

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS, CARACTERIZACION Y APLICACIONES  
DE UN COMPUESTO QUELATANTE POLIDENTADO.

306

T E S I S

(MANCOMUNADA)

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

MARIA ELENA MIYAMOTO MIYAMOTO ✓

HORST DIETER HOPPE GOEBELER



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.

**JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:**

**PRESIDENTE : DR. FRANCISCO ESPARZA H.**  
**VOCAL : DRA. ROCIO POZAS**  
**SECRETARIO : DRA. CIRA PIÑA PEREZ**  
**PRIMER SUPLENTE : DR. ALBERTO ALARCON D.**  
**SEGUNDO SUPLENTE : M.EN C. JAIME ROJAS**

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :**

**DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD  
DE QUIMICA.- DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA.**

**SUSTENTANTES :** *Ma. Elena Miyamoto*  
**MA. ELENA MIYAMOTO MIYAMOTO**

*H. D. Hoppe.*  
**HORST DIETER HOPPE GOEBELER**

**ASESORES :** *Dr. Francisco Esparza H.*  
**DR. FRANCISCO ESPARZA H.**

*Dr. Alberto Alarcon D.*  
**DR. ALBERTO ALARCON D.**

A MI MADRE:

CON CARÍÑO, RESPETO Y AGRA-  
DECIMIENTO POR LA CONFIAN-  
ZA Y GRAN APOYO.

A MI HERMANA :

CON MUCHO CARÍÑO.

A MIS PADRES:

CON CARIÑO, RESPETO Y AGRADECI-  
MIENTO POR SU GRAN APOYO..

A MIS HERMANOS:

CON MUCHO CARIÑO

AL DR. FRANCISCO ESPARZA H. Y AL  
DR. ALBERTO ALARCON D. POR SUS DI-  
RECCIONES Y CONSEJOS EN EL PRESEN-  
TE TRABAJO.

## INDICE

	Página:
I.-Introducción	I
2.-Antecedentes	3
3.-Fundamentos.	
Teoría de enlaces en fosfacenos.	7
a.)Características de enlace del nitrógeno.	10
b.)Características de enlace del fósforo.	13
c.)Modelo Zwitteriónico del fosfaceno.	14
d.)Modelo del fosfaceno $4s$ ó $4p$	17
e.)Modelo del fosfaceno $d_{\pi} - d_{\pi}$	20
4.-Estructura de los fosfacenos.	
a.)Métodos de estudio.	30
b.)Difracción de Rayos X.	30
c.)Espectroscopía vibracional.	33
d.) U.V.	
e.) R.M.N.	35
5.-Agentes quelatantes.	
Concepto de quelato y características que debe llenar un agente quelatante.	38
6.-Desarrollo experimental.	
a.)Síntesis del Fosfaceno.	39
b.)Síntesis del Hexadietilaminociclofosfaceno	43
c.)Síntesis del Agente Quelatante	45
d.)Síntesis del Complejo	46
7.- Resultados	47
8.- Discusión	50
9.-Conclusión	53
10.- Bibliografía	55

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

Uno de los más reelevantes adelantos de la Quí  
mica Inorgánica durante los últimos 15 años ha sido  
la investigación de sistemas de anillos y polímeros  
inorgánicos, campo que antiguamente se consideraba-  
exclusivo de la Química Orgánica.

Los ciclo- y polifosfacenos fueron los que des-  
tacaron en ésta investigación, atrayendo considera-  
blemente la atención desde el punto de vista teóri  
co, sintético, mecanístico y tecnológico.

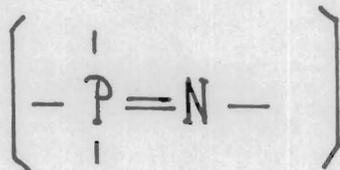
El interés real, en la investigación de los --  
fosfacenos, comienza a principios de la segunda mi-  
tad del siglo XX. Se han hecho numerosos derivados-  
del fosfaceno, tomando como base la sustitución de-  
los grupos halógeno por moléculas orgánicas, obte--  
niéndose toda una gama de organofosfacenos. Esta va  
riedad de nuevos compuestos ha encontrado gran núme  
ro de aplicaciones tanto en la industria como en di  
versas ramas de investigación.

El tema de la presente tesis, trata en especial  
la obtención de agentes quelatantes polidentados, -  
constituidos por una base estructural cíclica inor-  
gánica.

Para la investigación de éste tipo de com-  
puestos se escogió el hexaclorociclotrifosfaceno, -  
por su estructura particularmente interesante. El -  
esqueleto del anillo es plano y los cloros, que se -  
encuentran unidos en los átomos de fósforo, están -  
orientados hacia arriba o hacia abajo del plano de  
la molécula. Dando así la idea de que al sustituir-  
dichos cloros por moléculas mayores que presentan -  
pares electrónicos no compartidos como carboxilos, -  
aminas, etc., los pares electrónicos pueden even-  
tualmente orientarse en tal forma, dando lugar a u-  
na molécula con una estructura lejanamente parecida  
a la de una araña, con las extremidades orientadas-  
hacia el centro del anillo. Este par electrónico, -  
representado por "patas" presenta una gran capaci-  
dad de agente ligante.

## A N T E C E D E N T E S .

Los fosfacenos, productos de la reacción de --  
cloruro de amonio con pentacloruro de fósforo, for-  
man grupos de compuestos constituidos por unidades-  
repetitivas:

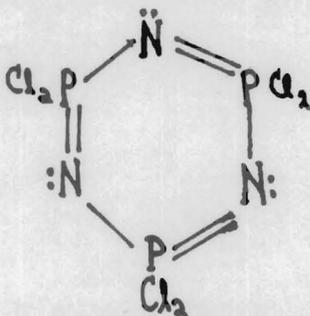


que han sido fuente de fascinación e inspiración pa-  
ra los químicos por más de 100 años.

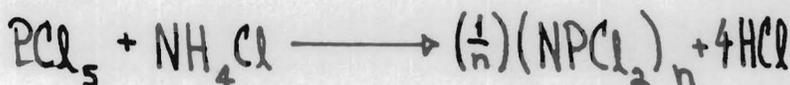
Aún para aquellos pioneros de la química de --  
los fosfacenos, que originalmente estaban relaciona-  
dos con ésta reacción, sería difícil vislumbrar la-  
formación de más de mil derivados a partir del hexa-  
clorociclotrifosfaceno y de sus homólogos.

Los halógenociclotrifosfacenos son los precur-  
sores de la mayoría de los derivados de los ciclo-  
fosfacenos. El hexaclorociclotrifosfaceno fué prime-  
ramente aislado e identificado por Liebig<sup>1</sup> en 1834.  
Gerhardt<sup>2</sup> y Laurent<sup>3</sup> determinaron, que éste sólido  
cristalino estable tenía la fórmula empírica ----  
(N<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. A fines del siglo pasado Gladstone y Hol-

mes,<sup>4,5</sup> usando medidas de densidad de vapor, demostraron que la fórmula molecular era  $(\text{NPCl}_2)_3$ .



Más tarde Stokes<sup>6,7</sup> encontró a partir de la --  
reacción:



podía obtener una serie de homólogos donde  $n = 3$  a 7. La reacción se llevaba a cabo en tubos sellados o en un solvente inerte, método introducido por -- Schenk y Römer<sup>8</sup> en 1924, mismo que en la actualidad se sigue usando.

A principios de la segunda mitad de éste siglo, hubo un incremento muy pronunciado en la investigación de reacciones de sustitución de los halofosfocenos, y la gran demanda de nuevos polímeros, dió lugar al auge de la química de fosfacenos como polímeros inorgánicos. Desde entonces, se han sintetiza

do muchos polímeros con bases fosfacénicas, prometi--  
tiendo ésta área un importante futuro tecnológico.

Los trabajos e investigaciones realizados, han  
sido dirigidos en su mayoría a la síntesis de los -  
ciclofosfacenos<sup>9,10</sup> y/o a la medición de sus propie--  
dades físicas y fisicoquímicas. Los objetivos del -  
trabajo sintético han seguido generalmente los si--  
guientes fines:

- 1.- El desarrollo de nuevos métodos para sintetizar  
y aislar compuestos puros conocidos y todavía desco--  
nocidos.
- 2.- La síntesis de sustancias con posibilidad de a--  
plicación práctica.
- 3.- La síntesis para determinar la química básica -  
de los fosfacenos, su manera de reaccionar, reactivi--  
dad y posibles mecanismos de reacción.

Ya que no se han encontrado ciclofosfacenos en  
la naturaleza, todos los compuestos conocidos par--  
ten de dos métodos de obtención: Ciclización direc--  
ta o sustituciones hechas sobre ciclofosfaceno.

La estructura de 6 miembros del hexaclorociclo--  
trifosfaceno fué primero propuesta por Stokes, sin  
embargo, fué la aparición del análisis estructural-

con Rayos  $X^{11}$  el que determinó con certeza la estructura del  $(N\text{PCl}_2)_3$ . De ahí en adelante se han logrado obtener valiosos datos sobre la estructura de los fosfacenos, y ésto facilitó el desarrollo de nuevas teorías estructurales y de enlace.

Otras técnicas han mostrado ser de gran valor como herramientas para el análisis estructural de los fosfacenos, entre ellos destacan los métodos espectroscópicos: IR, UV, RMN, Raman, resonancia electrón-spin y muchos otros.

En la actualidad se utilizan los fosfacenos en la preparación de polímeros lineales no inflamables<sup>12,13</sup> como aditivos para gasolinas, plastificantes, dieléctricos y aislantes<sup>14</sup>; en la industria textil<sup>15,16</sup> fungicida, pesticida<sup>17</sup> como agente regulador del crecimiento vegetal y en la quimioterapia del cáncer.<sup>18,19</sup>

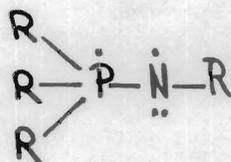
Aún sabiendo que es difícil predecir el futuro de cualquiera de las ramas de la ciencia, existe mucha evidencia, que la química de los fosfacenos encontrará todavía diversas aplicaciones en la industria y en el campo biomédico.

## FUNDAMENTOS.

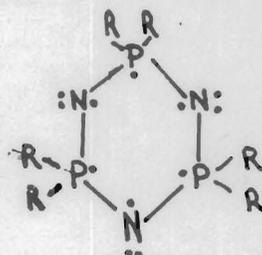
### TEORIA DE ENLACE DEL POSFACENO.

#### ANOMALIAS EN LA UNION P-N

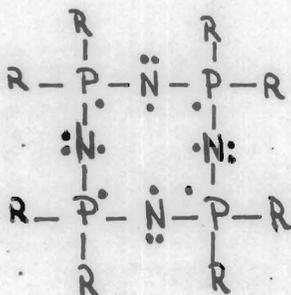
Se conocen un gran número de compuestos, en los cuales el fósforo tetracoordinado está unido a un nitrógeno dicoordinado, teniendo como ejemplo -- los monofosfacenos, ciclotrifosfacenos, ciclotetrafosfacenos y polifosfacenos de alto peso molecular.



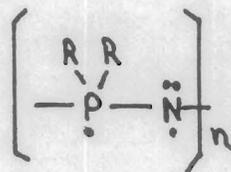
Monofosfacenos



Ciclotrifosfacenos



Ciclotetrafosfaceno



Polifosfaceno

Fig. 1

La formación de la unión sigma se genera en este tipo de compuestos, usando 4 de sus 5 electrones de valencia del fósforo y 2 de sus 5 electrones de valencia del nitrógeno. Se puede asumir que 2 de los electrones restantes del nitrógeno ocupan un orbital de no unión, mientras que el electrón restante del nitrógeno interacciona con un electrón del fósforo, para formar una unión de tipo  $\pi$ .

A continuación se dan algunos factores relacionados con las anomalías de unión de estos compuestos:

- 1.- El anillo fosfacénico es muy estable.
- 2.- Las distancias de unión del P-N en los fosfaceenos son más cortas que lo esperado para una unión covalente de tipo  $\sigma$ . Las distancias cortas de unión en el esqueleto están asociadas con la presencia de los ligandos y sus electronegatividades.
- 3.- Las distancias en los átomos en el esqueleto son iguales alrededor del anillo, excepto cuando existe un arreglo asimétrico en los ligandos.
- 4.- Los ángulos en los enlaces de fósforo son aproximadamente de  $120^\circ$ , mientras que el ángulo de los nitrógenos varía entre  $120$  a  $148.6^\circ$ .

5.- Algunos ciclofosfacenos son planares y algunos son no planares, pero la presencia o ausencia de determinadas estructuras depende de la estabilidad de la molécula.

6.- Los átomos de nitrógeno del esqueleto en los ciclofosfacenos funcionan como lugares de coordinación, especialmente cuando un ligando adherido al fósforo es donador de electrones.

7.- A diferencia de los sistemas aromáticos orgánicos, el esqueleto del fsofaceno es difícil de reducir electrolíticamente. Así, la unión P-N en mono-, ciclo- o polifosfacenos difieren de la unión  $\sigma$  covalente y hasta ahora no se encuentra similitud con la unión  $\sigma$ - $\pi$  de los compuestos orgánicos aromáticos.

8.- Efectos espectrales normalmente asociados con sistemas de electrones de tipo  $\pi$  orgánicos, así como bandas batocrómicas en el U. V., están acompañados por un incremento en la deslocalización, que no se ha encontrado para los ciclo- y polifosfacenos.

## CARACTERISTICAS DE UNION DEL NITROGENO.

Los compuestos de nitrógeno existen unidos a uno, dos, tres o cuatro átomos distintos, siendo -- los nitrilos, las s-triazinas, las aminas y las sales de amonio sus respectivos ejemplos. Esta progresión varía, desde seis electrónes de unión en los nitrilos, un enlace deslocalizado de cuatro electrónes en las s-triazinas hasta los enlaces de dos electrónes en las aminas y sales de amonio. Además -- va acompañada por un aumento en la distancia de enlace C-N y a un acortamiento del ángulo formado por el nitrógeno.<sup>20, 21</sup>

Compuesto	Enlace C-N (Å)	∠ en el N	e por enlace C-N	e valencia del N de no unión
$C \equiv N$	1.16	—	6	2 (s)
$\text{-(HC=N-)}_3$	1.32	113°	4	2 (sp <sup>2</sup> )
Me-N	1.47	108 ± 0.02°	2	2 (sp <sup>3</sup> )
Me <sub>4</sub> N <sup>⊕</sup>	1.55	109.4°	2	0

Tabla 1. Distancias de enlaces y ángulos en compuestos de nitrógeno.

