

Luj

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**FACULTAD DE QUIMICA****“ESTUDIOS SOBRE ALGUNOS HETEROCICLOS
INORGANICOS PERALQUILADOS”****T E S I S****Que para optar por
el Grado Académico de:****DOCTOR EN QUIMICA
(QUIMICA INORGANICA)****p r e s e n t a :****RAYMUNDO CEA OLIVARES****1980****TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

1.- Espectrometría de masas de P-alquiltriboro- fosfanos.....	p. 8
2.- Espectrometría de masas de octametilciclote- trafosfazatetraeno.....	p. 15
3.- Síntesis de los primeros espirofosfazenos - alquilados.....	p. 20
4.- Intentos de síntesis de fosfazenos peralqui- lados que contengan grupos alquílicos dife- rentes en los átomos de fósforo.....	p. 26
5.- Conclusiones.....	p. 30
6.- Bibliografía.....	p. 32

I N T R O D U C C I O N

La Química Inorgánica de los no metales, ha -- presentado un desarrollo raquítico dentro del panorama de la Química Inorgánica en nuestra país, del tal forma, que la ma yoría de los trabajos de investigación se centran sobre di-- versos aspectos de la química de los metales y fundamental-- mente, de los metales de transición; en esta tesis se descri-- ben los resultados de algunas investigaciones llevadas a ca-- bo en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Au-- tónoma de México, respecto a la Química Inorgánica de algu-- nos heterociclos inorgánicos que contienen fósforo.

La química de fósforo presenta situaciones ex-- cepcionales dentro de los no metales, tales como su alta pre ferencia por formar compuestos con número de coordinación -- cinco y la posibilidad de formar enlaces mediante el empleo de orbitales d, la alta estabilidad de algunos de sus hete-- rociclos y sus particulares formas de enlace en ciertos -- compuestos de fósforo, hace que la química del fósforo surja como una entidad independiente y en ocasiones muy diferente de la de los demás no metales.

En esta tesis se presentan algunos trabajos de investigación respecto al empleo de la espectrometría de ma-- sas como una técnica útil en la química inorgánica del fósfo-- ro; así como la síntesis de espirofosfazenos peralquilados. Esta tesis se puede dividir en dos campos:

- 1.- La espectrometría de masas de heterociclos peralquilados P-B y P-N.
- 2.- La síntesis mediante la amonólisis del tetrametilétriclorofosforano, de los correspondientes espirofosfazenos alquilados, así como los intentos llevados a cabo para sintetizar fosfazenos peralquilados que contienen grupos alquílicos diferentes.

1.- ESPECTROMETRIA DE MASAS DE
P-ALQUILCICLOTRIBOROFOSFANOS(47)

La formación de compuestos heterocíclicos inorgánicos que contienen átomos alternados, B-P, de fórmula $(R_2PBH_2)_3$, (R=Orgánico), es uno de los aspectos más interesantes de la química del boro, principalmente por la extraordinaria estabilidad química y térmica de estos compuestos (1,2) y por la notable estabilidad de los enlaces B-H.

A diferencia de los borazenos(3) y de los fosfazenos(3,4) que han sido sujetos a detallados estudios mediante la espectrometría de masas, el comportamiento de los borofosfanos triméricos ante el impacto electrónico es prácticamente desconocido. Los únicos informes corresponden al compuesto P-hexametilciclotriborofosfano $((CH_3)_2PBH_2)_3$ cuyo espectro de masas es sumamente complicado,(5,6) con fragmentos en casi todos los números de masa desde 24 a 222. Se presenta en dicho espectro de masas un extraordinario ejemplo de arreglo, ya que el fragmento más abundante corresponde a m/e 41, que se asigna a $^{11}B(CH_3)_2$. De la misma forma en m/e 27 aparece un fragmento con una intensidad del 65% asignado a $^{11}B \begin{matrix} H \\ \swarrow \\ CH_3 \end{matrix}$. A pesar de que este arreglo es uno -

de los más notables en espectrometría de masas de los compuestos inorgánicos, (3,7) no se ha extendido este estudio a otros sistemas homólogos.

Con el fin de ampliar el conocimiento de estos sistemas ante la técnica de la espectrometría de masas, así como conocer si otros borofosfanos alquílicos dan lugar a - rearreglos semejantes al que se presenta en $((\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2)_3$ - se sintetizaron y se obtuvieron los espectros de masas de los compuestos $(\text{Et}_2\text{PBH}_2)_3$, $(\text{Pr}_2\text{PBH}_2)_3$ así como del espiroborofosfano $((\text{CH}_2)_4\text{PBH}_2)_3$.

Los compuestos empleados en esta parte de la tesis fueron sintetizados según el método de Biddulph (8) a partir de los correspondientes disulfuros de difosfano, $\text{--R}_2\text{P(S)P(S)R}_2$, en reacción con NaBH_4 en atmósfera de nitrógeno, 280°C . El $\text{Et}_2\text{P(S)P(S)Et}_2$ y el $\text{Pr}_2\text{P(S)P(S)Pr}_2$ se obtuvieron por el método de Christen (9) y el $(\text{CH}_2)_4\text{P(S)P(S)(CH}_2)_4$ - por el método de Schmutzler, (10) el PSCl_3 empleado en la - síntesis se obtuvo de la reacción entre PCl_3 y S en presencia de AlCl_3 como catalizador.

La síntesis del $(\text{Pr}_2\text{PBH}_2)_3$ no había sido informada con anterioridad. Este compuesto fue extraído de la mezcla de reacción de $(\text{Pr}_2\text{PS})_2$ y NaBH_4 con pentano, una vez evaporado el disolvente el aceite remanente fue purificado por destilación al vacío, p. eb. = $149^\circ\text{C}/2\text{ mmHg}$. El espectro de infrarrojo de este compuesto es totalmente congruente con las asignaciones dadas por Biddulph (8) para los - - -

$(\text{Me}_2\text{PBH}_2)_3$ y $(\text{Et}_2\text{PBH}_2)_3$ presentado además de las bandas debidas a los grupos alquilicos las provenientes de las vibraciones de los enlaces B-H⁽¹³⁾ - (alargamiento-acortamiento) - a 2360 y 2390 cm^{-1} y las resultantes de las entidades BH_2 ⁽¹³⁾ a 1115 y 990 cm^{-1} . El espiroborofosfano $((\text{CH}_2)_4\text{PBH}_2)_3$ se obtuvo de una manera más sencilla que por los métodos previamente utilizados,⁽¹²⁾ que implicaron técnicas de atmósfera i nerte. Los métodos de obtención previa fueron: (1) La descomposición del $(\text{CH}_3)_2\text{NP C}_4\text{H}_8 \cdot \text{BH}_3$; (2) La reacción de - - - $(\text{CH}_3)_2\text{NPC}_4\text{H}_8$ con B_5H_9 y (3) La pérdida de hidrógeno del complejo $\text{C}_4\text{H}_8\text{PH} \cdot \text{BH}_3$.

