



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE  
COMPLEJOS SIN  
UNIONES  $\pi$  METAL-LIGANDO

341

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
SELMA SONIA SOSA SEVILLA



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.

CLAS. 1974  
ADD. [redacted]  
FECHA Febr  
PROC. [redacted]

**318**

318

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	Dr. Francisco Esparza Herrada.
VOCAL	Dr. Antonio Campero Celis.
SECRETARIO	I.Q. Alberto Obregón Pérez.
1er. SUPLENTE	I.Q. Martha Rodríguez Pérez.
2do. SUPLENTE	Q. Paulina Sánchez G.

SITIO DONDE SE DESARROLLO LA TESIS

División de Estudios Superiores

Facultad de Química

U.N.A.M.

SUSTENTANTE

Selma Sonia Sosa Sevilla

ASESOR DEL TEMA

Dr. Francisco Esparza Herrada

A mis queridos Padres:

con profundo cariño  
y agradecimiento.

A mis hermanos:

Humberto y Angelita  
por su apoyo y confianza.

A los señores:

Dr. Francisco Esparza H.

Dr. Jacobo Gómez L.

Por sus valiosas indicaciones para  
la realización de esta tesis.

No creas consejos ni apólogos,  
busca siempre la verdad.

Antonio Plaza.

## I N D I C E

	Pág.
I) Introducción.	1
II) Generalidades.	1
II.1) Anillos azufre-nitrógeno.	5
II.2) Los metales de Transición. Grupo VIb.	11
II.3) Complejos.	
II.3a) Compuestos Coordinados o Complejos.	12
II.3b) Complejos sin uniones $\pi$ .	16
II.3c) Complejos tipo "sandwich".	17
III) Material y Métodos.	
III.1) Material.	19
III.2) Métodos.	
III.2a) Preparación de $PCl_5$ .	19
III.2b) Preparación de $Cl_3PI=SO_2Cl$ .	19
III.2c) Preparación de $\alpha(POCl)_3$ .	20
III.2d) Preparación de $CrCl_3$ $MoCl_3$ y $WCl_6$ .	21
III.2e) Preparación de los Complejos.	22
IV) Resultados y Discusión.	
IV.1) Espectros de Infrarrojo.	23
IV.2) Análisis.	23
IV.3) Discusión.	27
V) Conclusiones.	29
VI) Bibliografía.	31



## I) INTRODUCCION.

En los últimos veinte años el desarrollo de la Química Inorgánica ha evolucionado grandemente, en especial, los compuestos organometálicos y los anillos inorgánicos.

Por lo tanto, dado la novedad del tema:

- a) Respecto a las propiedades estructurales se ha tratado de concluir que los anillos inorgánicos forman sistemas aromáticos. El presente trabajo es con el fin de dar un aporte más para ayudar a la confirmación de dicha teoría en cloruro  $\alpha$  sulfanúrico.
- b) La utilidad práctica de algunos de ellos se conoce, por ejemplo: como catalizadores en reacciones petroquímicas, aditivos para lubricantes, aisladores etc. De otros todavía no se ha concretado su aplicación.

## II) GENERALIDADES.

El carbono es un no-metal que forma cadenas y ciclos, dicho elemento es el objeto de estudio de la Química Orgánica, existen otros no-metales con la misma tendencia (1).

Las cadenas inorgánicas pueden estar constituidas por la unión de un mismo elemento como los silicones o por diferentes elementos tales como silicatos y polifosfatos.

Los anillos inorgánicos pueden ser homocíclicos o heterocíclicos (2).

**Homociclos.**

Varios elementos forman anillos homocíclicos. El azufre rómbico es termodinámicamente estable a temperatura ambiente, consiste en anillos de S<sub>8</sub> que presentan configuración de corona.

Se conocen algunas ciclofosfinas. La reducción de haluros de trimetilfósforo ( X= Br, I ) producen cantidades aproximadamente iguales de ciclos de 4 y 5 miembros.

**Heterociclos.**

Se conocen cerca de 75 sistemas heterocíclicos inorgánicos que están formados por algunos elementos que rodean al carbono en la clasificación periódica, sin incluir éste. Ver TABLA I.

TABLA I

Los elementos sombreados son los que más frecuentemente forman los heterociclos(3).

PERIODO.	III a	IV a	V a	VI a
2	B	C	N	O
3	<sup>13</sup> Al	Si	P	S
4	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se
5	<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Sn	<sup>51</sup> Sb	<sup>52</sup> Te

De dichos ciclos los más estables son los formados por encadenamientos de tri o tetravalentes ( T ) con divalentes ( Y ). Estos últimos sirven de puente y los primeros ocupan el centro de un tetraedro, esto es: TY<sub>4</sub> , donde T=Se, S, Te, P, B,

As, Si, y como puentes Y=O, N. Ver figura No. 1.

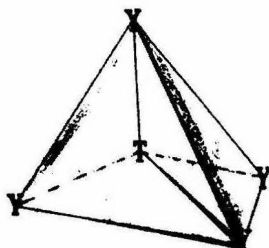


Figura No. 1. Distribución tetraédrica de un heterociclo inorgánico.

En la Química Orgánica, el anillo más importante es el benceno ya sea como una sola entidad separada o como un hidrocarburo polinuclear: naftaleno, fenantreno, etc. La Química Inorgánica tiene por lo menos dos análogos al benceno, los borazenos:  $B_3N_3H_6$  y los compuestos fosfonitrílicos:  $(PNX_2)$ .

Borazenos.

A principios de éste siglo Alfred Stock inició el estudio sobre los compuestos llamados boranos, silanos y perfeccionó la técnica de la línea de vacío para la mejor obtención de los compuestos inorgánicos.

El borazeno es el equivalente al benceno inorgánico en cuanto a propiedades físicas. Las propiedades químicas, en general, están relacionadas con reacciones de adición sobre las dobles ligaduras. Se puede formar el análogo al naftaleno.

Compuestos Fosfonitrílicos.

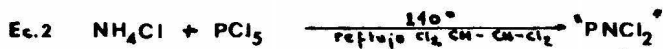
Los investigadores que iniciaron el estudio de

estos compuestos habían observado que el pentacloruro de fósforo es extremadamente reactivo frente al agua y al amoníaco:



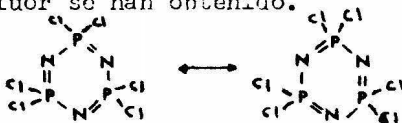
En el caso del amoníaco propusieron la formación de compuestos tales como  $\text{HN}=\text{PCl}_3$  y  $\text{HN}=\text{P}(\text{NH}_2)_3$  por analogía con el agua, pero este trabajo no fué confiable debido a la dificultad de separación, de reacciones incompletas y sensibilidad a la humedad. Además ocurría una polimerización gradual de amoníaco para dar fosfano: un sólido pobremente caracterizado ( $\text{PN}_2\text{H}$ )<sub>x</sub> como último producto de amonólisis.

Si en lugar de amoníaco se usa cloruro de amonio, esto es:



que más tarde se le ha llamado cloruro fosfonitrílico o fosfonitrilo por analogía de la estructura  $\text{Cl}_2\text{P}\equiv\text{N}$  con los nitrilos orgánicos  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ .

Se puede aceptar que son polímeros de fórmula general ( $\text{NPCl}_2$ )<sub>n</sub>. El producto más fácil de preparar es el trímero  $n=3$ , ver fórmula No. 1; el tetrámero y otros oligómeros superiores de  $n=8$  han sido caracterizados. Compuestos análogos de bromo y flúor se han obtenido.

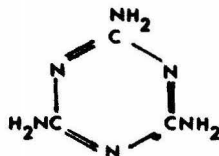


Fórmula No. 1. Resonancia del trímero  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ .

