

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**OBTENCION DE COMPUESTOS DE
FOSFAZENOS CON SALES DE
Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Sn.**

70

Raymundo Cea Olivares

QUIMICO

1974



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.

Tesis
DO 1974
ECHA
REC MC 67
S



QUIMIC

Jurado asignado
originalmente
según el tema:

PRESIDENTE Dr. Helio Flores Ramírez.

VOCAL. Dra. Cira Piña Pérez

SECRETARIO Q. Graciela Chávez Beltrán

1er Suplente M.C. Eduardo Díaz Torres

2do. Suplente Dr. Víctor Coronado Bravo

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio 2-E

Facultad de Química.

Nombre completo y firma del sustentante: Raymundo Cea Olivares



Nombre completo y firma del asesor del tema: Dra. Cira Piña Pérez



A mi MADRE

A mi HERMANO

Con agradecimiento para:

La Dra. Cira Piña Pérez
quien me brindó su valio-
sa ayuda y amistad.

Antonia por su apoyo y
comprensión.

Mis compañeros de generación.

I N D I C E .

1.- Introducción

2.- Generalidades

- a.- Química de los fosfazenos
- b.- Clorofosfazenos
- c.- Estructura
- d.- Enlace

3.- Compuestos de adición.

- a.- Basicidad
- b.- Centros de basicidad
- c.- Síntesis de compuestos

4.- Parte experimental

- a.- Ciclofosfazenos
- b.- Reacciones con compuestos metálicos

5.- Conclusiones

6.- Espectros

7.- Bibliografía.

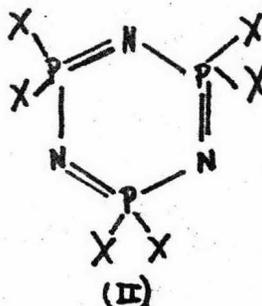
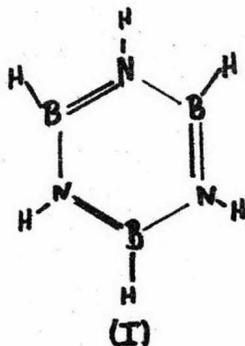
I N T R O D U C C I O N .

El desarrollo de la química orgánica se debe fundamentalmente a la estabilidad del carbono, que permite gran variedad de sustituciones, la variación sistemática de propiedades en las series saturada e insaturada, cíclica y acíclica proporciona una base firme para el desarrollo y crítica de la síntesis, estereoquímica y mecanística.

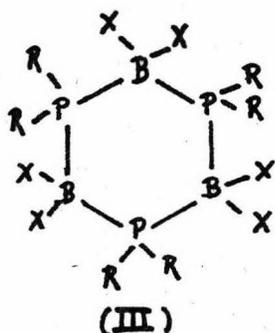
Dentro de la química inorgánica estas series son raras, siendo de especial importancia la serie fosfonitrílica, en la cual los sustituyentes se pueden cambiar fácilmente sin alterar el esqueleto P-N; estudio que proporciona un mayor conocimiento de la química del fósforo.

Ciertos no-metales tienen la tendencia a asemejarse al carbono en ciertas propiedades, dando lugar a la formación de cadenas, anillos y "jaulas".

Así como en la química orgánica el anillo más importante es el bencénico en la química inorgánica son: Borazina (I) y los compuestos trifosfazenos (II).



Los ciclos P-N poseen una gran cantidad de posibilidades en el intercambio de grupos exocíclicos así como en el tamaño del anillo, son los heterociclos inorgánicos más estudiados en virtud de su relativa estabilidad frente a la hidrólisis, ya que al contrario de las borazinas no se hidrolizan fácilmente y no son tan extraordinariamente inertes como las halógeno-fosfinborinas (III).



El estudio de los ciclos P-N se ha centrado fundamentalmente en la síntesis de derivados "pseudo-orgánicos", pero los estudios de reactividad, síntesis etc. netamente inorgánicas no han sido objeto del interés que se ha tenido respecto a los primeros.

El objeto del presente estudio se enfoca en los compuestos de coordinación entre metales y ciclos P-N; la síntesis de este tipo de compuestos ha dado lugar a muy pocos trabajos casi todos con resultados negativos.

No obstante la dificultad de la obtención de estos compuestos y la posibilidad de fracaso en su síntesis, es interesante e importante el estudio ya que se acrecienta el conocimiento de la química del sistema fosfazénico y de sus posibilidades de coordinación.

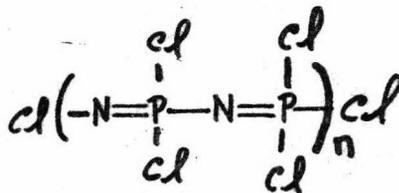
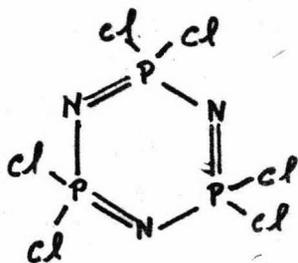
G E N E R A L I D A D E S .

Los fosfazenos, ó compuestos fosfonitrílicos, son compuestos inorgánicos formados por uniones P-N siendo de estructura cíclica ó lineal.

Han sido estudiados desde 1834 por Rose, Liebig y Wohler (I) quienes obtuvieron un producto formado por fósforo, nitrógeno y cloro, siendo producto de la reacción entre el PCl_5 y el amoníaco.

La estructura de este compuesto fue motivo de controversia y su verdadera estructura fue establecida a fines del siglo pasado por Stokes (2), estructura que fue confirmada por Liebig (3) suponiéndose que el compuesto está formado por unidades $(-\overset{\text{cl}}{\underset{\text{cl}}{\text{P}}}=\text{N}-)_n$ comprendidas dentro de un ciclo o una cadena lineal.

En el caso de los ciclos n varía de 3 a 17 y las estructuras cíclicas y lineales siguen el siguiente esquema:



El interés en estos compuestos tiene su causa en la gran estabilidad térmica de algunos de sus derivados, en sus carac-

terísticas "aromáticas" y en sus posibilidades de aplicación tecnológica.

El desarrollo de la química de los fosfazenos debe su causa a los avances en las técnicas de separación y determinación de estructuras tales como la cromatografía, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear y las determinaciones de basicidad en soluciones de nitrobenzeno.

Entre sus aplicaciones se encuentran en gran número en física, química y biología. A altas temperaturas forman polímeros de alto peso molecular, que en textiles dan productos no-inflamables; son utilizados en aislantes eléctricos, producen resinas endurecibles al aire; compuestos de propiedades elásticas; hules minerales; antidetonantes y catalizadores para la formación de organosiloxanos (1).

Los fosfazenos cíclicos (*) se dividen en dos grandes categorías:

- a) Los que contienen exclusivamente fósforo, nitrógeno y halógenos. (halógenofosfazenos)
- b) Aquellos en los que los halógenos han sido reemplazados total o parcialmente por radicales orgánicos dando lugar a uniones exocíclicas P-O, P-C, P-N.

Los halógenofosfazenos y principalmente el trímero y el tetramero hexa y octaclorados son la base de la síntesis de la mayoría de los derivados fosfazénicos, siendo hasta el momento los más extensamente estudiados.

Los fosfazenos no-halogenados se pueden clasificar en:

- 1.- Derivados conteniendo enlaces P-C.
- 2.- Productos de reacción con bases nitrogenadas.
- 3.- Derivados conteniendo enlaces P-O
 - a) Acidos y sales
 - b) Esteres
- 4.- Productos de polimerizaciones y depolimerizaciones.

Los derivados conteniendo enlaces P-C se obtienen mediante reacciones de amonólisis y ciclización de haluros de $P(V)$ sustituido (4), por reacciones de Friedel-Crafts (5) y mediante reactivos de Grignard (6).

Las reacciones con bases nitrogenadas se clasifican en amonólisis (7) y aminólisis (8); los derivados nitrogenados formados por amonólisis de halógenofosfazenos producen sólidos blancos en los cuales los halógenos han sido sustituidos por $-NH_2$, son compuestos de una basicidad semejante a las aminas y que forman compuestos de adición; los productos aminados han sido extensamente estudiado siendo sus síntesis extraordinariamente complejas.

La hidrólisis de los halógenofosfazenos bajo condiciones ácidas, básicas ó neutras producen hidroxifosfazenos, los cuales poseen un hidrógeno reemplazable por unidad de fosfazeno y pueden producir sales. Los ésteres sintetizados se han obtenido principalmente por reacciones de los halógenofosfazenos con alcóxidos y arilóxidos de sodio (9).

Los halógenofosfazenos por calentamiento producen polímeros de alto peso molecular, insolubles, incoloros y transparentes en estado puro, la depolimerización a oligómeros cíclicos ocurre a altas temperaturas y preferencialmente a vacío.

(*) Para los fines del presente trabajo al referirse a fosfazenos se considerarán exclusivamente los cíclicos.

CLOROFOSFAZENOS.

I.- Obtención.

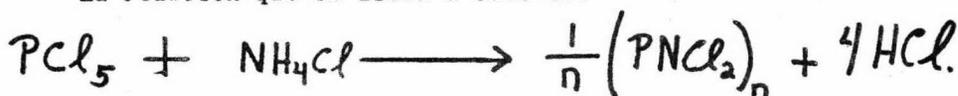
Los cloruros de fosfazenos son los más importantes desde el punto de vista industrial y científico, son la base para la síntesis de altos polímeros y materia prima para la obtención de casi todos los derivados.

El método más importante para su obtención es la reacción entre el PCl_5 y el NH_4Cl en un solvente adecuado, reacción que ha sido extensamente estudiada, tanto en solventes como temperaturas y concentraciones (10) (11).

