

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



**Influencia Estereoquímica del Par
Electrónico Libre sobre la Geometría
Molecular de Sistemas MX_6E y MX_4E
Utilizando Derivados Fosfazénicos de
Elementos Representativos**

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Químicas
(Química Inorgánica)

presenta

Verónica García Montalvo

México, D. F.


1996

Jurado asignado

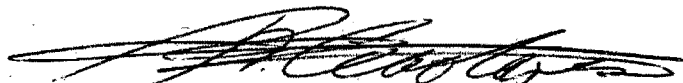
Dr. Jacobo Gómez Lara
Dr. Hugo Torrens Miquel
Dr. Jorge A. Cervantes Jáuregui
Dr. David Díaz
Dra. Silvia Castillo Blum
Dra. Leticia Lomas Romero
Dra. Mirna R. Estrada Yáñez

Presidente
Primer Vocal
Segundo Vocal
Tercer Vocal
Secretario
Primer Suplente
Segundo Suplente

La presente tesis doctoral se desarrolló en
el laboratorio 2-3 del Instituto de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México



Verónica García Montalvo
Sustentante



Dr. Raymundo Cea Olivares
Asesor de Tesis

*Dedicada con todo mi cariño a Guillermo y María Elena, Memo y Karla,
a Monique, Pamela y Erika
y muy especialmente a Maribel*

—¿Esperais que la ciencia os de una explicación? Pues bien, en su nombre te respondo que no tiene, por ahora, ninguna explicación de ningún tipo que darte. Estamos en el reino de la hipótesis. hacemos una por día; la de hoy no es la de ayer, la de mañana no será la de hoy. ¡ Qué raros sois vosotros los artistas ! Cuando os interesa, os burláis de la ciencia, no evaluáis en su justo valor las tentativas, los estudios, y las hipótesis que, ellas también, sirven para hacerla avanzar; luego, ante un caso que os afecta personalmente, pretendéis que esa misma ciencia os proporcione respuestas claras, concretas, categóricas. Hay, por desgracia, hombres de ciencia que se prestan a ese juego. ¿Quieres que te lo diga claro y nítido? La ciencia es la mayor prueba de nuestra ignorancia. Cuanto más estudio, más me invade la desesperanza de saber algo con certeza. Parece hecho a posta; cuando los científicos se congratulan por haber constatado una ley, ¡ palaplat ! aparece un hecho, un descubrimiento, que la destruye de un manotazo. Lo que os ocurre a ti y a tu mujer les ha ocurrido ya a muchos otros.

Luigi Capuana, 1907

Agradecimientos

Deseo agradecer al Dr. Raymundo Cea Olivares, quien fue fuente y principio de este proyecto doctoral, por su apoyo, pero principalmente por su amistad.

También quiero agradecer especialmente al Dr. Josef Novosad por su enorme participación activa en el desarrollo de este trabajo, principalmente en la parte experimental del mismo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por la beca que me fue otorgada durante mis estudios de maestría y doctorado, y el apoyo económico obtenido a través del Programa de Apoyo a las Divisiones de Estudio de Posgrado (**PADEP-UNAM**) para la impresión de la presente Tesis.

Al Instituto de Química, cuyas instalaciones e infraestructura hicieron posible la realización de este trabajo. Agradezco a todo el personal de la biblioteca, especialmente al Sr. Abelardo Cuéllar, y a todos los miembros de los departamentos de espectroscopia de Masas, Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear. Mi agradecimiento muy especial para Alfredo R. Toscano, Klaus Ebert, Georgina Espinosa, y Simón Hernández del departamento de difracción de rayos X.

Quiero expresar mi agradecimiento especial a mis amigos Omar Jiménez, Klaus Ebert, Noé Zúñiga y J. Carlos Beyer por la enorme ayuda que me brindaron con los idiomas inglés y alemán, y en la revisión de la mayoría de los artículos publicados.

Deseo agradecer a mis dos amigos Miguel A. Muñoz y José Gpe. Alvarado por las valiosas discusiones que tuvimos y su gran ayuda a lo largo de nuestros estudios de maestría y doctorado.

Quiero agradecer a los Drs. Daniel J. Williams y J. Derek Woollins por su contribución y participación en la revisión de cuatro de los artículos del trabajo de esta tesis.

Agradezco al Dr. Jacobo Gómez Lara y a la Dra. Mirna Estrada Yáñez por su interés y ayuda como miembros de comité tutorial de este proyecto de investigación.

Finalmente deseo agradecer cada una de las personas que también intervinieron directa o indirectamente en la realización de este proyecto doctoral. Son tantas que me faltaría espacio para nombrarlas a todas

Resumen

Los ligantes $[XX'(P\Phi_2)_2N]^-$ ($X = X' = O, S, Se$; $X = O, X' = S$) forman trisquelatos y bisquelatos estables. La estructura cristalina y molecular de los compuestos $[M(III)\{XX'(P\Phi_2)_2N\}_3]$ ($M = Bi$ 6, 9, 11; Sb 8, Ga 4; In 5, 7, 10) y $[M(II)\{XX'(P\Phi_2)_2N\}_2]$ ($M = Sn$ 12; Pb 13-15; Cd 16 y 17) se determinó por difracción de rayos X. En el compuesto $[Bi\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$, la geometría alrededor del átomo de bismuto corresponde a un arreglo pseudo-trigonal octaédrico (C_{3v}). Esta geometría distorsionada sugiere la presencia de un par electrónico no enlazado estereoquímicamente activo situado en la cara trigonal O(1)-O(3)-O(6), que concuerda con el modelo RPECV. La influencia estereoquímica de los factores estéricos del ligante sobre la esfera de coordinación se analizó a través de la comparación de esta estructura con la de los análogos de $In(III)$ y $Ga(III)$, que poseen una geometría octaédrica ligeramente distorsionada. Adicionalmente, la geometría alrededor de los centros metálicos en los trisquelatos $[M\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, así como la que se observó en el complejo $[In\{SO(P\Phi_2)_2N\}_3]$, presenta aproximadamente el mismo arreglo octaédrico observado en los derivados con oxígeno de $In(III)$ y $Ga(III)$. Este hecho y el resultado obtenido a través de la comparación entre estas estructuras y las de los compuestos con oxígeno y azufre nos permiten concluir que en los dos compuestos de antimonio(III) y bismuto(III), el arreglo alrededor de los centros metálicos indica la presencia de un par electrónico libre no estereoactivo.

Por otro lado, los bisquelatos $[M(II)\{XX'(P\Phi_2)_2N\}_2]$ (12-14, 16 y 17) muestran una gran diversidad de arreglos estructurales alrededor del átomo central. El compuesto $[Sn(II)\{(SeP\Phi_2)_2N\}_2]$ cristaliza de manera dimórfica, como prismas triclinicos de color amarillo y como octaedros tetragonales de color rojo. El isómero amarillo cuadrado y corresponde al primer ejemplo de un espiro compuesto plano de estaño(II). El isómero rojo y el compuesto análogo de $Pb(II)$ poseen una geometría pseudo-trigonal bipiramidal con una posición ecuatorial vacante que sugiere la presencia de un par electrónico estereoquímicamente activo. Los dos complejos $[Cd(II)\{XP\Phi_2)_2N\}_2]$ ($X = Se$, 16 y $X = S$, 17) son tetraédricos. En el compuesto de $Pb(II)$ con el ligante asimétrico, dos unidades $[Pb\{SO(P\Phi_2)_2N\}_2]$ se asocian a través de interacciones intermoleculares $Pb \cdots S$, originando un dímero. Este compuesto tiene una estructura pseudo-trigonal bipiramidal severamente distorsionada con una posición ecuatorial vacante, que puede deberse a la presencia de la interacción intermolecular plomo-azufre (ion-dipolo permanente).

La diversidad estructural observada en los complejos, así como la gran variación de los ángulos en los heterociclos formados ($P-N-P$, $M-X-P$ y $X-P-N$) y las distintas conformaciones observadas, demuestran la habilidad de los ligantes imidodifosfinatos de adecuarse a los requerimientos impuestos por el átomo central. Hechos que se deben a la enorme flexibilidad y a la habilidad de los ligantes inorgánicos para formar anillos deslocalizados no restringidos estereoquímicamente, así como a la notable capacidad quelatante de este grupo de ligantes.

Abstract

The $[XX'(P\Phi_2)_2N]^-$ ($X = X' = O, S, Se; X = O, X' = S$) ligands form stable tris-chelates and bis-chelates. The crystal and molecular structures of the resulting $[M(III)\{XX'(P\Phi_2)_2N\}_3]$ ($M = Bi$ **6**, **9**, **11**; Sb **8**, Ga **4**; In **5**, **7**, **10**) and $[M(II)\{XX'(P\Phi_2)_2N\}_2]$ ($M = Sn$ **12**; Pb **13-15**; Cd **16** y **17**) derivatives were determined by X-ray diffractometry. In the $[Bi\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$ compound, the geometry around the bismuth atom displays a pseudo-trigonal octahedral arrangement (C_{3v}). This distorted geometry suggests the presence of a stereoactive lone pair located in the triangular octahedral face O(1)-O(3)-O(6), in accord with the VSEPR model. The ligand steric bulk influence on the coordination sphere was analyzed by comparing its structure with those of the $In(III)$ and $Ga(III)$ analogs, they possess a slightly distorted octahedral geometry. Additionally, the geometry around the metal centers in the tris-chelates $[M\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, as well as that in the compound $[In\{SO(P\Phi_2)_2N\}_3]$, exhibits approximately the same octahedral arrangement observed in the $In(III)$ and $Ga(III)$ derivatives with oxygen. This feature and the results obtained by comparing the structures with their sulfur and oxygen analogs lead us to conclude that in both $Sb(III)$ and $Bi(III)$ compounds, the arrangement around the metals indicate a non stereoactive electron lone pair.

On the other hand, the $[M(II)\{XX'(P\Phi_2)_2N\}_2]$ bis-chelates (**12-14**, **16** y **17**) exhibit a large diversity of structural arrangements around the metal center. The $[Sn(II)\{(SeP\Phi_2)_2N\}_2]$ complex crystallizes dimorphically, as yellow triclinic prisms and red tetragonal octahedrons. The yellow isomer is square planar and corresponds to the first example of a true square planar $Sn(II)$ spiro-compound. The red-isomer and the $Pb(II)$ analog exhibit a distorted pseudo-trigonal bipyramidal coordination geometry with a vacant equatorial position, which suggests the presence of a stereoactive electron lone pair. Both $[Cd(II)\{(XP\Phi_2)_2N\}_2]$ ($X = Se$, **16** y $X = S$, **17**) complexes are tetrahedral. In the $Pb(II)$ complex with the asymmetrical ligand, units of $[Pb\{SO(P\Phi_2)_2N\}_2]$ are associated through intermolecular $Pb\cdots S$ interactions, forming a dimer. This complex displays a very distorted pseudo-trigonal bipyramidal structure at the lead atom with a vacant equatorial position, which may be accounted for by the presence of intermolecular lead-sulfur interactions.

The observed structural diversity of complexes, as well as the great variation observed in the chelate rings angles ($P-N-P$, $M-X-P$ and $X-P-N$) and the distinct adopted ring conformations, demonstrates the ability of the imidodiphosphinate ligands to fulfill the requirements imposed by the central atom. Feature that is due to the great flexibility and the ability of the heavier main group ligands to form sterically unrestricted delocalised rings, as well as the notable chelating capacity of such ligands.

Índice General

	página
Abreviaturas	
Introducción	1
Capítulo 1. Sección Experimental	6
1.0 Obtención de los ligantes imidodifosfínicos y sus correspondientes sales de potasio, $[(XP\Phi_2)_2NH]$ (1) y $[K(XP\Phi_2)_2N]$.	
1.1 Obtención del imidotetrafenildiselenodifosfinato-18-corona-6 de potasio, $[K(18corona-6)][(SeP\Phi_2)_2N]$, 3.	
1.2 Obtención de los compuestos MX_6E y MX_6	
1.2.1 Obtención de Tris(imidotetrafenildifosfinato) de galio(III), $[Ga\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$, 4.	
1.2.2 Obtención de Tris(imidotetrafenildifosfinato) de indio(III), $[In\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$, 5.	
1.2.3 Obtención de Tris(imidotetrafenildifosfinato) de bismuto(III), $[Bi\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$, 6.	
1.2.4 Obtención de Tris(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de indio(III), $[In\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, 7.	
1.2.5 Obtención de Tris(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de antimonio(III), $[Sb\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, 8.	
1.2.6 Obtención de Tris(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de bismuto(III), $[Bi\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, 9.	
1.2.7 Obtención de Tris(imidotetrafeniltioxadifosfinato) de indio(III), $[In\{SO(P\Phi_2)_2N\}_3]$, 10.	
1.2.8 Obtención de Tris(imidotetrafeniltioxadifosfinato) de	

bismuto(III), $[Bi\{SO(P\Phi_2)_2N\}_3]$, 11.	
1.3 Obtención de los compuestos MX_4E y MX_4	
1.3.1 Obtención de Bis(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de estaño(II), $[Sn\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, 12.	
1.3.2 Obtención de Bis(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de plomo(II), $[Pb\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, 13.	
1.3.3 Obtención de Bis(imidotetrafeniltioxadifosfinato) de plomo(II), $[Pb\{SO(P\Phi_2)_2N\}_2]$, 14.	
1.3.4 Obtención de Bis(imidotetrafenildifosfinato) de plomo(II), $[Pb\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$, 15.	
1.3.5 Obtención de Bis(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de cadmio(II), $[Cd\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, 16.	
1.3.6 Obtención de Bis(imidotetrafenilditiodifosfinato) de cadmio(II), $[Cd\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]$, 17.	
Capítulo 2. Ligantes imidodifosfínicos	23
Capítulo 3. Moléculas MX_6E y MX_6	27
3.0 Moléculas $[M\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$	
3.1 Moléculas $[M\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$	
3.2 Moléculas $[M\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]$	
3.3 Moléculas $[M\{SO(P\Phi_2)_2N\}_3]$	
Capítulo 4. Moléculas MX_4E y MX_4	55
Capítulo 5. Conclusiones	70
Bibliografía	72
Apéndice	
Lista de artículos publicados	76

Abreviaturas

Me = Metilo

Φ = Fenilo

OBU' = Terbutóxido

!8-corona-6 = 1,4,7,10,13,16-Hexaoxaciclooctadecano

Cp = ciclopentadienilo

DMSO = dimetilsulfóxido deuterado

CD₃CN = Acetonitrilo deuterado

RPECV = modelo de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia

δ = desplazamiento químico

ppm = partes por millón

reflns. indts. = reflexiones independientes

reflns.Obs. = reflexiones observadas

Parmts. = parámetros

Introducción

¿Cómo es que un químico elige los compuestos que son suficientemente interesantes para convertirlos en el blanco de su investigación?

La respuesta a esta pregunta, obviamente, depende del químico a quien se cuestione. Probablemente, un químico que trabaje en el área de productos naturales elegiría algún compuesto que presente o pudiera presentar alguna propiedad biológica útil. Aun cuando un gran número de compuestos inorgánicos se han sintetizado por razones similares, frecuentemente, la fuerza directriz detrás de la síntesis de una nueva clase de compuestos inorgánicos radica en el interés por delinear los factores que controlan la estructura y enlace de un sistema metal-ligante determinado.

Un problema estructural que frecuentemente resulta atractivo para los químicos inorgánicos interesados en la química de los elementos representativos es la influencia estereoquímica de los pares electrónicos no compartidos en la geometría molecular de los compuestos que involucran elementos del bloque p. Convencionalmente y en virtud de su simplicidad, el modelo de repulsión de los pares electrónicos en la capa de valencia (RPECV) se emplea como herramienta básica en la determinación de la geometría de las moléculas que contienen elementos representativos. De acuerdo a este esquema, una molécula MX_nE_m (M = átomo central, X = átomo donador, E = par electrónico libre) adoptará el arreglo geométrico que minimice las repulsiones entre los pares electrónicos de la capa de valencia¹. Sin embargo, en muchas ocasiones este modelo no es suficiente para explicar las tendencias geométricas que presentan algunas de estas especies MX_nE_m , particularmente cuando los sistemas poseen más de seis pares electrónicos en la capa de valencia y/o cuando M es un elemento representativo pesado, normalmente alguno del quinto período hacia abajo. En estos casos es

necesario recurrir a otro modelo que pueda explicar satisfactoriamente la estructura observada.

El presente trabajo de investigación aborda dos interesantes casos relacionados con el impacto estereoquímico del par electrónico no enlazado sobre la geometría molecular de algunos bis- y tris-quelatos inorgánicos.

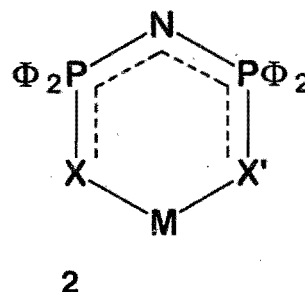
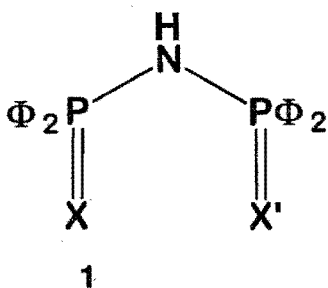
El primer caso trata el problema de las moléculas que poseen más de seis pares electrónicos en la capa de valencia, específicamente sistemas MX_6E , en donde se ha observado repetidamente que las interacciones interligante no pueden despreciarse como normalmente se hace en el modelo RPECV. Este hecho se debe principalmente a que el apiñamiento en la capa de valencia del átomo central es bastante mayor en estos sistemas con siete pares electrónicos alrededor del átomo central.

De acuerdo con el modelo RPECV, los sistemas MX_6E deberían poseer estructuras basadas en el número de coordinación siete, con el par electrónico libre de electrones ocupando la séptima posición de coordinación [†]. Sin embargo, se conocen incluso más especies que poseen una geometría octaédrica regular, que aquellas que presentan estructura distorsionada. La geometría de las moléculas que se encuentran dentro de la primera categoría, frecuentemente se discute en términos del comúnmente llamado "par inerte" ². Actualmente, se han propuesto múltiples posibles explicaciones para muchas de las estructuras observadas. Estas explicaciones aumentan en sofisticación desde el simple modelo RPECV hasta llegar a la inclusión de cálculos relativistas de orbitales moleculares ^{3, 2b}. Por ejemplo, en los dos complejos MX_6E de plomo(II) ⁴ con dos de los ligantes de la familia de los poli(pirazoil)boratos se encontró que uno de los complejos, $[Pb\{HB(pz)_3\}_2]$, presenta una estructura distorsionada C_{3v} y el otro $[Pb\{HB(Me_2pz)_3\}_2]$, que contiene dos sustituyentes metilos sobre los pirazoles, presente una la geometría de coordinación octaédrica regular. Este hecho puede explicarse empleando el argumento de Gillespie de que las repulsiones interligante superar el efecto del par electrónico libre e inhibir la distorsión en el segundo complejo ^{*}. Por otro lado, en el caso de los halógenuros hexacoordinados del grupo 15 ³ⁱ, BiX_6^{3-} y MX_3 ($X = Cl, Y; M = Bi, Sb$), la geometría de coordinación no puede explicarse utilizando el modelo RPECV, en cambio se propuso una visión sencilla de las razones que dan lugar a la actividad o inactividad del par electrónico no compartido en este caso ³ⁱ a través de un cálculo semi-empírico de orbitales moleculares (Extended Hückel). R. A. Wheeler y sus colaboradores encontraron que el "efecto del par inerte" se ve favorecido en los sistemas que contienen ligantes y átomos centrales suficientemente electropositivos basandose en argumentos cualitativos de simetría y traslape.

[†] Los tres arreglos geométricos comúnmente asociados con el número de coordinación siete son: (i) Octaedro cubierto (C_{3v} o arreglo 1:3:3), (ii) Prisma trigonal cubierto (C_{2v} o arreglo 1:4:2) y (iii) Bipirámide pentagonal (D_{5h} o arreglo 1:5:1). De estos tres el más favorable es el octaedro cubierto (C_{3v}).

^{*} Los ligantes poli(pirazoil)boratos $B(Me_2pz)_3$ y $B(pz)_3$ corresponden al tris-(3,5-dimetilpirazolidil)borato y al tris-(pirazolidil)borato, respectivamente.

En un esfuerzo por entender las tendencias estructurales observadas en los sistemas MX_6E y explicar cuando y porque el par electrónico no compartido es estereoquímicamente activo o no lo es, elegimos investigar la estructura de los complejos metálicos de bismuto(III) y antimonio(III) con los ligantes fosfazénicos **1**, conocidos con el nombre genérico de imidodifosfinatos.



- a $X = X' = O$
- b $X = X' = S$
- c $X = X' = Se$
- d $X = S, X' = O$

La selección de estos ligantes descansa, principalmente, en dos razones. Primeró, debido a que ofrecen la oportunidad de permutar el conjunto de átomos donadores (X y X'). Hecho que coloca a este conjunto de ligantes en una situación privilegiada para estudiar de las variaciones estereoquímicas producidas alrededor del átomo central, mediante la modificación de los átomos donadores o la sustitución del ion metálico central. Por todo lo anterior, estos ligantes nos brindan la posibilidad de sintetizar un grupo adecuado de compuestos MX_6E que nos permitan realizar un estudio sistematizado y cumplir los objetivos antes expuestos.

La segunda razón se debe al alto grado de flexibilidad que este grupo de ligantes posee. Esto se demuestra a través del el amplio intervalo de mordida $X \cdots X'$ y las variaciones de los ángulos P-N-P, M-X-P, X-P-N observadas en los quelatos pseudo-aromáticos **2** descritos en la literatura que se forman a través de la interacción ligante-ion metálico⁴. Además del hecho de que estos flexibles aniones $[XX'(P\Phi_2)_2N]$ han mostrado una importante tendencia a generar especies con estructuras poco comunes⁵.

Asimismo, decidimos obtener los análogos de indio(III) y galio(III) con el fin de comparar las estructuras moleculares de los sistemas MX_6 con las de los MX_6E ($M = Bi$ y Sb), y con ello evaluar las repercusiones estereoquímicas de los factores estéricos propios de los ligantes en ausencia del par electrónico libre.

Previo a este trabajo, las estructuras de los complejos de bismuto(III)⁶ e indio(III)⁷ con el ligante azufrado **1b** ya se conocían. Sin embargo, la pregunta sobre ¿cuál es la participación estereoquímica del par no enlazado del bismuto(III)

⁴ Por ejemplo, con el ligante **1a** los intervalos observados para las distancias de mordida $X \cdots X'$ y los ángulos P-N-P son de 3.44 a 2.55 Å y 180° a 126.2°, respectivamente.

en este sistema MX_6E ? no quedo contestada , ya que no se encontraron argumentos suficientes para descartar que el patrón de distorsión observado alrededor del átomo de bismuto pudiera ser consecuencia de las repulsiones de Pitzer entre los anillos fenílicos. Nosotros esperamos que la determinación de las estructuras de los análogos pueda aclarar la influencia real del par electrónico libre y el papel que desempeñan las repulsiones de Pitzer entre los fenilos en la geometría del complejo $[Bi\{S(P\Phi_2)_2N\}_3]$.

El segundo caso en cuestión trata sistemas MX_4E , que contienen cinco pares de electrones en la capa de valencia. A diferencia de lo que sucede con los sistemas MX_6E , se ha observado que la gran mayoría de estas especies pseudo-pentacoordinadas presentan estructuras basadas justamente en el número de coordinación cinco [§], es decir, que contienen un par electrónico no enlazado estereoquímicamente activo. Por otra parte, hasta mediados de los ochenta todas las estructuras moleculares MX_nE_m conocidas de los compuestos con alguno de los átomos pesados del grupo 14 [estaño(II) y plomo(II)] presentan arreglos distorsionados que, de acuerdo con el modelo RPECV pueden explicarse en términos de un par electrónico no enlazado estereoquímicamente activo. J. J. Zuckerman sintetizó el primer compuesto molecular de estaño(II) que presenta un par libre estereoquímicamente inerte (sistema MX_2E).⁸ A partir de entonces, varios grupos de investigación, principalmente aquéllos que trabajan la química de estaño(II) y plomo(II), han intentado obtener compuestos que exhiban estructuras que impliquen la presencia de un par electrónico no compartido estereoquímicamente inactivo. Sólo pocos compuestos con esta característica se han sintetizado⁴ y ninguno de ellos corresponde a un sistema MX_4E .

Aprovechando las ventajas y la versatilidad que los imidodifosfinatos ¹ ofrecen, decidimos estudiar los cambios estereoquímicos que la permutación de los átomos donadores pudiera provocar en la estructura molecular de las especies MX_4E [$M = Sn(II)$ y $Pb(II)$], con la esperanza de obtener derivados donde el par electrónico libre sea estereoquímicamente inactivo. Lo anterior fue propuesto apoyados en la evidencia experimental acerca de la ocurrencia de geometrías regulares alrededor del átomo de estaño cuando se emplean átomos fácilmente polarizables, como en $SnSe$ y $SnTe$ ⁹, además de los antecedente de la tendencia de los ligantes imidodifosfínicos de formar compuestos con estructuras atípicas⁵ y de la existencia de dos diferentes arreglos geométricos alrededor níquel(II) en los complejos $[Ni\{(SP\Phi_2)_2N\}_2]$ ¹⁰ (tetraédrico) y $[Ni\{(SeP\Phi_2)_2N\}_2]$ ¹¹ (cuadrado).

Adicionalmente, y de la misma manera que los sistemas MX_6 actúan como sistemas control para determinar la influencia de los factores estéricos de los ligantes sobre la geometría molecular, se decidió obtener los compuestos análogos de cadmio(II) [moléculas MX_4].

[§] Los dos arreglos geométricos comúnmente asociados con el número de coordinación cinco son: (i) bipirámide trigonal (D_{3h}) y (ii) pirámide de base cuadrada (C_{4v}).

El presente trabajo de investigación se encuentra dividido en una introducción, cinco capítulos y un apéndice. En el primer capítulo se describen las rutas de síntesis empleadas para la preparación de cada uno de los compuestos obtenidos para este estudio, así como los resultados que corresponden a la caracterización espectroscópica de los mismos y la instrumentación que se utilizó para este fin.

Los estudios estructurales por difracción de rayos X realizados en relación a los ligantes imidodifosfínicos y sus correspondientes sales de potasio se presentan en el capítulo uno.

En los capítulos tres y cuatro, se discuten los resultados de los estudios estructurales obtenidos por difracción de rayos X de los tris- y bis- quelatos $[M\{XX'(P\Phi_{2/2}N)_3\}]$ ($M = \text{Bi } 6, 9, 11; \text{Sb } 8, \text{Ga } 4; \text{In } 5, 7, 10$) y $[M\{XX'(P\Phi_{2/2}N)_2\}]$ ($M = \text{Sn } 12; \text{Pb } 13-15; \text{Cd } 16 \text{ y } 17$).

En el quinto capítulo se presentan resumidas las conclusiones derivadas de esta investigación.

Finalmente, en el apéndice se presenta una lista de los artículos publicados como consecuencia de los resultados obtenidos de la presente tesis doctoral, además de las copias que corresponden a los manuscritos que ahora se encuentran en prensa y aparecerán en las revistas *Z. Naturforsch.* y *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*

Capítulo 1

Sección Experimental

Métodos de análisis

Los espectros vibracionales se obtuvieron en un espectrofotómetro IR Perkin Elmer modelo 283B, empleando pastillas de KBr en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Los espectros de RMN (CDCl_3) de ^1H (300 MHz), ^{31}P (121 MHz), ^{77}Se (51.2 MHz) y ^{119}Sn (111.8 MHz) fueron obtenidos en un espectrómetro Varian VXR 300s, empleando $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, H_3PO_4 85%, $\Phi_2\text{Se}$ y $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ como referencias externas. Los espectros de masas FAB se obtuvieron usando una matriz de alcohol 3-nitrobencílico con el modo ion positivo, en un instrumento Jeol JMS-SX102A. Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno fueron determinados por Galbraith Labs., Inc. (Tennessee, EUA).

Estudios de difracción de rayos X — Se obtuvieron cristales adecuados para este estudio por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución del compuesto correspondiente en diclorometano, o en benceno para los compuestos 5 y 6. Para todos los compuestos, con excepción del complejo $[\text{Cd}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$, estos estudios se realizaron en un difractómetro Siemens P4/PC, utilizando radiación monocromática Mo- $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a una temperatura de 293 K (con radiación Cu- $\text{K}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ para el complejo $[\text{Cd}\{(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$). El paquete SHELXL PLUS (Versión PC)¹² se empleó para la solución y refinamiento (diagonalización de mínimos cuadrados) de las estructuras. En el caso del complejo $[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{-Se, Se}'\}_2]$ se utilizó un difractómetro Rigaku AFC7S (Cu- $\text{K}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). La solución (método de Patterson) y refinamiento de esta estructura se realizó utilizando la paquetería DIRDIF92.¹³

Los átomos de hidrógeno fueron calculados en sus posiciones ideales, empleando factores de temperatura fijos, mientras que los átomos diferentes a

hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. En el siguiente apartado se encuentran los datos específicos para cada estructura sobre estos resultados[†].

Caracterización espectroscópica

En los espectros de infrarrojo, las asignaciones de las bandas fosfazénicas características [$\nu(\text{P—N})$, $\gamma(\text{PNP})$ y $\nu(\text{P—O})$, $\nu(\text{P—S})$, $\nu(\text{P—Se})$] se realizaron por comparación con las asignaciones informadas en la literatura para compuestos semejantes^{14, 21}. El proceso fue relativamente sencillo después de identificar las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos fenílicos. Sin embargo, la asignación individual de las bandas $\nu(\text{P—Se})$ resulta sólo parcialmente posible, ya que estas vibraciones aparecen en la misma región que las bandas correspondientes a las vibraciones $\gamma(\text{PNP})$ ($\nu = 525\text{--}575\text{ cm}^{-1}$)²¹.

La mayoría de los espectros de masas (FAB⁺) de estos tris-quelatos y bis-quelatos exhiben señales de baja intensidad para el ion molecular. Sin embargo, se observan señales intensas para algunos fragmentos iónicos que corresponden a las primeras fragmentaciones y que contienen metales, por ejemplo los fragmentos $[\{\text{XX}'(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_2\text{M}^+]$ y $[\{\text{XX}'(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}\text{M}^+]$. Inclusive, el pico base en los espectros de los compuestos **4-6** corresponde al fragmento iónico $[\{\text{O}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_2\text{M}^+]$. El patrón de fragmentación individual de cada uno de los ligantes **1a**, **1c** y **1d** se aprecia en todos los espectros de los compuestos que los contienen. Frecuentemente, los picos más intensos corresponden a alguno de los fragmentos del ligante, por ejemplo $[\text{Se}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+]$ (544 m/z) en **7-9**, **12** y **13** $[\Phi\text{P}_2\text{N}^+]$ (154 m/z) en **10** y **11**. Algunas otras señales intensas que corresponden a fragmentos de los ligantes son $[\text{O}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+]$ (400 m/z), $[\text{S}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+]$ (415 m/z), y $[(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}^+]$ (384 m/z). En todos los espectros de los compuestos que contienen galio (**4**), indio (**5**, **7** y **10**), antimonio (**8**), y selenio (**7-9**, **12**, **13**, y **16**) se aprecia claramente el patrón isotópico esperado.

Los espectros de ³¹P-RMN a temperatura ambiente de los compuestos que contienen ligantes con X = X' = O, S y Se, muestran una sola señal que corresponde a los seis fósforos magnéticamente equivalentes (singuletes en $\delta = 25.36$ (**4**), 26.15(**5**), 17.3 (**6**), 28.5 (**7**), 29.4 (**8**) y 27.25(**9**), 30.2 (**12** y **12'**), 33.87 (**13**), 18.34 (**15**), 31.7 (**16**) y 24.03 (**17**) ppm). Ningún satélite de selenio se detectó en los tris-quelatos que contienen al ligante **1c** (**7-9**). En el caso del compuesto de estaño(II) (isómeros **12** y **12'**)^{4h} podemos observar satélites de selenio y estaño [d , $J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}) 560.7\text{ Hz}$ y quint, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}) 95\text{ Hz}$]. Los espectros de ³¹P, ⁷⁷Se y ¹¹⁹Sn-RMN de ambos isómeros son iguales, por lo que podemos pensar que en solución los dos isómeros están en equilibrio. Cuando se emplean disolventes

[†] Los valores de R observados para nuestras estructuras se encuentran dentro de intervalo de valores que comúnmente se presentan en las determinaciones estructurales de compuestos con este tipo de ligantes (*Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1015-1020, por citar algún ejemplo). Esto debido a que frecuentemente algunos de los átomos de carbono perteneciente a los fenilos del ligante están desordenados. Dado el incremento en el número de parámetros involucrados en el modelaje, un posible desorden orientacional tendería a reducir aún más la relación parámetros/reflexión y ya que el mejoramiento en la posición de estos átomos no proporciona una información más precisa acerca del entorno metálico, normalmente no se trata de modelar este desorden.

donadores como CD_3CN o DMSO , o se incrementa la temperatura aparecen múltiples señales, entre ellas la correspondiente al ligante libre. Hecho que nos indica la descomposición del compuesto. Los compuestos que contienen al ligante asimétrico **1d** exhiben dos señales, una para cada tipo de fósforo (singletes en $\delta = 33.6$ y 23.3 (**10**), 32.6 y 20.05 (**11**) y 33.87 y 20.83 (**14**) ppm).

Métodos de Síntesis

1.0 Obtención de los ligantes imidodifosfínicos y sus correspondientes sales de potasio, $[(\text{XP}\Phi_2)_2\text{NH}]$ (**1**) y $[\text{K}(\text{XP}\Phi_2)_2\text{N}]$.

Los ligantes **1a** y **1b** ($[(\text{XP}\Phi_2)_2\text{NH}]$, $\text{X} = \text{O}, \text{S}$), se prepararon de acuerdo a los métodos descritos por F. T. Wang y colaboradores^{15a}, mientras que el ligante asimétrico **1d** ($[\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{NH}]$) se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito por A. Schmidpeter y H. Groeger^{15b}. Las sales de potasio de estos tres ligantes se prepararon con KOBu^t , siguiendo un método previamente descrito en la literatura¹⁵. Finalmente, el ligante **1c** ($[(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{NH}]$) y su correspondiente sal de potasio se sintetizaron de acuerdo a los métodos reportados por J. D. Woollins y colaboradores¹⁰.

1.1 Obtención del imidotetrafenildiselenodifosfinato-18-corona-6 de potasio, $[\text{K}(18\text{corona-6})][(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]$, **3c**.

La sal $[\text{K}(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]$ (1,16 g, 2 mmol) se disuelve en 40 mL de metanol y se adiciona a una disolución de 18-corona-6 (0,53 g, 2 mmol) en 20 mL de metanol. Después de seis horas de agitación, se succiona disolvente haciendo vacío (a temperatura ambiente) hasta que la disolución comienza a enturbiarse. Entonces, se enfría utilizando un baño de hielo y los cristales obtenidos se filtran. Este procedimiento se repite dos o tres veces con la solución restante de cada filtración. Los cristales obtenidos se lavan con metanol y se dejan secar al aire. Rendimiento: 1.38 g (81.6%).— Punto de fusión: $223\text{--}224^\circ\text{C}$.— ^{31}P -RMN (CDCl_3): $\delta = 29.2$ (s) ppm.— ^1H -RMN (CDCl_3): $\delta = 3.51$ ppm (s, 24H, 18K6), 7.2 ppm (m, 12H, *m*-, *p*- Φ), 8.0–8.1 ppm (m, 8H, (*o*)- Φ).— Análisis elementales, calculados para $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{KNO}_6\text{P}_2\text{Se}_2$ (845.72): C, 51.1%; H, 5.24%; experimentales: C, 50.9%; H, 5.68%.

Datos cristalográficos:— $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{K}_1\text{N}_1\text{O}_6\text{P}_2\text{Se}_2$; $M = 845.72$; agujas incoloras; tamaño del cristal $0.5 \times 0.47 \times 0.28$ mm; monoclinico; grupo espacial C2/c (No. 15); celda unitaria: $a = 20.310(2)$ Å, $b = 8.894(2)$ Å, $c = 22.978(3)$ Å, $\beta = 114.66(2)^\circ$; $V = 3763.0(6)$ Å³; $Z = 4$; el átomo de K se encuentra en el centro de inversión $0, 1/2, 1/2$; $\rho = 1.493$ Mg/m³; $\mu = 2,205$ mm⁻¹; correcciones por absorción: Face-indexed; ω -scan; no. de reflexiones independientes 4283 ($R_{\text{int}} = 4.28\%$); no. de reflexiones observadas 2939 ($F > 3\sigma(F)$); solución / refinamiento: Método de Patterson / diagonalización de mínimos cuadrados; esquema de pesado $w^1 = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$, no. de parámetros refinados 220; $R = 5.02\%$, $wR = 5.27\%$; $\text{Goof} = 1.05$.

1.2 Obtención de los compuestos MX_6E y MX_6

1.2.1 Obtención de Tris(imidotetrafenildifosfinato) de galio(III), $[\text{Ga}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$, 4.

A 10 mL de una disolución acuosa de $[\text{K}(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}]$ (0.3 g, 0.657 mmol) se adiciona una disolución de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (0.056 g, 0.219 mmol) en 5 mL de agua. Inmediatamente aparece un sólido blanco, la mezcla se agita durante media hora y se filtra, para después, lavarse con agua y secarse al vacío. Rendimiento: 0.72 g (83%).— Punto de fusión: $>320^\circ\text{C}$.— ^{31}P -RMN (CDCl_3): $\delta = 25.36$ (s) ppm.— IR (KBr), cm^{-1} : 1210 mf [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 1176 m [$\nu(\text{P}-\text{N})/\delta(\text{CH})$]; 1088 f, 1065 f [$\nu(\text{P}=\text{O})$]; 751 d [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 555 mf [$\gamma(\text{PNP})$]; 427 d-m [$\delta(\text{O}-\text{P}-\text{N})$].— FAB⁺ (CH_3Cl) m/z : 1318 [M^+]; 1240 [$\text{O}_6\text{P}_6\Phi_{11}\text{N}_3^{69}\text{Ga}^+$]; 901 [$\text{O}_4(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}_2^{69}\text{Ga}^+$]; 562 [$\Phi + \text{O}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^{69}\text{Ga}^+$], 485 [$\text{O}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^{69}\text{Ga}^+$], 416 [$(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}^+$], 408 [$\text{O}_2\text{P}_2\Phi_3\text{N}^{69}\text{Ga}^+$], 400 [$\text{O}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+$].— Análisis elementales, calculados para $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{P}_6\text{O}_6\text{Ga}$: C, 62.46%; H, 4.45%; N, 2.99%; experimentales: C, 62.24%; H, 4.43%; N, 2.83%. Se obtuvieron cristales adecuados del solvato $[\text{Ga}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución del compuesto correspondiente en diclorometano. Ver tabla 1 para los datos cristalográficos.

1.2.2 Obtención de Tris(imidotetrafenildifosfinato) de indio(III), $[\text{In}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$, 5.