Se conoce también que las s-triazinas forman anillos planos, las aminas son piramidales y los iones amonio son tetraédricos.

La disposición de los electrónes, según el tipo de molécula, fue ya mencionado. En los nitrilos, uno de los cinco electrones de valencia participa en la formación de uniones  $\sigma$ , dos más contribuyen a dos enlaces de tipo  $p_{\pi} - p_{\pi}$  ortogonales entre si y los dos electrónes restantes ocupan un orbital  $2s$  de no unión.

La situación en las s-triazinas es aparentemente similar a la encontrada en los fosfacenos. El ángulo de unión C-N-C es cercano a  $120^{\circ}$  y la hibridación del nitrógeno parece ser  $sp^2$ , con un orbital  $p_z$  adicional, dirigido en ángulos rectos al plano del anillo. Esto es, dos electrónes del nitrógeno ocupan dos lóbulos del orbital  $sp^2$ , formando la unión  $\sigma$  con el C, dos electrónes más ocupan el lóbulo restante del orbital  $sp^2$  de no unión, dirigido hacia afuera del plano del anillo. El quinto electrón usa el orbital  $p_z$  para la unión  $p_{\pi} - p_{\pi}$  con el C. En las aminas la hibridación es  $sp^3$ , con dos electrónes ocupando un orbital dirigido hacia uno de los ejes del tetraedro. En los iones amonio, todos-

los electrones de valencia están involucrados para formar cuatro uniones  $\sigma$  con un arreglo de hibridación  $sp^3$ .

El ángulo del anillo fosfacénico de  $120^\circ$  nos sugiere una hibridación del tipo  $sp^2$ , con un par de electrones dirigido radialmente y con un electrón a adicional para una interacción de tipo  $\pi$  con el fósforo.

Un ángulo abierto en el nitrógeno implica un cambio en la hibridación, por lo cual el par de electrones asume un carácter de tipo s; la unión  $\sigma$  con el fósforo toma un carácter de tipo  $sp$  y un electrón queda disponible para interacciones con el fósforo a través de un orbital  $2p_z$  del nitrógeno.

## CARACTERISTICAS DE UNION DEL FOSFORO.

El fósforo forma compuestos estables en los cuales está unido con 3 a 6 átomos. El arreglo electrónico en los compuestos de fósforo tricoordinados está bien entendido. Tres electrónes participan en la formación de enlaces  $\nabla$  con otros tres átomos, y los dos electrónes restantes forman un orbital de no unión. Mediciones del ángulo de unión sugieren que el esquema de hibridación oscila entre  $p^3$  y  $sp^3$ .

Para compuestos de fósforo tetra- y especialmente para penta- y hexacoordinados, se ha sugerido que orbitales  $3d$  pueden participar en los esquemas de unión.<sup>22,23,24,25</sup> Para los elementos del segundo período, tales como el fósforo, la energía de los niveles  $3d$  no es mucho mayor que la de los niveles  $3p$ . Por lo tanto, existe la posibilidad de que existan orbitales híbridos  $3sp^3$  en estructuras penta- o hexacoordinados y en los compuestos tetra coordinados como los fosfacenos, los orbitales  $3d$  podrán estar ocupados con el propósito de formar uniones  $\nabla$ . Esto correspondería a un estado excitado estabilizado.

Cabe aclarar que hasta la fecha existen algunos desacuerdos sobre si el fósforo puede o no hacer uso de orbitales d.

#### MODELO ZWITTERIONICO DEL FOSFACENO.

El modelo zwitteriónico para un ciclotrifosfaceno se forma por la transferencia de un electrón - del fósforo al nitrógeno.

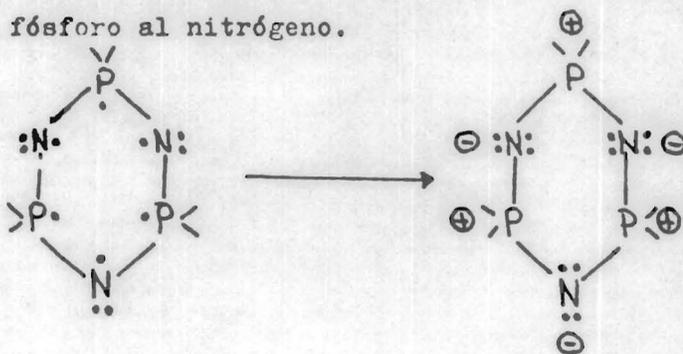


Fig. 2

Este modelo explicaría el acortamiento de los enlaces P-N en los fosfacenos y se basa en la diferencia de electronegatividades entre los átomos -- contribuyentes. El modelo no hace uso de los orbitales 3d del fósforo. Sin embargo, la estructura - altamente polar implica una alta reactividad con -

respecto a reactivos iónicos lo cual no concuerda-- con datos experimentales. Además el electrón transferido al nitrógeno podría ser aceptado en el orbital  $p_z$  para generar un par electrónico de no unión perpendicular al plano del anillo.

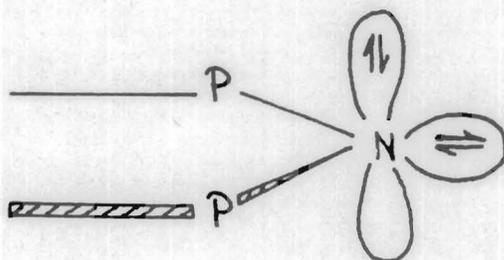


Fig. 3 Estructura zwitteriónica del fosfaceno, con par electrónico de no unión en el orbital  $p_z$ .

La repulsión del par de electrones de no unión y el otro par de electrones radiales, favorecerían un cambio de hibridación a un arreglo tetraédrico -  $\Psi sp^3$ , acompañado por un estrechamiento del ángulo P-N-P a  $109.5^\circ$ . Esto sería una situación poco -- probable para trímeros cíclicos y compuestos cíclicos mayores.

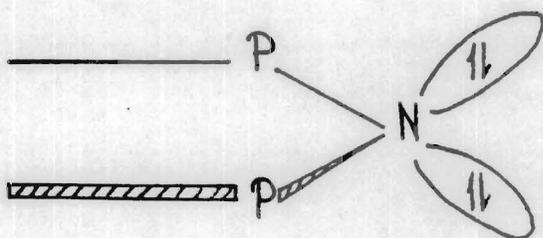


Fig. 4 Arreglo de un orbital rehibridizado del nitrógeno para una estructura zwitteriónica del fosfeno.

La existencia de especies zwitteriónicas puras parece ser poco probable, considerando los aspectos energéticos. El valor principal de éste modelo reside en el hecho de que describe un extremo en el rango de estructuras, las cuales tienden hacia un modelo  $d\pi - p\pi$  no polar.

MODELO 4s O 4p DEL FOSFORO.

Las estructuras de los fosfacenos van de acuerdo con el punto de vista de que los átomos de nitrógeno estructurales presentan hibridación  $sp^2$  con dos lóbulos formando uniones  $\sigma$  con el fósforo, y el tercero está dirigido radialmente como par electrónico de no unión. El electrón restante ocupa un orbital de tipo  $p_x$  orientado en forma perpendicular al plano.

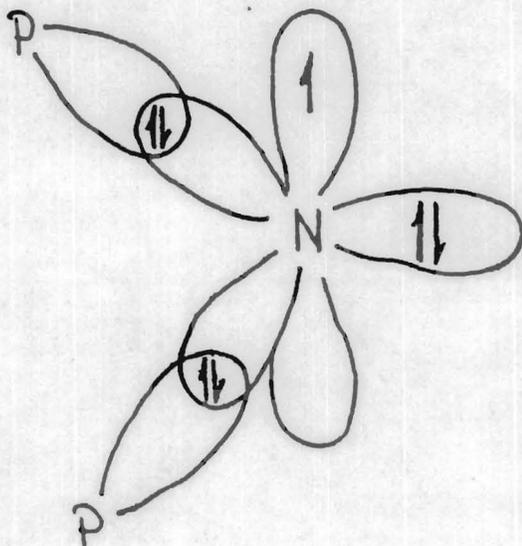


Fig 5. Orbital de hibridación del nitrógeno, mostrando la disponibilidad del orbital  $p_z$  para uniones

Si los ligandos que se encuentran en el fósforo son los suficientemente electronegativos, los orbitales 3d, 4s y 4p pueden contraerse lo suficientemente para interactuar con el orbital  $2p_z$  del nitrógeno. La simetría del orbital 4p es apropiada para formar un enlace de tipo  $p_{\pi} - p_{\pi}$ .

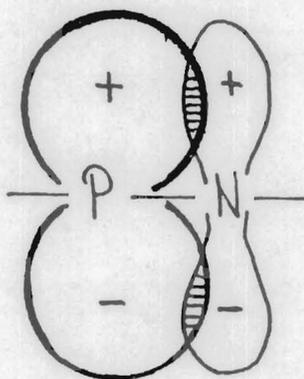


Fig. 6 Enlace  $\pi$  formado por orbitales  $4p_z$  del fósforo y  $2p_z$  del nitrógeno.

El modelo podría explicar la pequeña distancia de la unión P-N y el aumento de la fuerza de unión conforme es incrementada la electronegatividad del ligando.

Lo que no explica es: porqué el anillo no planar tiene un pequeño efecto en la estabilidad molecular<sup>26</sup>; porqué el límite de torción del P-N es bajo y porqué el efecto de deslocalización no puede ser observado en un electrón de tipo orgánico. Podría ser argumentado que el tamaño y difusión del orbital 4p podría crear un sistema insensible a la espectroscopía, a pruebas físicas, pero esta misma difusión conduciría a una sobreposición  $\pi$  muy pobre y a una influencia reducida en la fuerza de unión.

Una modificación razonable se basa en la idea de que es imposible distinguir entre la discreta contribución de unión de los orbitales 4s, 3p, 3d, 4s y 4p sobre el fósforo y que la situación actual de unión involucra una mezcla apreciable de estos estados.

EL MODELO  $d\pi - d\pi$  .

Este modelo se basa en los siguientes factores. 25,22,27

1.- Los orbitales atómicos pueden separarse en grupos de no interacción, en los cuales los orbitales  $\pi$  se tratan separadamente de los orbitales  $\sigma$  .

Asó como en el caso de los compuestos orgánicos aromáticos estudiados por el método de Hückel, los orbitales  $\sigma$  forman un armazón o estructura localizada, mientras que los orbitales  $\pi$  proveen oportunidades para la deslocalización del electrón y la estabilización molecular adicional.

2.- La estructura del enlace  $\sigma$  está hecha con orbitales sobrepuestos del fósforo y nitrógeno. Los orbitales contribuyentes del nitrógeno son dos lóbulos  $2sp^2$  y los del fósforo son dos lóbulos  $3sp^3$ .

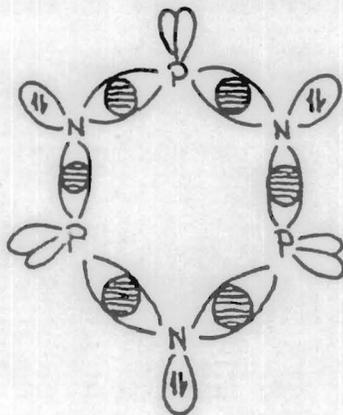


Fig. 7 Armazón de enlaces  $\sigma$  en el ciclotrifosfano.

Los dos orbitales  $sp^3$  restantes del fósforo--  
forman enlaces  $\sigma$  con los ligandos. Además, el or-  
bital restante  $sp^2$  del nitrógeno contiene un par -  
de electrónes aislados debido a que el ángulo del-  
anillo en el fósforo es casi siempre más cercano -  
a  $120^\circ$  que a  $109.5^\circ$ , se necesita una ligera distor-  
ción del tetraedro  $sp^3$ .

3.- Uniones  $\pi$  son formadas entre el fósforo y el-  
nitrógeno por la disponibilidad de un electrón de-  
valencia restante del fósforo para pasar al nivel-  
3d. La sobreposición de un orbital  $3d_{xz}$  con el or-  
bital  $p_z$  del nitrógeno, (el cual tiene un electrón)  
da lugar a una unión  $d\pi - p\pi$ .

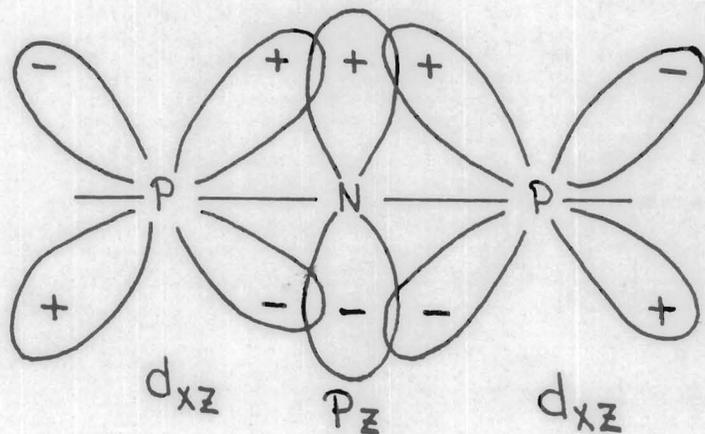


Fig. 8 Enlaces  $d\pi - p\pi$ .

4.- Un grupo adicional de uniones  $\pi$  puede formarse en el plano del anillo por donación de un par de electrónes de no unión del nitrógeno a un orbital libre  $d_{x^2-y^2}$  o  $d_{xy}$  del fósforo. Esta interpretación se conoce como sistema  $\pi'$  y es simétrico a -- la reflexión en el plano molecular. Los cambios en el sistema  $\pi'$  pueden detectarse por cambios en la disponibilidad del par electrónico de no unión del nitrógeno.