El trímero es un anillo planar de seis miembros. Se puede sugerir que la hibridación del nitrógeno sea  $sp^2$  y la del fósforo  $sp^3$  por los ángulos de unión. Este anillo presenta aromaticidad debido a uniones  $\pi$  que forman una nube deslocalizada de electrones, por lo tanto, aquí observamos su analogía con el benceno, sólo que en aquél las uniones  $\pi$  están formadas por  $d\pi - p\pi$  y en el benceno son  $p\pi - p\pi$ .

#### II.1) ANILLOS AZUFRE - NITROGENO. (4).

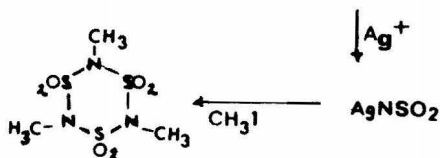
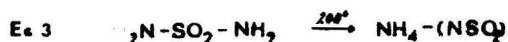
Liebig descubrió la melamina (fórmula No. 2) en 1836 cuando calentó una mezcla de cloruro de amonio y tiocianato de potasio aunque pasó bastante tiempo antes de llegar a la conclusión de que es un compuesto cíclico de carbono-nitrógeno, con la fórmula endocíclica  $N_3C_3$ , esto es, un miembro de los sistemas cianúricos (5). Un número de compuestos con estructuras endocíclicas similares, por ejemplo:  $S_3N_3$  y  $S_4N_4$  han sido descubiertos en años recientes.



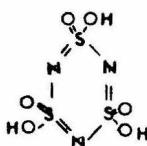
Fórmula No. 2. Melamina

El primer derivado con la estructura endocíclica  $N_3S_3$  fué obtenido por Taube en 1892 por calentamiento de sulfamida  $NH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$  a 180 -

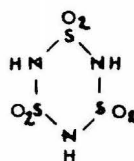
200°C, de la reacción se formó una sal de amonio de la cual no fué posible determinar su peso molecular en aquel tiempo. Sin embargo, Hantzch y colaboradores convirtieron la sal de amonio en una sal de plata y ésta posteriormente en un derivado N-metilo (6). Se determinó subsiguientemente, el peso molecular, llegando a la conclusión de que era un trímero. En consecuencia, un derivado de la sulfamida trimérica, se había obtenido. Ver ecuación No. 3 .



Hantzch y colaboradores supusieron la existencia del ácido sulfanúrico (fórmula No. 3) como un isómero de la sulfamida trimérica (fórmula No. 4). Estos investigadores indicaron que había una analogía entre los sistemas cianúricos y sulfanúricos.

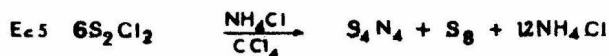


Fórmula No. 3 Ac. Sulfanúrico.



Fórmula No.4  
Sulfamida

Otros métodos de obtención de anillos inorgánicos azufre-nitrógeno son: amonólisis de monocloruro de azufre en solución con un disolvente inerte ver ecuación No. 4; o por calentamiento con cloruro de amonio. Ver ecuación No. 5 .

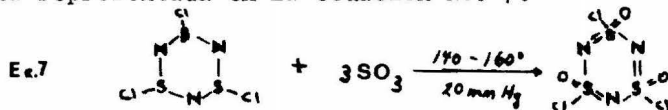


produciéndose el tetranitruro de tetrazufre: sólido anaranjado, insoluble en agua, pero soluble en algunos disolventes orgánicos. Aunque los cristales son lo suficientemente estables al aire, son explosivos al choque o fricción.

La oxidación de  $\text{S}_4\text{N}_4$  con cloro produce tricloruro de tritiazilo. Ecuación No. 6 .

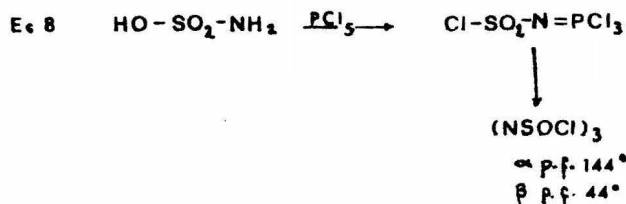


sólido amarillo, sensible a la humedad, por oxidación de este producto con trióxido de azufre se produce cloruro sulfanúrico ( 7). La reacción está representada en la ecuación No. 7.



Mirsanov ( 8 y 9 ) fué el primero en sintetizar el cloruro sulfanúrico por reacción de la monoamina del ácido sulfúrico con  $\text{PCl}_5$ . El cloruro de ácido  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSO}_2\text{Cl}$  (10) se formó y como

subproductos  $\text{POCl}_3$  y  $\text{HCl}$ . Ver ecuación No. 8 .



Si este derivado se somete a la descomposición térmica al vacío a  $120 - 150^\circ\text{C}$  se elimina  $\text{POCl}_3$  y queda un residuo cristalino dando 2 compuestos de composición  $(\text{NSOCl})_3$ . Hay 2 isómeros  $\alpha$  y  $\beta$  cloruro sulfanúrico, pero las razones de este isomerismo no se conocen todavía con certeza ( 11 y 12).

Por recientes estudios con Rayos X ( 13, 14 y 15) se ha demostrado que el cloruro  $\alpha$  sulfanúrico presenta cristales ortorrómbicos y contiene 4 moléculas por unidad de celda, cuya estructura se muestra en la figura No. 2 y las distancias interatómicas y ángulos de unión se enlistan en la TABLA II. Las discrepancias en las uniones rectas nos confirman la deslocalización debida a las uniones  $d_\pi - p_\pi$ .

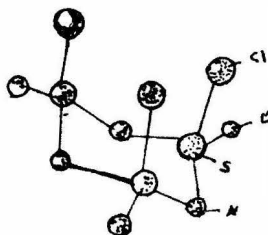


Figura No, 2 . Cloruro  $\alpha$  sulfanúrico.



TABLA II

Distancias interatómicas y ángulos de unión en la molécula de cloruro  $\alpha$  sulfanírico.

Distancias ( $\text{\AA}$ )			Ángulos ( $^{\circ}$ )		
S - N	1.58 a 1.564	0.0008	S-N-S 120	N-S-N 113.0	0.5
S - O	1.43 a 1.403	0.008	( Los átomos de azufre están rodeados por ligandos en conformación tetraédrica).	S-N-S 122.0	0.5
S - Cl	2.00 a 1.995	0.004		N-S-O 111.8	0.5
				Cl-S-N 106.4	0.4
				Cl-S-O 107.0	0.4

1  
6  
1

Con respecto a las propiedades químicas, se han logrado sustituciones en el anillo tales como el cloruro dimetil sulfanúrico, el cloruro de bis (diclorofenil) sulfanúrico (16), entre los compuestos de este tipo se han podido formar aductos oleosos (17 y 18). Se ha formado también el trifluoroderivado, aparentemente más estable que su análogo, en el cual sólo 2 átomos de flúor se sustituyen como se ve en la reacción, ver ecuación No. 9 .



Se han obtenido también los valores del calor de fusión y de descomposición del cloruro  $\alpha$  sulfanúrico y de algunos de sus derivados (20).

La ruptura del anillo ocurre con la hidrólisis, siendo más estable el cloruro  $\alpha$  sulfanúrico que el  $\beta$  sulfanúrico. El agua convierte al cloruro sulfanúrico en imidodisulfamida (fórmula No. 4), ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. El ácido sulfanúrico es hipotético, pero Hazell (21) ha llegado a la conclusión de que si se efectúa la hidrólisis con nitrato de plata se forma: cloruro de plata, la sal de plata  $\text{Ag}_3 (\text{NSO}_2)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de trisulfamida, indicando que la hidrólisis es posible sin la ruptura del anillo, siendo la imidodisulfamida un intermediario.