Este compuesto se obtuvo de manera análoga a la descrita en el punto 1.2.1, a partir de InCl_3 (0.044 g, 0.2 mmol) y $[\text{K}(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}]$ (0.25 g, 0.6 mmol). Rendimiento 0.149 g (55%).— Punto de fusión: $>320^\circ\text{C}$.— ^{31}P -RMN (CDCl_3): $\delta = 26.15$ (s) ppm.— IR (KBr), cm^{-1} : 1225 mf [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 1175 m [$\nu(\text{P}-\text{N})/\delta(\text{CH})$]; 1080 f, 1060 f [$\nu(\text{P}=\text{O})$]; 750 d [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 550 mf [$\gamma(\text{PNP})$].— FAB⁺ (CH_3Cl) m/z : 1364 [M^+]; 1286 [$\text{O}_6\text{P}_6\Phi_{11}\text{N}_3^{115}\text{In}^+$]; 948 [$\text{O}_4(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}_2^{115}\text{In}^+$]; 870 [$\text{O}_4\text{P}_4\Phi_7\text{N}_2^{115}\text{In}^+$], 608 [$\Phi + \text{O}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^{115}\text{In}^+$], 532 [$\text{O}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^{115}\text{In}^+$], 454 [$\text{O}_2\text{P}_2\Phi_3\text{N}^{115}\text{In}^+$], 416 [$(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}^+$], 400 [$\text{O}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+$], 154 [$\Phi\text{P}_2\text{N}^+$].— Análisis elementales, calculados para $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{P}_6\text{O}_6\text{In}$: C, 63.5%; H, 4.4%; N, 3.18%; experimentales: C, 62.9%; H, 4.5%; N, 3.1%. Se obtuvieron cristales adecuados del solvato $[\text{In}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución del compuesto correspondiente en benceno. Ver tabla 1.

1.2.3 Obtención de Tris(imidotetrafenildifosfinato) de bismuto(III), $[\text{Bi}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$, 6.

A una disolución de BiCl_3 (0.063 g, 0.2 mmol) en 5 mL de THF se añade 10 mL de una disolución metanólica de $[\text{K}(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}]$ (0.25 g, 0.6 mmol). Después de agitar durante una hora, el sólido blanco formado se separa de la disolución por filtración al vacío. Este sólido se lava con THF y metanol y se seca. Rendimiento 0.146 g (50%).— Punto de fusión: 270°C .— ^{31}P -RMN (CDCl_3): $\delta = 17.3$ (s) ppm.— IR (KBr), cm^{-1} : 1237 mf [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 1177 m [$\nu(\text{P}-\text{N})/\delta(\text{CH})$]; 1085 f, 1059 mf [$\nu(\text{P}=\text{O})$]; 750 m [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 555 mf [$\gamma(\text{PNP})$].— FAB⁺ (CH_3Cl) m/z : 1458 [M^+]; 1380 [$\text{O}_6\text{P}_6\Phi_{11}\text{N}_3\text{Bi}^+$]; 1041 [$\text{O}_4(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}_2\text{Bi}^+$], 964 [$\text{O}_4\text{P}_4\Phi_7\text{N}_2\text{Bi}^+$], 702 [$\Phi + \text{O}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\text{Bi}^+$],

625 $[\text{O}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{NBI}^+]$, 548 $[\text{O}_2\text{P}_2\Phi_3\text{NIn}^+]$, 416 $[(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}^+]$, 400 $[\text{O}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+]$.— Análisis elementales, calculados para $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{P}_6\text{O}_6\text{Bi}$: C, 59.31%; H, 4.15%; N, 2.88%; experimentales: C, 59.2%; H, 4.33%; N, 2.88%. Ver tabla 1.

Para el estudio de difracción de rayos X, se obtuvieron dos tipos de cristales, uno a partir de una mezcla *n*-hexano/diclorometano y el otro de una mezcla *n*-hexano/benceno (ambos por difusión lenta). En este último, el benceno permanece como molécula de cristalización, Punto de fusión: 271-273°C.— Análisis elementales, calculados para $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{P}_6\text{O}_6\text{Bi}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$: C, 60.98%; H, 4.33%; experimentales: C, 60.72%; H, 4.5%; N, 2.88%.

1.2.4 Obtención de Tris(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de indio(III), $[\text{In}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$, 7.

Este compuesto de color amarillo se obtuvo de manera análoga a la descrita en el punto 1.2.1, a partir de InCl_3 (0.044 g, 0.2 mmol) y $[\text{K}(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]$ en metanol (0.348 g, 0.6 mmol). Rendimiento 0.264 g (76%).— Punto de fusión: >320 °C.— ^{31}P -RMN (CDCl_3): $\delta = 28.5$ (s) ppm.— IR (KBr) cm^{-1} : 1209 f $[\nu(\text{P—N})]$ + 1177 f $[\nu(\text{P—N})/\delta(\text{CH})]$; 743 m $[\nu(\text{P—N})]$; 689 mf $[\Phi(\text{CC})]$; 531 mf $[\gamma(\text{PNP})/\nu(\text{P—Se})]$.— FAB⁺ (CH_3Cl) *m/z*: 1747 $[\text{M}^+]$, 1203 $[\text{Se}_4(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}_2^{115}\text{In}^+]$, 1123 $[\text{Se}_3(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}_2^{115}\text{In}^+]$, 659 $[\text{Se}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^{115}\text{In}^+]$, 544 $[\text{Se}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+]$, 464 $[\text{Se}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+]$, 384 $[(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}^+]$, 154 $[\Phi\text{P}_2\text{N}^+]$.— Análisis elementales, calculados para $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{P}_6\text{Se}_6\text{In}$: C 49.65%; H, 3.47%; experimentales: C, 48.90%; H, 4.5%. Ver tabla 2.

1.2.5 Obtención de Tris(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de antimonio(III), $[\text{Sb}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$, 8.

Este compuesto de color anaranjado se preparó de manera análoga a la descrita en el punto 1.2.3, a partir de SbCl_3 (0.045 g, 0.2 mmol) y $[\text{K}(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]$ (0.348 g, 0.6 mmol). Rendimiento 0.230 g (66%).— Punto de fusión: >320 °C.— ^{31}P -RMN (CDCl_3): $\delta = 29.4$ ppm (s).— IR (KBr) cm^{-1} : 3052 m $[\nu(\text{CH})]$; 1203 f $[\nu(\text{P—N})]$ + 1177 f $[\nu(\text{P—N})/\delta(\text{CH})]$; 743 m $[\nu(\text{P—N})]$; 689 mf $[\Phi(\text{CC})]$; 527 mf $[\gamma(\text{PNP})/\nu(\text{P—Se})]$; 437 d-m $[\nu(\text{P—Se})]$.— FAB⁺ (CH_3Cl) *m/z*: 1209 $[\text{Se}_4(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}_2^{121}\text{Sb}^+]$, 1129 $[\text{Se}_3(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}_2^{121}\text{Sb}^+]$, 665 $[\text{Se}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^{121}\text{Sb}^+]$, 544 $[\text{Se}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+]$, 464 $[\text{Se}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+]$, 384 $[(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}^+]$, 154 $[\Phi\text{P}_2\text{N}^+]$.— Análisis elementales, calculados para $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{P}_6\text{Se}_6\text{Sb}$: C 49.46%; H, 3.46%; experimentales: C, 48.93%; H, 3.5%. Ver tabla 2.

Tabla 1. Resumen de los datos cristalográficos de los compuestos $[M\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$, $[M = \text{Ga (4)}, \text{In (5)}, \text{Bi (6)}]$.

	4	5	6	6·C ₆ H ₆
Fórmula	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ O ₆ Ga·CH ₂ Cl ₂	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ O ₆ In·C ₆ H ₆	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ O ₆ Bi	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ O ₆ Bi·C ₆ H ₆
M	1403.7	1435.87	1458.0	1536.1
Color	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro
Tamaño/Cristal[mm]	0.42x 0.38x 0.30	0.70 x 0.48x 0.28	0.40x 0.28x 0.20	0.30x 0.20x 0.14
Grupo espacial	P-1 (No. 2)	P-1 (No. 2)	P-1 (No. 2)	P-1 (No. 2)
Sistema cristalino	triclínico	triclínico	triclínico	triclínico
a [Å]	13.534 (4)	13.542 (9)	14.006 (6)	14.044 (2)
b [Å]	13.855 (4)	15.622 (3)	14.185 (4)	15.349 (2)
c [Å]	18.732 (7)	18.063 (5)	17.609 (8)	19.494 (3)
α [°]	95.48 (2)	98.210 (10)	88.45 (2)	77.30 (2)
β [°]	98.26 (2)	104.77 (0)	79.34 (2)	73.99 (2)
γ [°]	97.84 (2)	92.260 (0)	78.23 (2)	64.54 (2)
V [Å ³]	3420 (2)	3645 (4)	3366 (3)	3622 (10)
Z	2	2	2	2
ρ _{calcd.} [mg/cm ³]	1.363	1.269	1.439	1.408
scan	ω	ω	ω	ω
intervalo 2θ [°]	3.0 - 50.0	3.0 - 50.0	3.0 - 50.0	3.0 - 50.0
reflns. indts.	12584 <i>R</i> _{int} = 9.43%	12657 <i>R</i> _{int} = 0%	11813 <i>R</i> _{int} = 5.7%	12745 2 <i>R</i> _{int} = 16.4%
reflns. Obs.	5477 [F>4.0σ(F)]	10415 [F>4.0σ(F)]	7850 [F>4.0σ(F)]	8142 [F>4.0σ(F)]
μ [mm ⁻¹]	0.675	0.507	2.815 ^a	2.62 ^a
Solución	método de Patterson	métodos directos	método de Patterson	métodos directos
Parámetros refinados	821	842	782	817
Goof	1.31	1.60	1.18	1.02
<i>R</i> (Fo)% ^b / <i>R</i> _w (Fo)% ^c	7.28 / 6.74	4.28 / 6.73	5.64 / 6.58	5.95 / 6.06

^a Se realizaron correcciones por absorción con el método semi-empírico ψ-scan, ^b $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$ ^c $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$

1.2.6 Obtención de Tris(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de bismuto(III), [Bi{(SePΦ₂)₂N}₃], 9.

Este compuesto de color rojo-naranja se preparó de manera análoga a la descrita en el punto 1.2.3, a partir de BiCl₃ (0.063 g, 0.2 mmol) y [K(SePΦ₂)₂N] (0.348 g, 0.6 mmol). Rendimiento 0.268 g (73%).— Punto de fusión: >320 °C.— ³¹P-RMN (CDCl₃): δ = 27.25 ppm (s).— IR (KBr) cm⁻¹: 3051 m [ν(CH)]; 1203 f [ν(P—N)] + 1177 f [ν(P—N)/ δ(CH)]; 742 m [ν(P—N)]; 691 mf [Φ(CC)]; 531 mf [γ(PNP)/ ν(P—Se)]; 441 d-m [ν(P—Se)], 382 d [ν(Se—P—N)].— FAB⁺ (CH₃Cl) m/z: 1841 [M⁺], 1297 [⁸⁰Se₄(PΦ₂)₄N₂Bi⁺], 1217 [⁸⁰Se₃(PΦ₂)₄N₂Bi⁺], 753 [⁸⁰Se₂(PΦ₂)₂NBi⁺], 544 [⁸⁰Se₂(PΦ₂)₂N⁺], 464 [⁸⁰Se(PΦ₂)₂N⁺], 384 [(PΦ₂)₄N⁺], 154 [ΦP₂N⁺].— Análisis elementales, calculados para C₇₂H₆₀N₃P₆Se₆Bi: C 47.11%; H, 3.29%; experimentales: C, 46.62%; H, 3.17%. Ver tabla 2.

Tabla 2. Resumen de los datos cristalográficos de los compuestos
[M{(SePΦ₂)₂N}₃], [M = In(7), Sb (8), Bi (9)]^a.

	7	8	9
Fórmula	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ Se ₆ In	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ Se ₆ Sb	C ₇₂ H ₆₀ N ₃ P ₆ Se ₆ Bi
M	1741.6	1748.6	1835.8
Color	amarillo	anaranjado	rojo
Tamaño/Cristal [mm]	0.32x0.24x 0.06	0.44x 0.28x 0.20	0.28x 0.20x 0.18
Grupo. espacial	P-1 (No. 2)	P-1 (No. 2)	P-1 (No. 2)
Sistema cristalino	triclínico	triclínico	triclínico
a [Å]	11.591 (1)	11.548 (1)	11.542 (2)
b [Å]	13.191 (1)	13.244 (1)	13.226 (2)
c [Å]	24.863 (2)	24.733 (2)	24.896 (2)
α [°]	98.986 (6)	97.695 (5)	97.67 (2)
β [°]	96.360 (9)	96.705 (6)	97.01 (2)
γ [°]	110.284 (6)	109.649 (5)	109.28 (2)
V [nm ³]	3.4655 (8)	3.4771 (6)	3.4988 (9)
Z	2	2	2
ρ _{calcd} [mg/cm ³]	1.669	1.670	1.743
Scan	ω	ω	ω
intervalo 2θ [°]	3.0 - 50.0	3.0 - 50.0	3.0 - 50.0
reflins. indnts.	12078	12082	12172
reflins. Obs.	5181 [F>4.0σ(F)]	6743 [F>4.0σ(F)]	5559 [F>4.0σ(F)]
μ [mm ⁻¹]	3.675	3.719	5.822
Corrección x Absorción	Face-indexed	Face-indexed	ψ scan
Solución	métodos directos	métodos directos	métodos directos
Parámtros. refinados	794	794	794
R (F _o) % / Rw (F _o) %	6.61 / 6.85	5.74 / 6.02	6.13 / 6.12
Goof	1.06	1.12	1.06

^a R = Σ |F_o - F_c| / Σ F_o; ^b Rw = [Σ [w(F_o - F_c)²] / Σ w(F_o)²]^{1/2}.

1.2.7 Obtención de Tris(imidotetrafeniltioxadifosfinato) de indio(III), $[In\{SO(P\Phi_2)_2N\}_3]$, **10**.

Este compuesto se obtuvo de manera análoga a la descrita en el punto 1.2.1, a partir de $InCl_3$ (0.032 g, 0.15 mmol) y $[K\{SO(P\Phi_2)_2N\}]$ en metanol (0.207 g, 0.44 mmol). Rendimiento 0.13 g (61%).— Punto de fusión: $>320^\circ C$.— ^{31}P -RMN ($CDCl_3$): $\delta = 33.6$ y 23.3 ppm (s).— IR (KBr) cm^{-1} : 1230 mf $[v(P-N)] + 1215$ f $[v(P-O)] + 1176$ f $[v(P-N)/\delta(CH)]$; 740 m $[v(P-N)]$; 690 mf $[\Phi(CC)]$; 530 mf $[\gamma(PNP)]$; 560 m $[v(P-S)]$.— FAB⁺ (CH_3Cl) m/z : 1411 $[M^+]$, 1334 $[O_3S_3P_6\Phi_{11}N_3^{115}In^+]$; 979 $[S_2O_2(P\Phi_2)_4N_2^{115}In^+]$, 903 $[S_2O_2P_4\Phi_7N_2^{115}In^+]$, 546 $[SO(P\Phi_2)_2N^{115}In^+]$, 514 $[O(P\Phi_2)_2N^{115}In^+]$, 415 $[S(P\Phi_2)_2N^+]$, 400 $[O(P\Phi_2)_2N^+]$, 154 $[\Phi P_2N^+]$.— Análisis elementales, calculados para $C_{72}H_{60}N_3P_6O_3S_3In$: C, 61.24%; H, 4.28%; N, 2.98%; experimentales: C, 61.08%; H, 4.32%; N, 2.81%.

Datos cristalográficos:— $C_{72}H_{60}N_3P_6O_3S_3In$; $M = 1412.1$; fragmentos incoloros; tamaño del cristal $0.59 \times 0.34 \times 0.23$ mm; triclínico; grupo espacial P-1 (No. 2); celda unitaria: $a = 11.628(2)$ Å, $b = 15.474(1)$ Å, $c = 22.341(2)$ Å, $\alpha = 102.970(0)^\circ$, $\beta = 100.370(0)^\circ$, $\gamma = 92.770(0)^\circ$; $V = 3836.8(8)$ Å³; $Z = 2$; $\rho = 1.222$ Mg/m³; $\mu = 0.558$ mm⁻¹; scan $2\theta-\theta$; no. de reflexiones independientes 13423 ($R_{int} = 6.84\%$); no. de reflexiones observadas 9489 ($F > 3\sigma(F)$); solución / refinamiento: Método de Patterson / diagonalización de mínimos cuadrados; esquema de pesado $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0501 F^2$, no. de parámetros refinados 775; $R = 7.92\%$, $wR = 13.14\%$; $Goof = 0.56$.

1.2.8 Obtención de Tris(imidotetrafeniltioxadifosfinato) de bismuto(III), $[Bi\{SO(P\Phi_2)_2N\}_3]$, **11**.

A una disolución de $BiCl_3$ (0.055 g, 0.176 mmol) en 5 mL de THF se añade 10 mL de una disolución metanólica de $[K(OP\Phi_2)_2N]$ (0.25 g, 0.53 mmol). La mezcla se agita durante cuatro horas y se separa por filtración al vacío el sólido blanco formado. De la disolución restante (amarilla muy clara) precipitan microcristales amarillos que se lavan con THF y metanol y se secan. Rendimiento 0.087 g (33%).— Punto de fusión: $>320^\circ C$.— ^{31}P -RMN ($CDCl_3$): $\delta = 32.6$ y 20.05 ppm (s).— IR (KBr) cm^{-1} : 1215 f $[v(P-O)] + 1176$ f $[v(P-N)/\delta(CH)]$; 740 m $[v(P-N)]$; 690 mf $[\Phi(CC)]$; 530 mf $[\gamma(PNP)]$; 560 m $[v(P-S)]$.— FAB⁺ (CH_3Cl) m/z : 1505 $[M^+]$, 1073 $[S_2O_2(P\Phi_2)_4N_2Bi^+]$, 996 $[S_2O_2P_4\Phi_7N_2Bi^+]$, 641 $[SO(P\Phi_2)_2NBi^+]$, 609 $[O(P\Phi_2)_2NBi^+]$, 415 $[S(P\Phi_2)_2N^+]$, 400 $[O(P\Phi_2)_2N^+]$, 154 $[\Phi P_2N^+]$.— Análisis elementales, calculados para $C_{72}H_{60}N_3P_6O_3S_3Bi$: C 57.41%; H, 4.01%; experimentales: C, 57.32%; H, 3.9%. Para este compuesto **11** se obtuvieron cristales, pero no se ha podido completar el estudio por difracción de rayos X, ya que no difractan apropiadamente.

elementales, calculados para $C_{48}H_{40}N_2P_4S_2O_2Pb$: C, 53.78%; H, 3.76%; experimentales: C, 53.52%; H, 3.75%. Se obtuvieron cristales adecuados del solvato $[Pb\{SO(P\Phi_2)_2N\}_2] \cdot C_6H_6$ por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución del compuesto correspondiente en benceno. Ver tabla 3.

1.3.4 Obtención de Bis(imidotetrafenildifosfinato) de plomo(II), $[Pb\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$, 15.

Este compuesto se obtuvo siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el punto 1.3.1, a partir de $[K(OP\Phi_2)_2N]$ (0.125 g, 0.3 mmol) y $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (0.07 g, 0.15 mmol) en agua. Rendimiento 0.115 g (74 %).— m. p. 225°C.— ^{31}P -RMN ($CDCl_3$): $\delta = 18.34$ ppm (s).— IR (KBr) cm^{-1} : 1225 mf [$\nu(P-N)$] + 1215 mf [$\nu(P-O)$]; 1060 f [$\nu(P-O)$]; 745 m [$\nu(P-N)$]; 575 m [$\gamma(PNP)$]; 420 m [$\nu(O-P-N)$].— FAB⁺ (CH_3Cl) *m/z*: 1041 [M^+], 624 [$(OP\Phi_2)_2NPb^+$], 416 [$(OP\Phi_2)_2N^+$], 400 [$O(P\Phi_2)_2N^+$], 154 [ΦP_2N^+].— Análisis elementales, calculados para $C_{48}H_{40}N_2P_4O_4Pb$: C, 55.44%; H, 3.88%; experimentales: C, 55.52%; H, 3.9%. No se han obtenido cristales adecuados para realizar un el experimento de difracción de rayos X.

1.3.5 Obtención de Bis(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de cadmio(II), $[Cd\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, 16.

Este compuesto se sintetizó por un procedimiento análogo al descrito en el punto 1.3.1, a partir de $[K(SeP\Phi_2)_2N]$ (0.29 g, 0.5 mmol) y $CdCl_2$ (0.046 g, 0.25 mmol) en agua. Rendimiento 0.254 g (85 %).— ^{31}P -RMN ($CDCl_3$): $\delta = 31.7$ ppm (s).— IR (KBr) cm^{-1} : 1203 mf [$\nu(PN)$] + 1177 f [$\nu(PN)/\delta(CH)$], 743 m [$\nu(PN)$], 527 mf [$\gamma(PNP)/\nu(PSe)$], 437 d-m [$\nu(PSe)$].— FAB⁺ (CH_3Cl) *m/z*: 1196 [$^{80}Se_4(P\Phi_2)_4N_2Cd^+$], 652 [$^{80}Se_2(P\Phi_2)_2NCd^+$], 544 [$^{80}Se_2(P\Phi_2)_2N^+$], 464 [$^{80}Se(P\Phi_2)_2N^+$], 384 [$(P\Phi_2)_4N^+$], 154 [ΦP_2N^+].— Análisis elementales, calculados para $C_{48}H_{40}N_2P_4Se_4Cd$: C, 48.16%; H, 3.37%; experimentales: C, 48.09%; H, 3.34%. Ver tabla 3.

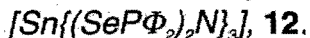
1.3.6 Obtención de Bis(imidotetrafenilditiodifosfinato) de cadmio(II), $[Cd\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]$, 17.

Este compuesto se obtuvo siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el punto 1.3.1, a partir de $[K(SP\Phi_2)_2N]$ (0. g, 0.5 mmol) y $CdCl_2$ (0.046 g, 0.25 mmol) en agua. Rendimiento 0. g (65 %).— Punto de fusión: 314-316°C.— ^{31}P -RMN ($CDCl_3$): $\delta = 24.03$ ppm (s); ^{113}Cd -RMN ($CDCl_3$): $\delta = 21.9$ ppm.— IR (KBr) cm^{-1} : 1218 mf [$\nu(P-N)$] + 1175 f [$\nu(P-N)/\delta(CH)$], 760 m [$\nu(P-N)$], 570 m [$\gamma(PNP)$]; 514 m [$\nu(P-S)$].— FAB⁺ (CH_3Cl) *m/z*: 1009 [M^+], 560 [$(SP\Phi_2)_2NCd^+$], 460 [$\Phi+(P\Phi_2)_2N^+$], 416 [$S(P\Phi_2)_2N^+$], 154 [ΦP_2N^+].— Análisis elementales, calculados para $C_{48}H_{40}N_2P_4S_4Cd$: C, 57.12%; H, 3.99%; experimentales: C, 56.87%; H, 3.8%. Ver tabla 3.

En las tablas 4-10 aparecen las coordenadas atómicas y los coeficientes de desplazamiento isotrópico para todos los heteroátomos de los compuestos 3c-17.

1.3 Obtención de los compuestos MX_4E y MX_4

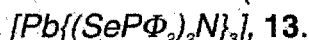
1.3.1 Obtención de Bis(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de estaño(II),



Una disolución metanólica de SnCl_2 (0.05 g, 0.264 mmol) se adiciona lentamente a una disolución de $\text{K}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}$ (0.307 g, 0.528 mmol) en 20 mL de metanol bajo agitación continua. Casi inmediatamente precipita un sólido amarillo, pero la mezcla se mantiene con agitación durante media hora. El precipitado se filtra y se lava con metanol, agua y éter. Rendimiento 0.27g (85%).— ^{31}P -RMN(CDCl_3): $\delta = 31.7$ ppm (s, $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ 560.7 Hz); ^{119}Sn -RMN (CDCl_3): $\delta = -179.1$ ppm [quint, $^2J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 95 Hz]; ^{77}Se -RMN(CDCl_3): $\delta = 9.8$ ppm [d, $^1J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$ 560.7 Hz].— IR (KBr), cm^{-1} : 1203 f [$\nu(\text{P}-\text{N})$] + 1172 m [$\nu(\text{P}-\text{N})/\delta(\text{CH})$]; 800 m [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 691 mf [$\Phi(\text{CC})$]; 535 mf [$\gamma(\text{PNP})/\nu(\text{P}-\text{Se})$]; 441 d-m [$\nu(\text{P}-\text{Se})$].— FAB⁺ (CH_3Cl) m/z : 1206 [M^+], 544 [$^{80}\text{Se}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+$], 464 [$^{80}\text{Se}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+$], 384 [$(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}^+$].— Análisis elementales, calculados para $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_4\text{Se}_2\text{Sn}$: C, 47.91%; H, 3.35%; experimentales: C, 47.82%; H, 3.34%.

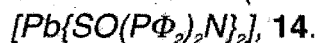
Durante el proceso de crecimiento de los cristales del compuesto amarillo, se observó que algunos cristales rojos también se formaban (isómero rojo **12'**). Ver tabla 3.

1.3.2 Obtención de Bis(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de plomo(II),



Este compuesto amarillo se sintetizó por un procedimiento análogo al descrito en el punto 1.3.1, a partir de $[\text{K}(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]$ (0.174 g, 0.3 mmol) y $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.07 g, 0.15 mmol) en agua. Rendimiento 0.132 g (81 %).— Punto de fusión: 204-6°C.— ^{31}P -RMN (CDCl_3): $\delta = 30.2$ ppm (s).— IR (KBr) cm^{-1} : 1188 f [$\nu(\text{PN})$] + 1176 mf [$\nu(\text{PN})/\delta(\text{CH})$], 743 m [$\nu(\text{PN})$], 540 mf [$\gamma(\text{PNP})/\nu(\text{PSe})$], 439 d-m [$\nu(\text{PSe})$].— FAB⁺ (CH_3Cl) m/z : 1293 [$^{80}\text{Se}_4(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}_2\text{Pb}^+$], 750 [$^{80}\text{Se}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{NPb}^+$], 544 [$^{80}\text{Se}_2(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+$], 464 [$^{80}\text{Se}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+$], 384 [$(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}^+$], 154 [$\Phi\text{P}_2\text{N}^+$].— Análisis elementales, calculados para $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_4\text{Se}_4\text{Pb}$: C, 44.63%; H, 3.12%; experimentales: C, 44.52%; H, 3.05%. Ver tabla 3.

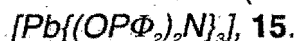
1.3.3 Obtención de Bis(imidotetrafeniltioxadifosfinato) de plomo(II),



Este compuesto se obtuvo siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el punto 1.3.1, a partir de $[\text{KSO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}]$ (0.141 g, 0.3 mmol) y $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.07 g, 0.15 mmol) en agua. Rendimiento 0.132 g (82 %).— Punto de fusión: 204-206°C.— ^{31}P -RMN (C_6D_6): $\delta = 33.87$ (s) y 20.831 (s) ppm.— IR (KBr) cm^{-1} : 1213 mf [$\nu(\text{P}-\text{O})$] + 1176 f [$\nu(\text{P}-\text{N})/\delta(\text{CH})$]; 722 m [$\nu(\text{P}-\text{N})$]; 692 mf [$\Phi(\text{CC})$]; 530 m [$\gamma(\text{PNP})$]; 579 y 552 m [$\nu(\text{P}-\text{S})$].— FAB⁺ (CH_3Cl) m/z : 1505 [M^+], 1073 [$\text{S}_2\text{O}_2(\text{P}\Phi_2)_4\text{N}_2\text{Bi}^+$], 996 [$\text{S}_2\text{O}_2\text{P}_4\Phi_7\text{N}_2\text{Bi}^+$], 640 [$\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{NBi}^+$], 609 [$\text{O}(\text{P}\Phi_2)_2\text{NBi}^+$], 415 [$\text{S}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+$], 400 [$\text{O}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}^+$], 154 [$\Phi\text{P}_2\text{N}^+$].— Análisis

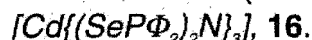
elementales, calculados para $C_{48}H_{40}N_2P_4S_2O_2Pb$: C, 53.78%; H, 3.76%; experimentales: C, 53.52%; H, 3.75%. Se obtuvieron cristales adecuados del solvato $[Pb\{SO(P\Phi_2)_2N\}_2] \cdot C_6H_6$ por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución del compuesto correspondiente en benceno. Ver tabla 3.

1.3.4 Obtención de Bis(imidotetrafenildifosfinato) de plomo(II),



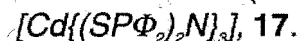
Este compuesto se obtuvo siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el punto 1.3.1, a partir de $[K(OP\Phi_2)_2N]$ (0.125 g, 0.3 mmol) y $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (0.07 g, 0.15 mmol) en agua. Rendimiento 0.115 g (74 %).— m. p. 225°C.— ^{31}P -RMN ($CDCl_3$): $\delta = 18.34$ ppm (s).— IR (KBr) cm^{-1} : 1225 mf [$\nu(P-N)$] + 1215 mf [$\nu(P-O)$]; 1060 f [$\nu(P-O)$]; 745 m [$\nu(P-N)$]; 575 m [$\gamma(PNP)$]; 420 m [$\nu(O-P-N)$].— FAB⁺ (CH_3Cl) *m/z*: 1041 [M^+], 624 [$(OP\Phi_2)_2NPb^+$], 416 [$(OP\Phi_2)_2N^+$], 400 [$O(P\Phi_2)_2N^+$], 154 [ΦP_2N^+].— Análisis elementales, calculados para $C_{48}H_{40}N_2P_4O_4Pb$: C, 55.44%; H, 3.88%; experimentales: C, 55.52%; H, 3.9%. No se han obtenido cristales adecuados para realizar un el experimento de difracción de rayos X.

1.3.5 Obtención de Bis(imidotetrafenildiselenodifosfinato) de cadmio(II),



Este compuesto se sintetizó por un procedimiento análogo al descrito en el punto 1.3.1, a partir de $[K(SeP\Phi_2)_2N]$ (0.29 g, 0.5 mmol) y $CdCl_2$ (0.046 g, 0.25 mmol) en agua. Rendimiento 0.254 g (85 %).— ^{31}P -RMN ($CDCl_3$): $\delta = 31.7$ ppm (s).— IR (KBr) cm^{-1} : 1203 mf [$\nu(PN)$] + 1177 f [$\nu(PN)/\delta(CH)$], 743 m [$\nu(PN)$], 527 mf [$\gamma(PNP)/\nu(PSe)$], 437 d-m [$\nu(PSe)$].— FAB⁺ (CH_3Cl) *m/z*: 1196 [$^{80}Se_4(P\Phi_2)_4N_2Cd^+$], 652 [$^{80}Se_2(P\Phi_2)_2NCd^+$], 544 [$^{80}Se_2(P\Phi_2)_2N^+$], 464 [$^{80}Se(P\Phi_2)_2N^+$], 384 [$(P\Phi_2)_4N^+$], 154 [ΦP_2N^+].— Análisis elementales, calculados para $C_{48}H_{40}N_2P_4Se_4Cd$: C, 48.16%; H, 3.37%; experimentales: C, 48.09%; H, 3.34%. Ver tabla 3.

1.3.6 Obtención de Bis(imidotetrafenilditiodifosfinato) de cadmio(II),



Este compuesto se obtuvo siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el punto 1.3.1, a partir de $[K(SP\Phi_2)_2N]$ (0. g, 0.5 mmol) y $CdCl_2$ (0.046 g, 0.25 mmol) en agua. Rendimiento 0. g (65 %).— Punto de fusión: 314-316°C.— ^{31}P -RMN ($CDCl_3$): $\delta = 24.03$ ppm (s); ^{113}Cd -RMN ($CDCl_3$): $\delta = 21.9$ ppm.— IR (KBr) cm^{-1} : 1218 mf [$\nu(P-N)$] + 1175 f [$\nu(P-N)/\delta(CH)$], 760 m [$\nu(P-N)$], 570 m [$\gamma(PNP)$]; 514 m [$\nu(P-S)$].— FAB⁺ (CH_3Cl) *m/z*: 1009 [M^+], 560 [$(SP\Phi_2)_2NCd^+$], 460 [$\Phi+(P\Phi_2)_2N^+$], 416 [$S(P\Phi_2)_2N^+$], 154 [ΦP_2N^+].— Análisis elementales, calculados para $C_{48}H_{40}N_2P_4S_4Cd$: C, 57.12%; H, 3.99%; experimentales: C, 56.87%; H, 3.8%. Ver tabla 3.

En las tablas 4-10 aparecen las coordenadas atómicas y los coeficientes de desplazamiento isotrópico para todos los heteroátomos de los compuestos **3c-17**.

Tabla 3. Resumen de los datos cristalográficos de los compuestos $[M\{(SeP\Phi_2)_2N\}_2]$, $[M = Sn$ (12), Pb (13), Cd (16)], $[Pb\{SO(P\Phi_2)_2N\}_2]$ 14 y $[Cd\{(SP\Phi_2)_2N\}_2]$ 17.

	12	12 ^a	13	14	16	17
Fórmula	$C_{48}H_{40}N_2P_4Se_4Sn$	$C_{48}H_{40}N_2P_4Se_4Sn$	$C_{48}H_{40}N_2P_4Se_4Pb$	$C_{48}H_{40}N_2P_4O_2S_2Pb$	$C_{48}H_{40}N_2P_4Se_4Cd$	$C_{48}H_{40}N_2P_4S_4Cd$
Color	amarillo	rojo	amarillo	incoloro	incoloro	incoloro
M	1203.2	1203.2	1291.7	1150.1	1197.00	1009.3
Tamaño/cristal [mm]	0.36 x 0.28 x 0.18	0.48 x 0.32 x 0.28	0.40 x 0.22 x 0.22	0.24 x 0.18 x 0.1	0.10 x 0.10 x 0.23	0.36 x 0.24 x 0.20
Grupo espacial	P-1 (No. 2)	$P4_12_12$ (No. 92)	$P4_12_12$ (No. 92)	P-1 (No. 2)	P-1 (No. 2)	P-1 (No. 2)
Sistema cristalino	triclínico	tetragonal	tetragonal	triclínico	triclínico	triclínico
a [Å]	10.124 (5)	10.250 (2)	10.234 (2)	13.627 (3)	14.005 (3)	13.660 (2)
b [Å]	13.085 (4)			13.712(1)	14.349 (3)	13.782 (2)
c [Å]	18.260 (4)	43.882 (6)	43.858 (6)	13.797(1)	13.764 (2)	14.329 (3)
α [°]	89.42 (2)			82.120 (0)	97.48 (2)	82.20 (1)
β [°]	82.75 (2)			83.530(0)	109.72 (2)	66.002 (7)
γ [°]	77.62 (2)			82.190(0)	65.63 (1)	69.47 (0)
V [Å ³]	2343.3 (17)	4610.8 (14)	4593.3 (14)	2518.1 (7)	2371.5 (8)	2307.8 (10)
Z	2 ^{a, b}	4 ^a	4 ^a	2 ^b	2	2
ρ_{calcd} [mg/cm ³]	1.705	1.733	1.868	1.517	1.676	1.452
μ [mm ⁻¹]	3.824	3.667	7.019	3.603	8.99	7.071
corrección x absorción	ψ -scan	ψ -scan	ψ -scan	ψ -scan	ψ -scan	face-indexed
intervalo 2 θ [°]	3.0 - 50.0	3.0 - 50.0	3.0 - 60.0	3.0 - 50.0	3.0 - 50.0	3.0 - 110.0
Scan	ω	ω	ω	ω	ω -2 θ	ω
reflins. Indnt.	8145 ($R_{int}=2.84\%$)	6498 ($R_{int}=3.64\%$)	5435 ($R_{int}=3.35\%$)	8880 ($R_{int}=3.96\%$)	7053	5799 ($R_{int}=8.93\%$)
reflins. Obs.	3743 [$F > 4.0\sigma(F)$]	2466 [$F > 4.0\sigma(F)$]	2202 [$F > 4.0\sigma(F)$]	6168 [$F > 3.0\sigma(F)$]	5955 [$I > 3.0\sigma(I)$]	5129 [$F > 4.0\sigma(F)$]
Solución	métodos directos	métodos directos	métodos directos	métodos directos	método Patterson	métodos directos
Parámtros refinados	536	267	218	587	532	533
$R(F_o) / R_w(F_o) \%$ ^c	8.54 / 9.83	7.79 / 7.57	6.74 / 4.01	5.94 / 4.86	0.038 / 0.044	5.06 / 7.89
Goof	1.69	1.31	1.24	1.10	3.22	1.66

^a Compuestos que poseen un centro simétrico C_i ; ^b Dos moléculas cristalográficamente independientes; ^c $R = \sum ||F_o - F_c| / \sum F_o$, $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

Tabla 4. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **3c**

Átomo	x	y	z	$U(eq)$
Se(1)	1097(1)	-415(1)	2785(1)	42(1)
P(1)	751(1)	1702(1)	2986(1)	28(1)
N(1)	0	2441(6)	2500	34(2)
C(1)	1448(2)	3132(5)	3103(2)	30(1)
C(2)	2075(2)	2798(6)	3037(2)	41(2)
C(3)	2619(3)	3871(8)	3162(3)	55(2)
C(4)	2529(3)	5273(7)	3363(3)	55(2)
C(5)	1899(3)	5649(7)	3418(3)	56(2)
C(6)	1359(3)	4584(6)	3291(3)	45(2)
C(7)	763(2)	1643(5)	3789(2)	32(1)
C(8)	1429(3)	1596(7)	4329(2)	46(2)
C(9)	1445(4)	1556(7)	4940(3)	60(2)
C(10)	808(4)	1555(7)	5013(3)	64(3)
C(11)	158(4)	1601(7)	4489(3)	59(3)
C(12)	126(3)	1636(6)	3867(3)	44(2)
K(1)	0	5000	5000	44(1)
O(1')	933(2)	4288(4)	6236(2)	50(1)
C(2')	611(4)	3965(8)	6671(3)	63(3)
C(3')	30(4)	2830(7)	6367(3)	63(3)
C(4')	-514(2)	3489(4)	5808(2)	53(2)
C(5')	-1100(4)	2487(8)	5490(3)	64(3)
C(6')	-1655(3)	3294(9)	4936(3)	67(3)
C(7')	-1361(2)	3670(5)	4493(2)	52(2)
C(8')	-1855(3)	4487(8)	3962(3)	62(2)
C(9')	-1526(3)	4694(8)	3499(3)	59(2)

$U(eq)$ está definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij} .

Tabla 5. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^a para **4**·CH₂Cl₂, **5**·C₆H₆ y **6**.

