

10
2ef.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



GRADUADOS PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DE DITIOFOSTATOS
Y DITIOFOSFINATOS DE SELENIO (II).

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
GRACIELA CANSECO MELCHOR



MEXICO, D. F.

1997.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

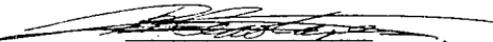
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Lena Ruiz Azuara.
Vocal	Prof. Mercedes Meijueiro Morosini.
Secretario	Prof. Raymundo Cea Olivares.
Primer suplente	Prof. Laura María Gasque Silva.
Segundo suplente	Prof. Araceli Tovar Tovar.

Sitio donde se desarrolló el tema:
Instituto de Química. Laboratorio 2-3. U. N. A. M.

Asesor del tema:


Dr. Raymundo Cea Olivares.

Sustentante:


Graciela Canseco Melchor.

AGRADECIMIENTOS.

A DIOS:

"...aunque tú me olvidas, te pondré en un altar de veladoras y en cada una pondré tu nombre y cuidaré de tu alma... Amén."

Caifases.

A MIS PADRES:

Por ser parte de un sueño que hoy se hace realidad.

A MI HERMANO:

Por ser mi polo opuesto.

A NORMA ORTEGA:

Por un cambio de carrera.

A LUPITA:

Por su buena ortografía.

A MI ASESOR EL DR. RAYMUNDO CEA:

Por enseñarme:

*que la Química no es cuadrada, pues hay muchas respuestas;
que la química existe gracias a que hay químicos,
que un gato, no es un: 'no perro',
porque después de Cea...
ya nada es igual.*

DEDICATORIAS.

Dedico esta tesis

A MIS AMIGOS DEL C.C.B.

*Pues son las personas que más quiero en este mundo,
por enseñarme que la eternidad sí existe y que a pesar de todos
estos años seguimos unidos:*

*Rocio y Margarita;
mis tres queridos compadres: Eduardo, Iván y Efraín;
Rosalinda, Alma, Edith,
Julio Alejandro (Nelson para los cuates),
Victor, Ariadna, Milton, Nancy, Antinea,
Sergio Carlos, Uriel, Mario, Martha, Laura,
y todos los que formaban parte de la "roca".*

*"...porque un amigo es aquel que está,
cuando todos se han ido."*

"El camino sigue y sigue desde la puerta,
el camino ha ido muy lejos,
y si es posible he de seguirlo,
recorriéndolo con pie decidido,
hasta llegar a un camino más ancho,
dónde se encuentran senderos y cursos.
¿ Y de ahí, a dónde iré ?
No podría decirlo

Aún detrás del recodo,
quizá todavía esperen
un camino nuevo o una puerta secreta
y aunque a menudo pasé sin detenerme,
al fin llegará el día en que iré
por esos senderos que cortan:
al oeste del Sol, al este de la Luna."

J. R. R. Tolkien.
(El Señor de los Anillos.)

ÍNDICE GENERAL.

	pág.
ABREVIATURAS.	1
INTRODUCCIÓN.	2
OBJETIVOS.	5
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.	6
1.1 ACERCA DE LOS LIGANTES.	6
1.1.1 Modelo de coordinación de los ligantes.	7
1.1.2 Asociaciones supramoleculares.	10
1.2 COMPLEJOS DE SELENIO (II).	12
1.2.1 Estructuras de rayos X.	13
1.2.2 Otras espectroscopías.	15
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	18
2.1 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE SELENIO (II).	18
2.2 CRECIMIENTO DE CRISTALES.	20

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	23
3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.	26
3.2 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	30
3.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS.	34
3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	37
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.	45
APÉNDICES.	47
I. SÍNTESIS DE LAS SALES.	47
a. Síntesis de ditiofosfatos.	47
b. Síntesis de ditiofosfinatos.	47
II. ESTRUCTURA DEL DÍMERO	
[(O-iPr) ₂ P(S)S—S(S)P(O-iPr) ₂].	49
III. ESPECTROS DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS.	53
a. Espectros de infrarrojo medio y lejano.	53
b. Espectros de R. M. N. de ¹ H, ¹³ C, ³¹ P y ⁷⁷ Se.	66
c. Espectros de masas por impacto electrónico.	94
REFERENCIAS.	101

ABREVIATURAS.