La determinación de la estructura cristalina demuestra que el anillo retiene la forma de silla que existe en el cloruro  $\alpha$  sulfanúrico.

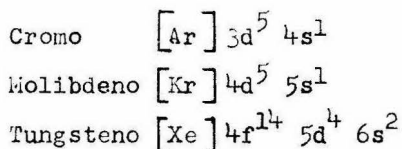
## II.2) LOS METALES DE TRANSICION. GRUPO VIb.

Los elementos de transición se caracterizan porque en sus enlaces intervienen los orbitales d, de aquí que se pueden definir, como aquellos cuyos átomos o iones poseen orbitales d incompletos (22).

Algunas propiedades comunes de los elementos de transición son:

- 1) Prácticamente todos ellos son metales duros, fuertes, de elevado punto de fusión y de ebullición, buenos conductores del calor y de la electricidad.
- 2) Son capaces de formar aleaciones con otros metales de transición.
- 3) Muchos de ellos son lo suficientemente electropositivos como para ser atacados por ácidos minerales, pero algunos de ellos son "nobles", es decir, su potencial de electrodo es tan pequeño que no son afectados por los ácidos simples.
- 4) Con muy pocas excepciones, poseen valencia variable, sus iones y compuestos son coloreados generalmente.
- 5) Debido a sus capas incompletas forman algunos compuestos paramagnéticos (23).

El grupo VI b está constituido por :



Estos elementos muestran grandes diferencias en su Química de Coordinación (24). Los principales efectos de este comportamiento son:

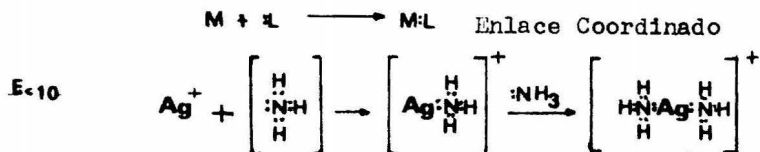
- i) El estado de oxidación +6 en el cromo es fuertemente oxidante pero esta tendencia no es tan grande en el molibdeno y/o tungsteno.
- ii) Los estados de oxidación bajos de Mo y W (+3, +4 y +5) son fácilmente oxidables al estado +6 mientras que el número de oxidación del cromo +3 es muy estable respecto a los demás.
- iii) El Mo y W forman complejos en estados de oxidación bajos, los cuales contienen uniones M-M, mientras que el cromo presenta una ligera tendencia a efectuar estas uniones en los complejos de Cr +2.

### II.3) COMPLEJOS.

#### II.3a) COMPUESTOS COORDINADOS O COMPLEJOS.

Los complejos o compuestos coordinados están formados por un átomo central o ión, rodeado de cierto número de iones o moléculas neutras llamados ligandos.

Cada ligando tiene como mínimo un par de electrones que cede al metal para formar un enlace coordinado. El metal posee orbitales vacantes que van a aceptar dichos electrones. Ver ecuación 10.



Existen diferentes teorías para tratar de explicar la naturaleza de la unión en los compuestos coordinados o complejos.

Una de ellas es la Teoría de los Orbitales Moleculares (25).

Esta Teoría supone que cuando 2 átomos se unen, los orbitales atómicos individuales pierden su identidad y se transforman en orbitales moleculares. Estos orbitales moleculares van a resultar con respecto a los orbitales atómicos de 2 clases: uno de menor energía u orbital enlazante y otro de alta energía u orbital antienlazante, este último se reconoce por un asterisco. Ver figura No. 3.

Los orbitales atómicos van a ser s, p y d que corresponden al número cuántico  $l$  (cuando  $l = 0, 1$  y  $2$  respectivamente) y dan lugar a los orbitales moleculares  $\sigma, \pi, \delta$ .

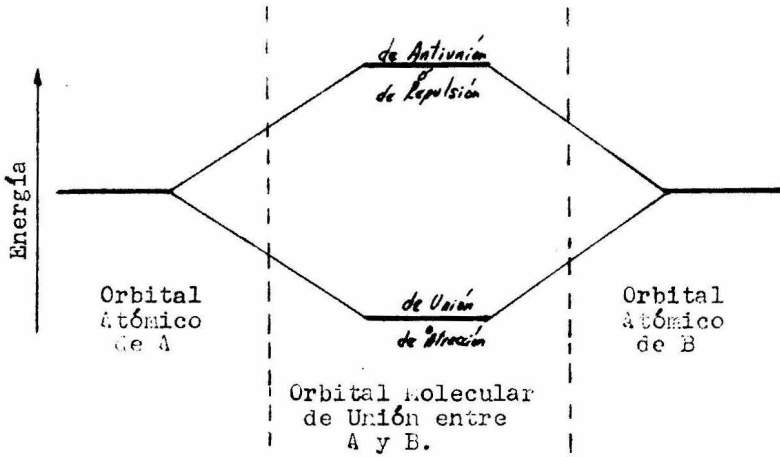


Figura No. 3a.- Formación de 2 orbitales moleculares por la unión de 2 orbitales atómicos A y B.

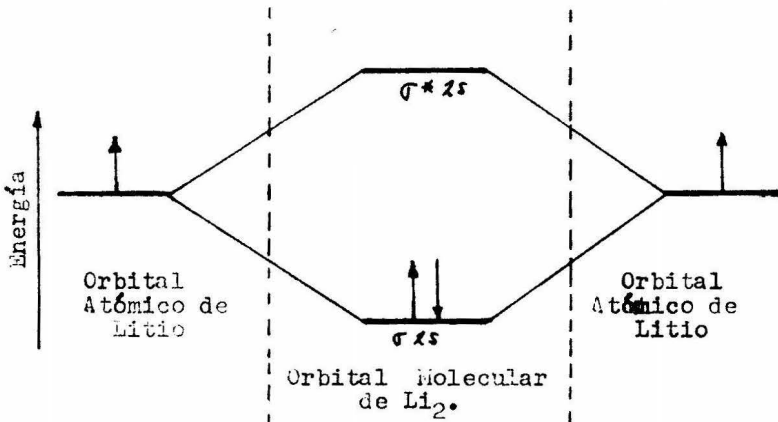
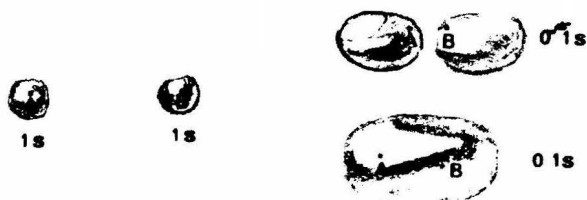
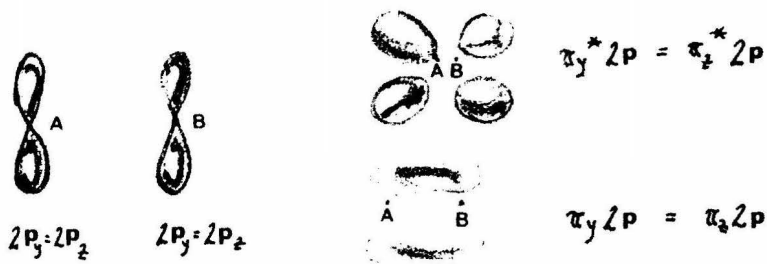


Figura 2b.- Formación de Orbitales Moleculares de  $Li_2$ .