Átom o	4				5				6			
	x	y	z	<i>U</i> (eq)	x	y	z	<i>U</i> (eq)	x	y	z	<i>U</i> (eq)
M	1796(1)	1914(1)	2253(1)	29(1)	1682(1)	7264(1)	2007(1)	30(1)	1938(1)	2648(1)	3152(1)	38(1)
P(1)	1005(2)	3908(2)	1970(1)	36(1)	-168(1)	7480(1)	492(1)	37(1)	749(2)		3048(1)	48(1)
P(2)	1081(2)	3392(2)	3388(1)	36(1)	1529(1)	8724(1)	855(1)	39(1)	2873(2)		2980(2)	50(1)
P(3)	140(2)	14(2)	2070(1)	38(1)	3434(1)	6120(1)	1476(1)	43(1)	2630(2)	3552(2)	4791(2)	52(1)
P(4)	1805(2)	116(2)	3161(1)	42(1)	4159(1)	7551(1)	2685(1)	42(1)	4013(2)	3541(2)	3375(2)	50(1)
P(5)	4139(2)	2617(2)	2624(1)	40(1)	1033(1)	8404(1)	3442(1)	35(1)	2306(3)	2953(2)	1169(2)	59(1)
P(6)	3439(2)	1514(2)	1276(1)	40(1)	1076(5)	6597(1)	3479(1)	37(1)	878(3)	4487(2)	1984(2)	66(1)
N(1)	1045(5)	4170(4)	2816(3)	38(3)	350(3)	8429(2)	543(2)	43(1)	1816(7)	75(7)	2847(6)	57(4)
N(2)	682(5)	-299(5)	2799(3)	44(3)	4258(3)	6882(2)	1972(2)	52(1)	3701(7)	3408(8)	4282(5)	58(4)
N(3)	4295(5)	1877(5)	1949(4)	49(3)	1221(3)	7581(2)	3866(2)	44(1)	1629(11)	3985(8)	1260(6)	95(5)
O(1)	1229(4)	2905(4)	1715(3)	38(2)	280(2)	6961(2)	1130(2)	43(1)	681(6)	1706(5)	3404(4)	50(3)
O(2)	1238(4)	2369(3)	3117(3)	32(2)	2191(2)	8148(2)	1356(2)	40(1)	3006(6)	1204(5)	3174(4)	53(3)
O(3)	551(4)	1997(4)	1852(3)	37(2)	2326(2)	6211(2)	1476(2)	45(1)	1830(6)	3252(6)	4434(4)	61(3)
O(4)	2357(4)	894(4)	2790(3)	38(2)	3126(2)	7577(2)	2857(2)	40(1)	3301(6)	3321(6)	2874(4)	56(3)
O(5)	3078(4)	2827(4)	2643(3)	38(2)	1064(2)	8291(2)	2600(1)	36(1)	2275(6)	2312(5)	1874(4)	54(3)
O(6)	2345(4)	1500(4)	1381(3)	41(2)	1161(2)	6393(2)	2655(2)	41(1)	885(7)	3995(6)	2758(5)	70(3)

^a *U*(eq) está definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado *U*_{ij}.

Tabla 6. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^a para 7, 8 y 9.

Átom o	7				8				8			
	x	y	z	U(eq)	x	y	z	U(eq)	x	y	z	U(eq)
M	2184(1)	668 (1)	7392(1)	35 (1)	7153(1)	5632(1)	2416(1)	32(1)	7150(1)	5616(1)	2418(1)	32(1)
P(1)	2522(5)	1432(4)	9040(2)	51(2)	7484(3)	6546(3)	4082(1)	42(1)	7470(4)	6550(4)	4094(2)	44(2)
P(2)	4807(4)	2734(4)	8684(2)	42(2)	9803(3)	7776(2)	3747(1)	39(1)	9792(4)	7762(4)	3760(2)	41(2)
P(3)	-	-1642(3)	7133(2)	34(2)	3719(3)	3255(2)	2151(1)	35(1)	3696(4)	3234(4)	2136(2)	36(2)
P(4)	589(4)	-2600(3)	7335(2)	32(2)	5587(3)	2246(2)	2332(1)	36(1)	5576(4)	2230(4)	2330(2)	35(2)
P(5)	2702(4)	3009(3)	6525(2)	34(2)	7688(3)	7932(2)	1486(1)	34(1)	7684(4)	7950(4)	1481(2)	35(2)
P(6)	4368(4)	1821(3)	6299(2)	33(2)	9379(3)	6748(2)	1290(1)	33(1)	9376(4)	6749(4)	1290(2)	34(2)
N(1)	3787(16)	2433(14)	9077(7)	55(7)	8759(11)	7539(9)	4133(4)	58(4)	8775(17)	7531(13)	4141(7)	56(7)
N(2)	-	-	7477(7)	37(5)	4219(9)	2707(8)	2477(4)	40(4)	4515(13)	2719(12)	2468(6)	36(6)
N(3)	3935(14)	2845(11)	6386(7)	43(6)	8946(9)	7786(8)	1371(1)	41(4)	8933(13)	7774(11)	1366(6)	38(6)
Se(1)	1110(2)	912(2)	8292(1)	49(1)	6070(1)	6117(1)	3336(1)	53(1)	6046(2)	6126(2)	3354(1)	55(1)
Se(2)	4634(2)	1573(2)	7934(1)	49(1)	9673(1)	6581(1)	3031(1)	52(1)	9706(2)	6562(2)	3056(1)	55(1)
Se(3)	-237(2)	-244(2)	6783(1)	45(1)	4673(1)	4672(1)	1791(1)	48(1)	4622(2)	4639(2)	1769(1)	51(1)
Se(4)	2440(2)	-1336(2)	7420(1)	49(1)	7428(1)	3424(1)	2400(1)	51(1)	7429(2)	3403(2)	2412(1)	52(1)
Se(5)	2119(2)	2672(1)	7304(1)	41(1)	7080(1)	7632(1)	2279(1)	42(1)	7076(2)	7682(2)	2267(1)	46(1)
Se(6)	3104(2)	238(1)	6419(1)	42(1)	8107(1)	5192(1)	1404(1)	45(1)	8119(2)	5176(2)	1394(1)	47(1)

^a U(eq) está definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij} .

Tabla 7. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$)^a para **12**, **12'** y **13**.

Átom o	12				12'				13			
	x	y	z	$U(eq)$	x	y	z	$U(eq)$	x	y	z	$U(eq)$
M(1)	0	5000	5000	70(1)	3687	3687	0	39(1)	6370	6370	0	44(1)
P(1)	-	3117(4)	3993(3)	27(2)	1905(5)	5575(5)	638(1)	35(2)	4434(5)	8133(5)	636(1)	45(2)
P(2)	1491(5)	2322(4)	4386(3)	27(2)	6764(4)	1570(4)	-44(1)	37(2)	8481(5)	3236(4)	-44(1)	44(2)
Se(1)	-	4756(2)	3832(1)	39(1)	3857(2)	4784(2)	619(1)	51(1)	5207(2)	6180(2)	626(1)	61(1)
Se(2)	1229(4)	2905(4)	1715(3)	39(2)	6223(2)	3294(2)	221(1)	60(1)	6778(2)	3772(3)	229(1)	64(1)
N(1)	112(18)	2317(14)	4049(9)	36(7)	1186(16)	5798(14)	323(3)	40(5)	4203(14)	8843(16)	317(3)	43(5)
Sn(2)	0	0	0	77(1)								
P(3)		2410(4)	-853(3)	34(2)								
P(4)	-	1949(4)	684(3)	37(2)								
N(2)	48(18)	2562(13)	-	39(7)								
Se(3)	-	834(2)	-908(2)	52(1)								
Se(4)	-	-314(2)	1026(2)	55(1)								

^a $U(eq)$ está definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij} .

Tabla 8. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^a para 116 y 17.

Átom o	16 X=Se				17 X=S			
	x	y	z	<i>U</i> (eq)	x	y	z	<i>U</i> (eq)
Cd(1)	10593(1)	2528(1)	2816(1)	33(1)	1123(1)	2224(1)	2481(1)	52(1)
P(1)	4074(1)	1723(1)	3429(1)	24(1)	2618(1)	3136(1)	3358(1)	42(1)
P(2)	2609(1)	3408(1)	1906(1)	26(1)	4097(1)	1582(1)	1717(1)	39(1)
X(1)	2969(2)	970(2)	3270(1)	33(1)	1243(1)	2672(1)	4078(1)	51(1)
X(2)	1181(2)	4222(1)	2434(1)	33(1)	3026(2)	1776(1)	1017(1)	51(1)
N(1)	3716(4)	2639(3)	2659(3)	29(1)	3756(4)	2352(4)	2606(4)	47(2)
P(3)	-1355(1)	3222(1)	3444(1)	25(1)	-1109(1)	3167(1)	1679(1)	39(1)
P(4)	1168(1)	1682(1)	1828(1)	25(1)	-1249(1)	1557(1)	3226(1)	39(1)
N(2)	-1728(4)	2470(3)	2591(3)	30(1)	-1651(5)	2391(4)	2464(4)	48(2)
X(3)	356(2)	2667(1)	4406(1)	36(1)	-218(2)	3847(1)	2033(2)	57(1)
X(4)	-216(2)	2051(2)	1101(1)	39(1)	408(1)	694(1)	2751(2)	56(1)

^a *U*(eq) está definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado *U*_{ij}.

Tabla 9. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^a para el compuesto **10**.

Átom	10			
	x	y	z	<i>U</i> (eq)
In	2208(1)	3231(1)	2439(1)	37(1)
P(1)	2767(2)	2870(2)	4044(1)	51(1)
P(2)	712(2)	1971(1)	3133(1)	46(1)
P(3)	2993(2)	1344(2)	1306(1)	46(1)
P(4)	860(2)	2143(1)	1014(1)	43(1)
P(5)	2677(2)	5473(2)	2158(1)	51(1)
P(6)	630(2)	4974(1)	2588(1)	46(1)
N(1)	1467(7)	2453(6)	3807(4)	62(3)
N(2)	1622(6)	1333(4)	1079(3)	44(2)
N(3)	1309(7)	5375(5)	2144(4)	50(3)
S(1)	3487(2)	3616(2)	3557(1)	64(1)
S(2)	3748(2)	2110(2)	2155(1)	32(1)
S(3)	3637(2)	4438(2)	2251(2)	66(1)
O(1)	1057(5)	2216(4)	2570(3)	48(2)
O(2)	1205(6)	3025(4)	1511(3)	55(2)
O(3)	970(5)	4104(4)	2738(3)	51(2)

^a *U*(eq) está definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij} .

Tabla 10. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^a para el complejo **14**.

Átom	14			
	x	y	z	<i>U</i> (eq)
Pb(1)	1060(1)	3854(1)	4858(1)	43(1)
P(1)	-777(2)	4193(2)	3126(2)	42(1)
P(2)	590(2)	5621(2)	2308(2)	44(1)
S(1)	1033(2)	5846(2)	3584(1)	53(1)
O(1)	-283(5)	3742(5)	4046(5)	54(3)
N(1)	-207(6)	4892(5)	2301(6)	48(3)
P(3)	2943(2)	2502(2)	3537(2)	46(1)
P(4)	2414(2)	1191(2)	5290(2)	47(1)
N(2)	3138(7)	1853(6)	4536(7)	61(3)
S(2)	1011(2)	1783(2)	5596(3)	70(1)
O(2)	2118(5)	3355(5)	3566(5)	56(3)

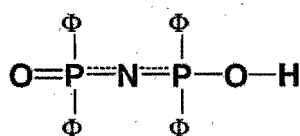
^a *U*(eq) está definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij} .

Capítulo 2

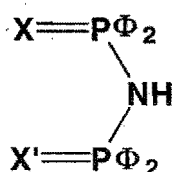
Ligantes imidodifosfínicos

En este capítulo, primero se presenta una breve reseña de los estudios estructurales existentes de los ligantes fosfazénicos y sus correspondientes sales de potasio, mismos que fueron empleados en esta investigación. También se expondrán los resultados que nosotros obtuvimos al determinar la estructura cristalina del compuesto $[K(18\text{-corona-6})] [(SeP\Phi_2)_2N]^{16a}$.

Actualmente, los ligantes que se identifican con el nombre genérico de imidodifosfinatos (1) gozan de gran popularidad, en gran parte debido a que son ligantes inorgánicos β -difuncionales de esqueleto flexible, su preparación es relativamente sencilla¹⁵, además de que ofrecen la oportunidad de variar el grupo de átomos donadores (X y X'). De manera que resultan especialmente adecuados para estudiar las variaciones estereoquímicas de los complejos metálicos vía la formación de heterociclos inorgánicos de seis miembros que no contienen átomo de carbono alguno. Estos ligantes pueden considerarse como los análogos inorgánicos de los acetilacetonatos **1e**.

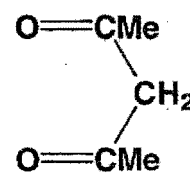


1a



1b X = X' = S

1c X = X' = Se



1e

Las sales alcalinas de estos compuestos se han empleado en la síntesis de un gran número de complejos metálicos¹⁴. Algunas de las estructuras de estas sales¹⁵ ya han sido determinadas, lo mismo que las estructuras de los ligantes libres con oxígeno (**1a**)^{17c}, azufre (**1b**)^{17a,c}, y selenio (**1c**)¹⁰.

Estudios de difracción de rayos X muestran que los ligantes neutros $(\text{SP}\Phi_2)_2\text{NH}^{17a,c}$ y $(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{NH}^{10}$ presentan una estructura imido (**1b** y **1c**), el esqueleto S—P—N—P—S presenta una conformación *trans* relativa al grupo P—N—P que contrasta con la conformación *cis* encontrada en los aniones cuando actúan como agentes quelantes. La distancia de enlace P—N (**1b**: 1.677(6); **1c**: 1.682(4) Å) comparada con la de un enlace sencillo P—N (1.77 Å)¹⁸ es más corta, lo que indica que el enlace P—N tiene algo de carácter de doble enlace. Esto concuerda con la observación de que el átomo de hidrógeno enlazado al nitrógeno está solamente 0.17 Å en **1b** y 0.15 Å en **1c** por debajo del plano PNP. Los ángulos de enlace P—N—P son de 132.6(1)° (**1b**) y 132.3(2)° (**1c**).

El ligante $(\text{OP}\Phi_2)_2\text{NH}^{17c}$ presenta una estructura muy diferente. En estado sólido el ligante se encuentra presente como el tautómero ácido **1a**. El ángulo P—N—P es de 180°, en contraste con los análogos que contienen azufre y selenio (**1b** y **1c**). Al igual que en los análogos con azufre y selenio, las distancias de enlace P—N son más cortas que las correspondiente a un enlace sencillo P—N (1.77 Å)¹⁸. Las moléculas del ligante se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno OH...H simétricos, formando cadenas infinitas.

A la fecha, en la literatura no se han descrito la estructura cristalina del ligante asimétrico $\Phi_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\Phi_2$ o la de alguna de sus sales alcalinas.

Las estructuras de los aniones libres $[(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}]^-$ y $[(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}]^-$ en los complejos de potasio con el éter corona 1,4,7,10,13,16-Hexaoxaciclooctadecano, $[\text{K}(18\text{-corona-6})][(\text{XP}\Phi_2)_2\text{N}]$, ya han sido descritas en la literatura (**3a** y **3b**)^{16b,c}. Las estructuras moleculares de ambos son completamente diferente. En el complejo con el ligante oxigenado^{16b}, el potasio se coordina a los seis átomos de oxígeno del éter corona, a un oxígeno de una molécula de agua y a los dos oxígenos provenientes del ligante, con el que forma un heterociclo de seis miembros. El ángulo P—N—P es de 129.3(3)°, mientras que las dos distancias de enlace P—N (1.583(3) Å), que son menores que en el ligante libre, y las dos de P—O (1.499(4) Å) son prácticamente iguales a las presentadas en el ligante libre, en acuerdo con una estructura π -deslocalizada que involucra a los cinco átomos del ligante (**2**) como la que se observa en los fosfazenos cíclicos^{18, 19}. En el complejo con el ligante azufrado^{12c}, no existe interacción entre el potasio y los átomos de azufre del anión. El potasio sólo se coordina a los seis átomos de oxígeno del éter corona. El ángulo de enlace P—N—P (132.8(2)°) es muy similar al que se observa en el ligante libre. El anión $[(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}]^-$ posee enlaces P—N más cortos [$\Delta = 0.078$ Å] y enlaces P—S [$\Delta = 0.067$ Å] más largos que los del ligante libre **1b**, lo último debido a la influencia de la carga negativa del anión.

Con el fin de conocer mejor estructuralmente al anión $[(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]^-$, nosotros determinamos la estructura cristalina y molecular del complejo $[\text{K}(18\text{-corona-6})][(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]^{16a}$ (**3c**). Los resultados del estudio por difracción de rayos X

que se llevó a cabo muestran que no existe interacción alguna entre el átomo de potasio y los de selenio de ligante **1c**. Este compuesto es entonces, análogo al derivado con azufre ^{16b} y no al derivado oxigenado. Adicionalmente, encontramos una coordinación poco común para el átomo de potasio, que además de coordinarse a los átomos de oxígeno del éter corona, se coordina a dos anillos aromáticos de dos ligantes vecinos diferentes (figura 1) de la misma manera que pudimos observar que ocurre en el complejo con el ligante que contiene azufre (**3b**) a través de una nueva búsqueda. El átomo de potasio está ubicado en el centro de inversión cristalográfico $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ y el átomo de nitrógeno en la posición $0, y, \frac{1}{4}$ a lo largo de un eje de rotación C_2 . En la tabla 11 se presenta una selección de las distancias y ángulos de enlace de nuestro compuesto **3c**.

Tabla 11. Resumen de las distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace del compuesto $[K(18\text{-corona-6})][(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]$ (**3c**).

Se(1)-P(1)	2.128 (1)	K(1)-O(4')	2.820 (5)
P(1)-N(1)	1.608 (2)	K(1)-O(7')	2.777 (4)
P(1)-C(1)	1.836 (5)	K(1)-C(10a)	3.470 (7)
P(1)-C(7)	1.835 (5)	K(1)-C(11a)	3.307 (7)
N(1)-P(1a)	1.608 (2)	K(1)-O(1'a)	2.752 (3)
C(11)-K(1)	3.307 (7)	K(1)-O(4'a)	2.820 (5)
K(1)-O(1')	2.752 (3)	K(1)-O(7'a)	2.777 (4)
Se(1)-P(1)-N(1)	120.9 (2)	Se(1)-P(1)-C(1)	109.9 (2)
N(1)-P(1)-C(1)	105.6 (2)	Se(1)-P(1)-C(7)	109.0 (1)
N(1)-P(1)-C(7)	108.7 (2)	C(1)-P(1)-C(7)	100.8 (2)
P(1)-N(1)-P(1a)	131.8 (4)	C(9)-C(10)-K(1)	117.7 (4)
C(11)-C(10)-K(1)	71.7 (4)	C(10)-C(11)-K(1)	85.2 (4)
C(12)-C(11)-K(1)	111.8 (4)		

En este caso, el átomo de potasio exhibe un número de coordinación de diez. La esfera de coordinación consta de seis átomos de oxígeno provenientes del éter corona (interacción anfitrión-huésped) y cuatro átomos de carbón de dos fenilos del ligante (interacción ion-dipolo inducido), dos de cada anillo. Las longitudes de enlace K—O se encuentran en el intervalo 2.752(3) y 2.820(5) Å y las distancias de enlace K—C(10) y K—C(11) más cortas son 3.307(7) y 3.470(7) Å. También observamos dos tipos de anillos aromáticos, unos en posición casi paralela al plano formado por el éter corona con un ángulo de 32.4° (**3b**: 32.1°) entre los dos planos, y los otros en posición vertical a 90.4° (**3b**: 90.5°) del plano del éter corona. En el anión $[(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]$, el ángulo de enlace P—N—P es de $131.8(4)^\circ$. Las distancias de enlace P—N son de 1.608(2) Å y las de P—C son 1.836(5) y 1.835(5) Å [**3b**: 1.826(2) y 1.835(5) Å]. Los enlaces P—Se miden 2.128(1) Å y cada uno apunta hacia direcciones opuestas. El ángulo de torsión entre los planos formados por los dos grupos Se—P—N es de 52.3° , mientras que en el ligante libre **1c** este ángulo es de 154° .

Los seis átomos de oxígeno coordinados al potasio y que junto con él definen un plano, se encuentran entre 0.185 - 0.187 Å por arriba y por abajo del plano. Se tiene un mejor plano con los átomos O1', O4', O1'a, O4'a y K, quedando los átomos O7'a y O7'b 0.556 Å por arriba del mismo. Así que el arreglo que este conjunto K-O₆(18-corona-6) presenta puede describirse como un bote. La distancia promedio K—O, de 2.783 Å se encuentra dentro del intervalo informado en la literatura²⁰.

Se conocen muy pocas estructuras de complejos de potasio con éteres corona que presenten una coordinación tan poco común (con números de coordinación de diez o mayores). M. L. H. Green y colaboradores^{22a, b} determinaron la estructura del complejo [CpNb(C₇H₇)] [K(18-corona-6)], donde el átomo de potasio tiene una coordinación de once. La distancia de enlace K—C(Cp) es de 3.34 Å y la de K—C(C₇H₇) es de 3.006 y 3.33 (2x) Å, como la que se observa en nuestro compuesto. K. G. Caulton y colaboradores^{22c} encontraron una distancia de enlace K—C(Tolueno) de 3.83 y 3.92 Å y un número de coordinación de diez en el compuesto [(η²-toluol)₂-K(18-corona-6)]⁺[(Φ₃SiO)₃Sn]₂-K(18-corona-6)]. En este complejo los anillos de tolueno del catión son aproximadamente paralelos al plano formado por el éter corona.

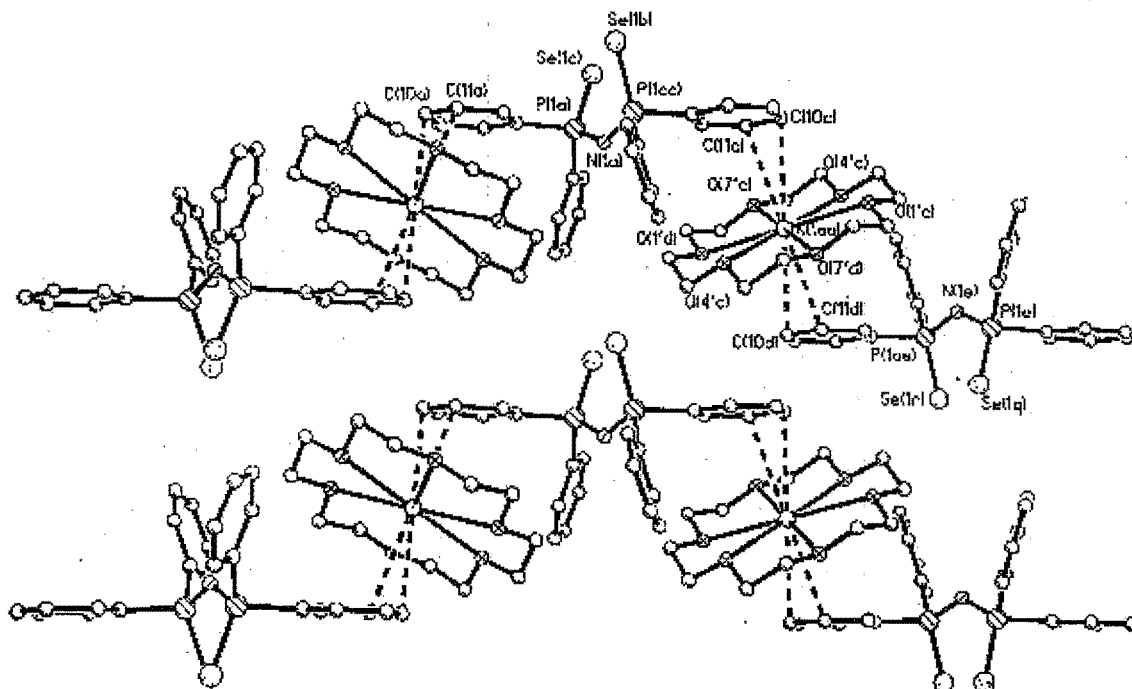


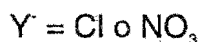
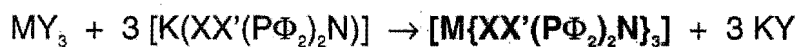
Figura 1. Estructura cristalina del complejo [K(18-corona-6)] [(SePΦ₂)₂N] (3c).

Capítulo 3

Moléculas MX_6E y MX_6

En este capítulo se discuten los resultados derivados de los estudios estructurales por difracción de rayos X que se realizaron de los tris-quelatos $[\text{M}\{\text{XX}'(\text{P}\Phi_{2/2}\text{N})_3\}]$ obtenidos.

Los compuestos $\text{M}\{\text{XX}'(\text{P}\Phi_{2/2}\text{N})_3\}$ se prepararon a partir de la correspondiente sal metálica $\text{M}(\text{III})\text{Y}_3$ y la sal de potasio adecuada del ligante, de acuerdo a la siguiente ecuación:



$\text{X} = \text{X}' = \text{O}^{23}$	$\text{X} = \text{X}' = \text{Se}^{24}$	$\text{X} = \text{O}, \text{X}' = \text{S}$
$\text{M} = \text{Ga}$ 4	$\text{M} = \text{In}$ 7	$\text{M} = \text{In}$ 10
$\text{M} = \text{In}$ 5	$\text{M} = \text{Sb}$ 8	$\text{M} = \text{Bi}$ 11
$\text{M} = \text{Bi}$ 6	$\text{M} = \text{Bi}$ 9	

Descripción de las estructuras

3.0 Moléculas $[M\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]^{23}$

La estructura molecular del compuesto de galio(III) (4), que cristaliza solvatado con diclorometano, se muestran en la figura 2[†]. El derivado de indio(III) (5) también cristaliza solvatado, pero con benceno. La celda unitaria de este compuesto 5 aparece en la figura 3. En la figura 6 aparece la estructura molecular del compuesto de bismuto(III), 6 y en la figura 7 se presenta la correspondiente celda unitaria. Una selección de las distancias y ángulos de enlace se presenta en las tablas 12 y 13.

Las tres estructuras cristalinas están constituidas por moléculas discretas $[M\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$ {M = Ga (4), In (5) y Bi (6)}. Cada metal está coordinado a seis átomos de oxígeno, dos de cada ligante, formando tres heterociclos de seis miembros.

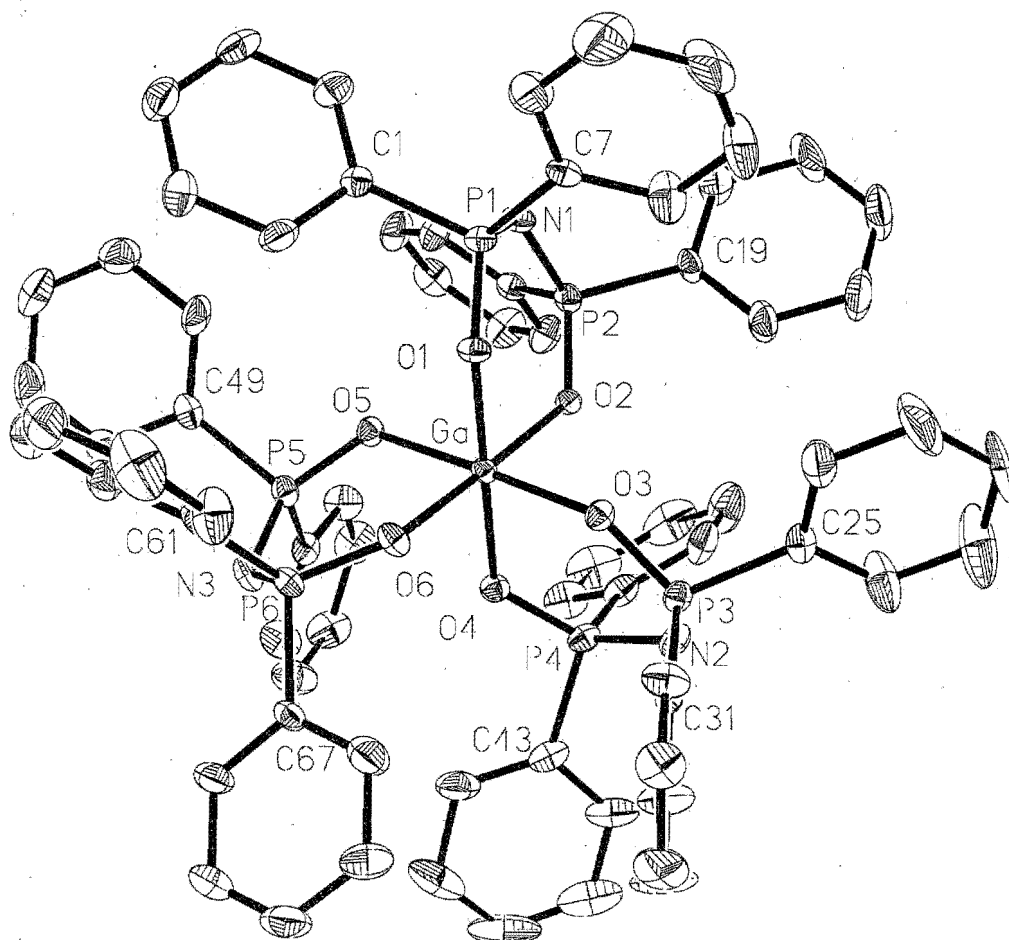


Figura 2. Esquema ORTEP de $[Ga\{(OP\Phi_2)_2N\}_3] \cdot CH_2Cl_2$, 4, (elipsoides al 20% de probabilidad); los hidrógenos y disolvente de cristalización han sido omitidos.

[†] La mayoría de los esquemas ORTEP que ilustran esta tesis exhiben las elipsoides al 20% de probabilidad únicamente para facilitar la visión del observador.

En los complejos **4** y **5**, el arreglo geométrico alrededor de los centros metálicos puede describirse como un octaedro ligeramente distorsionado, en comparación con el patrón de distorsión observado en el compuesto análogo de bismuto(III) (**6**) descrito más adelante [†]. El ligante se coordina de manera simétrica al interactuar con los cationes de galio(III) e indio(III). Las distancias de enlace Ga–O e In–O promedio son 1.973(13) y 2.127 (9) Å, respectivamente. La diferencia entre la longitud de enlace M–O más corta (1.954(5) [**4**] y 2.115(3) [**5**] Å) y la más larga (1.996(5) [**4**] y 2.144(3) [**5**] Å) es sólo de 0.042 Å para **4**, y 0.024 Å para **5**. Podemos observar algunas otras semejanzas estructurales si comparamos los ángulos de enlace O–In–O con los correspondientes ángulos de enlace O–Ga–O (tabla 3). La mayor diferencia entre los pares de ángulos O–M–O es de sólo 2.6° y el promedio de todas las diferencias es 1.2 (7)° (Figura 4).

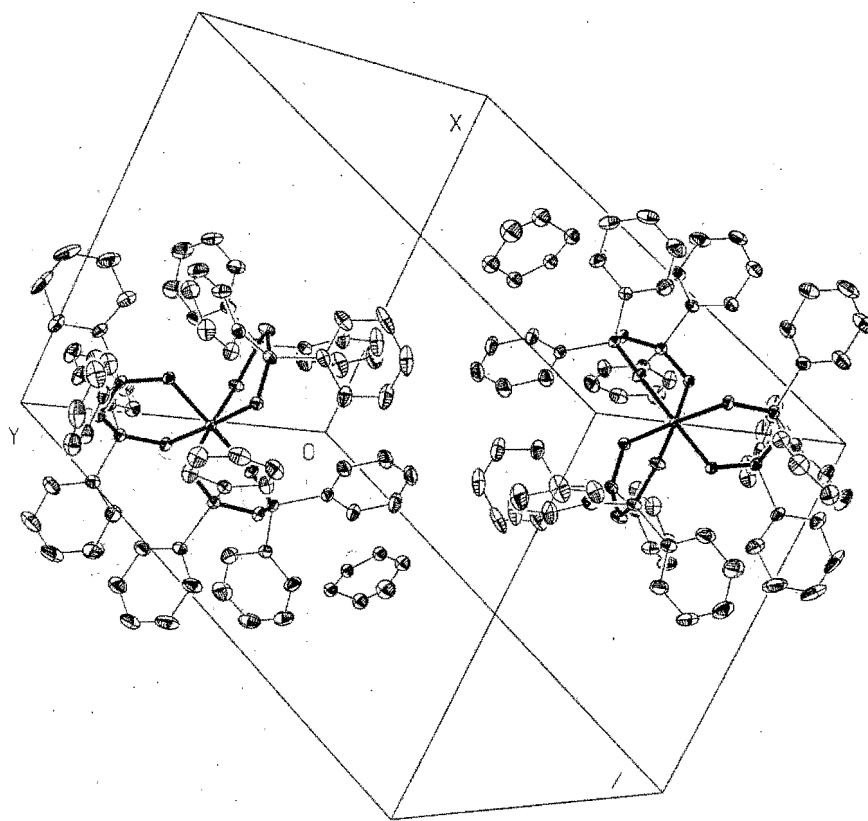


Figura 3. Celda unitaria del compuesto $[\text{In}\{(\text{OPPh}_2)_2\text{N}\}_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, **4**, (elipsoides al 20% de probabilidad); los hidrógenos han sido omitidos.

[†] De acuerdo con el criterio del ángulo diedro (δ'), se establece que los tris-quelatos **4** y **5** se hallan más cerca del límite D_{3d} en la trayectoria $\text{O}_h(D_{3d}) \leftrightarrow D_{3h}$ [ángulo δ' ideales: $\text{O}_h(D_{3d})$ 70.5, 70.5, 70.5° en b_1 y -70.5, 70.5, 70.5° en b_2 . Ángulo δ' ideales: (D_{3h}) 0, 0, 0° en b_1 y 120, 120, 120° en b_2]. Los ángulos δ' encontrados para **4** son 108.6, 70.7, 71.9° en b_1 , y 71.0, 111.5, 70.9° en b_2 ; y para **5** son 108.4, 71.0, 70.1° en b_1 , y 71.5, 111.0, 72.5° en b_2 . Los ángulos δ' encontrados para **6** son: 81.4, 74.5, 111.1° en b_1 , y 105.7, 59.9, 67.2° en b_2 . E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, **1974**, *96*, 1748-1756.

Tabla 12. Distancias de enlace (Å) para $[\text{Ga}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4), $[\text{In}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (5), $[\text{Bi}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3$ (6).

	4	5	6
M-O (1)	1.954 (5)	2.126 (3)	2.392 (8)
M-O (2)	1.968 (5)	2.138 (3)	2.281 (7)
M-O (3)	1.971 (5)	2.115 (3)	2.404 (8)
M-O (4)	1.983 (5)	2.144 (3)	2.273 (9)
M-O (5)	1.996 (5)	2.120 (3)	2.256 (7)
M-O (6)	1.959 (5)	2.126 (3)	2.337 (8)
N(1)-P(1)	1.582 (6)	1.594 (4)	1.577 (9)
N(1)-P(2)	1.591 (7)	1.578 (4)	1.583 (11)
N(2)-P(3)	1.581 (7)	1.595 (4)	1.574 (10)
N(2)-P(4)	1.579 (7)	1.577 (4)	1.593 (9)
N(3)-P(5)	1.608 (7)	1.585 (4)	1.568 (12)
N(3)-P(6)	1.576 (6)	1.577 (4)	1.577 (11)
P(1)-O(1)	1.511 (6)	1.517 (3)	1.509 (8)
P(2)-O(2)	1.511 (5)	1.520 (3)	1.539 (9)
P(3)-O(3)	1.514 (6)	1.513 (3)	1.517 (10)
P(4)-O(4)	1.508 (6)	1.509 (3)	1.528 (10)
P(5)-O(5)	1.505 (6)	1.518 (3)	1.519 (8)
P(6)-O(6)	1.519 (6)	1.512 (3)	1.516 (9)
O(1)...O(2)	2.797 (7)	3.028 (3)	3.164 (8)
O(3)...O(4)	2.824 (7)	2.977 (3)	3.127 (9)
O(5)...O(6)	2.818 (7)	2.990 (3)	3.021 (8)
O(1)...O(3)	2.715 (7)	3.003 (3)	3.655 (8)
O(1)...O(6)	2.701 (7)	2.985 (3)	3.468 (8)
O(3)...O(6)	2.722 (7)	2.947 (3)	3.515 (8)
O(2)...O(4)	2.773 (7)	2.961 (3)	3.153 (8)
O(2)...O(5)	2.781 (7)	3.008 (3)	3.034 (8)
O(4)...O(5)	2.768 (7)	2.997 (3)	2.966 (8)
O(1)...O(5)	2.797 (7)	3.028 (3)	3.383 (8)
O(2)...O(3)	2.797 (7)	3.028 (3)	3.655 (8)
O(4)...O(6)	2.797 (7)	3.028 (3)	3.361 (8)

Los heterociclos $\text{MO}_2\text{P}_2\text{N}$ (M = Ga, In, y Bi) formados tienen una conformación de bote donde el átomo metálico y el átomo de nitrógeno ocupan los ápices (figura 5). Existen algunos contactos intramoleculares fenilo-fenilo (repulsiones de Pitzer), presumiblemente debido a la naturaleza voluminosa de los ligantes y al tamaño del átomo central. Estos contactos ocurren principalmente entre los anillos aromáticos enlazados al mismo átomo de fósforo, y los fenilos ecuatoriales situados en el mismo anillo quelato. Este hecho contrasta con lo que sucede en algunos bis-quelatos formados con el ligante azufrado **1b**^{5a,c}, donde las conformaciones de silla y bote con el centro metálico y el átomo de nitrógeno en los ápices conducen a un arreglo con importantes interacciones 1,3 diaxial entre los grupos fenilo situados en el mismo heterociclo. Las distancias de no enlace C...C más cortas entre los carbonos de los fenilos aparecen en la tabla 14 (todas se encuentran dentro del intervalo de la suma de los radios de van der Waals²⁵).

