 16)
J_{35}	0 90	0 83	0 60	0 55	(1 79)	(1 79)
J_{65}	4 95	4 89	1 65	1 65	(2 48)	(2 48)

* Los valores de (J_{Me}) son solo aproximados debido a que el patrón de acoplamientos de la Tris(1-metil-2-pirrolil)estibina no pudo analizarse mediante reglas de primer orden

Para heterociclos de cinco miembros sustituidos por antimonio en la posición 2, se espera que las señales de H_3 y H_5 estén bastante desprotegidas en comparación al heterociclo no sustituido como una consecuencia del enlace $d\pi-p\pi$. Ésto puede explicarse como una contribución de las formas canónicas B y C, respectivamente (esquema IV 2) Los desplazamientos, $\Delta\delta$, producidos en RMN ^1H por la presencia del grupo estibínico en cada ligante respecto a cada heterociclo se presentan en la tabla IV 8. Como se esperaba, en los compuestos I y II el valor $\Delta\delta$ aumenta en el orden siguiente: $\text{H}_5, \text{H}_3 > \text{H}_4$

Tabla IV 8. Desplazamientos ($\Delta\delta$) de RMN ^1H para Triheteroanestibinas Respecto a los Heterociclos sin Substituir.^a

Compuesto	H ₃	H ₄	H ₅
(2-C ₄ H ₃ S) ₃ Sb / CDCl ₃	+ 0.34	+ 0.19	+ 0.46
(2-C ₄ H ₃ S) ₃ Sb / acetona_d ₆	+ 0.42	+ 0.23	+ 0.62
(2-C ₄ H ₃ S) ₃ SbBr ₂ / CDCl ₃	+ 1.39	+ 0.34	+ 0.65
(2-C ₄ H ₃ O) ₃ Sb / CDCl ₃	+ 0.49	+ 0.20	+ 0.41
(2-C ₄ H ₃ O) ₃ Sb / acetona_d ₆	+ 0.55	+ 0.27	+ 0.55
(2-C ₄ H ₃ O) ₃ SbBr ₂ / CDCl ₃	+ 1.49	+ 0.42	+ 0.6
(2-C ₄ H ₃ NMe) ₃ Sb / CDCl ₃	- 0.11	- 0.07	+ 0.14
(2-C ₄ H ₃ NMe) ₃ Sb / acetona_d ₆	- 0.14	- 0.09	+ 0.11

Los desplazamientos de H₃ y H₄ se reportan respecto al de H₅ en el heterociclo. El de H₅ respecto a H₂. Los desplazamientos químicos para tofeno (H₂ 7.18, H₃ 6.99) y furano (H₂ 7.29, H₃ 6.24) se tomaron de la literatura (71) y los valores para 1-Metilpirrol (H₂ 6.74, H₃ 6.28) son experimentales, CDCl₃. El signo (+) representa un desplazamiento hacia campo mas bajo.

Una característica muy importante es el incremento en la desprotección de H₃ y de H₅ (para I y II) al incrementar la polaridad del solvente de CDCl₃ a acetona_d₆, estabilizando así las formas B y C (esquema IV.2). De los datos de RMN ^1H de la tabla IV 10 se puede decir que en las estibinas tiofénica y furánica, el enlace $d\pi-p\pi$ es mas significativo que en la estibina pirrólica, estos resultados son aparentemente contradictorios a los obtenidos por medio de la espectroscopia en el UV. El mismo fenómeno fue observado por Allen y su grupo en fosfinas conteniendo los mismos heterociclos.

Tabla IV.9 Parámetros de RMN ¹H para Productos de Oxidación y de Complejación de Trisheteroantibiotinas.

Compuesto	(2-C ₄ H ₅ S) ₃ SbBr ₂	(2-C ₄ H ₅ O) ₃ SbBr ₂	{Ag[(2-C ₄ H ₅ S) ₃ Sb] ₂ }NO ₃	{Ag[(2-C ₄ H ₅ O) ₃ Sb] ₂ }NO ₃
Solvente	CDCl ₃	CDCl ₃	Acetona-d ₆	acetona-d ₆
δ ₃	8 3838	7 7319	7 5181	6 8025
δ ₄	7 3310	6 6614	7 2461	6 4438
δ ₅	7 8345	7 8857	7 8734	7 6972
J ₃₄	3 90	3 58	3 30	3 30
J ₃₅	1 20	0 55	1 10	<i>sin resolver</i>
J ₄₅	5 10	1 65	4 68	1 65

En los compuestos de antimonio(V), el valor de los desplazamientos químicos aumenta y con ello aumenta el valor de Δδ, indicando que en estos compuestos la interacción entre Sb y el carbono 2 del heterocíclico se hace más importante. La presencia de los grupos bromuro electronegativos aumenta la posibilidad de conjugación $d\pi-p\pi$. Así, con base en el esquema IV.2, se puede explicar la manera en que aparecen los protones para IV, invirtiéndose el orden de los desplazamientos de H₅ y H₃ (respecto al ligante I), siendo éste último el que aparece a campo más bajo de entre todos los compuestos preparados (≈ 8 51 ppm). La forma canónica B parece ser la más importante en los derivados dibromados, quedando la deficiencia de carga en el carbono 3, lo que permite un incremento de la interacción $d\pi-p\pi$ C2-Sb.

Una vez asignada cada señal de RMN ¹H para todos los compuestos, se asignó cada carbono a partir de los desplazamientos observados en RMN ¹³C por medio de espectroscopía de correlación heteronuclear ¹H vs ¹³C o HETCOR. Es

notable la falta aparente de correlación entre la naturaleza del sustituyente presente en cada compuesto y el orden en que aparecen las señales de los cuatro carbonos heterocíclicos. Los parámetros de RMN ^{13}C se encuentran en la tabla IV 10

Tabla IV.10. Desplazamientos Químicos (δ /ppm) de RMN ^{13}C para Estibinas Terciarias Conteniendo Heterociclos Aromáticos y sus Derivados en CDCl_3 .

Compuesto	δ_{C_2}	δ_{C_3}	δ_{C_4}	δ_{C_5}
$(2\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})_3\text{Sb}$	132 618	137 141	128 200	132 535
$(2\text{-C}_4\text{H}_5\text{O})_3\text{Sb}$	150 699	122 862	110 374	148 037
$(2\text{-C}_4\text{H}_5\text{NCH}_3)_3\text{Sb}^-$	124 140	120 991	109 172	126 802
$(2\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})_3\text{SbBr}_2^{\S}$	135 637	140 210	128 439	136 553
$(2\text{-C}_4\text{H}_5\text{O})_3\text{SbBr}_2$	143 622	126 164	112 240	150 339
$\{\text{Ag}[(2\text{-C}_4\text{H}_5\text{S})_3\text{Sb}]_2\}\text{NO}_3^{\S}$	sr	138 176	128 482	133 535
$\{\text{Ag}[(2\text{-C}_4\text{H}_5\text{O})_3\text{Sb}]_2\}\text{NO}_3^{\S}$	149 202	122 782	110 172	148 248

\S Espectros obtenidos en acetona- d_6 .

* El desplazamiento químico del carbono metílico en la Tris(1-metil-2-pirrolil)estibina aparece en 37 268 ppm

sr El desplazamiento no se observó

Al igual que en RMN ^1H , en RMN ^{13}C se observa que los mayores desplazamientos, $\Delta\delta$ se dan para los carbonos en las posiciones C_3 y C_5 , indicando la presencia del enlace $d\pi\text{-}p\pi$. La señal de C_2 también se desplaza como consecuencia del átomo de Sb (electropositivo) unido a él

En un intento por obtener más información sobre la influencia del antimonio al estar directamente unido en la posición 2 heterocíclica, el acoplamiento $^1J_{\text{CC}}$ se midió para el compuesto I usando INADEQUATE. Este valor fue comparado con

una serie de tiofenos sustituidos en la posición 2 con grupos de diferente electronegatividad⁽⁷³⁾. El valor de $^1J_{C2C3}$ para tris(2-tienil)antimonio encontrado es de 54.23 Hz, mientras que el valor calculado teóricamente es $^1J_{C2C3} = 53.17$ Hz, en el caso del derivado organolitado (sustituyente más electropositivo) el valor de $^1J_{C2C3}$ es 27.6 Hz y para el heterociclo no sustituido (tienil-H o tiofeno) es 53.8 Hz⁽⁷³⁾.

Por otra parte las señales de RMN 1H de los complejos de plata(I) aparecen en el mismo orden que las de los respectivos ligantes y ligeramente desplazadas a campo bajo, lo cual está en acuerdo con una disminución en la densidad de carga dentro de los anillos aromáticos debida a la acción aceptora del metal central Ag(I). La alta sensibilidad de estos compuestos en solución obliga a obtener los espectros rápidamente. Ésto impidió resolver el acoplamiento J_{35} en VI y encontrar la señal C-2 en RMN ^{13}C para VII, así como tampoco permitió hacer experimentos COSY o HETCOR en estos compuestos

IV 6 Conductividad de complejos de plata en solución.

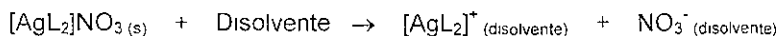
Los resultados de las mediciones de conductividad en solución para los complejos de plata VI y VII, y para uno de los ligantes, I se muestran en la tabla

IV 11

Tabla IV.11. Conductividad para los Compuestos de Coordinación de Ag(I) con Ligantes Triheteroarilestibínicos

Compuesto	Concentración		Medida de	Conductancia	Rango
	Molar	Solvente	Conductividad	Molar	reportado para
	C / mol L ⁻¹		L / μ S	Λ / Scm ² mol ⁻¹	dos iones ⁽⁷⁴⁾
(2-C ₄ H ₃ S) ₃ Sb	1 079 x 10 ⁻³	Acetonitrilo	7 98	3 57	-
{Ag[(2-C ₄ H ₃ S) ₃ Sb] ₂ }NO ₃	1 053 x 10 ⁻³	Acetonitrilo	312	143 14	120-160
{Ag[(2-C ₄ H ₃ O) ₃ Sb] ₂ }NO ₃	1 079 x 10 ⁻³	Acetonitrilo	302	135 21	120-160

Los valores de Λ obtenidos se encuentran dentro del intervalo reportado por Szafran *et al.*⁽⁷⁴⁾ para electrolitos 1:1 en soluciones de acetonitrilo. Por lo tanto y como se esperaba los complejos se ionizan en solución y presentan la estequiometría: [AgL₂]NO₃, donde L = I o II



Sólo con fines comparativos se midió la conductividad en solución de acetonitrilo de uno de las estibinas terciarias, I, para comprobar que la lectura diera un valor despreciable debido a la naturaleza neutra, y no iónica de este ligante.

IV 7 Análisis estructural: Difracción de rayos-X de monocristal.

Las estructuras I, IV y VI fueron confirmadas por su análisis estructural. Las estructuras moleculares, así como las celdas unitarias y los parámetros cristalográficos más importantes obtenidos por difracción de rayos-X, se encuentran en el apéndice

I Tris(2-tienil)antimonio(III), (2-C₄H₃S)₃Sb.

La estibina (2-C₄H₃S)₃Sb es piramidal. La célula unitaria contiene dos moléculas distintas que son cristalográficamente independientes. El promedio de los ángulos de enlace C-Sb-C es 96.5°, el cual es mayor que el encontrado en Ph₃Sb, 95°⁽³⁷⁾. Los tres átomos de azufre están en un plano poco distorsionado formando los tres vértices de un triángulo equilátero. Esta estructura muestra que I puede actuar como un ligante tripodal, pero a diferencia de los ligantes tripodales trispiridil-fosfina y -arsina⁽⁶²⁾, la molécula no presenta desviación de la simetría C_{3v}.

El promedio de las distancias de enlace Sb-C en I es 2.129 Å, valor ligeramente menor que el encontrado para otras estibinas⁽³⁴⁻⁴⁰⁾ como: 2.155 Å en Ph₃Sb, 2.190 Å en tris(2,6-dimetilfenil)estibina, y, 2.158 Å en (2-metilfenil)estibina. Este comportamiento puede deberse a una mayor contribución del enlace dπ-pπ en I, reduciéndose así la distancia de enlace Sb-C. Las distancias intramoleculares son mayores que las interacciones de vander Waals normales.

IV Dibromuro de tris(2-tienil)antimonio(V), (2-C₄H₃S)₃SbBr₂

Se encontró que el dibromuro de tris(2-tienil)estibina es monomérico en el estado sólido y que en la molécula el antimonio está pentacoordinado con dos átomos de bromo en las posiciones apicales -en concordancia con la regla de Bent⁽⁴¹⁾- y tres átomos de carbono(tienil) en las posiciones ecuatoriales. En este compuesto, el promedio de los enlaces Sb-C, 2.110(1) Å es ligeramente menor al observado en I.

Considerando el ángulo axial Br(1)-Sb-Br(2), 178.67° y considerando los ángulos de enlace ecuatoriales y ecuatorial-axial, con una desviación máxima de 4.8 y 1.3°, respectivamente (de los valores ideales 120 y 90°), se puede inferir que existe una pequeña distorsión alrededor del polihedro de Sb.

Existen dos distancias Sb-Br, 2.611(1) y 2.619(2) Å, lo cual contrasta con la única distancia Sb-Br encontrada en Ph₃SbBr₂ de 2.632(1) Å

VI Nitrato de bis[tris(2-tienil)estibina]plata(I), {Ag[(2-C₄H₃S)₃Sb]₂}NO₃.

La estructura determinada para el complejo **VI** es consistente con la estequiometría Ag[Sb(2tienil)₃]₂NO₃ y contiene una unidad asimétrica formando la unidad polimérica del complejo; en él se presentan cadenas infinitas de unidades [AgL₂]⁺ que se unen unidimensionalmente por puentes de ión nitrato.

El átomo de plata presenta un número de coordinación de 4 está coordinado por los dos átomos Sb de los dos grupos Sb(2-tienil)₃, siendo las distancias de enlace Ag-Sb 2.694(2) y 2.677(3) Å; y, está coordinado por dos átomos de oxígeno de los iones NO₃⁻ simétricamente relacionados, Ag-O(1) 2.46(2) Å y Ag-O(2') 2.40(2) Å

El ligante nitrato es bidentado, con los átomos de oxígeno uniendo simétricamente a manera de puente dos átomos de Ag. El plano del nitrato parece estar muy ligeramente afectado con el fin de acercar el oxígeno al segundo átomo de plata.

En el complejo, la suma de ángulos $\text{Sb}(1)\text{-Ag-Sb}(2) + \text{Sb}(1,2)\text{-Ag-O}(1)$ es 336° , indicando tal vez que una gran distorsión de la geometría trigonal plana se prefiere con el fin de lograr una estructura regular más compleja.

Es importante mencionar que la estructura molecular de **VII** es apenas la segunda en ser resuelta por rayos-X para un complejo estibínico de un metal del grupo 10 en el que se presenta una estructura polimérica, además de ser la primera para estibinas con sustituyentes heterocíclicos. La estructura reportada con anterioridad es $[(\text{Ph}_3\text{Sb})\text{Ag}(\text{NO}_3)]_n$, con distancias de enlace $\text{Ag-Sb} = 2.645 \text{ \AA}$, y con una naturaleza polimérica también de tipo unidimensional⁽⁶⁰⁾

V. CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis son una contribución importante a la química organoantimónica. Se trata de apenas el quinto reporte serio de la formación de estibinas conteniendo enlaces entre antimonio y carbono de heterociclos aromáticos. Los compuestos terciarios tris(2-tienil)estibina (I), tris(2-furil)estibina (II) y tris(1-metil-2-pirrolil)estibina (III) fueron preparados y caracterizados por los métodos mencionados. Únicamente la estibina pirrólica (III) no mostró productos estables al reaccionar con bromo molecular o nitrato de plata(I), con lo cual se puede pensar en que el compuesto en sí presenta una reactividad mayor que la de las estibinas I y II.

La contribución del enlace Sb-C $d\pi-p\pi$ puede estudiarse por medio de espectroscopías de ultravioleta y de resonancia magnética nuclear. Los resultados obtenidos para la serie de compuestos preparados son contradictorios a primera vista; las estibinas pirrólica y tiofénica parecen tener, respectivamente, la mayor y menor proporción de enlace $d\pi-p\pi$ en relación a las mediciones en el UV, pero este orden se invierte según los resultados de RMN¹H. Cabe hacer notar, sin embargo, que estos resultados deben ser considerados como complementarios ya que la espectroscopía de UV representa mediciones al estado excitado de las moléculas y la espectroscopía de RMN ¹H se basa, en cambio, en mediciones al estado basal.

La serie tiofénica fue estudiada en mayor amplitud. Las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos-X para la estibina I, su dibromuro IV y su

aducto en relación 12 con nitrato de plata(I) **VI**, representan las primeras estructuras en donde el antimonio está directamente enlazado a un átomo de carbono de un heterociclo. Además, el complejo de plata(I) se encuentra entre las pocas estructuras para ligantes estibínicos formando complejos con este metal.

En general, se puede decir que las estibinas terciarias conteniendo heterociclos aromáticos presentan un comportamiento semejante a otras estibinas con sustituyentes aromáticos comunes. Son fácilmente oxidados por reactivos relativamente suaves como es el bromo molecular y forman rápidamente complejos con nitrato de plata(I), los cuales son bastante reactivos al aire, la humedad y en solución.

Las perspectivas que este trabajo ha planteado son muchas y se encuentran en áreas diversas. El estudio de las propiedades de los ligantes estibínicos preparados en presencia de otros metales de transición, y en especial de su aplicación en sistemas de catálisis homogénea a base de Rh, Co, etc., constituirá en sí un gran nuevo proyecto.

La caracterización de todos los compuestos por distintas técnicas de análisis térmico será crucial para determinar su posible utilidad como precursores de materiales específicos.

En el área de química de coordinación, será interesante estudiar las propiedades de los tres ligantes actuando de manera tripodal, a manera semejante en que lo hacen algunos análogos de fósforo y arsénico.

V. REFERENCIAS

1. Schewhuk, E., Wild, S. B., *J. Organomet. Chem.* 210, 181 (1981).
2. Tomachev, A. A., Kozlov, E. S., Pinchuk, A. M., *Zh. Obshch. Khim.* 54, 971 (1984)
3. Al-Soudani, A. R., Massey, A. G., *Appl. Organomet. Chem.* 2, 553 (1988).
4. Sharma, P., Jha, N. K., *J. Organomet. Chem.* 506, 19 (1996).
5. Patente' Brit. 824,944, Dec. 9, 1959.
6. Étienne, A., *Bull. Soc. Chim.*, 50 (1946).
7. Lukevits, É., Pudova, O. A., Popelis, Y., Erchak, N. P., *Zh. Obshch. Khim.* 51, 115 (1981).
8. Ebdon, A. P., Huckerby, T. N., Thorpe, F. G., *Tetrahedron Lett.*, 2971 (1971).
9. Niwa, E., Aoki, H., Tanaka, H., Munakata, K., *Chem. Ber.* 99, 712 (1966)
10. Kemp, R. H., Thomas, W. A., Gordon, M., Griffin, C. E., *J. Chem. Soc. (B)*, 527 (1969)
11. Allen, D. W., *J. Chem. Soc. (B)*, 1490 (1970).
12. Redmore, D., *Chem. Rev.* 71, 334 (1971).
13. Allen, D. W., Hutley, B. G., Mellor, T. J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 63 (1972)
14. Allen, D. W., Ashford, D. F., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8, 1953 (1976)
15. Allen, D. W., Taylor, B. F., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 51 (1982).

COPIA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

16. Moore, S. S., Whitesides, G. M., *J. Org. Chem.* 47, 1489 (1982).
17. Farina, V., Krishnan, B., *J. Am. Chem. Soc.* 113, 9585 (1991).
18. Rossi, R., Bellina, F., Biagetti, M., Martínez, L., *Tetrahedron Lett.* 39, 7599 (1998).
19. Sharma, P., Cabrera, A., Arias, J. L., Le Lagadec, R., Manzo, R. L., Sharma, M., *Main Group Met. Chem.* 22, 95 (1999).
20. Frías, M. L., Sharma, P., Cabrera, A., Hidroformilación de Alquenos en Fase Homogénea con Compuestos de Rodio y Ligantes Estibínicos como Precursores Catalíticos. Presentación oral. XXXV Congreso Mexicano de Química San Luis Potosí, S. L. P., México. Septiembre 2000
21. Gómez, R. M., Sharma, P., Arias, J. L., Pérez, J., Velasco, L., Cabrera, A. Amidocarbonylation of Cyclohexene with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Modified Triarylstibines in Very Mild Conditions *J. Mol. Catal.* En prensa.
22. Berry, A., *Polyhedron* 18, 2609 (1999).
23. Stauf, G. T., Gaskill, D. K., Bottka, N., Gedridge Jr., R. W., *Appl. Phys. Lett.* 58, 1311 (1991)
24. Gedridge Jr., R. W., Lee, K. E., Lowe-Ma, C., *Chem. Mater* 5, 979 (1993).
25. Shin, J., Hsu, W., Hsu, T. C., Stringfellow, G. B., Gedridge Jr., R. W., *J. Electron. Mater* 24, 1563 (1995)
26. Wendt, O. F., Elding, L. I., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4725 (1997).
27. Wendt, O. F., Scodinu, A., Elding, L. I., *Inorg. Chim. Acta* 277, 237 (1998).

- 28 Sharma, P , Cabrera, A., Sharma, M., Álvarez, C., Arias, J. L., Gómez, R. M , Hernández, S., *Z. Anorg. Alleg. Chem.* 626, 2371 (2000).
29. Garje, S. S., Jain, V K., *Main Group Met. Chem.* 22, 45 (1999).
30. Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G. (editores), Comprehensive Organometallic Chemistry II (Serie). Pergamon Press. New York, 1995.
31. Nagase, S., *General and Theoretical Aspects en The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* Editores. Patai, S , Rappoport. The Chemistry of Functional Groups Series John Wiley & Sons England, 1994 pp: 1-24
32. Gillespie, R. J., *J. Chem Ed.* 40, 295 (1963).
33. Gillespie, R J , *J. Chem. Ed.* 47, 18 (1970)
34. Ates, A., Breunig, H. J., Ebert, K. H., Kaller, R , Drager, M., Behrens, U., *Z Naturforsch B Chem Sci.* 47, 503 (1992)
35. Sobolev, A. N., Romm, I P., Belsky, V. K , Syufina, O. P., Guryanova, E. N., *J Organomet. Chem.* 209, 49 (1979).
36. Sobolev, A. N., Romm, I P , Belsky, V. K., Syufina, O P., Guryanova, E. N., *J. Organomet. Chem.* 179, 153 (1979).
- 37 Adams, E A., Collis, J W., Pennington, W T , *Acta Cryst. C* C46, 917 (1990)
38. Sharma, P , Rosas, N., Rama Shankar, A., Toscano, A , Hernandez, S, Cabrera, A., *Main Group Met Chem.* 19, 21 (1996).
- 39 Sharma, P , Rosas, N , Espinosa, G , Cabrera, A., *Acta Cryst. C* C52, 889 (1996)

40. Sharma, P., Cabrera, A., Rosas, N., Le Lagadec, R., Hernandez, S, Valdes, J., Arias, J. L., Ambrouse, C. V., *Main Group Met. Chem* 21, 303 (1998).
41. Bent, H. A., *J. Chem. Ed* 37, 616 (1960); Huheey, J. E., Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad. 2ª ed. (Español). Harla. México, 1981 pp: 138-159.
42. Brabant, C., Hubert, J., Beauchamp, A. L., *Can. J. Chem.* 51, 2952 (1973).
43. Beauchamp, A. L., Bennet, M. J., Cotton, F. A., *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6675 (1968).
44. Gibbons, M. N., Begley, M. J., Sowerby, D. B., *J. Organomet. Chem.* 469, C25 (1994).
45. Schmuck, A., Buschmann, J., Fuchs, J., Seppelt, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26, 1180 (1987).
46. Godfrey, S. M., Kelly, D. G., McAuliffe, A., Mackie, A. G., Pritchard, R. G., Watson, S. M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1163 (1991).
47. Bricklebank, N., Godfrey, S. M., Mackie, A. G., McAuliffe, C. A., Pritchard, R. G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 355 (1992).
48. McAuliffe, C. A., Beagley, B., Gott, G. A., Mackie, A. G., MacRory, P. P., Pritchard, R. G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26, 264 (1987)
49. Miessler, G. L., Tarr, D. A., Inorganic Chemistry 2nd Ed. Prentice Hall. New Jersey, 1999 pp: 335-344, 486
50. Champness, N. R., Levason, W., *Coord. Chem. Rev* 133, 115 (1994)
51. McAuliffe, C. A., Wilkinson, G., McCleverty, J. A., Gillard, G. A., (editores), Comprehensive Coordination Chemistry, Vol 2. Pergamon Press Oxford, 1987 p. 989

52. Tsymbal, L. V., Sinyavskaya, E. I., Yatsimirskii, K. B., Yurchenko, V. G.,
Russ. J Inorg Chem. 32, 680 (1987)
53. Ahrland, S., Berg, T., Trinderup, P., *Acta Chem. Scand. Ser. A* 31, 775
(1977).
54. Hulten, F., Persson, I., *Acta Chem Scand. Ser. A* 41, 87 (1987).
55. Bowmaker, G. A., Effendy, Hart, R. D., Kildea, J. D., de Silva, E. N.,
Skelton, B. W., White, A. H., *Aust. J Chem* 50, 539 (1997).
56. Bowmaker, G. A., Hart, R. D., B. W., White, A. H., *Aust. J. Chem* 50, 567
(1997).
57. Effendy, Kildea, B. W., White, A. H., *Aust. J. Chem* 50, 587 (1997)
58. Bowmaker, G. A., Hart, R. D., de Silva, E. N., Skelton, B. W., White, A. H.,
Aust. J. Chem. 50, 621 (1997).
59. Bowmaker, G. A., Effendy, de Silva, E. N., White, A. H., *Aust. J Chem.* 50,
641 (1997).
60. Effendy, Kildea, J. D., White, A. H., *Aust J. Chem.* 50, 671 (1997)
61. Effendy, Grigsby, W. J., Hart, Raston, C. L., Skelton, B. W., White, A. H.,
Aust. J Chem 50, 539 (1997)
62. Szczepura, L. F., Witham, L. M., Takeuchi, K. J., *Coord. Chem. Rev.* 174, 5
(1998).
63. Angelici, R. J., Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry, W. B
Saunders Company Philadelphia, 1969 pp. 9, 10
64. Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., Purification of Laboratory Chemicals, 3rd
ed Pergamon Press Great Britain, 1998

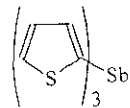
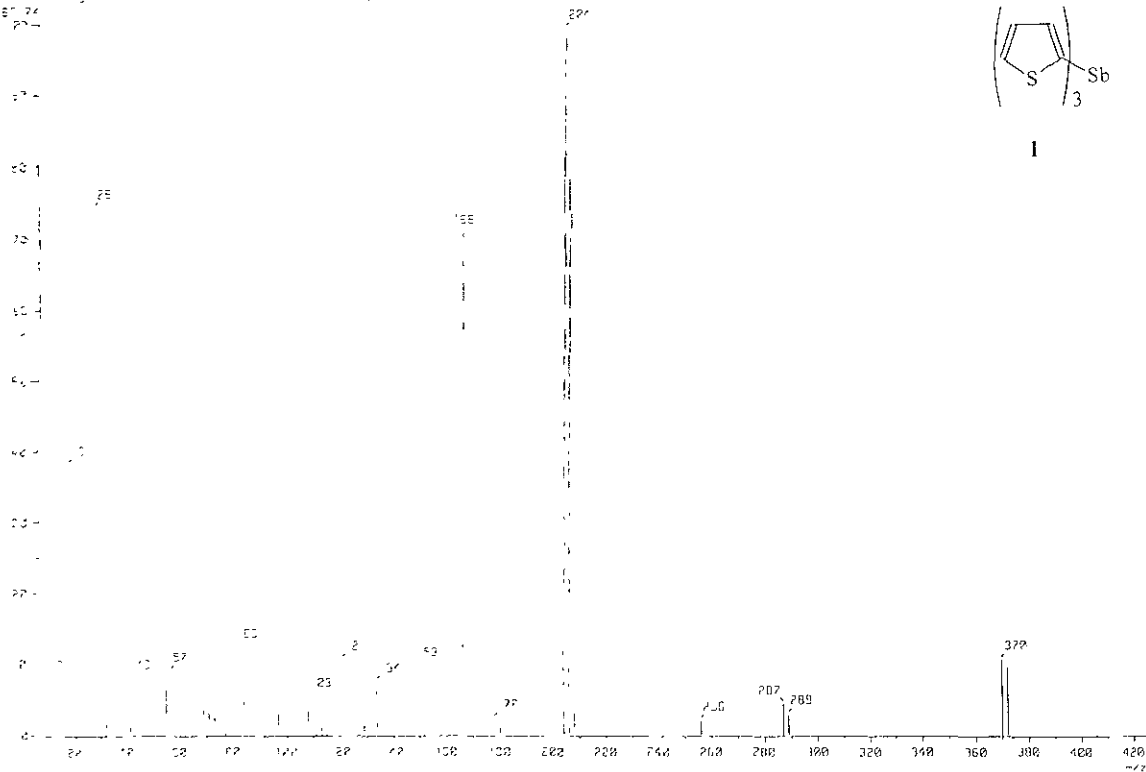
65. Ramanathan, V , Levine, R., *J. Org. Chem* **27**, 1216 (1962)
66. Chadwick, D. J., Cliffe, I. A., *J Chem. Soc. Perkin Trans.1*, 2845 (1979).
67. Wakefield, B. J., The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press. Great Britain, 1976 pp. 44-48.
68. Silverstein, R. M., Webster, F. X., Silverstein, R. M., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 6th ed John Wiley & Sons. New York, 1997 pp. 160.
- 69 Green, J. H S., Kynaston, W., Paisley, H. M., *Spectrochim. Acta A* **19**, 549 (1963)
70. Green, J. H S , Harrison, D. J , *Spectrochim. Acta A* **33**, 75 (1977)
71. Bird, C. W , Cheeseman, G. W H., *Structure of Five-Membered Rings with One Heteroatom* en Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Editores. Katritzky, A. R., Rees, C. W Pergamon Press. Oxford, 1984 p: 21-24.
72. Bothner-by, A. A , *Proton-proton coupling constants* en Advances in Magnetic Resonance Editor: Waugh, J. S. Academic Press. New York, 1965 pp: 295-301.
- 73 Dabrowski, A., Kamienska-Trela, K., Wojcik, J., *Spectrochim. Acta Part A* **56**, 91 (2000).
74. Z. Szafran, R. M. Pike y M. M Singh. *Microscale Inorganic Chemistry A Comprehensive Laboratory Experience*. John Wiley & Sons Inc. Nueva York, 1991. P 102-105.