La distribución de esta carga eléctrica para estos orbitales moleculares se representa por combinaciones lineales (sumas y restas). Por ejemplo: Si 2 orbitales atómicos  $1s$  se superponen para dar 2 orbitales moleculares, un orbital resulta de la suma de las partes que se superponen de los orbitales atómicos y da un orbital molecular de unión  $\sigma_{1s}$ , siendo la distribución electrónica a lo largo del eje que une a ambos átomos. El otro orbital es el de antiunión  $\sigma^*_{1s}$ . Si los 2 átomos que se unen presentan orbitales  $2p_y$ , si sus orbitales atómicos se suman resulta un orbital molecular  $\pi_y^2 p$  y otro orbital molecular de antiunión  $\pi^*_y^2 p$ . Ver figuras Nos. 4 y 5 respectivamente.



Figuras Nos. 4 y 5. Distribución de la densidad de carga eléctrica en los orbitales moleculares formados de la combinación de orbitales atómicos.



### II.3b) COMPLEJOS SIN UNIONES $\pi$ .

Se ha dicho anteriormente que los complejos están formados generalmente por elementos de transición, los cuales poseen orbitales d parcialmente llenos. Tomando en cuenta la Teoría de Orbitales Moleculares, al formar el metal las uniones con los ligandos, existen en aquél nueve orbitales pertenecientes a la capa de valencia, seis de ellos son  $dz^2$ ,  $dx^2-y^2$ , s,  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  los cuales presentan lóbulos que siguen la dirección de los enlaces M-L, es decir apropiados para uniones  $\sigma$ . Los otros tres orbitales son:  $dxy$ ,  $dyz$  y  $dxz$  que están orientados en tal forma que sólo son posibles uniones  $\pi$  (21).

Otro enfoque podría ser:

- a) Un enlace  $\sigma$  proviene de que ambos átomos comparten el par de electrones del átomo donador. Ver figura No. 6 (22).

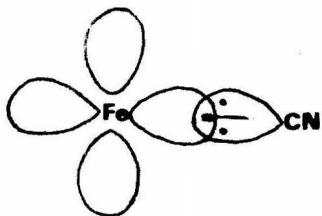


Figura No. 6 . Enlace  $\sigma$  .

- b) Un enlace  $\pi$  proviene de la retrodonación de un par de electrones del átomo o ión central sobre los orbitales vacantes de la molécula o átomo donador, el cual posee propiedades simétricas



adecuadas. Ver figura No. 7 ( 20).

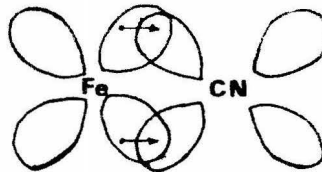


Figura No. 7. Enlace  $\pi$ .

### II.3c) COMPLEJOS TIPO "SANDWICH".

Desde que Kealy y Pauson descubrieron el ferroceno en 1951 un gran número de complejos metálicos conteniendo grupos pentadienilo han sido preparados, su espectro infrarrojo ha sido revisado por Fritz. De acuerdo con Fritz, los complejos tipo sandwich pueden clasificarse en cuatro grupos (1) complejos con uniones iónicas, (2) complejos con uniones  $\sigma$  centrales, (3) Complejos con uniones  $\pi$  centrales y (4) complejos tipo dieno (uniones  $\sigma$ ).

Algunos metales alcalinos y alcalinotérreos (K, Rb, Ca, Sr, etc.) forman complejos del tipo (1) en los cuales el metal está unido iónicamente al anillo. Otros metales alcalinos y alcalinotérreos como Tl, Sn y Pb forman complejos del tipo (2), en los cuales el metal está unido al centro del anillo a través de una unión  $\sigma$ . Estos complejos muestran alargamientos en la banda metal-anillo en la región del infrarrojo lejano.

Un gran número de metales de transición forman

complejos del tipo (3), en los cuales, la unión al centro del anillo es a través de una unión  $\pi$ . Los complejos tipo (3) muestran alargamientos metal -anillo en el infrarrojo lejano.

Algunos metales como: Hg, Cu y Si forman complejos tipo (4) en donde el metal está unido a uno de los átomos de carbono del anillo a través de una unión  $\sigma$ .

El ferroceno ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe, posee estabilidad térmica a 500°C, presenta grupos pentadienilo unidos al metal por uniones  $\sigma$ , son cristales de color anaranjado cuyo punto de fusión es de 174°C, mediante la aplicación de una combinación de métodos químicos y físicos que culminaron con la confirmación vía Rayos X que la estructura correcta es la que se ve en la figura No. 8.

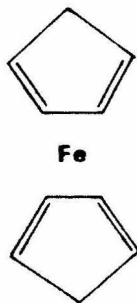


Figura No. 8. Conformación del ferroceno.

### III) MATERIAL Y METODOS.

#### III.1) MATERIAL.

Los reactivos usados fueron del grado analítico.

El ácido sulfámico fué de grado industrial.

Para la determinación de puntos de fusión con capilar, se empleó un aparato Thomas Hoover.

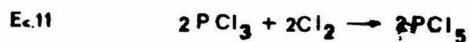
Para la obtención de los espectros infrarrojos se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer 337.

Las manipulaciones se hicieron en caja de nitrógeno.

#### III.2) METODOS.

##### III.2a) PREPARACION DE $PCl_5$ .

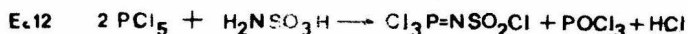
En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con burbujeador, agitador mecánico con sello de mercurio y un condensador recto con tubo secador de cloruro de calcio, se colocan 2 moles de tricloruro de fósforo en un litro de tetracloruro de carbono y se hace pasar una corriente de cloro hasta que el precipitado adquiere un color amarillo intenso, exteriormente el matraz se enfría con un baño de hielo. La reacción es:



##### III.2b) PREPARACION DE CLORURO DE TRICLORFOSFAZO-SULFURILO.

En el mismo matraz se adiciona una mol de ácido

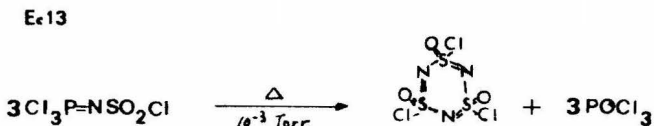
sulfámico, cambiándose el burbujeador por un tapón esmerilado. La agitación mecánica se conserva. Se cambia el baño de hielo por uno de aceite, se eleva la temperatura a 70°C, con precaución por la eliminación de ácido clorhídrico gaseoso, cuando termina esta fase, se continúa la elevación de la temperatura hasta 110°C y se conserva durante una hora. La reacción se ha completado cuando se forma una solución transparente amarillo-verdosa y no hay sólidos. La reacción es:



### III.2c) PREPARACION DE CLORURO SULFANÚRICO.

En esta parte se siguió el método de Hirsanov con modificación de Asparza (27).

Conservando el equipo anterior se cambia el baño de agua por uno de aceite a 150 - 160°C. La presión se conserva a 10<sup>-3</sup> torr y se controla la agitación magnética, después de 30 min. la pirólisis está terminada, su aspecto es el de una melaza café vítrea. La reacción efectuada es:



se desmonta el aparato anterior y del matraz de reacción se extrae el cloruro sulfanúrico con porciones de n-heptano caliente y se pasa a un reactor, el cual se enfría externamente con un baño de hielo seco-acetona para que precipite el

cloruro sulfanúrico. El rendimiento es del 60%, se decanta y el sólido se pasa a un sublimador para purificación posterior.

El sublimador con un baño exterior de agua a 60°C y el dedo de sublimación con agua a 7°C, se une a la línea de vacío, se aplica un vacío de  $10^{-3}$  torrs.