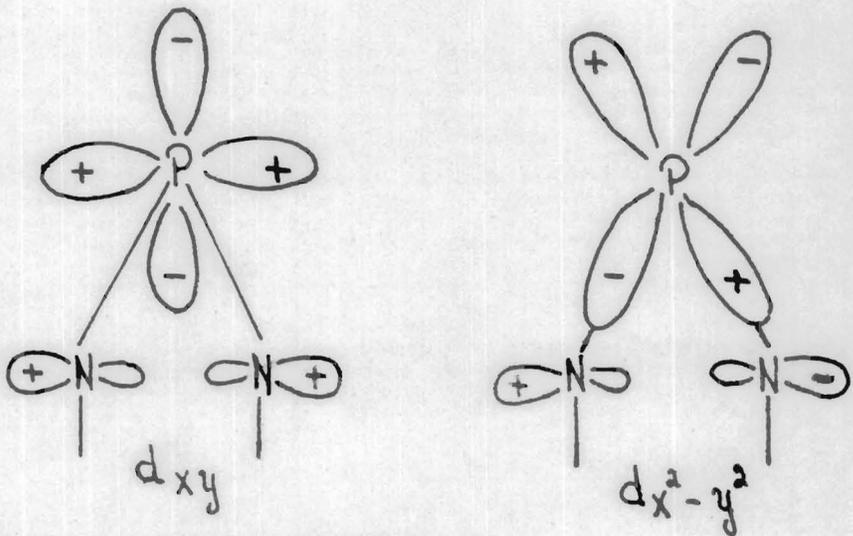


Fig. 9 Enlaces tipo  $\pi'$  .

SUMARIO DE LAS POSIBILIDADES DE UNION DE LOS ORBITALES d.

Existen cinco posibilidades relacionadas para la interpretación de los enlaces  $\pi$  en los fosfacenos en términos de orbitales d.

1.- El sistema homomórfico  $\pi$  utiliza los orbitales  $d_{yz}$ .

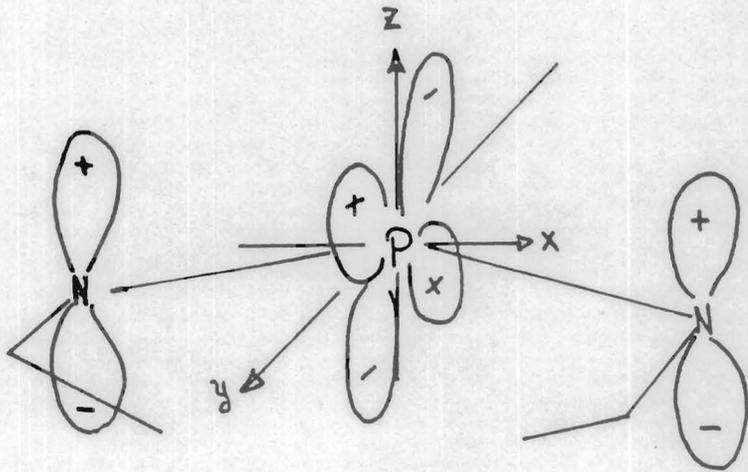


Fig. 10 Sobreposición de orbitales  $d_{yz}$  y  $p_z$  para uniones  $\pi$ .

Tal sistema se parecería a un sistema aromático -  $p\pi - p\pi$ , con una alternación evidente de la -- estabilidad de la deslocalización, conforme la serie homóloga es ascendente.<sup>25</sup>

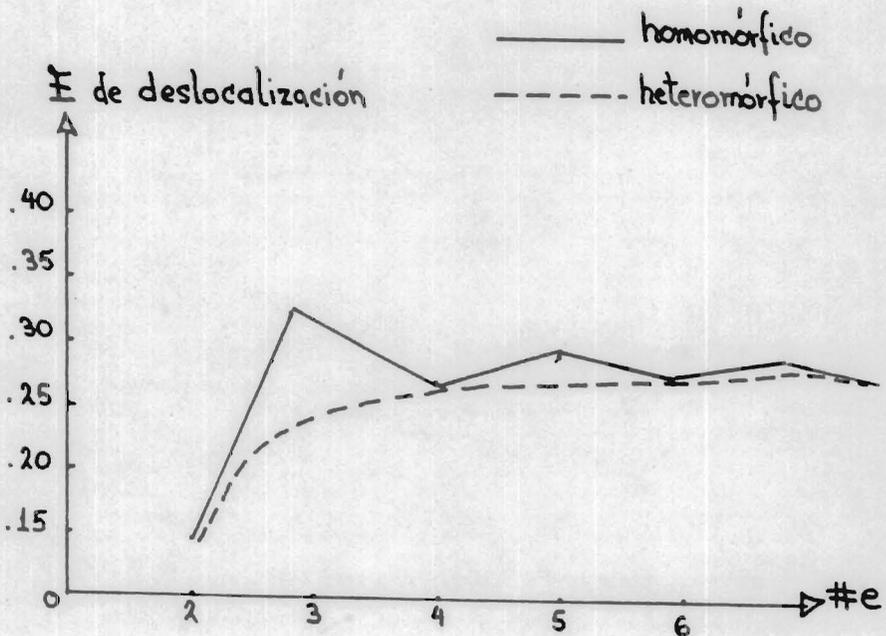


Fig. 11 Energía de deslocalización por electrón.

Se manifestaría únicamente si el orbital  $d_{yz}$  - contribuyera más al sistema  $\pi$  que el orbital  $d_{xz}$ . La evidencia para un sistema  $\pi$  homomórfico de - éste tipo puede obtenerse a partir de la medición-

de las longitudes de enlace y su fuerza para diferen-  
tes homólogos, y de estudios U, V., reducción de -  
potencial y resonancia electrón-spin.

2.- El sistema heteromórfico  $\pi$  utiliza orbitales  $d_{xz}$

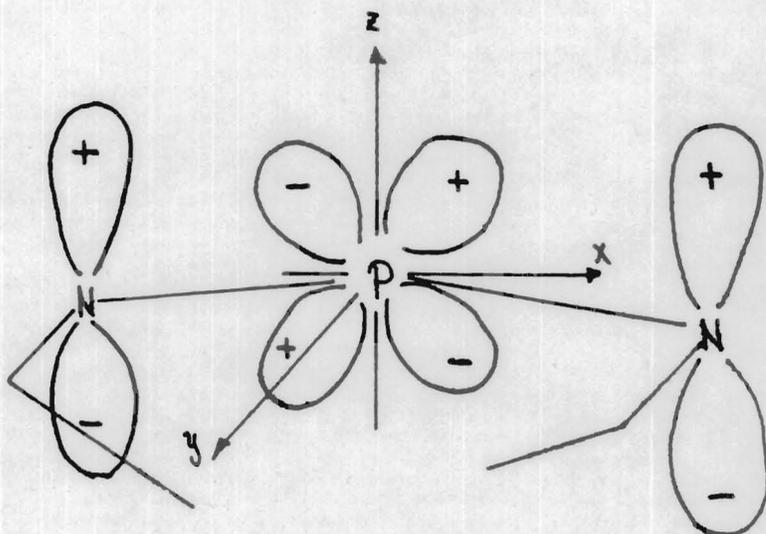


Fig. 12 Sobre-posición de orbitales  $d_{xz}$  para enla--  
ces  $\pi$  .

No se esperaría una alternación de la estabili-  
dad conforme la serie homóloga sea ascendente, pero  
se anticiparía un incremento constante de estabili-  
dad hasta llegar a un valor límite. Esta diferencia

de estabilidad sería particularmente evidente entre el trímero y el tetrámero cíclico. Para que éste fenómeno se lleve a cabo, se necesita que la electronegatividad de los ligandos contraiga el orbital  $d_{xz}$  más que el orbital  $d_{yz}$ .

Este modelo se ha analizado tomando como base las longitudes y fuerzas de unión, utilizando además métodos espectrométricos.

3.- El orbital  $\Pi$  tipo isla, resultaría de la participación igual de los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , ya que los orbitales  $\Pi$  están desligados o interrumpidos en cada átomo de fósforo, no se apreciaría un -

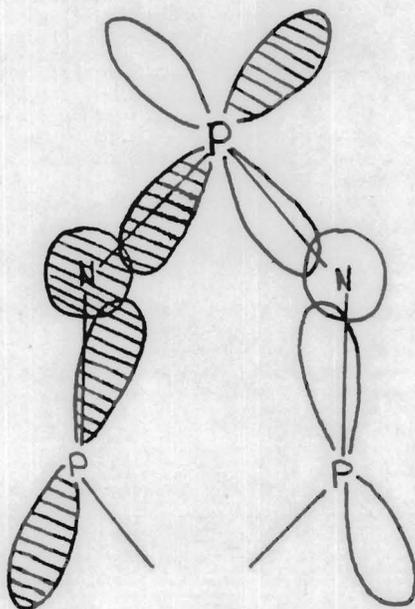


Fig. 13, Proyección de orbitales atómicos combinados, en orbitales moleculares para deslocalización-isla de tres centros.

cambio en la estabilidad de la deslocalización, --- cuando se comparen trómeros cíclicos con homólogos-cíclicos mayores, y el comportamiento no sería evidente. El sistema se parecería a un sistema alílico  $\pi$  de la química del carbón. Sin embargo, la condición óptima para la formación de orbitales moleculares tipo "isla", está dada por un ángulo de  $90^\circ$  en el fósforo, lo cual no se encuentra en los fosface-nos cíclicos. Debido a ésto, se cree que pueda ha--ber un espectro de condiciones moleculares, en el -cual, las contribuciones de tipo "isla" puedan va--riar desde el 100% de carácter heteromórfico hasta--menos de 50%, conforme los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  lle--gan a ser no equivalentes.

4.- Existe otra posibilidad de que los enlaces  $\pi$  puedan ocurrir entre los orbitales d del fósforo -- y los orbitales p de los ligandos. En este caso, el orbital  $3d_z^2$  tendría una simetría óptima para ésta-interacción, pudiendo participar también los orbita-les  $3d_{xz}$  y  $3d_{x^2-y^2}$ . La evidencia para esta interac-ción podría ser el acortamiento de la distancia de-unión entre el fósforo y el ligando, particularmen-te cuando el fósforo está unido a un átomo exocícli-co de oxígeno, nitrógeno o azufre, los cuales pue--den aportar un par electrónico de no unión.

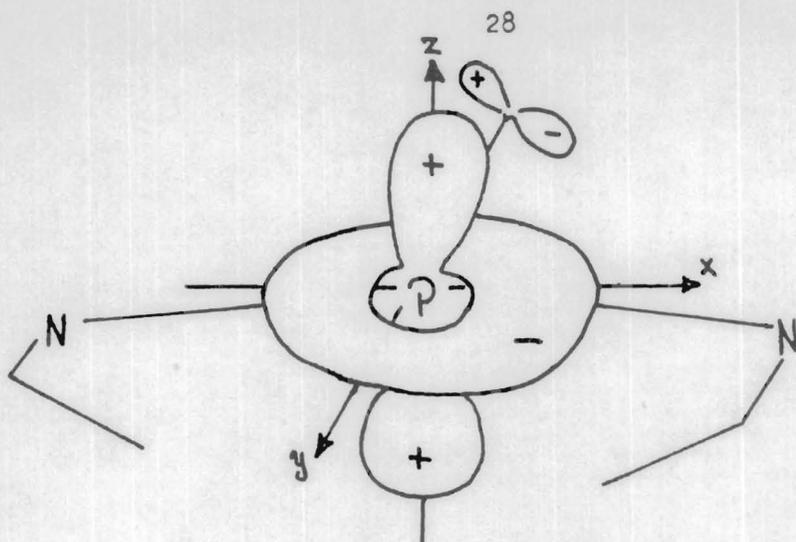


Fig. 14 Enlaces  $\pi$  de un orbital  $d_{z^2}$  con un orbital p de un ligando.

5.- El sistema  $\pi^i$  en el plano del anillo fosfacénico utiliza el par electrónico de no unión del lóbulo  $sp^2$  del nitrógeno, para donarlo a los orbitales vacíos  $d_{xy}$  o  $d_{x^2-y^2}$  del fósforo.

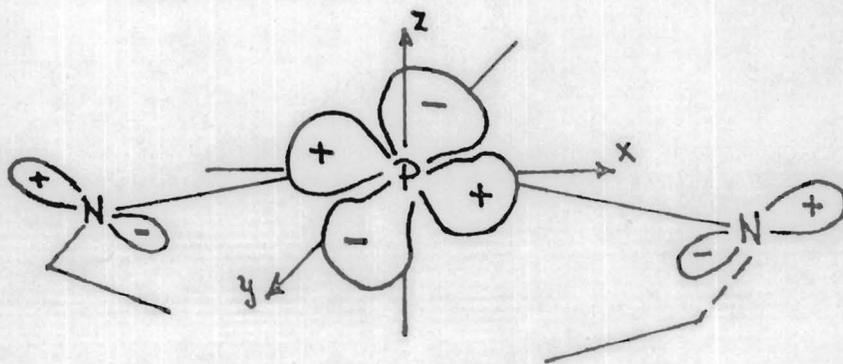


Fig 15 Enlace  $\pi^i$  de orbitales  $d_{x^2-y^2}$

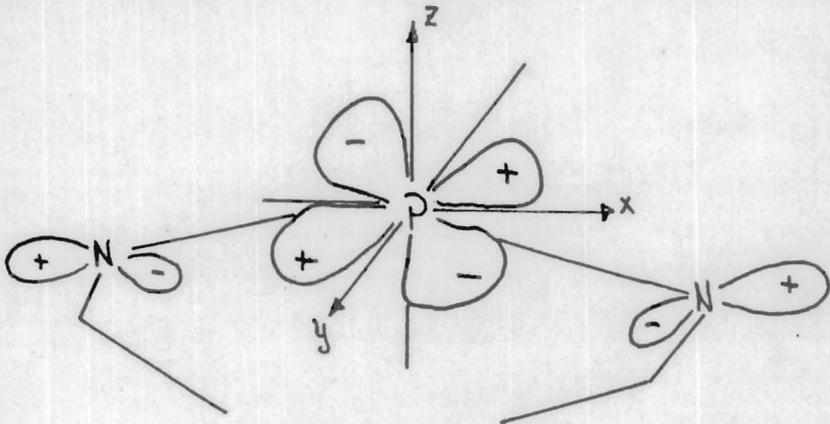


Fig. 16 Enlace  $\pi$  de orbitales  $d_{xy}$  con un híbrido  $sp^2$

## E S T R U C T U R A D E L O S F O S F A C E N O S .

## M E T O D O S D E E S T U D I O

La naturaleza de las uniones fósforo-nitrógeno ha sido sometida a numerosas investigaciones para poder distinguir entre uno u otro modelo, usando diversas técnicas físicas para estudiar las estructuras de los fosfacenos.