APÉNDICE

A1 Espectros representativos.

ESPECTROSCOPIA
DE MASAS - IMPACTO
ELECTRÓNICO

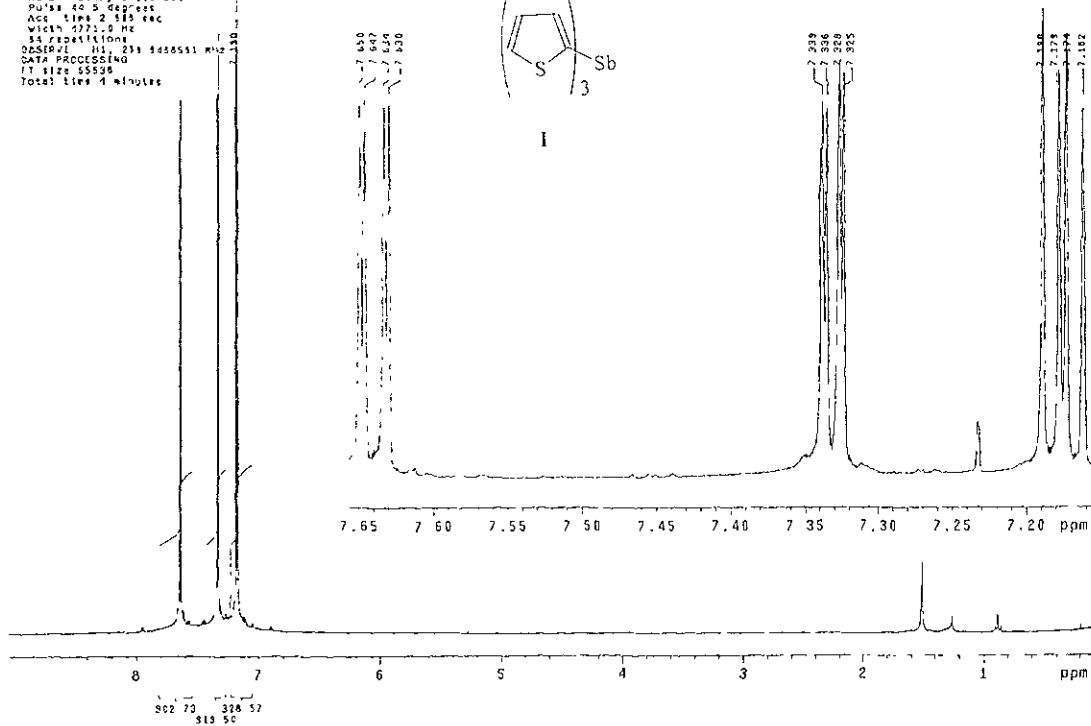
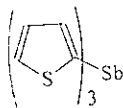
Mass Spectrometry
Date: 07-E-2000
Sample: Sb
Meth: 100
Scan: 100
Spectrum Type: Normal
Scan Range: 20-200
Scan Rate: 2000
Scan Delay: 0.100
Scan Time: 0.100
Scan Length: 0.100
Scan Width: 0.100
Scan Height: 0.100
Scan Area: 0.100
Scan Volume: 0.100
Scan Weight: 0.100
Scan Bias: 0.100
Scan Offset: 0.100
Scan Scale: 0.100
Scan Shift: 0.100
Scan Slope: 0.100
Scan Intercept: 0.100
Scan Correlation: 0.100
Scan Error: 0.100
Scan Warning: 0.100
Scan Message: 0.100



I

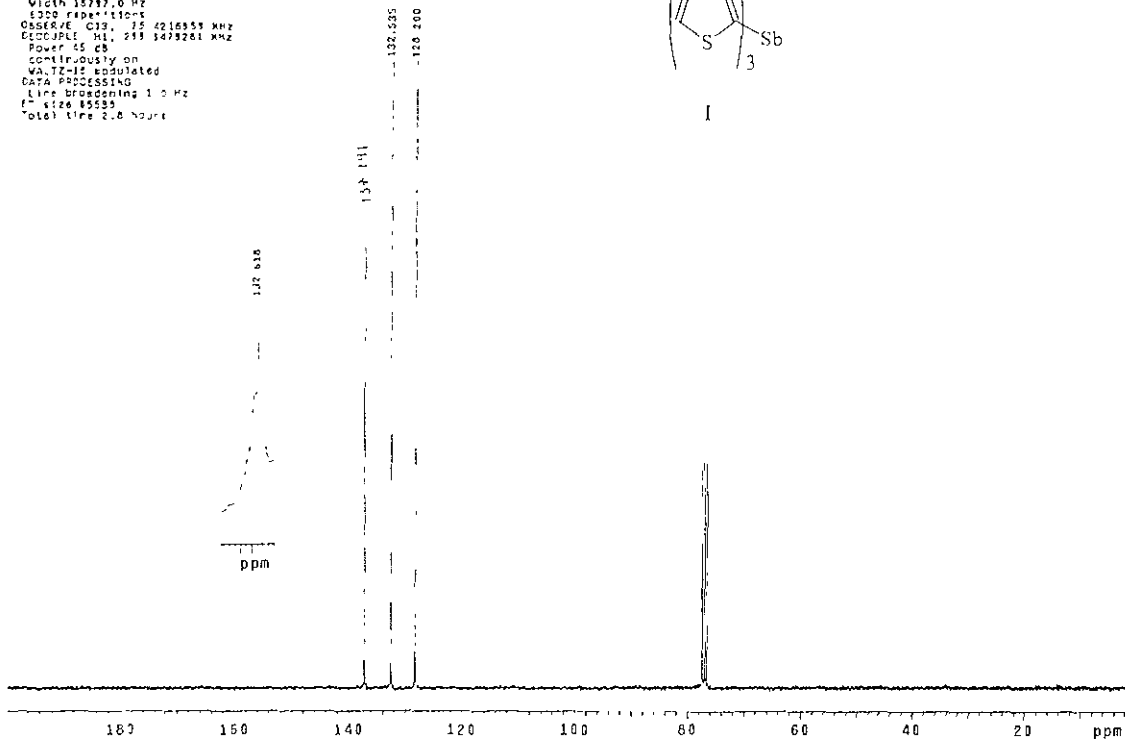
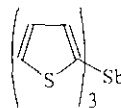
Ed 11-11
 D- 3499A-3 Vela
 2-111-02
 AMH
 Solvent cdc13
 Temp 30.0 C / 303.1 K
 UNITS=302 "Hz"
 PULSE SEQUENCE
 Relax delay 1.000 sec
 Pulse 40.5 degree
 Acc time 2.519 sec
 Width 2771.0 Hz
 33 repetitions
 OBSERVE: H1, 231 8486511 Hz
 DATA PROCESSING
 FT size 55536
 Total time 9 minutes

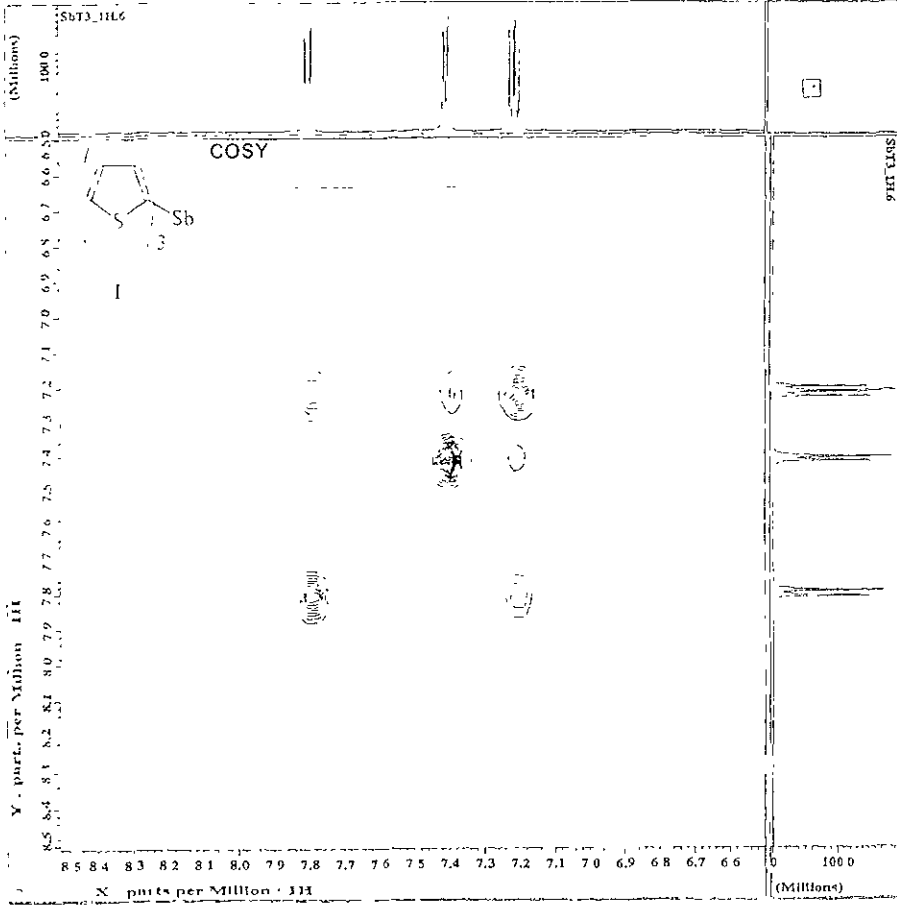
RMN ¹H



RMN ¹³C

Sb (100%)
Er. Shima-2 vada
6-VII-32
FAM
Solvent: cdcl3
Temp: 30.0 C / 303.1 K
LWITY-322 *prog
PULSE SEQUENCE
Relax delay 1.10. sec
Pulse 15.0 degrees
Acq time 2.531 sec
Width 15797.0 Hz
1300 repetitions
OBSERVE CH: 13 2216955 MHz
FIDCFILE: M1: 213 1479281 MHz
Power 65 db
continuously on
WA, TZ-12 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
F1 size 15329
Total time 2.8 hours



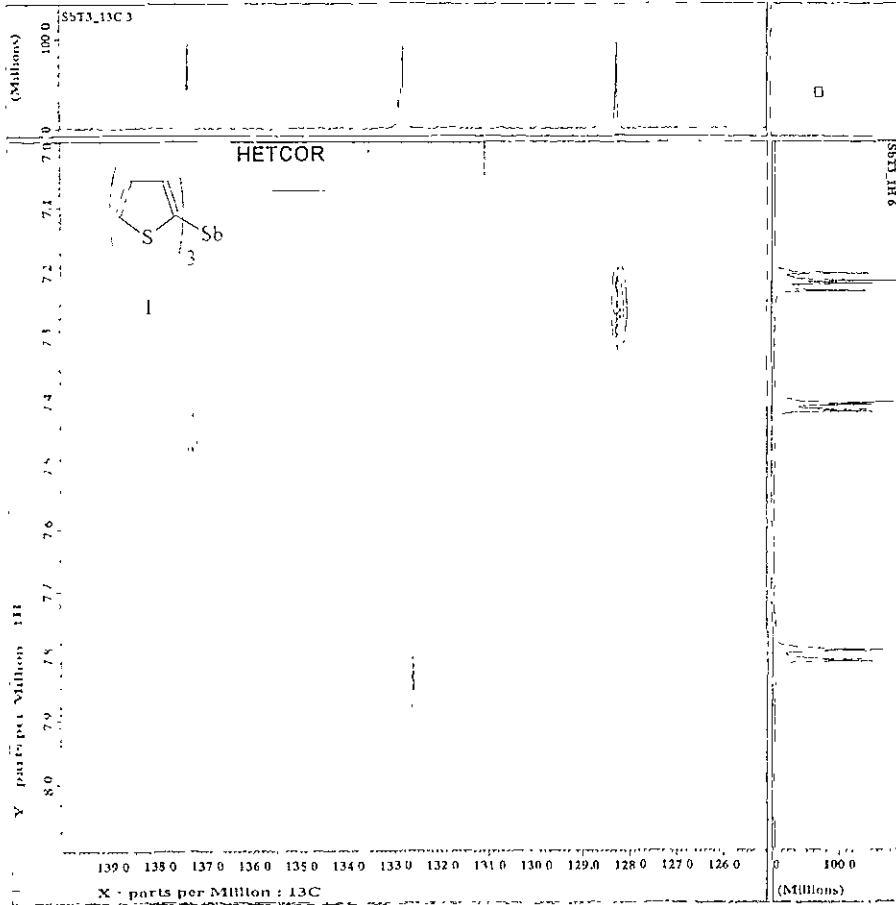


```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = Sb73_cosy.2
Author        =
Sample ID     = Sb73
Content       = absolute value COSY
Creation Date  = 8-JUL-2008 18:06:23
Revision Date = 8-JUL-2008 18:24:47

Spec Site    = Eclipse 300
Spec Type    = DELTA_HMR

Data Format   = 2D REAL REAL
Dimensions  = X Y
Dim Title    =
Dim Size     = 512, 1024
Dim Units    = [ppm], [ppm]
Acq.Delay    = 0.216[sec]
Changer_samp = 0
Experiment   = cosy_exp
Field_strength = 7.0586013[G]
Irr90        = 10[us]
Irr90_hi     = 10[us]
Irr90_lo     = 10[us]
Irr_pulse    = 18[us]
Lock_status  = INLE
Nuc1_gain    = 28
Relaxation_delay = 1.5[s]
scans        = 4
Solvent      = ACETONE-d6
Spin_acq     = 14[us]
Spin_lock_90 = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[dB]
Spin_lock    = 15[us]
Spin_state   = SPIN ON
Spin_status  = SPIN ON
Temp_acq     = 20.6[degC]
Temp_set     = 20[degC]
Temp_status  = TEMP OFF
X30          = 10[us]
X30_hi       = 10[us]
X30_lo       = 10[us]
X_acq_duration = 0.1135616[s]
X_domain     = 18
X_freq       = 300.53115858 [MHz]
X_offset     = 5[ppm]
X_points     = 512
X_pulses     = 4
X_resolution = 10[us]
X_sweep      = 0.82302598 [kHz]
Y30          = 10[us]
Y30_hi       = 10[us]
Y30_lo       = 50[us]
Y_domain     = 18
Y_freq       = 300.53115858 [MHz]
Y_offset     = 5[ppm]
Y_points     = 256
Y_pulses     = 0
Y_resolution = 17.88065206 [Hz]
Y_sweep      = 4.50856628 [kHz]
  
```



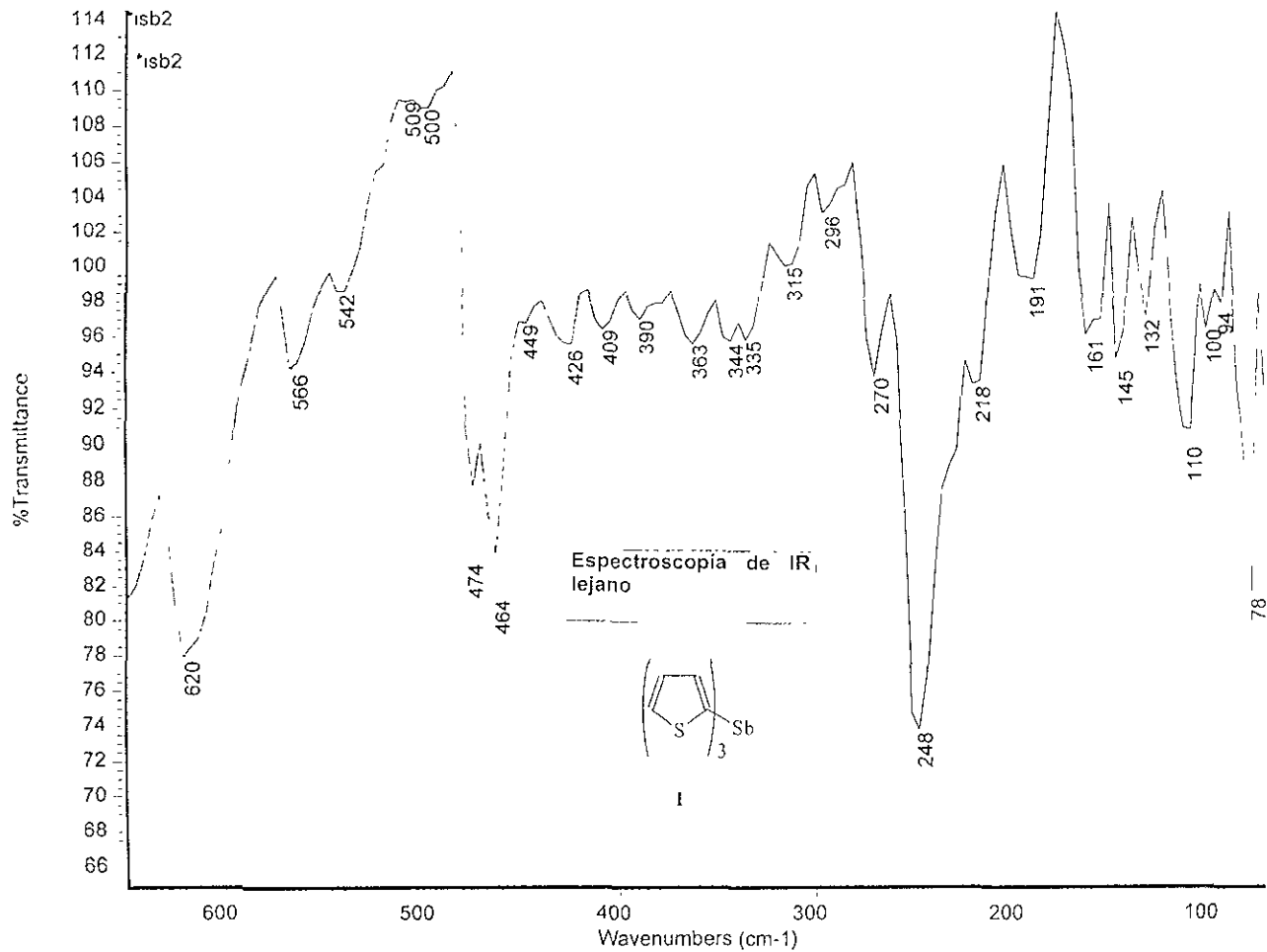
JEOL

```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = SbT3_cshft 3
Author         =
Sample ID      = SbT3
Contact       = Macromolecular Shift Co
Creation Date  = 8-JUL-2000 18:46:54
Revision Date  = 8-JUL-2000 18:51:26

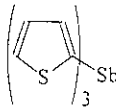
Spec Site     = Eclipse-300
Spec Type     = DELTA-NMR

Data Format    = 2D REAL REAL
Dimensions    = X Y
Dim Title     = 13C1H
Dim Size      = 1024, 256
Dim Delta     = [ppm] [ppm]
Acq_delay     = 46.5[us]
Chancesample  = 0
Experiment    = chshft.AND
Field_strength = 7.0586013[T]
Irr90         = 10[us]
Irr90_hl     = 10[us]
Irr90_lo     = 36[us]
Irr_pwldch   = 36[us]
J_constant    = 140[Hz]
Lock_status   = LOCK
Recvr_gain    = 20
Relaxation_delay = 1.9[s]
Solve        = 8
Solvent       = ACETON-D6
Spin_bot      = 35[Hz]
Spin_lock_90 = 0.1[ms]
Spin_lock_atto = 23[dB]
Spin_reset    = 15[Hw]
Spin_status   = SPIN ON
Spin_status   = SPIN ON
Temp_unit     = 20.3[degC]
Temp_bot      = 20[degC]
Temp_status   = TEMP OFF
Temp_status   = TEMP OFF
X90           = 12.8[us]
X90_hl       = 10[us]
X90_lo       = 43[us]
X_acq_duration = 54.1498[ms]
X_domain      = 13C
X_freq        = 75.5779104[MHz]
X_offset      = 100[ppm]
X_points      = 1024
X_precision   = 4
X_pulse       = 12.8[us]
X_resolution  = 18.4536424[Hw]
X_sweep       = 18.90359168[Hw]
Y90           = 10[us]
Y90_hl       = 10[us]
Y90_lo       = 36[us]
Y_domain      = 1H
Y_freq        = 300.63115858[MHz]
Y_offset      = 5[ppm]
Y_points      = 128
Y_precision   = 0
Y_pulse       = 36[us]
Y_resolution  = 15.50522106[Hw]
Y_sweep       = 4.50856628[Hw]
  
```



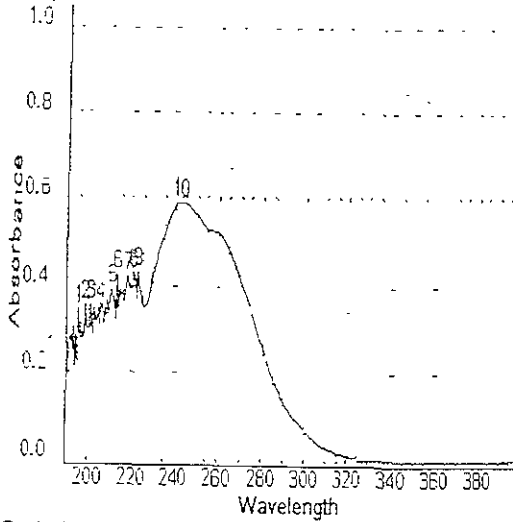
Wavelength Scanning

Start wavelength 190nm
 End wavelength 400nm
 Speed Slow
 Interval 0.5nm



Sample 1

I

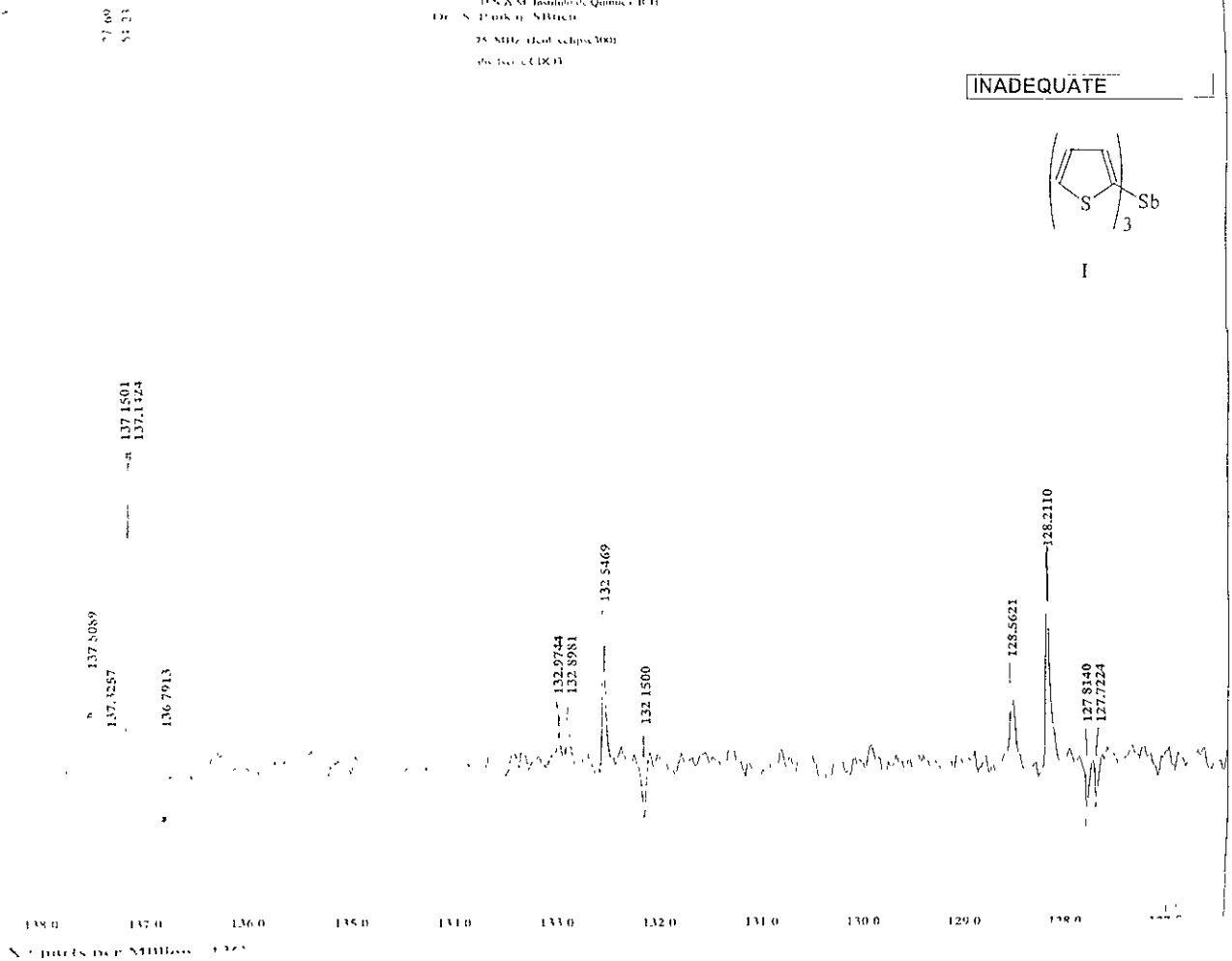
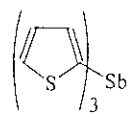