Los espectros de masas obtenidos para esta tesis se determinaron en un aparato Hitachi-Perkin Elmer RMU7H y en un aparato AEI-MS30 operado a 70 eV; los espectros de infrarrojo se obtuvieron de un aparato Perkin-Elmer 567.

Los espectros de masas de los ciclotriborofosfanos estudiados, son muy complejos, en especial los de - - - $(\text{Et}_2\text{PBH}_2)_3$ y $(\text{Pr}_2\text{PBH}_2)_3$, donde aparecen fragmentos desde m/e 26 hasta el ion molecular.

Los datos de los espectros de masas y las probables fórmulas de los fragmentos importantes se muestran en las tablas I-III. La asignación de las fórmulas probables está basada en el isótopo ^{11}B ; en todos los casos las asignaciones son congruentes con la aparición de fragmentos que contienen ^{10}B y a las combinaciones ^{10}B , ^{11}B . La asignación de las fórmulas probables de los fragmentos con unidades de masa menores a 100 se torna muy difícil, en especial con los

P-hexaetil y P-hexapropil ciclotriborofosfanos; esto se puede deber a la existencia de una mayor tendencia a los rearrglos y pérdisas parciales en los grupos alquílicos lineales-respecto a lo que sucede en el sistema espirocíclico. Por razones de simplicidad sólo se consideran fragmentos con intensidades mayores al 10%, salvo cuando se de mucho interés.

Los productos de fragmentación son especies del tipo $R_x P_m B_m H_z$ así como especies $R_x P_{m-1} B_m H_z$ y $R_x P_m B_{m-1} H_z$. Es interesante hacer notar que el compuesto $((CH_2)_4 PBH_2)_3$ en su fragmentación no genera especies del tipo $(P_2 B_2)$.

Los espectros en general son en todos los casos bastante similares entre si. Al igual que en el compuesto - - P-hexametilciclotriborofosfano, se presentan fragmentos abundantes debidos a la pérdida de dos hidrógenos a partir del ion molecular, este fragmento $(M-2)^+$ es más abundante que el ion molecular. Esta pérdida de dos hidrógenos a partir del ion molecular es un fenómeno que también sucede en los procesos de fragmentación de algunos boranos; tales como B_5H_8 , B_5H_{11} y B_6H_{10} .⁽¹⁴⁾

También se presentan rearrreglos similares a - los que ocurren en el $((CH_3)_2 PBH_2)_3$, el fragmento que corresponde al 100% tanto en el $(Et_2 PBH_2)_3$ como en el $(Pr_2 PBH_2)_3$ es el m/e 41 que de acuerdo a la relación isotópica se asigna a $^{11}B(CH_3)_2$; de la misma forma, el fragmento m/e 27 asignado a $^{11}B(CH_4)$ es también abundante en estos dos espectros (40% y-35% respectivamente). En el caso del espiroborofosfano - - - $(CH_2)_4 PBH_2)_3$ la posibilidad de rearrreglo es menor y si bien el fragmento de m/e 41 aparece, lo hace con una intensidad-

menor (24%) a la de los derivados que contienen grupos alquilícos lineales y el fragmento con m/e 27 sigue el mismo esquema con una intensidad de sólo el 6%.

Los rearrreglos hacia fragmentos B-C posiblemente se favorezcan de la siguiente forma: Se ha postulado que el sistema borofosfánico no involucra orbitales "d". (15,20). El proceso de fragmentación con pérdida de hidrógeno hace a los átomos de boro más ácidos. La ruptura del heterociclo posibilita a los átomos de boro para interactuar de una manera eficaz con las cadenas alquílicas de los átomos de fósforo; dando lugar a entidades monoméricas fósforo-boro, con alquilación de los boros hacia la porción terminal de la cadena alquílica, esta especie monomérica se fragmenta y se produce el rompimiento en de la porción alquilada del boro.

Los rearrreglos en espectrometría de masas de compuestos de boro hacia entidades boro-radical suceden además de en los borofosfanos en algunos otros tipos de compuestos, por ejemplo, en el espectro de masas del $\text{ClH}_3\text{-N=N} \begin{matrix} \text{Me} \\ \swarrow \\ \text{BH}_3 \end{matrix}$ (16) aparece un fragmento abundante asignado a $(\text{CH}_3\text{BH})^+$; de la misma forma en los espectros de masas de los compuestos $(\text{Ph}_2\text{C} = \text{N-BX}_2)_2$ (X=Cl, Br) aparecen iones abundantes PhBX^+ , Ph_2B^+ , y en el derivado fluorado Ph_2CNBF_2 son importantes los iones Ph_2B^+ , PhBF_2^+ y PhBF^+ (17).

De especial interés son los rearrreglos que suceden en el proceso de fragmentación del 1,2 dimetildiborano y 1,2 dietildiborano (18) en donde aparecen respectivamente fragmentos asignados a $^+\text{B} \begin{matrix} \text{Me} \\ \swarrow \\ \text{Me} \end{matrix}$ y $^+\text{B} \begin{matrix} \text{Et} \\ \swarrow \\ \text{Et} \end{matrix}$ provenientes del rearrreglo de todo el grupo alquilo hacia un átomo de boro.

Es notable que a diferencia del rearrreglo que sucede en el 1,2 dietildiborano⁽¹⁸⁾ para producir el ion ---

$$^+B \begin{array}{l} \diagup \text{Et} \\ \diagdown \text{Et} \end{array}$$
 en los casos aquí estudiados de los borofosfanos alquílicos, se tenga la tendencia particular a que los rearrreglos importantes dan lugar a la generación de entidades B-Me, independientemente del grupo alquílico presente en el heterociclo borofosfánico.

La mayor fortaleza del enlace B-C, formado por el proceso de rearrreglo, respecto al enlace P-C se refleja en la ausencia en los espectros de masa de fragmentos del tipo PR_2 y en la gran abundancia (100% para $(R_2PBH_2)_3$ (R=Et, Pr) y 24% en $((CH_2)_4PBH_2)_3$) del fragmento $^+B \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$.

En el caso del sistema espirocíclico; la abundancia de los fragmentos B- CH_3 es menor que en los espectros de masas de los borofosfanos que contienen grupos alquílicos lineales, lo cual se puede relacionar con el hecho de que para que se generen estos rearrreglos es necesario que sucedan los procesos anteriormente descritos y además se requiere el rompimiento del ciclo metilénico; lo cual hace que la probabilidad de formación de los fragmentos B-C sea menor.

Los patrones de fragmentación de los borofosfanos son bastante diferentes a los de los fosfazenos⁽⁴⁾ lo que se puede relacionar a la presencia de diferentes enlazamiento en ambos sistemas.

En los fosfazenos se considera que existe una participación importante de los orbitales "d" del fósforo en

el enlace P-N lo cual explica la extraordinaria estabilidad de los iones con número par de electrones en los clorofosfazenos, (19) en cambio, en los borofosfanos se plantea que la participación "d", si es que existe, es muy poco importante, (20) lo cual favorece un amplio rompimiento en los enlaces.

Las transiciones metaestables que se detectan en los espectros de masas, a diferencia con los fosfazenos (4) y a semejanza con los borazenos (21) son poco abundantes, insuficientes para plantear un esquema completo de fragmentación, sin embargo, con ayuda de los iones metaestables observados (Tabla IV) es posible desarrollar un esquema parcial de fragmentación (Esquema I).