## D I F R A C C I O N D E R A Y O S X .

Esta técnica ha confirmado y la estructura y la fórmula hexagonal cíclica planar del hexaclorociclotrifosfaceno, además de proveer datos exactos acerca de longitud de enlace, ángulos de unión y -- conformaciones moleculares.

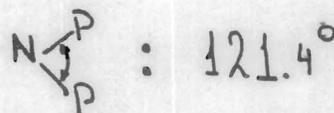
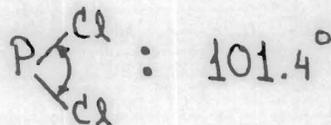
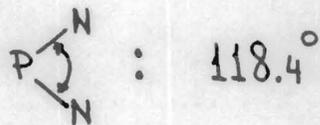
Los ciclofosfacenos presentan una distancia de enlace entre las uniones P-N que varía de 1.47 a -- 1.62 A°. <sup>29,30,31,32</sup> Esto representa un promedio -- de contracción de 0.22 A°, comparándolo con una u-- nión sencilla. Las contracciones de unión se pueden atribuir a uniones  $\pi$  o al carácter altamente ió-- nico de la unión.

Los estudios con Rayos X no se usan para definir la ubicación de la densidad de electrones entre átomos, sin embargo se ha visto que los enlaces --- más cortos se encuentran cuando hay ligandos altamente electronegativos presentes (ejemplo: flúor) y los más largos, cuando las ligandos unidos al fósforo son donadores de electrónes (ejemplo: dimetilamina). La explicación posible es que muchos ligandos-electronegativos contraen los orbitales  $d$  del fósforo y realiza la sobreposición de los orbitales del sistema  $\pi$ . Además favorece la donación de electrones por parte del nitrógeno al orbital  $d_{xy}$  o  $d_{x^2-y^2}$  del fósforo.

Los ciclotrifosfacenos simétricamente sustituidos  $(NPR_2)_n$  demuestran tener iguales longitudes de enlace entre el fósforo y el nitrógeno a lo largo del anillo. Los ángulos en el fósforo y en el nitrógeno y las longitudes de enlace del hexaclorociclotrifosfaceno, estudiadas por medio de Rayos X, son los siguientes:<sup>9,33</sup>

$$P - N : 1.58 \text{ \AA}^\circ$$

$$P - Cl : 1.97 \text{ \AA}^\circ$$



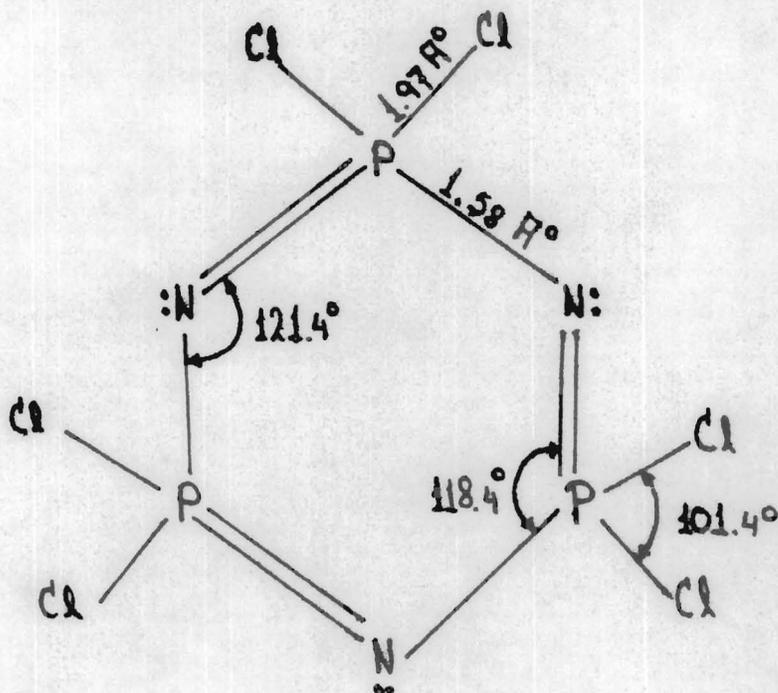


Fig. I7

Las distancias de unión entre el fósforo y el nitrógeno se encuentran entre los datos teóricos -- para los enlaces simples y dobles, por lo que es posible una resonancia entre las dos estructuras clásicas.<sup>34</sup>

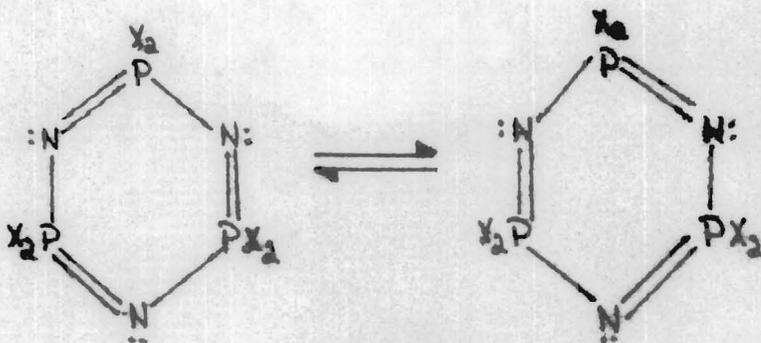


Fig. I8

## ULTRAVIOLETA Y VISIBLE.

Los fosfacenos no absorben ninguna radiación en la región del visible; en cambio los espectros ultravioleta de diferentes clorociclofosfacenos son similares y aparentemente son independientes del tamaño del anillo.

Los fosfacenos con sustituyentes alifáticos -- muestran una absorción máxima de longitudes de onda menores de 200 milimicras.

Los halogenofosfacenos muestran una absorción máxima cercana a o menor de 200 milimicras. En el caso del hexaclorociclotrifosfaceno absorbe entre 250 y 200 milimicras.<sup>35,36</sup>

## ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.

La espectroscopía vibracional-rotacional es -- de menor importancia que la cristalografía de rayos X en la investigación estructural de los ciclofosfacenos y ciclofosfazanos sólidos. Sin embargo todos los métodos estructurales de estado sólido tienen la desventaja de que los parámetros y conformaciones estructurales medidas ,

pueden reflejar la influencia de las fuerzas de unión cristalinas, como una interacción intramolecular.

Los estudios detallados de infrarrojo y raman-presentan la ventaja de suministrar importante información estructural en las diferentes fases sólidas, líquidas y vapor.

El anillo del trímero está ligeramente contraído en el estado sólido, pero es aparentemente planar en el estado gaseoso y líquido, presentando una simetría molecular  $D_{3h}$ ; en cambio, el tetrámero al pasar de la fase sólida a la líquida y luego a vapor, pasa por un cambio de simetría que va de  $S_4$  o  $C_{2h}$  a  $D_{2h}$  y finalmente pasa a  $D_{4h}$ .

Los ciclo y polifosfacenos presentan normalmente dos bandas características en la región del infrarrojo. La más fuerte se localiza en la región de 1150 a 1450  $\text{cm}^{-1}$  y corresponde a una vibración asimétrica de fósforo-nitrógeno-fósforo. La segunda banda, de menor intensidad, se localiza entre 700 y 950  $\text{cm}^{-1}$  y puede ser considerada como vibración simétrica P-N-P. Su posición varía con respecto al grado de polimerización de la unidad  $(PNX_2)_n$  o sea-

que la posición de las bandas depende del tamaño -- del anillo y de la naturaleza de los ligandos.

El hexaclorociclotrifosfaceno<sup>37,38,39</sup> presenta sus bandas características en 1218-1220  $\text{cm}^{-1}$  y en - 885  $\text{cm}^{-1}$ .

#### RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

La espectroscopía RMN se ha usado para investigar la sustitución de hexaclorociclotrifosfaceno, - por amoníaco, dimetilamina, dietilamina etc.,.

Por medio de éste método se pueden obtener dos tipos de datos estructurales:

- 1.- Para identificar isómeros posicionales Cis- --- Trans<sup>40</sup> por medio de cambios químicos y datos de apareamiento spin-spin.
- 2.- Una interpretación cuidadosa de los datos de -- RMN permiten sacar conclusiones sobre la flexibilidad estructural, los arreglos electrónicos dentro - de la molécula y la influencia de grupos exocícli - cos.

## AGENTES QUELATANTES.

## DEFINICION.

Cuando una molécula se acopla a más de una posición coordinante de un ión metálico central para formar un anillo cerrado se dice que es una molécula quelatante o ligando polidentado. Los términos - específicos usados son bi, tri, tetradentados etc., dependiendo del número de átomos donadores del ligando.<sup>41</sup>

## CONDICIONES Y CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE UN AGENTE QUELATANTE.

Los compuestos quelato derivan de compuestos orgánicos, que contienen dos clases de grupos funcionales, colocados en la molécula, de forma que el ión metálico pueda formar parte de una estructura - del anillo.<sup>42</sup>

Para que pueda formarse un compuesto quelato - se necesita que:

1.- El compuesto debe contener a la vez de un grupo ácido ( es decir, con hidrógeno reemplazable por metal) y un grupo coordinante ( un átomo con un par de electrónes sin compartir y que pueda actuar como donadores de pares de electrónes).

2.- El grupo ácido y el grupo coordinante deben estar localizados en la molécula en posición tales -- que la entrada en la molécula del ión metálico de lugar, a un anillo de 5 o de 6 eslabones, incluyendo al metal como miembro del anillo.

3.- Para que un ión metálico forme quelato con un reactivo determinado, debe tener un tamaño y número de oxidación de coordinación adecuada.

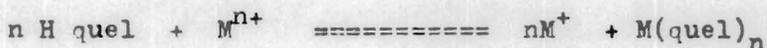
#### PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS QUELATO.

1.- Son compuestos no electrolíticos o sales complejas internas.

2.- Muchas sales complejas internas son insolubles - en agua, lo cual hace posible muchas separaciones - que son imposibles o poco satisfactorias con reactivos inorgánicos comunmente usados.

3.- Normalmente, son solubles en disolventes no polares, como benceno y tetracloruro de carbono; esto hace posible la aplicación de procedimientos de extracción para efectuar separaciones en muchos casos.

4.- Las reacciones de los agentes quelatantes son ácidos débiles, en la formación de las sales complejas insolubles se aplican los principios generales del equilibrio.



La precipitación de las sales quelato debe estar considerablemente influenciada por el PH.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL.

## MATERIAL.

Los solventes utilizados, fueron secados según los métodos convencionales.<sup>43</sup>

Durante todas las manipulaciones, se usó corriente de nitrógeno, para evitar que los reactivos tuvieran contacto con el aire.

Todo el material se secó perfectamente, antes de usarlo.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher. - Jones y no están corregidos.

Los espectros de Infra-rojo, se determinaron en un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer, modelo 337, 521, 4240.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se determinaron en un modelo Varian Aspect EM360.

Los espectros de ultravioleta-visible fueron hechos en un espectrómetro Perkin-Elmer Mod. 202, de doble haz con rejilla.

Las purificaciones por sublimación se efectuaron en una línea de alto vacío.

## SINTESIS DEL HEXACLOROCICLOTRIFOSFACENO.

Los reactivos empleados fueron:

Pentacloruro de fósforo ( $\text{PCl}_5$ ): grado analítico (Baker).

Cloruro de Amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ); grado analítico (Merck)

Tetracloroetano Sym ( $\text{EtCl}_4$ ); grado analítico (Merck)

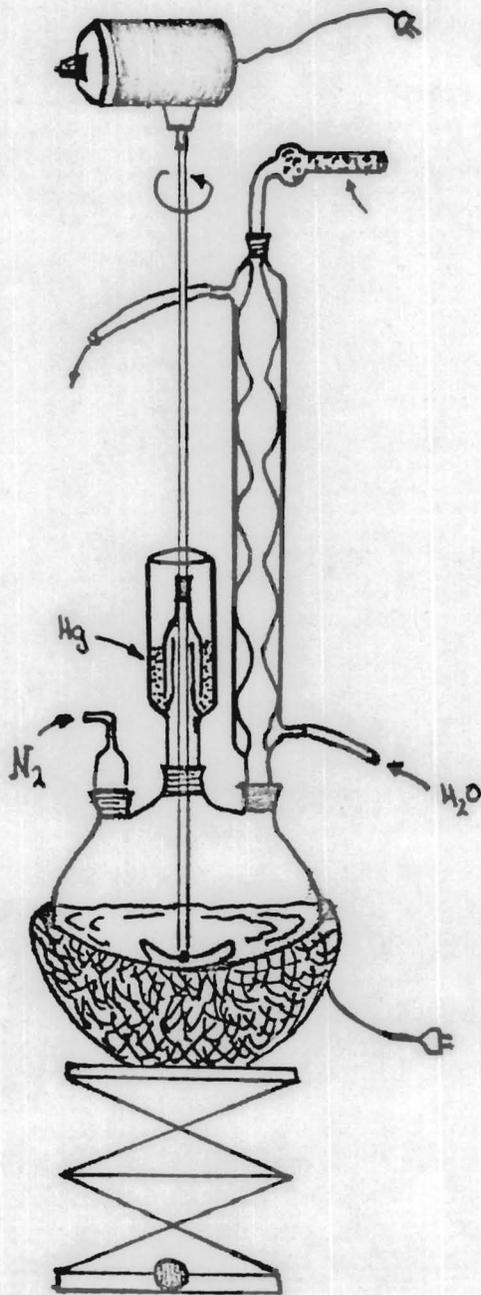
La preparación del hexaclorociclotrifosfaceno se realizó, utilizando una técnica original de Stokes<sup>7</sup>, con algunas modificaciones realizadas por --- Schenk y Römer<sup>8</sup>, y Paddock.<sup>44,45</sup>

Al matraz que contiene el tetracloroetano Sym ( 1 lt ), se le agrega el cloruro de amonio ( 1 mol ) - y el pentacloruro de fósforo ( 1 mol ); la reacción se lleva a cabo en un sistema con atmósfera de nitrógeno, agitación constante y a temperatura de reflujo.