Me	sustituyente metilo
Et	sustituyente etilo
n-Pr	sustituyente n-propilo
i-Pr	sustituyente iso-propilo
ϕ	sustituyente fenilo
Å	angström ($1 \text{ Å} = 10^{-10}\text{m}$)
°C	grados centígrados
mL	mililitros
g	gramos
M	concentración molar
EtOH	alcohol etílico
MeOH	alcohol metílico
cm^{-1}	centímetros recíprocos (número de onda)
ppm	partes por millón
CDCl_3	cloroformo deuterado.
v	vibración (frecuencia)
CH_2Cl_2	diclorometano
P_2S_{10}	pentasulfuro de fósforo
$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	sulfuro de sodio nonahidratado
eV	electrón-volt

INTRODUCCIÓN.

INTRODUCCIÓN.

La química para facilitar su estudio se ha dividido en química orgánica y química inorgánica,¹ esta última a su vez se puede dividir en la química de los elementos de transición, de transición interna y en química de los representativos.

El selenio, miembro de la familia 16, presenta los estados de oxidación de II y IV. El selenio es un elemento esencial para los mamíferos y para algunas plantas superiores,² en el cuerpo humano se encuentra en el hígado, corazón, páncreas e hipófisis,^{3,4} se sabe que su función fisiológica está asociada al metabolismo de las grasas, además de formar parte de la glutatión peroxidasa (factor 3), que es la enzima que protege a las células de los peróxidos y los radicales libres junto con la vitamina E.

El selenio (II) suele tener la capacidad de unirse a ligantes "inorgánicos" potencialmente formadores de heterociclos inorgánicos, tales como los ditioposfosatos $[S_2P(OR)_2]^-$, (R = Me, Et, n-Pr, i-Pr) y ditioposfosinatos $[S_2PR_2]^-$, (R = Me, Et, ϕ) (figura 1). Estos ligantes han sido objeto de estudio en el campo de la química inorgánica por la diversidad de formas de coordinación que presentan^{5,6} y pequeñas modificaciones en los sustituyentes R, dan lugar a cambios notables en la forma de coordinación tanto a nivel molecular como supramolecular.



Figura 1. Estructura de los ligantes, a) ditiofosfatos y b) ditiofosfinatos.

Esta tesis trata de la síntesis⁷ y la caracterización de los complejos formados por el selenio con estos ligantes inorgánicos, si bien, estos compuestos fueron descritos por Husebye^{7,8,9} su caracterización espectroscópica no se ha efectuado, y tan sólo se cuenta con una determinación cristalográfica,⁸ en este caso de un ditiofosfato. Cabe señalar que la química de los ditiofosfatos y ditiofosfinatos se encuentra principalmente explorada^{10,11} para complejos formados con metales de transición, por lo anteriormente señalado, resulta interesante realizar un estudio sistemático de los compuestos que pueden formar estos ligantes con el selenio, elucidando así, el ambiente químico alrededor del selenio, su geometría y sus interacciones tanto intramoleculares como supramoleculares.

INTRODUCCIÓN.

Para lograr nuestros fines, se utilizaron las espectroscopías de infrarrojo medio, infrarrojo lejano, R. M. N. de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{77}Se , además de la utilización de espectrometría de masas por impacto electrónico y por FAB* y la difracción de rayos X.

OBJETIVOS.

OBJETIVOS.

Objetivo general:

El objetivo central, es efectuar un estudio espectroscópico completo de los compuestos con objeto de conocer el entorno químico alrededor del selenio y sistematizarlo con otros elementos representativos.

Objetivos particulares:

- Conocer si los ditiolofosfinatos generan compuestos monodentados, anisobidentados o isobidentados, en este último caso heterociclos inorgánicos.
- Conocer la posible participación de los pares libres del selenio en la estereoquímica de los compuestos.
- Conocer las posibles interacciones intra e intermoleculares en los sistemas.
- Ganar conocimiento sobre la RMN de selenio, en un entorno percalcogenado.

CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES.

ANTECEDENTES.

1.1 ACERCA DE LOS LIGANTES.

Los organoditioderivados de fósforo son importantes a nivel industrial y agrícola. Son utilizados en la actualidad como aditivos, aceites lubricantes, disolventes de extracción para metales, agentes de flotación para minerales, insecticidas y plaguicidas.¹⁰

Los ligantes ditiofosforados son identidades mononegativas o ácidos monopróticos. (figura 2).