Los iones doblemente cargados, que son comunes en los espectros de masas de los ciclofosfazenos (4) no se detectan en el caso de los borofosfanos.

2.- ESPECTROMETRIA DE MASAS DE OCTAME
TILCICLOTETRAFOSFAZATETRAENO Y SUS-
SALES CUATERNARIAS CON YODURO DE-
METILO Y YODURO DE ETILO.(48)

Los trabajos que describen el comportamiento de los fosfazenos cíclicos ante el impacto electrónico se han centrado fundamentalmente en los estudios de fragmentación de los halógeno⁽²²⁻²⁶⁾ y pseudohalógeno fosfazenos,⁽²⁷⁾ así como de sistemas sustituidos aril-halógenociclofosfazenos, -^(4,28) lo cual ha permitido correlacionar la fuerza del enlace de los grupos sustituyentes y la estabilidad del anillo fósforo-nitrógeno.

Sin embargo, el estudio de los procesos de fragmentación en espectrometría de masas de derivados alquílicos de los ciclos fosfazénicos no ha recibido atención. La única investigación al respecto corresponde al trabajo de Appel y Saleh⁽²⁹⁾ quienes obtuvieron los espectros de masas de sistemas alquilaril-ciclofosfazenos como evidencia adicional de la síntesis de estos compuestos. El estudio del sistema $P_4N_4(CH_3)_8$ es de interés, ya que el sustituyente metilo puede considerarse como de muy baja electronegatividad res-

pecto a los sustituyentes que presentan los halógeno y pseudohalógeno fosfazenos y así es posible correlacionar las regularidades y diferencias que se presenten entre estos compuestos.

La basicidad de los sistemas fosfazénicos es conocida, siendo notable la generación de sales cuaternarias $(P_4N_4(CH_3)_9)I$ y $(P_4N_4(CH_3)_8(C_2H_5))I$, en donde se presenta un enlace N-C.

En esta parte de la tesis se estudia el comportamiento bajo el impacto electrónico de los compuestos $P_4N_4(CH_3)_8$ y de sus sales cuaternarias $(P_4N_4(CH_3)_9)I$ y $(P_4N_4(CH_3)_8(C_2H_5))I$.

El $P_4N_4(CH_3)_8$ se obtuvo mediante la amonólisis del dimetiltriclorofosforano, $(CH_3)_2PCl_3$, según la técnica descrita por Allcock.⁽³⁰⁾ El cloruro de tiofosforilo y el disulfuro de tetrametildifosfano que se emplearon fueron sintetizados por los métodos previamente informados^(9,11) El NH_4Cl empleado en la síntesis fue reprecipitado con acetona de una solución acuosa.

Las sales cuaternarias $(P_4N_4(CH_3)_9)I$ y $(P_4N_4(CH_3)_8(C_2H_5))I$ se obtuvieron por el método descrito por Searle⁽³¹⁾ a partir del octametilciclotetrafosfazatetraeno y de los correspondientes yoduros de metilo y etilo.

Los datos de los espectros de masas del $P_4N_4(CH_3)_8$ y de sus sales cuaternarias se presentan en la Tabla V, así como la asignación probable a los diferentes fragmentos.

En todos los casos, el fragmento de mayor relación m/e corresponde a 300 que para el $P_4N_4(CH_3)_8$ se identifica con el ion molecular, pero en el caso de las sales cuaternarias corresponde al ion producido por la pérdida respectivamente de CH_3I ó C_2H_5I . Esto es consistente con la aparición en el espectro del $(P_4N_4(CH_3)_9)I$ de un fragmento con una relación m/e de 142, que corresponde a CH_3I^+ y con un fragmento m/e 156 debido a $C_2H_5I^+$ para el caso del $(P_4N_4(CH_3)_8(C_2H_5))I$, lo cual corresponde a un comportamiento semejante al caso de los espectros de masas de las sales cuaternarias orgánicas en donde no se suelen detectar los iones moleculares.

Los espectros de masas de los tres compuestos son prácticamente idénticos, existen variaciones casi exclusivamente en las intensidades de los diferentes fragmentos, por lo cual la discusión siguiente será en común.

A semejanza del patrón de fragmentación de los cloro y bromofosfazenos, cuyos espectros de masas presentan como pico base al ion $M-X^+$ ($X=Cl$ ó Br), los compuestos que nos ocupan presentan como pico base al ion $M-CH_3^+$. Es interesante que en el caso de los derivados fluorados el pico base no corresponde a $M-F^+$, ya que el enlace P-F debido a su fortaleza tiende a permanecer preferencialmente inalterado (24)

Los productos de fragmentación de acuerdo con lo postulado para las fragmentaciones de los halógenofosfazenos (22-26) son especies metiladas, supuestamente cíclicas --

($P_n N_n X_{2n} - Y$) del tipo $P_4 N_4$, $P_3 N_3$ y $P_2 N_2$ así como especies -- $P_4 N_3$, $P_3 N_2$, $P_3 N$ y PN . Los fragmentos con m/e 210, 196, 181, 180 y 166 indican dos fórmulas posibles, especies $P_3 N_3$ ó -- $P_3 N_2$, pero se puede considerar que al menos las entidades - más estables sean de tipo $P_3 N_3$, las cuales contienen un menor número de grupos metilo, ya que se ha establecido que - el enlace P-C es bastante débil, siendo por lo tanto preferencial la pérdida de grupos metilo sobre la ruptura del -- anillo. En las especies $P_3 N_3 Br_6$ (la energía del enlace P-Br es similar a la del P-C) se tiene que las especies $P_3 N_2$ presentan una abundancia relativa baja.(25) La supuesta mayor abundancia de especies $P_3 N_3$ sobre $P_3 N_2$ es consistente con - la presencia de transiciones metaestables que confirman --- procesos en los cuales hay pérdida de dos grupos metilo a - partir de un mismo fragmento, adicionalmente se ha postulado que las especies supuestamente cíclicas son más estables que las lineales.(23)

Los iones metilados que contienen la entidad- $P_2 N_2$ presentan una abundancia relativa mayor que la que se tiene en los iones similares de los halógenofosfazenos, lo cual posiblemente se deba a que el efecto inductivo de los grupos metilo estabiliza en mayor grado que los halógenos - la estructura de tipo P_4 para las especies $P_2 N_2$ postulada - por Coxon.(25)

Los espectros de masas no presentan el frag-- mento m/e 225 correspondiente al trímero $(P_3 N_3 (CH_3)_6)^+ .^+ --$ Los iones doblemente cargados son poco abundantes, a dire-- rencia de la mayoría de los sistemas fosfazénicos, y no se

presentan iones triplemente cargados como los que se presentan en la mayoría de los halógenofosfazenos.