La reacción termina cuando el desprendimiento de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) por el tubo de cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) haya cesado, (aproximadamente 20- horas).

El resultado de ésta reacción es una serie de polímeros lineales y anillos de fosfonitrilo, principalmente trímero y tetrámero.

Al término de la reacción se prosigue a purificar el producto útil usando técnicas de solubilidad, destilación al vacío, cristalización y sublimación - al alto vacío (0.005 mm de Hg), obteniéndose unos cristales blancos con punto de fusión de 110-112°C, correspondiendo al trímero, el cual tiene un punto de fusión reportado de 114°C.



ESQUEMA DEL APARATO USADO EN LA SINTESIS

## SINTESIS DEL HEXADIETILAMINOCICLOTRIFOSFACENO.

Los reactivos empleados fueron:

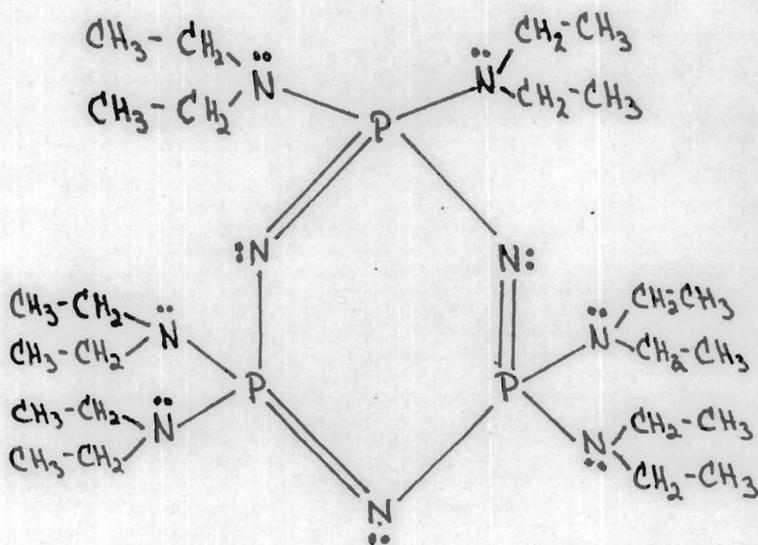
Ciclotrifosfaceno ( $(\text{NPCl}_2)_3$ ); resublimado

Dietilamina ( $\text{NH}_2\text{Et}_2$ ); grado analítico (Merck)

Se colocan en una ampollita adecuada para la--  
reacción, 3g. de ciclotrifosfaceno, 15 ml de dietilamina y 20 ml de benceno. El sistema sellado previamente, se coloca en un baño de aceite y se calienta a  $150-160^\circ\text{C}$  durante 40 horas.<sup>46,47,48</sup> Al cabo de -  
este tiempo se saca la ampollita, se enfría y se --  
filtra el clorhidrato de dietilamina. Se concentra la solución posteriormente en un rotavapor, hasta -  
obtener un aceite de color café; luego se agrega --  
metanol y se vuelve a concentrar, hasta que se precipitán unos cristales blancos. Se filtra el producto y una vez seco se sublima en la línea de alto --  
vacío (0.001 mm Hg), calentando con un baño de aceite a  $115-125^\circ\text{C}$ .

Después de recrystalizar y resublimar obtene--  
mos unos cristales con punto de fusión de  $200-204^\circ\text{C}$ ,  
correspondiendo al hexadietilaminociclotrifosfaceno,  
el cual tiene reportado un punto de fusión de  $205^\circ\text{C}$ .

Como subproductos se obtienen, un aceite formado por mono- y tetradietilaminociclotrifosfaceno y una mezcla de cristales compuesto por di- y tri-dietilaminociclotrifosfaceno.



HEXADIETILAMINOCICLOTRIPOSFACEVO

## SINTESIS DEL AGENTE QUELATANTE.

LOS REACTIVOS EMPLEADOS FUERON :

Hexadietilaminociclotrifosfaceno; resublimado.

Agua Oxigenada al 30% ( $H_2O_2$ ); grado analítico(Baker).

Hexano ( $C_6H_{14}$ ); grado analítico(Baker).

Se colocan 10 g del Hexadietilaminociclotrifosfaceno en un matraz de bola de 1 litro y se agregan 200 ml de Hexano. Después de disolver el reactivo, se adicionan 250 ml de Agua Oxigenada ( 2 : 1 ). La reacción se lleva a cabo después de 72 hrs. con agitación magnética y a temperatura ambiente.

Una vez terminada la reacción se separa la fase acuosa de la orgánica y se concentra casi a sequedad. El producto obtenido se recristaliza de etanol - agua, se filtra y se seca perfectamente.

Los cristales obtenidos son de color blanco - cremoso y su punto de fusión es :

p.f. : desc.  $190^{\circ}C$ .

## SINTESIS DEL COMPLEJO.

SE UTILIZARON LOS SIGUIENTES REACTIVOS :

Agente Quelatante; recristalizado.

Cloruro de Calcio ( $\text{CaCl}_2$ ); reactivo analítico (Merck)

Cloruro de Cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); reactivo analítico (Baker).

Se disuelven 25 mg del agente quelatante y 4.7 mg de Cloruro de Calcio en 20 ml de agua destilada. Se deja reposar una hora y se concentra. El precipitado se filtra, se recristaliza y se seca perfectamente.

El producto obtenido son cristales de color blanco - crema, con punto de fusión

p.f. :  $> 300^\circ \text{C}$

Para acomplejar con Cobalto se sigue la misma técnica, usando 10 mg del último y 25 mg del agente quelatante.

Los cristales obtenidos son de color azul - morado y su punto de fusión es :

p. f. :  $> 300^\circ \text{C}$

## RESULTADOS

En el desarrollo del presente trabajo se obtuvieron diferentes compuestos que se caracterizaron por medio de los análisis siguientes :

### I. ) Ciclotrifosfaceno.

Se obtuvieron cristales blancos de olor característico , solubles en benceno y éter de petróleo , cuyo punto de fusión fue de 110-112°C. El contacto prolongado con el aire descompone fácilmente esta sustancia.

Los espectros de Infrarojo presentaron las siguientes bandas : en 1215  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda característica del tímoro (vibración de estiramiento del anillo). Además aparecen las bandas de 525 y 615  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiendo respectivamente a vibraciones del anillo y vibraciones simétricas del  $\text{PCl}_2$ .

Dada la congruencia de estas bandas con las reportadas , quedó plenamente identificado.

### 2. ) Hexadietilaminociclotrifosfaceno.

El compuesto esta formado por cristales blancos, solubles en benceno y hexano, presentaron una gran estabilidad. Su p.f. fue de 202-204°C. En la región del Infrarojo presentó varias bandas. La del fosfaceno aparece en 1180  $\text{cm}^{-1}$ , (ligeramente desplazada a la derecha). La amina terciaria absorbe en 1220-1020  $\text{cm}^{-1}$  y alrededor de 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Además presenta bandas características correspondientes a los grupos metilo y metileno en 1450 y 2850-2980  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear también presentó la señal de grupos metilo y metileno.

El peso molecular del compuesto se determinó por crioscopia, aplicando la siguiente fórmula :

$$M = \frac{W \cdot K_c}{\Delta T}$$

donde :  $M$  = Peso Molecular

$W$  = Peso del Solute en 1000 g de solvente

$K_c$  = Constante Crioscópica

$\Delta T$  = Diferencia de temperatura de congelación

El resultado fue de 550.4 , acercándose al valor teórico de 567 para el compuesto hexasustituido.

Basándonos en los espectros de IR, la señal simétrica de la RMN, el PM y el p.f., deducimos que la substancia corresponde al hexadietilaminociclotrifosfaceno.

### 3. ) Agente Quelatante.

Este compuesto de color blanco-crema, soluble en agua y disulfuro de carbono, tiene un punto de descomposición de 190°C.

El espectro de Infrarojo mostró bandas de carboxilo en 1650 y 2800-3600  $\text{cm}^{-1}$ ; además se observaron las bandas de la amina terciaria entre 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ , desapareciendo la señal para el metilo , lo que indica la oxidación de uno ó varios grupos terminales. La banda del fosfaceno volvió a desplazarse a la derecha, encontrándose en 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

Los resultados del espectro de emisión de la sal de sodio

dió como resultado un grado de oxidación de dos grupos carboxilo.

4. ) Agente Quelatante Acomplejado.

Se obtuvieron dos complejos, uno de Ca y otro de Co. Ambos compuestos son insolubles en los solventes convencionales, y su p.f. es mayor de 300°C.

El espectro de Infrarojo presenta las mismas bandas que el compuesto anterior, solo que la banda del fosfaceno sufre otro corrimiento hacia la derecha entre 1100-1080  $\text{cm}^{-1}$ .

En la región del Ultra Violeta solo aparece, en ambos complejos, la banda desplazada del anillo fosfacénico en 190 nm.

Los análisis cuantitativos de los complejos dieron los siguientes resultados :

Porcentaje de Calcio.

teórico : 6.02%

práctico : 5.39%

Porcentaje de Cobalto.

teórico : 3.07%

práctico : 3.39%

## DISCUSION.

La reacción de aminación que consiste en la sustitución completa de los cloros por dietilamina, presentó cierta dificultad debido a que para lograr una sustitución total, es necesario recurrir a condiciones drásticas como presión y temperatura de reacción elevadas, obteniéndose una mezcla de aceites y cristales. Por sublimación al alto vacío se logró separar tres sólidos con sustituciones de 2, 3 y 6 grupos amino. La sustitución presenta mayor dificultad conforme aumenta el efecto estérico, ó sea que una amina primaria presenta mayor facilidad de sustituir al cloro que una amina secundaria. Este mismo efecto aumenta con la ramificación de la amina reaccionante y conforme aumenta el grado de sustitución.

Los datos de Infrarojo, de Resonancia Magnética Nuclear y el Peso Molecular, permitieron la identificación del compuesto hexasustituido. En la región del Infrarojo se aprecia, además de las bandas características del compuesto aminado, un corrimiento de la banda del anillo fosfacénico de 1215 a 1180  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual confirma la sustitución.

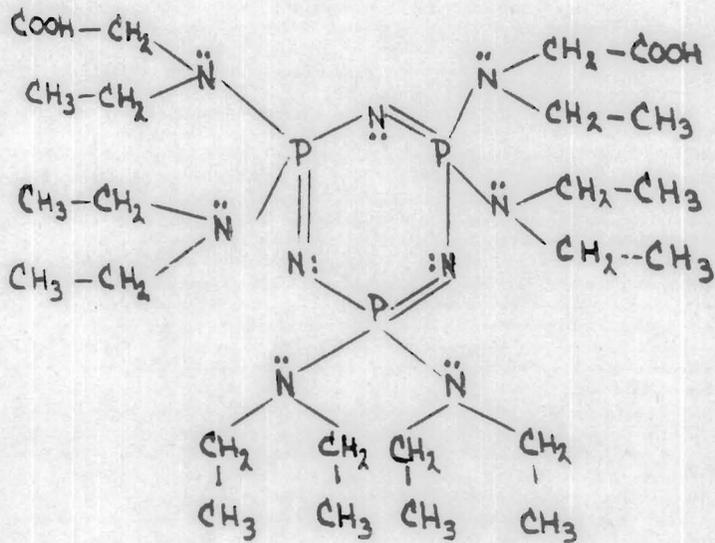
La reacción para obtener el agente quelatante consistió en la oxidación de uno ó más grupos metilo del compuesto hexadietilaminociclotrifosfaceno. En este caso fue necesaria una prolongada interacción del compuesto hexaaminado con agua oxigenada para lograr una oxidación parcial de la molécula. Dado el carácter poco polar del hexadietilaminociclotrifosfaceno fue necesario disolverlo en hexano, con

lo cual se tienen dos fases , una orgánica y otra acuosa. Por esta razón es indispensable una agitación fuerte y constante, dando lugar a que se forme una emulsión que permita un mayor contacto con el agente oxidante.

En principio se trató de lograr una oxidación completa, usando un medio fuertemente oxidante. Sin embargo nos encontramos con el riesgo de romper el anillo base, debido a que al utilizar oxidantes fuertes se introducen sustancias, que posteriormente dificultan la separación del agente quelatante. Tal fue el caso cuando se efectuó la reacción con permanganato de potasio y ácido sulfúrico. Además por medio de espectros de Infrarojo se aprecia claramente que la sustitución del grupo metilo se lleva a cabo en menor grado. En cambio, usando agua oxigenada y un mayor tiempo de reacción, aparecen más definidas las bandas del carboxilo, desapareciendo las bandas del metilo y notamos un nuevo desplazamiento de la banda del fosfaceno de 1180 hasta 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

La oxidación se comprobó primero cualitativamente, aplicando técnicas espectroscópicas de Infrarojo. Para determinar el número de carboxilos fue necesario realizar un análisis cuantitativo. Basándonos en la capacidad quelatante del compuesto sintetizado, se efectuó la reacción de complejación con calcio y cobalto. Esto se debe a la interacción de los cationes con los carboxilos del agente quelatante, formando complejos hexacoordinados. A estos complejos se les determinó el % de calcio y de cobalto, lo cual permitió conocer el número de radicales carboxilo y por lo tanto dedu-

cir que la estructura más probable para el agente quelatante es la siguiente :



La acomplejación del agente quelatante, con la estructura arriba indicada, se facilita dada la presencia del nitrógeno donador de la dietilamina oxidada. Este par de electrones, junto con los electrones disponibles del carboxilo facilitan la interacción del agente quelatante con el calcio y el cobalto, formándose enlaces de oxígeno, capaces de atrapar los cationes libres.

## CONCLUSION.

El objetivo de la tesis fue la síntesis de un agente quelatante polidentado, partiendo de una base estructural cíclica inorgánica.