Peak	Centre	Height
1	195.1	0.347A
2	198.6	0.355A
3	201.0	0.353A
4	205.5	0.355A
5	210.8	0.389A
6	213.5	0.425A
7	218.2	0.419A
8	(220.5)	0.426A
9	222.5	0.432A
10	(241.8)	0.589A

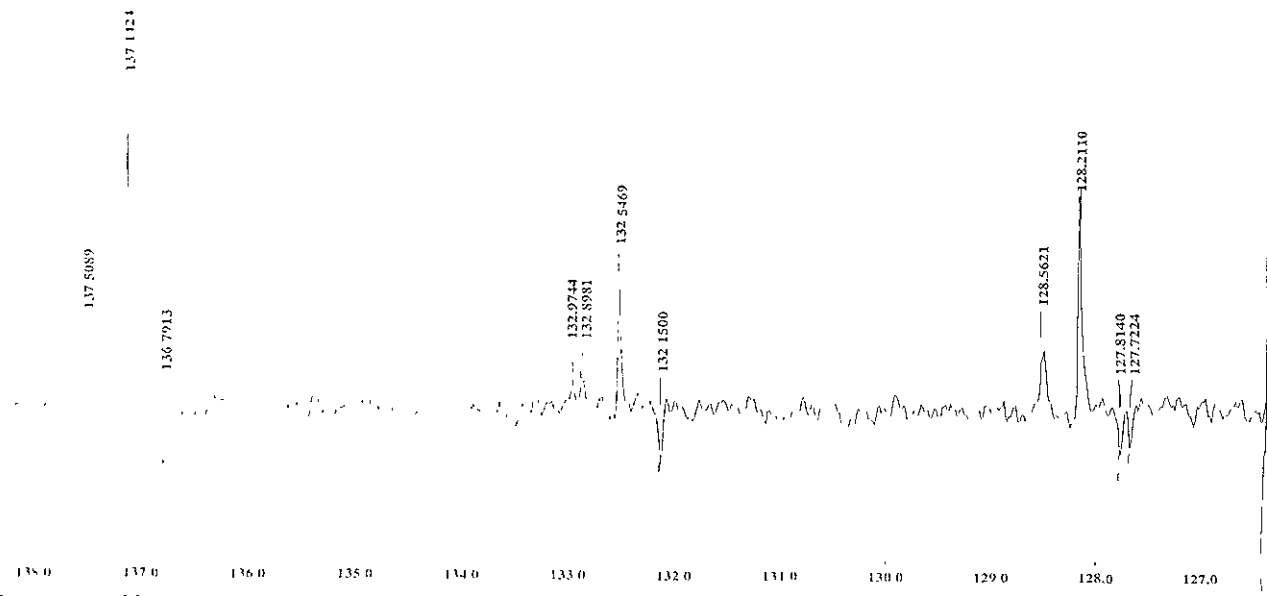
ESPECTROSCOPIA DE
 ULTRAVIOLETA
 Disolvente: CH₂Cl₂
 C = 1.899 x 10⁻⁴

U.S. Army Institute of Chemical Defense
Dr. S. P. Cook, Director
75-800z (J&E) (cyclic/300)
66-150, C.D.C.D.

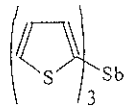
INADEQUATE



137.5089
136.7913
132.9744
132.8981
132.5469
132.1500
128.5621
128.2110
127.8140
127.7224



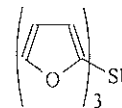
INADEQUATE



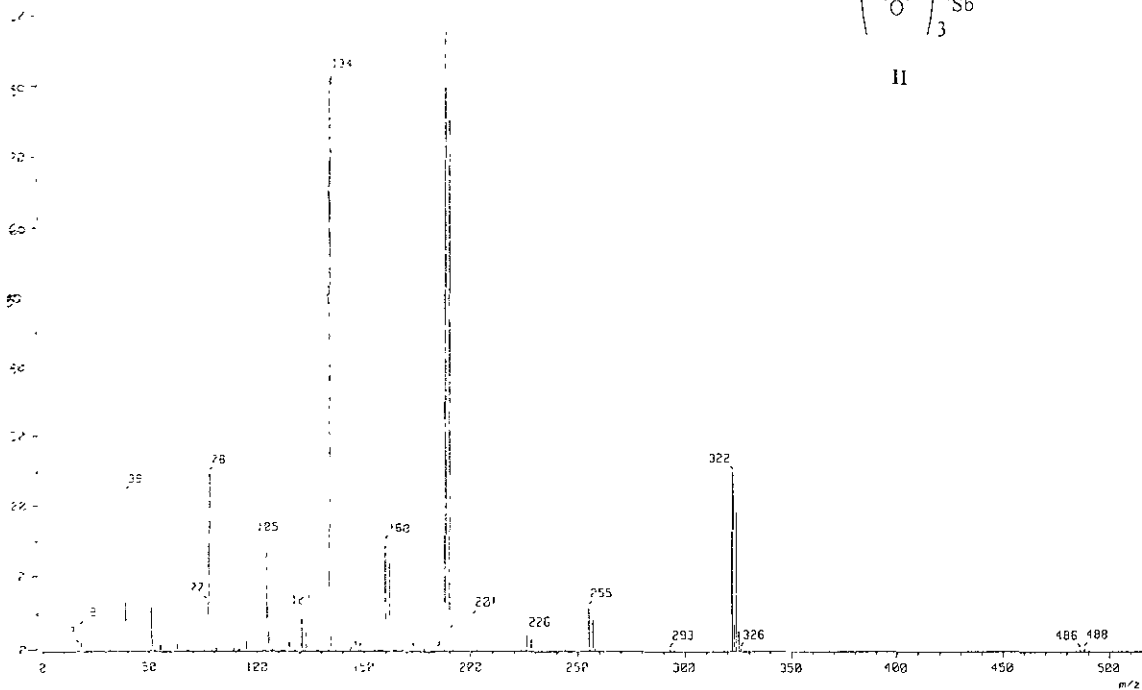
I

Mass Spectrum
 Date 28-Dec-87 2 22
 Scan 10 14
 Temp 42.2 deg C
 Scan Range 0.0000 to 5.51236
 Cat Level 0 22 /
 128
 274

**ESPECTROSCOPIA
 DE MASAS
 IONIZACIÓN
 QUÍMICA**

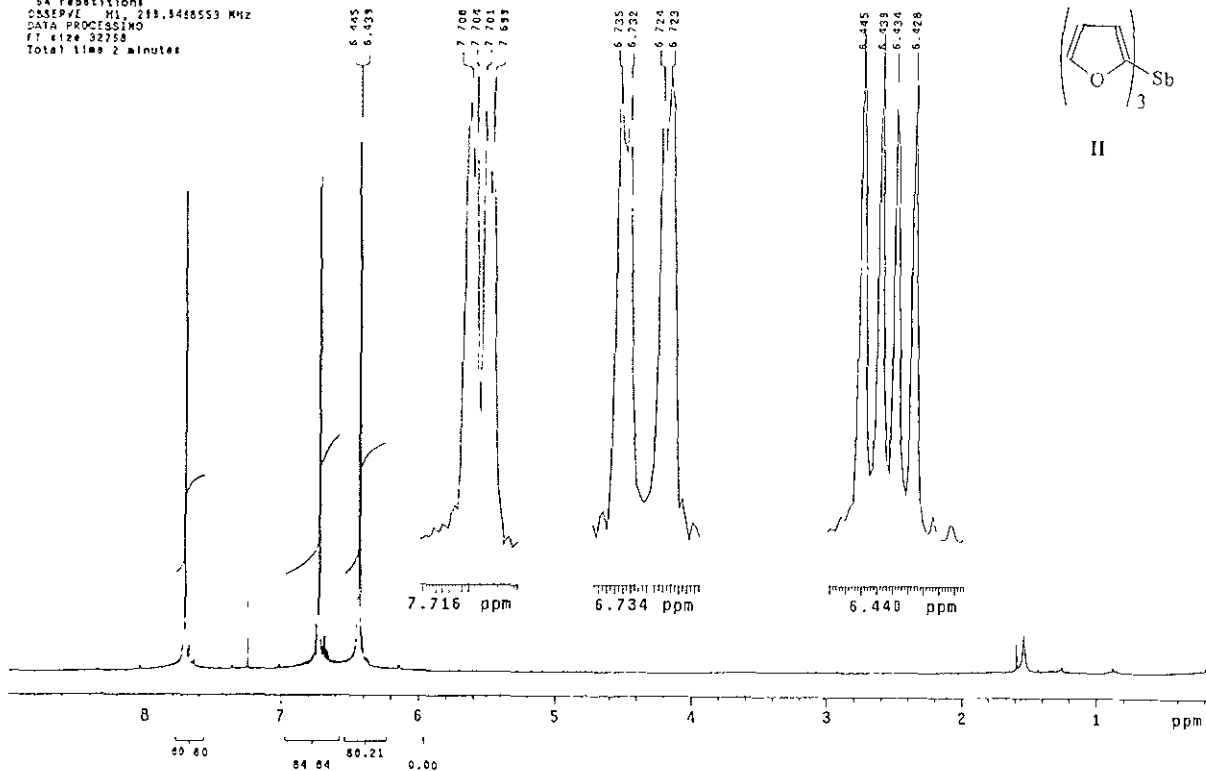


II



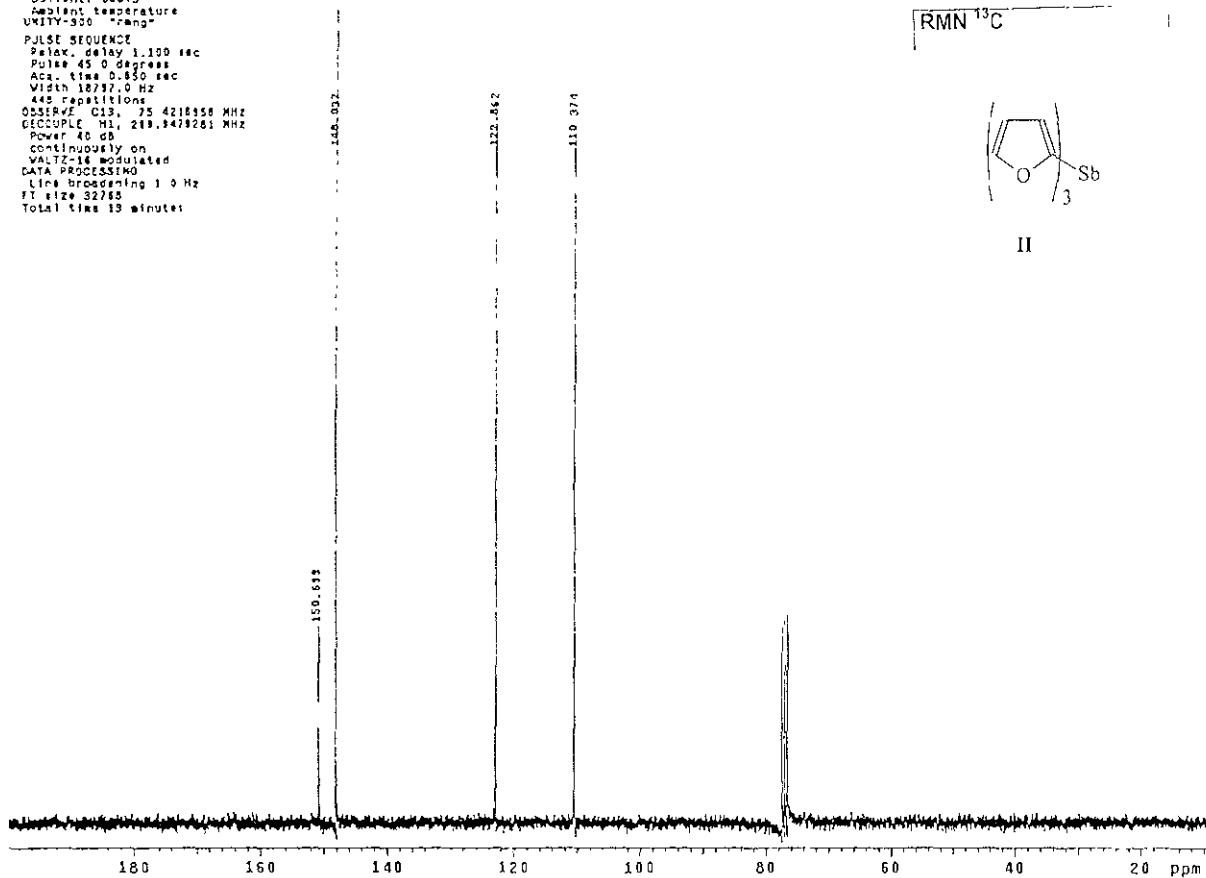
Juryl Sb
Dr. P. Sharma
19-7-00
AMM

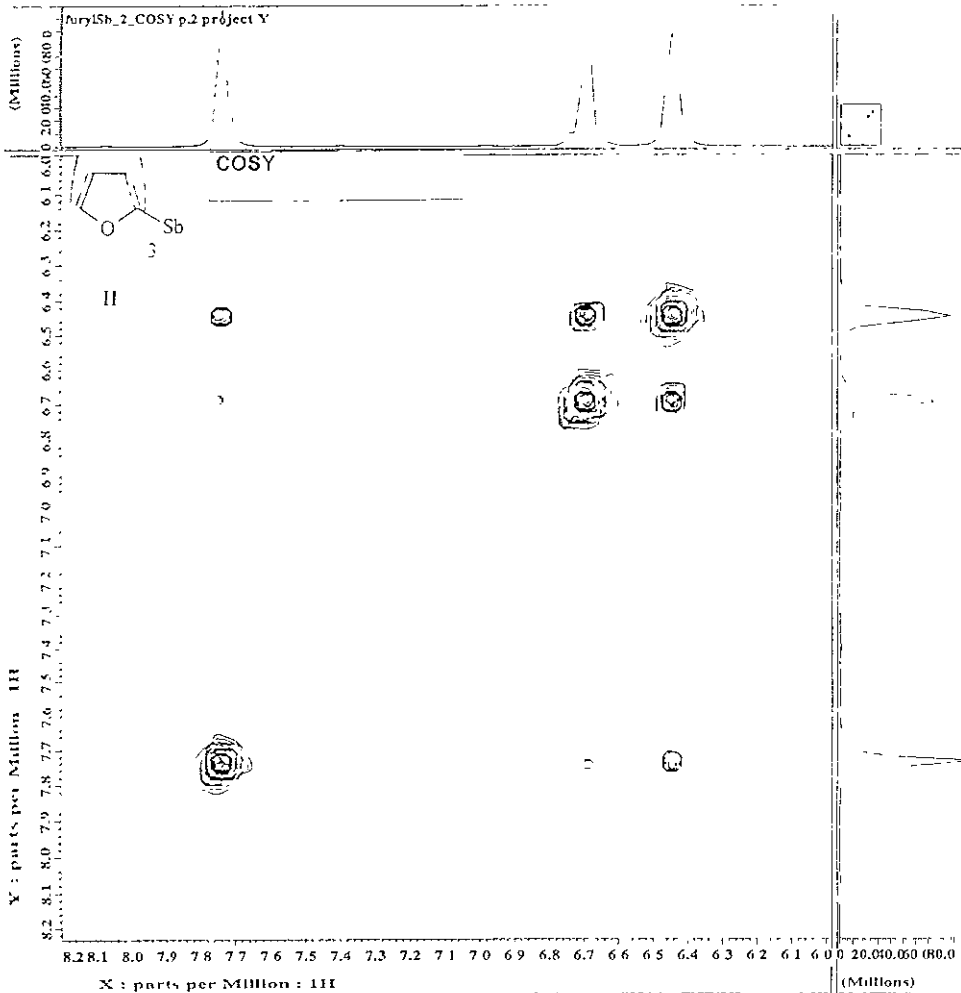
Solvent: cdc13
Temp: 25.0 C / 298.1 K
UNITY-300 -wmp
PULSE SEQUENCE
Pulpr 40.5 degree
Acq time 2.502 sec
Width 4400.0 Hz
64 resolutions
CASSPVE M1.289.3468553 MHz
DATA PROCESSING
F1 size 32758
Total time 2 minutes



(uryl) Sb
Dr. P. Sharm
15-V-00
AAB

Solvent: cdCl₃
Ambient temperature
UNITY-300 "rang"
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 1.100 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.850 sec
Width 12737.0 Hz
445 repetitions
Observed C13, 75 4218358 MHz
Decoupled N1, 219.3479281 MHz
Power 40 db
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FI size 32768
Total time 13 minutes





----- ACQUISITION PARAMETERS -----

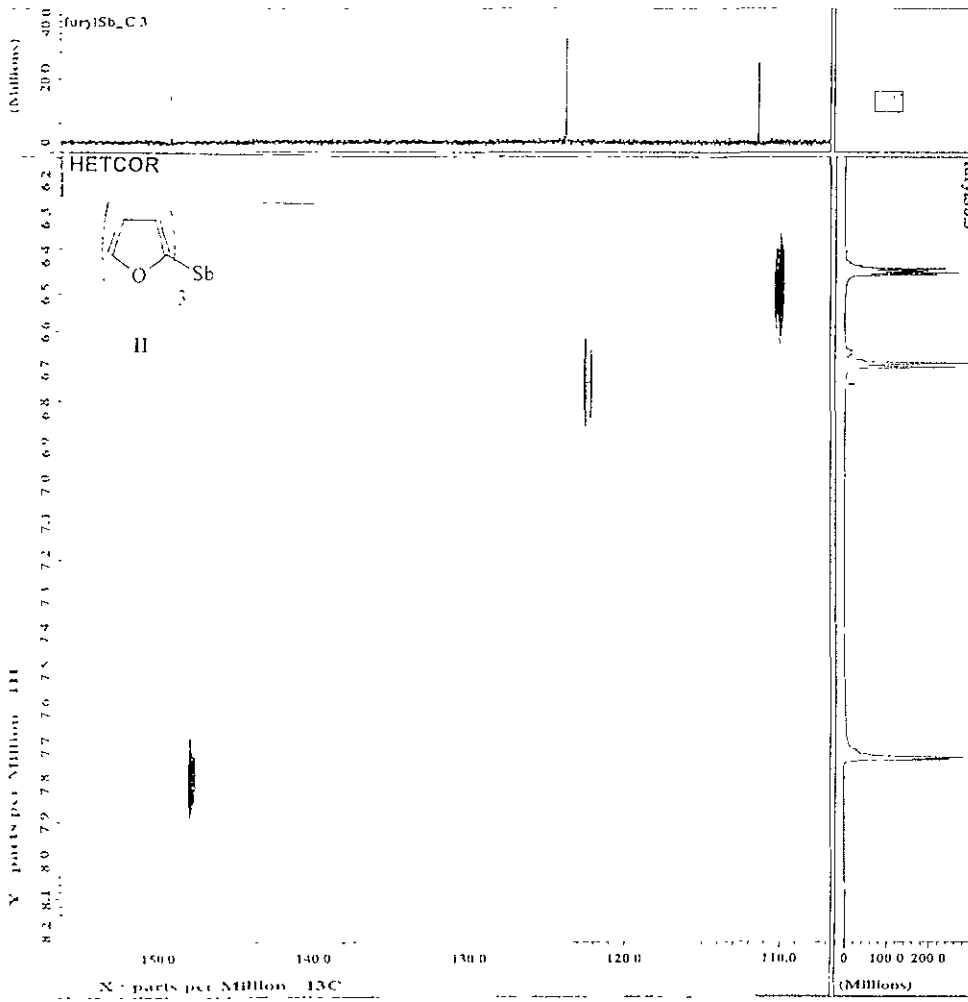
```

File Name      = fury15b_2_COSY.3
Author        =
Sample ID     = Cabrera/fury15b_2
Content       = fury15b_2
Creation Date  = 21-JUN-2000 19:04:49
Revision Date  = 22-JUN-2000 19:05:19

Spec Site     = Eclipse+ 300
Spec Type     = DELTA_NMR

Data Format    = 2D_REAL_REAL
Dimensions   = X Y
Dia Title     = 181R
Dia Site     = 512, 512
Dia Units    = (ppm)(ppm)
Acq_delay    = 0.413[ms]
Change_r_sample = 0
Experiment    = cosy exp
Field_strength = 7.0586013[T]
Irr20        = 10[us]
Irr90_hi     = 10[us]
Irr90_lo     = 16[us]
Irr_pwidth   = 38[us]
Lock_status  = TMR
Recvr_gain   = 21
Relaxation_delay = 1.5[s]
Scans        = 8
Solvent      = METHANOL-D3
Spin_get     = 0[MHz]
Spin_lock_attn = 29[db]
Spin_lock_s0 = 0.1[ms]
Spin_set     = 15[MHz]
Spin_state   = SPIN OFF
Spin_status  = SPIN OFF
Temp_get     = 20.1[degC]
Temp_set    = 20[degC]
Temp_state   = TEMP OFF
Temp_status  = TEMP OFF
X90         = 10[us]
X90_hi      = 10[us]
X90_lo      = 38[us]
X_acq_duration = 0.214016[s]
X_domain    = 1H
X_freq      = 300.53099649[MHz]
X_offset    = 4.46064983[ppm]
X_points    = 512
X_prescans  = 4
X_pulse     = 10[us]
X_resolution = 4.68169178[Hz]
X_sweep     = 2.3923445[kHz]
Y90        = 10[us]
Y90_hi     = 10[us]
Y90_lo     = 30[us]
Y_domain    = 1H
Y_freq      = 300.53099649[MHz]
Y_offset    = 4.46064983[ppm]
Y_points    = 128
Y_prescans  = 0
Y_resolution = 18.83735825[Hz]
Y_sweep     = 2.3923445[kHz]
  
```

fury15b_2_COSY.p.1



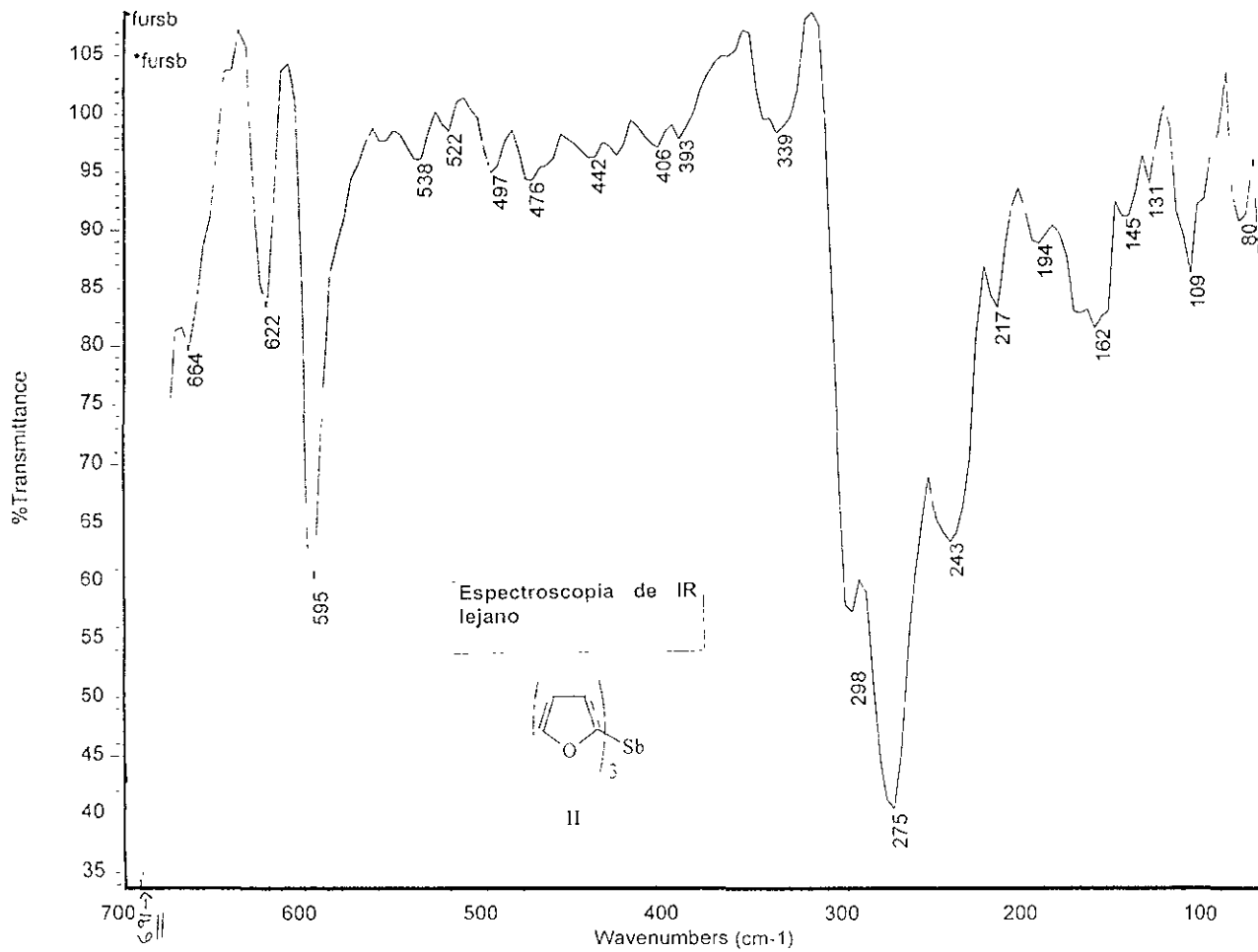
```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = fury1sb_chshf.1
Author         =
Sample ID      = fury1sb_chshf
Content        = Heteronuclear Shift Co
Creation Date   = 22-JUN-2000 20:55:26
Revision Date  = 22-JUN-2000 20:56:03

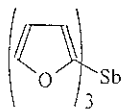
Spec Site      = Eclipse 300
Spec Type      = DELTA_JSCA

Data Format     = 2D REAL REAL
Dimensions     = X Y
Dir Title      = 13CIN
Dir Size       = 1024, 256
Dir Units      = [ppm][ppm]
Acq_delay      = 46.5[us]
Changer_sample = 0
Experiment     = chshf.exp
Field_strength = 7.0586013[T]
Irr90          = 10[us]
Irr90_bi       = 10[us]
Irr90_lo       = 36[us]
Irr90_wd       = 36[us]
J_constant     = 140[Hz]
Lock_status    = IDLE
Recvr_gain     = 30
Relaxation_delay = 1.5[s]
Scans          = 30
Solvent        = METHANOL-D3
Spin_get       = 0[Hz]
Spin_lock      = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[dB]
Spin_set       = 15[Hz]
Spin_status    = SPIN OFF
Spin_status    = SPIN OFF
Temp_get       = 30[degC]
Temp_set       = 20[degC]
Temp_status    = TEMP OFF
Temp_status    = TEMP OFF
X90            = 12.8[us]
X90_bi         = 10[us]
X90_lo         = 43[us]
X_aq_duration  = 54.1696[ms]
X_domain       = 13C
X_freq         = 75.5759184[MHz]
X_offset       = 100[ppm]
X_points       = 1024
X_prescans     = 4
X_pulse        = 12.8[us]
X_resolution   = 18.4748424[Hz]
X_sweep        = 18.90359168[kHz]
Y90            = 10[us]
Y90_bi         = 10[us]
Y90_lo         = 36[us]
Y_domain       = 1H
Y_freq         = 300.53118858[MHz]
Y_offset       = 5[ppm]
Y_points       = 128
Y_prescans     = 0
Y_pulse        = 36[us]
Y_resolution   = 35.50052186[Hz]
Y_sweep        = 4.50856628[kHz]