A diferencia de los fenilfluorofosfazenos(28) y los fenilclorofosfazenos(4) no se producen arreglos. En el espectro de masas del $P_3N_3F_5(C_6H_5)$ se presenta un fragmento m/e 91 asignado al ion $(NC_6H_5)^+$, el cual supuestamente proviene de la migración de un grupo fenilo de un átomo de fósforo a uno de nitrógeno. Es interesante que en el caso aquí estudiado no se detectan fragmentos que contengan enlace N-C provenientes de rearrreglos, ni aún cuando este enlace existe originalmente como sucede en las sales cuaternarias.

Los fenilclorofosfazenos(4) y los gem-dialquiltetrafenilciclotrifosfazatrienos(29) muestran fragmentos abundantes (ion molecular-H),⁺ sin embargo, no se ha establecido si el hidrógeno proviene de un grupo alquílico o arílico. La ausencia de dichos fragmentos en los compuestos aquí estudiados hace suponer que dicha pérdida de (M-1) proviene de los grupos arílicos.

El espectro de masas del $P_4N_4(CH_3)_8$ muestra -- abundantes transiciones metaestables (Tabla VI) que sugieren el esquema de fragmentación mostrado en el esquema II.

3.- SINTESIS DE LOS PRIMEROS ESPIROFOS- FAZENOS ALQUILADOS (49)

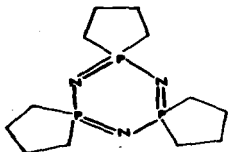
Los ciclos fosfazénicos muestran poca tendencia a actuar como ligantes ante metales de transición, lo cual se debe a la baja disponibilidad del par electrónico de los nitrógenos ya que estos encuentran involucrados en el enlace π . El estudio de los fosfazenos peralquilados es de especial interés debido a que el sustituyente es comparativamente electropositivo y esto hace que se aumente la localización de la densidad electrónica, la posible expansión de los orbitales d es equivalente a una disminución en la electro negatividad orbital y a un aumento concomitante en la longitud de enlace.

Los fosfazenos alquilicos actúan como donadores hacia carbonilos metálicos y hacia iones metálicos, en donde la coordinación supuestamente se lleva a cabo a través de los nitrógenos. Los fosfazenos alquilicos no pueden ser obtenidos en buenos rendimientos a partir de los halógenofosfazenos, siendo necesaria la síntesis mediante la amonólisis directa de los correspondientes dialquiltriclorofosforanos.-

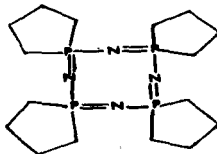
Se conoce un número muy pequeño de ciclos fosfazénicos peralquilados, entre los cuales existen compuestos tales como $(R_2PN)_3,4$ $R=Me, Et$ (32,33); heterociclos con grupos alquílicos diferentes como $N_4P_4Me_4(CH_2R)_4$ ($R=Me, SiMe_3, SnMe_3$) (34). y sistemas perfluorados como (35-37) $((CF_3)_2PN)_3,4$ y $((C_3F_7)_2PN)_3,4$.

En 1960, Burg (12) informó la síntesis del espiroborofosfano alquílico $(PBH_2)_3$; el cual presenta una estructura poco usual, con los tres anillos P en planos perpendiculares a los planos B-P-B de un anillo $(PB)_3$ un tanto distorsionado.

Se han sintetizado numerosos espirofosfazenos que contienen enlaces P-O (38) ó P-N (39), sin embargo hasta donde es del conocimiento del que escribe, son desconocidos los espirofosfazenos alquilados. En esta parte de la tesis se presenta la síntesis de los compuestos $((CH_2)_4PN)_3$ (A) y $((CH_2)_4PN)_4$ (B).

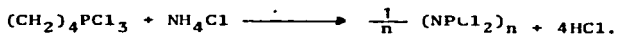


A



B

El procedimiento empleado en la síntesis de estos compuestos fue un método similar al utilizado por Allcock (30) en la síntesis del $\text{Me}_8\text{P}_4\text{N}_4$, de acuerdo con la reacción:



El tetrametiléntricochlorofosforano se obtuvo de la cloración del $(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})(\text{CH}_2)_4$. El PSCl_3 se obtuvo según el método de Knotz. (11) El $(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})(\text{CH}_2)_4$ se sintetizó a partir del PSCl_3 y el diGrignard según la técnica descrita por Schmiltzen; (10) el $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ se obtuvo comercialmente y se empleó sin purificación adicional. El CCl_4 y el OCl se purificaron y secaron antes de ser utilizados. El Cl_2 fue secado haciéndolo pasar sobre H_2SO_4 (conc.) y posteriormente sobre CaO . Las manipulaciones, hasta que se extrajeron los ciclos, se efectuaron en atmósfera de argón. Las placas de Alúmina (F_{254} (Tipo T)) se obtuvieron comercialmente. Los análisis elementales fueron realizados por Egmont Pasher en Bonn, Alemania.

En un experimento típico 8g (0.336 moles) de $(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})(\text{CH}_2)_4$ se colocaron en 50 ml. de CCl_4 y a una temperatura de -10°C se hizo pasar durante diez minutos una corriente de cloro, produciéndose la precipitación del fosforano y la formación de una solución rojiza-anaranjada. El tetrametiléntricochlorofosforano se filtró bajo una atmósfera de argón y se lavó dos veces con 10 ml de CCl_4 . El fosforano en 20 ml de clorobenceno se hizo reaccionar a reflujo durante cuatro horas con 5.6 g de NH_4Cl (0.111 moles), el cual previamente se precipitó con acetona de una solución acuosa.

La mezcla de reacción fue extraída tres veces con porciones de 10 ml de agua. En un baño de hielo se adicionó a los extractos acuosos KOH hasta saturación, con lo cual queda insoluble un sólido blanco el cual fue extraído con benceno.

Una vez evaporado el benceno, el sólido obtenido fue triplemente sublimado (140°C, 1 mm de Hg) y recristalizado dos veces de heptano. El espectro de infrarrojo de sólido blanco muestra dos bandas en la región de 1200 cm^{-1} características de la vibración P=N ciclofosfazénica. (40) El análisis elemental de sólido blanco es congruente con una relación $\text{C}_4\text{H}_8\text{PN}$ ($\text{C}_{\text{calc.}}=47.52\%$, $\text{C}_{\text{exp.}}=46.9\%$; $\text{H}_{\text{calc.}}=7.92\%$, $\text{H}_{\text{exp.}}=7.74\%$; $\text{P}_{\text{calc.}}=30.7\%$, $\text{P}_{\text{exp.}}=29.4\%$; $\text{N}_{\text{calc.}}=13.9\%$, $\text{N}_{\text{exp.}}=13.2\%$).

Se encontró que el sólido blanco es una mezcla de dos compuestos, los cuales fueron separados por cromatografía en capa delgada (cloroformo-acetato de etilo 3:2) empleando I_2 como revelador. Las dos fracciones se extrajeron con acetato de etilo y se recristalizaron dos veces de heptano. Se obtuvieron 3.7 g de ciclos triplemente sublimados (55% de rendimiento basado en $((\text{CH}_2)_4\text{P(S)})_2$). La mezcla está formada aproximadamente de 70% de la primera fracción y 30% de la segunda fracción.