Se escogió el hexaclorociclotrifosfaceno como base, por su estructura particularmente interesante.

La sustitución de los cloros por dietilamina se realizó con éxito, obteniéndose el compuesto hexasustituido y algunos productos de menor grado de sustitución.

A partir de esta molécula aminada se sintetizó otra molécula mayor oxidada, con pares electrónicos no compartidos provenientes de los grupos amino y carboxilo, dando lugar a una molécula tipo araña, con sus extremidades orientadas hacia el centro del anillo.

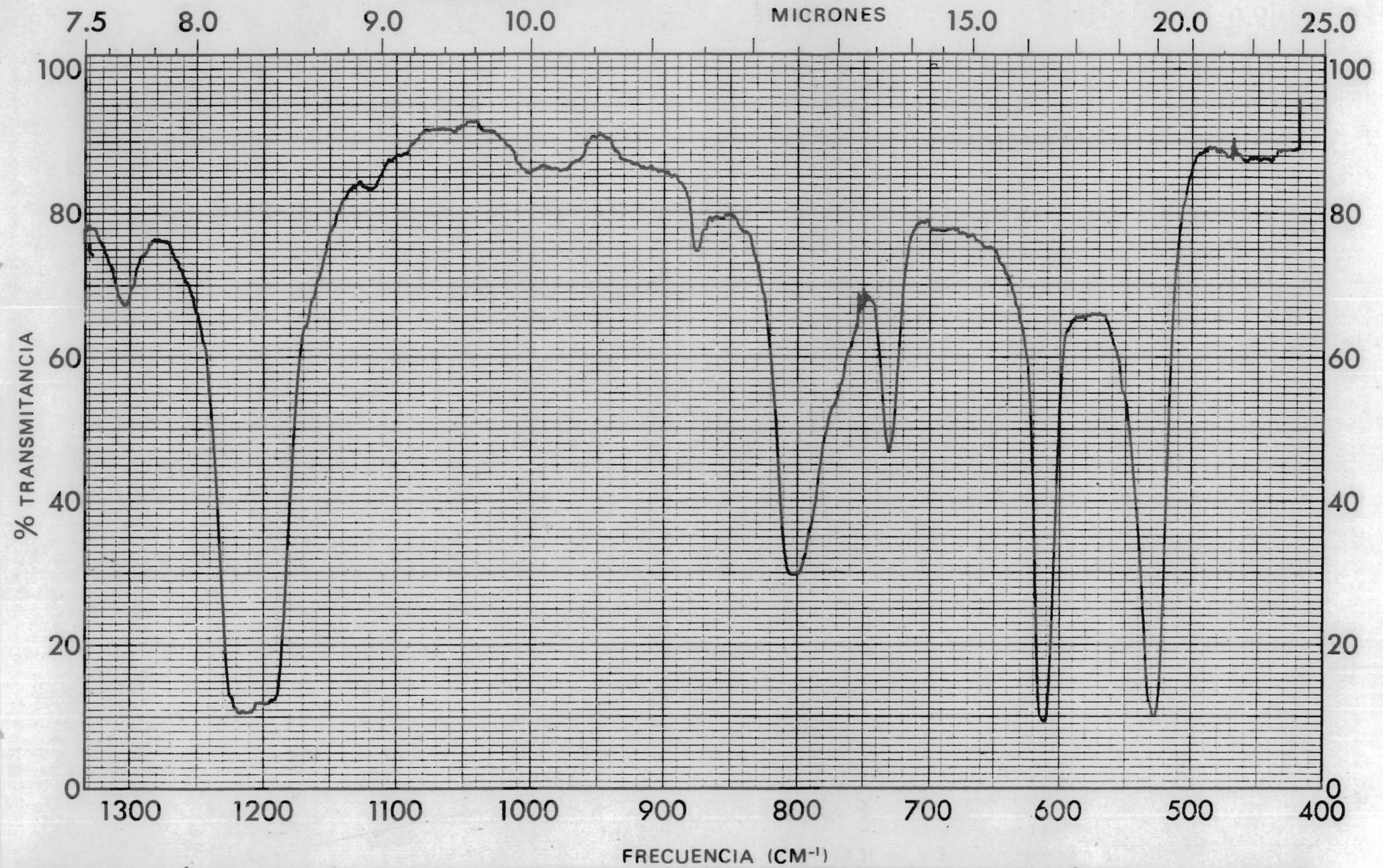
En base a los análisis se dedujo una estructura para este agente quelatante, tomando en cuenta la capacidad ligante con respecto al calcio y el cobalto, las bandas características del carboxilo y el desplazamiento que sufre la banda del anillo fosfacénico.

La actividad quelatante quedó confirmada al formarse los complejos de calcio y cobalto, lo cual permite vislumbrar una posible aplicación del compuesto en el tratamiento de aguas, eliminando los iones de calcio y de magnesio, así como también la formación de compuestos quelatos con los metales de transición.

"ANEXO ESPECTROS"

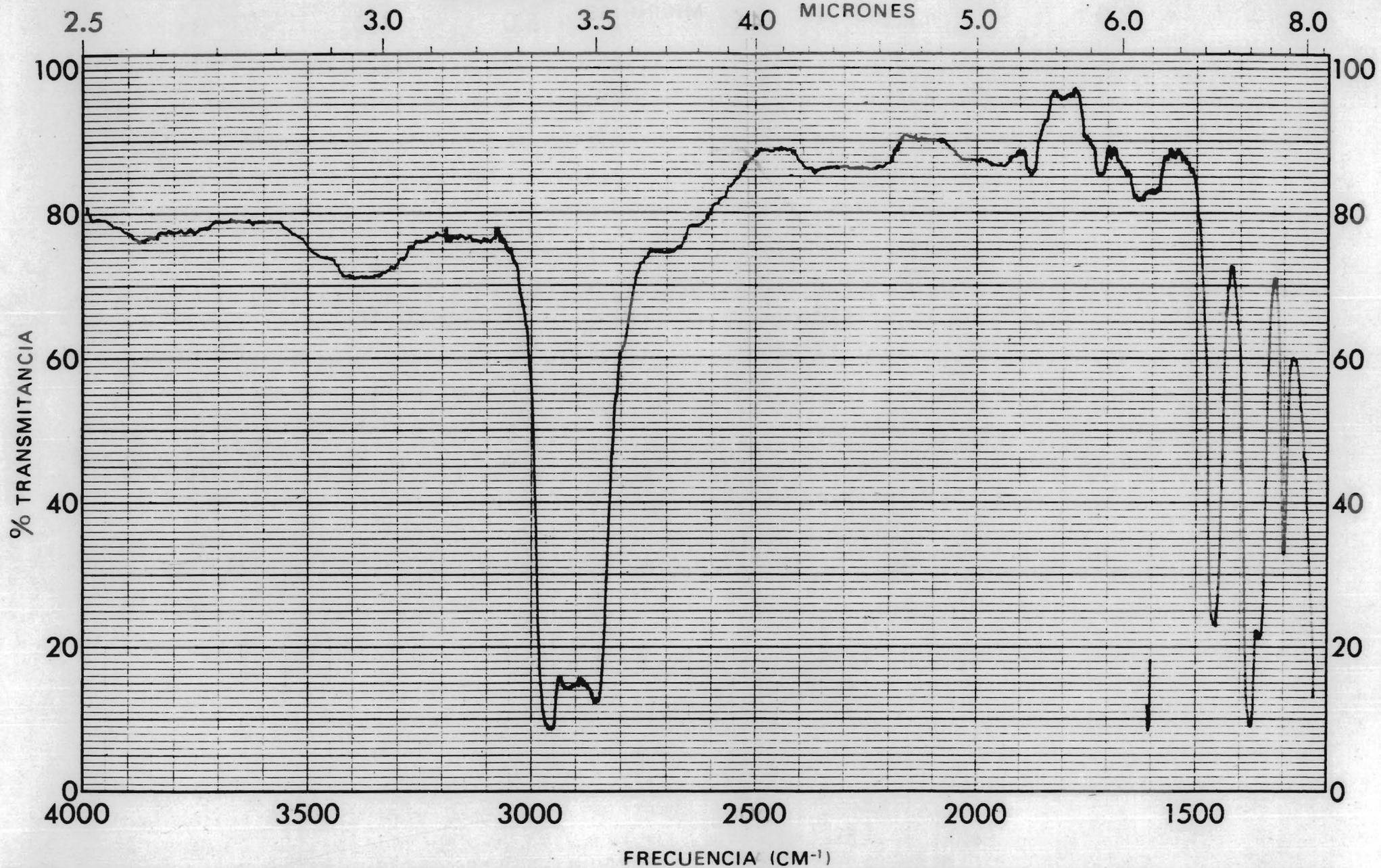


ESPECTRO No. 1-B



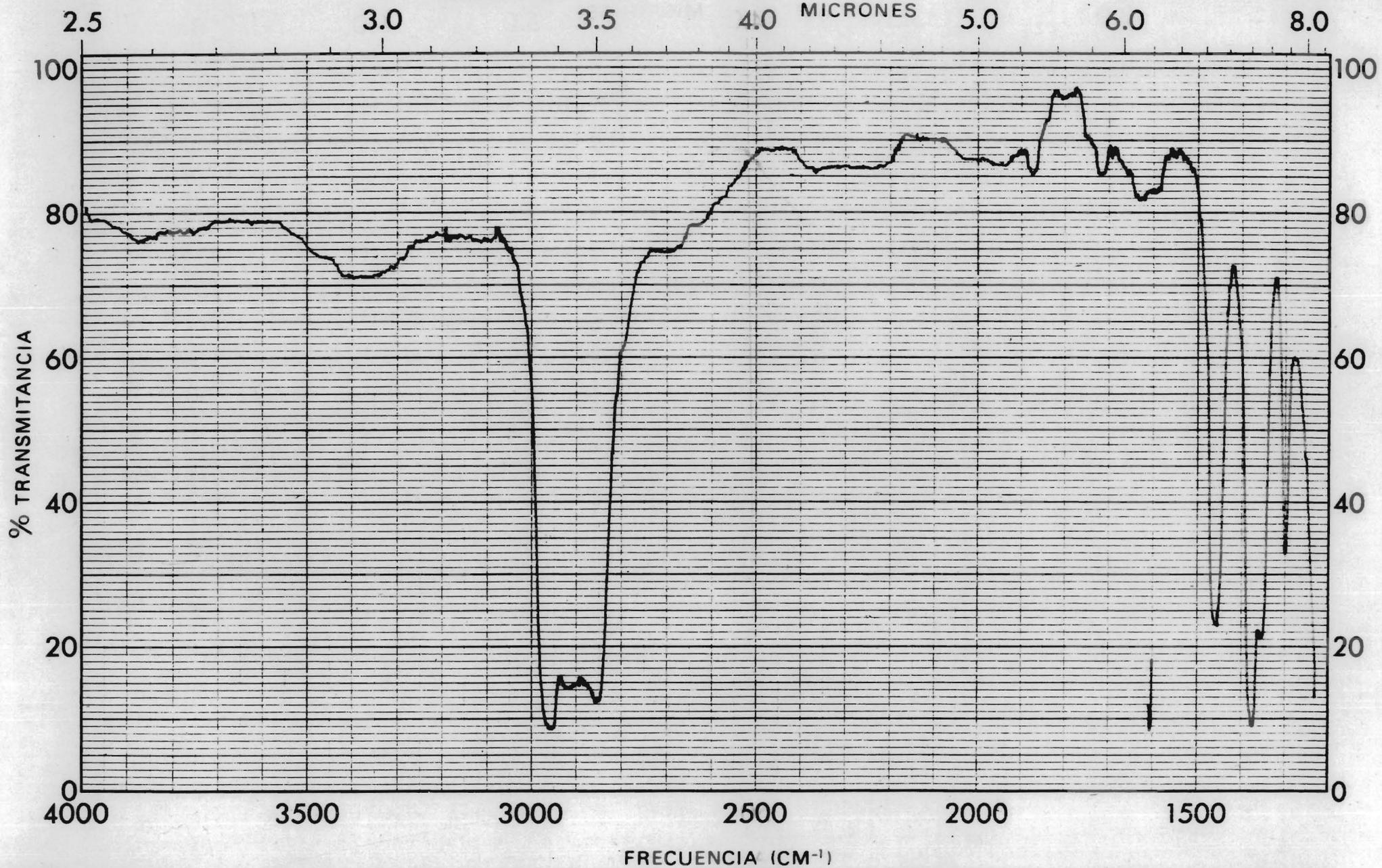
MUESTRA <u>fosfano</u>	CURVA N° <u>70098</u>	VEL. DE BARRIDO <u>R</u>	OPERADOR <u>CONSULL</u>
ORIGEN <u>Alberto Alarcon</u>	CONC. <u>—</u>	RENDIJA <u>N</u>	FECHA <u>12-10-76</u>
SOLVENTE <u>cel4</u>	ESPEJOR DE CELDA <u>—</u>	COMENTARIOS <u>—</u>	
	REFERENCIA <u>cel4</u>		

ESPECTRO No.