```

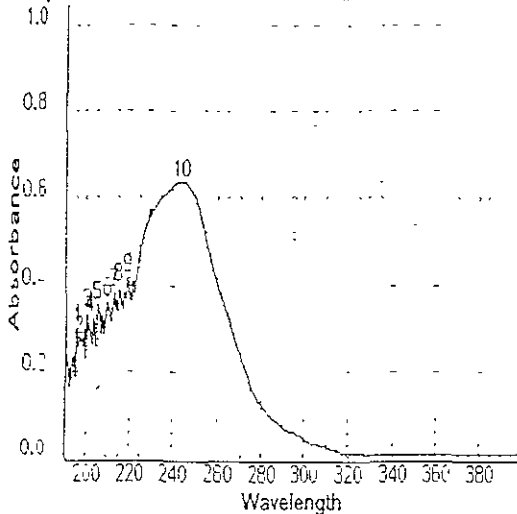


Start wavelength 190nm
 End wavelength 400nm
 Speed Slow
 Interval 0.5nm



Sample 1

II

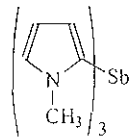


Peak	Centre	Height
1	195.0	0.298A
2	(196.3)	0.276A
3	200.1	0.337A
4	(201.3)	0.325A
5	205.1	0.352A
6	209.9	0.361A
7	(213.0)	0.383A
8	215.0	0.393A
9	219.5	0.417A
10	(244.0)	0.638A

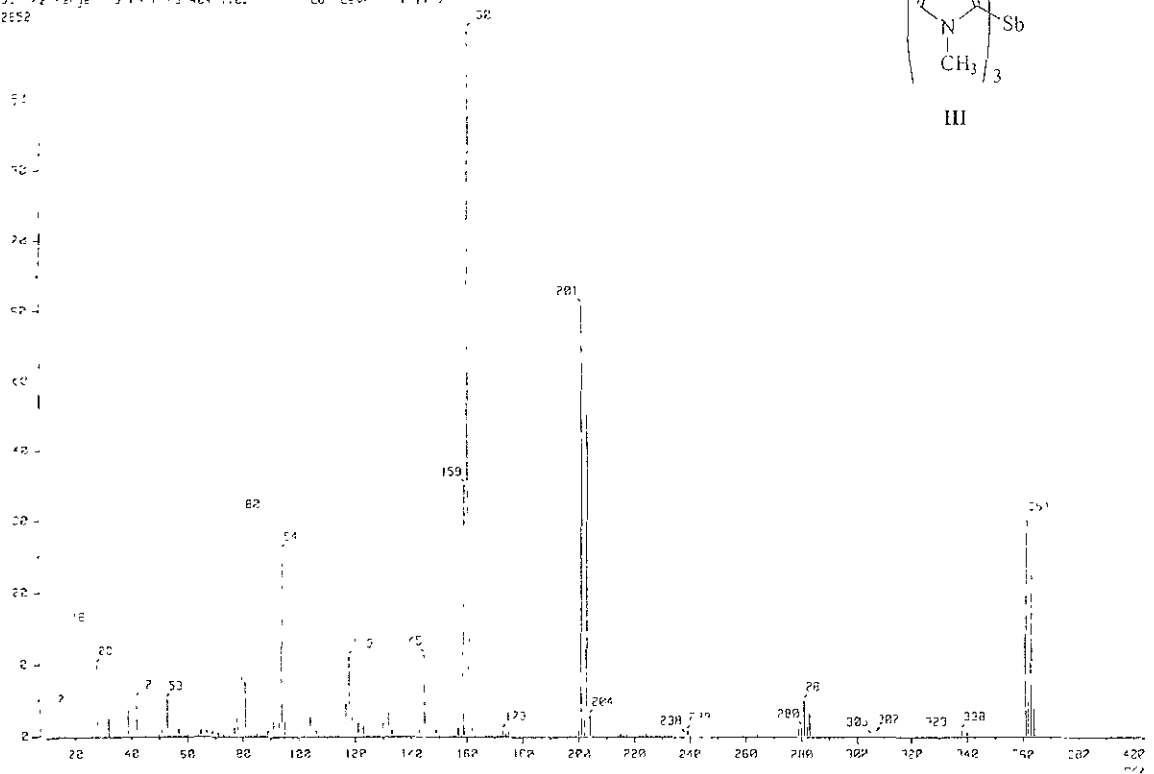
ESPECTRÓSCOPIA DE
 ULTRAVIOLETA
 Disolvente: CH₂Cl₂
 C = 2.503 x 10⁻⁴

Mass Spectrometry
 Date: 16-Jun-2017
 Sample: 16-01-17
 Ion Mode: ESI+
 Scan: 113, 201
 Int: 859.18
 Output: 3.2417 to 424.1182
 342552

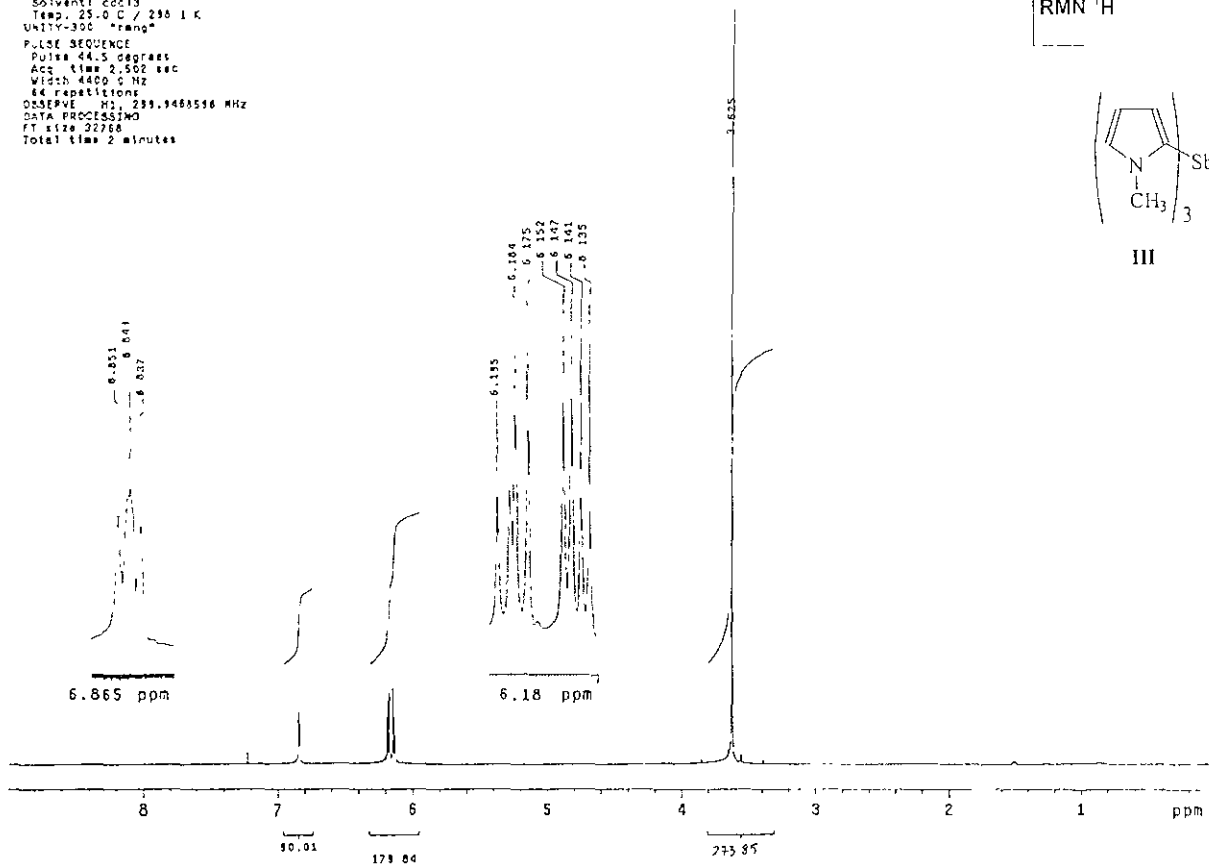
**ESPECTROSCOPÍA
 DE MASAS - IMPACTO
 ELECTRÓNICO**



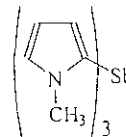
III



pirrol 3b
 Dr. P. Sharma
 13-v-02
 A/M
 Solvent: cdc13
 Temp. 25.0 C / 296.1 K
 UNITY-300 "franz"
 PULSE SEQUENCE
 Pulse 44.5 sggreat
 Acq. time 2.502 sec
 Width 4400 G Hz
 64 repetitions
 OBSERVE W1, 299.9468596 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 32768
 Total time 2 minutes



RMN ¹H



III

pirrol Sb
Dr. P. Sharma
13-7-20
AAM

Solvent- ccd13
ambient temperature
UN1-Y-30c "rang"

FULL SEQUENCE

Pulse delay 1.100 sec

Pulse 45.0 degrees

Acq time 0.850 sec

Width 10797.0 Hz

578 repetitions

Q23PVE C13, 75 4218667 MHz

DECOUPLE H1, 299 9479261 MHz

Power 40 db

continuously on

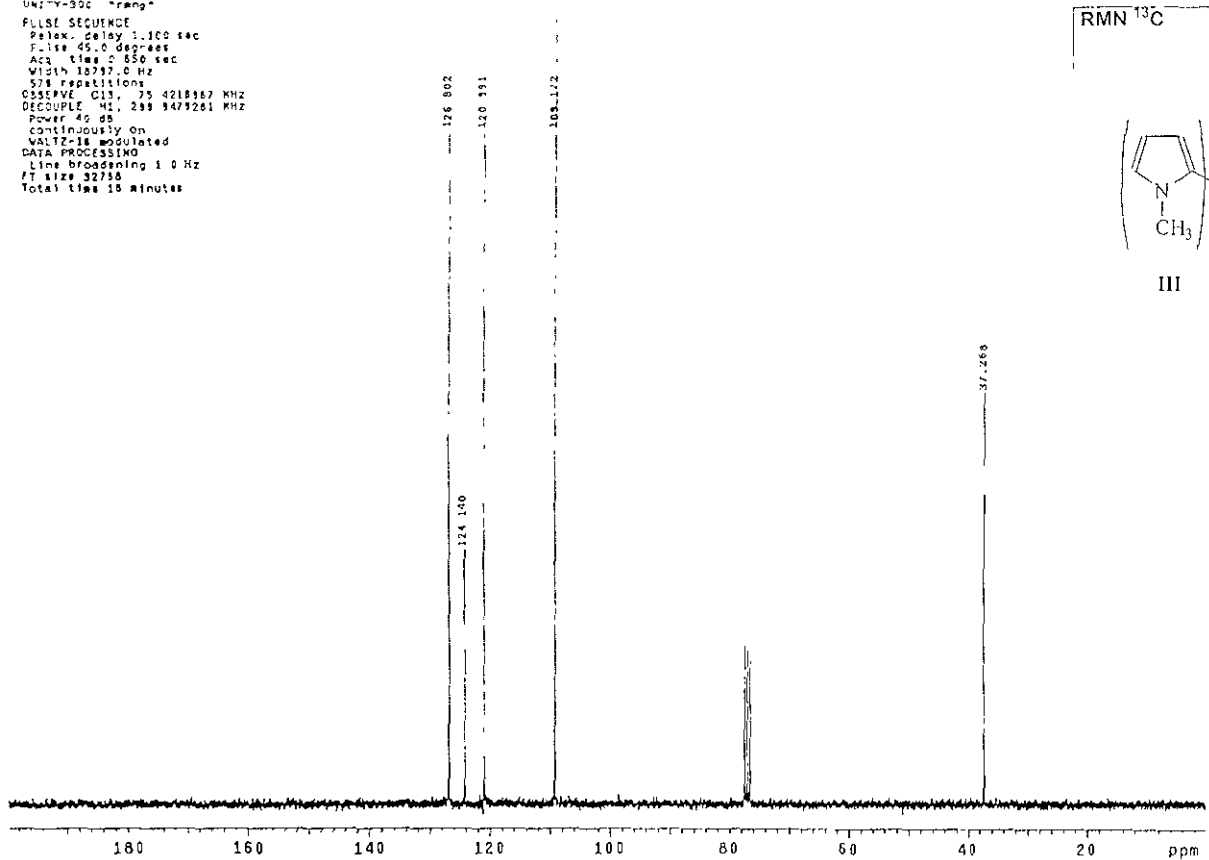
WALTZ-16 modulated

DATA PROCESSING

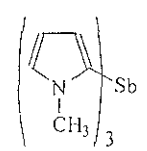
Line broadening 1.0 Hz

FT size 32736

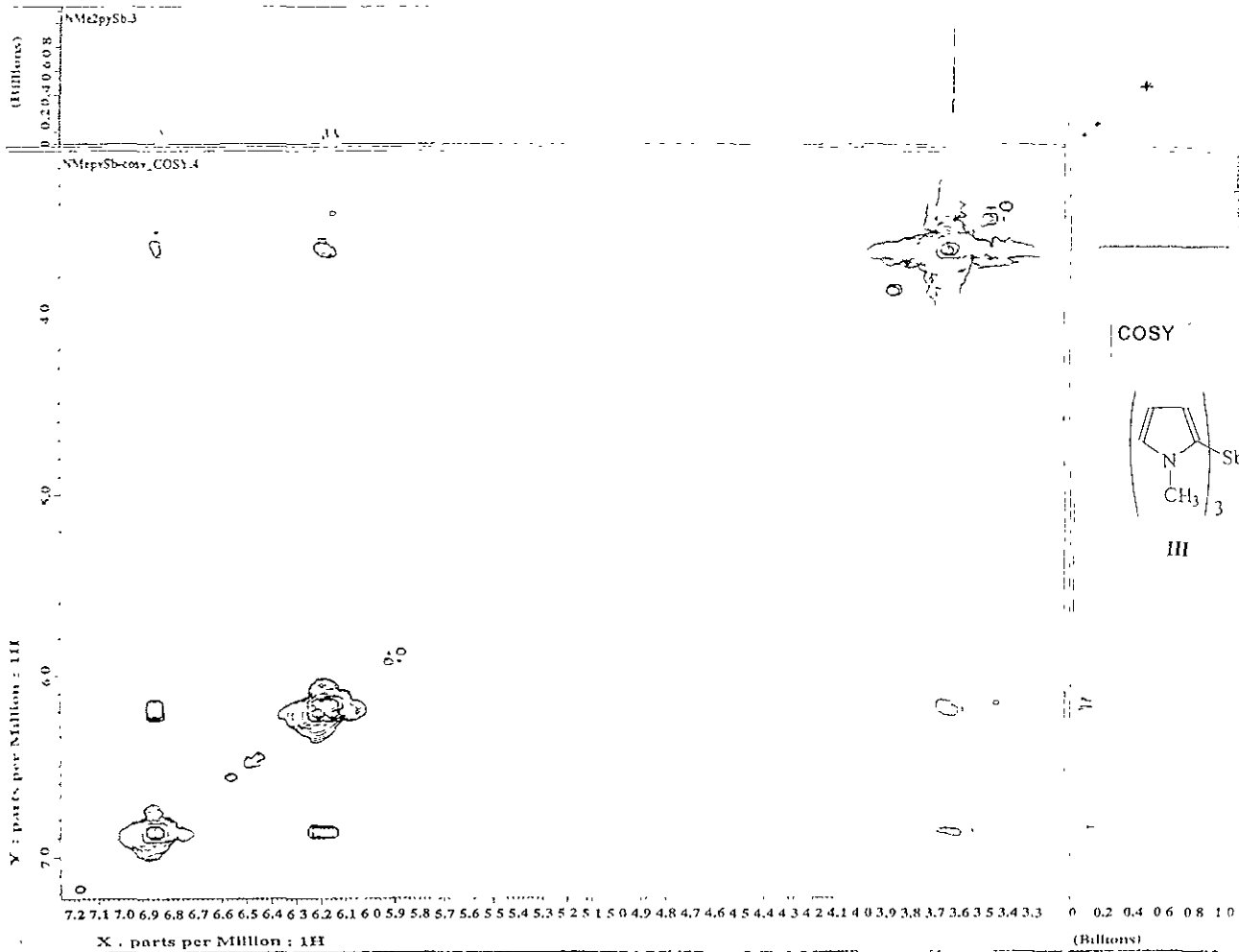
Total time 10 minutes

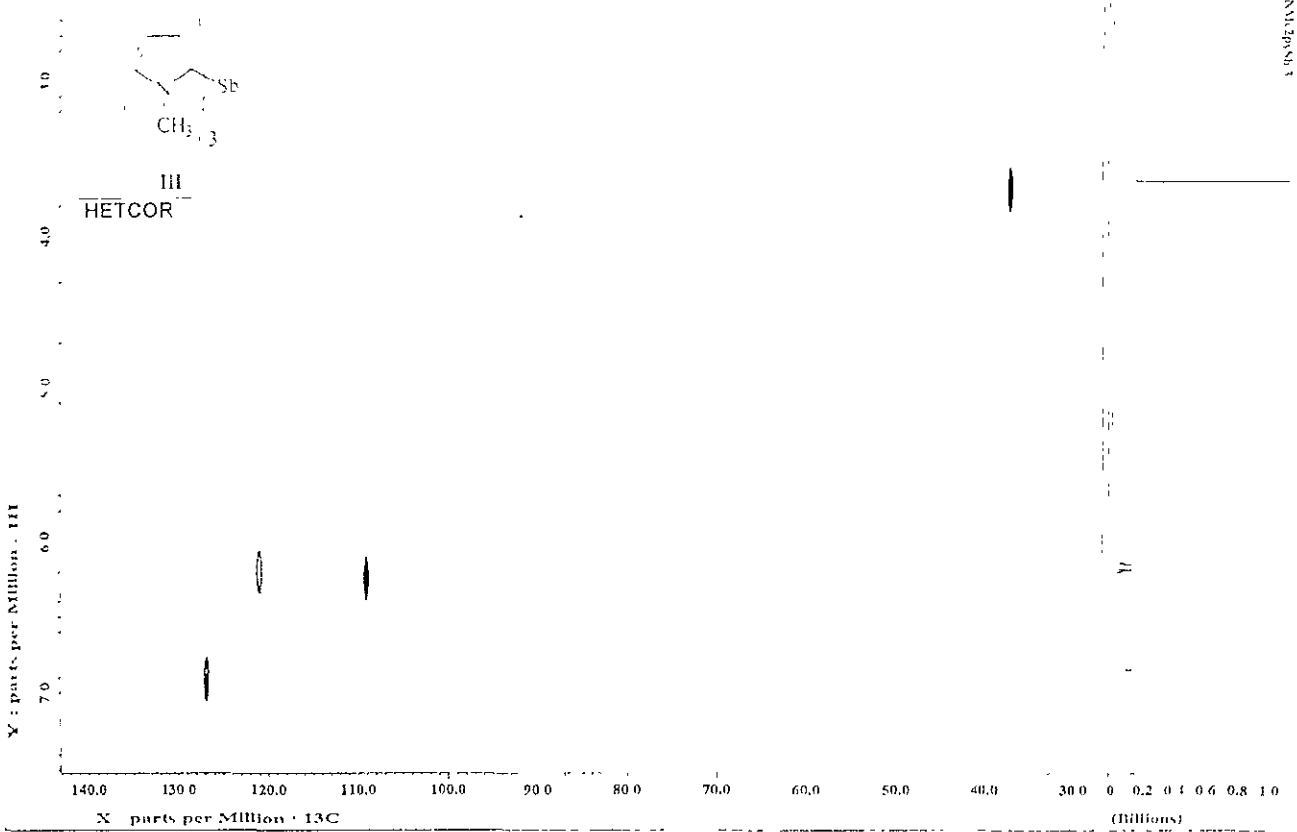
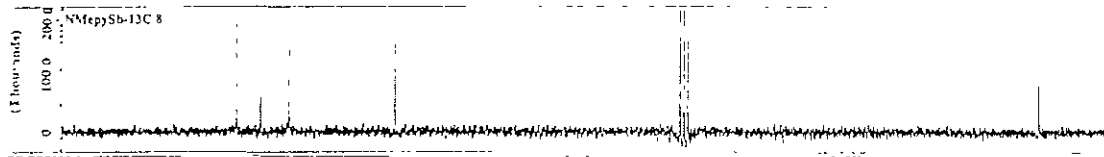


RMN ¹³C

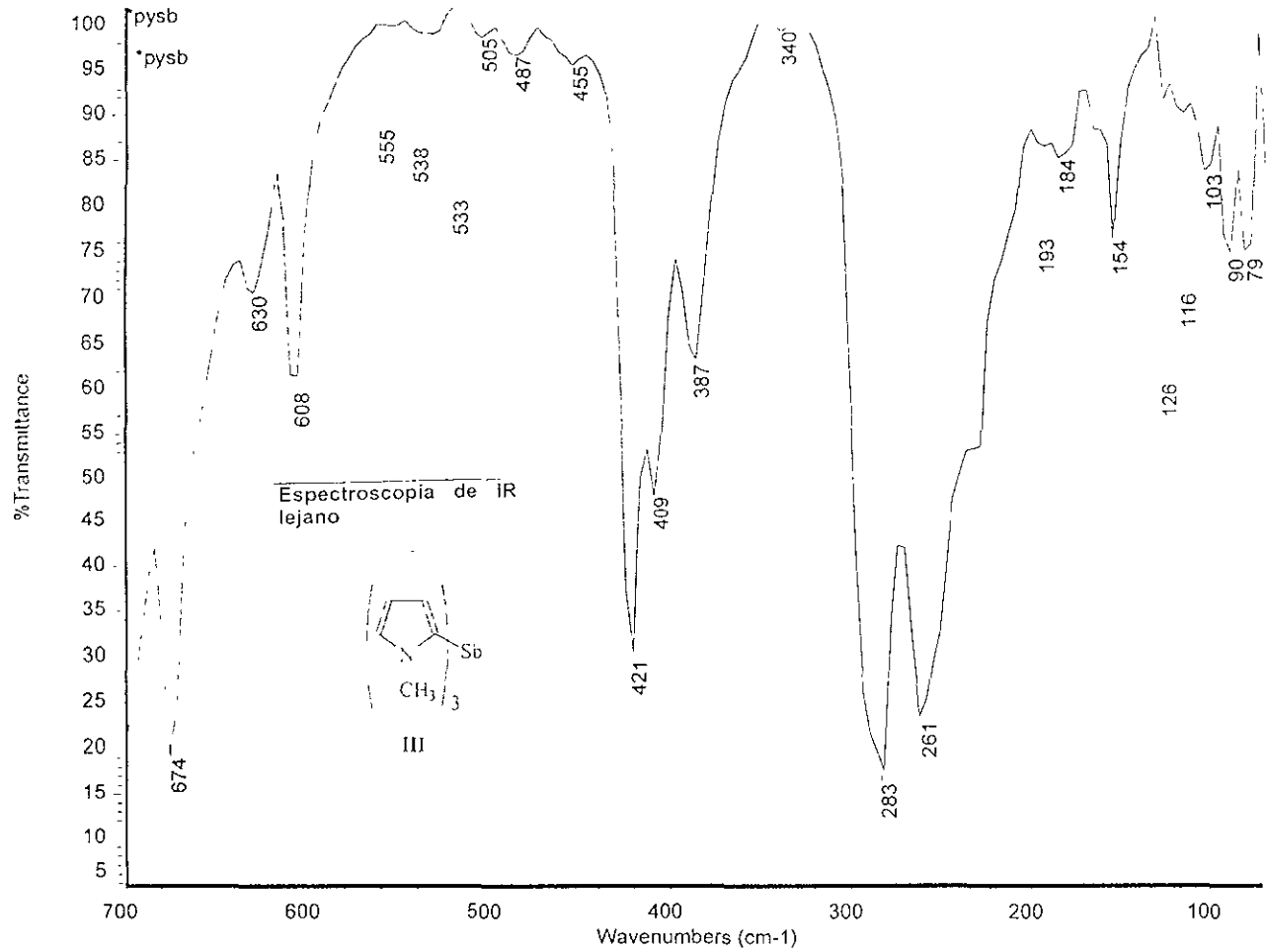


III

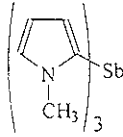




NMePySb 8

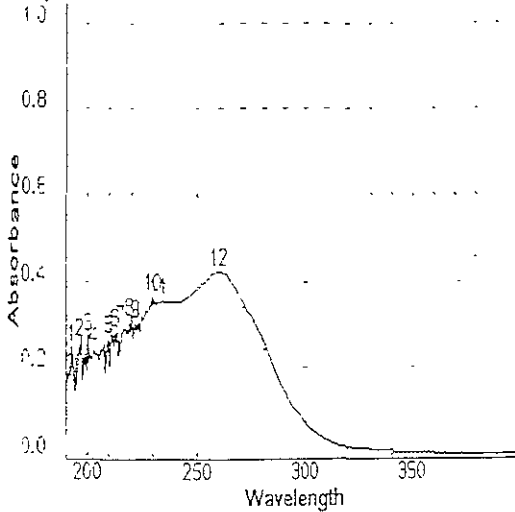


Wavelength Scanning
 Start wavelength 190nm
 End wavelength 400nm
 Speed Slow
 Interval 0.5nm