CARACTERIZACION Y DISCUSION

Primera Fracción:

El espectro de infrarrojo del compuesto muestra bandas probablemente debidas a las vibraciones de grupos - -

metilénicos en 2910, 2855, 1438, 1395 cm^{-1} . En 1158 cm^{-1} a parece una banda fuerte probablemente debida a la $\nu(\text{P-N})$ - del sistema ciclofosfazénico trimérico. (40) En 1300 cm^{-1} - no aparece ninguna banda lo cual es evidencia de la ausencia de enlace P-Me. (32)

El peso molecular del compuesto (determinado por espectrometría de masas) corresponde a 303. Los datos del espectro de masas se muestran en la Tabla VII (sólo se consideran fragmentos con una abundancia mayor al 9%).

El compuesto presenta punto de fusión = 195°C

Segunda Fracción:

En el espectro de infrarrojo del compuesto - las bandas probablemente debidas a los grupos metilénicos - aparecen en 2920, 2850, 1438 y 1398 cm^{-1} . En 1200 cm^{-1} la $\nu(\text{P-N})$ tetrámerofosfazénica. (40) En 1300 cm^{-1} no aparece ninguna banda. (32)

El peso molecular (determinado por espectrometría de masas, (Tabla VII) corresponde a 404, su punto de fusión es de 131-132°C.

Las evidencias tanto espectroscópicas como - analíticas son congruentes para la primera fracción con la estructura trimérica (A) y para la segunda fracción con la estructura tetramérica (B).

Los espectros de infrarrojo de ambos compuestos muestran bandas probablemente debidas a los grupos metilénicos en posiciones muy similares a las de otros compuestos que contienen el sistema heterocíclico P(10). La

$\nu(\text{P=N})$ ciclofosfazénica aparece a frecuencia ligeramente menor $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ que las de los correspondientes derivados metálicos ($\text{Me}_6\text{P}_3\text{N}_3=1180 \text{ cm}^{-1}$ y $\text{Me}_8\text{P}_4\text{N}_4=1120 \text{ cm}^{-1}$) (32).

Los espectros de masas muestran iones moleculares abundantes. La pérdida de 4(CH₂) posiblemente provenientes de un sólo fósforo, genera el pico base. A diferencia con el espectro de masas del $\text{Me}_8\text{P}_4\text{N}_4$, estos espirofosfatos alifáticos presentan iones debidos a la pérdida de un hidrógeno a partir del ion molecular. Aparecen fragmentos en m/e 87 y 55 debidos respectivamente a $\text{C}_4\text{H}_8\text{P}^+$ y C_4H_7^+ que comprueban la presencia del heterociclo (CH₂)₄P en los compuestos sintetizados. No se presentan fragmentos debidos a (M-15)⁺ que junto con la evidencia en el infrarrojo corroboran la ausencia de grupos metálicos.

4.- INTENTOS DE SINTESIS DE FOSFAZENOS
PERALQUILADOS QUE CONTIENEN DOS --
GRUPOS ALQUILICOS DIFERENTES EN --
LOS ATOMOS DE FOSFORO.

En esta última parte de la tesis, se describen los intentos de síntesis de fosfazenos del tipo $(RR'PN)_{3,4}$ mediante la amonólisis de los correspondientes fosforanos, $RR'PCl_3$; los cuales, de acuerdo con el espíritu de estas investigaciones, se intentaron obtener a partir de los disulfuros de difosfano $(RR'P(S)P(S)RR')$.

Estos disulfuros de difosfano mostraron ser compuestos de difícil obtención.

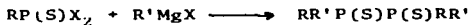
Se sintetizaron los siguientes disulfuros de difosfano:



1.- R=Me, R'=Et

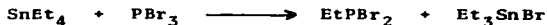
2.- R=Me, R=Pr

de acuerdo con el método general descrito por Maier⁽⁴¹⁾:

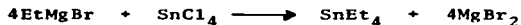


1.- Síntesis de $((CH_3)(C_2H_5)P(S))_2$

En un primer intento se procedió a la obtención de EtP(S)Br_2 , con el fin de hacerlo reaccionar con el Grignard de MeMgX , de acuerdo a la reacción descrita por Sacco: (42).



El SnEt_4 se obtuvo mediante la reacción: (43)



Una vez obtenido el EtPBr_2 se intentó reaccionar, a reflujo y durante una hora, con azufre con el fin de obtener el EtP(S)Br_2 , siguiendo un procedimiento semejante al descrito en la síntesis del $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$ (44), no obteniéndose el compuesto deseado.

En un segundo intento, empleando PbEt_4 (comercial, el cual fue donado por PEMEX), previamente purificado por destilación, se obtuvo el EtP(S)Cl_2 con buenos rendimientos de acuerdo a la reacción descrita por Maier: (45)

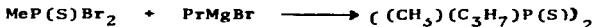


al igual que en los anteriores casos, el PSCl_3 se obtuvo por el método de Knotz. (11)

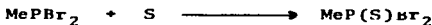
Una vez obtenido y purificado el EtP(S)Cl_2 se hizo reaccionar en un primer caso con MeMgI y se obtuvo el disulfuro de difosfano con un rendimiento inferior al 5%. Con el fin de mejorar el rendimiento de la reacción se procedió a efectuarla con MeMgBr lográndose en esta oportunidad un rendimiento del 40%.

2.- Síntesis de $((\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{P}(\text{S}))_2$

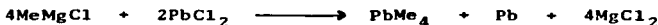
Este compuesto fue obtenido de acuerdo a la reacción: (41)



El $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Br}_2$ (44) se obtuvo según la siguiente serie de reacciones:



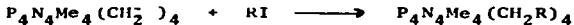
El PbMe_4 se sintetizó por la reacción: (46)



A partir del $\text{EtP}(\text{S})\text{Cl}_2$ y en reacción con los bromuros de propil y butil magnesio, se intentaron obtener los correspondientes disulfuros de difosfano $((\text{RR}'\text{P}(\text{S}))_2)$; R=Et y R' en un primer caso es propilo y en un segundo es butilo, sin resultados favorables, obteniéndose sólo productos aceitosos que por espectrometría de masas mostraron que no se obtuvieron los correspondientes disulfuros de difosfano.

Los disulfuros de difosfano que se obtuvieron se hicieron reaccionar con Cl_2 en CCl_4 con el fin de sintetizar los correspondientes triclorofosforanos, no pudiéndose obtener buenos resultados en la cloración; ésto aunado a la dificultad en la síntesis de los disulfuros de difosfano

"asimétricos" y a la facilidad de obtener los alquilfosfazenos con grupos alquilicos diferentes mediante el método de Paddock, (34) el cual a partir del octametilciclotetrafosfazo los obtiene de acuerdo a la reacción:



consideramos que el método intentado es poco favorable.

5.- CONCLUSIONES

En esta tesis se han descrito los resultados obtenidos de algunas investigaciones sobre la síntesis y espectrometría de masas de heterociclos inorgánicos fósforo-nitrógeno y fósforo-boro.