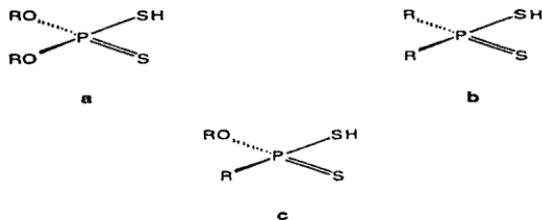


Figura 2. Ácidos ditiofosforados: a ácido ditiofosfórico (O, O' di-ésteres), b ácido ditiofosfínico y c ácido ditiofosfónico (O-ésteres).

De los ácidos 2a y 2b provienen los ligantes denominados ditiofosfatos y ditiofosfinatos respectivamente. Estos ligantes han sido objeto de estudio en el campo de la química inorgánica por la

ANTECEDENTES.

participar como tal en la coordinación ya sea como un enlace dativo **4b** o mediante una interacción secundaria **4c** con el metal (coordinación anisobidentada).

Este tipo de interacciones **4b** y **4c** afectan el carácter de doble enlace entre el fósforo y el azufre, en **4b** el enlace dativo $S \rightarrow M$ es más grande con respecto al enlace $S-M$ covalente. La distinción entre los dos electrones del enlace covalente y los dos del enlace dativo se da principalmente en la distancia de enlace. Un enlace dativo, debido a que es la formación de un aducto donador-aceptor tiene mayor longitud que un enlace puramente covalente; se ha determinado que la ruptura en un enlace dativo es heterolítica, mientras que la ruptura en un enlace covalente es homolítica.¹² En la coordinación anisobidentada **4c** existe una interacción secundaria $M \cdots S$ la cual se determina mediante las distancias intermedias entre la suma de los radios covalentes del metal y del azufre, y la suma del radio de van der Waals del mismo metal.^{13,14} En este caso también se puede describir como "interacción semienlazante", este tipo de interacciones no tienen un intervalo de distancia bien determinado.

ANTECEDENTES.

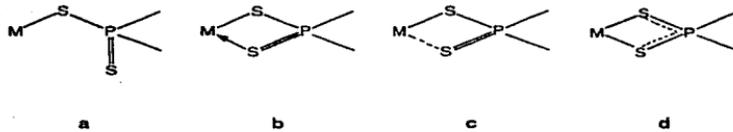
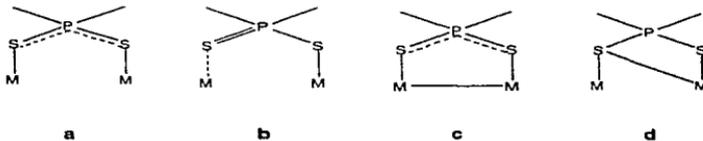


Figura 4. Tipos de coordinación: **a** monodentada, **b** enlace dativo, **c** anisobidentada y **d** isobidentada.

Algunos metales prefieren para enlazarse al híbrido de resonancia III, presentando una coordinación isobidentada 4d, en donde los dos enlaces P—S son aproximadamente de igual tamaño, existiendo así una deslocalización negativa entre los átomos S—P—S.

Las interacciones antes mencionadas, son las más comunes en los sistemas ditioposforados, en donde el ligante se enlaza sólo a un metal; sin embargo se sabe que puede haber formación de sistemas bimetalicos, o polimetálicos como se ve en la figura 5.



ANTECEDENTES.

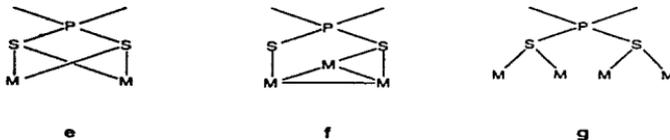


Figura 5. Otros tipos de coordinación. Bimetálico biconectado: a. con puente simétrico, b. con puente asimétrico y c. anillo con puente metal-metal. Bimetálico triconectado: d. bifurcado y e. doblemente bifurcado. f. Trimetálico triconectado. g. Tetrametálico tetraconnectado.

1.1.2 Asociaciones supramoleculares.

La química supramolecular es la química que agrupa enlaces intermoleculares; formándose con entidades organizadas de alta complejidad; las cuales resultan de la asociación de dos o más especies químicas, unidas por fuerzas intramoleculares.