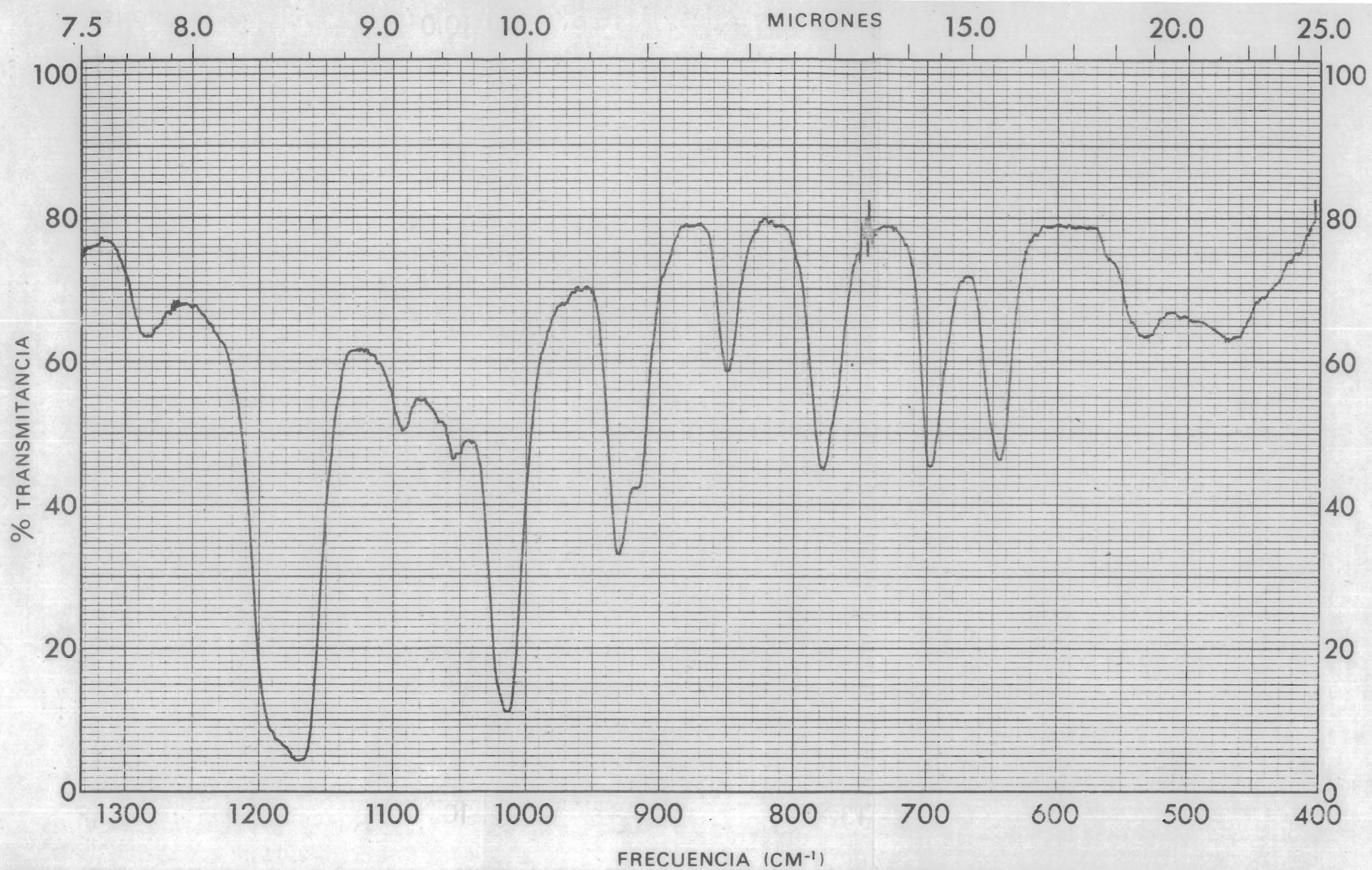


MUESTRA <u>Compuesto desconocido</u>	CURVA Nº <u>20942</u>	VEL. DE BARRIDO <u>lento</u>	OPERADOR <u>ML</u>
<u>Hexadecilamino ciclotri fosfórico</u>	CONC. <u>—</u>	RENDIJA <u>11</u>	FECHA <u>3-VIII-76</u>
ORIGEN <u>Alberto Alvarez</u>	ESPESOR DE CELDA <u>—</u>	COMENTARIOS <u>padilla</u>	
SOLVENTE <u>—</u>	REFERENCIA <u>Alas</u>		

ESPECTRO No.

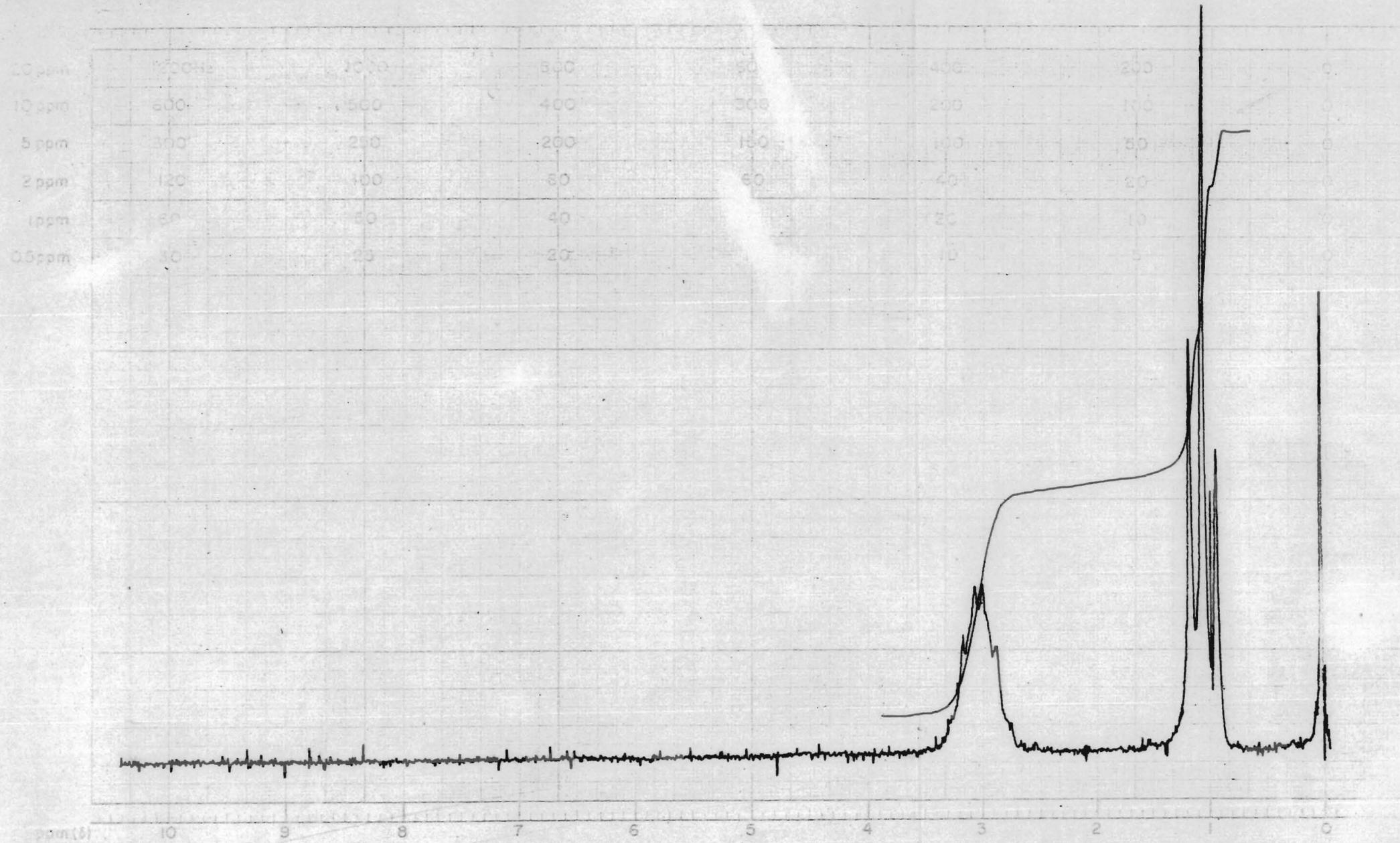


MUESTRA <u>Compuesto desconocido</u>	CURVA Nº <u>20942</u>	VEL. DE BARRIDO <u>lento</u>	OPERADOR <u>sd</u>
<u>Hexadecilaminciclotrifosfeno</u>	CONC. <u>—</u>	RENDIJA <u>10</u>	FECHA <u>3-11-76</u>
ORIGEN <u>Alfredo Alvarez</u>	ESPESOR DE CELDA <u>—</u>	COMENTARIOS <u>padilla</u>	
SOLVENTE <u>—</u>	REFERENCIA <u>Alas</u>		



MUESTRA <u>Cloruro de Potasio</u>	CURVA N° <u>20942</u>	VEL. DE BARRIDO <u>rapid</u>	OPERADOR <u>lit</u>
<u>Hexadecilamina diclorofosforato</u>	CONC. <u>—</u>	RENDIJA <u>10</u>	FECHA <u>3-VIII-70</u>
ORIGEN <u>Alfredo Alvarez</u>	ESPEJOR DE CELDA <u>—</u>	COMENTARIOS <u>partida</u>	
SOLVENTE <u>—</u>	REFERENCIA <u>Am</u>		

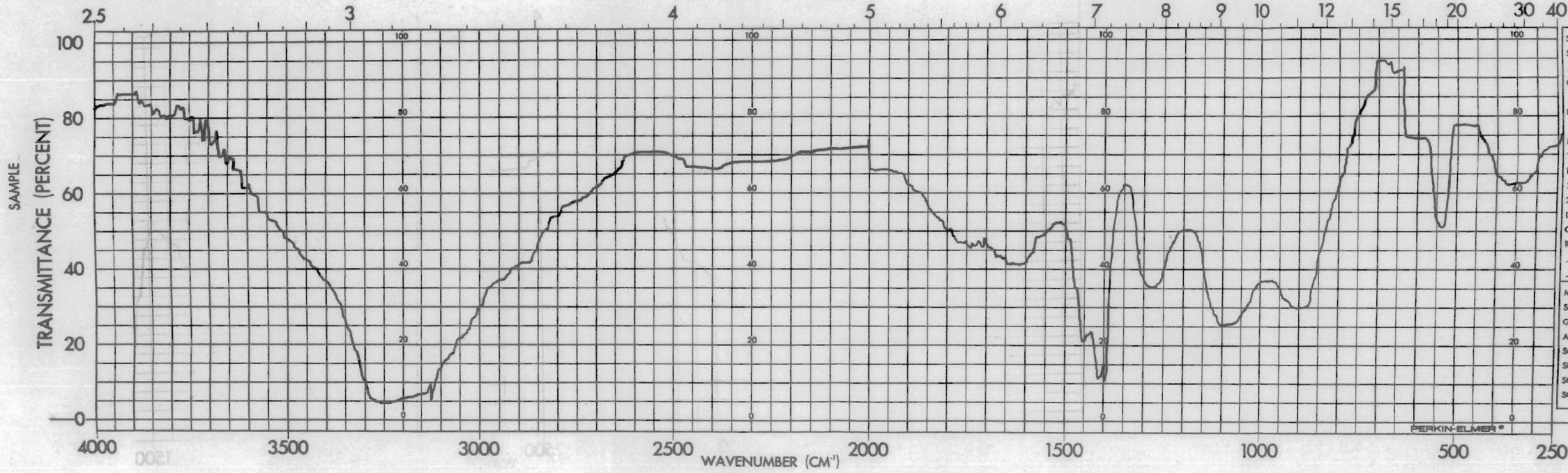
ESPECTRO No. 3



AMPLITUD. <u>300</u>	TIEMPO DE BARRIDO <u>5</u> min	MUESTRA: <u>2</u>	OBSERVACIONES:	OPERADOR <u>T. G.</u>
FILTRO <u>0.05</u> seg.	CAMPO BARRIDO <u>10</u> ppm/Hz	Hexa dietilamin ciclotrifosfeno	<u>negativ + D<sub>2</sub>O</u>	FECHA <u>7-11-70</u>
RF <u>0.05</u> Hz	FUERA DE CAMPO <u>—</u> ppm/Hz	DISOLVENTE <u>CCl<sub>4</sub></u>		ESPECTRO No. <u>2340</u>
				PROCEDENCIA <u>Mex. Clínica 11</u>

ESPECTRO No. 4

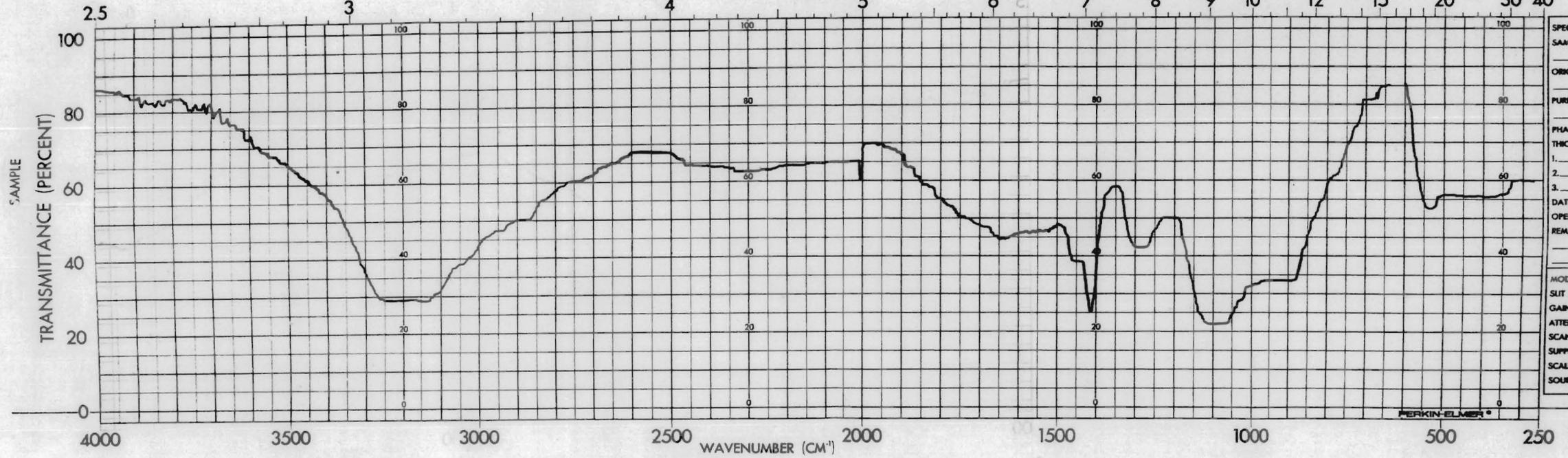
WAVELENGTH (MICRONS)



SPECTRUM NO. 796  
SAMPLE Urea from Urea  
1. Sample  
ORIGIN Urea  
Egypte Suda  
PURITY \_\_\_\_\_  
PHASE KBr  
THICKNESS \_\_\_\_\_  
1. \_\_\_\_\_  
2. \_\_\_\_\_  
3. \_\_\_\_\_  
DATE 5-1-58  
OPERATOR G. G. G.  
REMARKS Y. G. G.  
MODEL 521 LINEAR  
SLIT PROGRAM 10  
GAIN 2.5  
ATTENUATOR 10  
SCAN TIME 16  
SUPPRESSION 2  
SCALE EXPANSION 10-5-2  
SOURCE Y