Sample 1

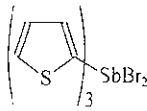
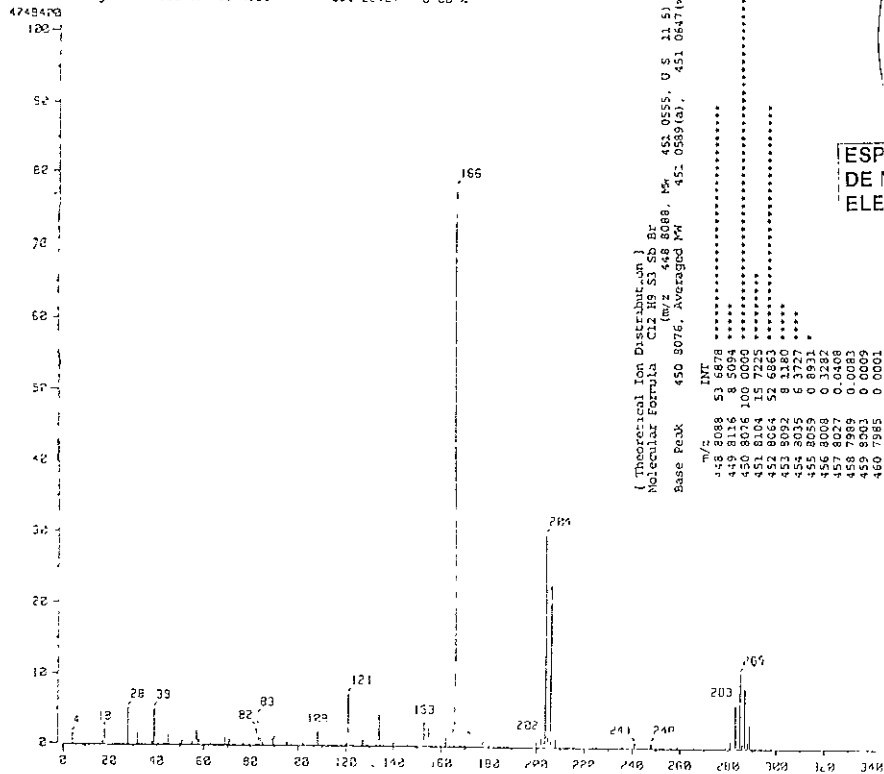
III



Peak	Centre	Height	Peak	Centre	Height
1	192.4	0.247A	11	(231.7)	0.356A
2	196.1	0.258A	12	(259.5)	0.423A
3	200.0	0.273A			
4	202.5	0.244A			
5	(209.5)	0.267A			
6	212.5	0.282A			
7	(215.2)	0.293A			
8	219.1	0.306A			

ESPECTROSCOPIA DE
 ULTRAVIOLETA
 Disolvente: CH₂Cl₂
 C = 2.433 x 10⁻⁴

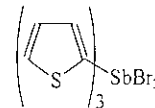
Sample: Er-S 30-4
 File: T3S6162
 Inlet: Direct Ion Mode: EI+
 Spectrum Type: Normal Ion (HT-Linear)
 RT: 2.44 min. Scan#: (76,89)
 BP: -1/2 451 20020 Int.: 448.95
 Output: 1/2 range: 0 0020 to 466 4688 Cut Level: 0 00 2



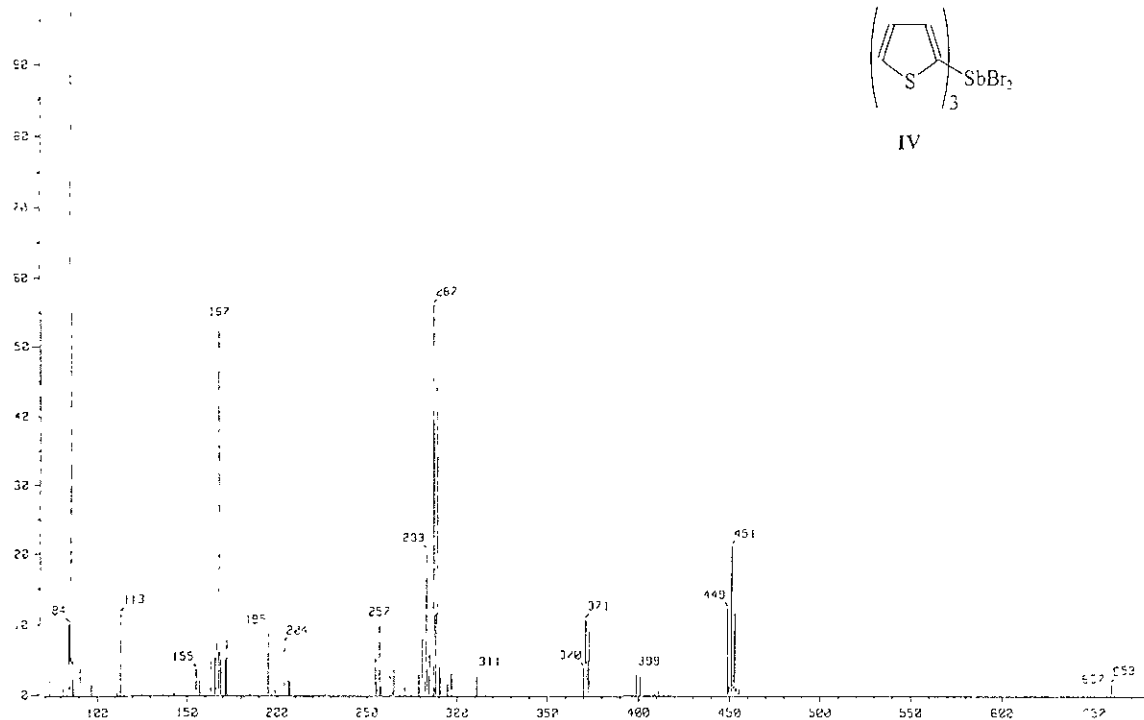
IV
**ESPECTROSCOPIA
 DE MASAS - IMPACTO
 ELECTRONICO**

Mass Spectrometry
 Date: 2-14-78
 Sample: Sb₃S₃
 Note: "
 Inlet: Direct Ion Mode: C+
 Scan: Type: Normal Ion (HF-Linear)
 ST: 3.40 min Scan #: 1132, 1811 Temp: 314.6 deg C
 SP: 15.8000 Int: 1.00 65
 Output: 1/2 range 70 0000 to 678 8944 Cut Level: 4.00 V
 9.2275 65
 120-4

ESPECTROSCOPIA
 DE MASAS
 IONIZACIÓN
 QUÍMICA



IV



SU1364
Dr. Sharma-J veln
25-VII-06
A711

Solvent: cdcl3
Temp: 30.0 C / 86.3 F K
PURITY: 100 %

PULSE SEQUENCE

Relax: delay 1.000 sec

Pulse: 11.5 degrees

Acq: 11.4 2.325 sec

Width: 110.0 Hz

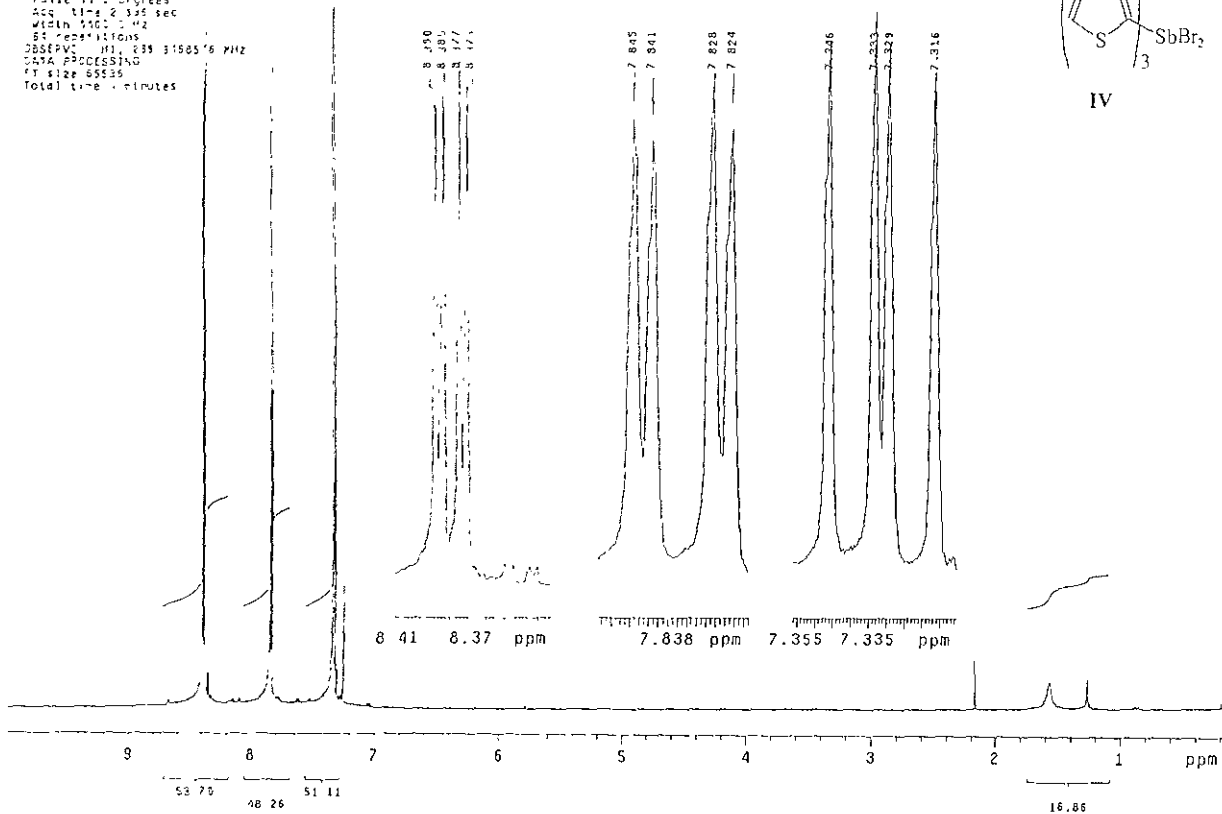
54 acquisitions

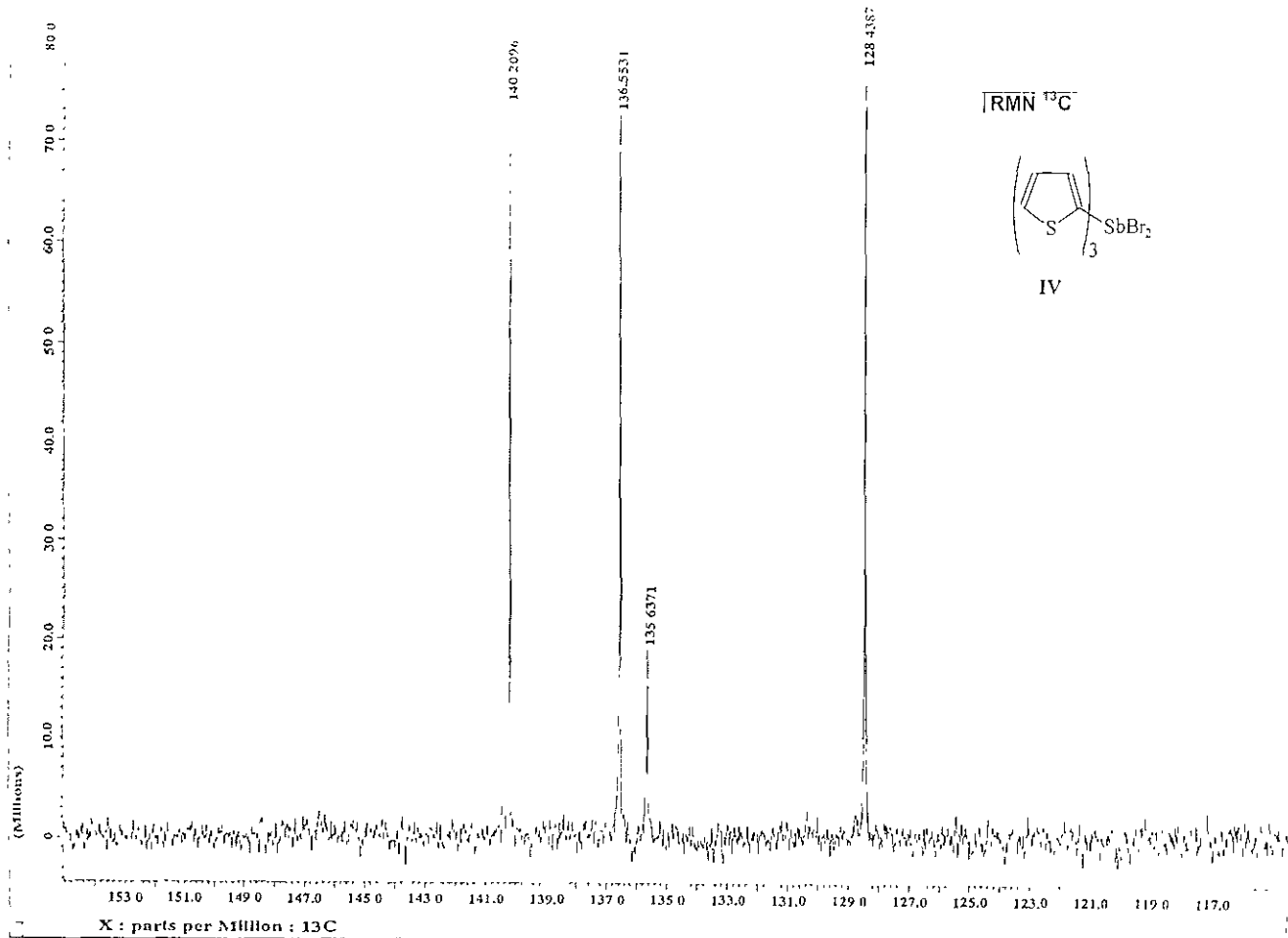
ObsFv: 111.235 11565.6 MHz

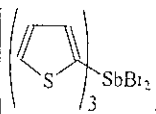
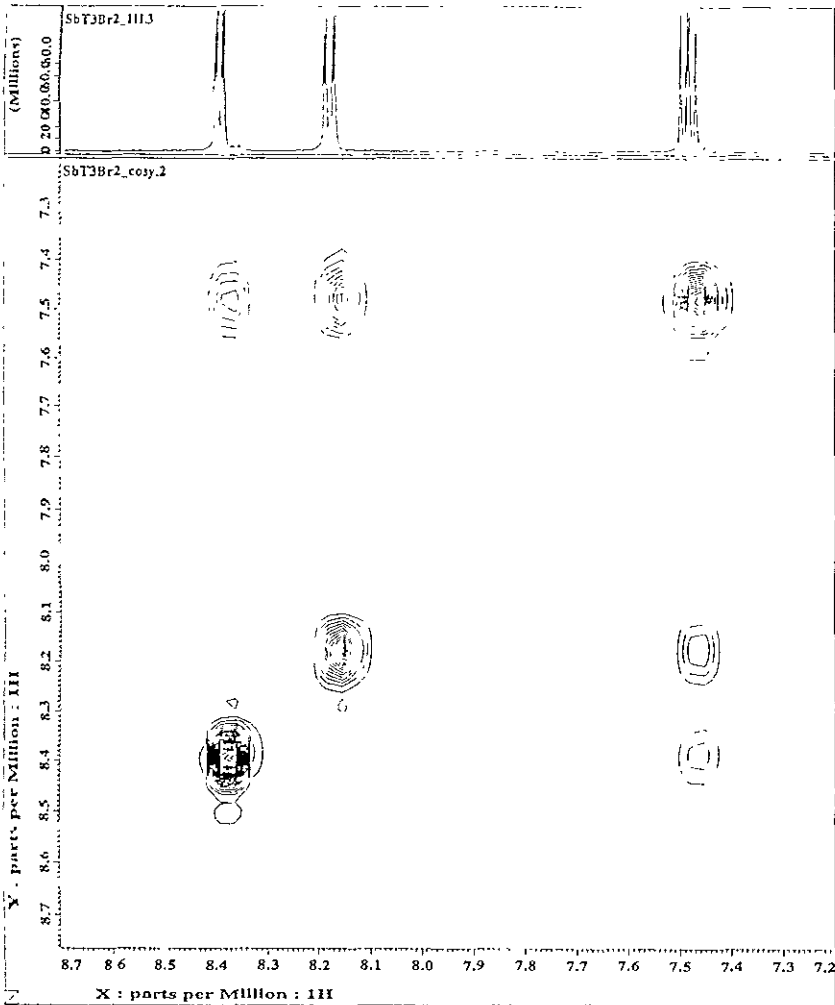
DATA PROCESSING

FT size 65535

Total time: 4 minutes







JEOL

IV
COSY

CHEMICS

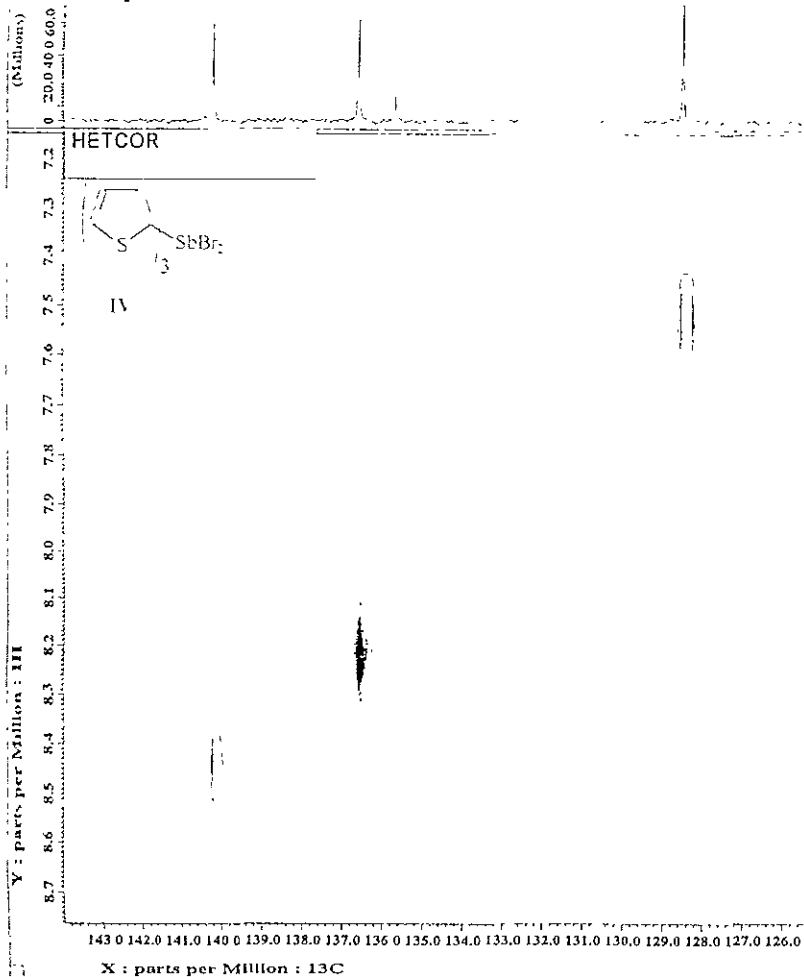
```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = SbT3Br2_cosy.2
Author        =
Sample ID     = SbT3Br2r2
Content       = absolute value COST
Creation Date  = 8-JUL-2000 19:57:17
Revision Date  = 8-JUL-2000 20:01:38

Spec Site     = Eclipse+ 300
Spec Type     = DELTA_R00N

Data Format    = 2D REAL REAL
Dimensions    = X Y
Dim Title     = 1NH1
Dim Site     = 512, 1024
Dim Units    = [ppm] [ppm]
Acq_delay     = 0.2155[us]
Changer_sample = 0
Experiment    = cosy.exp
Field_strength = 7.0546013[T]
Irr90        = 10[us]
Irr90_bi     = 10[us]
Irr90_lo     = 36[us]
Irr90_lo     = 36[us]
Irr_pwidth   = 36[us]
Lock_status   = IDLE
Recvr_gain    = 30
Relaxation_delay = 1.5[s]
fscans       = 4
Solvent      = ACETONE-D6
Spin_get     = 15[Hz]
Spin_lock_90 = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[db]
Spin_set     = 15[Hz]
Spin_state   = SPIN ON
Spin_status  = SPIN ON
Temp_get     = 20[degC]
Temp_set     = 20[degC]
Temp_status  = TEMP OFF
Temp_status  = TEMP OFF
I90         = 10[us]
I90_bi      = 10[us]
I90_lo      = 36[us]
X_acq_duration = 0.1335616[s]
X_domain    = 1H
X_freq      = 300.53115858 [MHz]
X_offset    = 5[ppm]
X_points    = 512
X_prescans  = 4
X_pulse     = 10[us]
X_resolution = 8.82302598 [Hz]
X_sweep     = 4.50856628 [kHz]
Y90         = 10[us]
Y90_bi      = 10[us]
Y90_lo      = 50[us]
Y_domain    = 1H
Y_freq      = 300.53115858 [MHz]
Y_offset    = 5[ppm]
Y_points    = 256
Y_prescans  = 0
Y_resolution = 17.68065206 [Hz]
Y_sweep     = 4.50856628 [kHz]
  
```

(Millions)



JEOL

----- ACQUISITION PARAMETERS -----

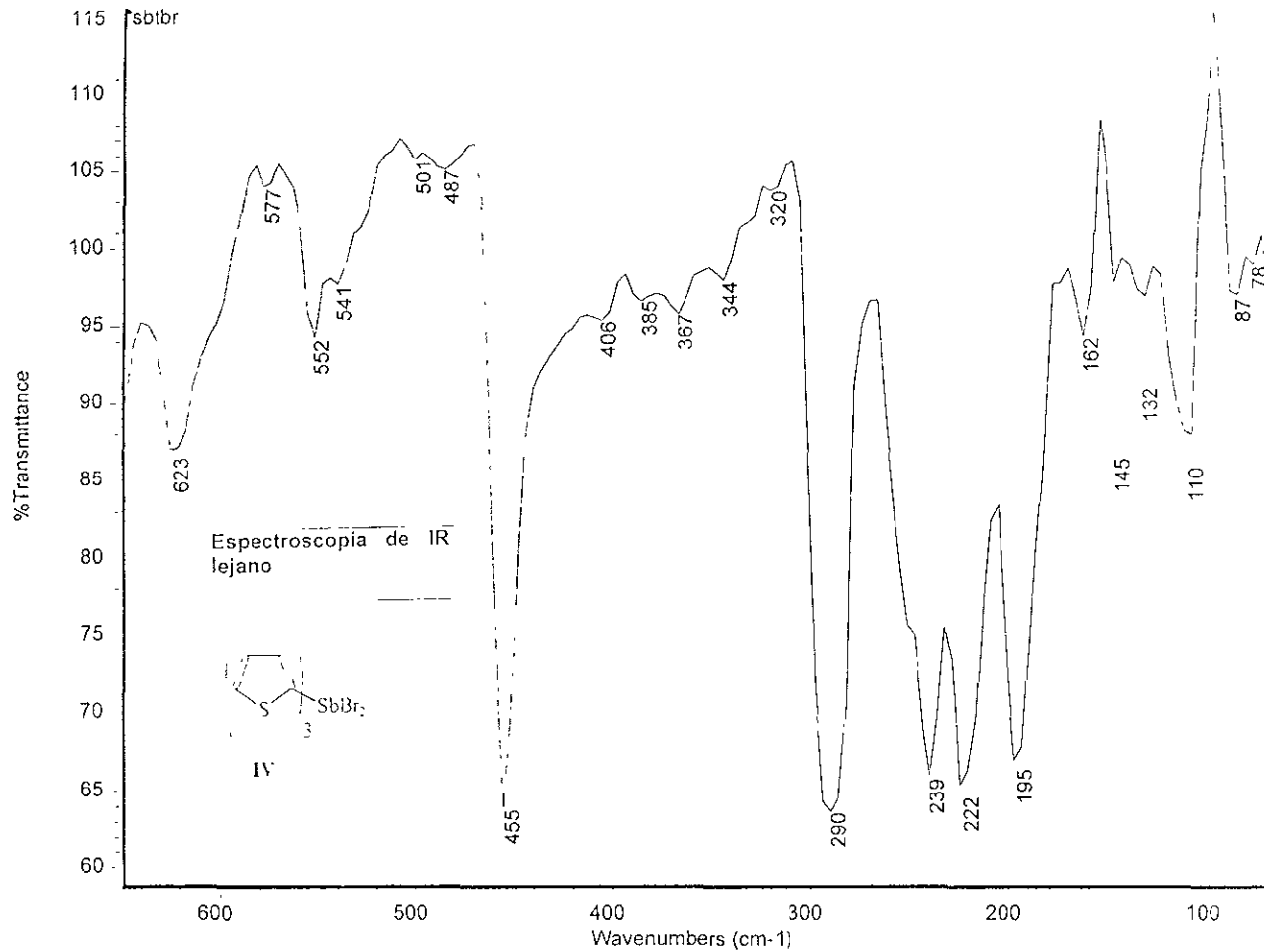
File Name = Sb73Br2_chshf.2
 Author =
 Sample ID = Sb73Br2
 Content = Heteronuclear Shift Co
 Creation Date = 8-JUL-2000 20:34:52
 Revision Date = 8-JUL-2000 20:35:35