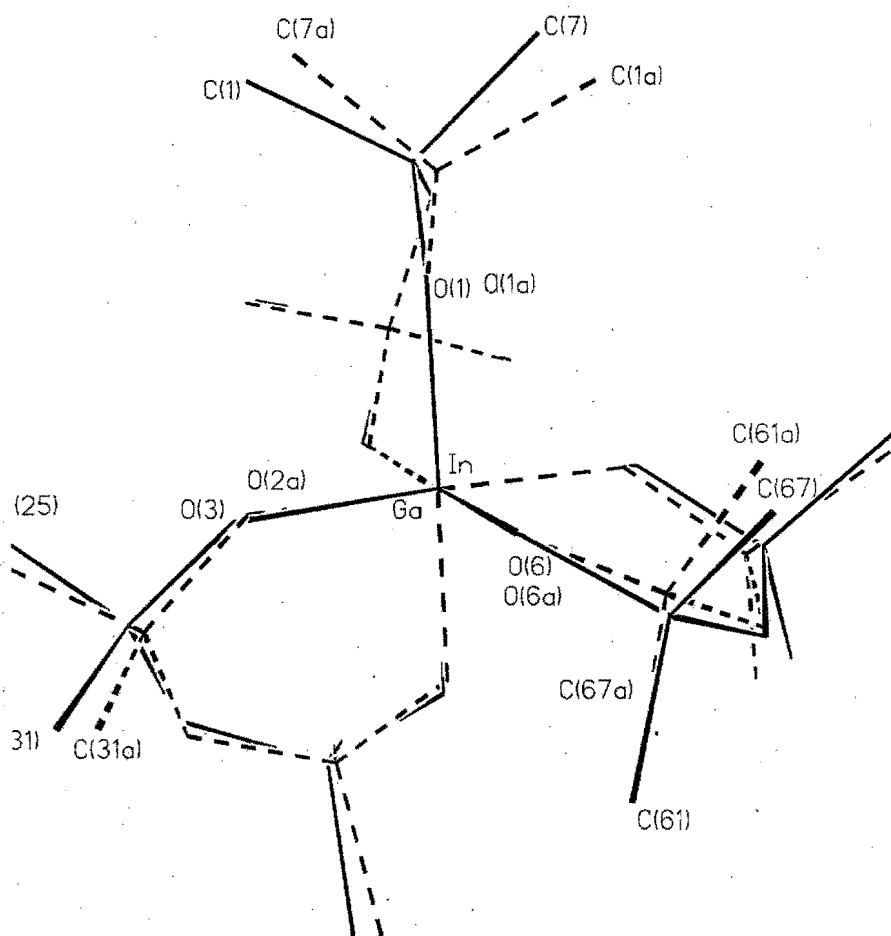
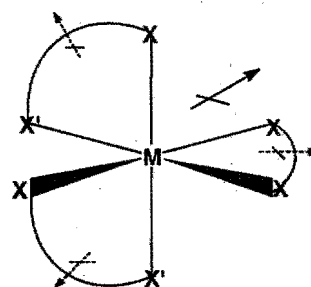


Figura 4. Superposición de las estructuras moleculares de $[\text{Ga}\{(\text{OPh})_2\text{N}\}_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4) [líneas punteadas] y $[\text{In}\{(\text{OPh})_2\text{N}\}_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (5) [líneas continua], los grupos fenilo han sido omitidos.

También se encontraron algunas otras distancias intramoleculares, C...O, C...N o C...P, menores que la suma de los radios de van der Waals²⁵. No existen interacciones intermoleculares, así que el empaquetamiento cristalino está determinado por las interacciones coulómbicas debidas al momento dipolar (→) resultante que los tris-quelatos deben presentar y a las fuerzas de van der Waals comunes. Experimentalmente podríamos calcular este momento dipolar a través del cálculo de la polarizabilidad en el estado sólido de nuestros compuestos.



momento dipolar resultante ($\vec{\mu}$)

Por otra parte, las distorsiones del arreglo octaédrico alrededor de los átomos de galio(III) e indio(III) presumiblemente se deben a la presencia de todas las interacciones intramoleculares mencionadas arriba. Sin embargo, en el caso del patrón de distorsión alrededor del átomo de bismuto(III) en el compuesto 6, este factor no parece ser el único involucrado. Como era de esperarse debido al

tamaño del catión, las interacciones intramoleculares se presentan con más frecuencia en el compuesto de galio(III). Sin embargo, la distorsión del grupo GaO_6 no es tan severa como la observada alrededor del átomo de bismuto en el compuesto **6**, donde el número de interacciones intramoleculares presentes es semejante al encontrado en el compuesto **5**.

Tabla 13. Ángulos de enlace ($^\circ$) para $[\text{Ga}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**4**), $[\text{In}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**5**), $[\text{Bi}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3$ (**6**).

	4	5	6
O(1)-M-O(2)	90.9 (2)	90.5 (1)	84.4 (3)
O(1)-M-O(3)	88.0 (2)	90.2 (1)	99.6 (3)
O(1)-M-O(4)	179.2 (2)	177.7 (1)	171.1 (2)
O(1)-M-O(5)	92.7 (2)	91.9 (1)	92.5 (3)
O(1)-M-O(6)	87.4 (2)	89.2 (1)	94.0 (3)
O(2)-M-O(3)	92.6 (2)	92.6 (1)	101.3 (3)
O(2)-M-O(4)	89.4 (2)	87.6 (1)	86.9 (3)
O(2)-M-O(5)	88.8 (2)	90.0 (1)	82.0 (3)
O(2)-M-O(6)	178.2 (2)	179.3 (1)	163.4 (3)
O(3)-M-O(4)	91.2 (2)	88.7 (1)	83.8 (3)
O(3)-M-O(5)	178.3 (2)	176.7 (1)	167.7 (3)
O(3)-M-O(6)	87.8 (2)	88.0 (1)	95.3 (3)
O(4)-M-O(5)	88.0 (2)	89.3 (1)	84.4 (3)
O(4)-M-O(6)	92.3 (2)	92.8 (1)	93.8 (3)
O(5)-M-O(6)	90.7 (2)	89.5 (1)	81.6 (3)
P(1)-N(1)-P(2)	124.3 (4)	126.2 (2)	133.0 (7)
P(3)-N(1)-P(4)	124.3 (4)	127.2 (3)	128.9 (7)
P(5)-N(1)-P(6)	122.5 (5)	127.4 (2)	130.0 (7)
M-O(1)-P(1)	131.2 (3)	127.1 (2)	125.3 (4)
M-O(2)-P(2)	129.5 (3)	126.5 (2)	129.0 (5)
M-O(3)-P(3)	130.6 (3)	128.5 (2)	128.8 (4)
M-O(4)-P(4)	128.2 (3)	125.0 (2)	132.0 (4)
M-O(5)-P(5)	127.4 (3)	126.5 (2)	132.0 (4)
M-O(6)-P(6)	129.3 (3)	126.9 (2)	132.0 (5)
N(1)-P(1)-O(1)	117.0 (3)	118.0 (2)	116.5 (5)
N(1)-P(2)-O(2)	117.2 (3)	116.8 (2)	118.1 (5)
N(2)-P(3)-O(3)	117.4 (3)	117.5 (2)	117.2 (5)
N(2)-P(4)-O(4)	116.1 (3)	117.6 (2)	116.4 (5)
N(3)-P(5)-O(5)	116.2 (3)	117.0 (2)	117.1 (5)
N(3)-P(6)-O(6)	118.6 (4)	117.5 (2)	118.0 (5)

Las distancias y los ángulos de enlace promedio pertenecientes a los heterociclos (incluyendo aquellos alrededor del átomo de fósforo en posición exocíclica) concuerdan bien con las dimensiones correspondientes de previas determinaciones estructurales (tabla 15)¹⁴. Las distancias de enlace promedio P–N y P–O son consistentes con una estructura π -deslocalizada que involucra a los cinco átomos del ligante (**2**), como la que se observa en los fosfazenos cíclicos.¹⁹ En la tabla 5, observamos que los ángulos de los quelatos enlistados varían, debido a la diferencia de tamaño del átomo central y a la diferente estructura en

general[†]. Las variaciones observadas, sobre todo en los ángulos P–N–P ($\Delta = 7^\circ$), M–O–P ($\Delta = 24.7^\circ$) y O–P–N ($\Delta = 8.4^\circ$), demuestran la flexibilidad del ligante y su capacidad de adecuación a los requerimientos impuestos por el átomo central. Además, también indican que la mordida O...O podría ser mayor o menor que la del intervalo observado en la tabla.

Tabla 14. Distancias de no enlace C...C menores que la suma de van der Waals en 4, 5, y 6.

	4		5		6
C(1)...C(7)	2.925(20)	C(1)...C(7)	2.861(9)	C(1)...C(7)	2.868(14)
C(1)...C(12)	3.141(22)			C(1)...C(12)	3.404(15)
C(13)...C(19)	2.885(19)	C(13)...C(19)	2.851(9)	C(13)...C(19)	2.846(17)
C(13)...C(24)	3.374(20)	C(13)...C(20)	3.320(9)	C(6)...C(7)	3.201(16)
C(14)...C(19)	3.334(19)	C(14)...C(19)	3.210(10)		
C(25)...C(31)	2.842(20)	C(25)...C(31)	2.852(7)	C(25)...C(31)	2.840(15)
C(25)...C(36)	3.385(20)	C(25)...C(32)	3.380(8)	C(25)...C(32)	3.365(18)
C(37)...C(43)	2.803(21)	C(37)...C(43)	2.827(8)	C(37)...C(43)	2.863(17)
C(37)...C(48)	3.249(23)	C(37)...C(44)	3.403(8)	C(37)...C(44)	3.080(18)
C(38)...C(43)	3.165(22)			C(38)...C(44)	3.435(17)
C(38)...C(59)	3.439(22)			C(30)...C(31)	3.275(15)
C(49)...C(55)	2.805(20)	C(49)...C(55)	2.881(7)	C(49)...C(55)	2.825(19)
C(49)...C(60)	3.406(20)	C(49)...C(56)	3.367(7)		
C(54)...C(55)	3.267(21)			C(50)...C(55)	3.463(21)
C(61)...C(67)	2.858(18)	C(61)...C(67)	2.916(8)	C(61)...C(67)	2.899(18)
C(66)...C(67)	3.357(21)	C(61)...C(72)	3.291(9)		

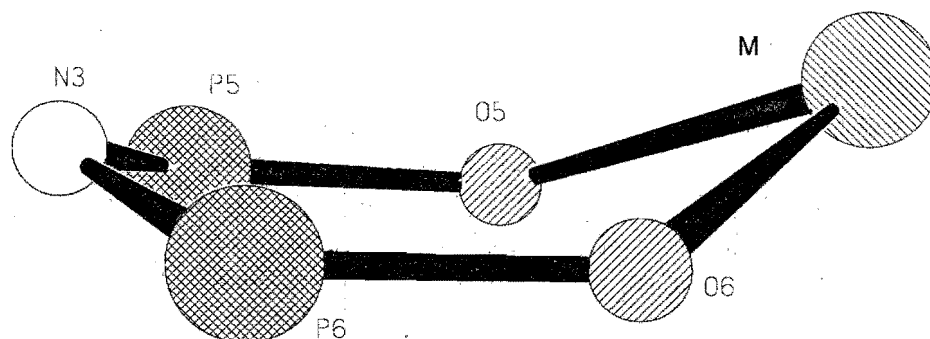


Figura 5. Conformación de los heterociclos MO_2P_2N ($M = Ga, In, \text{ y } Bi$). Bote con el átomo metálico y el átomo de nitrógeno en los ápices.

[†] Por ejemplo, los diferentes complejos enlistados en la tabla 5 son mono-, bis- o tris-quelatos con diferente geometría de coordinación.

Tabla 15. Distancias (Å) y ángulos (°) interatómicos promedio de algunos anillos quelato que contienen al ligante $\{(OP\Phi_2)_2N\}$.^a

Compuesto	M-O	P-O	P-N	P-C	O...O ^b	O-M-O	M-O-P	O-P-N	P-N-P	O-P-C	N-P-C	C-P-C
[Sn{(OPΦ ₂) ₂ N}] ^{14a}	2.24(11)	1.521(7)	1.587(6)	-	3.045	85.64(4)	131.3(2)	117.4(5)	126.7(2)	-	-	-
[Sn{(OPΦ ₂) ₂ N}I] ^{14a}	2.073(4)	1.540(4)	1.581(9)	-	2.921	89.55(1)	130.6(2)	115.9(4)	126.3(3)	-	-	-
[Sn{(OPΦ ₂) ₂ N}R ₂] ^{14c}	2.203(5)	1.523(3)	1.586(2)	-	3.074	88.5(2)	130.5(3)	118.0(4)	130.4(4)	107.9(5)	109.1(6)	103.7(6)
[K(Crw-8){(OPΦ ₂) ₂ N}] ^{16b}	2.870(4)	1.499(4)	1.588(3)	1.819(1)	3.444	73.5(1)	115.9(2)	119.0(3)	129.3(3)	109.2(2)	-	104.2(2.0)
[Mo{(OPΦ ₂) ₂ N}(Cl)(O) ₂] ^{14c}	2.206(5)	1.499(1)	1.656(12)	1.767(13)	2.785	78.3(3)	140.6(5)	110.6(5)	123.2(6)	-	-	-
[Mo{(OPΦ ₂) ₂ N}(Cl)(O)] ^{14c}	2.06(5)	1.530(7)	1.582(13)	1.796(7)	2.811	86.0(2)	136.1(3)	116.7(3)	125.7(4)	-	-	-
[Mo{(OPΦ ₂) ₂ N} ₂ O] ^{14c}	2.09(8)	1.522(12)	1.581(9)	1.801(3)	2.788	83.4(1)	137.7(1)	116.7(1)	125.3(2)	-	-	-
[ReO{(OPΦ ₂) ₂ N}ClPΦ ₃] ^{14d}	2.062(8)	1.534(4)	1.587(4)	1.795(6)	2.813	86.0(2)	134.4(3)	115.6(2)	123.8(3)	107.7(2.4)	108.4(1.9)	-
[V{(OPΦ ₂) ₂ N} ₂ O] ^{14b}	1.982(3)	1.525(4)	1.588(2)	1.801(5)	2.759	88.2(1)	135.9(1)	115.8(7)	130.7(1)	-	-	-
[Ga{(OPΦ ₂) ₂ N} ₃ .CH ₂ Cl] ²³	1.973(13)	1.511(4)	1.586(10)	1.802(8)	2.812(1)	91.5(9)	129.3(1.4)	117.1(7)	123.7(4)	108.4(1.9)	108.8(1.1)	104.4(1.5)
[In{(OPΦ ₂) ₂ N} ₃ .C ₆ H ₆] ²³	2.127(9)	1.515(4)	1.584(7)	1.799(7)	2.99(2)	89.6(7)	126.7(1.0)	117.3(4)	127.0(4)	107.8(1.6)	108.7(2.0)	106.0(1.1)
[Bi{(OPΦ ₂) ₂ N} ₃] ²³	2.33(5)	1.520(6)	1.578(4)	1.799(11)	3.10(6)	83.3(1.0)	129.8(2.5)	117.2(9)	130.6(1.8)	108.3(1.0)	108.8(2.0)	104.9(9)

^a Todos los datos se ponderaron estadísticamente.

^b Promedio de la distancia interatómica O...O que corresponde a la mordida del ligante quelato

Ahora nos referiremos al compuesto **6**, cuya geometría de coordinación exhibe una distorsión trigonal C_{3v} . Esta distorsión ha sido observada en muchos compuestos hexacoordinados del grupo 15^{31, 26-29} y puede considerarse como una evidencia de la presencia de un par electrónico libre estereoactivo.^{31, 26} Este hecho y el patrón de distorsión completo alrededor del átomo de bismuto(III) en **6** sugiere la presencia de un par electrónico no enlazado estereoquímicamente activo. El ligante se coordina al átomo de bismuto(III) asimétricamente, dando origen a dos conjuntos de distancias de enlace Bi-O, uno con enlaces Bi-O más cortos que el otro (figura 8).

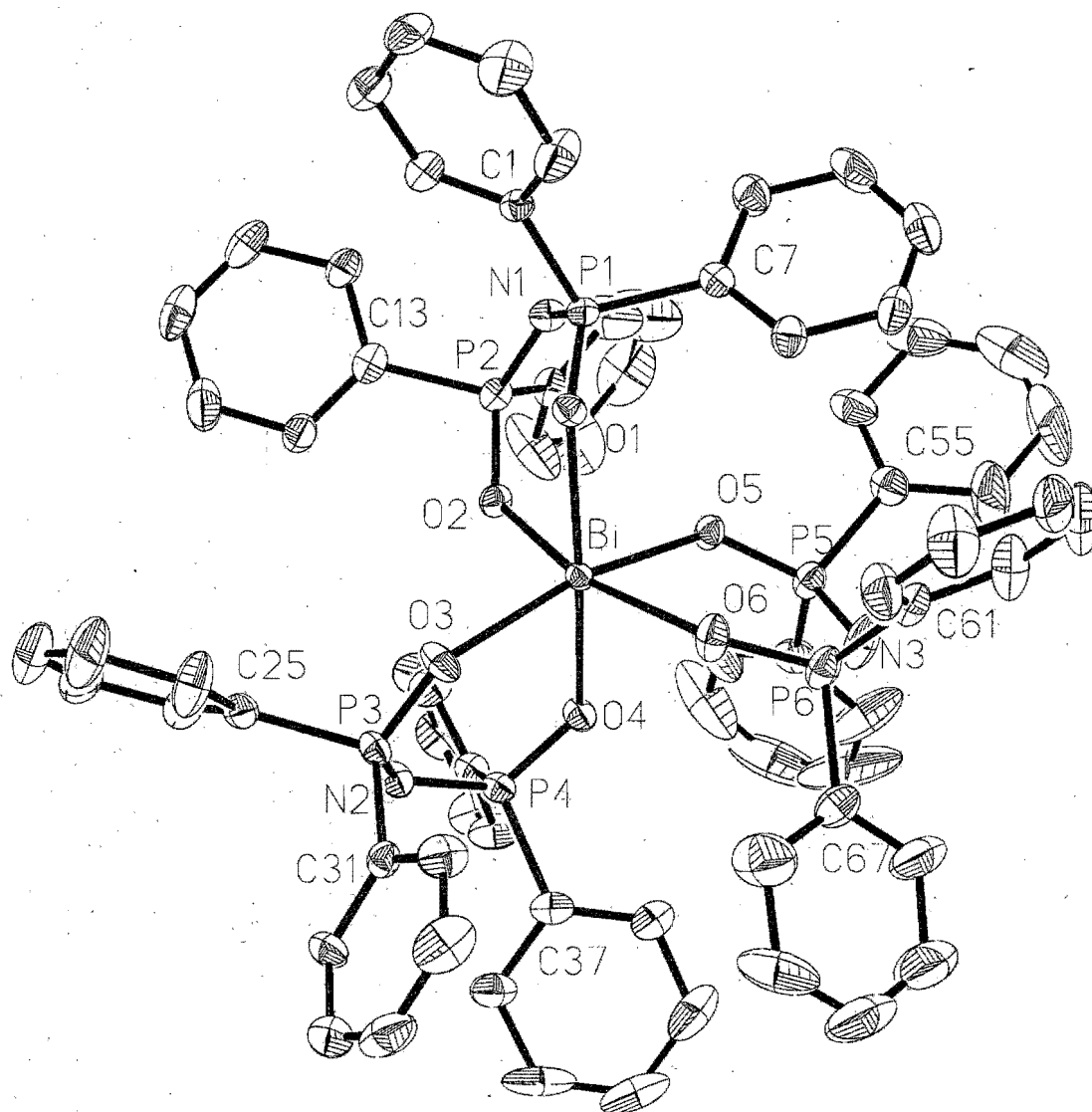


Figure 6. Esquema ORTEP de $[Bi\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$ **6** (elipsoides al 20% de probabilidad); los hidrógenos han sido omitidos.

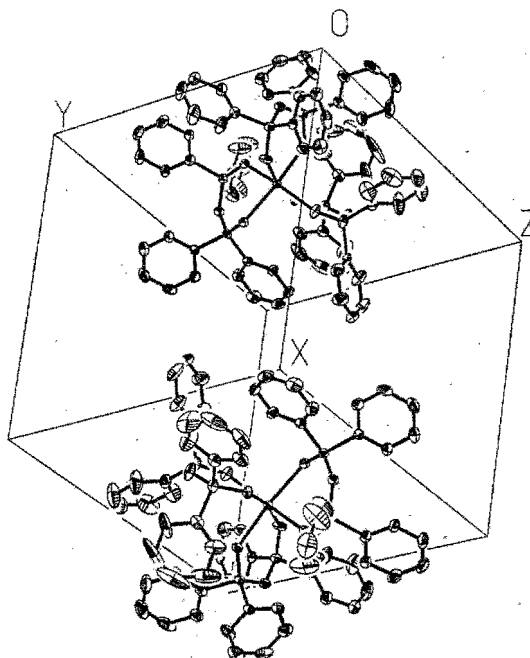


Figure 7. Celda unitaria del compuesto $[\text{Bi}\{(\text{OPh})_2\text{N}\}_3] \mathbf{6}$ (elipsoides al 20% de probabilidad); los hidrógenos han sido omitidos.

Las longitudes de enlace Bi–O más cortas, conjunto *a* [Bi–O(2) 2.281(7) Å, Bi–O(4) 2.273(9) Å y Bi–O(5) 2.256(7) Å], corresponden a los enlaces Bi–O orientados en la dirección opuesta al par de electrones libres, mientras que las distancias de enlace Bi–O largas (conjunto *b*) corresponden a los enlaces Bi–O adyacentes a éste [Bi–O(1) 2.392(8) Å, Bi–O(3) 2.404(8) Å y Bi–O(6) 2.337(8) Å] (figura 8). Esta especulación queda sustentada por el hecho de que los ángulos de enlace O–Bi–O adyacentes al par electrónico no compartido son mucho mayores (promedio $96.3(2.0)^\circ$) que los asociados al conjunto *a* de enlaces Bi–O cortos (promedio $84.4(2.5)^\circ$), con un $\Delta_{\text{promedio}} = 11.9^\circ$. Más aún, las distancias de no enlace O...O [O(1)...O(3) 3.655(5) Å, O(1)...O(6) 3.467(5) Å y O(3)...O(6) 3.513(5) Å], pertenecientes a la cara trigonal O(1)-O(3)-O(6) y asociadas al conjunto *b* de enlaces Bi–O, son significativamente mayores que las de la cara opuesta al par libre [O(2)...O(4) 3.157(5) Å, O(2)...O(5) 2.964(5) Å y O(4)...O(5) 3.041(5) Å]. Inclusive, la distancia O(2)...O(5) es aún menor que la suma de los radios de van der Waals²⁵ (tabla 13). También se observa que una de las aristas adyacentes a esta cara [arista O(2)...O(3)] posee una de las distancias O...O más largas [3.6551(5) Å] y el ángulo de enlace O–Bi–O mayor [O(2)–Bi–O(3) $101.5(2)^\circ$]. Estos resultados concuerdan con lo que R. A. Wheeler y sus colaboradores³¹ observaron en las moléculas distorsionadas MX_5E^{3-} (M = Bi o Sb; X = I o Cl), en donde el par electrónico no enlazado ocupa un orbital híbrido (sp^3d^3) orientado en la dirección de las distancias y los ángulos de enlace mayores, tal como el modelo RPECV predice¹.

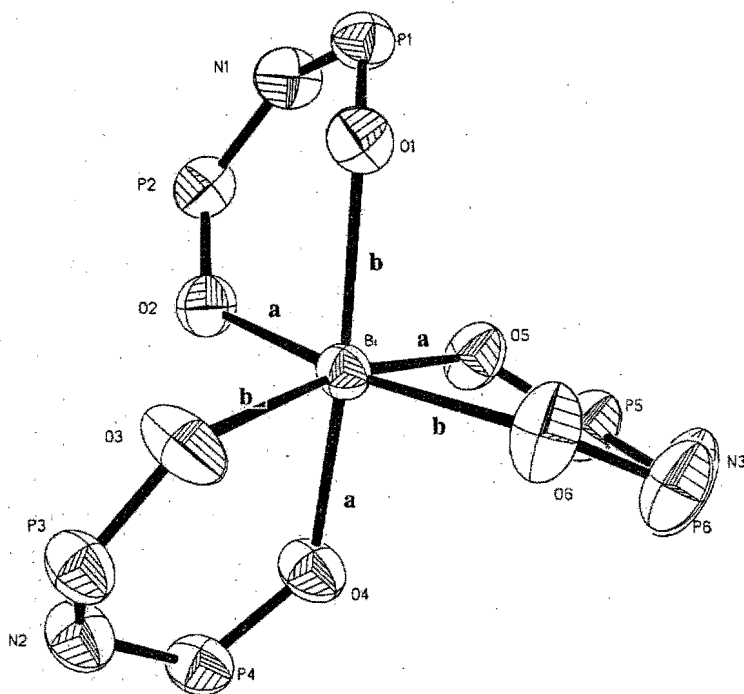


Figura 8. Esquema ORTEP al 50% de probabilidad que muestra la geometría alrededor del átomo de bismuto (sin anillos aromáticos). Los enlaces Bi-O marcados con letras indican los dos distintos conjuntos de distancias. Los enlaces largos corresponden al conjunto *b* [Bi-O(1), Bi-O(3) y Bi-O(6)] y los cortos al conjunto *a* [Bi-O(2), Bi-O(4) y Bi-O(5)].

Es importante aclarar en este punto que la idea del modelo RPECV de que un par electrónico libre estereoquímicamente activo debe ocupar un espacio real determinado es conveniente únicamente para fines didácticos. Ya que el hecho de que una significativa densidad electrónica está asociada localmente con el par electrónico libre y que ésta se extiende radialmente y en una dirección particular sobre una porción espacial determinada, excluyendo efectivamente a cualquier otro átomo de ocupar este espacio es sólo parcialmente real en los sistemas MX_nE_m pequeños (con $n \leq 3$). La mayoría de los estudios realizados en este campo apuntan a la conclusión de que la distorsión observada generalmente tienen un origen carácter electrónico (Jahn-Teller de primer o segundo orden) pero que no es real, pero sí útil, trabajar con el modelo RPECV. La simplicidad del modelo de Gillespie nos proporciona una visión muy sencilla e inmediata del problema geométrico que observamos por lo que convencionalmente siempre que se describe la geometría de los compuestos que involucran a elementos del grupo p se recurre al modelo RPECV, aún cuando no nos sirva para explicar por ejemplo, cuando y porque el par electrónico no compartido es estereoquímicamente activo o inactivo.

En la tabla 16 aparecen algunos parámetros empleados por S. L. Lawton²⁶ para medir el grado de deformación de los grupos centrales MX_nE_m , cada core MX_nE_m exhibe aproximadamente una simetría C_{3v} ²⁶⁻²⁸. Es importante señalar que esta distorsión no necesariamente prueba la estereoactividad del par electrónico no compartido, sino que el arreglo geométrico observado, también puede ser el resultado de la formación de heterociclos de tan sólo cuatro miembros, como en el

caso de compuestos con ligantes S_2COR , S_2CNR_2 , $S_2P(OR)_2$ y S_2PR_2 , o de la naturaleza rígida de ligantes como los S_2COR y S_2CNR_2 .^{† 27} En el compuesto **6**, la deformación de flexión[‡] ($R_f = 0.87$), comparable con la de los compuestos de arsénico, es más significativa que la deformación de elongación ($R_x = 0.95$)[‡], la cual se encuentra dentro del intervalo observado en los otros compuestos de bismuto(III).^{26, 27a,c}

En marcado contraste con los resultados obtenidos al comparar las estructuras de los análogos **4** y **5**, la comparación de las estructuras de los trisquelatos de indio(III) **5** y de bismuto(III) **6** nos revela considerables e importantes diferencias. Además de que el ligante se coordina a los átomos centrales de manera distinta (simétricamente en **4** y **5** y asimétricamente en **6**), los ángulos de enlace O-M-O de las dos estructuras difieren significativamente (tabla 3). La mayor diferencia observada entre estos ángulos es de 15.9° y el valor promedio de estas diferencias es de $6.5(4.0)^\circ$. La superposición de ambas estructuras se muestra en la figura 9.

Al observar más detenidamente la posición de los anillos aromáticos, descubrimos aún mayores diferencias estructurales. En el compuesto de bismuto, los grupos aromáticos orientados en la dirección del par electrónico libre se encuentran dispuestos de manera tal que dejan mayor espacio libre sobre la cara O(1)-O(3)-O(6) que es la cara asociada al conjunto de enlaces Bi—O largos. En contraste, los fenilos situados en la misma cara, pero en el compuesto **5**, muestran otra disposición que, como se aprecia, no corresponde al arreglo observado en la misma cara del compuesto **6**. La desviación de las coordenadas ideales correspondientes al acoplamiento de las estructuras **5** y **6** (figura 9) son mucho mayores para los átomos C(1)-C(12), C(25)-C(30), C(31)-C(36), C(61)-C(66), C(67)-C(72), que justamente pertenecen a los anillos aromáticos orientados en la dirección de la cara trigonal O(1)-O(3)-O(6).

[†] A través de la comparación entre las estructuras de los complejos de los grupos 13 y 15, que contienen ligantes S_2COR , S_2CNR_2 , $S_2P(OR)_2$ y S_2PR_2 , se ha demostrado que las pequeñas diferencias observadas en la geometría de coordinación pueden justificarse sin involucrar la presencia de un par electrónico libre estereoactivo. Se ha propuesto que la distorsión presente en las estructuras conocidas de los compuestos de indio(III) con esos ligantes son consecuencia de la pequeña mordida de los quelatos formados: (a) G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Chem Scand.*, **1989**, *43*, 511; (b) P. Coggon, J. D. Lebeda, A. T. McPhail, R. A. Palmer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 78; (c) P. J. Hauser, J. Bordner, A. F. Schreiner, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1347; (d) S. Bhattacharya, N. Seth, V. D. Gupta, H. Nöth, M. Thomann, *Z. Naturforsch.*, **1994**, *49b*, 193

[‡] La deformación de elongación está definida como $R_x = X_a/X_b$, donde X_a y X_b las longitudes de enlace promedio M—X más cortas, conjunto a (X_a), y las más largas, conjunto b (X_b). La deformación de flexión está definida como $R_f = \angle_a/\angle_b$, donde \angle_a es el valor promedio del conjunto de ángulos de enlace X_a-M-X_a y \angle_b es el ángulo promedio del conjunto X_b-M-X_b .

Tabla 16. Dimensiones de los grupos MX_6E ($X = S, O$; $M = As, Sb$ y Bi) en algunos compuestos quelato [distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) interatómicos promedio].^a

Compuesto	X_a	Av. $M-X$ ^b (Å)		$R_x = X_a/X_b$ ^c	X_a-M-X_a	Av. $X-M-$ ^b (deg)		$R_v = \angle_a/\angle_b$ ^c
		X_b	Δ			X	Δ	
$[As(S_2COEt)_3]^d$	2.28	2.94	0.66	0.78	92.0	107.6	15.6	0.86
$\alpha-[As(S_2COMe)_3]^e$	2.30	3.00	0.70	0.76	90.7	111.1	20.4	0.82
$\beta-[As(S_2COMe)_3]^e$	2.30	2.96	0.66	0.77	91.2	109.8	18.6	0.83
$[As(S_2CNEt)_3]^d$	2.35	2.84	0.49	0.83	89.7	104.2	14.5	0.86
$[Sb(S_2COEt)_3]^d$	2.52	3.00	0.48	0.84	87.5	113.1	25.6	0.77
$[Sb(S_2P(OMe)_2)_3]^f$	2.53	3.01	0.48	0.84	88.4	106.2	17.8	0.83
$[Sb(S_2P(OEt)_2)_3]^g$	2.60	2.83	0.23	0.91	94.1	100.9	6.8	0.93
$[Sb(S_2P(O'Pro)_2)_3]^f$	2.52	3.02	0.49	0.83	87.5	106.6	19.1	0.82
$[Sb(S_2P(OEt)_2)_3]^h$	2.53	3.05	0.52	0.83	87.0	102.9	15.9	0.84
$[Bi(S_2PEt)_3]^i$	2.75	2.82	0.06	0.97	95.5	98.6	3.1	0.97
$[Bi(S_2PEt)_3] \cdot C_6H_6^j$	2.78	2.79	0.01	0.99	93.2	93.0	-0.2	1.00
$[Bi(S_2P(O'Pro)_2)_3]^d$	2.70	2.87	0.17	0.94	91.2	99.9	8.7	0.91
$[Bi\{(OP\Phi)_2N\}_3]^k$	2.27	2.38	0.11	0.95	84.4	96.3	11.9	0.87

^a Todos los datos se ponderaron estadísticamente, ^b El átomo donador se denota con X, ^c Ver nota al pie pág. 29, ^d Datos obtenidos de la referencia 26, ^e Ver referencia 28(a), ^f Ver referencia 28(d), ^g Ver referencia 27(d), ^h Ver referencia 29, ⁱ Ver referencia 27(a), ^j Ver referencia 27(c), ^k Ver referencia 23.

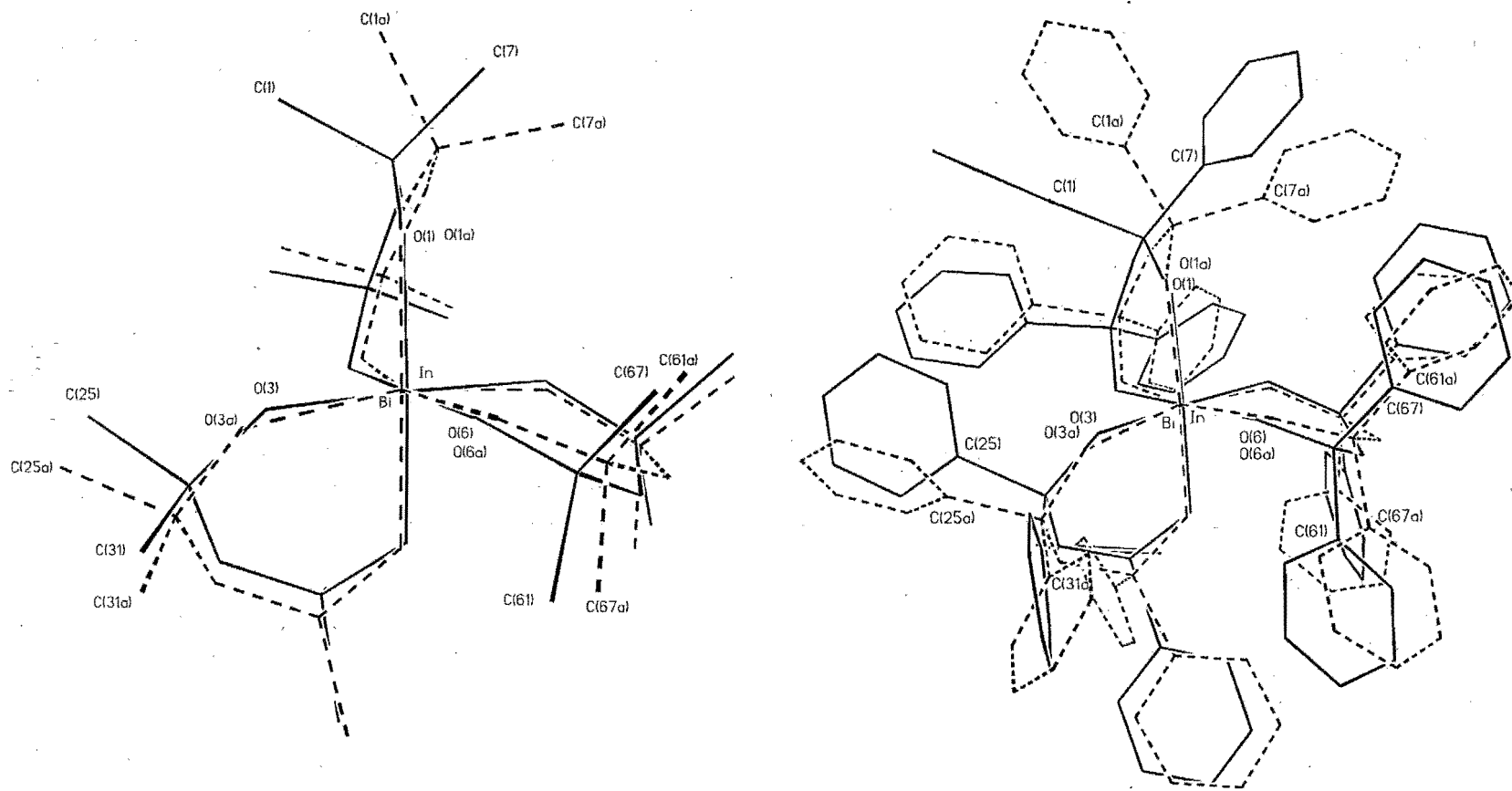


Figura 9. Superposición de las estructuras de $[\text{In}((\text{OPh})_2\text{N})_3] \text{C}_6\text{H}_6$ (4) [líneas continuas] y $[\text{Bi}((\text{OPh})_2\text{N})_3]$ (6) [líneas punteadas].

Con base en la comparación de las estructuras de los compuestos de Ga(III) e In(III) (MX_6) con el compuesto de bismuto(III) (MX_6E) podemos concluir que las repulsiones estéricas entre los ligantes no son el único factor que controla y origina la distorsión observada alrededor del átomo de bismuto(III) en el compuesto **6**.

La comparación de la estructura del compuesto análogo $[Fe\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]^{30}$ con nuestras estructuras confirman lo anterior. El patrón de distorsión alrededor del átomo de hierro es prácticamente el mismo que se observa en los compuestos de galio(III) e indio(III). Las distancias de enlace Fe—O se encuentran dentro del intervalo de 1.987(5) a 2.036(4) Å [$\Delta = 0.049$ Å], que también corresponde al intervalo informado en la literatura para los enlaces Fe(III)—O (1.960(2) a 2.085(3) Å. Los ángulos de enlace O—Fe—O se encuentran en el intervalo $87.7(2)^\circ - 93.6(2)^\circ$ ($\Delta = 5.9^\circ$). La secuencia de átomos O—P—N—P—O de los heterociclos FeO_2P_2N define prácticamente un plano, la mayor desviación observada es 0.159 Å [P(3)] para el plano definido por P(3), P(4), N(2), O(3) y O(4).

3.1 Moléculas $[M\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]^{24}$

La figura 10 muestra la estructura molecular del compuesto $[Sb\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, **8** y en la figura 11 aparece la celda unitaria del mismo compuesto. Las moléculas **8** y **9**, $[Bi\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, son isoestructurales (figura 12). La estructura del tris-quelato de indio(III) (**7**) aparece en la esquema ORTEP de la figura 13. Las tablas 17 y 18 contienen una selección de las distancias y los ángulos interatómicos.

Las estructuras cristalinas están constituidas por unidades monoméricas $[M\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$ ($M = In$ (**7**), Sb (**8**) y Bi (**9**)). La geometría de coordinación observada en los tres compuestos se describe apropiadamente como octaédrica distorsionada.¹ Al igual que en las moléculas $[M\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$, los tres ligantes interaccionan con el centro metálico a través de los dos átomos donadores de selenio, formando quelatos de seis miembros. En los dos complejos del grupo 15 (**8** y **9**), el ligante se coordina al átomo central de manera asimétrica, dando lugar a dos conjuntos de longitudes de enlace M—Se como ocurre en **6**. Las distancias de enlace M—Se más cortas corresponden a aquéllas que forman la cara Se(1)—Se(3)—Se(5) (M—Se promedio 2.81(5) [**8**] y 2.88(4) [**9**] Å) y las longitudes de enlace mayores son las que forman la cara opuesta Se(2)—Se(4)—Se(6) (M—Se promedio 2.94(6) [**8**] y 2.98(4) [**9**] Å). Pero a diferencia de lo que pasa en el compuesto **6**, las restantes distancias interatómicas (P—Se y P—N) del heterociclo concuerdan con cierta localización del enlace, es decir que las longitudes de enlace se van alternando a lo largo del anillo de seis miembros. Del

¹ De acuerdo con el criterio del ángulo diedro (δ'), se establece que los tris-quelatos **7** - **9** se encuentran más cerca del límite D_{3h} en la trayectoria $O_h(D_{3d}) \leftrightarrow D_{3h}$ [ángulo δ' ideales: $O_h(D_{3d})$ 70.5, 70.5, 70.5° en b_1 y 70.5, 70.5, 70.5° en b_2 . Ángulo δ' ideales: (D_{3h}) 0, 0, 0° en b_1 y 120, 120, 120° en b_2]. Los ángulos δ' encontrados para **8** son 71.5, 65.6, 106.3° en b_1 , y 101.5, 68.9, 76.4° en b_2 ; para **9** 71.1, 65.4, 105.8° en b_1 , y 102.5, 68.5, 75.8° en b_2 ; y para **7** 65.1, 68.8, 107.0° en b_1 , y 104.8, 72.8, 75.8° en b_2 . E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, **1974**, *96*, 1748-1756.

lado del enlace M—Se largo [M—Se(2/4/6)], los enlaces P—Se son más cortos que los correspondientes enlaces situados en el lado contrario [M—Se(1/3/5)], y los dos restantes enlaces P—N siguen el mismo patrón (tabla 17). Tampoco se observa la apertura de los ángulos de enlace Se—M—Se formados por los enlaces M—Se(2/4/6) largos, ni la disminución significativa de los ángulos de enlace Se—M—Se asociados a las distancias de enlace M—Se(1/3/5) cortas (tabla 18).