En algunos compuestos se logra distinguir tres niveles de organización supramolecular:

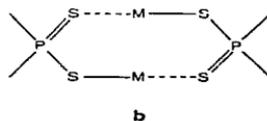
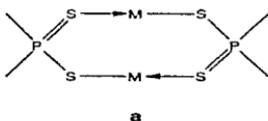
ANTECEDENTES.

a) estructura primaria o a nivel molecular (interacciones intramoleculares),

b) estructura secundaria, la cual consiste en la asociación de moléculas, formando así, entidades supramoleculares como resultado de interacciones intramoleculares.

c) estructura terciaria o empaquetamiento cristalino en donde se forman agregados de entidades supramoleculares.

Este tipo de asociaciones se observan en ciertos compuestos derivados de los ácidos ditioposfóricos y ditioposfínicos, en donde el centro de coordinación es una entidad de baja funcionalidad, esto es, que el metal necesita aumentar su número de coordinación para tener estabilidad. En tales casos, el ligante participa en los enlaces primarios el cual satisface el número de coordinación del metal como molécula discreta, pero también forma dímeros mediante interacciones secundarias, formando así trímeros, tetrámeros, hexámeros o polímeros con asociaciones supramoleculares.



ANTECEDENTES.

Figura 6. Anillos de ocho miembros con interacciones de enlace dativo(a.) o anisobidentada (b.).

Se tienen ejemplos de compuestos con ligantes ditioposforados que forman este tipo de interacciones ya sea con enlace dativo **6a** o anisobidentadas **6b** llegando a formar anillos de ocho miembros, que después llegan a dimerizar formando sistemas casi-cíclicos **7a**, **7b** y **7c**.

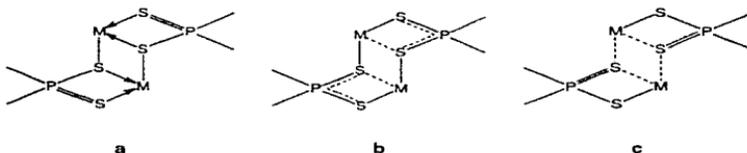


Figura 7. Interacción supramolecular formada por: a enlace dativo, b isobidentada y c anisobidentada.

1.2 COMPLEJOS DE SELENIO (II).

De los ácidos ditioposforados se derivan sales^{15,16} al hacerlos reaccionar con metales alcalinos o alcalinotérreos. Estas sales

ANTECEDENTES.

después se utilizan para la síntesis de otros compuestos. Tal es el caso de los ditioposfosatos y ditioposfosinatos de selenio II.

1.2.1 Estructuras de rayos X.

Sólo se conoce^a una estructura determinada por rayos X del bis(dietilditioposfato) de selenio (II) $[Se(S_2P(S)(OEt)_2)_2]_n$ (figura 8) que fue determinada a $-135^\circ C$. El selenio se encuentra en el estado de oxidación (II) y forma una estructura cuadrado plana en donde la esfera de coordinación es dada por SeS_4 .

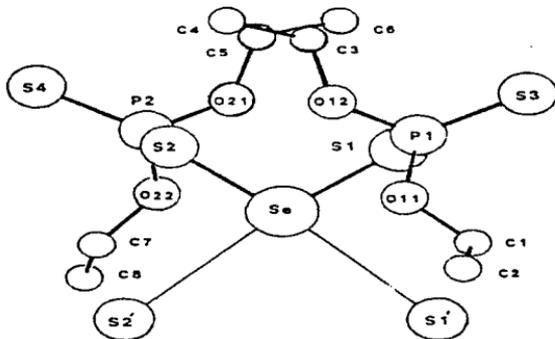


Figura 8. Estructura de rayos X del bis(dietilditioposfato) de selenio (II).

ANTECEDENTES.

En este compuesto se dan dos tipos de enlace hacia el selenio: un enlace sencillo Se—S intramolecular y una interacción intermolecular Se---S. Los parámetros de distancia y ángulos de enlace más importantes se localizan en la tabla 1.

El ligante se comporta como monodentado, teniendo un enlace P—S sencillo y otro doble enlace P=S, este último interacciona con otro selenio de otra molécula formando así la interacción intermolecular; que esta a su vez después forma las interacciones supramoleculares (figura 9).

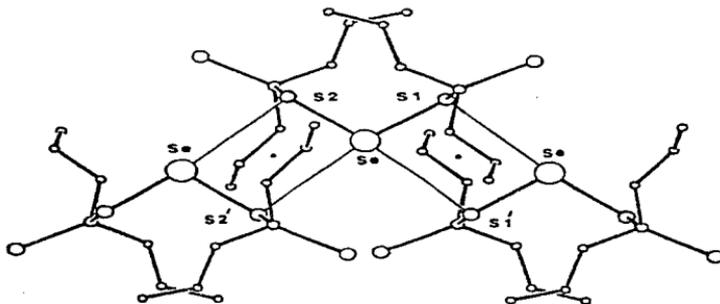


Figura 9. Asociación supramolecular de $[Se(S_2P(S)(OEt)_2)_2]_n$.