La utilización de la espectrometría de masas en compuestos inorgánicos ha presentado un gran desarrollo en los últimos tiempos; tanto en la química de coordinación como en la química inorgánica covalente. En el caso del compuesto $P_4N_4(CH_3)_8$ se comparó su espectro de masas con los de los halógeno y haloarilfosfazenos que habían sido estudiados con anterioridad, se observó la ausencia de rearrreglos en este compuesto, así como un comportamiento similar al de las sales orgánicas de tetraalquilamonio para las sales con yoduro de metilo y de etilo del octametilciclotetrafosfazeno, no apareciendo el ion molecular ni fragmentos conteniendo enlace nitrógeno-carbono.

En el caso de los espectros de masas de borofosfanos alquílicos se encontró que los espectros son muy diferentes a los de los fosfazenos, con fragmentos muy abundantes y rearrreglos hacia la formación del

fragmento $^+B(CH_3)_2$, el cual se presenta en todos los casos, no importando si el sustituyente alquílico es metilo, etilo, propilo o aún el sistema tetrametilénico. A diferencia con los ciclos fosfazénicos, en el sistema borofosfánico se presentan pocos iones metaestables, no siendo posible la postulación de un esquema completo de fragmentación.

Se obtuvieron espirofosfazenos peralquilados, que son el primer ejemplo de compuestos de este tipo. La síntesis de estos compuestos amplía el conocimiento sobre los ciclos fosfazénicos alquilados, los cuales son de interés entre otras cosas por la facilidad que tienen de formar complejos con carbonilos metálicos.

Los intentos infructuosos de síntesis de fosfazenos peralquilados con grupos alquílicos diferentes en los átomos de fósforo tuvieron la bondad de la obtención de disulfuros de difosfano "asimétricos", los cuales actúan como ligantes. Este comportamiento se encuentra actualmente en proceso de estudio en el Instituto de Química de la U.N.A.M..

Las dificultades en la síntesis de los disulfuros de difosfano "asimétricos" permitió en los personal aumentar mi habilidad de trabajo en el laboratorio.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- A.B. Burg y R.I. Wagner, J. Am. Chem. Soc., 75, 3872 (1953).
- 2.- M.H. Goodrow, R.I. Wagner y R.D. Stewart, Inorg. Chem., 3, 1212 (1964).
- 3.- M.R. Litzow y T.R. Spalding, Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds, Elsevier, Amsterdam 1976.
- 4.- C.W. Allen y otros, J.C.S. Dalton, 173 (1978).
- 5.- R.E. Florin, L.A. Wall, F.L. Mohler y E. Quinn, J. Am. Chem. Soc., 76, 3344 (1954).
- 6.- L.A. Wall, S. Straus, R.E. Florin, F.L. Mohler y P. Brandt, J. Research Natl. Bur. Standards, 63A, 63 (1959).
- 7.- W.A. Jolly, The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall, Englewood (1970), pág. 408.
- 8.- R.H. Biddulph, M.P. Brown, R.C. Cass, R. Long y H.B. Silver, J. Chem. Soc., 1822 (1961).
- 9.- P.J. Christen, L.M. Van der Linde y F.N. Hooge, Rec. Trav. Chim., 78, 161 (1959).
- 10.- R. Schmutzler, Inorg. Chem., 3, 421 (1964).
- 11.- T. Moeller, H.J. Birch y N.C. Nielsen, Inorg. Synth., 4, 71 (1953).
- 12.- A.B. Burg y P.J. Slota, J. Am. Chem. Soc., 82, 2148 (1960).
- 13.- L.J. Bellamy, W. Gerrard, M.F. Lappert y R.L. Williams, J. Chem. Soc., 2412 (1958).

- 14.- T.P. Fehlner y W.S. Koski, J. Am. Chem. Soc., 86, 581 (1964).
- 15.- W.C. Hamilton, Acta Cryst., 8, 199 (1955).
- 16.- A. Kaldor, I. Pines y R.F. Porter, Inorg. Chem., 8, 1418 (1969).
- 17.- J.R. Jennings, I. Pattison y K. Wade, J. Chem. Soc., A, 565 (1969).
- 18.- C.O. Wilson, Jr., e I. Shapiro, Anal. Chem., 32, 78 (1960).
- 19.- C.D. Schmulbach, A.G. Cook y V.R. Miller, Inorg. Chem., 7, 2463 (1968).
- 20.- K.A.R. Mitchell, Chem. Rev., 69, 157 (1969).
- 21.- Referencia 3, p^agina 176.
- 22.- C.D. Schmulbach, A.G. Cook y V.R. Miller, Inorg. Chem., 7, 2463 (1968).
- 23.- C.E. Brion y N.L. Paddock, J. Chem. Soc. A, 388 (1968).
- 24.- C.E. Brion y N.L. Paddock, J. Chem. Soc., A, 392 (1968).
- 25.- G.E. Coxon, T.F. Palmer y D.B. Sowerby, J. Chem. Soc., A, 1568 (1967).
- 26.- G.E. Coxon, T.F. Palmer y D.B. Sowerby, J. Chem. Soc. A, 358 (1969).
- 27.- A.J. Wagner y T. Moeller, J. Chem. Soc., A, 596 (1971).

- 28.- C.W. Allen y P.L. Toch, J.C.S. Dalton, 1685 (1974).
- 29.- R. Appel y G. Saleh, Chem. Ber, 106, 3455 (1973)
- 30!- H.R. Allcock y D.B. Patterson, Inorg. Chem., 16, 197 (1977).
- 31.- H.T. Searle, J. Dyson, T.N. Kanganathan y N.L. Paddock, J.C.S. Dalton, 203 (1975).
- 32.- H.T. Searle, Proc. Chem. Soc., Londres 7 (1959)
- 33.- A.J. Bilbo, Z. Naturforsch, 15b, 330 (1960).
- 34.- H.P. Calhoun, R.H. Lindstrom, R.T. Oakley, N.L. Paddock y S.M. Todd, J.C.S., Chem. Comm. 343 (1975).
- 35.- G. Tesi y C.M. Douglas, J. Am. Chem. Soc., 84, 549 (1962).
- 36.- V.N. Prons, M.P. Grinblat, A.L. Klebanskii y N.B. Zaitsev, Zh. Obshch. Khim., 41, 2629 (1971); C. A. 77, 1974k (1972).
- 37.- V.N. Prons, M.P. Grinblat, A.L. Klebanskii, Zh. Obshch. Khim., 43, 692 (1973); C.A. 79, 42609s (1973).
- 38.- H.K. Allcock, Acc. Chem. Res., 11, 81 (1978).
- 39.- T. Chievers y R. Hedgeland, Can. J. Chem., 50, 1017 (1972).
- 40.- H.R. Allcock, Chem. Rev., 72, 321 (1972).
- 41.- L. Maier, Chem. Ber., 94, 3043 (1961).

- 42.- A. Sacco, Mem. Acad. Lincei, 101 (1951)
C.A. 49, 158c (1955)
- 43.- Brauer G., Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vol. I, 2a Ed., Academic Press, Nueva York, 1963. página 746.
- 44.- L. Maier, Helv. Chim. Acta., 46, 2667 (1963)
- 45.- L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1073 (1962)
- 46.- Brauer G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vol. I, 2a Ed., Academic Press, Nueva York. 1963. página 763
- 47.- L.G. Garza y R.O. Cea, Rev. Lat. Quím. En prensa
- 48.- A.E. Soto y R.O. Cea., Rev. Roóm. Chim., En prensa
- 49.- R.O. Cea, En proceso editorial.