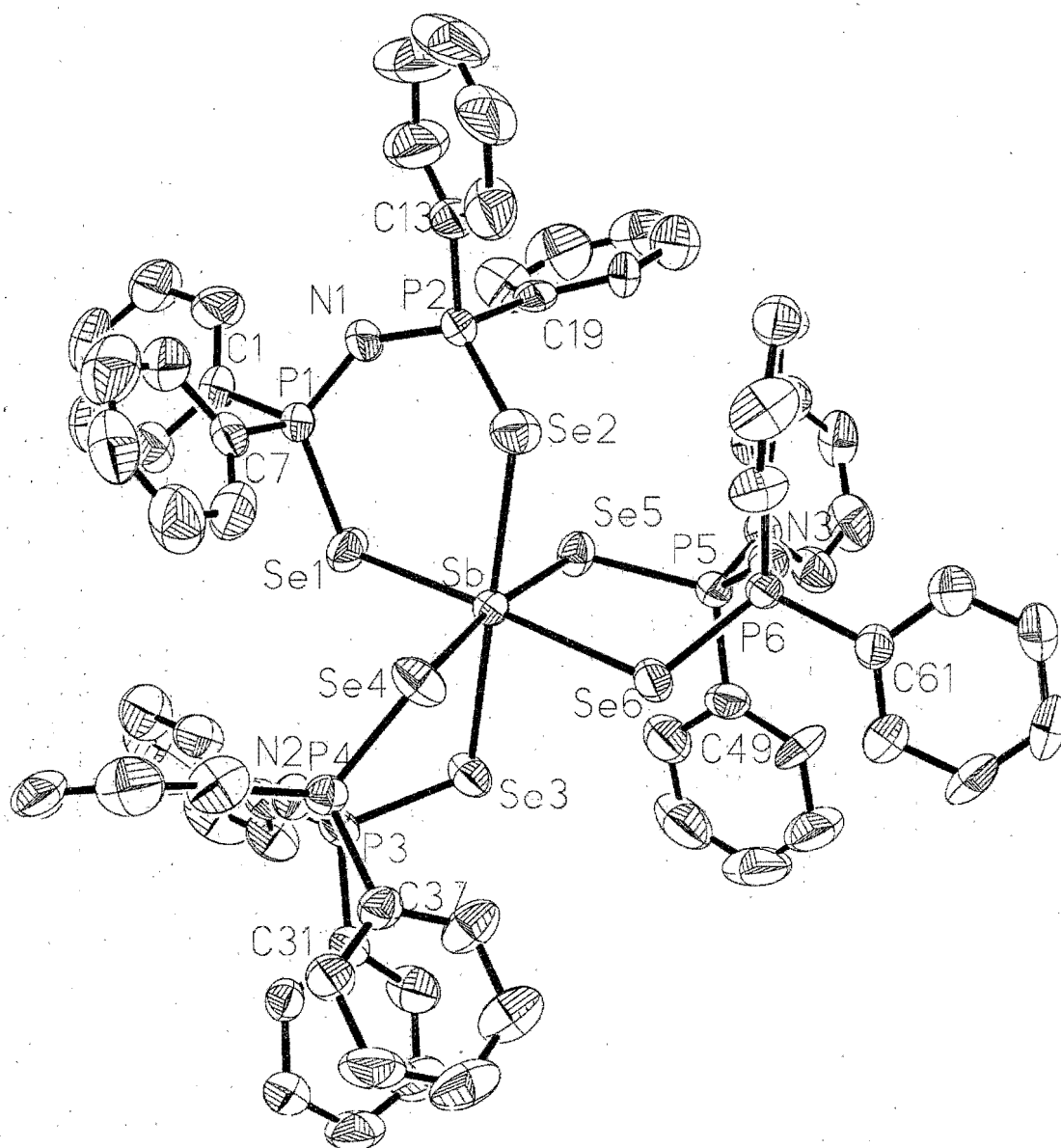


Figura 10. Esquema ORTEP con el 30% de probabilidad del compuesto $[Sb\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$ (8).

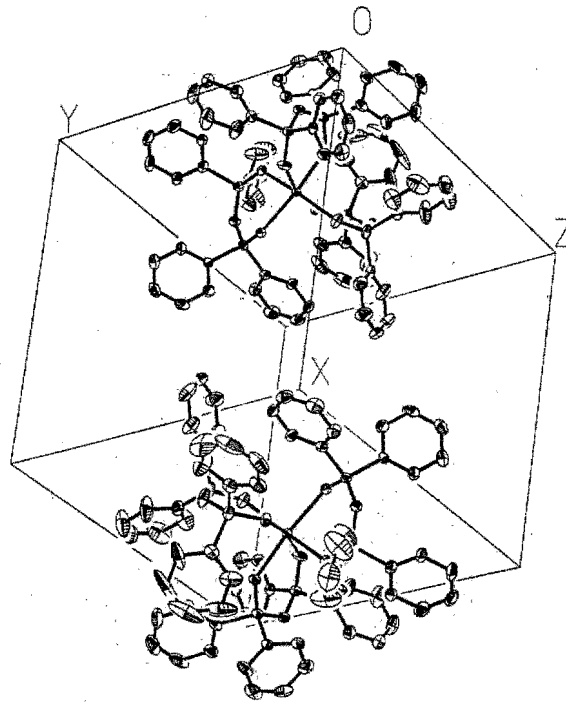


Figure 11. Celda unitaria del compuesto $[\text{Sb}\{(\text{SeP}\Phi_{2/2}\text{N})_3\}]$ **6** (elipsoides al 20% de probabilidad); los hidrógenos han sido omitidos.

Tabla 17. Distancias de enlace (Å) para $[\text{M}\{(\text{SeP}\Phi_{2/2}\text{N})_3\}]$ M = In, **7**; Sb, **8** y Bi, **9**.

	7	8	9
M-Se (1)	2.708 (3)	2.824 (2)	2.896 (3)
M-Se (2)	2.758 (2)	2.890 (1)	2.947 (3)
M-Se (3)	2.787 (2)	2.863 (1)	2.932 (3)
M-Se (4)	2.771 (3)	3.042 (2)	3.047 (3)
M-Se (5)	2.713 (3)	2.742 (2)	2.835 (3)
M-Se (6)	2.807 (3)	2.915 (2)	2.969 (3)
N(1)-P(1)	1.578 (16)	1.588 (10)	1.610 (16)
N(1)-P(2)	1.601 (19)	1.599 (12)	1.574 (20)
N(2)-P(3)	1.589 (17)	1.570 (12)	1.557(18)
N(2)-P(4)	1.581 (17)	1.605 (12)	1.613 (18)
N(3)-P(5)	1.584 (19)	1.581 (12)	1.588 (18)
N(3)-P(6)	1.590 (18)	1.611 (12)	1.597 (17)
P(1)-Se(1)	2.181 (6)	2.187 (3)	2.187 (5)
P(2)-Se(2)	2.162 (5)	2.166 (3)	2.171 (6)
P(3)-Se(3)	2.187 (5)	2.194 (3)	2.193 (5)
P(4)-Se(4)	2.177 (4)	2.144 (3)	2.154 (5)
P(5)-Se(5)	2.181 (6)	2.202 (3)	2.190 (6)
P(6)-Se(6)	2.182 (4)	2.168 (3)	2.178 (5)

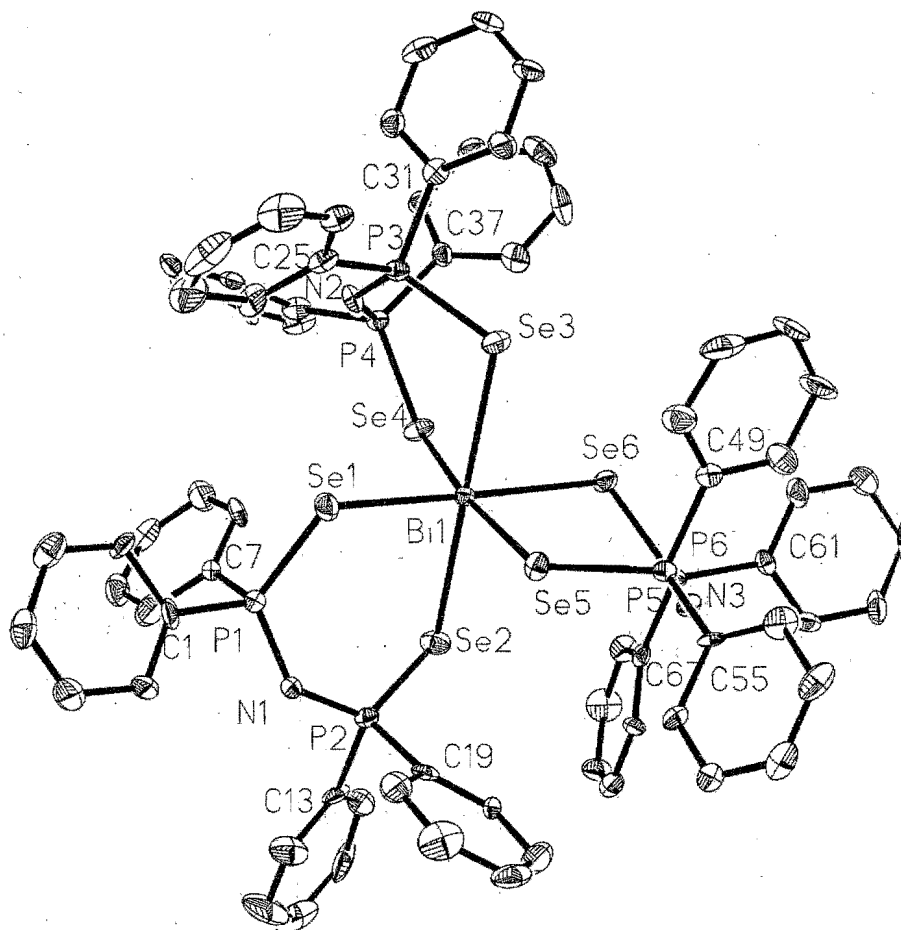


Figura 12. Esquema ORTEP con el 20% de probabilidad del compuesto **9**, $[\text{Bi}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$.

Por otro lado, en el compuesto **7**, el ligante se coordina al átomo de indio de manera simétrica. El promedio de las longitudes de enlace In—Se es $2.75(5)$ Å, siendo la diferencia entre la distancia de enlace más corta ($2.708(3)$ Å) y la más larga ($2.807(3)$ Å) de 0.099 Å. Los promedios de las longitudes de enlace P—Se ($2.178(7)$ Å) y P—N ($1.586(9)$ Å) concuerdan con una estructura π -deslocalizada como en los tris-quelatos **4** y **5** descritos anteriormente, o en los fosfazenos ciclícos¹⁹.

Si comparamos las dimensiones observadas en los anillos quelato con las del ligante libre **1c**¹⁰, vemos que las distancias de enlace P—Se se incrementan considerablemente (**1c**: P—Se promedio $2.093(8)$ Å) mientras que las longitudes de enlace P—N se acortan (**1c**: P—N promedio $1.682(4)$ Å), como consecuencia de la desprotonación y la coordinación. Los ángulos de enlace Se—P—N también se incrementan (**1c**: Se—P—N promedio $115.4(9)^\circ$), pero los ángulos de enlace P—N—P tienen aproximadamente el mismo valor que en el ligante libre (**1c**: P—N—P promedio $132.3(2)^\circ$).

Tabla 18. Ángulos de enlace (°) para $[M\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$ M = In, 7; Sb, 8 y Bi, 9.

	7	8	9
Se(1)-M-Se(2)	97.2 (1)	93.8 (1)	93.1 (1)
Se(1)-M-Se(3)	86.2 (1)	87.2 (1)	87.9 (1)
Se(1)-M-Se(4)	100.6 (1)	109.4 (1)	109.2 (1)
Se(1)-M-Se(5)	84.7 (1)	79.9 (1)	80.2 (1)
Se(1)-M-Se(6)	174.7 (1)	174.7 (1)	174.4 (1)
Se(2)-M-Se(3)	176.5 (1)	178.9 (1)	178.8 (1)
Se(2)-M-Se(4)	84.5 (1)	86.9 (1)	86.5 (1)
Se(2)-M-Se(5)	92.8 (1)	92.5 (1)	92.9 (1)
Se(2)-M-Se(6)	87.2 (1)	90.2 (1)	90.8 (1)
Se(3)-M-Se(4)	95.5 (1)	92.5 (1)	92.5 (1)
Se(3)-M-Se(5)	86.9 (1)	88.0 (1)	88.0 (1)
Se(3)-M-Se(6)	89.4 (1)	88.8 (1)	88.2 (1)
Se(4)-M-Se(5)	174.3 (1)	170.7 (1)	170.6 (1)
Se(4)-M-Se(6)	76.9 (1)	74.2 (1)	75.0 (1)
Se(5)-M-Se(6)	98.0 (1)	96.5 (1)	95.6 (1)
P(1)-N(1)-P(2)	134.3 (11)	131.7 (7)	132.6 (10)
P(3)-N(1)-P(4)	130.5 (11)	133.6 (7)	134.0 (10)
P(5)-N(1)-P(6)	134.5 (9)	133.3 (6)	134.8 (9)
M-Se(1)-P(1)	109.5 (2)	108.0 (1)	107.7 (2)
M-Se(2)-P(2)	109.9 (2)	111.1 (1)	110.1 (5)
M-Se(3)-P(3)	106.6 (2)	106.2 (1)	105.0 (2)
M-Se(4)-P(4)	108.5 (2)	106.9 (1)	106.5 (2)
M-Se(5)-P(5)	107.3 (2)	107.0 (1)	106.5 (2)
M-Se(6)-P(6)	107.1 (2)	106.4 (1)	105.8 (2)
N(1)-P(1)-Se(1)	119.5 (2)	119.4 (5)	119.7 (7)
N(1)-P(2)-Se(2)	120.2 (6)	120.8 (4)	121.7 (6)
N(2)-P(3)-Se(3)	119.0 (5)	119.1 (4)	118.8 (6)
N(2)-P(4)-Se(4)	117.3 (5)	116.8 (3)	116.0 (5)
N(3)-P(5)-Se(5)	118.7 (7)	118.7 (4)	119.3 (7)
N(3)-P(6)-Se(6)	118.2 (6)	118.3 (4)	118.8 (6)

En cada uno de los tris-quelatos, dos de los heterociclos MSe_2P_2N poseen una conformación de bote, algo distorsionado, con los átomos de selenio y de fósforo en los ápices, mientras que la conformación del otro anillo [el que contiene al átomo N(2)] es de bote torcido, también con los átomos de selenio y fósforo en los ápices (figura 14). La conformación de bote se observó previamente en los quelatos MSe_2P_2N de los derivados de platino(II) y paladio(II)¹⁰ y la conformación de bote torcido se presentó en los heterociclos MS_2P_2N de los complejos con el ligante **1b** de níquel(II)¹⁰ y manganeso(II)^{5c}. En esta última conformación, el número de interacciones entre los grupos aromáticos situados en átomos de fósforo diferentes, pero en el mismo anillo, son menores que en las conformaciones de silla y de bote con el átomo metálico y el de nitrógeno en los ápices^{5a, c}. Las longitudes de la mordida Se...Se promedio son 4.13(3), 4.22(4) y 4.28 (3) Å para los derivados 7, 8 y 9, respectivamente. Las otras distancias de no enlace Se...Se también son mayores que la suma de los radios de van der Waals

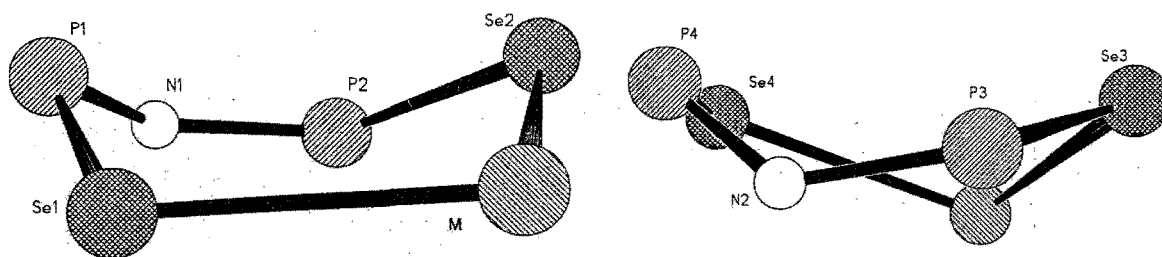


Figura 14. Conformación de los anillos en los tris-quelatos $[M\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$. Bote [quelatos que contienen N(1) y N(3)] y Bote torcido [quelato que contiene al N(2)].

3.2 Moléculas $[M\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]$

Con el objetivo de dejar claras las diferencias entre los patrones de distorsión observados en $[Bi\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$ y $[Bi\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]$ discutiremos brevemente los resultados obtenidos por J. D. Williams y colaboradores,⁶ y R. Cea Olivares y colaboradores⁷, quienes determinaron las estructuras de los compuestos $[M\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]$ con bismuto(III) e indio(III). La distorsión observada alrededor del átomo de bismuto en $[Bi\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]$ no corresponde a una distorsión C_{3v} , como en **6**. Los autores observaron dos diferentes conjuntos de distancias de enlace Bi—S, uno más largo [*b*: Bi—S(2) 2.886 (6) Å, Bi—S(4) 2.878(6) Å y Bi—S(5) 2.858(6) Å] que el otro [*a*: Bi—S(1) 2.714(6) Å, Bi—S(3) 2.702(6) Å y Bi—S(6) 2.609(6) Å], pero en marcado contraste con la situación observada en **6**, sólo una de las distancias S...S que forman las aristas de la cara trigonal asociada al conjunto de enlace Bi—S largos (S(2)...S(6) 4.37 Å) es, comparativamente, una de las más largas. El ángulo S(2)—Bi—S(6) es también uno de los mayores (97.4(1)°). Sin embargo, las dos aristas restantes son de las más cortas (3.8 y 3.54 Å), de hecho la distancia S(2)...S(4) es significativamente menor que la suma de los radios de van der Waals²⁵. Además, los otros ángulos S—Bi—S asociados a esta cara son, incluso, mucho menores que 90° (77.0(1)° y 81.1(1)°). Aún cuando se pensara en la posibilidad de que el par electrónico libre estuviera desplazado hacia la arista S(2)...S(6), esto no explicaría el hecho de que las otras dos distancias S...S largas [4.24 Å S(4)...S(5) y 4.16 Å S(1)...S(6)] no estén asociadas exclusivamente al conjunto de enlace Bi—S largos. Tampoco explicaría que los ángulos de enlace de la cara opuesta, que están asociados a los enlaces Bi—S cortos [S(1)—S(3)—S(5)], se cuenten entre los ángulos de enlace S—Bi—S mayores (94.3(1)°, 93.5° y 93.0(1)°). Por otra parte, el patrón de distorsión observado tampoco es igual al observado alrededor del átomo de indio en el compuesto análogo $[In\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]$ ⁷. Las distorsiones que se presentan en el compuesto $[In\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]$ son muy similares a las que se observaron en el análogo oxigenado **5**. En ambos compuestos existen interacciones intramoleculares entre los anillos aromáticos de los ligantes, por lo que las

distorsiones observadas en ellos pueden explicarse por la presencia de estas repulsiones intramoleculares fenilo-fenilo.

La distorsión trigonal observada en $[\text{Bi}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]^{6-}$, **6** contrasta con el patrón de distorsión detectado en el análogo azufrado $[\text{Bi}\{(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]^{6-}$, para el que se espera que el apiñamiento en la capa de valencia sea menor que en **6**, debido a que la distancia de enlace Bi—S es mayor que la de Bi—O. Este resultado podría deberse a la presencia de átomos donadores más electropositivos, como sucede con los halógenuros hexacoordinados del grupo 15. R. A. Wheeler y sus colaboradores³¹ encontraron que la actividad estereoquímica del par electrónico libre del átomo central en BiX_6^{3-} y MX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Y}; \text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$) depende de la diferencia de electronegatividad de los átomos donadores X. Para átomos donadores suficientemente electropositivos y un átomo central altamente electropositivo, la menor diferencia entre los orbitales HOMO($2a_1$)- $1a_1$ y HOMO-LUMO controla la distorsión, favoreciendo el "efecto del par inerte" (distorsión de Jahn-Teller de segundo orden).

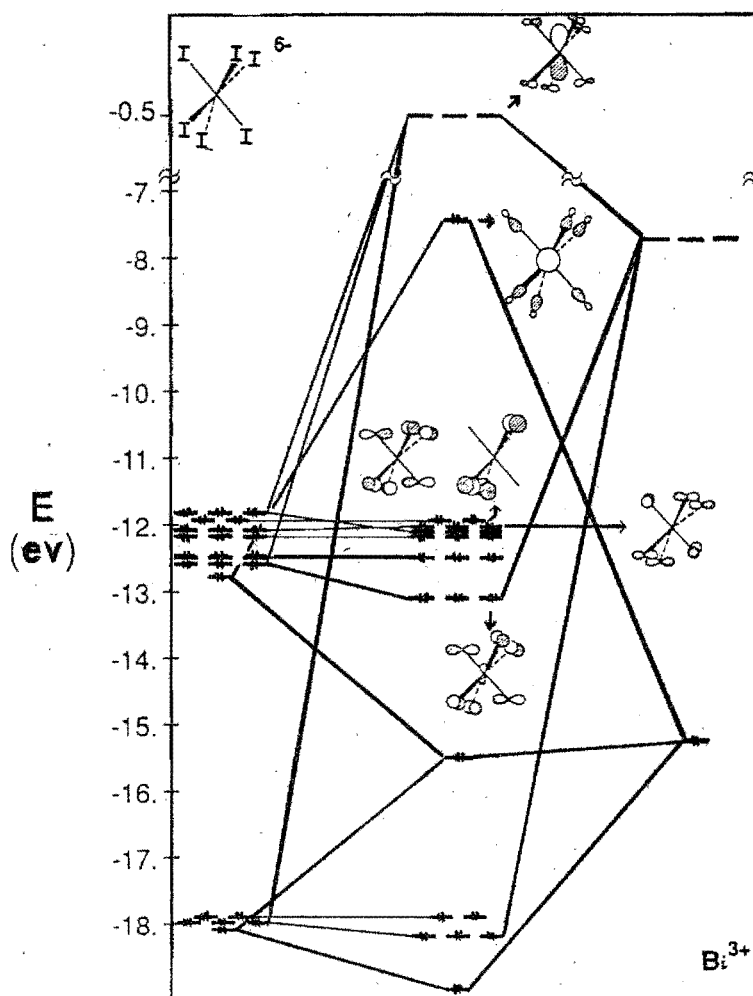


Diagrama de interacción de orbitales de BiI_6^{3-} (centro), orbitales de I_6^{3-} (izquierda) y de Bi^{3+} (derecha)³¹.

Si comparamos las estructuras de los tres derivados de indio(III) que contienen los diferentes ligantes imidodifosfínicos **1a**, **1b** y **1c**, podremos observar notables semejanzas estructurales (tabla 19). La geometría de las tres esferas de coordinación InX_6 ($X = \text{O}, \text{S}$ y Se) es prácticamente la misma (figura 15). Las desviaciones observadas podrían explicarse por el mayor apiñamiento estérico que existe en el grupo InO_6 , en comparación con los grupos InS_6 y InSe_6 , esto debido a que la longitud del enlace $\text{In}-\text{O}$ es más corta que la del enlace $\text{In}-\text{Se}$, incluso, más corta que la distancia de enlace $\text{In}-\text{S}$. Además de la consecuente variación del tamaño de los anillos $\text{InX}_2\text{P}_2\text{N}$ formados. Los tres tipos diferentes de ligantes se coordinan al átomo de indio de manera bastante simétrica. Sólo las conformaciones de los anillos $\text{InX}_2\text{P}_2\text{N}$ exhiben apreciables diferencias, como una obvia consecuencia de la variación del átomo donador X ($X = \text{O}, \text{S}$ y Se). Los heterociclos $\text{InO}_2\text{P}_2\text{N}$ y $\text{InS}_2\text{P}_2\text{N}$ tienen conformaciones de bote y de bote torcido, respectivamente, con los átomos de indio y de nitrógeno en los ápices. Los quelatos $\text{InSe}_2\text{P}_2\text{N}$ presentan las dos conformaciones anteriores, pero con los átomos de selenio y fósforo en los ápices.

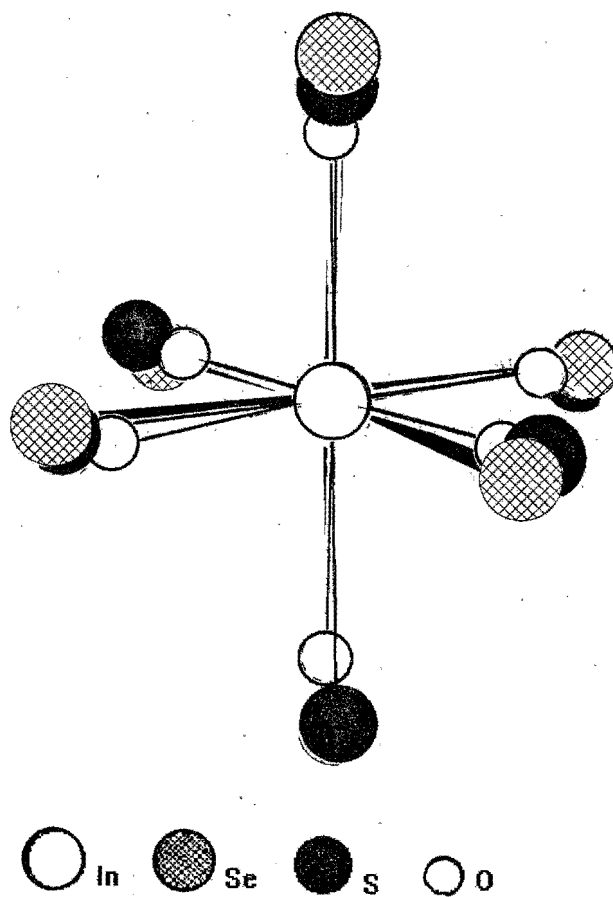


Figura 15. Superposición de las esferas de coordinación InX_6 con $X = \text{O}, \text{S}$ y Se

En contraste con las semejanzas observadas en los compuestos de indio(III), la comparación de las estructuras de los tres derivados de bismuto(III) muestran diferencias significativas (figura 16). Pese a que los tres ligantes se coordinan al metal central de manera asimétrica, el arreglo geométrico que cada grupos BiX_6 exhibe es distinto en cada caso. En el complejo $[\text{Bi}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$, el bismuto adopta una geometría octaédrica pseudo-trigonal, presentando fuertes evidencias estructurales a favor de la presencia de un par electrónico libre estereoquímicamente activo. En el derivado $[\text{Bi}\{(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]^6$ observamos un complicado patrón de distorsión alrededor del centro metálico, mientras que la geometría de coordinación BiSe_6 en **9** se encuentra más cercana a una simetría D_{3d} (O_h) que claramente sugiere que el par electrónico no enlazado del átomo de bismuto no es estereoquímicamente activo. La geometría del grupo SbSe_6 , muy parecida a la de BiSe_6 , apunta hacia la misma conclusión de que el par electrónico del átomo de antimonio no es estereoactivo.

Este resultado podría deberse a la presencia de átomos donadores más grandes y más electropositivos, como señalan los resultados teóricos obtenidos por R. A. Wheeler y colaboradores ³¹. La menor diferencia energética entre los orbitales HOMO y $1a_1$, y HOMO-LUMO controlan la distorsión, favoreciendo el "efecto del par inerte". El caso de algunos compuestos de estaño(II) que presentan estructuras regulares cuando están rodeados por aniones fácilmente polarizables, ej. SnSe y SnTe ⁹, también concuerdan con esta asunción. Todo lo anterior nos lleva a concluir que el patrón de distorsión alrededor del bismuto en el complejo $[\text{Bi}\{(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$ corresponde al caso intermedio. Adicionalmente, los resultados obtenidos mediante la comparación con los compuestos de indio(III) y galio(III) nos ha permitido evaluar la influencia de los factores estéricos propios del ligante sobre la esfera de coordinación en ausencia del par electrónico libre. A pesar de la gran diferencia de tamaño entre los átomos donadores X y, consecuentemente, entre los anillos quelato formados, el arreglo geométrico tan similar de los grupos InX_6 es elocuente y contrasta con lo que ocurre con la diferente geometría de los grupos BiX_6 . Además, la variación observada en los valores promedio de los ángulos de enlace P-N-P, M-X-P, X-P-N y en la mordida del ligante (X...X) en los seis derivados imidodifosfínicos demuestran la gran flexibilidad de este tipo de ligantes, así como su notable capacidad de adecuación a los requerimientos impuestos por el átomo central (tabla 19).

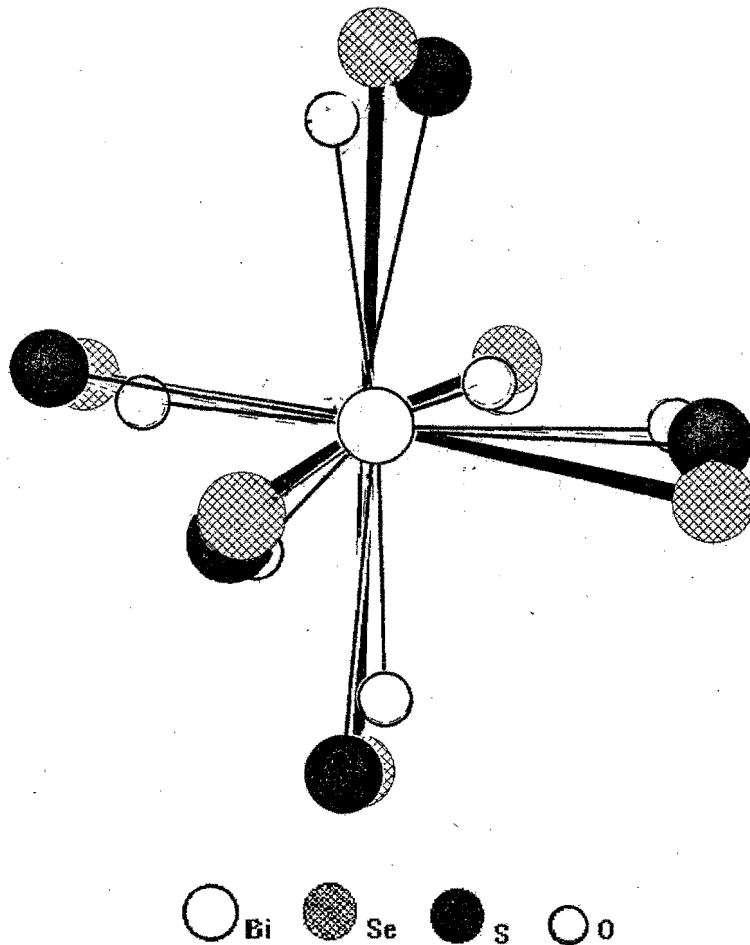


Figura 16. Superposición de las esferas de coordinación BiX_6 con $X = \text{O}, \text{S}$ y Se

Tabla 19. Distancias (Å) y ángulos (°) interatómicos promedio de los tris-quelato $[M\{(XX'P\Phi_2)_2N\}_3]$ M = Sb, In, y Bi^a

Compuesto	M-X	P-X	P-N	X...X	X-M-X	M-X-P	X-P-N	P-N-P
$[Sb\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]^{24}$	288(9)	217(2)	159(1)	422(4)	94.2(1.6)	107.6(1.6)	118.8(1.2)	132.8(8)
$[Bi\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]^{24}$	293(6)	218(1)	158(2)	428(3)	93.73(1.3)	106.9(1.6)	119.0(1.6)	133.8(9)
$[Bi\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]^6$	282(8)	201(1)	159.3(4)	397(8)	89.5(4.0)	103.0(2.7)	118.5(1.0)	134.1(1.6)
$[Bi\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]^{23}$	233(5)	152.0(6)	157.8(4)	310(6)	83.4(1.0)	129.5(2.5)	117.4(9)	130.4(1.8)
$[In\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]^{24}$	275(3)	217.8(7)	158.6(9)	413(3)	96.8(9)	108.1(1.2)	118.7(9)	133.1(1.7)
$[In\{(SP\Phi_2)_2N\}_3]^7$	263(3)	202(3)	156(6)	378(6)	91.9(1.6)	106.8(1.8)	118.3(1.7)	139.8(4.1)
$[In\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]C_6H_6^{23}$	212.7(9)	151.5(4)	158.4(7)	299(2)	89.6(7)	126.7(1.0)	117.3(4)	127.0(4)

^a Todos los datos se ponderaron estadísticamente.

3.3 Moléculas $[M\{SO(P\Phi_2)_2N\}_3]$

La estructura cristalina del compuesto de indio(III) (**10**) se construye a partir de moléculas $[In\{SO(P\Phi_2)_2N\}_3]$ que no exhiben interacción intermolecular alguna. En la figura 17 aparece la estructura molecular correspondiente y en la tabla 20 se resumen las distancias y los ángulos de enlace del compuesto **10**. La determinación estructural por difracción de rayos X del análogo de bismuto(III) no ha sido posible todavía.

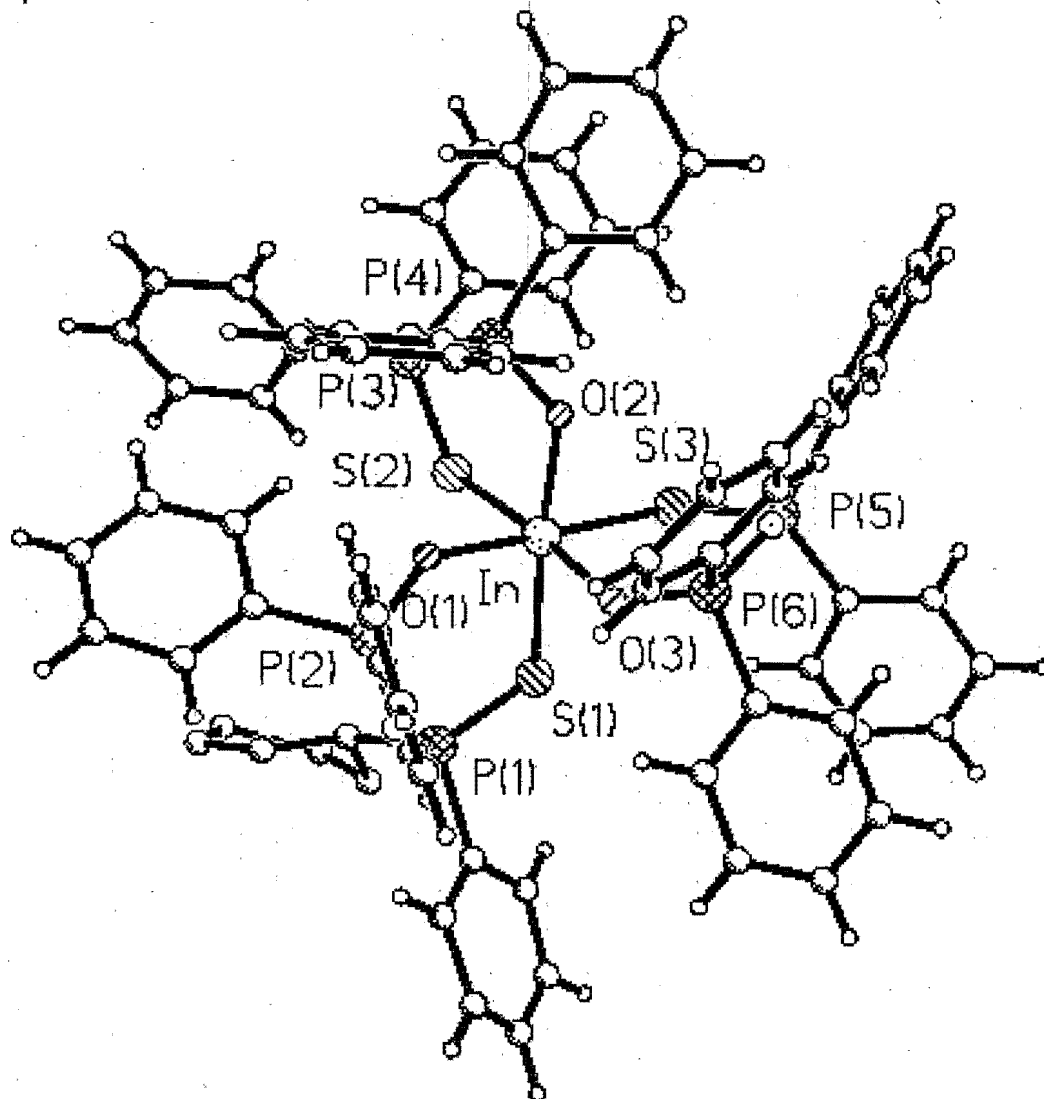


Figura 17. Estructura molecular del compuesto $[In\{SO(P\Phi_2)_2N\}_3]$ (**10**)

Tabla 20. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para $[\text{In}\{\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$.