Spec Site = Eclipse 300
 Spec Type = DELTA_FMR

Data Format = 2D REAL REAL
 Dimensions = X Y
 Dlm Title = 13C1H
 Dlm Size = 1024, 256
 Dlm Units = [ppm] [ppm]
 Acq_delay = 46.5 [us]
 Changer_sample = 0
 Experiment = chshf_exp
 Field_strength = 7.0586011 [T]
 Irr90 = 10 [us]
 Irr90_hi = 10 [us]
 Irr90_lo = 36 [us]
 Irr_pwidth = 36 [us]
 J_constant = 140 [Hz]
 Lock_status = 10LK
 Recvr_gain = 10
 Relaxation_delay = 1.5 [s]
 Scans = 8
 Solvent = ACETONE-D6
 Spin_pac = 15 [Hz]
 Spin_lock_90 = 0.1 [ms]
 Spin_lock_attn = 29 [dB]
 Spin_wet = 15 [Hz]
 Spin_status = SPIN ON
 Spin_status = SPIN ON
 Temp_pac = 20.6 [dC]
 Temp_pac = 20 [dC]
 Temp_status = TEMP OFF
 Temp_status = TEMP OFF
 X90 = 12.8 [us]
 X90_hi = 10 [us]
 X90_lo = 43 [us]
 X_acq_duration = 54.1696 [ms]
 X_domain = 13C
 X_freq = 75.57579184 [MHz]
 X_offset = 100 [ppm]
 X_points = 1024
 X_prescans = 4
 X_pulse = 12.8 [us]
 X_resolution = 18.47858424 [Hz]
 X_sweep = 18.20359168 [kHz]
 Y90 = 10 [us]
 Y90_hi = 10 [us]
 Y90_lo = 36 [us]
 Y_domain = 1H
 Y_freq = 300.53115858 [MHz]
 Y_offset = 5 [ppm]
 Y_points = 128
 Y_prescans = 0
 Y_pulse = 36 [us]
 Y_resolution = 35.50523186 [Hz]
 Y_sweep = 4.50856628 [kHz]

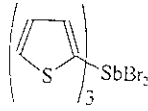
0 20.0 40.0 60.0

(Millions)



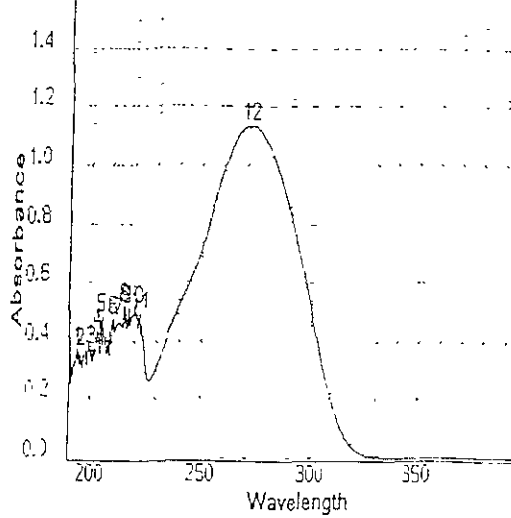
Wavelength Scanning

Start wavelength 190nm
 End wavelength 400nm
 Speed Slow
 Interval 0.5nm



IV

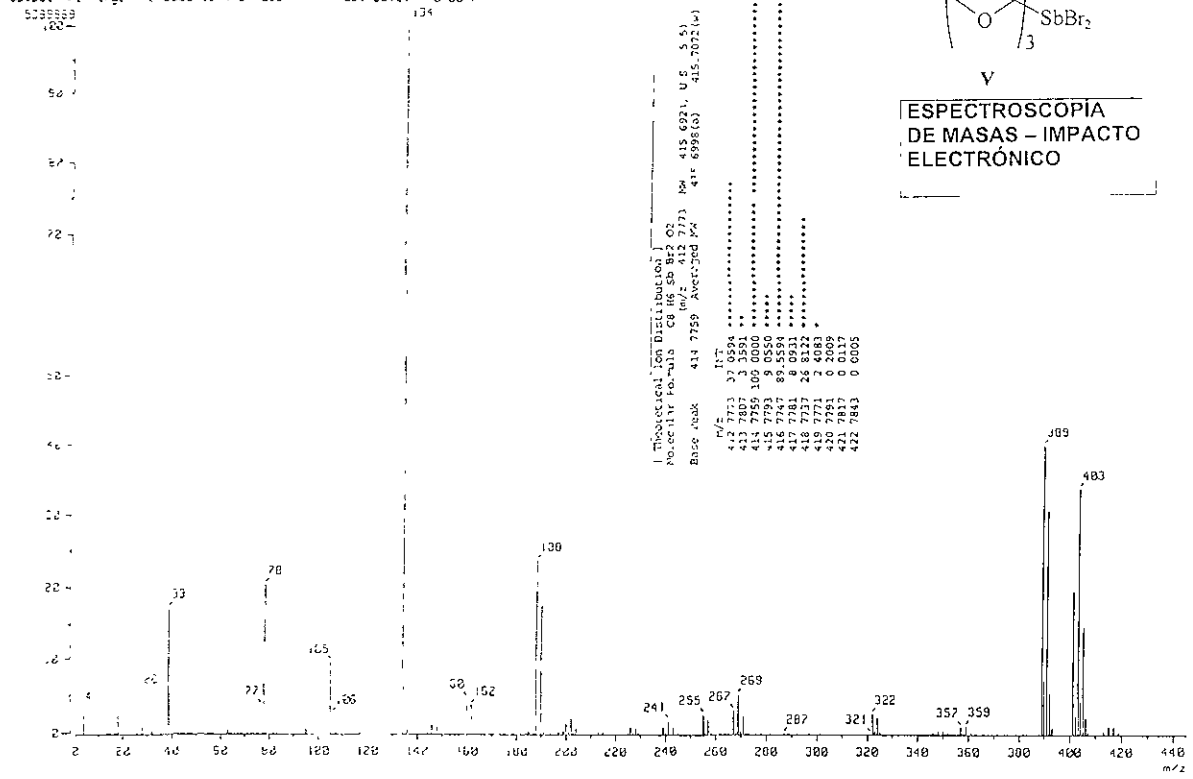
Sample 1



Peak	Centre	Height	Peak	Centre	Height
1	193.6	0.367A	11	222.3	0.491A
2	(195.2)	0.364A	12	(270.5)	1.136A
3	200.3	0.365A			
4	203.1	0.430A			
5	205.4	0.479A			
6	210.6	0.473A			
7	212.1	0.453A			
8	215.5	0.513A			
9	(216.5)	0.510A			
10	219.8	0.505A			

ESPECTROSCOPÍA DE
 ULTRAVIOLETA
 Disolvente: CH₂Cl₂
 C = 1.116 x 10⁻⁴

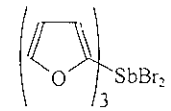
Mass Spectrometry
 Date: 30-Dec-97 15:10
 Sample: 03000
 Name: -
 Inlet: Direct Ion Mode: CI+
 Spectrum Type: Normal Ion (HF-Linear)
 Scan: 129, 331 Temp: 120.0 deg C
 SP: 134 2420 Int: 5.4 05
 Output File Range: 4000 to 445 000 Cut Level: 2 20 /



1. Thioanisole Ion Data (1.00000) 1.00000
 Molecular Formula: C6 H6 S Br2 O2 m/z: 412 773 M+ 415 692 L, U E 5 5
 Base Peak: 414 7759 Avet: 300 K+ 414 6998 (a) 415 7022 (a)

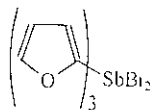
RT

m/z	RT
412 7773	37.0594
413 7807	37.3561
414 7759	109.0000
415 7793	82.5558
416 7747	82.5558
417 7781	8.0931
418 7737	28.8122
419 7771	20.088
420 7781	0.2089
421 7817	0.0117
422 7843	0.0005



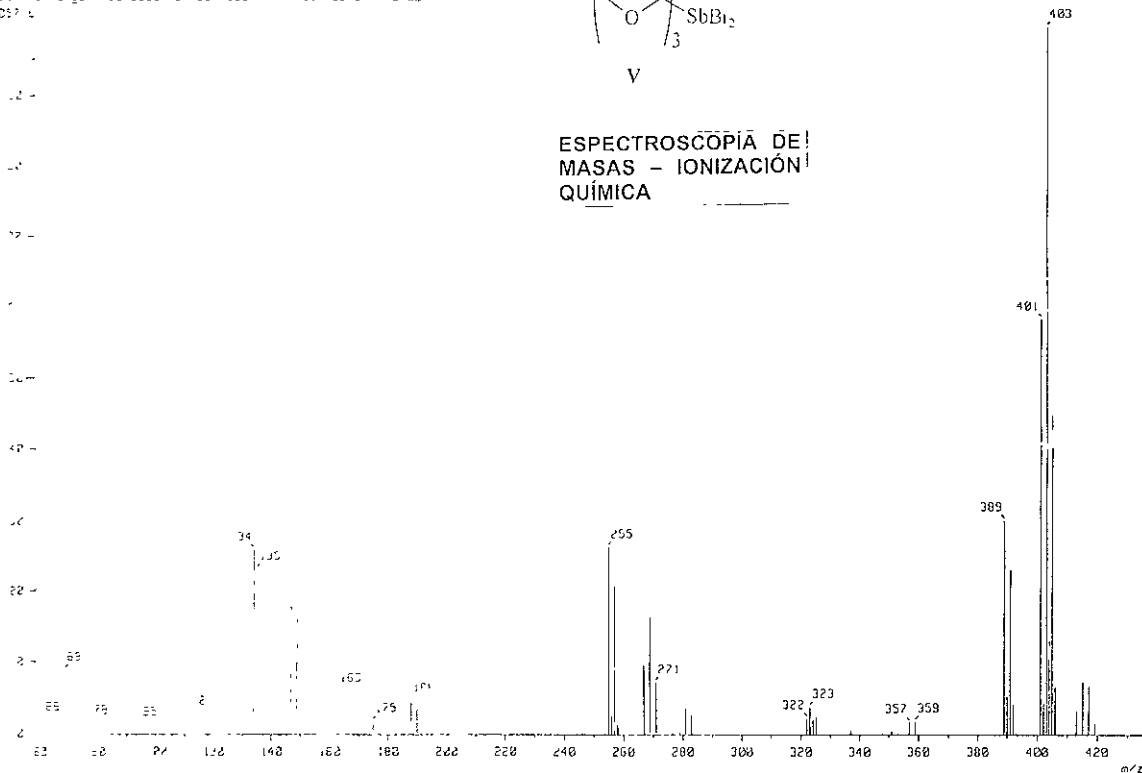
V
**ESPECTROSCÓPIA
 DE MASAS - IMPACTO
 ELECTRÓNICO**

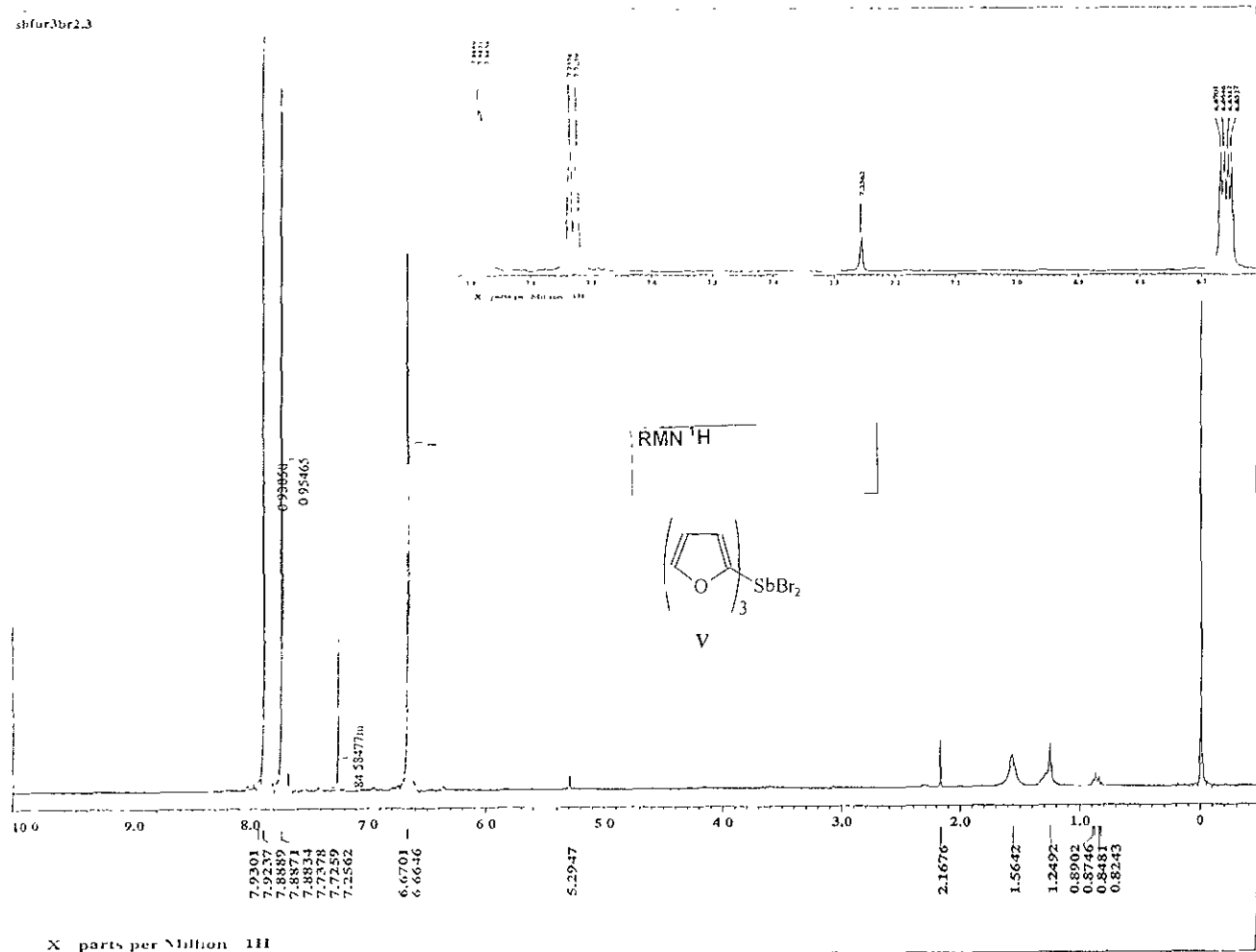
Mass Spec run
 Date: 2003-07-13 13:21
 Site: Broom
 Name:
 Method: Direct Ion Mode C1+
 Acquisition Type: Normal Ion (MS-Quinest)
 Scan Range: 40-400 Scan#: 157,121 Temp: 263.1 deg C
 BP: 1.2420 1.222 1.1 55.13
 Output File Range: 60 0200 to 405 4655 C. Level: 0.00
 0037



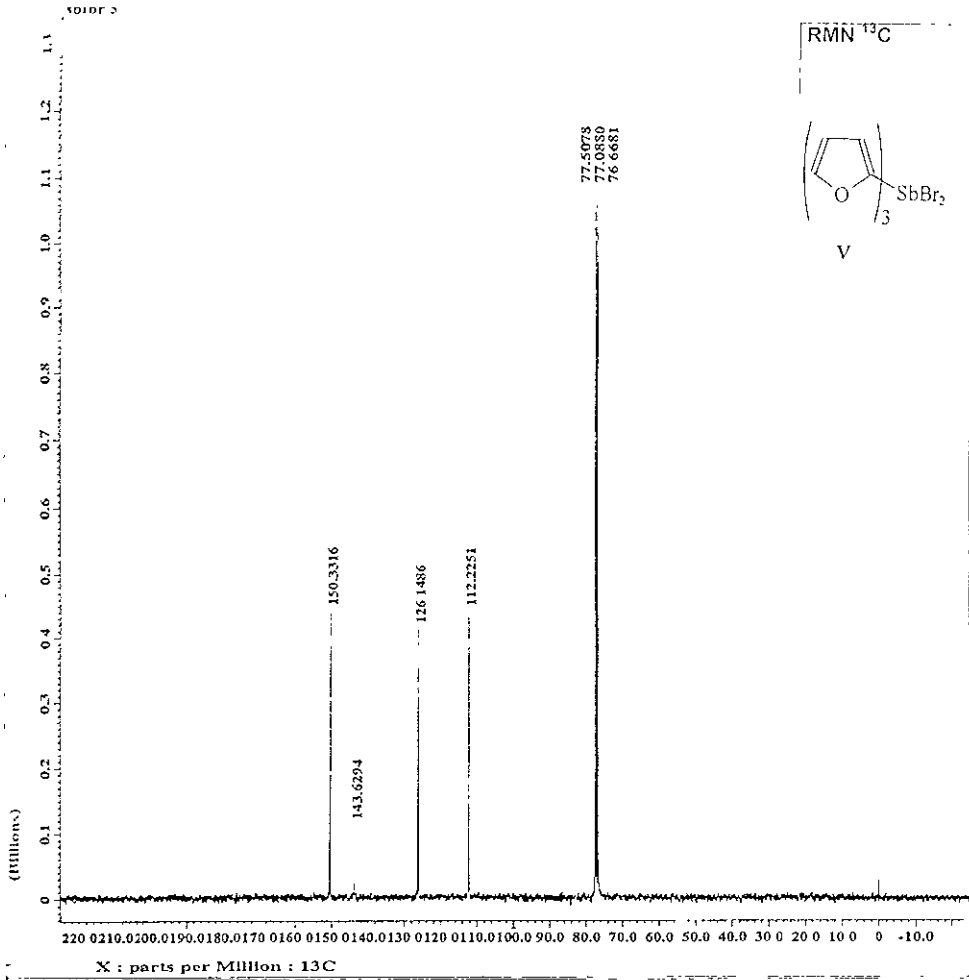
V

ESPECTROSCOPÍA DE
 MASAS - IONIZACIÓN
 QUÍMICA





X parts per Million 1H



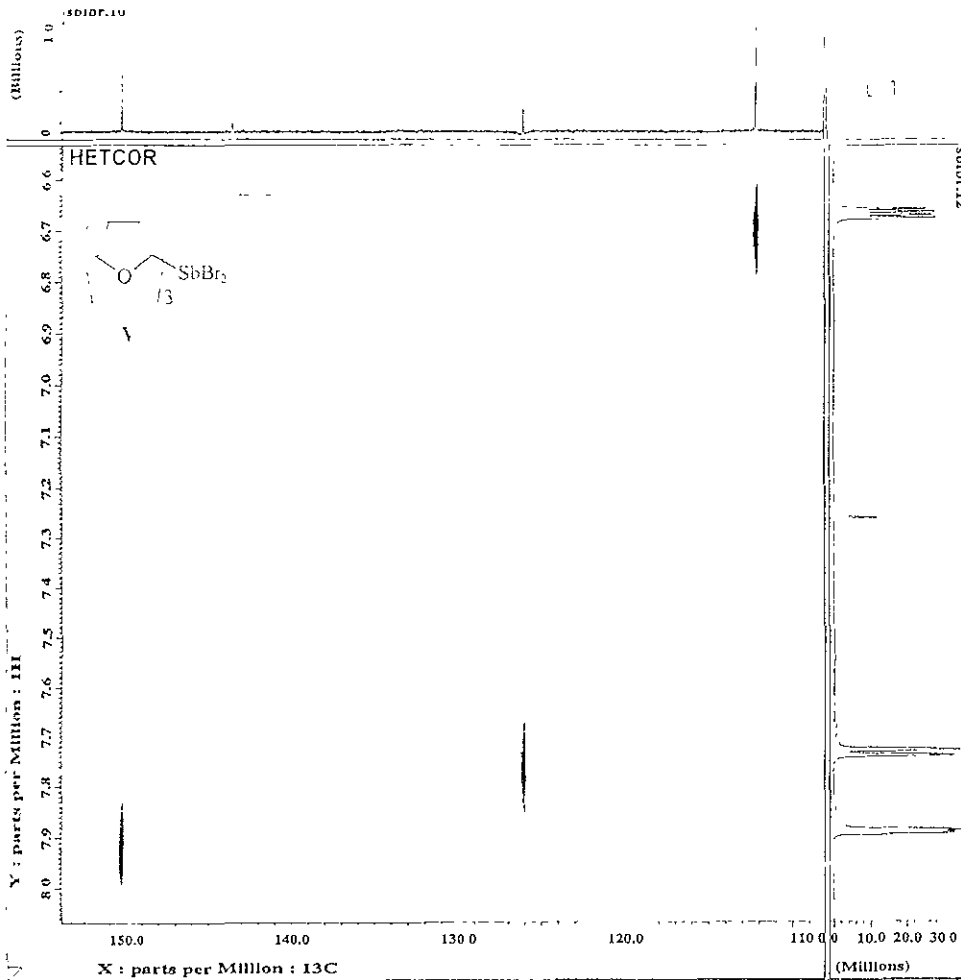
JEOL

```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = sbfbr.5
Author        =
Sample ID     = sbfbr
Content      = Single Pulse with BPOA
Creation Date = 24-JUL-2000 22:14:48
Revision Date = 25-JUL-2000 10:25:45

Spec Site     = Eclipse 300
Spec Type    = DELTA_UMK

Data Format   = 1D COMPLEX
Dimensions  = X
Dir Title    = 13C
Dir Size     = 32768
Dir Units    = (ppm)
Acq_Delay    = 50.8(us)
Chanpr_sample = 0
Experiment   = single_pulse_dec
Field_strength = 7.0586013(T)
Irr90        = 10(us)
Irr90_hi     = 10(us)
Irr90_lo     = 36(us)
Irr_domain   = 1H
Irr_pwidth   = 36(us)
Lock_status  = LOCK
Recvr_gain   = 50
Relaxation_delay = 1(s)
Scans        = 3000
Solvent      = CHLOROFORM-D
Spin_get     = 14[Hz]
Spin_lock_90 = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[db]
Spin_set     = 15[Hz]
Spin_state   = SPIN ON
Spin_status  = SPIN ON
Temp_get     = 23[dc]
Temp_set     = 20[dc]
Temp_state   = TEMP OFF
Temp_status  = TEMP OFF
X90          = 12.8(us)
X90_hi       = 10(us)
X90_lo       = 43(us)
X_acq_duration = 1.7314272(s)
X_domain     = 13C
X_freq       = 75.27379184(MHz)
X_offset     = 100(ppm)
X_points     = 32768
X_prescans   = 4
X_pulse      = 4.26666667[us]
X_resolution = 0.57593944[Hz]
X_sweep      = 18.90359168[kHz]
  
```

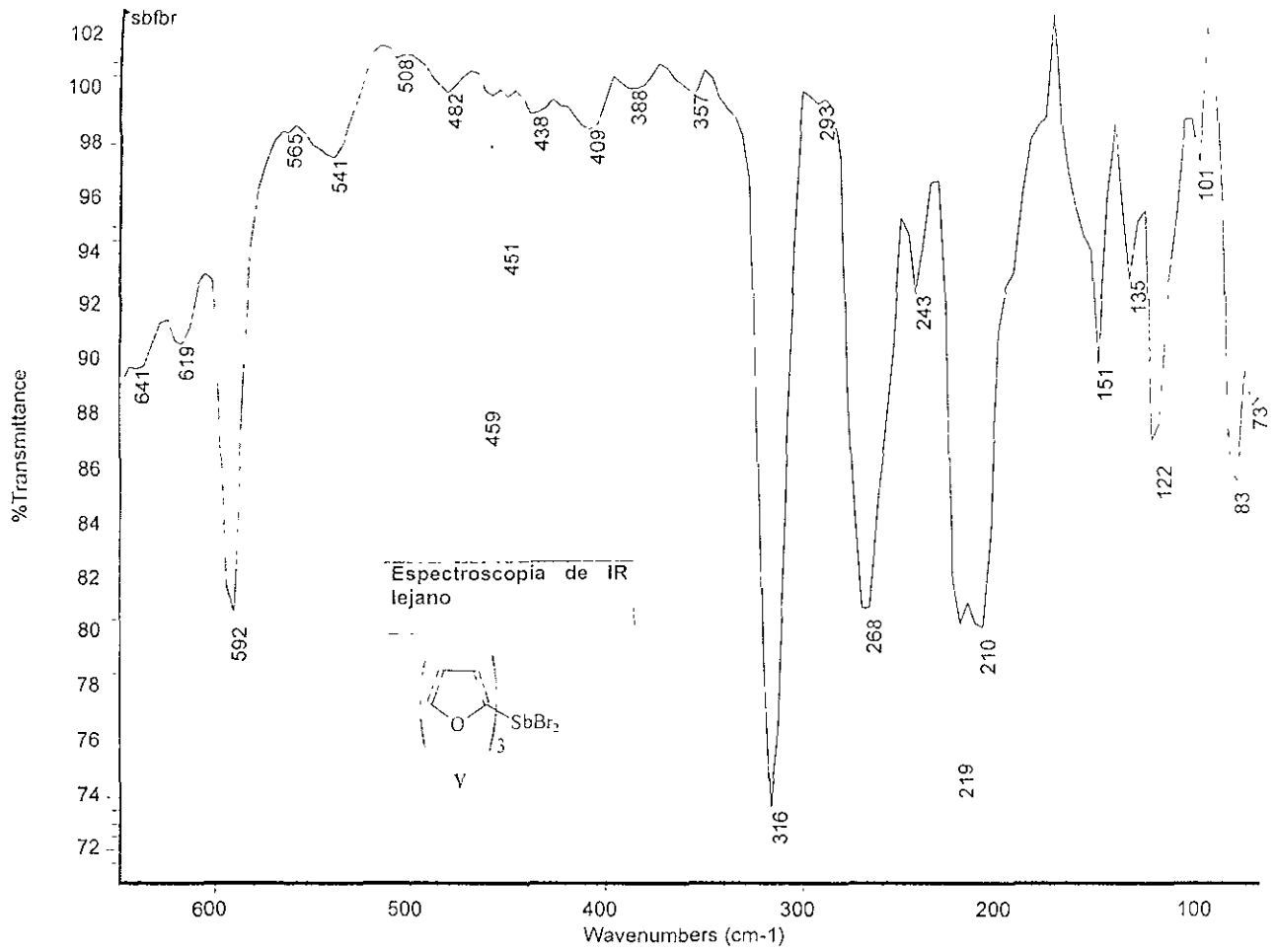


```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = sbfbr_chshf.2
Author        = sbfbr_chshf
Sample ID     = sbfbr_chshf
Content       = Heteronuclear Shift Co
Creation Date  = 23-JUL-2000 07:55:46
Revision Date  = 23-JUL-2000 10:36:56

Spec Site     = Eclipse- 300
Spec Type     = DELTA_JMR

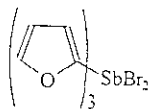
Data Format    = 2D REAL REAL
Dimensions    = X Y
Dim Title     = 13C1H
Dim Size      = 1024, 256
Dim Units     = [ppm] [ppm]
Acq_delay     = 46.3[us]
Changer_sample = 0
Experiment    = chshf.exp
Field_strength = 7.0386013[T]
Irr90         = 10[us]
Irr90_hi     = 10[us]
Irr90_lo     = 36[us]
Irr_pwidtb   = 36[us]
V_constant    = 140[Hz]
Lock_status   = IDLE
Recvr_gain    = 30
Relaxation_delay = 1.5[s]
Scans         = 0
Solvent       = CHLOROFORM-D
Spin_gat      = 16[Hz]
Spin_lock_90  = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 23[db]
Spin_sct      = 15[Hz]
Spin_state    = SPIN ON
Spin_status   = SPIN ON
Temp_gat      = 20.4[degC]
Temp_sct      = 20[degC]
Temp_state    = TEMP OFF
Temp_status   = TEMP OFF
X90           = 12.8[us]
X90_hi       = 43[us]
X90_lo       = 43[us]
X_acq_duration = 54.1696[ms]
X_domain     = 13C
X_freq       = 78.57579184[MHz]
X_offset     = 100[ppm]
X_points     = 1024
X_prescans   = 4
X_pulse      = 12.8[us]
X_resolution = 18.47858424[Hz]
X_sweep      = 18.30355168[kHz]
Y90         = 10[us]
Y90_hi     = 10[us]
Y90_lo     = 36[us]
Y_domain    = 1H
Y_freq     = 300.5315858[MHz]
Y_offset    = 5[ppm]
Y_points    = 128
Y_prescans  = 0
Y_pulse     = 36[us]
Y_resolution = 15.50053186[Hz]
Y_sweep     = 4.50856628[kHz]
  