ESTA TESTA NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

T A B L A I *

ESPECTRO DE MASAS DEL [Et₂PBH₂],

m/e	Intensidad	Asignación Probable
306	10	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
304	37	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
292	6	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
275	46	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
247	22	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
243	8	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
235	20	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
217	65	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
203	10	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
201	16	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
192	10	[Et ₂ P ₂ BH ₂] ⁺
185	10	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
173	16	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
145	16	[Et ₂ P ₂ B ₂ H ₆] ⁺
103	30	[Et ₂ PBH ₂] ⁺
101	20	[Et ₂ PBH ₂] ⁺
74	11	[EtPBH ₂] ⁺
73	11	[EtPBH ₂] ⁺
71	11	[EtPB] ⁺
61	32	[EtPH] ⁺
41	100	[B< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ >] ⁺
29	41	[C ₂ H ₅] ⁺
27	40	[B< $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ >] ⁺

* Sólo se presentan los fragmentos cuya asignación estuvo sustentada por claras contribuciones isotópicas.

T A B L A II*

ESPECTRO DE MASAS DEL $[\text{Pr}_2\text{PBH}_2]^+$

m/e	Intensidad	Asignación Probable
390	4	$[\text{Pr}_2\text{P}_2\text{B}_2\text{H}_6]^+$
388	15	$[\text{Pr}_2\text{P}_2\text{B}_2\text{H}_6]^+$
376	1	$[\text{Pr}_2\text{P}_2\text{B}_2\text{H}_6]^+$
345	13	$[\text{Pr}_2\text{P}_2\text{B}_2\text{H}_6]^+$
303	15	$[\text{Pr}_2\text{P}_2\text{B}_2\text{H}_6]^+$
273	47	$[\text{Pr}_2\text{P}_2\text{B}_2\text{H}_6]^+$
139	11	$[\text{Pr}_2\text{PBH}_2]^+$
129	35	$[\text{Pr}_2\text{PBH}_2]^+$
127	50	$[\text{PrP}_2\text{B}_2]^+$
87	12	$[\text{PrPBH}_2]^+$
86	11	$[\text{PrPBH}_2]^+$
85	14	$[\text{PrPB}]^+$
75	10	$[\text{P}_2\text{BH}_2]^+$
73	12	$[\text{P}_2\text{B}]^+$
43	48	$[\text{C}_3\text{H}_7]^+$
41	30	$[\text{B} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}]^+$
27	35	$[\text{B} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}]^+$

T A B L A III*

ESPECTRO DE MASAS DEL [(CH₃)₄PH₃]_n

m/e	Intensidad	Asignación Probable
300	7	[(CH ₃) ₁₆ P ₃ B ₃ H ₆] ⁺
298	19	[(CH ₃) ₁₆ P ₃ B ₃ H ₆] ⁺
288	17	[(CH ₃) ₁₆ P ₃ B ₃ H ₆] ⁺
256	3	[(CH ₃) ₁₆ P ₃ B ₃ H] ⁺
241	2	[(CH ₃) ₁₆ P ₃ B ₃ H ₆] ⁺
230	24	[(CH ₃) ₁₆ P ₃ B ₃ H ₆] ⁺
227	23	[(CH ₃) ₁₆ P ₃ B ₃ H ₆] ⁺
211	100	[(CH ₃) ₁₆ P ₃ B ₃ H ₆] ⁺
197	14	[(CH ₃) ₁₆ P ₃ B ₃ H ₆] ⁺
188	12	[(CH ₃) ₁₆ P ₃ B ₃ H ₆] ⁺
101	19	[(CH ₃) ₄ PH ₃] ⁺
99	18	[(CH ₃) ₄ PB] ⁺
87	11	[(CH ₃) ₄ PH ₃] ⁺
85	11	[(CH ₃) ₄ PH ₃] ⁺
71	11	[(CH ₃) ₄ PH ₃] ⁺
55	10	[(C ₄ H ₇)] ⁺
43	6	[PH ₃] ⁺
41	24	[B< $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$] ⁺
27	6	[B< $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$] ⁺

T A B L A I V

TRANSICIONES METAESTABLES OBSERVADAS

1) $[Ex, P, BH_3]_2$

221.9	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$	$[Ex, P_2, B_2, H_2]^+$
223.6	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$
149.9	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$
124.5	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$
112.6	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$
99.5	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$	$[Ex, P_2, B_2, H_4]^+$

2) $[Pr, P, BH_3]_2$

266.1	$[Pr, P_2, B_2, H_4]^+$	$[Pr, P_2, B_2, H_2]^+$
191.1	$[Pr, P_2, B_2, H_4]^+$	$[Pr, P_2, B_2, H_4]^+$

3) $[(CH_3)_x, P, BH_3]_2$

296	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$
272.7	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$
193.61	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$
185	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$
177.5	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$
176.3	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$	$[(CH_3)_{12}, P_2, B_2, H_4]^+$
138.1	$[(CH_3)_{10}, P_2, B_2, H]^+$	$[(CH_3)_{10}, P_2, BH_2]^+$

T A B L A V

ESPECTRO DE MASAS DE DERIVADOS FOSFAZENICOS METILADOS

m/e	Asignación Probable	Abundancia Relativa		
		[PN(CH ₃) ₃] ₄	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₆]I	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₆ (C ₆ H ₅) ₂]I
300	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₆] ⁺	10.8	19.0	17.5
285	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₇] ⁺	100.0	100.0	100.0
269	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₅ (CH ₃) ₂] ⁺	3.3	1.5	1.0
257	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₅ H] ⁺	2.2	2.0	1.0
226	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₄ H] ⁺	1.0	1.5	1.0
224	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₄ (CH ₃) ⁺	1.0	1.0	1.0
210	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₅] ⁺	23.9	15.5	15.5
	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₅ (CH ₃) ⁺			
196	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₄ H] ⁺	11.9	7.0	7.2
	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₄] ⁺			
181	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₃ H] ⁺	3.3		
	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₃] ⁺			
180	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₃] ⁺	2.7	4.0	4.1
	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₃ (CH ₃) ⁺			
166	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₂ H] ⁺	1.0	2.0	1.0
	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₂] ⁺			
155	[C ₆ H ₅ I] ⁺		1.5	20.6

T A B L A V (continuación)

ESPECTRO DE MASAS DE DERIVADOS FOSFAZENICOS METILADOS

m/e	Asignación Probable	Abundancia Relativa		
		[PN(CH ₃) ₃] ⁺	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₆] ⁺	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₄ (C ₂ H ₅) ₂] ⁺
150	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₆] ⁺	3.2	5.0	5.1
150	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₆] ²⁺			
142	[CH ₃ I] ⁺		24.0	1.5
135	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₆] ⁺	15.2	17.5	17.5
127	[I] ⁺		7.5	4.1
122	[P ₂ N(CH ₃) ₅ H] ⁺	1.6	3.0	2.0
108	[P ₂ N(CH ₃) ₅ H ₂] ⁺	1.0		1.5
106	[P ₂ N(CH ₃) ₅] ⁺	2.7	3.0	3.0
98	[P ₂ N ₂ (CH ₃) ₄ H] ²⁺			
91	[P ₂ N(CH ₃) ₅] ⁺	1.0	2.0	1.5
76	[PN(CH ₃) ₃ H] ⁺	2.1	2.0	2.0
61	[PN(CH ₃) ₃ H] ⁺	2.1	3.0	3.0
	[P(CH ₃) ₃] ⁺			
46	[P(CH ₃) ₃] ⁺	1.0		
	[PNH] ⁺			

Nota: No se presentan fragmentos con m/e < 46.