#### LII.2d) PREPARACION DE $\text{CrCl}_3$ , $\text{MoCl}_3$ y $\text{WCl}_6$ .

Al cloruro crómico se le eliminó el agua de hidratación por medio de una pistola de Abderhalden.

El tricloruro de molibdeno se obtuvo por medio de un reactor fuera: Zn metálico frente a ácido clorhídrico concentrado, donde este hidrógeno nascente se forma en el seno de la reacción actuando sobre el óxido de molibdeno (VI).

En un matraz redondo de 2 bocas se coloca  $\text{Zn}^0$  y óxido de molibdeno se adapta un condensador recto y un embudo de adición para el ácido clorhídrico; se efectúa con agitación magnética y baño de aceite a 80°C. Cuando ha transcurrido una hora se forma una solución roja que contiene complejos hidratados de tricloruro de molibdeno (28).

El tricloruro de tungsteno es difícil de obtener por la inestabilidad de ese número de oxidación del tungsteno, sólo con amalgama líquida de plomo puede obtenerse (29), por lo tanto siguiendo el método anterior se prepara el hexacloruro de tungsteno: sólido azul oscuro, cuyo punto de

fusión fué de 273°C.

### III.2c) PREPARACION DE LOS COMPLEJOS.

En un matraz de 3 bocas de 250 ml. con un embudo de adición, un condensador con sello de mercurio y agitación magnética se colocan 2 g. de cloruro  $\alpha$  sulfanúrico, 1 g. de cloruro crómico en 40 ml. de n-heptano, exteriormente se calienta con baño de aceite a 120°C, manteniéndose en esta temperatura durante 140 hrs.

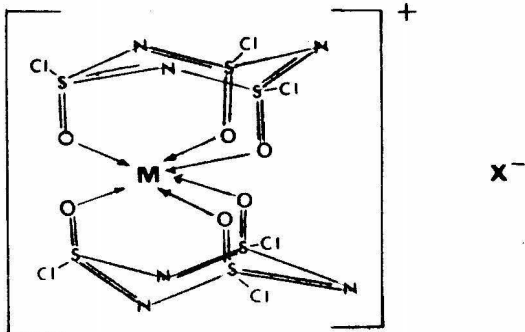
Por medio del embudo de separación se agregan 1.3 ml. de cloruro de tionilo en 20 ml. de n-heptano, para eliminar el agua de coordinación del cloruro crómico.

Se hace pasar una corriente de nitrógeno gaseoso durante 10 min., para eliminar el oxígeno y la humedad atmosférica, quedando el matraz de reacción en atmósfera inerte.

La reacción efectuada en este paso es:



La estructura que se propone para el complejo es:



#### IV) RESULTADOS Y DISCUSION.

##### IV.1) ESPECTROS DE INFRARROJO.

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo del cloruro  $\alpha$  sulfanúrico, de los correspondientes cloruros metálicos y de los complejos sintetizados. Se identificaron en el cloruro  $\alpha$  sulfanúrico las bandas que representan la unión aromática S=N que presentan una frecuencia de alargamiento en 1115 - 1080  $\text{cm}^{-1}$  y otra en 718 - 703  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la unión S-N (30). La unión metal-halógeno aparece en 330 - 220  $\text{cm}^{-1}$  (26). Para obtener una clara identificación de estas bandas es necesario un espectro de infrarrojo lejano, no obstante aparecen pequeñas frecuencias de alargamiento de 550  $\text{cm}^{-1}$  hacia menores frecuencias (31). La banda S=O aparece en una región muy extensa desde 1400 - 950  $\text{cm}^{-1}$ . En el anillo aparecen estas bandas en 1350  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de ultravioleta no se obtuvieron debido a la insolubilidad de los compuestos sintetizados.

##### IV.2) ANALISIS.

Existen diferentes métodos para la determinación cuantitativa de tungsteno, cromo, cloruros y sulfatos.

El tungsteno como tungstato se determina gravimétricamente como:

- 1) trióxido de tungsteno, después de precipitarlo con: a) benzidina, b) tanino y antipirina y c) cinconina.
- 2) Como oxinato de tungstilo  $WO_2(C_9H_6OH)_2$ .
- 3) Como tungstato de bario.

El método más adecuado es la precipitación de trióxido de tungsteno con cinconina.

El cromo se puede determinar:

- 1) Como óxido crómico, ya sea precipitándolo con: a)  $K_2CrO_4$ , b) benzoato de amonio y c) amoníaco.
- 2) Como cromato de bario.

Los cloruros pueden determinarse con solución valorada de nitrato de plata: a) con un indicador de adsorción como la fenolftaleína, b) por el método de Volhard (titulación por retorno).

Los sulfatos se determinan con cloruro de bario.

#### Análisis de los complejos.

Para realizar el análisis químico de los compuestos sintetizados fué necesario efectuar una oxidación fuerte; esta se llevó a cabo con ácido nítrico concentrado. La manipulación se realizó de la siguiente manera: una muestra del complejo se colocó en un vaso de precipitados, se agregó



un poco de agua y se adicionó ácido nítrico concentrado repitiendo la operación tres veces por calentamiento sobre una plancha metálica y en la campana para eliminar vapores tóxicos. Se escogió este método porque era necesario efectuar el análisis cuantitativo de cloro como cloruro, de azufre como sulfato y de los cationes metálicos, para comprobar la estequiometría del compuesto formado.

Las condiciones tales como pH menores que 0 (32) y la digestión prolongada fueron favorables para la precipitación del óxido de tungsteno, se efectuó una filtración para la separación de estas 2 fracciones.

En el filtrado lo primero que se realizó, fue tomar una porción y nuevamente agregarle ácido nítrico concentrado, con el fin de precipitar el tungsteno que no hubiera precipitado. Dicha prueba dió resultados negativos.

El precipitado se secó y calcinó a la mufla, para la determinación gravimétrica del metal en forma de trióxido de tungsteno. Para la determinación del cromo se utilizó el método de Stock:  $\text{KI-KIO}_3$ . Lavando el precipitado con nitrato de amonio y calcinando.

Del filtrado se tomaron fracciones alícuotas. En una de ellas se efectuó la determinación de cloro por el método de Volhard: soln. 6N de

HNO<sub>3</sub>, soln. 0.1N de AgNO<sub>3</sub>, soln. 0.1N de KSCN como indicador sulfato férrico anoniacal y para ayudar a la precipitación se empleó nitrobenzeno. (29)

Los sulfatos se determinaron también gravimétricamente. Se tomó una alícuota, se agregó una soln. de BaCl<sub>2</sub> al 5%, el precipitado se lavó con agua caliente para la eliminación de cloruros.

Ver TABLA III con resultados.

TABLA No. IIIa.

Determinación de algunas propiedades físicas.

Compuestos	Punto de Fusión	Color
Cr[(NSOCl) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	159 161°C	rosa-violeta
W[(NSOCl) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	139 141°C	café

TABLA No. IIIb.

Análisis de los complejos.

Compuestos	Cloro	Azufre	Metal
Cr[(NSOCl) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	Calculado	42.43%	25.51% 6.64%
	Observado	41.64%	25.32% 5.9%
W[(NSOCl) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Cl	Calculado	43.16%	19.5% 18.7%
	Observado	42.85%	18.7% 18.1%

#### IV.3) DISCUSION.

El cloruro sulfanúrico en su forma  $\alpha$  presenta la siguiente conformación: un heterociclo inorgánico con forma de silla, donde los átomos de cloro están en posición axial y de un mismo lado de la molécula. La forma  $\beta$  presenta una estructura con forma de silla, donde todos los átomos de oxigeno están en posición axial y de un mismo lado de la molécula. Ver figura No. 9.