In-S (1)	2.591 (3)	S(1)-In-S(2)	85.5 (1)
In-S (2)	2.614 (3)	S(1)-In-S(3)	83.8 (1)
In-S (3)	2.595 (3)	S(2)-In-S(3)	86.5 (1)
In-O (1)	2.118 (6)	S(1)-In-O(1)	97.1 (2)
In-O (2)	2.135 (6)	S(2)-In-O(2)	96.2 (2)
In-O (3)	2.116 (6)	S(3)-In-O(3)	96.2 (2)
N(1)-P(1)	1.564 (7)	S(2)-In-O(1)	92.0 (2)
N(1)-P(2)	1.597 (7)	S(3)-In-O(2)	91.6 (2)
N(2)-P(3)	1.582 (7)	S(1)-In-O(3)	91.1 (2)
N(2)-P(4)	1.587 (7)	S(1)-In-O(2)	175.0 (2)
N(3)-P(5)	1.585 (8)	S(2)-In-O(3)	175.4 (2)
N(3)-P(6)	1.582 (9)	S(3)-In-O(1)	178.2 (2)
P(1)-S(1)	2.005 (4)	O(1)-In-O(2)	87.5 (2)
P(3)-S(2)	2.015 (3)	O(1)-In-O(3)	85.4 (2)
P(5)-S(3)	2.024 (4)	O(2)-In-O(3)	87.5 (2)
P(2)-O(1)	1.506 (7)	P(1)-N(1)-P(2)	133.7 (6)
P(4)-O(2)	1.536 (7)	P(3)-N(1)-P(4)	129.0 (4)
P(6)-O(3)	1.512 (7)	P(5)-N(1)-P(6)	128.9 (5)
In-S(1)-P(1)	106.5 (1)	N(1)-P(1)-S(1)	119.8 (4)
In-S(2)-P(3)	104.5 (1)	N(1)-P(2)-O(1)	117.6 (4)
In-S(3)-P(5)	105.6 (1)	N(2)-P(3)-S(2)	118.6 (3)
In-O(1)-P(2)	134.5 (3)	N(2)-P(4)-O(2)	118.0 (3)
In-O(2)-P(4)	128.1 (4)	N(3)-P(5)-S(3)	119.8 (3)
In-O(3)-P(6)	132.1 (4)	N(3)-P(6)-O(3)	118.5 (4)

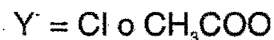
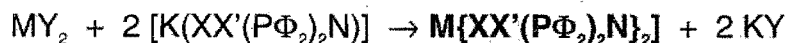
La molécula $[\text{In}\{\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$ corresponde al isómero facial. El arreglo geométrico alrededor del átomo de indio no es muy diferente del que se observa en los compuestos $[\text{In}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$ (5) $[\text{In}\{(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$ (7) y $[\text{In}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$ (7). Las variaciones observadas parecen consecuencia directa de la presencia del ligante asimétrico $[\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}]$. Tanto las distancias de enlace In—O (promedio: 2.123(8) Å) e In—S (promedio: 2.60(1) Å), como las restantes longitudes de enlace de los tres heterociclos [promedios: P—S: 2.014(7), P—O 1.51(1) y P—N 1.582(9) Å] concuerdan bien con las correspondientes dimensiones previamente observadas¹⁹. Los ángulos de enlace O—In—S (96.5(4)°) que corresponden a la mordida del ligante son bastante mayores que los ángulos de mordida O—In—O (5: 89.5(7)°) y los S—In—S (91.9(1.6)°) de los compuestos análogos. Los ángulos interligante se encuentran en el intervalo de 83.8(2) a 92.0(2)°. Los heterociclos InSOP_2N presentan una conformación de bote torcido sensiblemente distorsionada. Los ángulos de enlace P—N—P (130.5(2.2)°) tienen valores intermedios entre los encontrados en los anillos $\text{InO}_2\text{P}_2\text{N}$ (5: 123.7(8)°) y los anillos $\text{InSe}_2\text{P}_2\text{N}$ (7: 133.1(1.8)°). Esto debido al incremento en el tamaño de los átomos donadores y de los anillos quelatos formados, y a la asimetría del ligante **1d**, hecho que conduce a los distintos arreglos conformacionales observadas. Sin embargo, lo que resulta más significativo es que, a pesar de la asimetría propia del ligante, la geometría de coordinación sea semejante a la observada en las esferas de coordinación InO_6 , InS_6 e InSe_6 , ya que demuestran la flexibilidad de la porción PNP.

Capítulo 4

Moléculas MX_4E y MX_4

En este capítulo se discuten los resultados derivados de los estudios estructurales por difracción de rayos X que de de los bis-quelatos $[\text{M}\{\text{XX}'(\text{P}\Phi_{2/2})_2\text{N}\}_2]$ se realizaron.

De manera semejante que los tris-quelatos descritos en el capítulo anterior, los bis-quelatos $\text{M}\{\text{XX}'(\text{P}\Phi_{2/2})_2\text{N}\}_2$ se prepararon a partir de la sal metálica $\text{M}(\text{II})\text{Y}$ y la sal de potasio adecuada del ligante, de acuerdo a la siguiente ecuación:



$\text{X} = \text{X}' = \text{Se}^{5h, 31}$	$\text{X} = \text{O}, \text{X}' = \text{S}^{32}$	$\text{X} = \text{X}' = \text{O}$	$\text{X} = \text{X}' = \text{S}$
$\text{M} = \text{Sn}$ 12	$\text{M} = \text{Pb}$ 14	$\text{M} = \text{Pb}$ 15	$\text{M} = \text{Cd}$ 17
$\text{M} = \text{Pb}$ 13			
$\text{M} = \text{Cd}$ 16			

Descripción de las estructuras

Las estructuras cristalinas de los compuestos **12-14**, **16** y **17** están constituidas por moléculas discretas $[M\{XX'(P\Phi_2)_2N\}_2]$ ($X = X' = \text{Se}$ y $M = \text{Sn}$ (isómeros geométricos: **12** y **12'**), Pb (**13**), Cd (**16**); $X = \text{S}$, $X' = \text{O}$ y $M = \text{Pb}$ (**14**); $X = X' = \text{S}$ y $M = \text{Cd}$ (**17**))^{5h, 31, 32}. Cada centro metálico está coordinado a los dos átomos donadores del ligante, formando dos anillos quelato de seis miembros. El ligante $[(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]$ se coordina de manera asimétrica al interactuar con los átomos de estaño(II) (isómeros **12** y **12'**) y plomo(II) (**13**), como lo hace en los tris-quelatos de antimonio(III) y bismuto(III) (**8** y **9**). También se observa la misma alternación de las distancias de enlace a lo largo de los heterociclos formados, lo que concuerda con cierto grado de localización de los enlaces (tabla 21). En el caso de los complejos de cadmio(II) (**16** y **17**), ambos ligantes ($[(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}]$ y $[(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}]$) se coordinan de modo simétrico. Las distancias de enlace promedio $\text{Cd}-\text{Se}$ y $\text{Cd}-\text{S}$ son 2.633(11) y 2.532(14) Å, respectivamente. Las longitudes de enlace promedio $\text{P}-\text{N}$ [**16**: 1.589(8) Å y **17**: 1.585(7) Å] y $\text{P}-\text{X}$ [**16** ($X = \text{Se}$): 2.167(4) Å y **17** ($X = \text{S}$): 2.017(5) Å] concuerdan con una estructura π -delocalizada que involucra a los cinco átomos del ligante en el heterociclo, como también se observó en los tris-quelatos **4-7** y **10**, descritos en el capítulo anterior^{19, 23, 24} (tabla 25).

A través de la comparación entre las estructuras del ligante libre **1c**¹⁰ y los complejos $[M\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (**12**, **12'**, **13** y **16**) podemos notar que las distancias de enlace $\text{P}-\text{Se}$ se ven incrementadas en los bis-quelatos [**1c**: $\text{P}-\text{Se}$ 2.093(8) Å], mientras que las distancias de enlace $\text{P}-\text{N}$ se acortan [**1c**: $\text{P}-\text{N}$ 1.682(4) Å] (tabla 21). Esto ya había sido observado en todos los derivados conocidos con este ligante^{10, 24, 33} y es consecuencia de la desprotonación y coordinación del ligante. Los ángulos de enlace $\text{Se}-\text{P}-\text{N}$ sólo se incrementan marginalmente [**1c**: $\text{Se}-\text{P}-\text{N}$ 115.4(9)°], mientras que los ángulos $\text{P}-\text{N}-\text{P}$ se incrementan en el isómero **12** y en **16** [**1c**: $\text{P}-\text{N}-\text{P}$ 132.3(2)°], pero se acortan en el isómero **12'** y en **13**, donde la geometría de coordinación puede describirse como pseudo-bipiramidal trigonal distorsionada (bifenoídal) o piramidal cuadrada distorsionada, dependiendo de si incluimos o no al par electrónico libre (tabla 21).

El compuesto de estaño(II) cristaliza de manera dimórfica, como prismas triclinicos de color amarillo (**12**) y como octaedros tetragonales de color rojo (**12'**)^{5h}. La estructura del isómero **12** contiene dos moléculas centrosimétricas cristalográficamente independientes (figura 18). En ambas moléculas, la geometría alrededor del átomo de estaño es cuadrada, donde el par electrónico libre parece ser estereoquímicamente inactivo. El sistema SnSe_2 es coplanar [$\Sigma(\text{Se}-\text{Sn}-\text{Se}) = 360^\circ$] con los ángulos *trans* $\text{Se}-\text{Sn}-\text{Se}$ de 180.0(0)°. Las distancias de enlaces $\text{Sn}-\text{Se}$ largas son 2.662(2) y 2.681(3) Å, mientras que las cortas son 2.643(3) y 2.634(3) Å (tabla 21). La conformación de los heterociclos $\text{SnSe}_2\text{P}_2\text{N}$ puede describirse como silla distorsionada con el centro metálico y el

Tabla 21. Resumen de las distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para los compuestos $[\text{Sn}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (**12** y **12'**) y $[\text{Pb}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (**13**).

	12	12'	13
M(1)-Se (1)	2.643 (3)	2.943 (2)	2.997 (2)
M(1)-Se (2)	2.662 (2)	2.803 (2)	2.874 (3)
M(2)-Se (3)	2.634 (3)		
M(2)-Se (4)	2.681 (3)		
N(1)-P(1)	1.564 (17)	1.582 (15)	1.594 (15)
N(1)-P(2)	1.597 (20)	1.623 (15)	1.596 (15)
N(2)-P(3)	1.623 (20)		
N(2)-P(4A)	1.531 (17)		
P(1)-Se(1)	2.173 (6)	2.161 (5)	2.151 (6)
P(2)-Se(2A)	2.177 (6)	2.188 (5)	2.186 (6)
P(3)-Se(3)	2.170 (7)		
P(4)-Se(4)	2.170 (6)		
Se(1)-M(1)-Se(2)	91.6 (1)	71.4 (1)	71.1 (1)
Se(1)-M(1)-	88.4 (1)	88.5 (1)	87.9 (1)
Se(1)-M(1)-	180.0 (1)	143.6 (1)	141.8 (1)
Se(2)-M(1)-		112.7 (1)	113.0 (1)
Se(3)-M(2)-Se(4)	92.0 (1)		
Se(3)-M(2)-	180.0 (1)		
Se(3)-M(2)-	88.0 (1)		
P(1)-N(1)-P(2)	136.2 (13)	129.3 (10)	130.1 (10)
P(3)-N(1)-P(4)	138.7 (12)		
M(1)-Se(1)-P(1)	97.0 (2)	97.2 (1)	96.0 (2)
M(1)-Se(2)-P(2)	96.8 (2)	99.6 (1)	98.9 (1)
M(2)-Se(3)-P(3)	96.4 (2)		
M(2)-Se(4)-P(4)	88.5 (2)		
N(1)-P(1)-Se(1)	118.5 (8)	116.9 (6)	117.4 (6)
N(1)-P(2)-Se(2)	118.4 (7)	116.3 (6)	116.2 (6)
N(2)-P(3)-Se(3)	118.3 (7)		
N(2)-P(4)-Se(4)	119.1 (8)		

átomo de nitrógeno en los ápices (figura 19), como ocurre en los complejos cuadrados de telurio(II) y selenio(II) con el ligante azufrado (**1b**)^{5d, e}, pero muy diferentes a la observada en los complejos cuadrados de platino(II) y paladio(II) con el mismo ligante **1c** (bote distorsionado con los átomos de selenio y fósforo en los ápices)¹⁰. Cabe señalar que los heterociclos de las dos moléculas son bastante distintos, como lo demuestra el valor de los ángulos Sn—Se—P (96.9(1)° y 92.4(5.5)°), así como los ángulos de torsión de cada anillo (tabla 22). Las distancias Se...Se que corresponden a la mordida son 3.697(4) y 3.692(4) Å. Los ángulos endocíclicos Se—Sn—Se (88.4(1)° y 88.0(1)°) son menores que los correspondientes ángulos exocíclicos (91.6(1)° y 92.0(1)°). La conformación de toda la molécula es de silla como se aprecia en la figura 19.

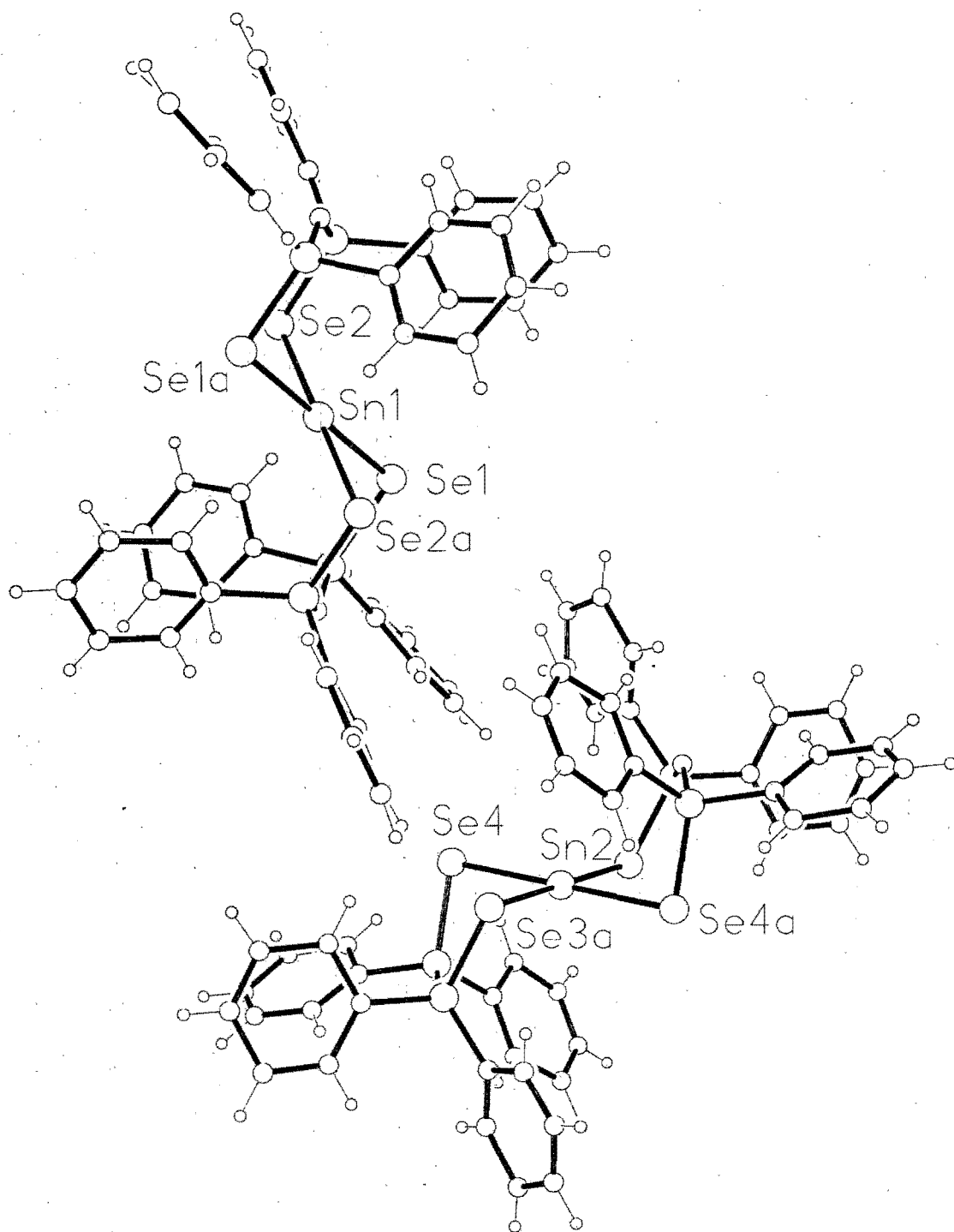
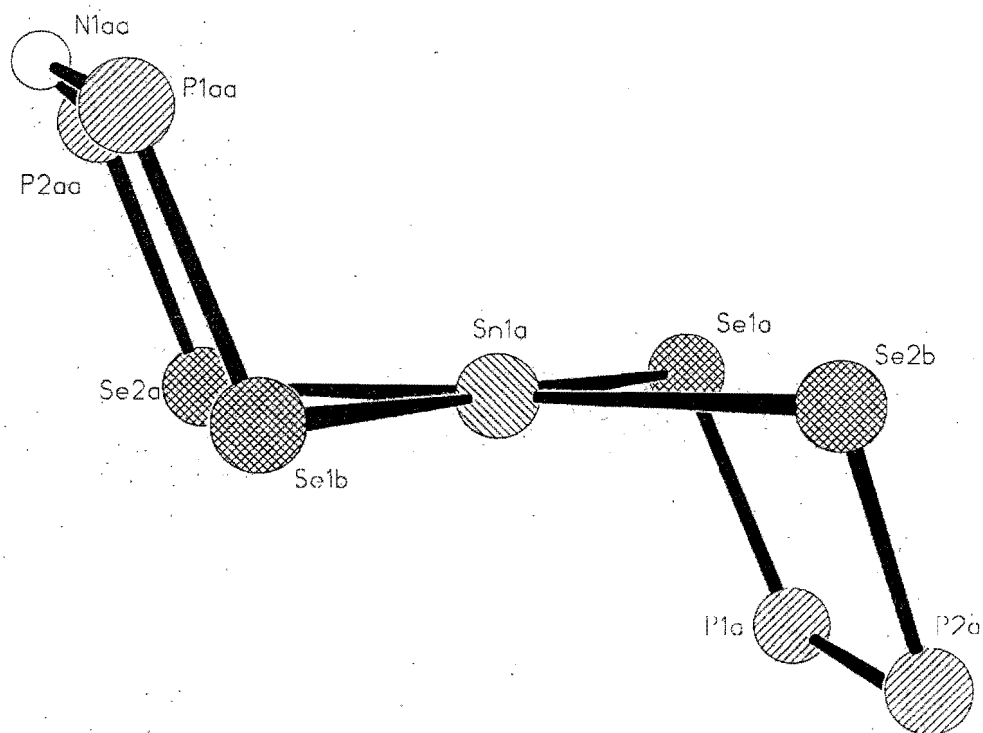


Figura 18. Estructura molecular de las dos moléculas cristalográficamente independientes del compuesto $[\text{Sn}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (12).

Tabla 22. Ángulos de Torsión de $[\text{Sn}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (12).

Heterociclo: Molécula que contiene al Sn(1)				
Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Átomo 4	Ángulo
Sn(1)	Se(1)	P(1)	N(1)	-56.2 (8)
Se(1)	Sn(1)	Se(2)	P(2a)	111.6 (2)
Se(1a)	Sn(1)	Se(2)	P(2a)	68.4 (2)
Se(1)	P(1)	N(1)	P(2)	35.9 (1.8)
Se(2)	Sn(1)	Se(1)	P(1)	-111.1 (2)
Se(2a)	Sn(1)	Se(1)	P(1)	68.9 (2)
Heterociclo: Molécula que contiene al Sn(2)				
Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Átomo 4	Ángulo
Sn(2)	Se(3)	P(3)	N(2)	24.5 (8)
Sn(2)	Se(4)	P(4)	N(2a)	50.9 (8)
Se(3)	Sn(2)	Se(4)	P(4)	101.8 (2)
Se(3a)	Sn(2)	Se(4)	P(4)	-78.2 (2)
Se(3)	P(3)	N(2)	P(4a)	27.7 (2.1)

**Figura 19.** Conformación de silla de los heterociclos del compuesto $[\text{Sn}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (12).

Desde el punto de vista estructural es posible decir que la gran flexibilidad del ángulo P—N—P en conjunción con el carácter blando de los átomos donadores (Se) son los responsables de esta estructura tan poco común del compuesto de estaño(II). Es probable que el enlace en el grupo lineal Se—Sn—Se sea un enlace de tres centros- cuatro electrones. La posibilidad de la presencia de un compuesto hidruro $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)_2\}_2\text{H}_2]$ fue descartada, ya que no se encontró densidad electrónica ni arriba ni abajo del átomo de estaño(II). Además de que no existen interacciones intermoleculares cortas que involucren al centro metálico. Las únicas interacciones intermoleculares corresponden a algunas interacciones entre los átomos de selenio y algunos átomos de hidrógeno pertenecientes a los anillos aromáticos de una molécula vecina (puentes de hidrógeno)^{1,25}. Resultados preliminares de algunos estudios semiempíricos de orbitales moleculares (PM3) y de cálculos de funcionales de la densidad muestran que la presencia de estos puentes de hidrógeno son fundamentales para la estabilización de la estructura cuadrada del isómero amarillo **12** sobre la estructura piramidal del isómero rojo **12'**. La figura 20 muestra la celda unitaria del isómero cuadrado de estaño(II).

Por el contrario, el isómero **12'**, exhibe una geometría completamente diferente a la de **12**. El arreglo geométrico alrededor del átomo central en este isómero y en el derivado de plomo(II) (**13**) puede describirse como una pseudo-bipirámide trigonal distorsionada (o pirámide de base cuadrada) (figura 21)³¹. Todos los ángulos de enlace Se—M—Se se ven contraídos por la influencia del par electrónico libre estereoquímicamente activo del átomo metálico situado en la posición ecuatorial vacante. Cuatro de los ángulos Se—M—Se son menores que 90°, mientras que los otros dos son 112.7(1)° y 143.6(1)° para **12'**, y 113.0(1)° y 141.8(1)° para **13**. Estos últimos corresponden a los ángulos ecuatorial y diaxial. Las dos respectivas distancias de enlaces M—Se, que corresponden a los enlaces axiales en la pseudo-bipirámide trigonal, son 0.14 Å (**12'**) y 0.12 Å (**13**) mayores que las de los enlaces ecuatoriales M—Se (tabla 11). Las longitudes de enlace Sn—Se encontradas en **12'** son mayores que la observadas en el isómero amarillo **12** (tabla 21)^{5h}.

Los heterociclos $\text{MSe}_2\text{P}_2\text{N}$ [M = Sn (**12**) y Pb (**13**)] tienen una conformación de bote distorsionado con el metal y el átomo de nitrógeno en los ápices, como ocurren con más frecuencia en las estructuras de los derivados que involucran a los ligantes **1a** y **1b**^{23,14b}.

¹ Tampoco en disolución se detectó la presencia de algún hidruro $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)_2\}_2\text{H}_2]$, los espectros de ¹H- y de ¹¹⁹Sn-RMN H-acoplados o H-desacoplados son iguales.

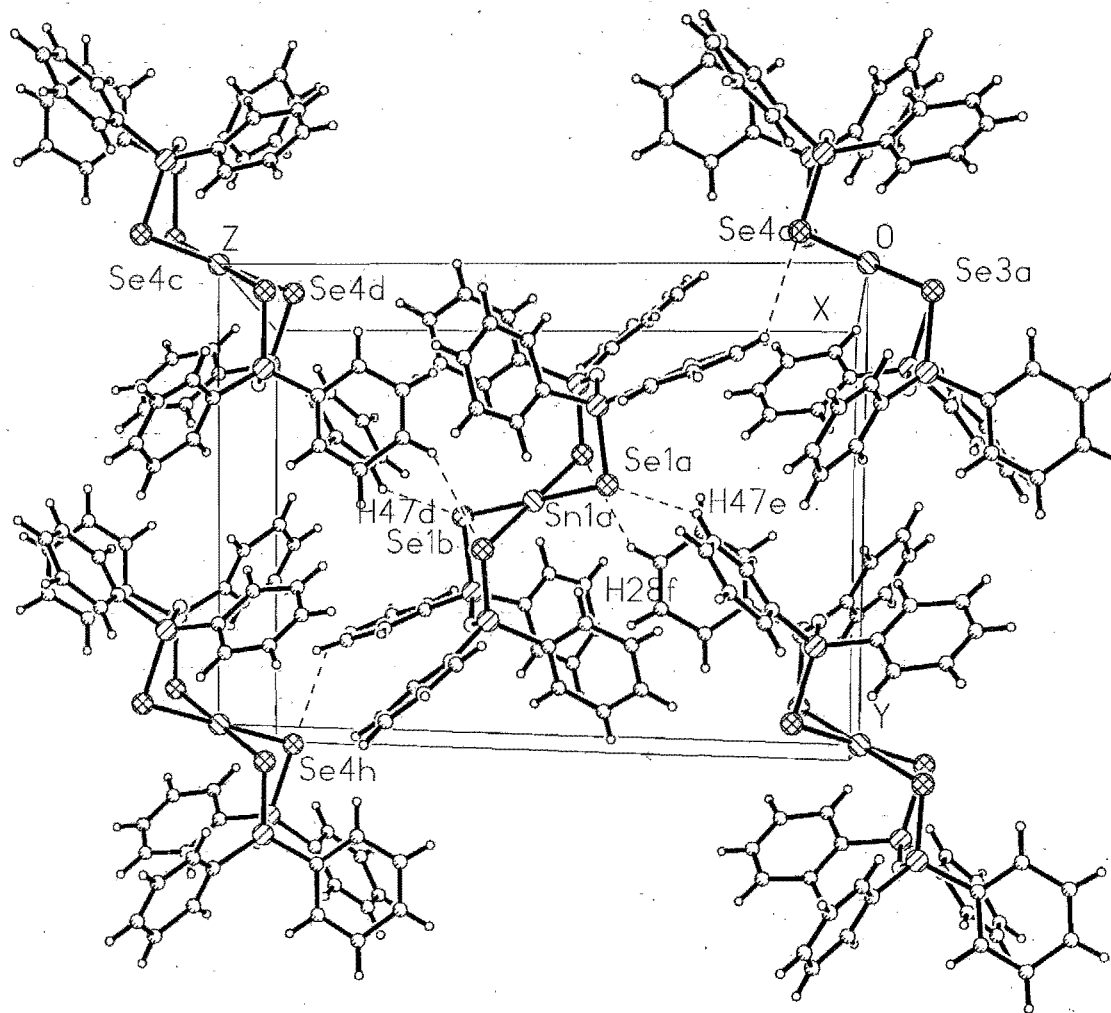


Figura 20. Celda cristalina unitaria del compuesto $[\text{Sn}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (12), los puentes H...Se están marcados con líneas punteadas.

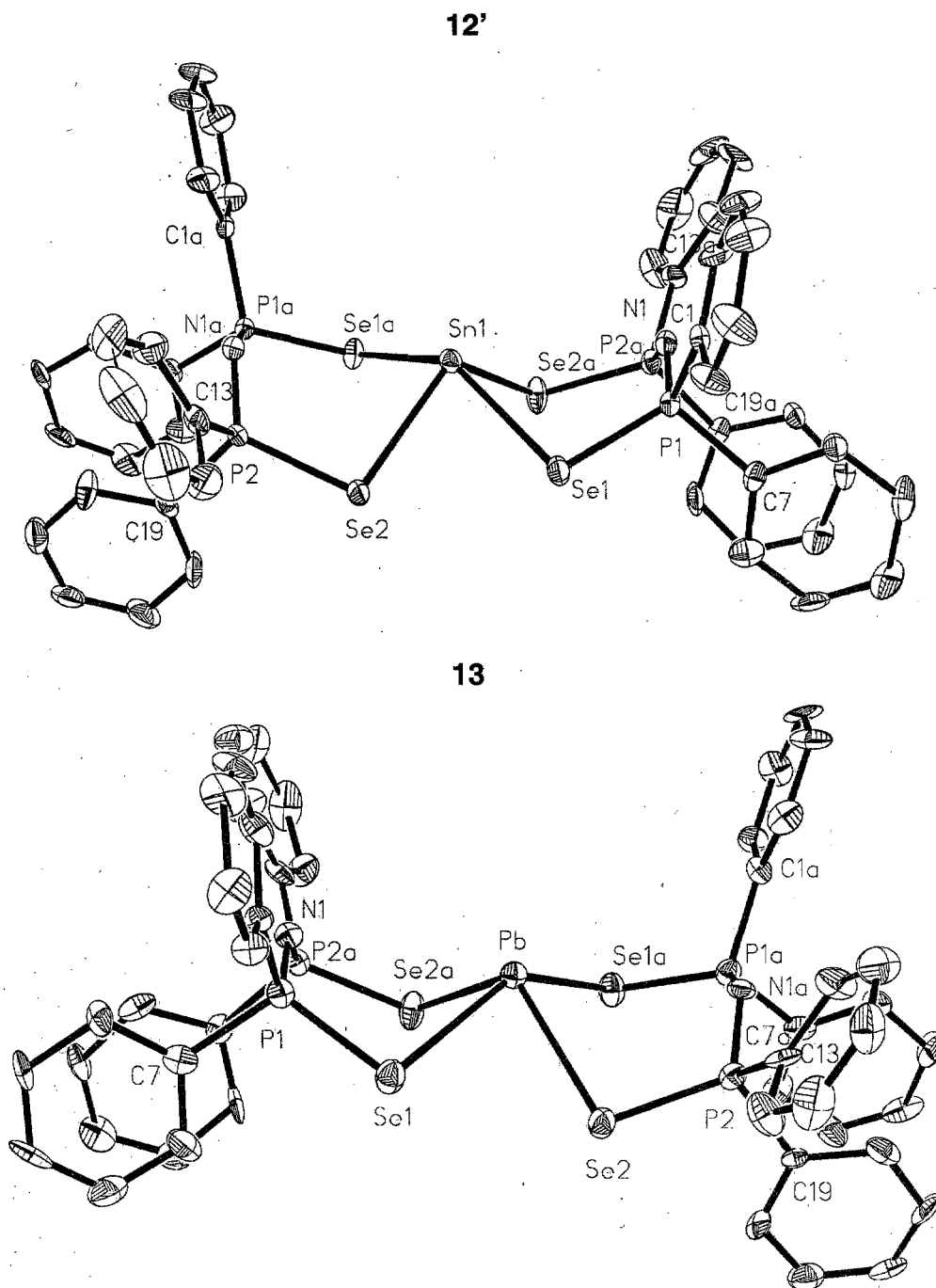


Figura 21. Esquema ORTEP con el 20% de probabilidad del compuesto $[\text{Sn}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (**12'**) y $[\text{Pb}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (**13**)

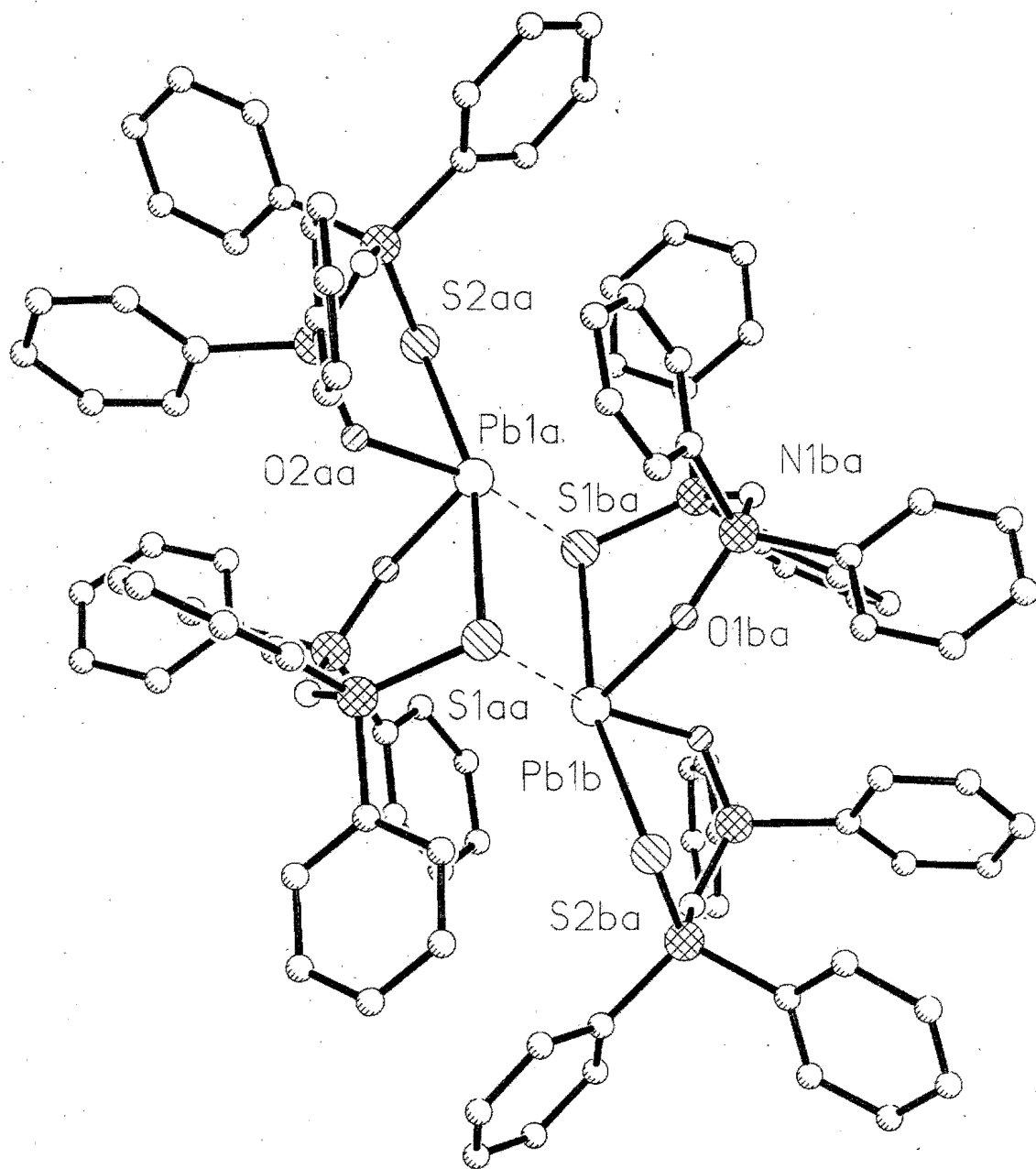


Figura 22. Estructura dimérica formada a través de interacciones intermoleculares Pb...S (14).

Tabla 23. Resumen de las distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de $[\text{Pb}\{\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (**14**).

Pb(1)–S(1)	3.037 (3)	Pb(1)–S(2)	2.890 (3)
Pb(1)–O(1)	2.284 (7)	Pb(1)–O(2)	2.283 (7)
P(1)–O(1)	1.519 (7)	P(3)–O(2)	1.510 (7)
P(2)–S(1)	2.000 (4)	P(4)–S(2)	1.996 (4)
P(1)–N(1)	1.588 (8)	P(3)–N(2)	1.564 (9)
P(2)–N(1)	1.574 (9)	P(4)–N(2)	1.622 (9)
O(1)–Pb(1)–S(1)	82.3 (2)	O(2)–Pb(4)–S(2)	87.8 (2)
O(1)–Pb(1)–O(2)	90.7 (2)	S(1)–Pb(1)–S(2)	165.1 (1)
O(1)–Pb(1)–S(2)	87.1 (2)	S(1)–Pb(1)–O(2)	82.0 (2)
Pb(1)–O(1)–P(1)	141.0 (4)	Pb(1)–O(2)–P(3)	130.0 (4)
Pb(1)–S(1)–P(2)	105.2 (3)	Pb(1)–S(2)–P(4)	102.9 (1)
P(1)–N(1)–P(2)	134.2 (6)	P(3)–N(2)–P(4)	130.5 (6)
N(1)–P(1)–O(1)	119.9 (4)	N(2)–P(3)–O(2)	116.8 (4)
N(1)–P(2)–S(1)	119.8 (3)	N(2)–P(4)–S(2)	117.7 (3)
Pb...S	3.386 (3)	Pb...O	3.785 (7)
Pb...Pb	3.999 (1)		
S(1)–Pb...S	103.2 (1)	O(1)–Pb...S	71.0 (2)
S(2)–Pb...S	83.0 (1)	O(2)–Pb...S	159.9 (2)

Tabla 24. Ángulos de Torsión (°) de $[\text{Pb}\{\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ (**14**).

Quelato I				
Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Átomo 4	Ángulo
Pb(1)	O(1)	P(1)	N(1)	11.1 (8)
Pb(1)	S(1)	P(2)	N(1)	35.8 (4)
O(1)	Pb(1)	S(1)	P(1)	18.6 (6)
S(1)	Pb(1)	O(1)	P(2)	-35.0 (2)
O(1)	P(1)	N(1)	P(2)	-30.0 (9)
S(1)	P(2)	N(1)	P(1)	-2.8 (8)
Quelato II				
Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Átomo 4	Ángulo
Pb(1)	O(2)	P(3)	N(2)	-1.1 (8)
Pb(1)	S(2)	P(4)	N(2)	-13.8 (5)
O(2)	Pb(1)	S(2)	P(4)	38.5 (2)
S(2)	Pb(1)	O(2)	P(3)	-37.4 (5)
O(2)	P(3)	N(2)	P(4)	60.7 (9)
S(2)	P(4)	N(2)	P(3)	-44.0 (9)

El empaquetamiento cristalino consiste en dos columnas moleculares constituidas por unidades diméricas $[\text{Pb}\{\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]_2$ que corren paralelas al eje Y, formando una estructura tipo túnel (figura 23).

Las estructura de los tres compuestos de plomo $[\text{Pb}\{\text{XX}'(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ con $\text{X} = \text{X}' = \text{S}^{35}$, Se (**13**) y $\text{X} = \text{S}$, $\text{X}' = \text{O}$ (**14**) presentan una geometría de coordinación bastante semejante, sin embargo, el hecho más notable es que ni el derivado con azufre exhibe alguna interacción intermolecular $\text{Pb}\cdots\text{S}$, ni el de selenio presenta alguna $\text{Pb}\cdots\text{Se}$.

Hasta el momento no se han podido obtener cristales adecuados para realizar un estudio de rayos X de compuesto análogo $[\text{Pb}\{(\text{OP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (**15**).

En los complejos $[\text{Cd}\{(\text{XP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ ($\text{X} = \text{Se}$, **16**³¹ y S , **17**), la geometría de coordinación CdX_4 corresponde a un tetraedro ligeramente distorsionado. La desviación de los ángulos de enlace X—Cd—X con respecto al valor ideal de 109.5° para un tetraedro regular es mínima, alrededor de 4° arriba y abajo de este valor (tabla 25). Los ángulos de enlace X—Cd—X promedio son $109.4(3.8)^\circ$ ($\text{X} = \text{Se}$, **16**) y $109.5(4.0)^\circ$ ($\text{X} = \text{S}$, **17**). En la figura 24 aparecen las estructuras moleculares de ambos compuestos.

Ambos heterociclos $\text{MX}_2\text{P}_2\text{N}$ ($\text{X} = \text{Se}$ y S) presentan una conformación de bote distorsionado con un de los átomos donadores (Se o S) y un átomo de fósforo en los ápices como se observa normalmente en los derivados que contienen el ligante con selenio^{10, 24, 33}, y no así en los compuestos con el ligante que contiene azufre. Este último hecho demuestra nuevamente la enorme flexibilidad de este tipo del ligante y su capacidad de adecuación. Los ángulos de enlace promedio correspondientes al heterociclo son X—Cd—X (párrafo anterior); Cd—X—P $95.7(3.8)^\circ$ ($\text{X} = \text{Se}$, **16**) y $98.1(4.0)^\circ$ ($\text{X} = \text{S}$, **17**); X—P—N $119.3(1.2)^\circ$ ($\text{X} = \text{Se}$, **16**) y $118.9(9)^\circ$ ($\text{X} = \text{S}$, **17**) y N—P—N $135.45(2.4)^\circ$ ($\text{X} = \text{Se}$, **16**) y $135.05(2.6)^\circ$ ($\text{X} = \text{S}$, **17**). El promedio de las distancias interatómicas $\text{Se}\cdots\text{Se}$ ($3.73(8) \text{ \AA}$) y $\text{S}\cdots\text{S}$ ($3.7) \text{ \AA}$) se encuentra dentro del intervalo observada en previas determinaciones estructurales^{10, 14, 24, 33}.