T A B L A VI

TRANSICIONES METAESTABLES

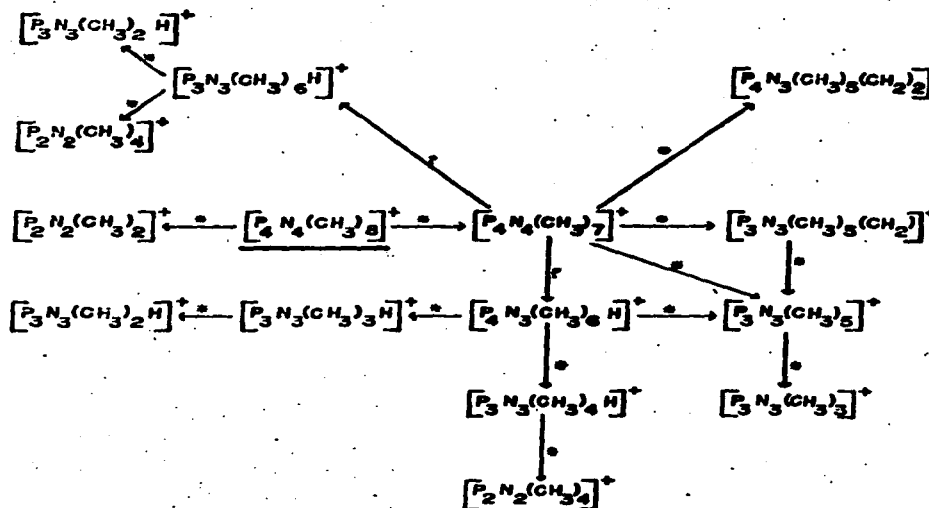
270.7	$[P_4N_4(CH_3)_8]^+$	\longrightarrow	$[P_4N_4(CH_3)_7]^+ + CH_3$
253.9	$[P_4N_4(CH_3)_7]^+$	\longrightarrow	$[P_4N_4(CH_3)_6(CH_2)_2]^+ + NH_3$
176.0	$[P_3N_4(CH_3)_7]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_4(CH_3)_6]^+ + P(CH_3)_2$
154.7	$[P_4N_4(CH_3)_7]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_3(CH_3)_5]^+ + PN(CH_3)_2$
195.1	$[P_3N_3(CH_3)_6H]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_3(CH_3)_5]^+ + CH_3 + H$
196.9	$[P_3N_3(CH_3)_5(CH_2)]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_3(CH_3)_5]^+ + CH_3$
149.5	$[P_4N_3(CH_3)_6H]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_3(CH_3)_4H]^+ + P(CH_3)_2$
127.5	$[P_4N_3(CH_3)_6H]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_3(CH_3)_5H]^+ + P(CH_3)_2 + CH_3$
154.3	$[P_3N_3(CH_3)_5]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_3(CH_3)_3]^+ + 2CH_3$
121.9	$[P_3N_3(CH_3)_4H]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_3(CH_3)_2H]^+ + 4CH_3$
152.2	$[P_3N_3(CH_3)_3H]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_3(CH_3)_2H]^+ + CH_3$
	$[P_3N_2(CH_3)_4]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_2(CH_3)_3]^+ + CH_3$
114.8	$[P_3N_3(CH_3)_4H]^+$	\longrightarrow	$[P_2N_2(CH_3)_4]^+ + PNH$
99.6	$[P_3N_3(CH_3)_4H]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_3(CH_3)_4]^+ + NP(CH_3)_2 + H$
60.7	$[P_4N_4(CH_3)_8]^+$	\longrightarrow	$[P_3N_3(CH_3)_5]^+ + P_2N_2(CH_3)_6$

T A B L A VII

ESPECTROS DE MASAS PARA $[(CH_2)_{10}P_2N_2]$ y $[(CH_2)_{10}P_4N_4]^*$

$[(CH_2)_{10}PN]_2$			$[(CH_2)_{10}PN]_4$		
m/e	Abund.	Asignación Probable	m/e	Abund.	Asignación Probable
303	22%	$C_{12}H_{24}P_2N_2^+$	404	47%	$C_{18}H_{36}P_4N_4^+$
302	5%	$C_{12}H_{22}P_2N_2^+$	403	10%	$C_{18}H_{34}P_4N_4^+$
274	6%	$C_{10}H_{18}P_2N_2^+$	378	15%	$C_{14}H_{28}P_4N_4^+$
248	100%	$C_8H_{16}P_2N_2H^+$	349	100%	$C_{12}H_{24}P_4N_4H^+$
192	28%	$C_4H_8P_2N_2H^+$	304	13%	$C_{12}H_{24}P_2N_2H^+$
102	11%	$C_4H_8PNH^+$	274	13%	$C_{10}H_{18}P_2N_2^+$
87	11%	$C_4H_8P^+$	248	52%	$C_8H_{16}P_2N_2H^+$
55	10%	$C_4H_7^+$	192	23%	$C_4H_8P_2N_2H^+$
			87	10%	$C_4H_8P^+$
			55	22%	$C_4H_7^+$

* Sólo se consideran fragmentos con m/e mayor al 9% salvo cuando son de interés.

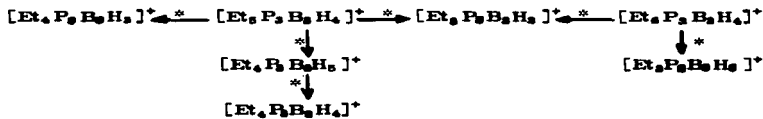


* Indica transiciones metaestables observadas

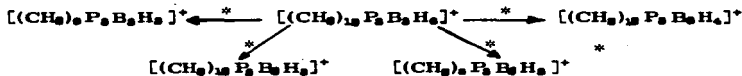
ESQUEMA 1. Patrón de fragmentación del $[P_4N_4(CH_3)_8]^+$

ESQUEMA 2 - Diagrama de Fragmentación
para $[\text{Et}_3\text{PBH}_2]_2$ y $[(\text{CH}_3)_4\text{PBH}_2]_2$

1) $[\text{Et}_3\text{PBH}_2]_2$



2) $[(\text{CH}_3)_4\text{PBH}_2]_2$



* Indica transiciones metaestables observadas.