Stokes en 1897 (12) estudió detalladamente la reacción logrando separar del trímero al hexámero, llevándose a cabo la reacción en tubo sellado y en un rango de temperatura entre los 150 y los 200°C.

Schenk y Roemer (13) utilizan por primera vez el s-tetraclo-roetano como solvente, dando resultados óptimos. (1924)

La reacción que se lleva a cabo es:

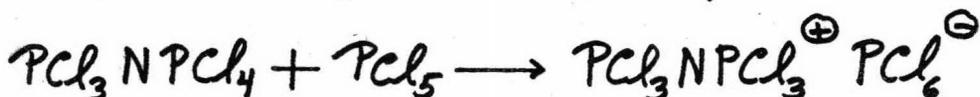
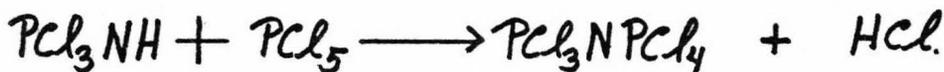


Esta reacción nunca es completa y hasta la fecha no se han podido explicar muchos de sus productos; se obtiene una masa pastosa, mezcla de aceites y cristales, con un 75-80% de éstos últimos los que corresponden a los cíclicos.

II.- Mecanismo de reacción:

El estudio mecanístico ha dado lugar a multitud de trabajos, siendo los más importantes los de Becke-Goehring (14), Paddock (15) y Emsley (11).

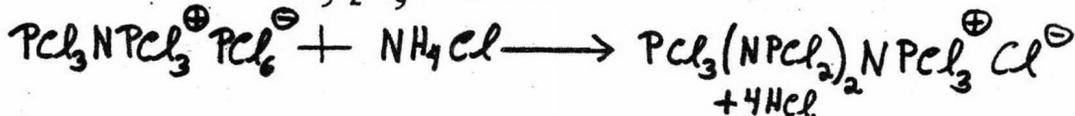
El primer paso de la reacción corresponde a la formación de P_3NCl_{12} que posiblemente ocurra mediante las siguientes reacciones (14).



Estas reacciones son consistentes con el trabajo de Schmidpeter (16) quien logra aislar el compuesto iónico $P(NH_2)_4 Cl$ a partir de PCl_5 y NH_3 , suponiéndose que ocurre en la primera reacción un ataque del NH_3 sobre el PCl_4^+ .

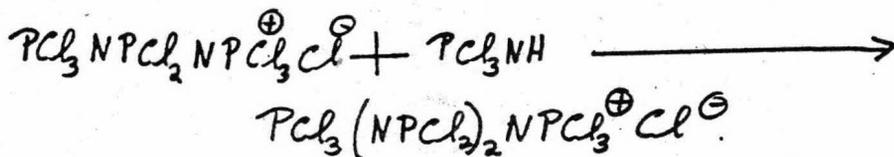
Una vez formado el P_3NCl_{12} se tiene un crecimiento en el número de miembros de la cadena y la posterior ciclización.

Se produce $P_3N_2Cl_9$ mediante:

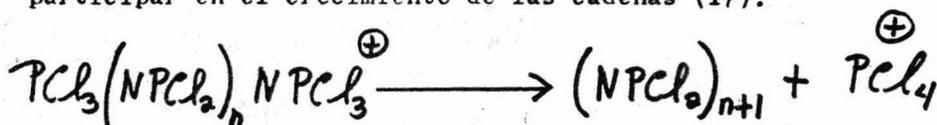


Reacción que probablemente ocurra por la formación de PCl_3NH a partir de PCl_6^- y NH_4^+ y ataque de ésta especie al catión, se continúa con un incremento en la especie PCl_3NH y se

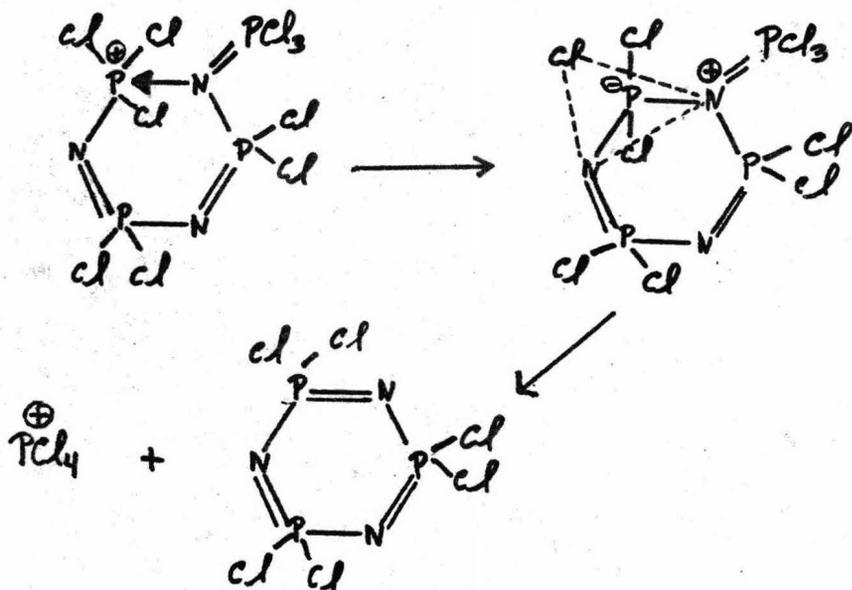
lleva a cabo un ataque sobre el catión trímero para formarse el tetrámero:



El mecanismo propuesto para la ciclización está sustentado por el hecho de que es posible obtener material cíclico sin necesidad de NH_4Cl , obteniéndose además PCl_4^+ que reingresa a participar en el crecimiento de las cadenas (17).



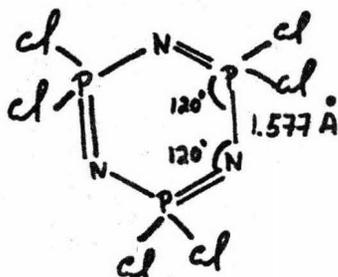
El mecanismo sugiere un ataque electrofílico del $-\text{PCl}_3^+$ al fin de la cadena, sobre el átomo de nitrógeno que actúa como centro nucleofílico:



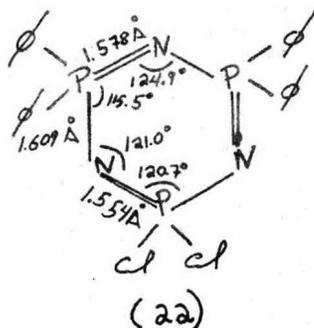
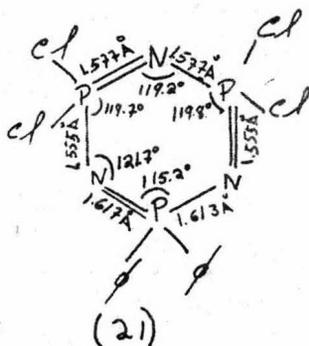
ESTRUCTURA.

Las moléculas de tipo $(NPX_2)_3$ en general son planas ó muy cercanas a la planaridad (18); en el caso del hexaclorociclotrifosfazeno el anillo en estado gaseoso es plano y casi plano en estado sólido, debiéndose la diferencia al empaquetamiento cristalino (19-20).

En los fosfazenos homosustituídos tanto la longitud de los enlaces como los ángulos existentes son idénticos (19).



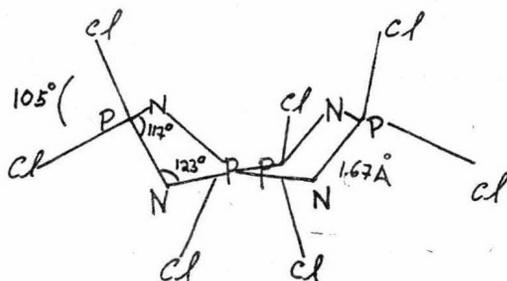
En los heterosustituídos las diferencias a la planaridad longitud de enlace y ángulos se deben a la diferente atracción electrónica de los grupos sustituyentes, así mientras más electronegativos sean los sustituyentes causarán una mayor contracción en los orbitales "d" produciéndose un enlace más efectivo (19)



Los ciclos con $n > 3$ no son planos, excepto el $(PNF_2)_4$ y el $(PNCl_2)_5$ (18). En $n=4$ se han encontrado a lo menos dos formas: bote y silla, no obstante lo anterior, las posibilidades para un anillo de ocho átomos son más numerosas que las dos formas bote y silla características de los anillos de seis miembros (23).



Se ha encontrado que el octaclorociclotetrafosfazeno presenta la forma de bote con los siguientes datos estructurales (1)



En todos los fosfazenos la longitud del enlace P-N es menor que 1.78 Å y los ángulos de enlace están comprendidos entre los 117 y los 123°, siendo generalmente menores que 120° (18).

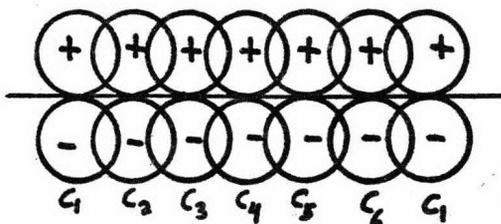
Los ángulos del anillo en el nitrógeno son cercanos a los 120° para moléculas con $n=3$ pero son mayores para los otros anillos, para $(NPX_2)_4$ el ángulo del N es 147° cuando $X=F$ y 132° en $X=CH_3$.

ENLACE.

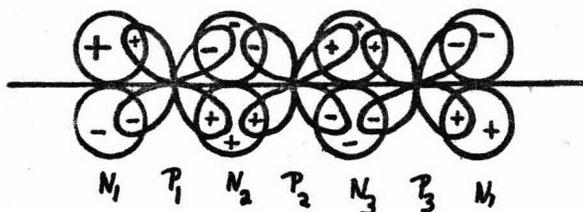
En el fósforo los enlaces σ se basan en una hibridación sp^3 y son aproximadamente consistentes con la hibridación sp^2 del nitrógeno.