```



Wavelength Scanning

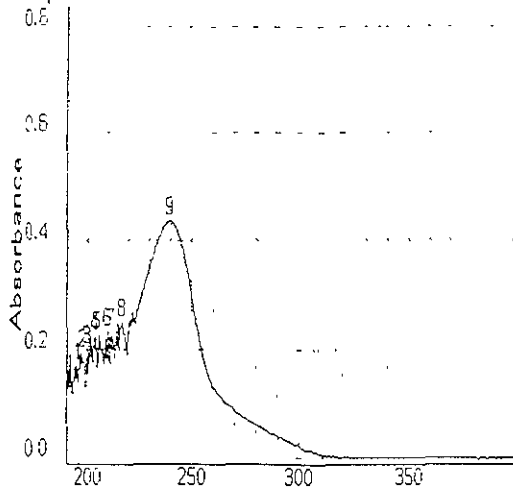
Title

Start wavelength: 190nm
 End wavelength: 400nm
 Speed: Slow
 Interval: 0.5nm



V

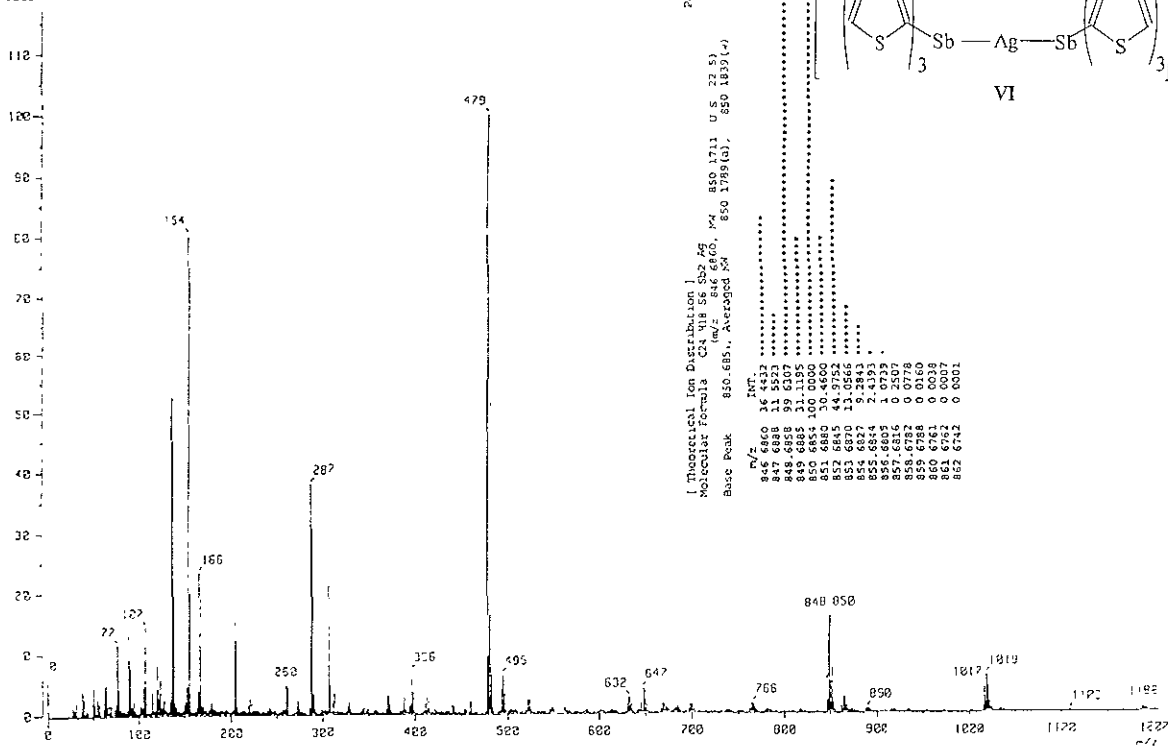
Sample 1



Peak	Centre	Height
1	194.5	0.168A
2	197.1	0.193A
3	199.9	0.201A
4	(203.5)	0.224A
5	(204.5)	0.224A
6	209.5	0.231A
7	(211.5)	0.231A
8	(216.5)	0.248A
9	239.4	0.436A

ESPECTROSCOPIA DE
 ULTRAVIOLETA
 Disolvente: CH₂Cl₂
 C = 1.194 x 10⁻⁴

Mass Spectrometry
 Date 12-Feb-98 JG SP
 Sample C--Cabrera203
 Inlet Direct Ion Mode FID+
 Spectrum Type Normal Ion (MF-Linear)
 T_r 1.35 min Scan# 12,111 Temp 170.3 deg C
 SP #2 479.0000 Int. 352.49
 Output #2 range 0 0000 to 1224 4510 Cut Level 0.00 ✓
 <<32034

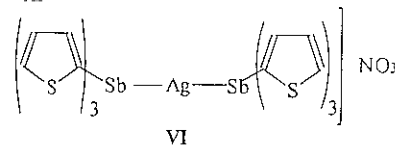


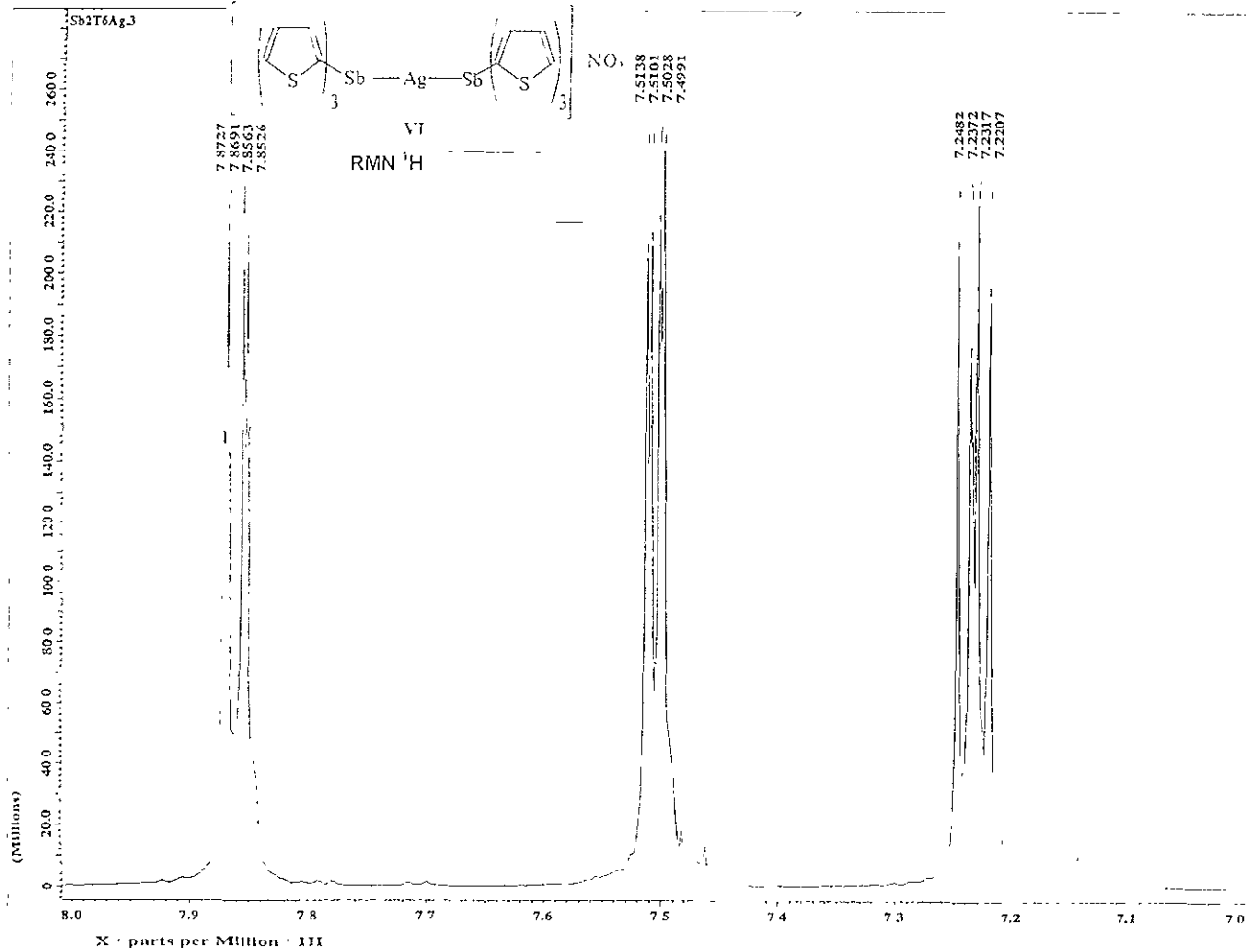
Page 1

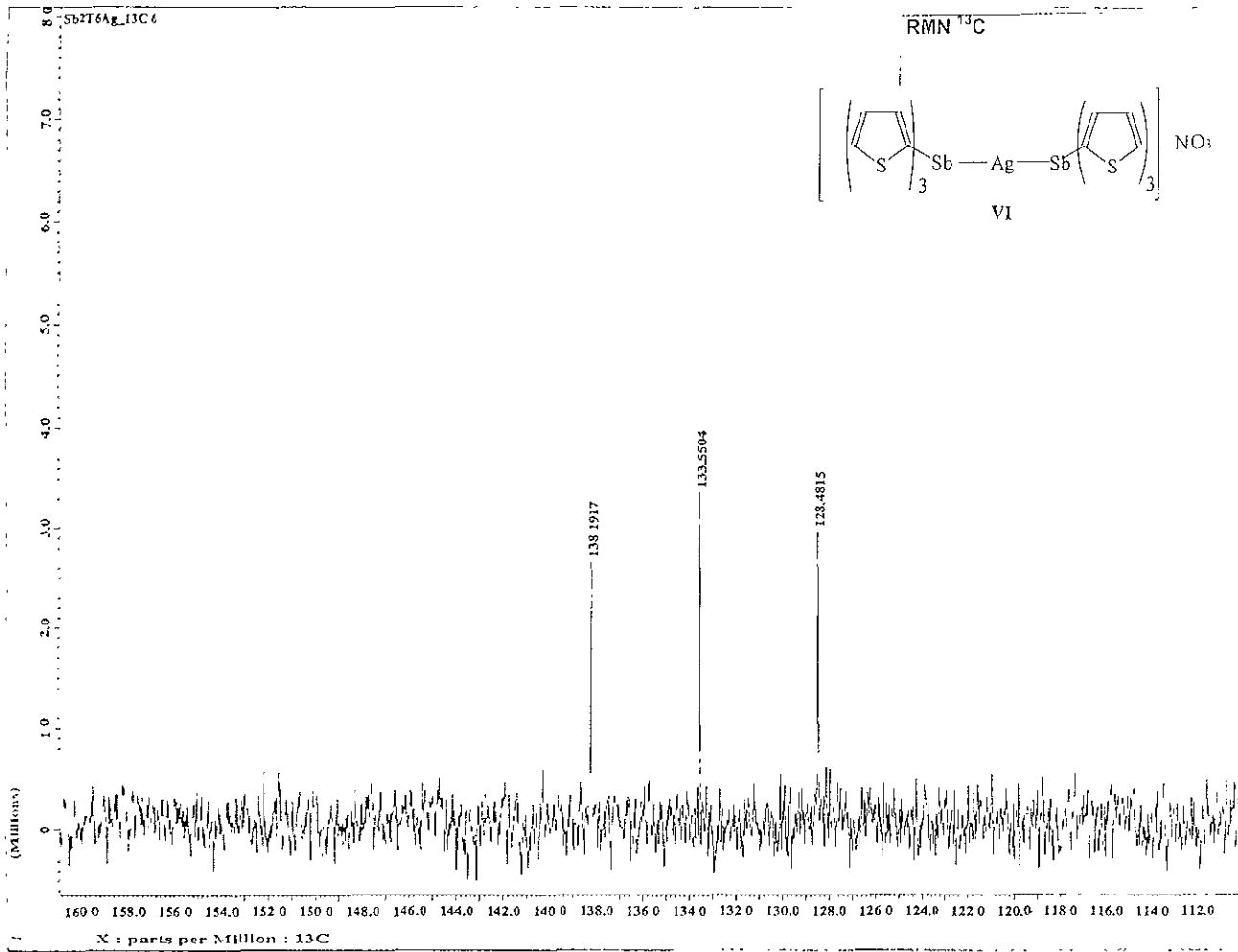
Theoretical Ion Distribution
 Molecular Formula C₂₄H₁₈S₆Ag₃Sb₃NO₃
 Base Peak 850.685, Averaged SM 850.1789(a), 850.1830(✓)

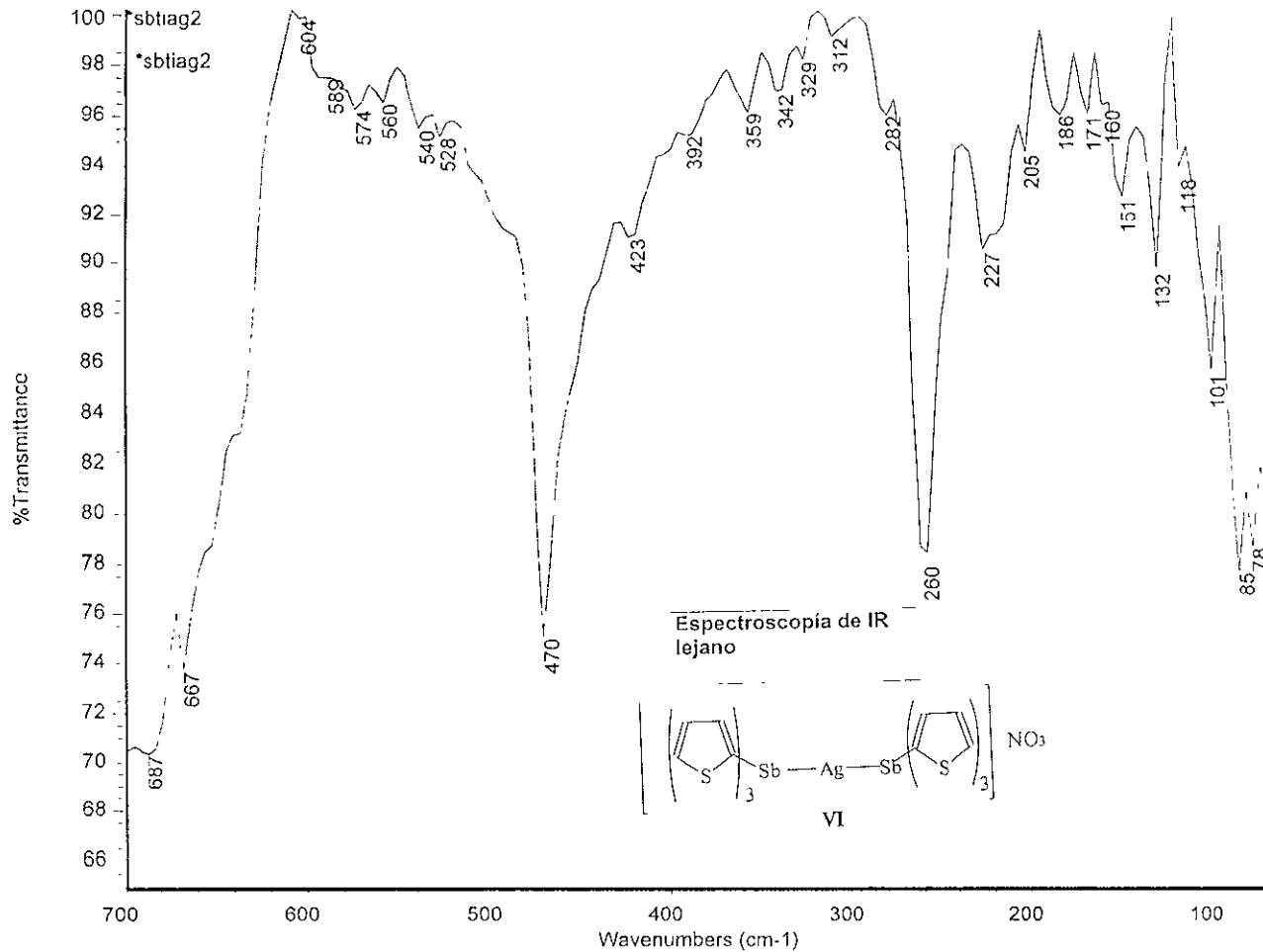
m/z	Int.
845.680	0.0000
846.680	0.0000
847.680	0.0000
848.685	31.5323
849.685	39.6107
849.688	31.1195
850.685	100.0000
850.685	100.0000
851.685	44.9752
852.6845	13.0566
853.6870	13.0566
854.687	7.2843
855.687	7.2843
856.687	1.0739
857.6816	1.2507
858.682	0.0778
859.682	0.0778
860.681	0.0038
861.6752	0.0007
862.6742	0.0001

ESPECTROSCOPÍA
 DE MASAS - FAB+





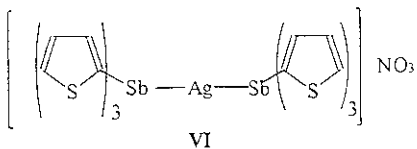




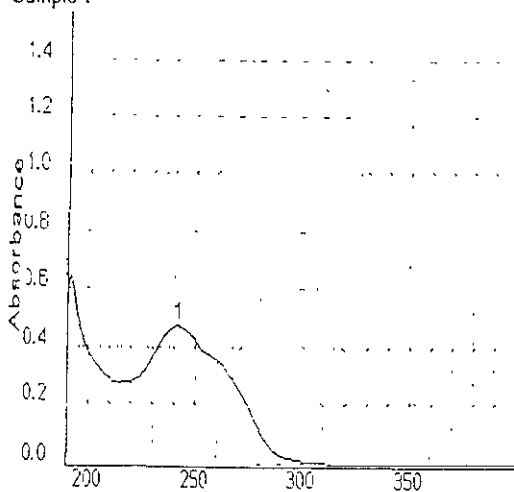
Wavelength Scanning

Title

Start wavelength 190nm
 End wavelength 400nm
 Speed Slow
 Interval 0.5nm



Sample 1



Peak	Centre	Height
1	241.3	0.470A
0	192.7	0.650A

Wavelength

ESPECTROSCOPIA DE
 ULTRAVIOLETA
 Disolvente: acetonitrilo
 C = 1.159 x 10⁻⁴

(Mass Spectrum)
 Date: 10-Feb-91 04:26
 Site: Or-GabreiaP4P
 Sample: Cg-F-2
 Method: Sharma
 Instrument: Direct

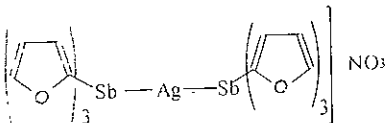
Ion Mode: FID+
 Spectrum Type: Normal Ion (MFL Near)
 Retention Time: 0.55 min
 Scan: 11.51
 CP: 1/2 151 0008 Int: 231.04
 Output: m/z range: 0.0020 to 946.5675

Date: 10-Feb-91 04:26

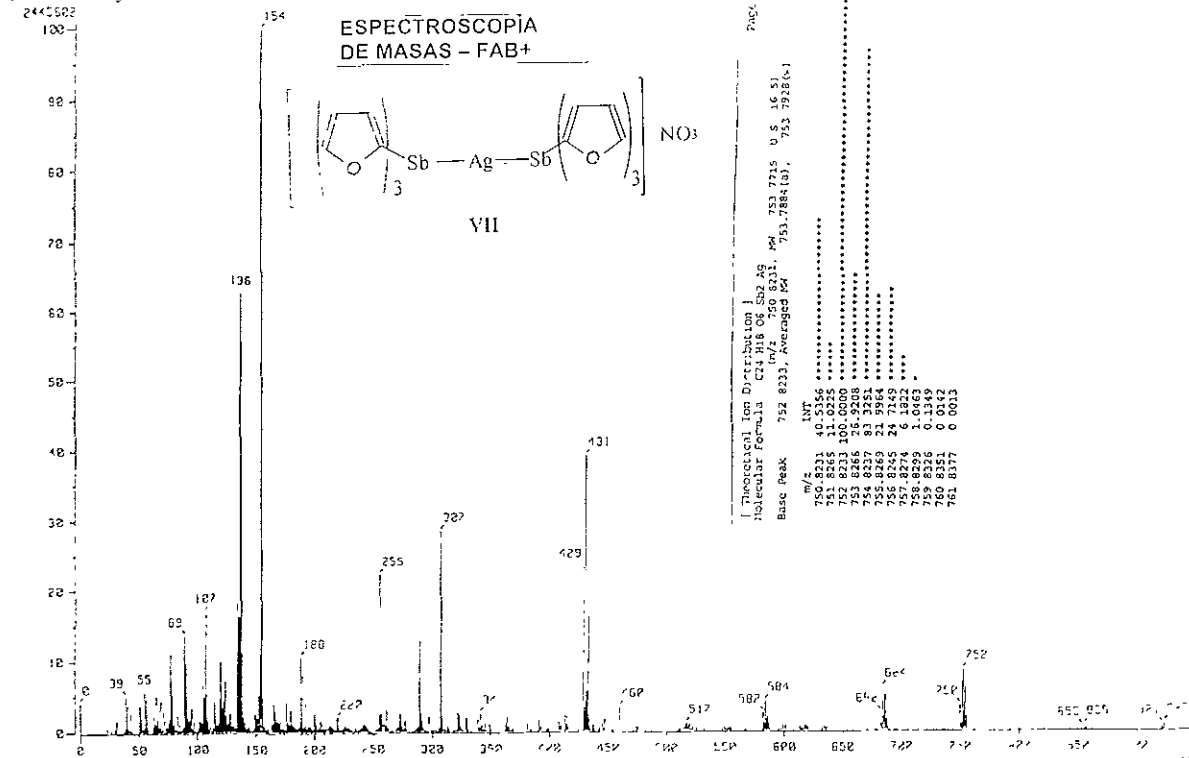
Temp: 350.0 deg C

Cut: 0.2

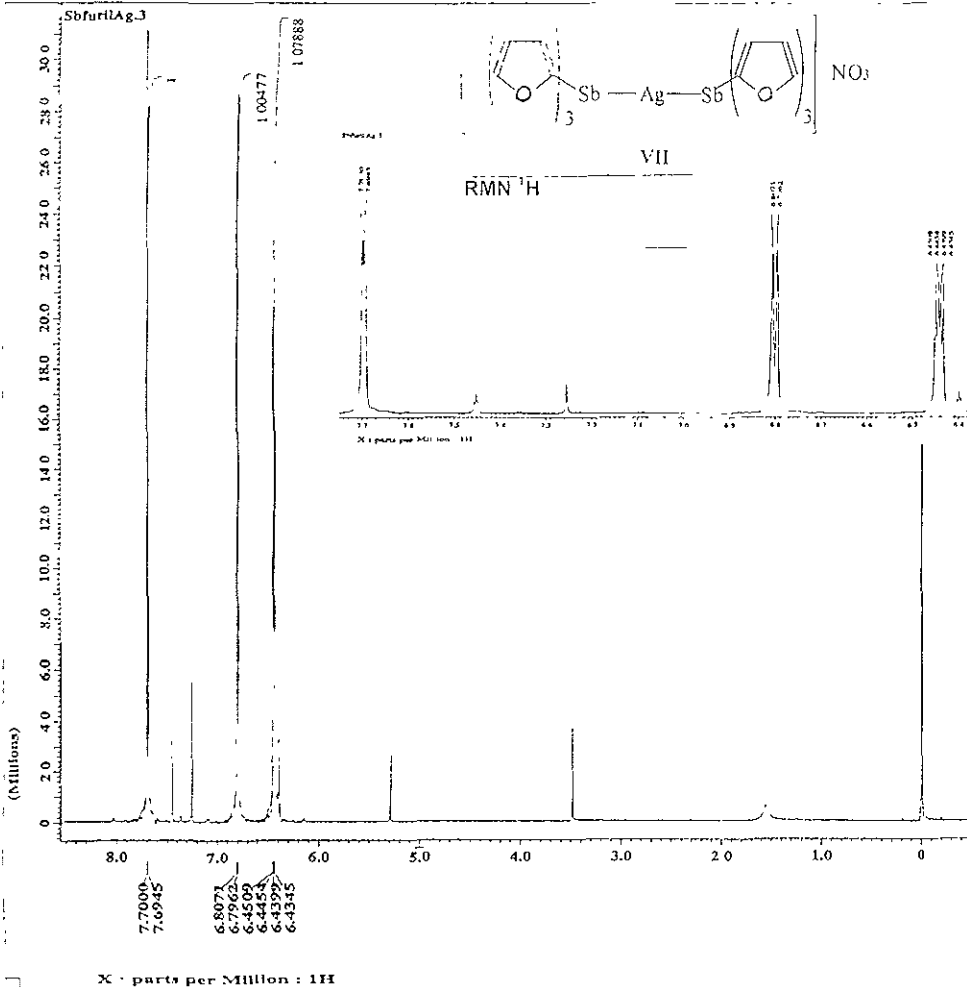
**ESPECTROSCOPIA
 DE MASAS - FAB+**



VII



Page: 1
 Theoretical Ion Distribution 1
 Molecular Formula C34 H18 O5 Sb2 Ag
 Base Peak 752.8233, Averaged 64
 m/z
 750.8231 40.5356
 751.8231 40.5356
 752.8231 100.0000
 753.8231 40.5356
 754.8231 40.5356
 755.8231 40.5356
 756.8231 40.5356
 757.8231 40.5356
 758.8231 40.5356
 759.8231 40.5356
 760.8231 40.5356
 761.8231 40.5356
 762.8231 40.5356
 763.8231 40.5356
 764.8231 40.5356
 765.8231 40.5356
 766.8231 40.5356
 767.8231 40.5356
 768.8231 40.5356
 769.8231 40.5356
 770.8231 40.5356
 771.8231 40.5356
 772.8231 40.5356
 773.8231 40.5356
 774.8231 40.5356
 775.8231 40.5356
 776.8231 40.5356
 777.8231 40.5356
 778.8231 40.5356
 779.8231 40.5356
 780.8231 40.5356
 781.8231 40.5356
 782.8231 40.5356
 783.8231 40.5356
 784.8231 40.5356
 785.8231 40.5356
 786.8231 40.5356
 787.8231 40.5356
 788.8231 40.5356
 789.8231 40.5356
 790.8231 40.5356
 791.8231 40.5356
 792.8231 40.5356
 793.8231 40.5356
 794.8231 40.5356
 795.8231 40.5356
 796.8231 40.5356
 797.8231 40.5356
 798.8231 40.5356
 799.8231 40.5356
 800.8231 40.5356
 801.8231 40.5356
 802.8231 40.5356
 803.8231 40.5356
 804.8231 40.5356
 805.8231 40.5356
 806.8231 40.5356
 807.8231 40.5356
 808.8231 40.5356
 809.8231 40.5356
 810.8231 40.5356
 811.8231 40.5356
 812.8231 40.5356
 813.8231 40.5356
 814.8231 40.5356
 815.8231 40.5356
 816.8231 40.5356
 817.8231 40.5356
 818.8231 40.5356
 819.8231 40.5356
 820.8231 40.5356
 821.8231 40.5356
 822.8231 40.5356
 823.8231 40.5356
 824.8231 40.5356
 825.8231 40.5356
 826.8231 40.5356
 827.8231 40.5356
 828.8231 40.5356
 829.8231 40.5356
 830.8231 40.5356
 831.8231 40.5356
 832.8231 40.5356
 833.8231 40.5356
 834.8231 40.5356
 835.8231 40.5356
 836.8231 40.5356
 837.8231 40.5356
 838.8231 40.5356
 839.8231 40.5356
 840.8231 40.5356
 841.8231 40.5356
 842.8231 40.5356
 843.8231 40.5356
 844.8231 40.5356
 845.8231 40.5356
 846.8231 40.5356
 847.8231 40.5356
 848.8231 40.5356
 849.8231 40.5356
 850.8231 40.5356
 851.8231 40.5356
 852.8231 40.5356
 853.8231 40.5356
 854.8231 40.5356
 855.8231 40.5356
 856.8231 40.5356
 857.8231 40.5356
 858.8231 40.5356
 859.8231 40.5356
 860.8231 40.5356
 861.8231 40.5356
 862.8231 40.5356
 863.8231 40.5356
 864.8231 40.5356
 865.8231 40.5356
 866.8231 40.5356
 867.8231 40.5356
 868.8231 40.5356
 869.8231 40.5356
 870.8231 40.5356
 871.8231 40.5356
 872.8231 40.5356
 873.8231 40.5356
 874.8231 40.5356
 875.8231 40.5356
 876.8231 40.5356
 877.8231 40.5356
 878.8231 40.5356
 879.8231 40.5356
 880.8231 40.5356
 881.8231 40.5356
 882.8231 40.5356
 883.8231 40.5356
 884.8231 40.5356
 885.8231 40.5356
 886.8231 40.5356
 887.8231 40.5356
 888.8231 40.5356
 889.8231 40.5356
 890.8231 40.5356
 891.8231 40.5356
 892.8231 40.5356
 893.8231 40.5356
 894.8231 40.5356
 895.8231 40.5356
 896.8231 40.5356
 897.8231 40.5356
 898.8231 40.5356
 899.8231 40.5356
 900.8231 40.5356