A lo largo de la serie de compuestos $[\text{M}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (**12**, **12'**, **13** y **16**) analizados, la gran variación en los ángulos de enlace observados en los heterociclos (P—N—P , M—Se—P y Se—P—N), así como las distintas conformaciones adoptadas por los mismos y la diversidad en la geometría molecular exhibida, indican la libertad estereoquímica que los anillos $\text{MSe}_2\text{P}_2\text{N}$ poseen. De la misma manera, los resultados y comparaciones obtenidos con las estructuras de los derivados que poseen a otros de los ligantes imidodifosfínicos ($[(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}]$ y $[(\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N})]$) reflejan la enorme flexibilidad de este grupo de ligantes. Las variaciones observadas en los ángulos de los heterociclos pueden explicarse por la diferencia de tamaño del átomo central involucrados y las diferentes geometrías exhibidas.

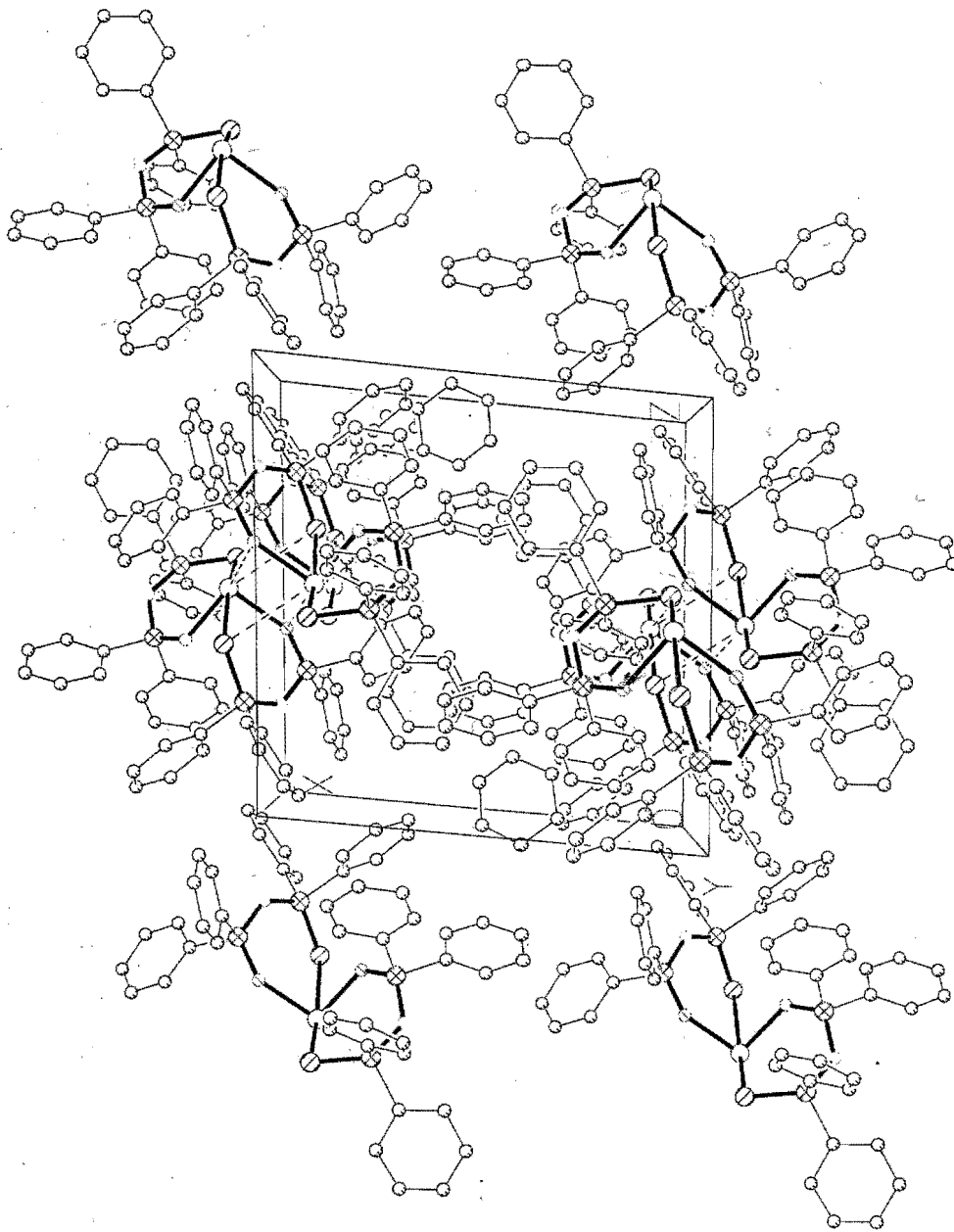


Figura 23. Celda cristalina unitaria del compuesto $[Pb(SO(Ph)_2N)_2]$ (14).

Table 25. Resumen de las distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para [Cd{(SePΦ₂)₂N}₂] (16) y [Cd{(SPΦ₂)₂N}₂] (17).

	16, X= Se	17, X= S
M(1)-X (1)	2.6170 (8)	2.530 (2)
M(1)-X (2)	2.6357 (8)	2.516 (2)
M(1)-X (3)	2.6407 (8)	2.542 (2)
M(1)-X (4)	2.6415 (8)	2.542 (2)
N(1)-P(1)	1.600 (4)	1.587 (5)
N(1)-P(2)	1.581 (4)	1.582 (7)
N(2)-P(3)	1.592 (4)	1.584 (6)
N(2)-P(4)	1.585 (4)	1.588 (7)
P(1)-X(1)	2.167 (2)	2.023 (3)
P(2)-X(2)	2.173 (2)	2.016 (3)
P(3)-X(3)	2.166 (2)	2.013 (3)
P(4)-X(4)	2.163 (2)	2.019 (2)
X(1)-M(1)-X(2)	112.98 (3)	111.3 (1)
X(1)-M(1)-X(3)	104.51 (3)	105.9 (1)
X(1)-M(1)-X(4)	106.42 (3)	112.0 (1)
X(2)-M(1)-X(3)	113.64 (3)	108.8 (1)
X(2)-M(1)-X(4)	107.11 (3)	107.8 (1)
X(3)-M(1)-X(4)	112.04 (3)	111.1 (1)
P(1)-N(1)-P(2)	137.2 (3)	136.5 (5)
P(3)-N(1)-P(4)	133.7 (3)	133.6 (5)
M(1)-X(1)-P(1)	100.96 (5)	96.5 (1)
M(1)-X(2)-P(2)	93.53 (5)	102.7 (1)
M(1)-X(3)-P(3)	92.39 (5)	98.2 (1)
M(1)-X(4)-P(4)	96.22 (5)	95.3 (2)
N(1)-P(1)-X(1)	119.9 (2)	119.1 (3)
N(1)-P(2)-X(2)	119.9 (2)	119.4 (2)
N(2)-P(3)-X(3)	117.5 (2)	119.3 (3)
N(2)-P(4)-X(4)	119.9 (2)	118.0 (2)

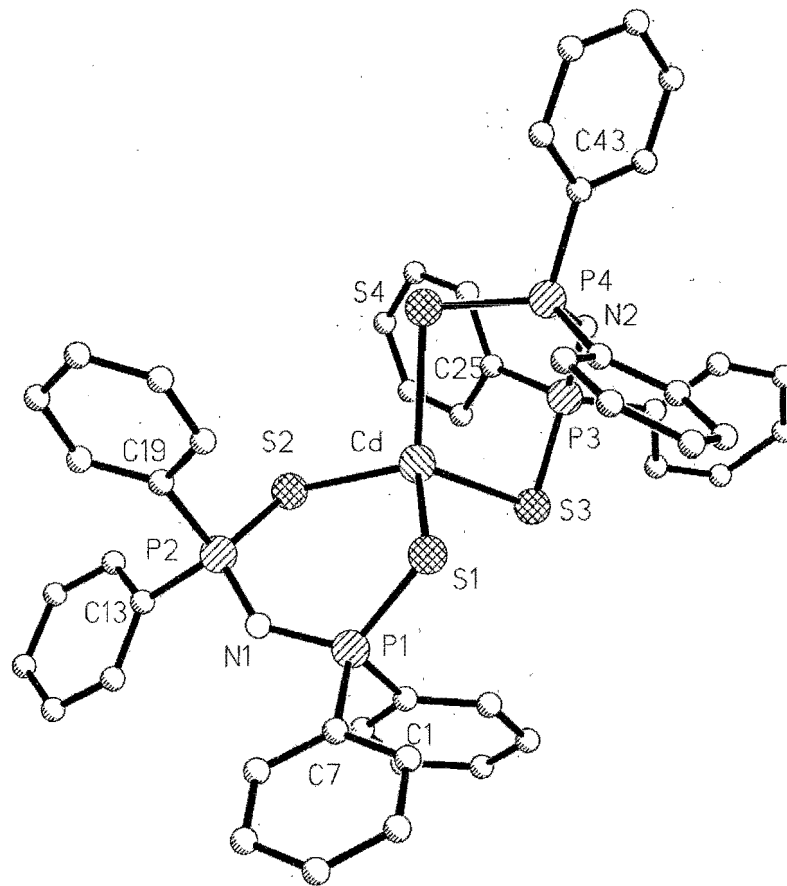
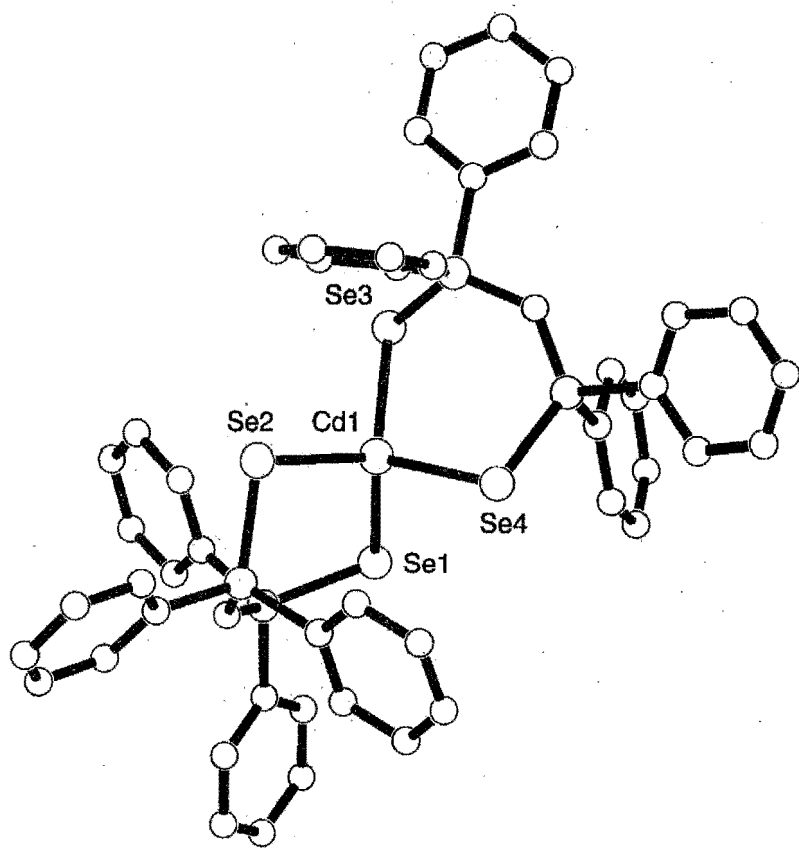


Figura 24. Estructuras moleculares de los compuestos tetraédricos $[Cd\{(XP\Phi_2)_2N\}_2]$ ($X = Se$, 16 y $X = S$, 17).

Capítulo 5

Conclusiones

En este capítulo se presenta un resumen de los resultados y de las conclusiones que se derivaron de este trabajo de investigación.

En relación a los sistemas MX_6E , el estudio sistemático y comparativo de las estructuras de los compuestos $[M\{XX'(P\Phi_2)_2N\}_3]$ llevaron a la conclusión que las distorsiones del arreglo octaédrico observadas alrededor de los átomos de galio e indio se deben a la presencia de importantes repulsiones de Pitzer, principalmente entre los anillos aromáticos pertenecientes a los ligantes imidodifosfínicos.

En el complejo $[Bi\{(OP\Phi_2)_2N\}_3]$, el bismuto adopta una geometría octaédrica pseudo-trigonal (C_{3v}) que presenta importantes evidencias estructurales a favor de la presencia de un par electrónico libre estereoquímicamente activo ubicado en la cara trigonal O(1)-O(3)-O(6) que está asociada al conjunto de enlaces Bi—O largos.

La distorsión trigonal observada alrededor del átomo de bismuto no puede ser atribuida a la presencia de repulsiones de Pitzer, ya que incluso, el número de interacciones interligante es mayor en el compuesto de galio(III). Esta conclusión se ve reforzada cuando comparamos las estructuras de los cuatro derivados de indio(III) que contienen a los diferentes ligantes imidodifosfínicos $[(OP\Phi_2)_2N]$, $[(SP\Phi_2)_2N]$, $[(SeP\Phi_2)_2N]$, y $[SO(P\Phi_2)_2N]$.

En el derivado $[Bi\{(SeP\Phi_2)_2N\}_3]$, la geometría de coordinación se encuentra más cercana a una simetría D_{3d} (O_h), muy similar a la observada alrededor de átomo de indio en los cuatro derivados fosfazénicos estudiados, y claramente sugiere que el par electrónico no enlazado del átomo de bismuto no es

estereoquímicamente activo. Lo mismo podemos decir del par electrónico libre del átomo de antimonio en el compuesto $[\text{Sb}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$.

Los patrones de distorsión observados alrededor del bismuto en el complejo $[\text{Bi}\{(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$ y en el $[\text{Bi}\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$ demuestran que la presencia de átomos donadores cada vez más grandes y más electropositivos ocasionan que la diferencia energética entre los orbitales HOMO($2a_1$) - $1a_1$ y HOMO-LUMO, que controlan la distorsión, sea menor y entonces se favorezca el "efecto del par inerte". En el complejo con azufre corresponde el caso anterior a que se observe el efecto del par inerte.

Podemos afirmar que la estructura MX_6 nos han permitido evaluar la influencia de los factores estéricos del ligante sobre la esfera de coordinación en ausencia del par electrónico libre y las consecuencias estereoquímicas del par electrónico no compartido en los sistemas MX_6E .

Obtuvimos el primer compuesto cuadrado de estaño(II), que también corresponde al primer sistema SnX_4E con un par electrónico libre estereoquímicamente inactivo

La presencia del isómero distorsionado (compuesto rojo) y los resultados preliminares de los estudios teóricos indican que la estabilización de este isómero cuadrado reside en la presencia de importantes interacciones intermoleculares hidrógeno-selenio y no en razones de índole electrónica.

El hecho de que el compuesto $[\text{Pb}\{\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ forme un dímero a través de interacciones intermoleculares $\text{Pb}\cdots\text{S}$ puede deberse a que la presencia del átomo de oxígeno que hace más ácido al átomo de plomo provocando su interacción con el azufre.

La gran diversidad estructural observada a lo largo de toda la serie de compuestos $[\text{M}\{\text{XX}'(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ y las variaciones observadas en los ángulos de enlace $\text{P}-\text{N}-\text{P}$, $\text{M}-\text{X}-\text{P}$ y $\text{X}-\text{P}-\text{N}$ a través de las estructuras de los ligantes libres, sales alcalinas y de los tris-quelatos $[\text{M}\{\text{XX}'(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_3]$ demuestra la gran habilidad de los ligantes fosfazénicos para adecuarse a los requerimientos impuestos por el átomo central y la libertad estereoquímica de los ligantes inorgánicos de formar anillos deslocalizados sin el requerimiento de planaridad de los anillos orgánicos. Hechos que se deben a la enorme flexibilidad de los heterociclos inorgánicos que pueden emplear sus orbitales d para constituir sistemas pseudo-aromáticos.

Bibliografía

- (a) N. V. Sidgwick, H. M. Powell, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1940**, *176*, 153;
 - (b) R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339;
 - (c) R. J. Gillespie, I. Hargiltai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn & Bacon, Boston, 1991;
 - (d) R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 59;
 - (e) R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 495.
- (a) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271;
 - (b) P. Schwerdtfeger, A. H. Graham, M. Dolg, M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7518.
- (a) L. S. Bartell, R. M. Gavin, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 2460;
 - (b) K. J. Wynne, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 328;
 - (c) I. M. Vezzosi, L. P. Battaglia, A. B. Corradi, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *89*, 151;
 - (d) T. A. Albright, J.K. Burdett, M.-H. Whangbo. *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley: N. Y. 1985; Capítulo 14;
 - (e) W. Abriel, *Acta Crystallogr.* **1986**, *42B*, 449;
 - (f) P. J. MacDougall, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4400;
 - (g) R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *J. Chem. Educ.* **1988**, *110*, 7320;
 - (h) O. Knop, A. Linden, B. R. Vincent, S. C. Choi, T. S. Cameron, R. S. Boyd, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1984;
 - (i) R. A. Wheeler, P. N. V. P. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4776;
 - (j) P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- (a) D. L. Reger, M. F. Hulf, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *J. Amer. Chem Soc.* **1992**, *114*, 579;

- (b) D. L. Reger, *Syn..Reat. Inorg. Met. Org. Chem.* **1992**, 469.(a) M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 1778;
5. (b) M.R. Churchill, J. Cooke, J.P. Fennessey, J. Wormald, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 1031;
- (c) O. Siiman, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1185;
- (d) S. Bjernevag, S. Husebye, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1982**, *A36*, 195;
- (e) S. Husebye, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1983**, *A37*, 219;
- (f) C. Silvestru, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, A. Zimbrón., *Polyhedron*, **1994**, *13*, 3159;
- (g) N. Platzer, H. Rudler, C. Alvarez, L. Barkaoui, B. Denise, N. Goasdoué, M.N. Rager, J. Vaissermann, J.C. Daran, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, *132*, 95;
- (h) R. Cea-Olivares, J. Novosad, J D. Woollins, A. M. Z. Slawin, V. García-Montalvo, G. Espinosa-Pérez, P. García y García *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 519.
6. D. J. Williams, C. O. Quicksall, K. W. Barkigia, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2097.
7. R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, G. Carreón, J. Valdés-Martínez, *Monatsh. Chem.*, **1992**, *123*, 391.
8. (a) M. J. Heeg, J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4259;
- (b) M. J. Heeg, R. H. Herber, C. Janiak, J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.* **1985**, *346*, 321.
9. M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.*, **1982**, *104*, 1.
10. P. Bhattacharyya, J. Novosad, , J. J. Phillips, A. M. Z. Slawin, D.J. Williams J.D.Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1607
11. R. Cea-Olivares, J. Novosad, J. D. Woolins, P. García, resultados por publicar.
12. SHELXTL PLUS, version 4.0, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, 1989; SHELXTL PC™, versión 4.1, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, 1990.
13. DIRDIF92: P.T. Beurskens, G. Asmiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. García-Granada, R. O. Gould, J. M. M. Smits and C. Smykalla. DIRDIF program system, Technical Report of the Crystallographic Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands; teXscan: Crystal Structure Analysis Paclage, Molecular Structure Corporation (1985 & 1992).
14. (a) R. O. Day, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, K. Stoll, L. Howe, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2443;
- b) M. Rietzel, H. W. Roesky, K. V. Katti, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, M. C. R. Symons, A. Abu-Raqabah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1285;
- (c) M. Rietzel, H. W. Roesky, K. V. Katti, H.- G. Schmidt, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, M. C. R. Symons, A. Abu-Raqabah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2387;
- (d) R. Rossi, A. Marchi, L. Magom, V. Casellato, S. Tamborini, R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1263;

- (e) C. Silvestru, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, A. Zimbron, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3159; y referencias citadas en ellos.
15. (a) F. T. Wang, J. Najdzionek, K. L. Leneker, H. Wasserman, D. M. Braitsch, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1978**, *8*, 119;
(b) A. Schmidpeter, H. Groeger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3979.
16. (a) K. E. Ebert, R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, G. Espinosa-Pérez, M. Estrada, J. Novosad, J. D. Woollins, *Z. Naturforsch.*, en prensa;
(b) R. Cea-Olivares und M. A. Muñoz, *Monatsh. Chem.*, **1993**, *124*, 471;
(c) H. Nöth, R. Cea-Olivares, *Z. Naturforsch.*, **1987**, *42b*, 1507.
17. (a) A. M. Z. Slawin, J. Ward, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1994**, 421;
(b) S. Husebye, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **1983**, *A37*, 439;
(c) H. Nöth, *Z. Naturforsch.*, **1982**, *37b*, 1491.
18. J. Emsley, D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Harper & Row, Londres, 1976.
19. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compound*; Academic Press; New York, 1972.
20. (a) *Crown Ethers and Analogs*, Ed. S. Patai, Zvi Rappoport, John Wiley & Sons, N. Y. 1989;
(b) K. M. Doxsee, H. R. Wierman, T. J. R. Weakley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5165;
(c) A. V. Bajaj, N. S. Poonia, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *87*, 55;
(d) E. D. Glendening, D. Feller, M. A. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10657.
21. (a) V. Krishnan, R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 2337-2340;
(b) J. Ellermann, A. A. M. Demuth, W. Bauer, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, **1986**, *41B*, 863;
(c) J. Ellermann, J. Sutler, F. A. Knoch, M. Moll, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 1015.
(d) O. Siiman, J. Vetuskey, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1672;
(e) O. Siiman, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2285.
22. (A) M. L. H. Green, P. Mountford, V. S. B. Mtetwa, P. Scott; S. J. Simpson, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1992**, 314;
(b) J. C. Green, M. L. H. Green, P. Mountford, N. Kaltsoyannis; P. Scott, *Organometallics*, **1992**, *11* 3353;
(c) M. J. McGeary, R. H. Cayton, K. Folting, J. C. Hoffman; K. G. Caulton, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 1369.
23. V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, D. J. Williams, G. Espinosa-Pérez, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3948.
24. V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, J. Novosad, J. D. Woollins, R. A. Toscano, G. Espinosa-Pérez, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 919.
25. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; 3rd. Ed.; Cornell University Press; Ithaca, N.Y. 1960.
(b) A. J. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.

26. S. L. Lawton, C. J. Fuhrmeister, R. G. Hass, C. S. Jarman, F. G. Lohmeyer, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 135.
27. (a) M. Iglesias, C. Del Pino, S. Martínez-Carrera, *Polyhedron* **1989**, *8*, 483;
(b) M. J. Begley, D. B. Sowerby, I. Haiduc, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 145;
(c) D. B. Sowerby, I. Haiduc, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 1257;
(d) R. O. Day, M. M. Chauvin, W. E. McEwen, *Phosphorus and Sulphur*. **1980**, 8121.
28. (a) M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 743;
(b) M. Colapierto, A. Domenicano, L. Scaramuzza, A. Viciago, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 302;
(c) C. A. Kavounis, S. C. Kokkou, P. J. Rentzeperis, P. Karagiannidis, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2954.
(d) D. B. Sowerby, I. Haiduc, A. Barbul-Ruso, M. Salajari, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 87.
29. J. Zukerman-Schpector, I. Haiduc, C. Silvestru, R., Cea-Olivares, *Polyhedron* **1995**, *21*, 3087.
30. C. S. Browning, D. H. Farrar, D. C. Frankel, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *241*, 111.
31. V. García-Montalvo, J. Novosad, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, G. Espinosa-Pérez, P. García y García, R. Cea-Olivares, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, aceptado.
32. V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, G. Espinosa-Pérez, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 829.
33. (a) R. Rossi, A. Marchi, L. Marvelli, L. Margon, M. Peruzzini, U. Casellato, R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 723; **1993**, 435;
(b) P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2489.
34. R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian, R. A. Toscano, resultados por publicar.
35. J. S. Casas, A. Castiñeiras, I. Haiduc, A. Sánchez, J. Sordo and E. M. Vázquez-López, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 2873.

Lista de artículos publicados

Los resultados obtenidos en la realización de la presente tesis doctoral han permitido la publicación de los siguientes artículos.

1. V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, G. Espinosa-Pérez, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 829.
2. R. Cea-Olivares, J. Novosad, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, V. García-Montalvo, G. Espinosa-Pérez, P. García y García *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 519.16.
3. V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, D. J. Williams, G. Espinosa-Pérez, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3948.
4. V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, J. Novosad, J. D. Woollins, R. A. Toscano, G. Espinosa-Pérez, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 919.
5. (a) K. E. Ebert, R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, G. Espinosa-Pérez, *M. 2*
6. V. García-Montalvo, J. Novosad, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, G. Espinosa-Pérez, P. García y García, R. Cea-Olivares, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, aceptado.

**Ungewöhnliche Koordination am Kalium des 18-Krone-6 Komplexe von
Tetraphenyldiselenoimidodiphosphinat und der analogen Schwefelverbindung.**

Unusual Potassium Coordination in the 18-Crown-6

Tetraphenyldiselenoimidodiphosphinate Complex and its Sulfur Analogue

Klaus H. Ebert, Raymundo Cea-Olivares*, Verónica García-Montalvo, Georgina Espinosa-Perez,

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F., México

Mirna R. Estrada,

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F., México

Josef Novosad,

Department of Inorganic Chemistry, Masaryk University, Kotlarska, 61137 Brno, Czech Republic

J. Dereck Woollins

Department of Chemistry, Loughborough University, Loughborough LE11 3TU, UK

Z. Naturforsch. 00b, (1995); eingegangen am 18. Dezember 1995

Potassium (18-Crown-6) complex, Tetraphenyldiselenoimidodiphosphinate, Tetraphenyldithioimidodiphosphinate, Phosphazene

Summary

A [K(18-crown-6)] salt of the $(\text{Ph}_2\text{PSe})_2\text{NH}$ ligand was obtained by reaction of $[\text{K}(\text{Ph}_2\text{PSe})_2\text{N}]$ with 18-crown-6 [monoclinic, space group C2/c with the cell parameters $a = 20.310(2)$, $b = 8.894(2)$, $c = 22.978(3)$ Å, $\beta = 114.66(2)^\circ$, and $Z = 4$]. The potassium ion has the rare coordination number 10. It is coordinated to the six oxygen atoms of the crown ether and to the four carbon atoms, two from each of the two anionic ligands neighboring the cationic moiety.

Einleitung

Bis(diphenylphosphinoyl)amin, sein Schwefelanalogon und das Selenderivat haben aufgrund ihrer starken β -Difunktionalität, sterisch wenig belastet und ideal, um die Variationen in der Stereochemie von Metallkomplexen bei der Bildung von kohlenstoff-freien Chelatringen [1] (überwiegend sechsgliedrige Ringe) zu studieren, ein breites Interesse gefunden.

Die Alkalisalze dieser Verbindungen dienen zur Darstellung einer Vielzahl von Komplexen [1, 2, 3, und darin aufgeführte Literatur]. Die Strukturen einiger dieser Salze wurden untersucht [4, 5, 6, 7, 8], ebenso wie die der freien Liganden mit Sauerstoff, Schwefel, und Selen [9, 10, 11].

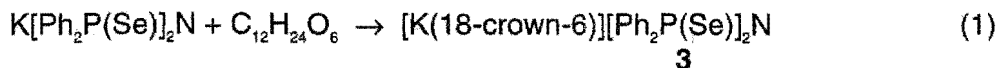
Die Strukturen des Kalium(18-Krone-6)salzes von Bis(diphenylphosphinoyl)-amin **1** [2] und der von uns untersuchten Schwefelverbindung **2** [3] sind in der Literatur beschrieben worden. Die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen sind völlig unterschiedlich. Bei **1** ist Kalium Bestandteil eines sechsgliedrigen, Kohlenstoff-freien Rings mit dem Phosphinatliganden und darüberhinaus auch die Sauerstoffatome des Kronenethers und eines Wassermoleküls koordiniert. Bei der analogen Schwefelverbindung **2** wurden keine Kalium-Schwefel-Wechselwirkungen gefunden.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Cea-Olivares

Aufgrund dieser Befunde interessierte uns nun auch die Struktur der Verbindung mit dem nächst höheren Homologen der 16. Hauptgruppe, dem Selen.

Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **3** wird durch Reaktion von Kaliumtetraphenyldiselenoimidodiphosphinat mit dem Kronenether 18-Krone-6 in Methanol dargestellt (Gl.1), zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch Diffusion von Hexan in eine Lösung von **3** in Chloroform erhalten.



Das IR-Spektrum von **3** zeigt für die schon bei **1** und **2** gefundenen $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ Schwingungen eine starke Bande bei $1209,7 \text{ cm}^{-1}$.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß im Molekül **3** keine Kalium-Selen-Wechselwirkungen vorliegen. Die Verbindung ist somit analog zur Schwefelverbindung aufgebaut und nicht analog zum Sauerstoffderivat. Man findet aber darüberhinaus eine ungewöhnliche Koordination des Kaliums am je einen Phenylring zweier benachbarter Liganden, wie wir sie bei einer erneuten Untersuchung auch in Verbindung **2** gefunden haben. Dadurch entstehen Kation-Anion-Ketten (Abb. 1). In der monoklinen Raumgruppe C2/c befinden sich vier Moleküle in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils nur die Hälfte eines Kations und eines Anions. Dabei besetzt der Stickstoff die Lage 0, y, ¼ auf einer zweizähligen Achse und das Kaliumatom ein Kristallographisches Inversionszentrum bei 0, ½, ½. In Tabelle I sind die Meß- und Strukturdaten aufgelistet, in Tabelle II werden die Lage- und Temperaturparameter wiedergegeben. Tabelle III enthält einige ausgewählte Bindungsabstände und Winkel.

Das Kaliumion besitzt in **3** formel die Koordinationszahl 10. Die Koordinationssphäre des Kaliums wird von den 6 Sauerstoffatomen des Kronenethermoleküls und von je 2 Kohlenstoffatomen zweier Phenylringe (siehe Abb.1) gebildet. Die K-O-Abstände liegen zwischen 2,752(3) und 2,820(5) Å, also in einem Bereich, wie er auch bei Verbindung **2** [3] gefunden wurde. Die kürzesten Abstände, K-C(10) und K-C(11), zu den Phenylringen betragen 3,307(7) und 3,470(7) Å. Analoge K-C(Phenyl)-Abstände wurden auch in Verbindung **2** [3] gefunden. Ebenso ist die relative Anordnung von Anion und Kation analog zur Schwefelverbindung. Die Anionen von **2** und **3** besitzen zwei Kategorien von Phenylgruppen, die entweder mit einem Winkel von $32,4^\circ$ (in **2** $32,1^\circ$) annähernd parallel zur Kronenetherebene stehen oder mit $90,4^\circ$ (in **2** $90,5^\circ$) senkrecht zur Kronenetherebene.

Im Anion von **3** beträgt der PNP-Winkel $131,8(4)^\circ$; in Verbindung **2** $132,8(2)^\circ$ und in Verbindung **1** $129,3(3)^\circ$. Auch die Bindungslängen stimmen weitgehend mit denen der Verbindung **2** überein. So liegen die PN-Bindungslängen bei 1,608(2) Å und die PC-Bindungsabstände bei 1,836(5) und 1,835(5) Å (in **2**: PN 1,599(1), und PC 1,826(2) und 1,835(5) Å). Die P-Se-Bindungen sind 2,128(1) Å lang und die beiden Selenatome weisen wie im Schwefelanalogen in entgegengesetzte Richtung. Die beiden Se-P-N-Ebene sind um $52,3^\circ$ gegeneinander verdreht. Bei der analogen Schwefelverbindung beträgt die Verdrehung der S-P-N-Ebene $60,6^\circ$, während im freien Liganden $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})]_2\text{NH}$ [9] eine Verdrehung von $98,7^\circ$ beobachtet wird, bei $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]_2\text{NH}$ [10] aber 154° .

Die Struktur des Kations $[\text{K}(18\text{-crown-6})]^+$ ähnelt sehr stark der Struktur von analogen Salzen [12, 13, 14, 15]. Die Sauerstoffatome des KO_6 -Koordinationspolyeders liegen 0,185-0,187 Å oberhalb und unterhalb der besten Ebene. Legt man eine beste Ebene durch O1', O4', O1'a, O4'a und das Kaliumatom, so ergibt sich für den KO_6 -

Koordinationspolyeder ein wannenförmige Anordnung, bei der die beiden Sauerstoffatome O7'a und O7'b um 0,556 Å nach oben bzw. unten aus der Ebene ragen. Der mittlere K-O-Bindungsabstand von 2,783 Å liegt im Bereich schon in der Literatur beschriebener Werte [12, 13, 14, 15, 16, 17].

Bisher sind nur wenige Strukturen bekannt, bei denen das Kaliumatom im Kronenether-Komplexe so ungewöhnlich koordiniert ist. Die Literatur kennt nur wenige Beispiele mit der Koordinationszahl 10 oder größer. So berichten M. L. H. Green u. Mitarb. [18, 19] von einem $[\text{CpNb}(\text{C}_7\text{H}_7)][\text{K}(18\text{-crown-6})]$ -Komplex, in dem das Kaliumatom die Koordinationszahl 11 aufweist, mit K-C(Cp)-Abständen von 3,34 Å und K-C(C₇H₇)-Abständen von 3,006 und 3,33 (2x) Å, die somit in der gleichen Größenordnung liegen, wie die von uns beobachteten Abstände. K. G. Caulton u. Mitarb. [20] geben für die Struktur von $[(\eta^2\text{-toluol})_2\text{-K}(18\text{-crown-6})]^+[(\text{Ph}_3\text{SiO})_3\text{Sn})_2\text{-K}(18\text{-crown-6})]^-$ für den Kation K-C(Toluol)-Abstände von 3,83 und 3,92 Å und eine Koordinationszahl von 10 am Kalium an. Auch in dieser Struktur sind die Toluolringe des Kations parallel zur Kronenetherebene angeordnet.

Experimental Teil

Die Ausgangsverbindung Kaliumtetraphenyldiselenoimidodiphosphinat (**4**) wurde nach Literatur [21] dargestellt. Alle anderen Reaktanden und Lösungsmittel wurden in p.A. Qualität eingesetzt.

Synthese von Kalium(18-Krone-6)tetraphenyldiselenoimidodiphosphinat (**3**)

$\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})]_2\text{N}$ (**4**) (1,16 g, 2 mmol) wurde in 40 ml Methanol gelöst, eine Lösung von 18-Krone-6 (0,53 g, 2 mmol) in 20 ml Methanol zugegeben und ca 6h gerührt. Das Lösungsmittel wurde soweit eingeeengt, bis eine Trübung auftrat, dann wurde die Lösung im Eisbad gekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das restliche Lösungsmittel wieder eingeeengt. Diese Prozedur wurde 2 bis 3 mal wiederholt. Die erhaltenen Niederschläge wurden vereinigt, mit kleinen Mengen Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 1,38 g (81,6% d. Th.), Schmelzpunkt: 223-224°C

Analyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{KNO}_6\text{P}_2\text{Se}_2$ (845,72):

Ber.: C 51,1% H 5,24%

Gef.: C 50,9% H 5,68%

¹H-NMR (CDCl₃): 3,51 ppm (s, 24H, 18K6), 7,2 ppm (m, 12H, (m, p)Ph),

8,0-8,1 ppm (m, 8H, (o)Ph)

³¹P-NMR (CDCl₃): 29,2 ppm (s)

Röntgenstrukturanalyse von **3**

Die Kristalldate von **3** sind in Tabelle I wiedergegeben. Ein geeigneter Einkristall von **3** wurde mit Mo-K_α Strahlung (λ = 0,71073 Å) auf einem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4/PC bei Raumtemperatur vermessen. Die Struktur wurde mit dem Programmpaket SHELXTL PLUS (PC Version) [22] gelöst und verfeinert. Die Lagen der Schweratome (K, Se) wurden durch eine Patterson-Synthese ermittelt und die Leichtatome (C, N und P) durch eine Differenz-Fourier-Synthese. Alle diese Atome wurden zunächst isotrop verfeinert und zum Schluß mit anisotropen Auslenkungsparametern. Die Wasserstofflagen wurden in idealisierten Positionen mit fixierten Temperaturfaktoren mitverfeinert. Die endgültige Lageparameter aller Nichtwasserstoffatome sind in Tabelle II wiedergegeben. Weiter Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD- , angefordert werden.

Danksagung

Wir danken DGAPA_UNAM für die Finanzierung des Projekts (Projekt IN 100395). J. N. und V. G. M. danken CONACYT für die großzügige Unterstützung. K. H. E. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die finanzielle Hilfe.

Literatur:

- 1) I. Haiduc und I. Silaghi-Dumitrescu, *Coord. Chem. Rev.* **74** 127 (1986).
- 2) R. Cea-Olivares und M. A. Muñoz, *Monatsh. Chem.* **124** 471 (1993).
- 3) H. Nöth und R. Cea-Olivares, *Z. Naturforsch.* **42b** 1507 (1987).
- 4) R. Rossi, A. Marchi, L. Magon, U. Casellato, S. Tamburini und R. Craziani, *J. Chem Soc. Dalton Trans* **1991** 263.
- 5) A. Schmidpeter und K. Stoll, *Angew. Chem.* **79** 242 (1967), *Intern. Ed. Engl.* **7** 252 (1967).
- 6) I. Rodríguez, C. Alvarez, J. Gómez-Lara, R. A. Toscano, N. Platzer, C. Mulheim, H. Rudler und R. Cea-Olivares, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1987** 1502.
- 7) M. Rietzel, H. W. Roesky, K. V. Katti, H. G. Schmidt, R. Herbst-Irmer, M. Nöltemeyer, M. Sheldrick, M. C. R. Symons und A. Abu-Raqabah, *J. Chem Soc. Dalton Trans* **1990**, 2387.
- 8) A. M. Z. Slawin, J. Ward, D. J. Williams und J. D. Woollins, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1994**, 421.
- 9) H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **37b** 1491 (1982).
- 10) P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Philipps, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams und J. D. Woollins, *J. Chem Soc. Dalton Trans* **1995**, 1607.
- 11) P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, I. Haiduc und I. Silaghi-Dumitrescu, *Inorg. Chim. Acta* **96** 77 (1985).
- 12) *Crown Ethers and Analogs*, Ed. S. Patai and Zvi Rappoport, John Wiley & Sons, New York, Brisbane, Chichester, Toronto, Singapore 1989.
- 13) K. M. Doxsee, H. R. Wierman und T. J. R. Weakley, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 5165 (1992), und darin aufgeführte Literatur.
- 14) N. S. Poonia und A. V. Bajaj, *Chem. Rev.* **79** 389 (1979).
- 15) A. V. Bajaj und N. S. Poonia, *Coord. Chem. Rev.* **87** 55 (1988).
- 16) E. D. Glendening, D. Feller und M. A. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **116** 10657 (1994).
- 17) V. V. Grushin, C. Bensimon und H. Alper, *Inorg. Chem.* **32** 345 (1993).
- 18) M. L. H. Green, P. Mountford, V. S. B. Mtetwa, P. Scott und S. J. Simpson, *J. Chem Soc., Chem. Commun.* **1992**, 314.
- 19) J. C. Green, M. L. H. Green, P. Mountford, N. Kaltsoyannis und P. Scott, *Organometallics* **11** 3353 (1992).
- 20) M. J. McGeary, R. H. Cayton, K. Folting, J. C. Hoffman und K. G. Caulton, *Polyhedron* **11** 1369 (1992).
- 21) P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams und J. D. Woollins, *J. Chem Soc. Dalton Trans* **1995**, 2489.
- 22) Siemens SHELXTL PC TM, Release 4.1 for Siemens Crystallographi Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, USA 1990.