El enlace π está formado por interacciones d-p, de tipo $d_{yz} - p_{\pi}$ en este enlace el orbital $3d_{yz}$ está débilmente enlazado y es difuso por las repulsiones existentes a través del traslape con orbitales inertes exo-cíclicos ; el orbital $3d_{xz}$ está contraído y es capaz de interacciones (18).

Se puede suponer simplemente que el enlace sea semejante al bencénico, con los electrones perfectamente delocalizados; en el benceno no se presentaningún nodo que pueda romper la aromaticidad y decrezca la energía de resonancia, así el enlace se forma:

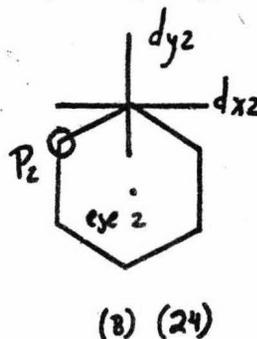
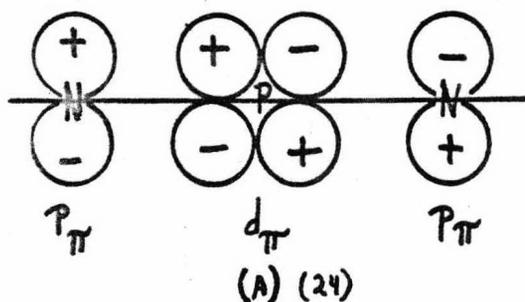


En el anillo fosfazénico se tiene necesariamente la presencia de un nodo que rompe la resonancia en los trímeros:



Comenzando arbitrariamente con un nitrógeno (N_1) asignándole valores positivo y negativo a sus lóbulos, se puede asociar al orbital "d" del fósforo (P_1) llevándose a cabo el traslape; se puede continuar con N_2 , P_2 , N_3 y P_3 teniéndose en cada caso un traslape positivo, sin embargo al cerrar el anillo entre P_3 y N_1 se presenta un nodo que rompe la aromaticidad y hace decrecer la resonancia del sistema (24).

Craig y Paddock sugieren el siguiente modelo: El orbital d_{xz} de cada átomo de fósforo se traslapa con el orbital p_z del átomo de nitrógeno adyacente a él. (A) (24-25-26-27-28).



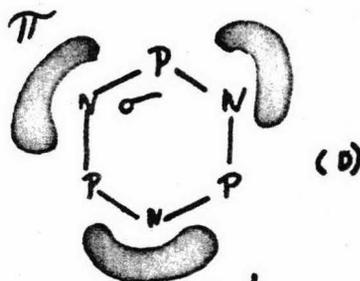
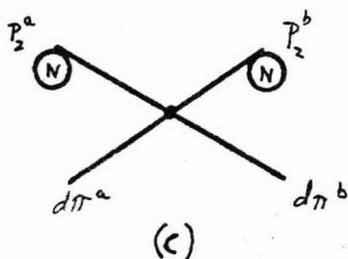
En B los orbitales que están en el plano se representan por las líneas perpendiculares.

Deward propone otro tipo de enlace, en él los orbitales d_{xz} y d_{yz} participan en el enlace, formando los híbridos d^a y d^b directamente hacia los átomos de nitrógeno adyacentes, dando lugar a tres centros delocalizados. Este modelo es de tipo poliálfico con presencia de nodos en cada átomo de fósforo ya que los orbitales d^a y d^b del fósforo son ortogonales (C) (24).

En (C) se tiene la relación de los orbitales ortogonales d^a y d^b a los orbitales p_z del nitrógeno perpendiculares al

eje z y paralelos al mismo eje respectivamente.

El sistema polialfílico en el $P_3N_3Cl_6$ se puede representar de la siguiente forma (D) (29 y 34).



Se propone también un enlace secundario π' en el plano del anillo, teniéndose un sistema complejo formado por el enlace π perpendicular al anillo y el π' en el plano. Este enlace secundario se considera que está formado por el traslape de los orbitales $3d_{x^2-y^2}$ con d_z^2 para formar un nuevo orbital $3d_{y^2}$ (18-19)

La controversia acerca de si los enlaces del anillo están completamente delocalizados o si la conjugación se extiende solamente sobre islas P-N-P no está ni con mucho salvada, se aducen razones a favor y en contra de cada teoría y no obstante la profundidad de los trabajos existentes no se tiene ninguna respuesta a esta controversia; la existencia de un gran número de orbitales disponibles para la formación de enlaces y la posible rehibridación hacen suponer que los cambios en los sustituyentes, solventes etc. pueden originar cambios drásticos en la naturaleza del enlace.

Se puede concluir que se trata de un sistema semi-aromático en el cual las condiciones para la aromaticidad de los compues-

tos orgánicos no existen, así las condiciones de cumplimiento a la regla de Hückel y la necesidad de planaridad perfecta no son condición en estos compuestos. El $(\text{PNCI}_2)_4$ compuesto no plano y con 8 electrones $\uparrow\uparrow$ es aromático ya que presenta delocalización electrónica y a diferencia del trímero carece de un nodo (25).

COMPUESTOS DE ADICION .

I.- BASICIDAD.

La basicidad de los fosfazenos depende de los grupos exo-cíclicos y se ve incrementada con la presencia de grupos donadores. Los aminofosfazenos son fuertemente básicos, de una basicidad comparable a las aminas de que provienen (19) y entre los halógenofosfazenos los bromuros son los que presentan mayor grado de basicidad (30)°

La basicidad está determinada por la disponibilidad del par electrónico libre del orbital híbrido sp^2 de cada átomo de nitrógeno. Con la presencia de grupos fuertemente electronegativos los electrones del nitrógeno ingresan al sistema π (30).

Centros de Basicidad:

Los átomos de nitrógeno del anillo son los centros de basicidad en los fosfazenos. A esta conclusión se lleva por estudios realizados en:

- a.- Determinaciones de basicidad.
- b.- Cristalografía de Rayos X.
- c.- Espectroscopía de infrarojo.
- d.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

A.- Determinaciones de basicidad:

Las determinaciones llevadas a cabo principalmente con aminofosfazenos en solución acuosa ó en nitrobenzono dan resultados sorprendentes, ya que siendo

comparables a los valores obtenidos con las aminas, el comportamiento químico de los clorofosfazenos y sus derivados se asemeja mucho más a los cloruros de ácido.

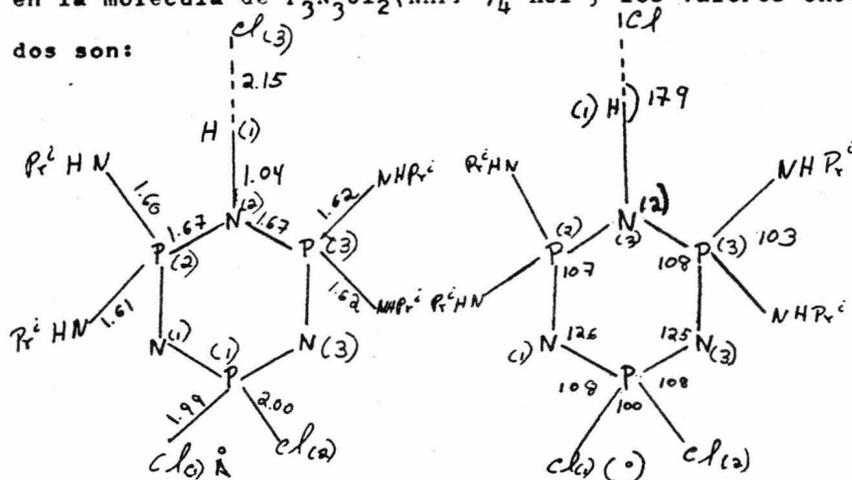
Los resultados se pueden razonar mejor si se supone que la protonación que se lleva a cabo al hacer las determinaciones con HClO_4 se efectúa a través del nitrógeno de anillo más que del exo-cíclico. . Así los compuestos $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ y $\text{PO}(\text{NMe}_2)_3$ no muestran basicidad en agua ni en nitrobenzono, lo cual sugiere que existe una sustancial pérdida de carga del nitrógeno al átomo de fósforo, posiblemente mediante participación de enlaces π entre el par solitario y los orbitales del fósforo. Lo corto del enlace P-N sugiere una forma de medir el enlace múltiple, postulándose que la carga es disipada del nitrógeno exo sobre el fósforo y no habiendo completa conjugación a través del átomo de fósforo, los átomos de nitrógeno flanqueados por dos fósforos serán altamente negativos.

Las diferencias entre pK'_1 y pK'_2 para los derivados del trímero en nitrobenzono son del orden de diez unidades, en agua el ΔpK es de más de seis unidades, éstos valores son indicativos de la protonación de centros básicos del anillo con una distancia de 2.7 \AA más que para centros exocíclicos para los cuales el ΔpK en agua es del orden de dos unidades, tal como ocurre en la m-fenilendiamina con un valor de 2.3 (31 a 34).

B.- Cristalografía de Rayos X:

Este método ofrece una demostración directa de que el nitrógeno endocíclico es el centro de basicidad, se ha determinado con gran exactitud lo anterior

en la molécula de $P_3N_3Cl_2(NHPr^i)_4 \cdot HCl$ y los valores encontrados son:



El estudio realizado demuestra que el nitrógeno endo es el directamente atacado, los átomos P(2), P(3), N(2), H(1), Cl(3) se encuentran en el mismo plano con una desviación de 0.01 \AA . La protonación del nitrógeno (2) ha afectado la geometría del fosfazeno: Por una parte los enlaces P(2)-N(2) y P(3)-N(2) (1.67 \AA) son más largos que los enlaces del anillo ($1.56-1.60 \text{ \AA}$), los enlaces P-N exocíclicos son más cortos comparados con los correspondientes enlaces (1.67 \AA) de los dimetilaminofosfazenos (35).