Figura No. 9 Cloruro Sulfanúrico.

Por lo tanto la molécula de cloruro sulfanúrico va a tener 2 posibilidades de actuar como ligando para la formación de compuestos coordinados ya sea utilizando los cloros o los oxígenos.

En los espectros de infrarrojo se observa que la ligadura exocíclica más afectada en el complejo, con respecto al anillo, es la  $S=O$ , lo cual nos hace pensar que la coordinación se verifica por los oxígenos, esto es lógico si se piensa que el oxígeno tiene una mayor densidad electrónica tanto por su mayor electronegatividad como por la doble ligadura que lo une al anillo, en esta forma

al ceder los electrones por coordinación, su unión con el azufre se debilita y la vibración correspondiente en el infrarrojo se desplaza a una frecuencia menor.

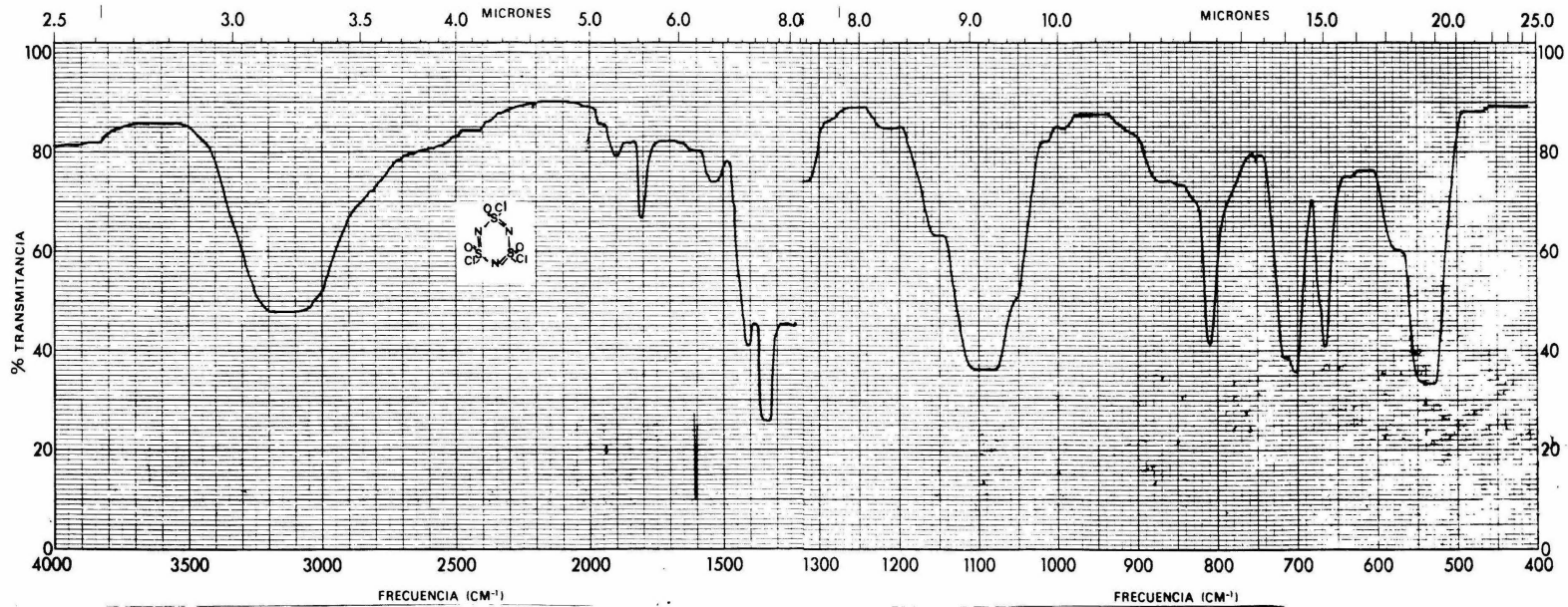
Por otro lado si no hubiera una deslocalización en el anillo ( esto es si el anillo no tuviera aromaticidad) la influencia de esa deficiencia electrónica en la unión S=O no se transmitiría hasta las uniones S-N y S=N y su frecuencia de vibración no se alteraría. sin embargo, ambas frecuencias se ven seriamente afectadas. Ver TABLA No. IV.

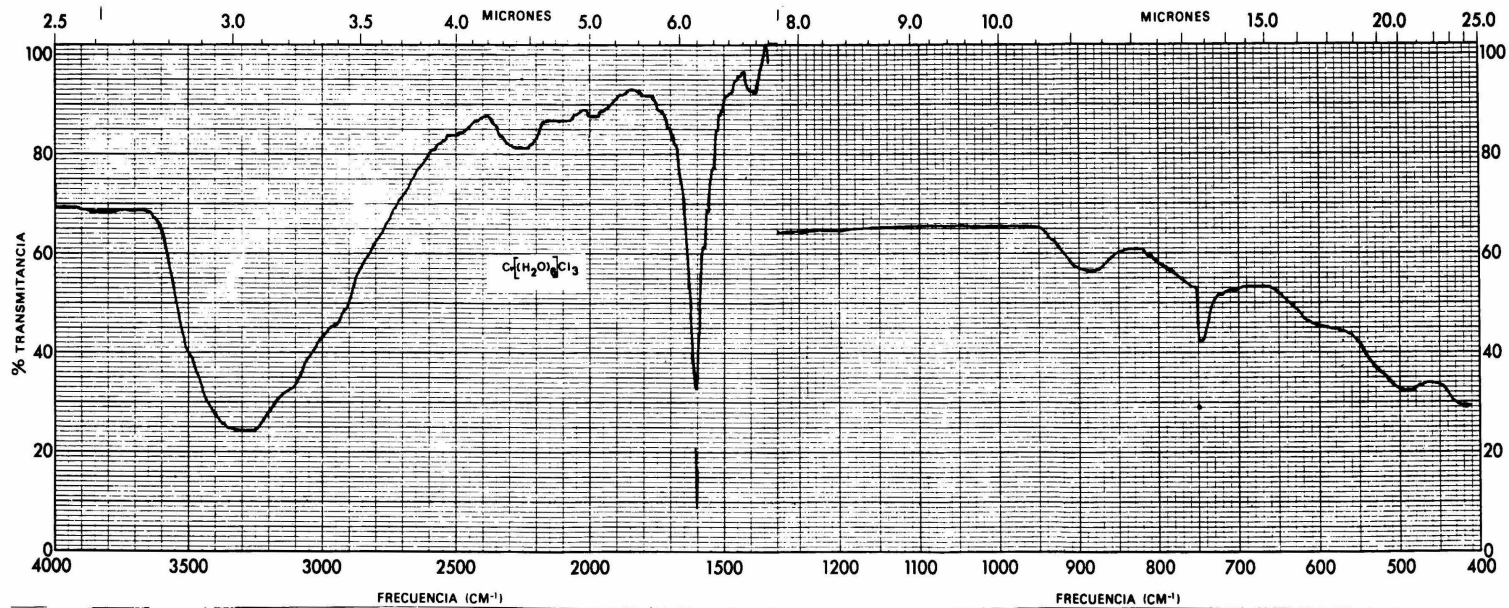
En consecuencia, es muy posible que el anillo pase de la forma  $\alpha$  a la forma  $\beta$ , en la cual los oxígenos están en una posición más adecuada para coordinarse con el metal en una geometría octaédrica.