ESPECTRO No. 5

WAVELENGTH (MICRONS)



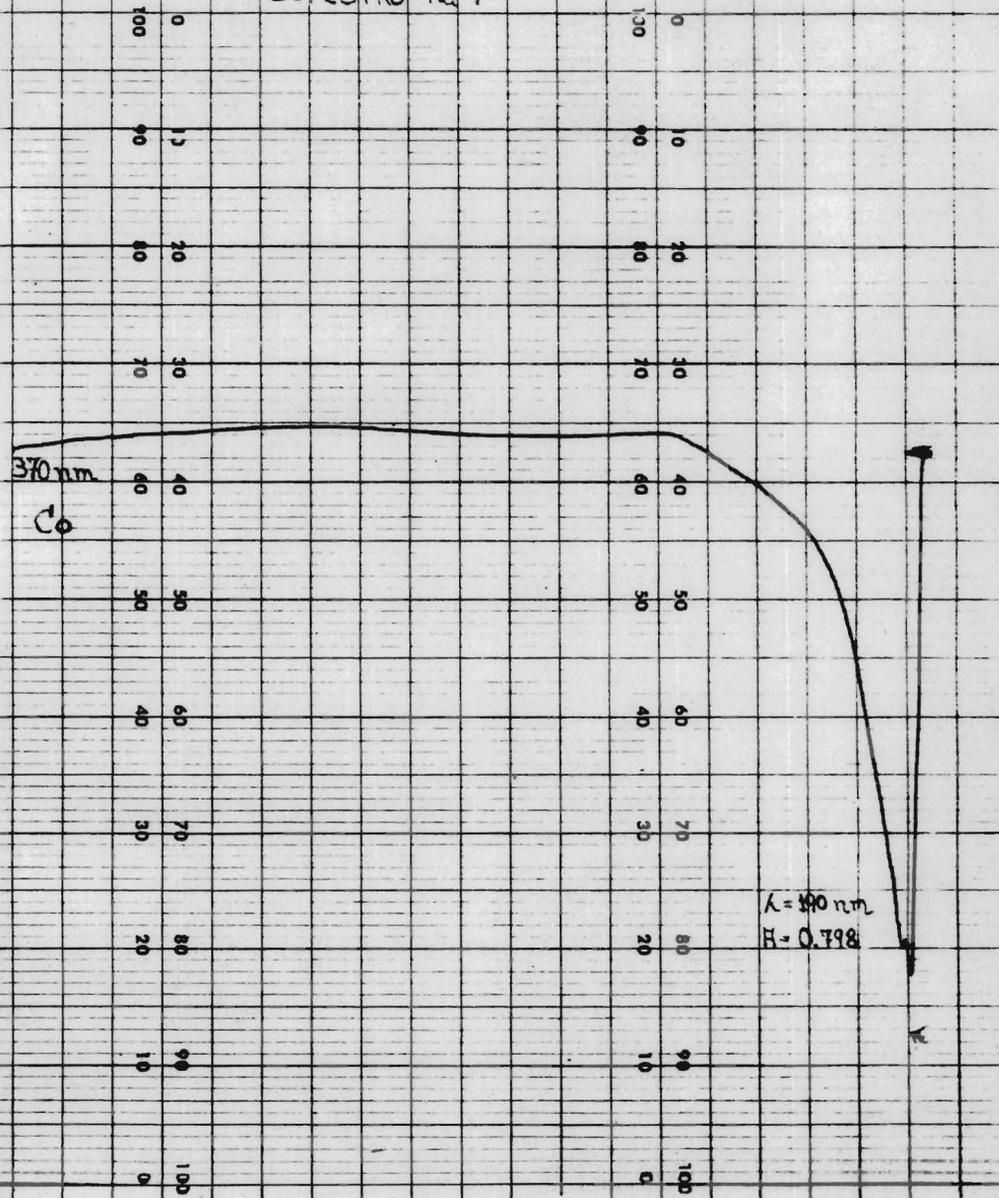
SPECTRUM NO. 794  
SAMPLE *Sample*  
ORIGIN *Lab. Dept.*  
PURITY \_\_\_\_\_  
PHASE *liq.*  
THICKNESS \_\_\_\_\_  
1. \_\_\_\_\_  
2. \_\_\_\_\_  
3. \_\_\_\_\_  
DATE *7-11-56*  
OPERATOR *...*  
REMARKS *...*

MODEL 521 LINEAR  
SLIT PROGRAM *12*  
GAIN *3.5*  
ATTENUATOR *10*  
SCAN TIME *12-14*  
SUPPRESSION *2*  
SCALE EXPANSION *1x*  
SOURCE *D*

PERKIN-ELMER

NO. 221-1608

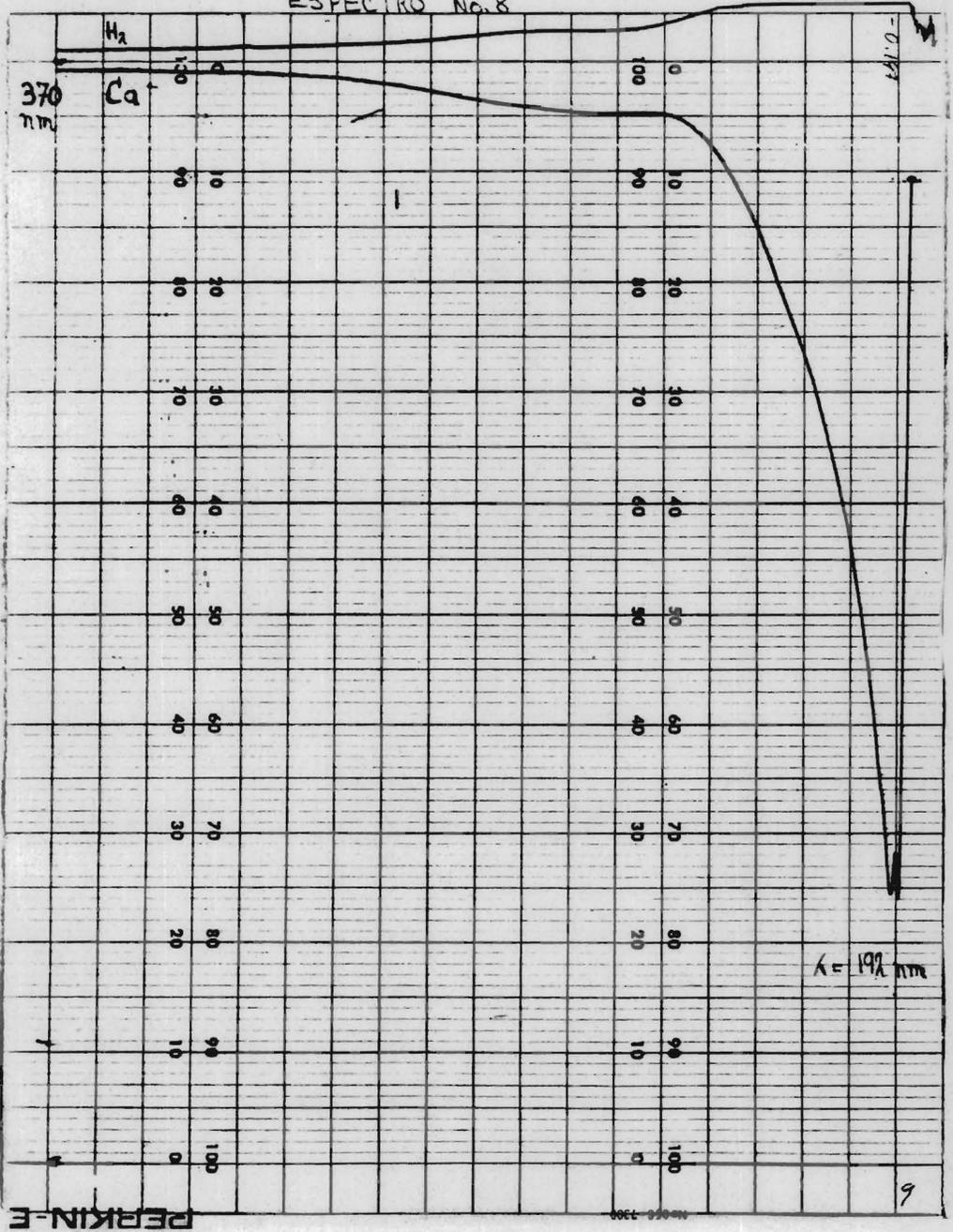
ESPECTRO No 7



PERKIN-ELMER

28

ESPECTRO No. 8



370  
nm

$H_2$

$Ca$

0.192

$\lambda = 192 \text{ nm}$

PERKIN-E

Modelo 1300

9

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

- 1.- Liebig J., Ann. Chem. 11, 139 (1834).
- 2.- Gerhardt C., Ann. Chem. Phys., 11, 131 (1834).
- 3.- Laurent A., C.R. Acad. Sci., 31, 356 (1850),
- 4.- Gladstone J.H. and Homes J.D., J. Chem. Soc., -  
London 17, 225 (1864).
- 5.- Gladstone J. H. and Holmes J. D., Bull. Soc ---  
Chem. Fr., (2), 3, 113 (1865).
- 6.- Stokes H.N., Am. Chem. J., 18, 780 (1896).
- 7.- Stokes H.N., Am. Chem.J., 19, 782 (1897).
- 8.- Schenk R. and Römer G., Chem. Ber. 57 B, 1343 -  
(1924).
- 9.- Wilson A. and Carroll D. F., Chem. Ind. (London)  
p.155 (1958).
- 10.- Anon, Chem. Eng. News, 39, 63 (1961).
- 11.- Pantel.S., and Becke-Goehring M., " Sechs und -  
Achtgliedrige Ringsystem in der Phosphor-Stick-  
stoff-Chemie", Springer Verlag, Berlin (1969).
- 12.- Allcock H.R., "Phosphorus-Nitrogen Compounds".  
Academic Press (1972).
- 13.- Redfarn C.A., U.S. Patent 2,866,773 (1958); -  
C. A., 53, 9726 (1959).
- 14.- Lipkin D., U.S. Patent 2,192,921 (1940); C.A.  
34,4836 (1940).

- 15.- Hamalainen C, U. S. Patent, 2,681,295 (1954);  
C. A. 48, 12419 (1954).
- 16.- Hamalainen C., and Guthrie J. D., Textile Resea  
rch J. 26, 141, (1956).
- 17.- Audrieth L.F., Skinman R and Toy A.D.F. Chem,-  
Revs., 32. 109 (1943).
- 18.- Birkbeck College, unpublished results.
- 19.- Haddow A., Personal communication.
- 20.- Costain C. C., J. Chem. Phys., 29, 864 (1958).
- 21.- Brockway L.O. and Jenkins H.O., J. Amer. Che.-  
Soc., 58, 2036 (1936).
- 22.- Craig D.P., Heffernan M.L., Mason R. and Pad-  
dock, J. Chem. Soc. London p.1376(1961).
- 23.- Emsley J. and Paddock N.L., J. Chem. Soc. A p-  
2590 (1968).
- 24.- Hudson R. F., "Structure and Mechanism in Or--  
gano-Phosphorus Chemistry", Chap.3, Academic -  
Press, N. J. 1965.
- 25.- Mitchell K.A.R., Chem. Rev. 69, 157 (1969).
- 26.- Hansen K.W. and Bartell L. ., Inorg. Chem., 4  
1775-77(1965).
- 27.- Dewar M.J.S., Incken E.A.C. and Whitehead M.A.,  
J.Chem.Soc. London p.2423(1960).

- 28.- Paddock N. D., Quart. Rev., Chem. Soc. 18 , --  
168 (1964).
- 29.- Cruickshank D.W.J., Acta Crystallogr., 17 , --  
671 (1964).
- 30.- Allcock H.R., Stein H.T. and Stanko J.A., Chem  
Commun. p. 944 (1970).
- 31.- Allen C.W., Paul I.C. and Müller T., J. Amer.-  
Chem. Soc., 89, 6362 (1967).
- 32.- Paddock N.L., Trotter J. and Whitelow S.H., J  
Chem. Soc. A p. 2227(1968).
- 33.- Bullon G.J., J. Chem Soc. A. <sup>†</sup> . 1450 (1971).
- 34.- Brockway L.O. and Bright W.M., J. Amer. Chem.-  
Soc. 65, 1551 (1943).
- 35.- Jurinski N.B., et.al., J. Inorg. Nucl. Chem. -  
27, 1571 (1965).
- 36.- Jurinski N.B. and de Maine P.A.D., J. Inorg.-  
Nucl. Chem. 27, 1571 (1965).
- 37.- Chapman A.C. and Paddock N.L., J. Chem. Soc.-  
London p. 635 (1962).
- 38.- Califano S. and Ripamonti A., J. Inorg. Nucl.-  
Chem. 24, 491 (1962).
- 39.- Califano S., J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 483 ---  
(1962).
- 40.- Allen C.W. and Moellwr T., Inorg. Chem. 7 , --  
2177 (1968).

- 41.- Smith Robert L. " The Sequestration of Metals"  
Mc. Millan Company, New. York (1959).
- 42.- Ayres G. H., " Analisis Quimico Cuantitativo"  
Cap. 12 p.159-62 . Harpar and Row Publishers  
Inc. 1970.
- 43.- Jolly J.W.L., " The Synthesis and Characteri--  
zation of Inorganic Compounds", Printer Hall-  
N.J., (1970).
- 44.- Jund L. G., Paddock N.L., et.al. , J. Chem -  
Soc. 2542 (1960).
- 45.- Emsley J., and Udy P.B., J. Chem Soc. (A) 768-  
(1971).
- 46.- Keat T. and Shaw R. A., J. 2215 (1965).
- 47.- Ray S. K. and Shaw, J. 872 (1961).
- 48.- Kosolapoff G.M., "Organic Phosphorus Compounds"  
Vol. 6 Chapt 17., Wiley-Interscience, N. J. --  
(1972).