C.- Espectroscopía de Infrarojo:

Los estudios llevados a cabo por Moeller y Kokalis con $N_3P_3[NH(CH_2)_2CH_3]_6$ y con el $N_3P_3[NH(CH_2)_3CH_3]_6$ y sus respectivos hidroclouros indican que éste (HCl) se encuentra unido químicamente al fosfazeno ya que es posible recrystalizarlos repetidas veces y con agua, amoníaco ó dimetilformamida se extrae el HCl.

Los cambios en el espectro de I.R. que se llevan a cabo en-

tre el hexa-aminofosfazeno y su compuesto de adición demuestran un desplazamiento de la frecuencia normal de vibración del anillo (1200 cm^{-1}), desviación que se lleva a cabo de los 1195 a los 1250 cm^{-1} y la aparición de nuevas absorciones entre los $915-935\text{ cm}^{-1}$ y los $2300-2650\text{ cm}^{-1}$ (Tabla I), llevándose a cabo un desplazamiento hipsocrómico comparable al que ocurre cuando la piridina se protona (36).

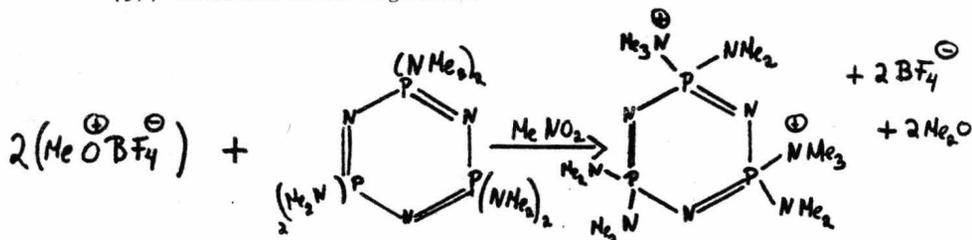
TABLA I. Datos de IR. para hexa-aminofosfazenos
y sus hidroclozuros. (36)

| Compuesto | Sistema estudiado | Frecuencia (cm ⁻¹) | | |
|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| | | Anillo P=N (1200) | P-N=P (915-935) | ⁺ NH- (2325-2700) |
| $N_3P_3[NH(CH_2)_2CH_3]_6$ | 5% CH ₃ CN | 1195 | No | -- |
| | 5% CCl ₄ | 1195 | 915 | No |
| | KBr | 1183 | No | No |
| $N_3P_3[NH(CH_2)_2CH_3]_6 \cdot HCl$ | 5% CH ₃ CN | 1260 | 925 | -- |
| | 5% CCl ₄ | 1245 | 925 | 2640 |
| | 5% CHCl ₃ | 1240 | 925 | 2650 |
| | 5% KBr | 1235 | 915 | 2300 |
| $N_3P_3[NH(CH_2)_3CH_3]_6$ | 5% CH ₃ CN | 1197 | No | -- |
| | 5% CCl ₄ | 1195 | No | No |
| $N_3P_3[NH(CH_2)_3CH_3]_6 \cdot HCl$ | 5% CH ₃ CN | 1252 | 920 | -- |
| | 5% CCl ₄ | 1245 | 935 | 2600 |
| | 5% CHCl ₃ | 1250 | 930 | 2600 |
| | 5% Nujo1 | 1240 | 920 | 2600 |
| | KBr | 1240 | 915 | 2600 |

D.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

Los datos de RMN (Tabla II) indican un desplazamiento del valor de 7.7 para los protones aminos de los hexaaminofosfazenos a 6.3-6.5 para sus correspondientes hidroclouros, ésta profunda alteración en el ambiente electrónico no puede ser explicada simplemente por un enlace a un protón en un grupo $-NH_2$ sino que el enlace a un nitrógeno anular causaría suficiente distorsión a la resonancia del anillo como para poder producir dicho desplazamiento (36).

No obstante las evidencias anteriores el problema del centro de basicidad no está totalmente resuelto. La protonación exocíclica se ha encontrado en aminoderivados. Hapko y Feistel (37) encontraron la siguiente reacción:



En ella por estudios de conductancia y RMN se descubre que la alquilación ocurre en un nitrógeno exocíclico suponiéndose que la transferencia de carga del nitrógeno exocíclico al anillo es más pequeña de lo que se suponía.

Una vez más la complejidad del sistema fosfazénico se presenta y se reafirma la dificultad de obtención de generalizaciones.

TABLA II. Datos de R.M.N. para hexa-aminofos-
fazenos y sus hidrocloruros (36).

| Compuesto | τ | Intensidad Relativa | Número de Protones | |
|--|--------|------------------------|--------------------|----------|
| | | | Calculado | Teórico. |
| $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ | | | | |
| -CH ₃ | 9.0 | 9.5 | 3.0 | 3 |
| -(CH ₂) ₂ - | 8.5 | 14.0 | 4.4 | 4 |
| -CH ₂ -N= | 6.9 | 7.0 | 2.2 | 2 |
| -NH ₃ | 1.8 | 10.0 | 3.1 | 3 |
| $\text{N}_3\text{P}_3 \left[\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \right]_6 \cdot \text{HCl}$ | | | | |
| -CH ₃ | 9.1 | 12.0 | 18 | 18 |
| -(CH ₂) ₂ - | 8.6 | 15.0 | 23 | 24 |
| -CH ₂ N= | 7.1 | 8.0 | 12 | 12 |
| -NH- | 6.5 | 4.0 | 6 | 6 |
| $\text{N}_3\text{P}_3 \left[\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \right]_6 \cdot \text{HCl}$ | | | | |
| -CH ₃ | 9.1 | 17.5 | 17.5 | 18 |
| -CH ₂ - | 8.4 | 12.5 | 12.5 | 12 |
| -CH ₂ -N= | 7.1 | 13.0 | 13.0 | 12 |
| -NH | 6.5 | 6.0 | 6.0 | 6 |
| $\text{N}_3\text{P}_3 \left[\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3 \right]_6$ | | | | |
| -CH ₃ | 9.1 | 14.0 | 17 | 18 |
| -CH ₂ - | 8.7 | 10.0 | 12 | 12 |
| -CH ₂ N= | 7.1 | 10.0 | 12 | 12 |
| -NH- | 7.7 | 5.0 | 6 | 6 |

II.- Síntesis de compuestos de adición:

La alta basicidad de los fosfazenos y especialmente de los aminofosfazenos hace que se comporten como bases de Lewis y formen compuestos de adición.

Para los fines del presente trabajo se pueden clasificar dichos compuestos en dos grandes categorías:

1.- Los formados con no-metales.

2.- Los formados con metales.

Los primeros a su vez se pueden dividir en:

1'.- Derivados de aminofosfazenos.

1''.- Derivados de los demás fosfazenos.

1'.- Compuestos de adición entre aminofosfazenos y no-metales.

Por su alta basicidad existe una gran facilidad para formar compuestos de adición. Algunos de ellos son: $[\text{PN}(\text{RHN})_2]_3 \cdot \text{BF}_3$, $(\text{PN}(\text{RHN})_2)_3 \cdot \text{HCl}$ (38); $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]_{3,4}$ (39), $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHCH}_2\text{-CH}_2)_3\text{-CH}_3]_6 \cdot 3\text{HCl}$ (40).

Estos compuestos se han logrado con muchas aminas tales como NH_2 , NHMe , NEt , NHPr , NHBu , NMe_2 , etc.

1''.- Compuestos de adición con fosfazenos no aminados y no-metales.

Algunos de los sintetizados son: $(\text{NPF}_2)_3 \cdot 2\text{HF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (41); $(\text{NPCl}_2)_3 \cdot \text{HClO}_4$ (42); $(\text{NPCl}_2)_3 \cdot \text{NO}_2$ (43); $(\text{NPCl}_2)_3 \cdot \text{SO}_3$ (44); $(\text{NPCl}_2)_4 \cdot 2\text{HClO}_4$ (42); $(\text{NPMe}_2)_3 \cdot \text{MeI}$ (45); $(\text{NPMe}_2)_4 \cdot \text{Me (Et)I}$ (45); se ha encontrado interacción entre el hexaclorociclotrifosfazeno con HCl y H_2SO_4 (46).

2.- Compuestos de adición con metales.

La obtención de estos compuestos es parte central de este trabajo por lo que se recalcará el desarrollo habido en la síntesis de estos compuestos.

La obtención ha dado lugar a relativamente pocos trabajos, casi todos ellos con resultados negativos, así se intentó obtener derivados del hexaclorociclotrifosfazeno con Na, K, Ag y Zn dando siempre resultados negativos (1), al hacerlo reaccionar con Zn en acético Stokes en 1895 obtuvo exclusivamente fosfina (47).

En 1926 se sintetiza un complejo terciario con el hexacloro y AlCl_3 , síntesis en la que se supone que el AlCl_3 se encuentra en forma aniónica como AlCl_4^- (48).

El trabajo más importante llevado a cabo con los fosfazenos no aminados es el de B. Lakatos y H. Bohus quienes en 1961 intentaron la formación de complejos con FeCl_2 , FeCl_3 , FeBr_2 , FeI_2 , CoCl_2 , CrCl_2 , CuCl_2 y el hexaclorociclotrifosfazeno llevándose a cabo los intentos en estado fundido y en soluciones de acetona y dioxano anhidros.