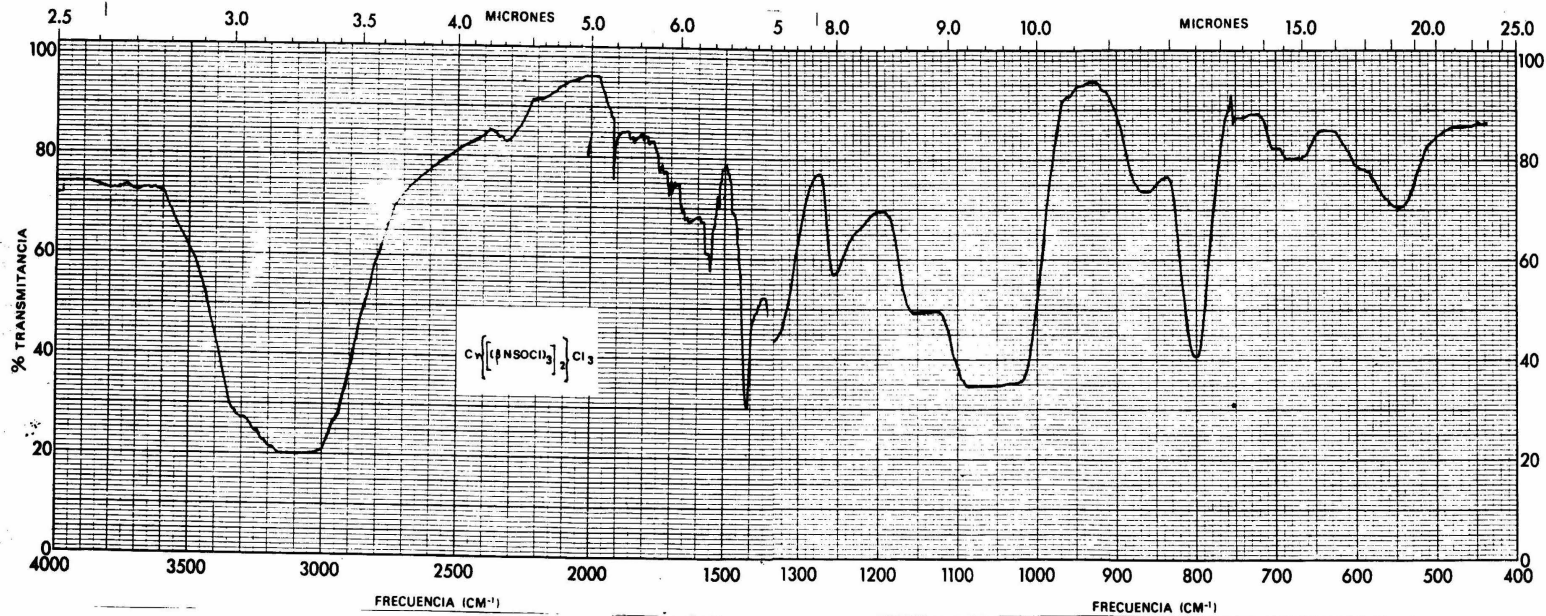
TABLA No. IV

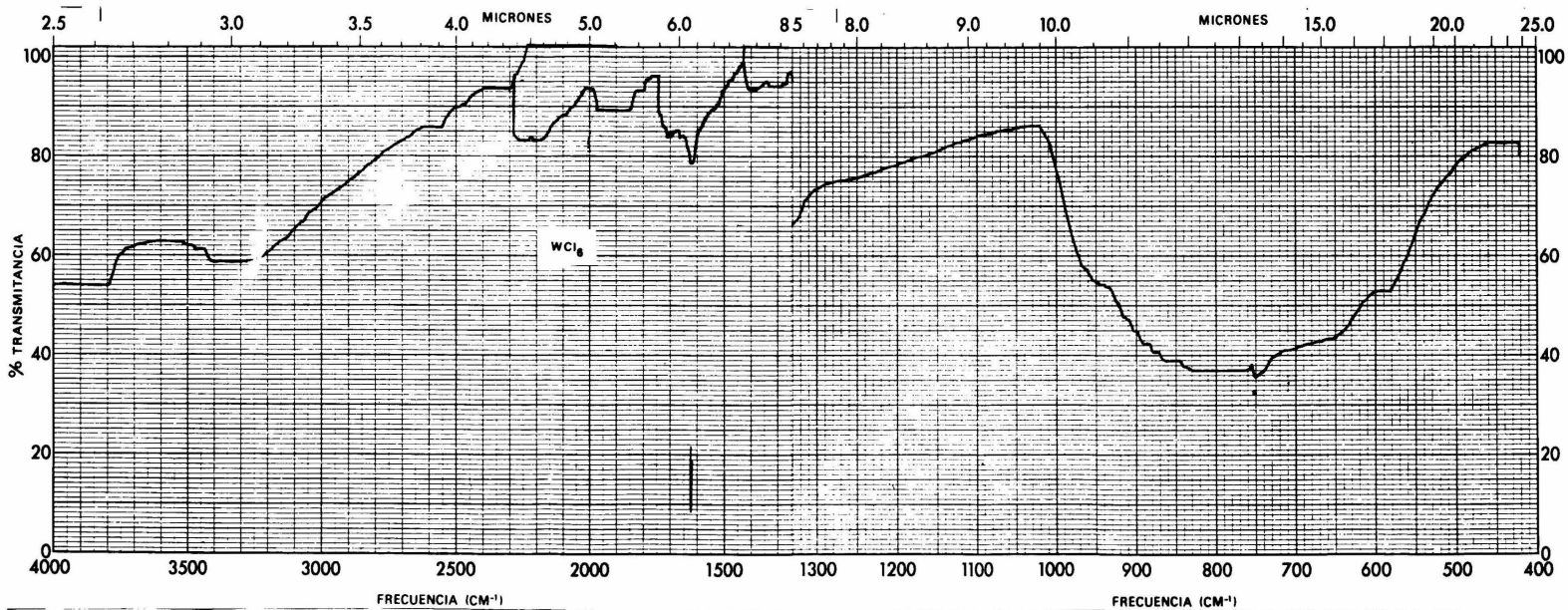
Datos de frecuencias de alargamiento en el espectro de infrarrojo en  $\text{cm}^{-1}$ .

Asignaciones	Anillo sin coordinar	Derivado de Cromo	Derivado de Tungsteno
S O	1350	1259	1260
S N	1115-1080	1090-1020	1090-1015
S N	718-703	690-670	703-683
S-Cl	550-528	550	575-540