JEOL

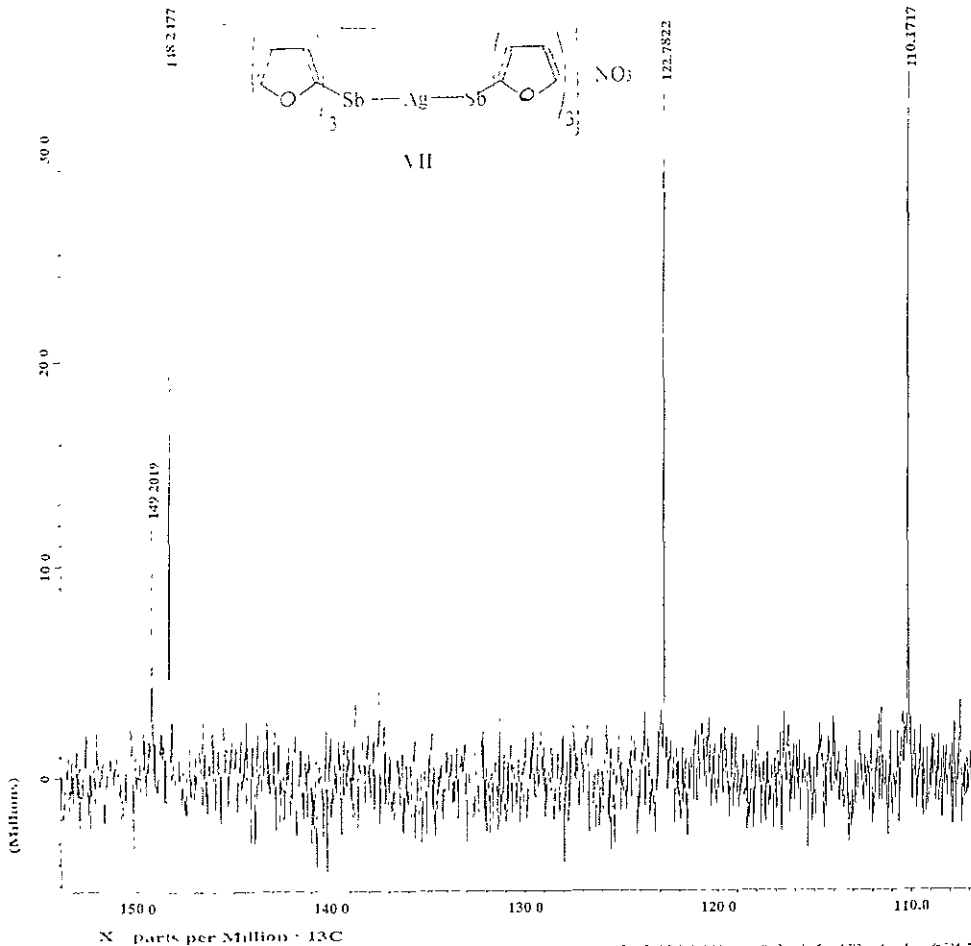
```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = SbfurilAg.3
Author        =
Sample ID     = SbfurilAg
Content       = Single Pulse Experiment
Creation Date  = 13-JUL-2000 18:21:58
Revision Date  = 13-JUL-2000 18:36:16

Spec Site     = Eclipse+ 300
Spec Type     = DELTA_ROR

Data Format    = 1D COMPLEX
Dimensions    = X
Dim Title     = 1H
Dim Size      = 16384
Dim Units     = [ppm]
Acq_delay     = 0.2193[ms]
Changer_sample = 0
Experiment    = single_pulse.exp
Field_strength = 7.0586013[T]
Irr90         = 10[us]
Irr90_hi     = 10[us]
Irr90_lo     = 36[us]
Irr_width    = 36[us]
Lock_status   = 1MHz
Recvr_gain    = 25
Relaxation_delay = 4[s]
Scans         = 8
Solvent       = CHLOROFORM-D
Spin_get      = 13[Hz]
Spin_lock_90  = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[db]
Spin_reset    = 18[Hz]
Spin_status   = SPIN ON
Spin_status   = SPIN ON
Temp_get      = 19.8[degC]
Temp_set      = 20[degC]
Temp_status   = TEMP OFF
Temp_status   = TEMP OFF
T90           = 10[us]
T90_hi       = 10[us]
T90_lo       = 36[us]
X_acq_duration = 3.6339712[s]
X_domain      = 18
X_freq        = 300.53115858[MHz]
X_offset      = 5[ppm]
X_points      = 16384
X_prescans    = 0
X_pulse       = 5[us]
X_resolution  = 0.27519784[Hz]
X_sweep       = 4.50856628[kHz]
  
```

SbfurAg.11

RMN ¹³C

JEOL

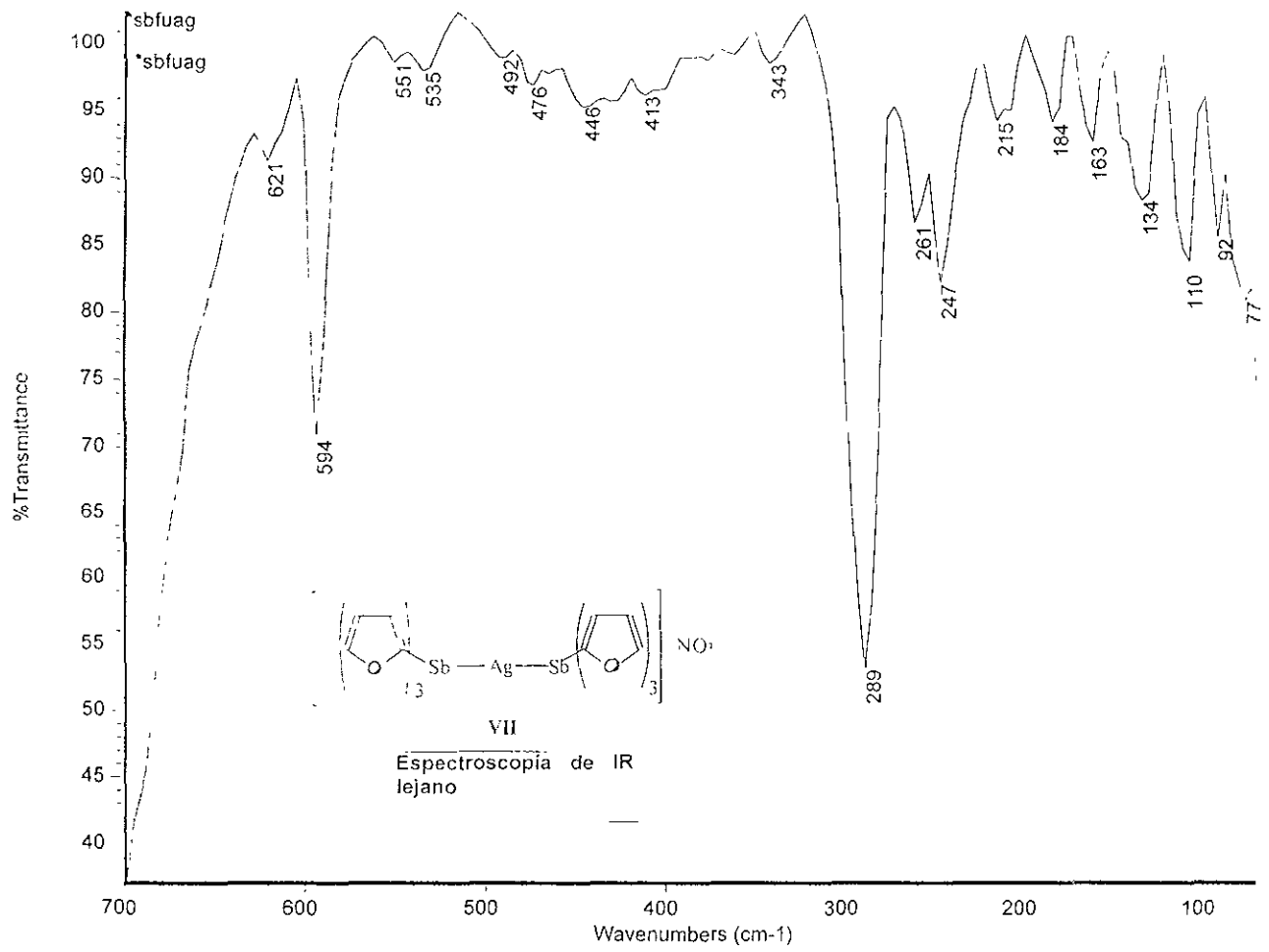
```

----- ACQUISITION PARAMETERS -----
File Name      = SbfurAg.11
Author         =
Sample ID      = SbfurAg
Contcmb       = Single Pulse with Broa
Creation Date  = 13-JUL-2000 17.56:25
Revision Date  = 13-JUL-2000 21.09.07

Spec Site     = Eclipse- 300
Spec Type     = DELTA_NMR

Data Format    = 1D COMPLX
Dimensions   = X
Dim Title     = 13C
Dim Size      = 32768
Dim Units     = [ppm]
Acq_delay     = 50.8(us)
Changor_sample = 0
Experiment    = single_pulse_dec
Field_strength = 7.0586013[T]
Irr90         = 10(us)
Irr90_hi     = 10(us)
Irr90_lo     = 16(us)
Irr_domain   = 1H
Irr_pwidth   = 16(us)
Lock_status   = DELT
Recvr_gain    = 30
Relaxation_delay = 1[s]
Scans         = 737
Solvent       = METHANOL-D3
Spin_get      = 15[Hz]
Spin_lock_90 = 0.1[ms]
Spin_lock_attn = 29[db]
Spin_set      = 15[Hz]
Spin_state    = SPIN ON
Spin_status   = SPIN ON
Temp_get      = 21.7[dc]
Temp_set      = 20[dc]
Temp_state    = TEMP OFF
Temp_status   = TEMP OFF
X90           = 12.8(us)
X90_hi       = 10[us]
X90_lo       = 43[us]
X_acq_duration = 1.7334272[s]
X_domain     = 13C
X_freq       = 75.5759184[MHz]
X_offset     = 100[ppm]
X_points     = 32768
X_prescans   = 4
X_pulse      = 4.26666667[us]
X_resolution = 0.57690944[Hz]
X_sweep      = 18.90159168[kHz]

```



Wavelength Scanning

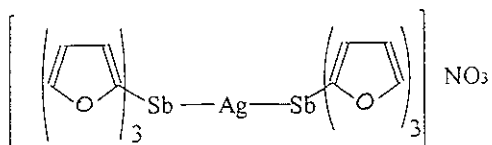
Title

Start wavelength 190nm

End wavelength 400nm

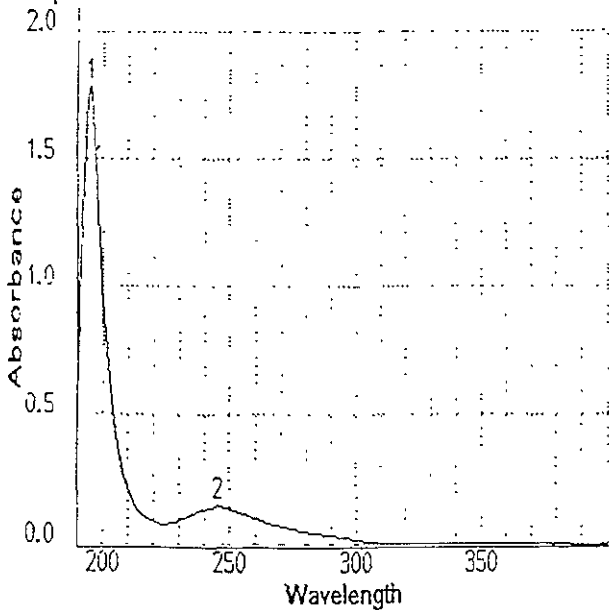
Speed Slow

Interval 0.5nm



VII

Sample 1



Peak	Centre	Height
1	194.8	1.782A
2	(245.5)	0.148A

Wavelength

ESPECTROSCOPIA DE
ULTRAVIOLETA
Disolvente: CH₂Cl₂
C = 1.962 x 10⁻⁵

A2 ESTRUCTURAS DE RAYOS-X

Compuesto I. Tris(2-tienil)estibina.

Estructura molecular de I

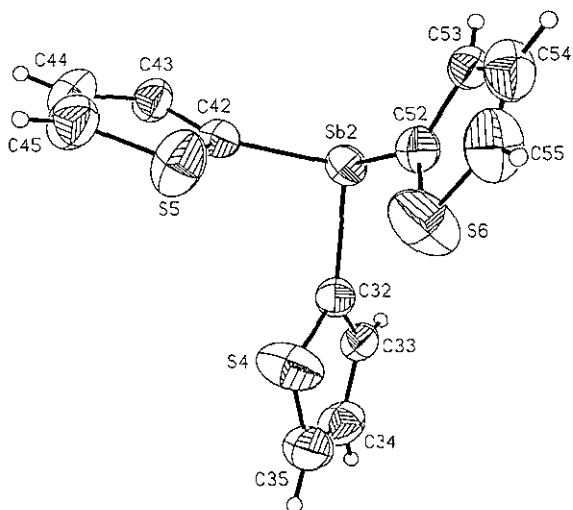


Tabla A2.1 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) representativos para I.

Sb(1)-C(22)	2 126(7)	C(22)-Sb(1)-C(12)	97 9(3)
Sb(1)-C(2)	2 139(7)	C(32)-Sb(2)-C(52)	98 2(3)
Sb(2)-C(32)	2 125(7)	C(52)-Sb(2)-C(42)	95 4(3)
Sb(2)-C(42)	2 131(7)	C(45)-S(5)-C(42)	93 9(5)
S(2)-C(12)	1 730(8)	C(13)-C(12)-S(2)	114 3(5)
S(4)-C(35)	1 673(11)	C(53)-C(52)-Sb(2)	123 0(5)
C(42)-C(43)	1 450(11)	S(4)-C(32)-Sb(2)	127 4(4)
C(53)-C(54)	1 417(13)	C(55)-C(54)-C(53)	117 2(10)

Celda unitaria de I:

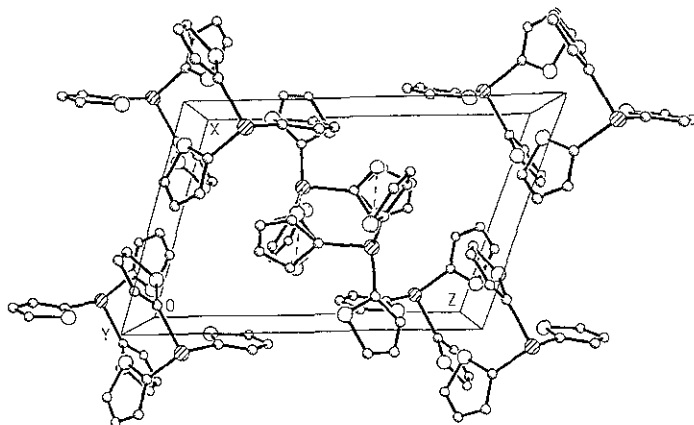


Tabla A2.2 Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para I.

Compuesto	Tris(2-tienil)estibina	Difractómetro Siemens P4/PC	Coleccion de
Tamaño del cristal	(0.32 x 0.28 x 0.20) mm ³	datos xscans ver 2.1 (Siemens '94).	Solucion
Formula empírica	C ₂₄ H ₁₈ S ₆ Sb ₂	del sistema: SHELXS-97 (Sheldrick '90)	
Masa molar	742.24	Tipo de scan	$\omega - 2\theta$
Sistema cristalino	Triclinico	Reflecciones estándar	3 de cada 97
Grupo espacial	P $\bar{1}$	Rango de índices	$0 \leq h \leq 11, -12 \leq k < 13,$ $-15 \leq l < 16$
Dimensiones de la celda unitaria	a = 9.876(1) Å	4851 reflexiones independientes de 5160	Refinamiento por el método de mínimos cuadrados de matriz completa en F ²
	b = 11.469(2) Å		
	c = 13.894(3) Å		
	$\alpha = 88.54(2)^\circ$		
	$\beta = 72.25(2)^\circ$		
	$\gamma = 67.45(1)^\circ$		
	V = 1376.7(6) Å ³	Adecuacion en F ²	0.948
Z (#molec./celda)	2	χ	0.71069 Å
Densidad teórica	1.791 g/cm ³	Temperatura	273(2) K
R	0.0443		

Compuesto IV. Bromuro de tris(2-tienil)estibina.

Estructura molecular de IV:

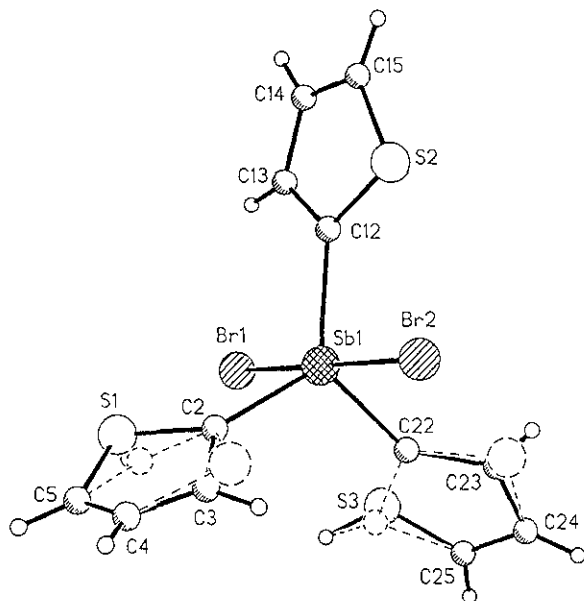


Tabla A2.3 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) representativos para IV.

Sb(1)-C(22)	2.098(10)	C(22)-Sb(1)-C(12)	123.8(4)
Sb(1)-C(2)	2.131(12)	C(12)-Sb(1)-C(2)	120.9(4)
Sb(1)-C(12)	2.102(10)	C(22)-Sb(1)-Br(1)	89.8(3)
Sb(1)-Br(2)	2.6182(16)	C(22)-Sb(1)-Br(2)	89.0(3)
Sb(1)-Br(1)	2.6109(15)	Br(1)-Sb(1)-Br(2)	178.67(6)

Tabla A2.4 Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para IV.

Compuesto	Bromuro de tris(2-tienil)estibina	Difractómetro Siemens P4/PC	Colección de datos: xscans ver 2.1 (Siemens '94)
Tamaño del cristal	(0.38 x 0.32 x 0.12) mm ³	del sistema: SHELXS-97 (Sheldrick '90)	Solución
Formula empírica	C ₁₂ H ₉ Br ₂ S ₂ Sb		
Masa molar	498.88	Tipo de scan	$\omega - 2\theta$
Sistema cristalino	Monoclínico	Reflecciones estándar	3 de cada 97
Grupo espacial	P2 ₁ /c	Rango de índices	$0 \leq h \leq 15, 0 \leq k \leq 10, -17 \leq l \leq 16$
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.753(4) Å	2810 reflexiones independientes de 2939	Refinamiento por el método de mínimos cuadrados de matriz completa en F ²
	b = 8.913(2) Å		
	c = 14.548(5) Å		
	$\beta = 102.56^\circ$		
	V = 1614.1(8) Å ³	Adecuación en F ²	0.828
Z (#moléc./celda)	4	χ	0.71073 Å
Densidad teórica	2.053 g/cm ³	Temperatura	293(2) K
R	0.0502	S _{got}	0.828

Compuesto VI. Nitrato de bis[tris(2-tienil)estibina]plata(I).

Estructura molecular de VI:

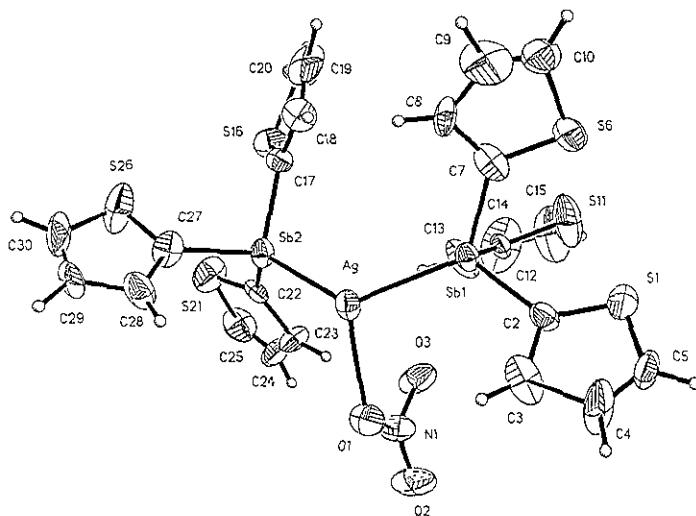


Tabla A2.5 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) representativos para VI.

Sb(1)-C(12)	2 10(3)	O(2)#1-Ag-O(1)	70 6(9)
Ag-O(2)#1	2 40(2)	O(1)-Ag-Sb(2)	116 0(8)
Sb(1)-Ag	2 694(3)	O(1)-Ag-Sb(1)	101 4(7)
Sb(2)-Ag	2 677(3)	O(2)#1-Ag-Sb(2)	121.9(11)
Ag-O(1)	2 46(2)	O(2)#1-Ag-Sb(1)	114 1(12)
O(2)-Ag#2	2 40(2)	Sb(2)-Ag-Sb(1)	119 80(8)
Sb(1)-C(2)	2 14(3)	C(12)-Sb(1)-Ag	116 8(7)
N(1)-O(1)	1 20(4)	O(1)-N(1)-O(3)	116(3)
N(1)-O(3)	1 29(3)		

Celda unitaria de VI:

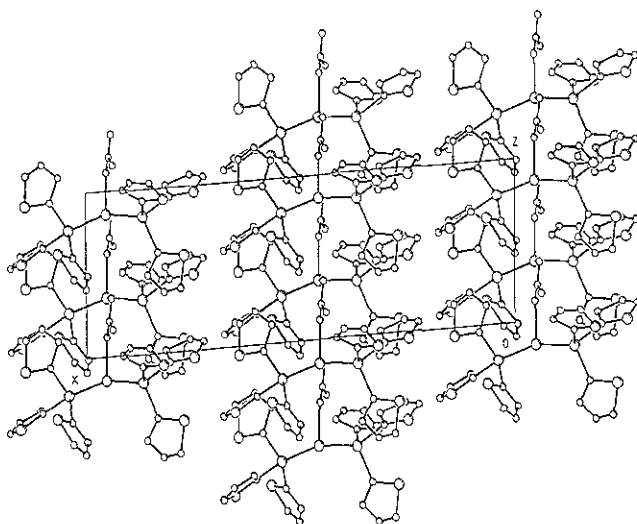


Tabla A2.6 Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para VI.

Compuesto	Nitrato de bis[tris(2-tienil)estibina]plata(I)	Difractómetro Siemens P4/PC	Colección de datos. xscans ver. 2.1 (Siemens '94)
Tamaño del cristal	(0.60 x 0.16 x 0.04) mm ³	del sistema SHELXS-97	(Sheldrick '90)
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₁₆ AgNO ₃ S ₆ Sb ₂		
Masa molar	912.12	Tipo de scan	ω - 2θ
Sistema cristalino	Monoclínico	Reflecciones estándar	3 de cada 97
Grupo espacial	Cc	Rango de índices	0 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 16
Dimensiones de la celda unitaria	a = 26.164(3) Å b = 13.625(1) Å c = 8.783(1) Å β = 93.77(1)° V = 3124.2(6) Å ³	1993 reflexiones independientes de 1993	Refinamiento por el método de mínimos cuadrados de matriz completa en F ²
Z (#moléc / celda)	4	Adecuación en F ²	1.036
Densidad teórica	1.939 g/cm ³	χ	1.54178 Å
R	0.0588	Temperatura	293(2) K
		S _{int}	1.036