Los resultados fueron completamente negativos, siendo el mismo resultado con el derivado hexametoxilado y el hexatiocianato, habiéndose estudiado ambos en solución de acetona. Los resultados de Lakatos hacen que llegara a la conclusión de que no se pueden obtener complejos entre los metales de transición y los fosfazenos (49).

Así como los estudios de Lakatos son los más importantes con los fosfazenos NH -aminados, el estudio de Moeller y Kokales es

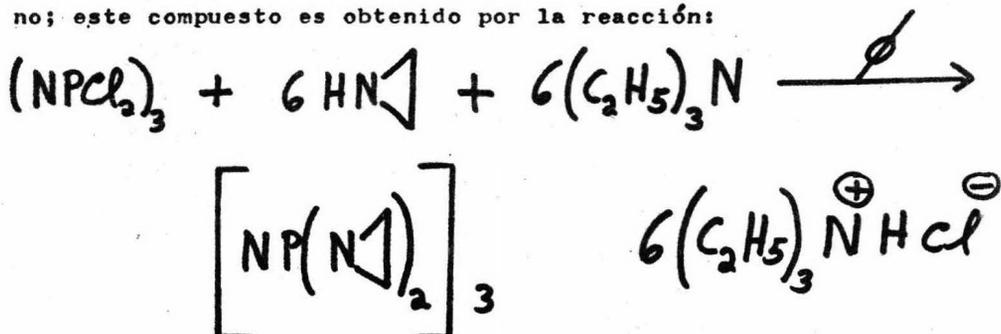
el más importante con los aminados (36), intentándose la complejación de los fosfazenos con sales de Co(II), Ni (II), Cu(II), en soluciones de THF y acetonitrilo.

El uso de THF y acetonitrilo no es plenamente conveniente ya que existe la evidencia de la coordinación de dichos solventes con los iones metálicos; de tal manera que las interacciones fosfazeno-metálicas sólo se pueden detectar cuando sean más fuertes que las coordinaciones existentes con los solventes. La causa de utilizar dichos solventes es que son capaces de disolver tanto al fosfazeno como a la sal anhidra del metal.

Los resultados fueron obtenidos por el método de variación continua de Job (50) (tabla III) y por espectroscopía de I.R. (Tabla IV).

Los resultados de las Tablas III y IV indican que las interacciones entre Co, Ni, Cu, así como $AgClO_4$ con los anillos fosfazénicos son demasiado débiles como para desplazar las moléculas de solvatación, ocurriendo una lenta solvólisis con la adición del ion haluro liberado a la esfera de coordinación del ion metálico (36).

En 1964 se estudian las propiedades básicas de un compuesto sumamente rico en electrones: el hexaaziridinilciclotrifosfazeno; este compuesto es obtenido por la reacción:



T A B L A III. - A

Método de Variación continua. Halógenofosfazeno-Acido de Lewis.

| FOSFAZENO | Acido | Concentración (moles/l) | λ (m μ) | Observación. |
|-----------------------------------|---|--|-------------------------|--|
| (NPCl ₂) ₃ | Co(CH ₃ CN) _n ²⁺ | 10 ⁻² | 490,520 | No picos. |
| | Co(THF) _n ²⁺ | 10 ⁻¹ | 520 | No picos, formación lenta de CoCl ₄ ²⁻ |
| | Ni(CH ₃ CN) _n ²⁺ | 3 x 10 ⁻² | 425,760 | No picos. |
| | Cu(CH ₃ CN) _n ²⁺ | 5x10 ⁻³ , -10 ⁻⁴ | 300,750 | No picos. |
| (NPBr ₂) ₃ | Co(CH ₃ CN) _n ⁺² | 10 ⁻² | 490 | No picos, formación de CoBr ₄ ²⁻ |
| | Ni(CH ₃ CN) _n ²⁺ | 2 x 10 ⁻² | 390-360 | Picos mostrando especies Br-Ni(II) |
| | Cu(CH ₃ CN) _n ²⁺ | 5 x 10 ⁻² | 750 | No picos, formación de CuBr _n ²⁻ⁿ |
| (NPCl ₂) ₄ | Co(CH ₃ CN) _n ²⁺ | 2 x 10 ⁻² | 490,520 | No picos, formación de CoCl ₄ ²⁻ |
| | Cu(CH ₃ CN) _n ²⁺ | 5 x 10 ⁻³ | 755 | Formación de CuCl ₄ ²⁻ |
| (NPBr ₂) ₄ | Co(CH ₃ CN) _n ²⁺ | 10 ⁻² | 490 | No picos, rápida formación de CoBr ₄ ²⁻ |
| | Ni(CH ₃ CN) _n ⁺² | 10 ⁻² | 360,590 | Picos mostrando especies Br-Ni(II) |
| | Cu(CH ₃ CN) _n ⁺² | 5 x 10 ⁻³ | 750 | No picos, rápida formación de CuBr _n ²⁻ⁿ |

T A B L A III.- B

Método de Variación Continua. Hexa-aminofosfazeno-Acido de Lewis.

| Fosfazeno | Acido | Concentración (Moles/l) | λ (m μ) | Observación. |
|----------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------|--|
| $N_3P_3[NH(CH_2)_2CH_3]_6$ | $Co(CH_3CN)_n^{+2}$ | 2×10^{-2} | 490 | Solución amarilla pico a 0.25 fracción mol Co. |
| | $Ni(CH_3CN)_n^{+2}$ | 2×10^{-2} | 360,590 | Solución amarilla picos a 0.35-0.50 fracción mol Pico intenso a 270 m. |
| | $Cu(CH_3CN)_n^{+2}$ | 5×10^{-3} | 755 | Solución amarilla picos a 0.30 y 0.50 fracción mol. |
| | | | 235 | Solución amarilla a 0.30-0.50 fracción mol. |
| $N_3P_3[NH(CH_2)_3CH_3]_6$ | $Co(CH_3CN)_n^{+2}$ | 10^{-2} | 490 | Solución amarilla, pico a 0.20=0.25 fracción mol. |

T A B L A IV .-

Resultados de I.R. de Sistemas Fosfazeno-Acido de Lewis.

| Fosfazeno | Acido de Lewis | Concentración | Absorción. |
|---|---------------------------------|-------------------|------------|
| $(\text{NPCl}_2)_3$ | AgClO_4 en \emptyset | 5% | 1210 |
| $(\text{NPBr}_2)_3$ | AgClO_4 en \emptyset | 5% | 1177 |
| $(\text{NPCl}_2)_4$ | AgClO_4 en \emptyset | 5% | 1310 |
| $(\text{NPBr}_2)_4$ | AgClO_4 en \emptyset | 5% | 1270 |
| $\text{N}_3\text{P}_3 \left[\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \right]_6$ | AgClO_4 en | 10^{-1}M | 1195 |

Alteraciones en el espectro: En todos los casos nulas.

Este compuesto forma complejos por simple mezcla de soluciones acuosas del mismo con una sal de transición, lográndose la rápida precipitación del complejo.

Se obtuvieron complejos con AgNO_3 , CuSO_4 , ZnCl_2 . El complejo con AgNO_3 es un sólido cristalino, blanco que se torna amarillo después de tres horas y café al cabo de algunos días. La reacción del mismo con sulfuro de sodio y la separación del sulfuro de plata formado da como resultado la recuperación del fosfazeno en un 90%, con lo que se comprueba que en el complejo permanecen tanto los nitrógenos aziridinilos como el anillo. En este complejo se tiene una relación 1:3. El complejo de cobre 1:2 y el Zn con una relación también 1:2; se cita la formación de complejos con cloruros de cobalto y de cromo (51).

La reacción entre el TiCl_4 con hexa y octaclorociclofosfazenos en ampulas selladas y a una temperatura de $300-320^\circ\text{C}$ produce un rompimiento y polimerización de los ciclos formándose un aceite, dando igual resultado si se lleva a cabo la reacción a reflujo. (52)

En 1965 se intentan reacciones de complejación de fosfazenos con Pt; el $\text{P}_3\text{N}_3(\text{CS}(\text{NH})_2)_3 \cdot 3\text{HCl}$ (I). Una solución acuosa de (I) se agregó a otra de Na_2PtCl_6 obteniéndose un precipitado de fórmula $(\text{Pt}_4\text{NCS})(\text{PtCl}_6)$. La reacción de (I) con $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ produce $[\text{Pt}-(\text{NO}_2)_2(\text{NCS})_2]$. El compuesto (I) con K_2PtCl_4 produce un complejo de fórmula $[\text{P}_3\text{N}_3(\text{CS}(\text{NH})_2)_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot 3\text{PtCl}_2(\text{NCS})_2]$. La reacción entre $\text{P}_3\text{N}_3(\text{CNS})_6$ produce $[\text{P}_3\text{N}_3(\text{NCS})_2 \cdot (\text{PtCl}_4)_2]$. (53).

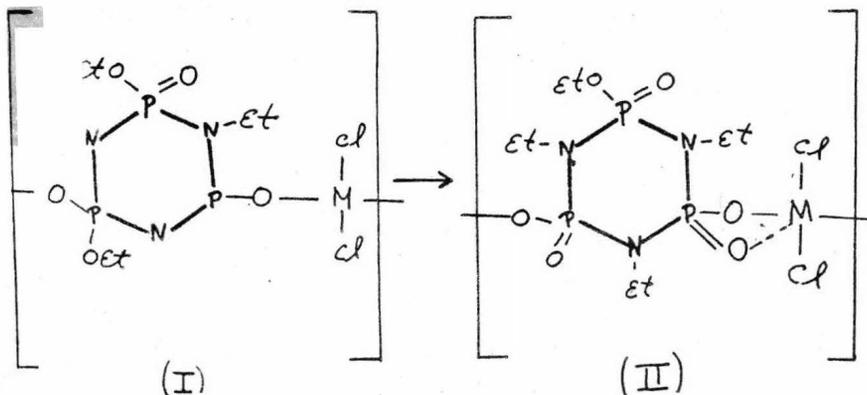
Lappert y Srivastava (54) intentan la obtención de complejos

con SnCl_4 y TiCl_4 utilizando diferentes fosfazenos, lográndose resultados positivos con el hexametilenciclotrifosfazeno que produce aductos insolubles en solventes orgánicos, hidrolizables en agua y de relación 1:1.