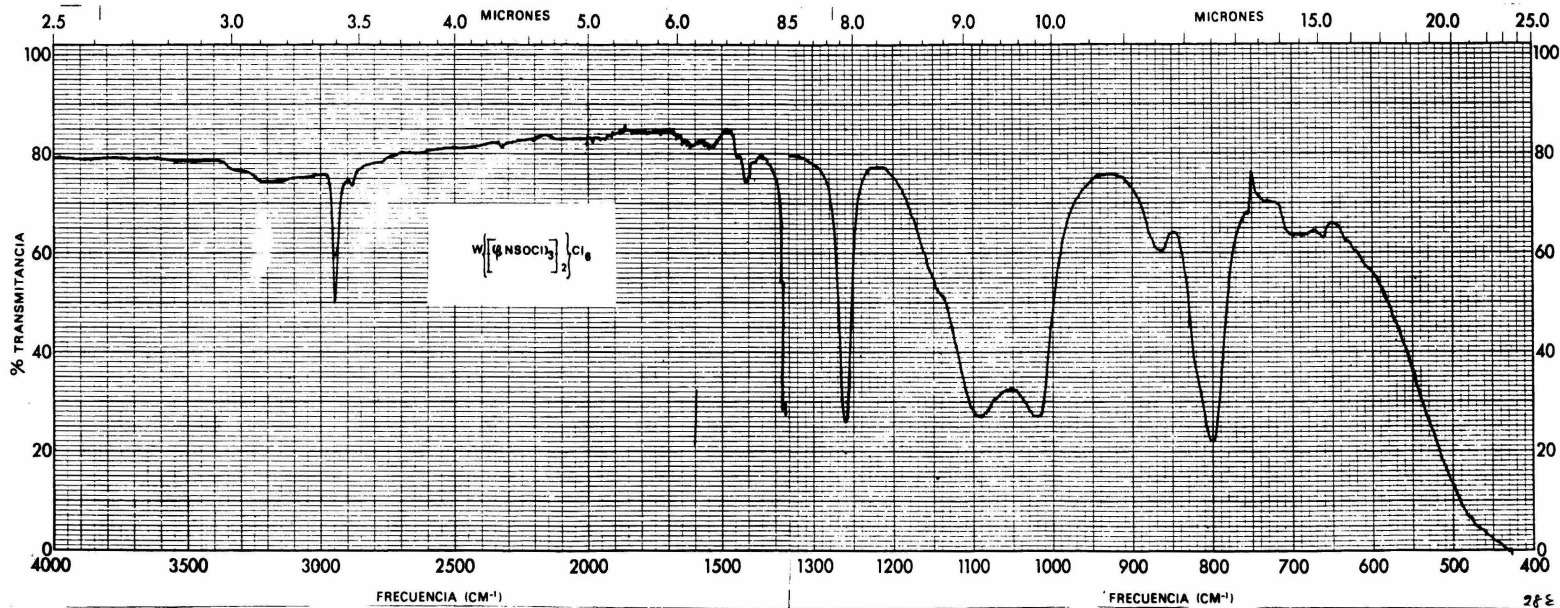












V) CONCLUSIONES.

- 1) Se prepararon los derivados de cromo (III) y de tungsteno (VI) del cloruro  $\beta$  sulfanúrico.
- 2) El estudio por espectroscopía del infrarrojo permite suponer que los oxígenos axiales están coordinándose a los correspondientes elementos metálicos.
- 3) El contenido metálico fué determinado por métodos gravimétricos y los resultados obtenidos confirman la relación estequiométrica requerida para 2 moléculas de cloruro  $\beta$  sulfanúrico y para un átomo metálico con los correspondientes iones cloro.
- 4) Dada la estequiometría y dado el estudio en el infrarrojo, así como establecida la tendencia de ambos metales al número de coordinación seis, se sugiere que la estructura de los complejos sea la de un anillo aromático con sus oxígenos dirigidos hacia el metal en un plano y el otro anillo aromático, por debajo del átomo metálico, con sus tres oxígenos completando la esfera octaédrica del correspondiente metal.
- 5) Se sugiere la continuación del estudio de estas sustancias aplicando técnicas instrumentales más modernas para poder confirmar o en su caso modificar la estructura aquí propuesta.
- 6) El complejo de molibdeno no fué posible sintetizarlo en las condiciones utilizadas por lo

que se sugiere tratar de obtenerlo empleando  
otras técnicas.

VI) BIBLIOGRAFIA.

- 1) Huhey, H.J., Inorganic Chemistry: Principles of structure and Reactivity. Harper and Row (1972).
- 2) Haiduc, I., The Chemistry of Inorganic Ring Systems. Part II. Wiley Interscience. (1971).
- 3) García, F.B., Química Heterocíclica Inorgánica. Ed. Alhambra (1973).
- 4) Becke-Goehring, M., Nitrogen-Sulphur Compounds. Inorganic Macromolecules Reviews. 1 17-32 (1970).
- 5) Grundmann, Ch., and Kreutzberger, A., J.Amer. Chem. Soc. 79 632 (1954). Establecida la estructura ahora, sugerida en 1899.
- 6) Heinze, G. and Newson, Anorg. Allgem. Chem. 275 49 (1954).
- 7) Glemsr, O., Sulfanurchlorid., Angew. Chem. 75 15 (1963).
- 8) Kirsanov, A., Chem. Abstr. 45 1503a (1951).
- 9) Kirsanov, A., Chem. Abstr. 46 6984b (1952).
- 10) Ruff, J.K., Some Chemistry of trichlorophosphazosulfuril Chloride. Inor. Chem. 6 2108-10 (1957).
- 11) Vandi, A., Moeller, E. and Brown, T.L., Some characteristics of the cyclic trimeric sulfanuric chlorides. Inor. Chem. 2 899-901 (1963).
- 12) Moeller, T. and Ouchi, A., The synthesis and properties of some trimeric sulfanuric fluorides and certain of their derivatives. J. Inor. Nucl. Chem. 28 2147-2154 (1966).
- 13) Wieggers, G.A. and Aafje, Vos., A comparison of the bond lengths in  $(\text{NSF})_4$ ,  $(\text{NSCl})_3$  y  $(\text{NSOCl})_3$ . Proc. Chem. Soc. Lond. 387 (1962).
- 14) Hazell, A.C. and Banister, G.J. Sulphanuric Chloride. Proc. Chem. Soc. of Lond. 282-3 (1962).
- 15) Hazell, A.C., Wieggers, G.A. and Vos, A., The crystal structures of two S-N compounds with  $(\text{S-N})_3$  rings I y II. Acta Cryst. 20 186-97 (1966).

- 16) McKenney, R.L., and Fetter, N.L., The synthesis and properties of some sulfanuric trimers. J. Inorg. Nucl. Chem. 30 2927-2932 (1966).
- 17) Moeller, Therald and Dieck, R.L., Chem. Abstr. 77 125938 (1972).
- 18) Banister, A.J. and Bell, B. Synthesis of some trimeric sulphanuric compounds: Methylsulphanuric chloride., J. Chem. Soc. A 10 1659-1661 (1970).
- 19) Parshall, R.G., Cramer, R. and Foster, R.E. Inorg. Chem. 1 677 (1962).
- 20) McKenney, R.L. and Fetter, N.R., Heats of fusion and decomposition of several sulfanuric halides. J. Inorg. Nucl. Chem. 34 [1] 3569-3571 (1972).
- 21) Hazell, A.C., The pyrolysis of sulphanuric chloride.  $\alpha$ -(NSOCl)<sub>3</sub>. Acta Chem. Scandinavica 26 [6] 2542 (1972).
- 22) Larsen, B.H., Elementos de Transición. Ed. Reverté. Barcelona (1972).
- 23) Cotton y Wilkinson., Química Inorgánica Avanzada. Limusa-Wiley. México (1973).
- 24) Jones, M. M., Elementary Coordination Chemistry. Prentice Hall. New Jersey (1964).
- 25) Sonnessa, A. and Ander, P., Principles of Chemistry., New Jersey (1968).
- 26) Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 2nd. edition. John Wiley & Sons. New Jersey (1970).
- 27) Esparza, H. F., Tesis Doctoral: Sobre la reacción de polimerización del cloruro de tricloro fosfazosulfurilo. (1972).
- 28) Durrant and Durrant., Introduction to Advanced Inorganic Chemistry. Longmann (1970).
- 29) Vogel, A.I., A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis. 3rd. Edition. Longmann Ltd. G.B. (1961).
- 30) Banister, A.J., Moore, L.F. and Padley, J.S., Spectroscopic studies on sulphur-nitrogen compounds. Spectrochimica Acta 23A 2705-2712 (1967).

- 31) Burke, T.G., Smith, D.F. and Nielsen, A.H.,  
The molecular structure of MoF<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub> and UF<sub>6</sub>  
from infrared and Raman Spectra., J. Chem.  
Phys. 20 [3] 447-454 (1952).
- 32) Charlot, G. Las reacciones electroquímicas.  
Toray-Mason (1970).