Tabelle I: Kristallographische Daten für Verbindung 3

Summenformel	$C_{36}H_{44}K_1N_1O_6P_2Se_2$
Kristallfarbe; -form	farblose Fragmente
Kristallgröße (mm)	0.5 x 0.47 x 0,28
Krystallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Elementarzelle	a = 20,310(2) Å b = 8,894(2) Å c = 22,978(3) Å $\beta = 114,66(2)^\circ$ V = 3763,0(6) Å ³
Volumen	
Formeleinheiten in der Elementarzelle	Z = 4
Molare Masse	M = 845,7
Dichte (ber.)	$\rho = 1,493 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 2,205 \text{ mm}^{-1}$
Gesammelte Reflexe	4397
Unabhängige Reflexe	4283 ($R_{int} = 4,28\%$)
Verfeinerte Reflexe	2939 ($F > 3\sigma(F)$)
Meßbereich, -art	$3 \leq 2\theta \leq 50$, ω -scan
Temperatur (K)	293
Gütefaktoren	R = 5.02 %, wR = 5.27 %
Gütefaktoren (alle Reflexe)	R = 7.97 %, wR = 5.90 %
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(f) + 0,0008 F^2$
Verfeinerungsgütefaktor	Goof = 1,05
Verfeinerte Parameter	220
Restelektronendichte (eÅ ⁻³)	+ 0,74 - 0,48

Tabelle II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkuns-parameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 3

Atom	x	y	z	U(eq)
Se(1)	1097(1)	-415(1)	2785(1)	42(1)
P(1)	751(1)	1702(1)	2986(1)	28(1)
N(1)	0	2441(6)	2500	34(2)
C(1)	1448(2)	3132(5)	3103(2)	30(1)
C(2)	2075(2)	2798(6)	3037(2)	41(2)
C(3)	2619(3)	3871(8)	3162(3)	55(2)
C(4)	2529(3)	5273(7)	3363(3)	55(2)
C(5)	1899(3)	5649(7)	3418(3)	56(2)
C(6)	1359(3)	4584(6)	3291(3)	45(2)
C(7)	763(2)	1643(5)	3789(2)	32(1)
C(8)	1429(3)	1596(7)	4329(2)	46(2)
C(9)	1445(4)	1556(7)	4940(3)	60(2)
C(10)	808(4)	1555(7)	5013(3)	64(3)
C(11)	158(4)	1601(7)	4489(3)	59(3)
C(12)	126(3)	1636(6)	3867(3)	44(2)
K(1)	0	5000	5000	44(1)
O(1')	933(2)	4288(4)	6236(2)	50(1)
C(2')	611(4)	3965(8)	6671(3)	63(3)
C(3')	30(4)	2830(7)	6367(3)	63(3)
C(4')	-514(2)	3489(4)	5808(2)	53(2)
C(5')	-1100(4)	2487(8)	5490(3)	64(3)
C(6')	-1655(3)	3294(9)	4936(3)	67(3)
C(7')	-1361(2)	3670(5)	4493(2)	52(2)
C(8')	-1855(3)	4487(8)	3962(3)	62(2)
C(9')	-1526(3)	4694(8)	3499(3)	59(2)

* Äquivalente isotrope U definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tabelle III. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) von **3**
(Standardabweichung in Klammern)

Se(1)-P(1)	2.128 (1)	K(1)-O(4')	2.820 (5)
P(1)-N(1)	1.608 (2)	K(1)-O(7')	2.777 (4)
P(1)-C(1)	1.836 (5)	K(1)-C(10A)	3.470 (7)
P(1)-C(7)	1.835 (5)	K(1)-C(11A)	3.307 (7)
N(1)-P(1A)	1.608 (2)	K(1)-O(1'A)	2.752 (3)
C(11)-K(1)	3.307 (7)	K(1)-O(4'A)	2.820 (5)
K(1)-O(1')	2.752 (3)	K(1)-O(7'A)	2.777 (4)
Se(1)-P(1)-N(1)	120.9 (2)	Se(1)-P(1)-C(1)	109.9 (2)
N(1)-P(1)-C(1)	105.6 (2)	Se(1)-P(1)-C(7)	109.0 (1)
N(1)-P(1)-C(7)	108.7 (2)	C(1)-P(1)-C(7)	100.8 (2)
P(1)-N(1)-P(1A)	131.8 (4)	C(9)-C(10)-K(1)	117.7 (4)
C(11)-C(10)-K(1)	71.7 (4)	C(10)-C(11)-K(1)	85.2 (4)
C(12)-C(11)-K(1)	111.8 (4)		

Structural Diversity of Tetraco-ordinate M(II) Compounds with the Bidentate Imidobis(diphenylselenophosphinate-Se, Se') Ligand, $[M\{N(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se, Se'}\}_2]$ (M = Sn, Pb, Zn, Cd, Hg)

Verónica García-Montalvo,^a Joseph Novosad,^b Petr Kilian,^b J. Derek Woolins,^c Alexandra M. Z. Slawin,^c Patricia García y García,^d Marcela López-Cardoso,^d Georgina Espinosa-Pérez,^a and Raymundo Cea-Olivares.^{a*}

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, 04510, D.F., México.

FAX (52-5) 61622-03 or -17. e-mail cea@servidor.unam.mx

^b Inorganic Chemistry Department, Masaryk University, Kotlarska, 61137 Brno, Czech Republic.

^c Department of Chemistry, Loughborough University, Loughborough LE11 3TU, UK.

^d Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Morelos, México.

(Received

Summary

The $[N(\text{SePPh}_2)_2]$ ion forms stable *bis*-chelate with M(II) (M = Sn, Pb, Zn, Cd, Hg). These $[M(\text{II})\{N(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se, Se'}\}_2]$ complexes exhibit a large diversity of structural arrangements around the metal centre. The tin(II) complex crystallizes dimorphically, as yellow triclinic prisms (**2**) and red tetragonal octahedrons (**2'**). The yellow isomer (**2**) is square planar, which corresponds to the first example of a true square planar Sn(II) spiro-compound. The red-isomer (**2'**) and the lead(II) compound (**3**) exhibits a distorted ψ -trigonal bipyramidal co-ordination geometry with a vacant equatorial position, which suggests the presence of a stereoactive electron lone pair. The Cadmium(II) and mercury(II) complexes (**4** and **5**) are tetrahedral.

Introduction

There is considerable interest in the stereochemical behaviour of four co-ordinate main group compounds. However, the steric demands imposed by the employment of rigid organic ligands or by the formation of four-membered chelate rings do not allow expression the 'real' stereochemical preferences of the central atom. In an effort to avoid these undesirable factors we have prepared a series of compounds with the selenium-based ligand **1c**. These inorganic bidentate ligand (**1**) can be named from the generic root "imidodiphosphinate" to simplify the collective nomenclature of the resulting derivatives.[†] They are ideally suited to this study on account of their chelating capacity and their great flexibility, which it is demonstrated by the variation observed in the ring angles (P-N-P, M-X-P, X-P-N) and in the ring bite (X...X) range for the compounds containing these ligands,¹ as well as by the occurrence of unusual structures of some of these complexes.² In contrast to the large amount of known compounds with the oxide and sulfide ligands,¹ the selenium-based ligand has not been studied as much.^{3, 2h}

We synthesised a range of derivatives of the $[N(\text{SePPh}_2)_2]$ ligand. Thus allowing the comparison of the oxygen and sulphur versus selenium as the donor set in a series of bis-chelates, with six-membered rings of tin(II)^{2h}, lead(II), zinc(II), cadmium(II), and mercury(II). The new compounds have been characterised by microanalysis, multielement NMR, IR, positive ion FAB mass spectroscopy, and four of them (**2-5**) by crystal X-ray diffraction.

Experimental

[†] Chem. Abs. entry under "N-(diphenylphosphinoselenoyl)-P, P-diphenylphosphinoselenoic amide"

The ^{31}P - (121 MHz), ^{77}Se - (51.2 MHz) and ^{119}Sn - (111.8 MHz) NMR spectra were recorded in CDCl_3 on a Varian VXR 300s spectrometer using as external reference H_3PO_4 85%, Ph_2Se and $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, respectively. The FAB mass spectra were measured on a 3-nitrobenzyl alcohol support in the positive ion mode on a Jeol JMS-SX102A instrument, infrared spectra (as KBr discs) on a Perkin Elmer 283B spectrometer. Microanalyses were performed by Galbraith Laboratories. The $[\text{NH}(\text{SePPh}_2)_2]$ ligand and its potassium salt were prepared by literature methods.^{3b}

Syntheses.— $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se, Se'}\}_2]$ **2**. The syntheses and characterisation of both isomers of the Sn(II) compound (**2** and **2'**) has been previously reported.^{2h}

$[\text{Pb}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se, Se'}\}_2]$, **3**. $[\text{K}(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ salt (0.141 g, 0.3 mmol) in 10 ml of methanol was added to a solution of $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.07 g, 0.15 mmol) in water, with stirring. The resulting precipitate was filtered, washed with water and dried in *vacuo*. Yield 0.132 g (81 %), m.p. 204-6°C (Found: C, 44.52; H, 3.05 Calc. for $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_4\text{Se}_4\text{Pb}$: C, 44.63; H, 3.12%); ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 30.2 s; $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ $[\nu(\text{PN})]$ 1188 s + $[\nu(\text{PN})/\delta(\text{CH})]$ 1176 vs, $[\nu(\text{PN})]$ 743 m, $[\gamma(\text{PNP})/\nu(\text{PSe})]$ 540 vs, $[\nu(\text{PSe})]$ 439 w-m (KBr); m/z (FAB⁺-MS CH_3Cl): 1293 [$^{80}\text{Se}_4(\text{PPh}_2)_4\text{N}_2\text{Pb}^+$], 750 [$^{80}\text{Se}_2(\text{PPh}_2)_2\text{NPb}^+$], 544 [$^{80}\text{Se}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+$], 464 [$^{80}\text{Se}(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+$], 384 [$(\text{PPh}_2)_4\text{N}^+$], 154 [PhP_2N^+]

$[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se, Se'}\}_2]$, **4**. A solution of CdCl_2 (0.046 g, 0.25 mmol) in 10 ml of water was added to an methanolic solution of $[\text{K}(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (0.29 g, 0.5 mmol) in 5 ml of methanol. The white solid precipitated was filtered, washed with water and methanol, and dried in *vacuo*. Yield 0.254 g, 85% (Found: C, 48.09; H, 3.34. Calc for $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_4\text{Se}_4\text{Cd}$: C, 48.16; H, 3.37%). ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 31.7 s; $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ $[\nu(\text{PN})]$ 1203 s, br + $[\nu(\text{PN})/\delta(\text{CH})]$ 1177 s, $[\nu(\text{PN})]$ 743 m, $[\gamma(\text{PNP})/\nu(\text{PSe})]$ 527 vs, $[\nu(\text{PSe})]$ 437 w-m (KBr); m/z (FAB⁺-MS CH_3Cl): 1196 [$^{80}\text{Se}_4(\text{PPh}_2)_4\text{N}_2\text{Cd}^+$], 652 [$^{80}\text{Se}_2(\text{PPh}_2)_2\text{NCd}^+$], 544 [$^{80}\text{Se}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+$], 464 [$^{80}\text{Se}(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+$], 384 [$(\text{PPh}_2)_4\text{N}^+$], 154 [PhP_2N^+].

$[\text{Hg}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se, Se'}\}_2]$ **5**. A solution of $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.054 g, 0.172 mmol) in 10 ml of methanol was added to a solution of $[\text{K}(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (0.199 g, 0.344 mmol) in 5 ml of methanol. The precipitated solid was filtered, washed with methanol and dried in *vacuo*. Yield 0.1 g, 41% (Found: C, 44.73; H, 3.19. Calc for $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_4\text{Se}_4\text{Hg}$: C, 44.86; H, 3.14%). ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 30.2 s; $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ $[\nu(\text{P=N})]$ 1217 s + $[\nu(\text{PN})/\delta(\text{CH})]$ 1174 m, $[\nu(\text{PN})]$ 777 m, $[\gamma(\text{PNP})/\nu(\text{P=Se})]$ 532 s + 519 s-m (KBr).

$[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se, Se'}\}_2]$ **6**. A solution of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.031 g, 0.172 mmol) in 10 ml of methanol was added to a solution of $[\text{K}(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]$ (0.199 g, 0.344 mmol) in 5 ml of methanol. The product precipitated as light yellow solid and was filtered and washed with methanol in *vacuo*. Yield 0.097 g, 49.4%, m. p. 303-305°C (Found: C 49.91; H 3.45. Calc for $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}_4\text{Se}_4\text{Zn}$: C 50.13; H 3.51%). ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 30.3 s; $\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$ $[\nu(\text{P=N})]$ 1202 m + $[\nu(\text{PNP})/\delta(\text{CH})]$ 1175 m, $[\nu(\text{PN})]$ 791 w, $[\gamma(\text{PNP})/\nu(\text{P=Se})]$ 534 vs + 520 m (KBr); m/z (FAB⁺-MS CH_3Cl): 1150 [$^{80}\text{Se}_4(\text{PPh}_2)_4\text{N}_2\text{Zn}^+$], 613 [$^{80}\text{Se}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}^{64}\text{Zn}^+$], 544 2? [$^{80}\text{Se}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+$], 464 [$^{80}\text{Se}(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+$], 384 [$(\text{PPh}_2)_4\text{N}^+$], 154 [PhP_2N^+].

X-ray Diffraction Studies. — Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slow diffusion of n-hexane into chloroform solutions of the appropriate compound. Details of the data collections and refinements are summarised in Table 1. In all cases, data were corrected for background and Lorentz-polarization effects, and a semi-empirical (Ψ -scan) absorption correction was applied. The structures of complexes **2,3** and **5** were solved by direct methods, with full-matrix least-squares refinement⁴, whilst the structure of complex **4** was solved by the Patterson method using DIRDIF92, also with full-matrix least-squares refinement.⁵ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were calculated as a riding model with fixed isotropic U . The atomic co-ordinates for both tin(II)

isomers are listed in Table 2. A summary of selected bond distances and angles for structures 2-5 is given in Tables 3 and 4.

Tables 1, 2, 3, and 4

Additional material available from the Cambridge Crystallographic Data Centre comprises H-atom co-ordinates, thermal parameters, and remaining bond lengths and angles and final fractional atomic co-ordinates.

Result and Discussion

The crystalline metal compounds 2-6 were easily obtained from the corresponding M(II) salts and the potassium salt of the selenide ligand. All of them are air stable and soluble in organic solvents such as CHCl_3 and benzene, but insoluble in ethanol and hexane.

The ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra at room temperature consist of a singlet [$\delta = 31.7$ (2), 30.21 (3), 31.2 (4), 30.2 (5) and 30.3 (6)], in the case of both tin(II) isomers,^{2h} with selenium and tin satellites [d, $J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$ 560.7 Hz and quint, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 95 Hz]. The solution ^{31}P , ^{77}Se and ^{119}Sn NMR spectra are the same for both isolated tin(II) isomers. By using donor solvents as CD_3CN or DMSO, or raising the temperature multiple signals appear, including the signal corresponding to the free ligand. This indicates the decomposition of the compound. In the IR spectra the assignments of the phosphazene bands were relatively easy after identifying the usual phenyl group bands common for the $(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+$ ligands.¹⁻³ The individual assignments of the $\nu(\text{P}=\text{Se})$ bands are only partially possible because of the overlap with the corresponding to $\gamma(\text{PNP})$ vibrations ($\nu = 525\text{-}575\text{ cm}^{-1}$).⁶

The FAB⁺ mass spectra of the compounds exhibit low intensity signals for the molecular ion, but rather intense ion fragments containing metal centres. There are relatively intense peaks corresponding to ion fragments from the ligand, i.e. $[\text{Se}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$ (m/z : 544), $[\text{Se}(\text{PPh}_2)_2\text{N}^+]$ (m/z : 464), $[(\text{PPh}_2)_4\text{N}^+]$ (m/z : 384) and $[\text{PhP}_2\text{N}^+]$ (m/z : 154). All of the observed signals exhibit the expected, characteristic, isotopic distribution patterns.

Description of the Structures.

The structures of compounds 2-5 are built up of discrete $[\text{M}\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}_2]$ molecules (M = Sn, Pb, Cd and Hg). Every metal centre is co-ordinated to the selenium atoms by two bidentate ligands, forming six-membered chelate rings. The ligands display an asymmetrical co-ordination mode on interacting with the tin(II) and lead(II) cations, resulting in a substantially increased bonding between the metal centre and one of the selenium atom in the chelate ring. This behaviour is consistent with some localisation of the bonding (Table 3). In the case of cadmium(II) and mercury(II) complexes (4 and 5), the co-ordination mode is quite symmetric. The average M-Se bond distances are 2.633(11), and 2.636(18) Å for 4 and 5, respectively. The average P-N [4: 1.589(8) Å and 5: 1.57(1) Å] and P-Se bond lengths [4: 2.167(4) Å and 5: 2.174(6) Å] are consistent with a π -delocalized structure involving the five ligand atoms in the chelate ring, as it has been noted in cyclic phosphazenes.⁷

Comparison with the structure of the free ligand **1c**^{3c} reveals that the P-Se bond lengths in these bis-chelates are considerably increased [**1c**, av. P-Se 2.093(8) Å], whilst the P-N bond distances are shortened [**1c**, av. P-N 1.682(4) Å] (Tables 3 and 4). This has also been noted in previous analogous structures³ as a consequence of deprotonation and co-ordination. The Se-P-N angles are only marginal enhanced [**1c**, av. Se-P-N 115.4(9)°], while the P-N-P angles are increased in the 2, 4 and 5 complexes [**1c**, av. P-N-P 132.3(2)°], but they are contracted in the distorted ψ -trigonal bipyramidal compounds 2' and 3 (Tables 3 and 4).

Along the series of derivatives described here, the great variation observed in the chelate rings angles (P-N-P, M-Se-P and Se-P-N) and the distinct adopted ring conformations reflect the stereochemical freedom of the $\text{MSe}_2\text{P}_2\text{N}$ rings. These differences are accounted

for by the variation in size of the central atom and overall structure and demonstrates the high flexibility of this ligand (**1c**).

The tin(II) compound crystallizes dimorphically, as yellow triclinic prism (**2**) and red tetragonal octahedron (**2'**).^{2h} The **2** isomer contains two molecules crystallographically independent. In both molecules, the geometry at tin(II) atom is square planar but the chelate rings are quite different, as demonstrated by the value of the Sn–Se–P angles (av. 96.9 (1)^o and av. 92.4 (5.5)^o), as well as the values of the torsion angles (Table 5). They exhibit a notable distorted chair conformation, just like the square planar tellurium(II) and selenium(II) complexes with the **1b** ligand.^{2d,e} In addition, there seems to be important intermolecular contacts between the selenium and hydrogen atoms belonging to the phenyl rings from a neighbouring molecule. Fact that lead to a polymeric structure. Preliminary theoretical studies shows that the presence of these hydrogen bridges are fundamental for the stabilisation of the square planar structure of this yellow isomer (**2**) over the square pyramidal structure of the other red isomer **2'**. Figure 1 shows the molecular structure and atomic labelling scheme of both independent molecules of the tin(II) square planar isomer **2**.

Table 5, Figure 1

By contrast, the red isomer **2'** exhibits a completely different geometry. The arrangement around the central atoms in this red isomer and the lead(II) derivative **3** can be best described as a ψ -trigonal bipyramid distorted towards square pyramid (Figure 2). All the angles at the metal centres are reduced by the influence of the stereochemically active lone-pair of electrons situated at the vacant equatorial position. Four of the Se–M–Se bond angles are less than 90^o, while the other two are 112.7(1)^o and 143.6(1)^o for **2'**, and 113.0(1)^o and 141.8(1)^o for **3**. These last bond angles correspond to the equatorial and diaxial angles. The two respective M–Se bonds, which are axial in the ψ -trigonal bipyramid, are 0.14 Å (**2'**) and 0.12 Å (**3**) longer than the two equatorial M–Se bonds (Table 3). Both observed Sn–Se bond lengths are longer than those in the isomer **2'**.^{2h}

Figure 2.

The MSe₂P₂N chelate rings are arranged in distorted boat conformation with the metal and nitrogen atoms at the apices, as commonly in most of the structures of the derivatives involving the ligands **1a** and **1b**.¹

A comparison with the structures of the lead (II) and tin(II) complexes containing analogous imidodiphosphinate ligands, [Sn{N(XPPh₂)₂-X,X'}₂] (X = O, S),⁸ [Pb{N(SPPH₂)₂-S, S'}₂]⁹ and [Pb{NSO(PPh₂)₂-S, O'}₂]¹⁰, reveals a quite similar geometry around the central atoms and also the same asymmetrical co-ordination pattern. It is interesting to note that the selenium-based lead(II) compound does not display any intermolecular interactions as both lead(II) analogous complexes.^{9, 10}

In complexes **4** and **5**, the co-ordination geometry around the metal centres exhibits a distorted tetrahedral arrangement (Figure 3). The Se–M–Se bond angles suffer only minor deviations from the ideal tetrahedral value of 109.5^o (ca 4^o above and below the ideal value). The average Se...Se interatomic distances are 3.73(8) and 4.30(10) Å for **4** and **5**, respectively. The cadmium(II) derivative with the **1b** ligand, [Cd{N(SPPH₂)₂-S, S'}₂], exhibits the same co-ordination geometry.¹¹

Figure 3

The MSe₂P₂N chelate rings are arranged in a distorted boat conformation with selenium and phosphorus atoms at the apices, This conformations were previously observed in the MSe₂P₂N chelate rings from the platinum(II), palladium(II)^{3b}, antimony (III), bismuth(III) and indium(III)^{3d} chelate compounds.

The observed structural diversity of $[M\{N(\text{SePPh}_2)_2-\text{Se}, \text{Se}'\}_2]$ complexes demonstrates the ability of this selenium-based imidodiphosphinate ligand to fulfil the requirements imposed by the central atom. This is due to the great flexibility and notable chelating capacity of such ligand as well as the employment of soft donor atoms.

Acknowledgement. This work was supported by UNAM-DGAPA project grant IN100395. V. G. M. acknowledges Mexican National Council of Science and Technology, CONACYT for generous support. We also thank L. Velasco-Ibarra and R. L. Gaviño-Ramírez for their work in recording the FAB-mass spectra and the NMR spectra.

References

- 1 See, for example, (a) I. Haiduc, C. Silvestru, H. W. Roesky, H-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Polyhedron*, 1993, **12**, 69 and refs therein; (b) R. O. Day, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, K. Stoll, L. Howe, *Chem. Ber.* 1991, **124** and refs therein.
- 2 (a) M. R. Churchill and J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1778; (b) M.R. Churchill, J. Cooke, J.P. Fennessey and J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1031; (c) O. Siiman, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 1974, **13**, 1185; (d) S. Bjornevag, S. Husebye, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand., Ser. A* 1982, **A36**, 195; (e) S. Husebye, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand., Ser. A* 1983, **A37**, 219; (f) C. Silvestru, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, A. Zimbrón. *Polyhedron*, 1994, **13**, 3159; (g) N. Platzter, H. Rudler, C. Alvarez, L. Barkaoui, B. Denise, N. Goasdoué, M.N. Rager, J. Vaissermann, J.C. Daran, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1995, **132**, 95. (h) R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, J. Novosad, J D. Woollins, G. Espinosa-Pérez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1996, 519.
- 3 (a) R. Rossi, A. Marchi, L. Marvelli, L. Margon, M. Peruzzini, U. Casellato and R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993, 723; 1993,435; (b) P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillip, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams and J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 1607; (c) P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams and J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 2489; (d) R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, J. Novosad, J D. Woollins, R. A. Toscano and G. Espinosa-Pérez, *Chem. Ber.* in the press.
- 4 SHELXTL PLUS, version 4.0, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, 1989; SHELXTL PC™, version 4.1, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, 1990.
- 5 DIRDIF92: P.T. Beurskens, G. Asmiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. García-Granada, R. O. Gould, J. M. M. Smits and C. Smykalla. The DIRDIF program system, Technical Report of the Crystallographyc Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands; teXscan: Crystal Structure Analysis Paclage, Molecular Structure Corporation (1985 & 1992).
- 6 (a) V. Krishnan and R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.* 1969, **8**, 2337; (b) J. Ellermann, A. A. M. Demuth and W. Bauer, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 1986, **41B**, 863; (c) J. Ellermann, J. Sutler, F. A. Knoch and M. Moll, *Chem. Ber.* 1994, **127**, 1015.
- 7 R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compound*, Academic Press, New York, 1972.
- 8 (a) R. O. Day, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, K. Stoll and L Howe, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2443; (b) R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian and R. A. Toscano, unpublished work.
- 9 J. S. Casas, I. Haiduc, A. Sánchez, J. Sordo and E.M.Vázquez-López, *Polyhedron* 1994, **13**, 2873.
- 10 V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares and G. Espinosa-Pérez, *Polyhedron*, 1996, **15**, 829.

11 R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian and R. A. Toscano, unpublished work.

Table 3. Selected bond lengths (Å) and angles (Deg) for **2**, **2'** and **3**.

	2	2'	3
M(1)-Se (1)	2.643 (3)	2.943 (2)	2.997 (2)
M(1)-Se (2)	2.662 (2)	2.803 (2)	2.874 (3)
M(2)-Se (3)	2.634 (3)		
M(2)-Se (4)	2.681 (3)		
N(1)-P(1)	1.564 (17)	1.582 (15)	1.594 (15)
N(1)-P(2)	1.597 (20)	1.623 (15)	1.596 (15)
N(2)-P(3)	1.623 (20)		
N(2)-P(4A)	1.531 (17)		
P(1)-Se(1)	2.173 (6)	2.161 (5)	2.151 (6)
P(2)-Se(2A)	2.177 (6)	2.188 (5)	2.186 (6)
P(3)-Se(3)	2.170 (7)		
P(4)-Se(4)	2.170 (6)		
Se(1)-M(1)-Se(2)	91.6 (1)	71.4 (1)	71.1 (1)
Se(1)-M(1)-Se(2A)	88.4 (1)	88.5 (1)	87.9 (1)
Se(1)-M(1)-Se(1A)	180.0 (1)	143.6 (1)	141.8 (1)
Se(2)-M(1)-Se(2A)		112.7 (1)	113.0 (1)
Se(3)-M(2)-Se(4)	92.0 (1)		
Se(3)-M(2)-Se(3A)	180.0 (1)		
Se(3)-M(2)-Se(4A)	88.0 (1)		
P(1)-N(1)-P(2)	136.2 (13)	129.3 (10)	130.1 (10)
P(3)-N(1)-P(4)	138.7 (12)		
M(1)-Se(1)-P(1)	97.0 (2)	97.2 (1)	96.0 (2)
M(1)-Se(2)-P(2)	96.8 (2)	99.6 (1)	98.9 (1)
M(2)-Se(3)-P(3)	96.4 (2)		
M(2)-Se(4)-P(4)	88.5 (2)		
N(1)-P(1)-Se(1)	118.5 (8)	116.9 (6)	117.4 (6)
N(1)-P(2)-Se(2)	118.4 (7)	116.3 (6)	116.2 (6)
N(2)-P(3)-Se(3)	118.3 (7)		
N(2)-P(4)-Se(4)	119.1 (8)		

APÉNDICE

Table 1 Table 1. Crystallographic data for the complexes **2**, **3**, **4** and **5**.^a

	2	2'	3	4	5
Empirical Formula	C ₄₈ H ₄₀ N ₂ P ₄ Se ₄ Sn	C ₄₈ H ₄₀ N ₂ P ₄ Se ₄ Sn	C ₄₈ H ₄₀ N ₂ P ₄ Se ₄ Pb	C ₄₈ H ₄₀ N ₂ P ₄ Se ₄ Cd	C ₄₈ H ₄₀ N ₂ P ₄ Se ₄ Hg
Colour, habit	yellow, prism	red, octahedron	yellow, prism	clear, block	amber, prism
M	1203.2	1203.2	1291.7	1197.00	1285.1
Diffractometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4	Rigaku AFC7S	Siemens P4
radiation (λ, Å)	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)	MoKα (0.71073)	CuKα (1.54178)	MoKα (0.71073)
Cryst. size, [mm]	0.36x 0.28x 0.18	0.48 x 0.32 x 0.28	0.40x 0.22x 0.22	0.10 x 0.10x 0.23	0.24 x 0.20x 0.20
Space group	P-1 (#2)	P4 ₁ 2 ₁ 2 (#92)	P4 ₁ 2 ₁ 2 (#92)	P-1 (#2)	P-1 (#2)
Crystal system.	triclinic	tetragonal	tetragonal	triclinic	triclinic
a [Å]	10.124 (5)	10.250 (2)	10.234 (2)	14.005 (3)	13.776 (2)
b [Å]	13.085 (4)			14.349 (3)	13.9620 (10)
c [Å]	18.260 (4)	43.882 (6)	43.858 (6)	13.764 (2)	14.361 (2)
α [°]	89.42 (2)			97.48 (2)	65.750 (0)
β [°]	82.75 (2)			109.72 (2)	82.610 (0)
γ [°]	77.62 (2)			65.63 (1)	70.230 (0)
V [Å ³]	2343.3 (17)	4610.8 (14)	4593.3 (14)	2371.5 (8)	2369.7 (6)
Z	2 ^{b,c}	4 ^b	4 ^b	2	2
ρ _{calcd} [mg/cm ³]	1.705	1.733	1.868	1.676	1.801
μ [mm ⁻¹]	3.824	3.667	7.019	8.99	6.490
F(000)	1176	2352	2480	1172	1236
2θ range [°]	3.0 - 50.0	3.0 - 50.0	3.0 - 60.0	3.0 - 50.0	3.0 - 50.0
Scan type	ω	ω	ω	ω-2θ	ω
Min./max. transmission	0.3240/0.4703	0.1426/0.1901	0.5935/0.7180	0.2601/0.3783	0.3589/0.4397
Independent reflections	8145	6498	5435	7053	8082
Observed reflections	3743 [F>4.0σ(F)]	2466 [F>4.0σ(F)]	2202 [F>4.0σ(F)]	5955 [I>3.0σ(I)]	3834 [F>4.0σ(F)]
Parameters refined	536	267	218	532	533
R (F _o) / Rw (F _o) % ^d	8.54 / 9.83	7.79 / 7.57	6.74 / 4.01	0.038 / 0.044	6.04 / 5.74
Largest and mean Δ/σ	0.039/0.004	0.406/0.002	0.002/0.0		0.290/0.027
Max./min. peaks in final	1.20, -2.44	1.57, -1.52	2.51, -2.29	0.84, -0.77	0.94, -0.97
Diff. map (eÅ ⁻³)					
Goodnes-of-fit	1.69	1.31	1.24	3.22	1.16

APÉNDICE

Table 2. Atom coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement coefficients ($\text{Å}^2 \times 10^3$)^a for 2 and 2'.^a

Atom	2				2'			
	x	y	z	<i>U</i> (eq)	x	y	z	<i>U</i> (eq)
Sn(1)	0	5000	5000	70(1)	3687	3687	0	39(1)
P(1)	-1260(5)	3117(4)	3993(3)	27(2)	1905(5)	5575(5)	638(1)	35(2)
P(2)	1491(5)	2322(4)	4386(3)	27(2)	6764(4)	1570(4)	-44(1)	37(2)
Se(1)	-1207(3)	4756(2)	3832(1)	39(1)	3857(2)	4784(2)	619(1)	51(1)
Se(2)	1229(4)	2905(4)	1715(3)	39(2)	6223(2)	3294(2)	221(1)	60(1)
N(1)	112(18)	2317(14)	4049(9)	36(7)	1186(16)	5798(14)	323(3)	40(5)
Sn(2)	0	0	0	77(1)				
P(3)	1402(6)	2410(4)	-853(3)	34(2)				
P(4)	-1527(6)	1949(4)	684(3)	37(2)				
N(2)	48(18)	2562(13)	-631(10)	39(7)				
Se(3)	-1746(3)	834(2)	-908(2)	52(1)				
Se(4)	-2007(3)	-314(2)	1026(2)	55(1)				

Table 4. Selected bond lengths (Å) and angles (Deg) for 4 and 5.

	4	5
M(1)-Se (1)	2.6170 (8)	2.637 (3)
M(1)-Se (2)	2.6357 (8)	2.612 (2)
M(1)-Se (3)	2.6407 (8)	2.657 (2)
M(1)-Se (4)	2.6415 (8)	2.640 (3)
N(1)-P(1)	1.600 (4)	1.599 (12)
N(1)-P(2)	1.581 (4)	1.557 (17)
N(2)-P(3)	1.592 (4)	1.576 (16)
N(2)-P(4)	1.585 (4)	1.583 (16)
P(1)-Se(1)	2.167 (2)	2.184 (5)
P(2)-Se(2)	2.173 (2)	2.175 (6)
P(3)-Se(3)	2.166 (2)	2.170 (7)
P(4)-Se(4)	2.163 (2)	2.170 (4)
Se(1)-M(1)-	112.98 (3)	114.1 (1)
Se(1)-M(1)-	104.51 (3)	105.6 (1)
Se(1)-M(1)-	106.42 (3)	113.0 (1)
Se(2)-M(1)-	113.64 (3)	105.8 (1)
Se(2)-M(1)-	107.11 (3)	105.6 (1)
Se(3)-M(1)-	112.04 (3)	112.6 (1)
P(1)-N(1)-P(2)	137.2 (3)	139.2 (12)
P(3)-N(1)-P(4)	133.7 (3)	135.5 (12)
M(1)-Se(1)-P(1)	100.96 (5)	93.0 (2)
M(1)-Se(2)-P(2)	93.53 (5)	99.6 (1)
M(1)-Se(3)-P(3)	92.39 (5)	95.3 (1)
M(1)-Se(4)-P(4)	96.22 (5)	92.2 (2)
N(1)-P(1)-Se(1)	119.9 (2)	119.2 (7)
N(1)-P(2)-Se(2)	119.9 (2)	119.4 (6)
N(2)-P(3)-Se(3)	117.5 (2)	119.2 (8)
N(2)-P(4)-Se(4)	119.9 (2)	116.7 (5)

Table 5. Torsion angles (Deg) of the SnSeP₂N chelate rings for both independent molecules of the tn(II) isomer 2.

Chelate-ring: Molecule containing Sn(1)				
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Angle
Sn(1)	Se(1)	P(1)	N(1)	-56.2 (8)
Se(1)	Sn(1)	Se(2)	P(2A)	111.6 (2)
Se(1A)	Sn(1)	Se(2)	P(2A)	68.4 (2)
Se(1)	P(1)	N(1)	P(2)	35.9 (1.8)
Se(2)	Sn(1)	Se(1)	P(1)	-111.1 (2)
Se(2A)	Sn(1)	Se(1)	P(1)	68.9 (2)
Chelate-ring: Molecule containing Sn(2)				
Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Angle
Sn(2)	Se(3)	P(3)	N(2)	24.5 (8)
Sn(2)	Se(4)	P(4)	N(2A)	50.9 (8)
Se(3)	Sn(2)	Se(4)	P(4)	101.8 (2)
Se(3A)	Sn(2)	Se(4)	P(4)	-78.2 (2)
Se(3)	P(3)	N(2)	P(4A)	27.7 (2.1)

Las estructuras **12'** y **13** presentan significativas similitudes con las de los compuestos $[\text{Sn}\{(\text{XP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ ($\text{X} = \text{O}^{14b}$, S^{34}) y $[\text{Pb}\{(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]^{35}$, cuya geometría de coordinación también puede describirse como una pseudo-bipirámide trigonal distorsionada hacia una pirámide de base cuadrada con los ángulos alrededor del átomo central reducidos por la influencia de un par electrónico libre estereoactivo situado en la posición ecuatorial vacante. Resulta interesante señalar que el compuesto de plomo(II) con selenio no presenta ninguna interacción intra o intermolecular, como la que se observa en el derivado $[\text{Pb}\{(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]^{35}$ que exhibe contactos intermoleculares metal-anillo aromático. Las distancias de enlace entre el átomo de plomo y tres de los átomos de carbono pertenecientes a los fenilos (C(21)/C(21') 3.31(1), C(22)/C(22') 3.56(1), C(26)/C(26') 3.70(1) Å) son ligeramente menores que la suma de los radios de van der Waals (3.77 Å)²⁵, o como la fuerte interacción intermolecular Pb...S que exhibe el compuesto $[\text{Pb}\{\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ (**14**)³² descrito a continuación.

La estructura del compuestos **14** consta de unidades $[\text{Pb}\{\text{SO}(\text{P}\Phi_2)_2\text{N}\}_2]$ asociadas a través de interacciones intermoleculares Pb...S, que dan origen a un dímero (figura 22). Se observan moléculas de benceno como disolvente de cristalización en relación 1:1. El átomo de plomo está coordinado a los átomos de azufre y oxígeno provenientes de dos ligantes, derivando en una pseudo-bipirámide trigonal severamente distorsionada con un posición ecuatorial vacante, que puede deberse a la presencia de la interacción plomo-azufre de 3.386 (3) Å (mayor que la suma de radios covalentes Pb—S, pero significativamente menor que la suma de radios de van der Waals de 3.80 Å)²⁵. La distancia interatómica Pb...O (3.785 (1) Å) es mayor que la suma de radios de van der Waals (3.52 Å)²⁵, mientras que la de Pb...Pb de 3.999 (1) Å tiene prácticamente el mismo valor (4.00 Å)²⁵, por lo que no puede considerarse interacción alguna entre ellos. Cuatro de los ángulos Pb—X ($\text{X} = \text{S}$ y O) son menores de 90°, mientras que los otros dos son 90.7° (2) (O(1)—Pb—O(2)), y 165.1° (1), este último corresponde al ángulo diaxial S(1)—Pb—S(2) (tabla 23).

La conformación de los dos heterociclos PbSOP₂N puede considerarse como de bote severamente distorsionado, debido a la asimetría del ligante y al contacto intermolecular entre los átomos de plomo y azufre. Ambos quelatos son bastante diferentes entre sí, como lo demuestran los valores de los ángulos de enlace Pb—S—P (105.2 (1)° en el quelato I y 102.9 (1)° en el quelato II), Pb—O—P (141.0 (4)° en el quelato I y 130.0 (4)° en el quelato II), P—N—P (134.2 (6)° en el quelato I y 130.5 (6)° en el quelato II) y los ángulos de torsión para cada quelato (tabla 24). Las distancias de enlace promedio P—S (1.998 (4) Å), P—O (1.514 (4) Å), y P—N (1.587 (4) Å) concuerda con una estructura π -delocalizada como ocurre en los tris-quelatos **4-7** y **10**^{19, 23, 24}. La longitud de enlace Pb—S(1) (3.037 (3) Å) en el quelato I es mayor que la Pb—S(2) (2.890 (3) Å) en el quelato II, debido a que el átomo S(1) se encuentra involucrado en la interacción con el átomo de plomo de la molécula vecina.