Dyson y Paddock (55) obtienen un compuesto de fórmula $(\text{PNMe}_2)_4 \cdot \text{Mo}(\text{CO})_4$ el cual es sintetizado casi cuantitativamente al hacer reaccionar el hexacarbonilmolibdeno con $(\text{N}_4\text{P}_4\text{Me}_9)^+ \text{I}^-$ con octametilenciclotetrafosfazeno; este compuesto es un sólido amarillo estable al aire, pero en solución es sensible al oxígeno atmosférico. La coordinación probablemente se lleva a cabo a través de dos nitrógenos opuestos.

Intentos para obtener aductos utilizando SnCl_4 y TiCl_4 en CS_2 con $(\text{PNBr}_2)_3$ así como con SbCl_5 en CCl_4 no dan resultados positivos (30); con el mismo fosfazeno se obtienen aductos de fórmula $(\text{PNBr}_2)_3 \cdot \text{AlBr}_3$ y $(\text{PNBr}_2)_3 \cdot 2\text{AlBr}_3$ llevándose a cabo la reacción con AlBr_3 y el fosfazeno en CS_2 (30).

La reacción del hexaetoxiciclotrifosfazeno con TiCl_4 y ZrCl_4 en Et_2O da como resultado un compuesto (I) que por calentamiento pasa a (II). (56).



En 1970 se intentó la formación de complejos entre los perchloratos de Cu(II) y de Co(II) en acetonitrilo con pentacloro n-butilaminociclotrifosfazeno (57) detectándose la interacción metal-fosfazeno aunque no lográndose el aislamiento de complejos sólidos.

PARTE EXPERIMENTAL .

I.- Obtención de ciclofosfazenos.

1.- OBTENCION DE HEXA Y OCTACLOROCICLOFOSFAZENOS.

En la síntesis se siguió una modificación a las técnicas de Emsley (58), Lund (10) y Nielsen (59).

104 g de PCl_5 fueron mezclados con 30 g de $NHCl$ y un litro de clorobenceno bidestilado así como 11ml de $POCl_3$ en un matraz de bola de 2 litros con junta 24/40; la mezcla se calentó a reflujo durante 30 horas agitándose continuamente con un magneto, una vez terminado el calentamiento se dejó enfriar la mezcla de reacción, se filtró el cloruro de amonio sobrante y se destiló el solvente en rotavapor a presión reducida con ayuda de una bomba de aceite conectada a trampas de hielo seco-acetona y potasa.

Los sólidos (cíclicos) fueron separados del aceite (lineales) obtenidos después de la destilación, por solubilidad mediante éter de petróleo en el cual son solubles los cíclicos, la solución etérea se evaporó quedando exclusivamente los cristales.

El trímero y el tetramero fueron separados por destilación fraccionaria a vacío, utilizándose un Quiffitt con columna de Vigreux, el calentamiento se llevó a cabo en baño de aceite y tanto la columna como el refrigerante de aire se calentaron continuamente con un micromechero; destilándose claramente dos

compuestos, el primero de ellos esencialmente el trímero y el segundo el tetramero, quedando una masa café oscura que no destila y formada posiblemente por productos de descomposición y pequeñas cantidades de ciclos superiores.

La recrystalización del trímero se llevó a cabo disolviendo el mismo en éter caliente, agitando con carbón activado y filtrando dicho carbón posteriormente, la solución transparente se concentró a la mitad de su volumen y se enfrió en un baño de hielo, lográndose la obtención de cristales con un punto de fusión de 113°C (Infrarojo I).

La recrystalización del tetramero se lleva a cabo de manera semejante, utilizando benceno anhidro; teniéndose que decolorar varias veces con carbón activado, obteniéndose en una primera recrystalización un p.f. de 120°C , en una segunda de 121.5 y en la tercera de 122.5°C que es el p.f. aceptado (Infrarojo II)

Se obtuvieron 5.5 g del trímero y .13 g del tetramero, la síntesis se efectuó tres veces variando el tiempo de la reacción y en ningún caso se obtuvo mayor rendimiento por lo inadecuado del solvente, debiéndose haber utilizado s-tetracloroetano.

2.- OBTENCION DE HEXAMETOXICICLOTRIFOSFAZENO (9).

Una solución de 2.5 g del hexaclorociclotrifosfazeno en 22.5 ml de benceno anhidro fue agregada gota a gota a una solución de 1.25 g de sodio metálico en 19 ml de metanol anhidro , la adición se lleva a cabo a 0°C y con agitación constante, una vez terminada dicha adición, la agitación se continúa por dos horas a temperatura ambiente. La solución resultante se guardó durante 48 horas tapada y sellada, después de lo cual fue diluída con 35 ml de éter etílico. El sólido formado (NaCl) se filtró y el filtrado se extrajo con HCl al 5%, el extracto se neutralizó con NaHCO₃ y ésta solución se extrajo con CHCl₃ (dos veces 15 ml) posteriormente se secó con Na₂SO₄ anhidro, se evaporó y dio lugar a cristales los que se recrystalizaron de eter etílico-éter de petróleo (2:1)obteniéndose .32 g del producto con un p.f. de 48°C y rendimiento del 14.9%.

(Infrarojo 3)

3.- OBTENCION DE HEXAISOTIOCIANOCICLOTRIFOSFAZENO. (60).

Una solución de 3 g de hexaclorociclotrifosfazeno en 17.2 ml de acetona anhidra (1) fue agregada a una pasta de 5.05 g de KSCN (2) y 17.2 ml de acetona anhidra con agitación constante y gota a gota durante 15 min. Una vez terminada la adición se calentó la mezcla por algunos minutos hasta alcanzar el punto de ebullición de la acetona, se filtró el precipitado de KCl y se lavó abundantemente con acetona anhidra caliente, el filtrado se enfrió en hielo seco durante tres horas, después de lo cual se separó por filtración el precipitado blanco (3), se lavó con acetona fría y se disolvió en la menor cantidad posible de n-hexano anhidro, recristalizándose por enfriamiento en hielo seco, dando 1.4 g de cristales con p.f 41-42°C y un rendimiento del 29%. (4).

NOTAS:

1) La acetona anhidra se preparó según el procedimiento de Vogel (61). La acetona R.A. fue puesta a reflujo con KMnO_4 hasta la desaparición del color, se secó con gran cantidad de K_2CO_3 y posteriormente con CaSO_4 , se filtró y se destiló dos veces recibiendo en sulfato de calcio.

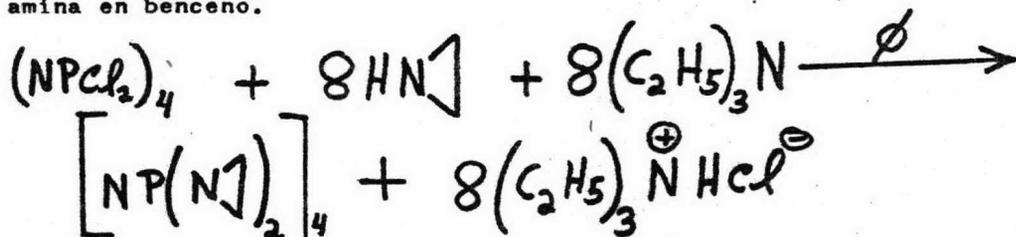
2) El KSCN R.A. se secó a estufa durante 24 hr. a 110°C

3) La acetona filtrada se guardó, apareciendo al siguiente día un precipitado amarillento, geloso que se separó y tiene apariencia de hule, dicho producto es resultado de la polimerización del isotiocianato de fosfazeno y se conoce como "hule inorgánico".

4) Para lograr la obtención de este compuesto es necesario trabajar con reactivos y solventes anhidros y operar rápidamente evitando en lo posible el contacto con la atmósfera. La síntesis no es sencilla, habiéndose fracasado en dos ocasiones obteniéndose exclusivamente productos amorfos. (Infrarojo IV).

4.- OBTENCION DE OCTAAZIRIDINILCICLOTETRAFOSFAZENO (51).

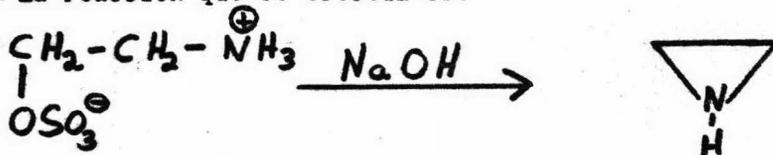
La reacción se lleva a cabo por la aminólisis completa del octaclorociclotetrafosfazeno con etiléndiamina y trietilamina en benceno.



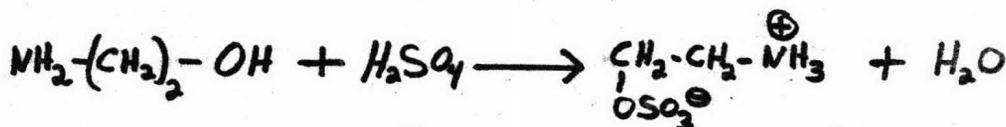
A.- Síntesis de etilénimina.

El mejor método para su preparación es el de Wenker (62) y sus modificaciones (63).

La reacción que se efectúa es:



El ácido β - aminoetilsulfúrico es preparado por la deshidratación de la β - etanolamina con ácido sulfúrico.:



Una mol (61.09 g) de β - etanolamina y una mol de ácido sulfúrico al 95% (98.08 g) fueron mezclados por separado con la mitad de su peso en agua y se enfriaron en un baño de hielo, se agregó lentamente la β - etanolamina al ácido con agitación constante. Se calentó rápidamente la mezcla con un mechero hasta los 210°C. La mezcla se enfrió formándose una masa sólida y dura de ligero color café; dicha masa se mezcló con la mitad de su peso de etanol al 60%, filtrándose y secándose a vacío, obteniéndose 90 g del ácido, con un rendimiento del 63%.

En una bola de un litro se mezclaron 90 g del ácido β -aminoetilsulfúrico con una solución al 40% de NaOH en agua (11.2g en 168 ml de agua) y se procedió a montar la mezcla en un aparato de destilación, teniendo el colector enfriado en un baño de hielo. La mezcla se calentó a mechero hasta ebullición, una vez hirviendo se suspendió el calentamiento manteniéndose la ebullición durante algunos minutos sin necesidad de calentar. Una vez terminada la ebullición espontánea se continuó el calentamiento hasta que se recogieron 125 ml de destilado.

Al destilado se le agregó lentamente 100 g de lentejas de potasa, cuidando que la temperatura no se eleve, separándose dos capas, la superior se guardó sellada sobre KOH durante 24 horas en refrigerador; al día siguiente se secó con Na y se destiló con la ayuda de una columna de Vigreux recogándose la fracción entre los 45-46°C.

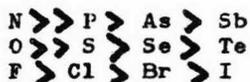
Una solución de .35 g del tetrámero de fosfazeno en benceno anhidro fue añadido gota a gota y con agitación a una solución de .378 g de etilénimina y .79 g de trietilamina en .61 ml de benceno anhidro. Después de 48 horas a 30°C se filtró el clorhidrato de trietilamina, lavándose repetidamente con benceno anhidro, el filtrado fue condensado y enfriado precipitando .135 g del compuesto deseado, el que se recrystalizó de hexano, obteniéndose .1 g del compuesto con p.f de 262°C.

El p.f se tomó en un Fisher precalentado a 255°C pues de lo contrario polimeriza el producto. El rendimiento fue del 32% (Infrarojo V).

2.- Reacciones con compuestos metálicos:

Ciertos ligandos forman sus complejos más estables con iones tales como Al^{+3} , Ti^{+4} , Sn^{+4} , Co^{+3} pero otros los forman con Ag^{+} , Hg^{+2} , Pt^{+2} . Los ligandos y los iones metálicos se han clasificado en dos tipos "a" ó "b" de acuerdo a su enlace preferencial. Los iones metálicos "a" incluyen a los metales alcalinos, alcalinotéreos y metales de transición ligeros en altos estados de oxidación; los iones metálicos "b" incluyen metales pesados de transición en bajo estado de oxidación tales como Pd^{+2} , Pt^{+2} etc. De acuerdo a su preferencia hacia los iones metálicos "a" ó "b" los ligandos se han clasificado también como "a" ó "b". La estabilidad de los complejos se puede resumir en: (64).

Tendencia a formar complejos con iones metálicos "a"



Tendencia a formar complejos con iones metálicos "b"



En los fosfazenos el centro de basicidad es el nitrógeno cíclico, por lo que se tiene una tendencia a formar complejos con iones metálicos "a" tales como Cr^{+3} , Co^{+3} , Ti^{+4} , Sn^{+4} . Teniendo en cuenta la solubilidad en solventes no polares en los fosfazenos y la insolubilidad de muchas sales en éstos solventes, se dio preferencia a la experimentación con Sn^{+4} y Ti^{+4} , utili-

zando SnI_4 y TiCl_4 .

Siguiendo el estudio de Lakatos (49) se intentó la formación de un complejo entre el derivado hexametoilado con SnI_4 en estado fundido. Se mezclaron cantidades 1:1 en un primer caso y 1:6 en un segundo del derivado y SnI_4 , fueron colocadas en ampulas selladas y se calentaron a 160°C durante dos horas, después de lo cual se procedió a obtener I.R. dando como resultado que no se obtuvo compuesto alguno.

La mezcla de cantidades estequiométricas de soluciones de los derivados clorados, isotiocianados y metoxilados con soluciones de SnI_4 , todas ellas en acetona no dan resultado alguno.

Cantidades estequiométricas de los derivados anteriormente citados en solución bencénica fueron mezclados con solución de SnI_4 en benceno, todo ello en presencia de NaBH_4 , dando resultados negativos.

La formación de un producto de reacción entre el derivado hexaetoilado y TiCl_4 (56) sugiere igual comportamiento con el derivado metoxilado, por lo que se mezclaron soluciones del fosfazeno y TiCl_4 ambas enéter anhidro en un primer caso y en un segundo en benceno anhidro, todo ello en atmósfera inerte. No obteniéndose resultados positivos.

La mezcla de cantidades estequiométricas de soluciones de los derivados hexaisotiocianado y hexaclorado en benceno con soluciones bencénicas de TiCl_4 , en atmósfera inerte no dan producto alguno.

Ya que el hexaaziridinilciclotrifosfazeno forma fácilmente compuestos de coordinación es de esperarse que el homólogo

octaaziridinado los forme también. Intentos de complejación con AgNO_3 , CuSO_4 y ZnCl_2 fueron negativos, ya que el derivado aziridinado es prácticamente insoluble en agua.

Los intentos de formación de complejos con SnI_4 y TiCl_4 con el octaaziridinilciclotetrafosfazeno al mezclarse soluciones del fosfazeno y las sales metálicas en CH_2Cl_2 y benceno anhidro, todo ello en atmósfera inerte, producen especialmente con el SnI_4 un precipitado de aspecto caseoso de fuerte color amarillo que se descompone a los pocos minutos de formado, descomposición que se hace inmediata con contacto atmosférico. Dicho compuesto no fue posible analizarlo, aunque se supone que se trata de un complejo nuevo.

El intento de formación de un clatrato entre el hexaclorociclotrifosfazeno con cianuro de níquel(II) monoamniacal da resultados negativos.

C O N C L U S I O N E S .

Los resultados obtenidos por Lakatos sobre la imposibilidad de formar compuestos "sandwich" hacen que el carácter aromático de los fosfazenos sea cuestionable y que la teoría de Dewar (29), quien propone un sistema poli-alfílico, sea más probable; igualmente la obtención del complejo con hexacarbonilmolibdeno en el que se supone que la coordinación se extiende sobre dos nitrógenos es otra razón a favor de la teoría de Dewar.

En los aductos formados por Lappert (54) la banda de los 1180 cm^{-1} característica de la vibración P=N en el $(\text{Me}_2\text{PN})_3$ desaparece completamente, siendo transparente la región entre los 1100 y los 1300 cm^{-1} surgiendo una nueva banda a los 1390 cm^{-1} en el caso del SnCl_4 y de 1380 cm^{-1} en el TiCl_4 . Esta pérdida se debe fundamentalmente a la delocalización que surge con la formación del aducto, ocurriendo la coordinación a través de un nitrógeno, hecho que demuestra la basicidad en torno a los nitrógenos.

Los fracasos tenidos con la mayoría de los fosfazenos al formar aductos metálicos sugiere que el poder electronegativo de los sustituyentes del P toma parte importante en la actividad del nitrógeno anular.

En el trabajo experimental llevado a cabo se comprueban las conclusiones de Lakatos, Moeller (36) y Jenkins (57), no logrando al igual que ellos la obtención de complejos sólidos siendo las interacciones metálico-fosfazénicas demasiado débiles.

La alta complejidad del enlace hace que en muchos casos el comportamiento químico sea prácticamente impredecible. Así en todos los casos se tiene una mayor facilidad de reacción con el tetrámero que con el trímero, no obstante lo anterior el trímero aziridinado forma complejos en solución acuosa, no ocurriendo lo mismo con el tetrámero.

Se obtuvo un aducto nuevo entre el tetrámero aziridinado con $TiCl_4$ y con SnI_4 ; aductos inestables que no fue posible analizar.

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

I.- Revisiones, artículos generales y libros consultados.

Revisiones:

- 1.- Paddock and Searle., Advan. Inorg. Chem. Radiochem.1,347(1959)
- 2.- Shaw, Fitzsimmons and Smith., Chem. Rev., 62,247 (1962)
- 3.- Yvernault et Vasteignau., Bull. Soc. Chim. Franc.,1469(1966)
- 4.- Mitchell K.A.R., "The use of outer "d" orbitals in bonding"
Chem. Rev. 69,169 (1969)

Artículos generales:

- 1.- Shaw A.R., "Los fosfazenos. " Endeavour 74 (1968)
- 2.- Paddock L.N. "Los derivados fosfonitrílicos". Endeavour.,
19,134 (1960)

Libros:

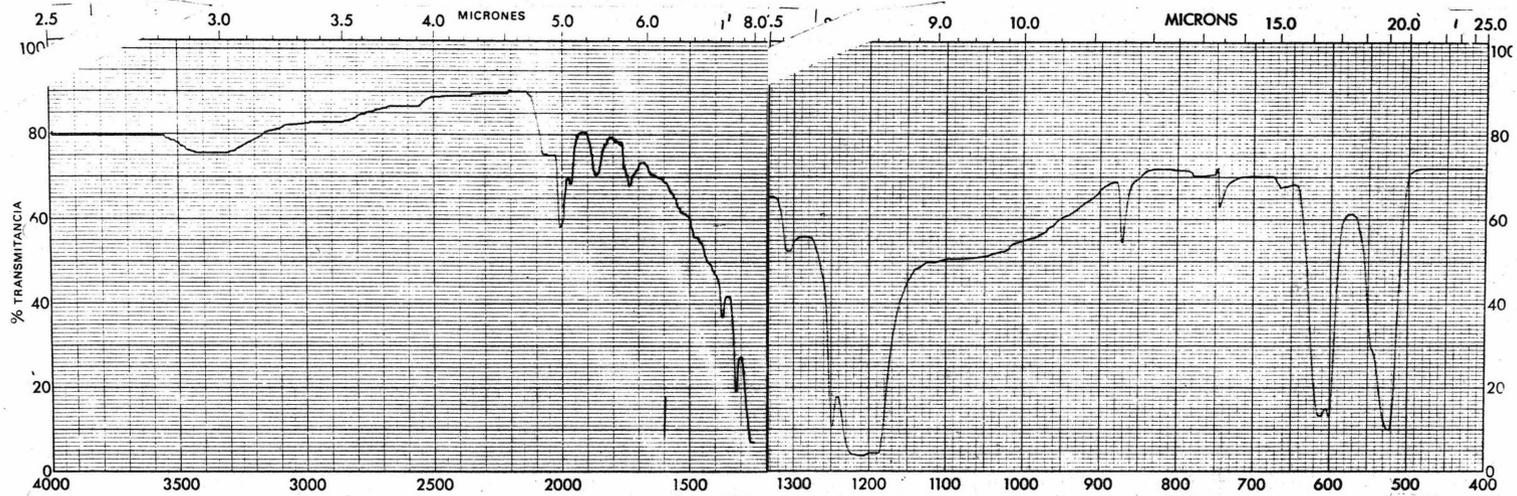
- 1.- Cotton F.A. y Wilkinson G.
Química inorgánica Avanzada
Limusa-Wiley
México 1969.
- 2.- Huheey E.J.
Inorganic Chemistry
Harper and Row
N.Y. 1972

II.- Artículos.

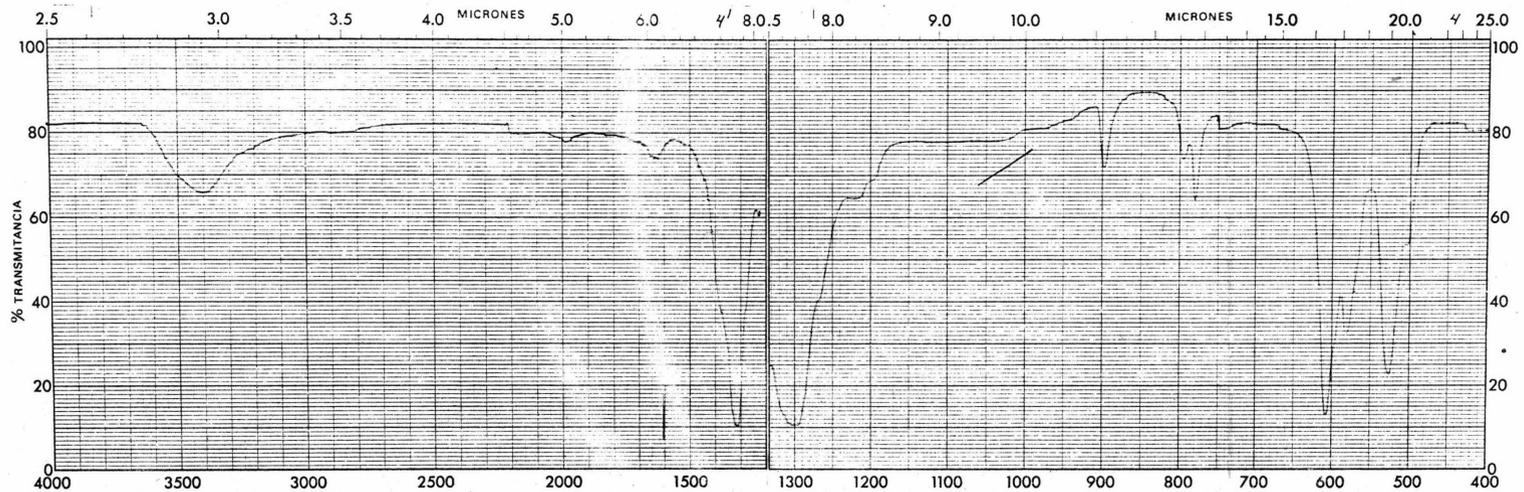
- 1.- Yvernault T. et Casteignau G. Bull. Soc. Chim Franc., 1469 (1966)
- 2.- Stokes N.H., J.A.C.S., 19,782 (1897)
- 3.- Liebig J. and Wohler., Chem. Ber., 57,1347 (1924)
- 4.- Shaw R.A. and Stratton C., J.C.S., 5004 (1962)
- 5.- Shaw R.A. and Wells B.G., Chem. Ind. 1189 (1960)
- 6.- Bode H. and Thamer R., Chem. Ber 76B, 121 (1943)
- 7.- Audrieth F.L. and Sowerby B.D., Chem. and Ind. 748 (1959)
- 8.- Ray K.S. and Shaw ., J.C.S., 8725 (1961)
- 9.- Fitzsimmons B.W. and Shaw., J.C.S., 1735 (1964).
- 10.- Lund G.L. et al., J.C.S 2542 (1960)
- 11.- Emsley J. and Udy., J.C.S. (A) 3025 (1970)
- 12.- Stokes N.H., J.A.C.S., 19,782 (1897)
- 13.- Schenk R. and Römer G., Ber 57B, 1343 (1924)
- 14.- Becke-Goehring and Fluck E., Angew. Chem. Internat. 1,281 (1962)
- 15.- Paddock N.L., Quart. Rev., 168 (1964)
- 16.- Schmidpeter., Angew. Chem. Internat. 8,615 (1969)
- 17.- Kobayashi E., J.C.S. Jap. 87,135 (1966)
- 18.- Mitchell R.A.K., Chem Rev., 69,157 (1969)
- 19.- Shaw A.R., Endeavour 74 (1968)
- 20.- Wilson A. and Carroll F.D., J.C.S., 2548 (1960)
- 21.- Mani V.N. et al., Acta. Cryst., 19,693 (1965)
- 22.- Mani V.N. et al., Acta. Cryst., 21,375 (1966)
- 23.- Paddock L.N., Endeavour 134 (1960)
- 24.- Inorganic Chemistry de Huheey.
- 25.- Craig P.D., Chem. Ind, 3, (1958)

- 26.- Craig P.D., J.C.S 997 (1959)
- 27.- Craig P.D. and Paddock L.N., J.C.S., 4118 (1962)
- 28.- Craig P.D. and Mitchell., J.C.S., 4682 (1965)
- 29.- Deward S.J.M. et al., J.C.S., 2423 (1960)
- 30.- Coxon E.H. and Sowerby B.D., J.C.S. (A) 3012 (1969)
- 31.- Feakins et al., Chem and Ind. 510 (1962)
- 32.- Feakins et al., J.C.S., 4464 (1964)
- 33.- Feakins et al., J.C.S., 2804 (1965)
- 34.- Feakins et al., J.C.S., 1831 (1966)
- 35.- Mani V.N. and Wagner J.A., Chem. Comm., 658 (1968)
- 36.- Moeller T. and Kokalis K.S., J. Inorg. Nucl. Chem. 25,875 (1963)
- 37.- Rapko N.J. and Festel R.G., Chem. Comm., 474 (1968)
- 38.- Ray S.K. and Shaw., Chem. and Ind., 1173 (1961)
- 39.- Sowerby D.F. and Audrieth L., Ber 94, 2670 (1961)
- 40.- Kathlee D. and Sigred Lanoux., J. Inorg. Nucl. Chem., 31,1531 (1969)
- 41.- Schmitz-Dumont O. and Kulkens H., Z. Anorg. Chem., 238,189 (1938)
- 42.- Bode H. et al., Ber 81,547 (1948)
- 43.- Besson A. et Rosset M., C.R. Acad Sci., 143,37 (1906)
- 44.- Becke-Goehring et al. Z. Naturforsch 9B. 678 (1954)
- 45.- Allen et al., Chem and Ind., 1832 (1964)
- 46.- Paddock L.N. and Searle T.h. Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 1,347 (1959)
- 47.- Stokes N.H., A.C.J., 12,275 (1895)
- 48.- Bode H. and Bach H., Chem Ber., 75B,215 (1942)
- 49.- Lakatos B., Bohus J. and Arpael A., Acta. Chim. Hung. 31,357 (1962)

- 50.- Vosburg W.C. and Cooper R.g., J.A.C.S., 63,437 (1941)
- 51.- Rätz R. et. al., Inorg. Chem., 3,757 (1964)
- 52.- Golvnyea, Ionova., Zh. Neorgan. Khim.,10(7),1749 (1965)
- 53.- Derbisher, Babaeva A.V., Zh. Neorgan. Khim 10(9),2194(1965)
- 54.- Lappert F.M. and Srivastava G., I.C.S. (A),210 (1966)
- 55.- Dyson J. and Paddock L.N., Chem. Comm., 191 (1966)
- 56.- Buslaev Y. et al., Zh. Neorgan. Khim,14 (12)3245 (1969)
- 57.- Jenkins W.R. and Lanoux S., J. Inorg. Nucl. Chem.
32,2429 (1970)
- 58.- Emsly M. and Udy., J.C.S. (A), 7771 (1971)
- 59.- Nielsen M.L. and Cranford G., Inorg. Synth. 6,94 (1960)
- 60.- Tesi G. et al., J.A.C.S., 82,528 (1960)
- 61.- Vogel I. "Practical Organic Chemistry", Longmans 3rd Ed.
(1956) Lond.
- 62.- Wenker., J.A.C.S., 57,2328 (1935)
- 63.- Leighton, Perkins and Renquist., J.A.C.S, 69,1540 (1947)
- 64.- Ahraland S., et al., Quart. Rev., 265 (1958)



I



II