ANTECEDENTES.

Tabla 1. Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) con sus desviaciones estándar.

Enlaces			
Se—S1	2.209(1) ^a	P1—S3	1.912(1) ^b
Se—S2	2.210(1) ^a	P1—O11	1.565(2)
Se—S1'	3.342(1) ^c	P2—O12	1.580(2)
Se—S2'	3.523(1) ^c	P2—S4	1.918(1) ^b
S1—P1	2.097(1) ^a	P2—O21	1.574(2)
S2—P2	2.094(1) ^a	P2—O22	1.564(2)
Ángulos			
S1—Se—S2	104.05(2)	S1—Se—S2'	161.77(2)
S1'—Se—S2'	92.92(1)	S2—Se—S2'	83.74(2)
S1—Se—S1'	82.04(2)	S—Se—S1'	169.65(2)

^a Enlace sencillo (intramolecular), ^b doble enlace y ^c Interacción intermolecular.

1.2.2 Otras espectroscopías.

En la literatura^{5,9,17,18} se encuentran algunos datos de espectroscopías para los [bis(dialquilitiofosfatos y ditiofosfinatos)] de

ANTECEDENTES.

selenio (II) observadas mediante la técnica de infrarrojo (tabla 2), en donde se han asignado algunas vibraciones (ν).

Tabla 2. Vibraciones de algunos complejos con selenio (II).

Compuesto	Vibración			Referencia
	ν P—O—(C)	ν_{as} PS ₂	ν_{sim} PS ₂	
Se[S ₂ P(OMe) ₂] ₂	822 cm ⁻¹	637 cm ⁻¹	477 cm ⁻¹	5 y 9
Se[S ₂ P(OEt) ₂] ₂	822 cm ⁻¹	650 cm ⁻¹	499 cm ⁻¹	5 y 9
Se[S ₂ PMe ₂] ₂	852 cm ⁻¹	595 cm ⁻¹	463 cm ⁻¹	9
Se[S ₂ PEt ₂] ₂	766 cm ⁻¹	577 cm ⁻¹	450 cm ⁻¹	9

ν_{as} = vibración asimétrica, ν_{sim} = vibración simétrica.

Se han realizado algunos estudios de resonancia magnética nuclear^{19,20,21} de los ligantes con varios metales y no metales, para elucidar el tipo de coordinación del ligante al metal, mediante el desplazamiento químico en la resonancia de fósforo 31.

Los compuestos presentados en esta tesis se encuentran informados en la literatura,^{7,17,18,22,23} sin embargo, no se encuentra un estudio sistemático de su caracterización además de que sólo existe una estructura de rayos X para ditiofosfatos pero ninguna en el caso de ditiofosfinatos. Los datos de espectroscopias de estos

ANTECEDENTES.

compuestos se encuentran aislados en diversos artículos, formando parte de un estudio con otros elementos representativos o de transición.

CAPÍTULO 2.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE SELENIO (II).

Se realizó la síntesis de los compuestos indicados en la tabla 3, siguiendo la técnica ya informada por Husebye,⁷ con algunas modificaciones en la parte de purificación.

Tabla 3. Compuestos sintetizados y nomenclatura.

ditiolfosfatos.	ditiolfosfinatos.
Se[S ₂ P(OMe) ₂] ₂	Se[S ₂ PMe ₂] ₂
bis(dimetilditiolfosfato) de Se (II)	bis(dimetilditiolfosfinato) de Se(II)
Se[S ₂ P(OEt) ₂] ₂	Se[S ₂ PEt ₂] ₂
bis(dietilditiolfosfato) de Se (II)	bis(dietilditiolfosfinato) de Se (II)
Se[S ₂ P(O-nPr) ₂] ₂	Se[S ₂ PΦ ₂] ₂
bis(dipropilditiolfosfato) de Se (II)	bis(difenilditiolfosfinato) de Se(II)
Se[S ₂ P(O-iPr) ₂] ₂	
bis(diisopropilditiolfosfato) de Se (II)	

La reacción general para esta síntesis es la siguiente:



donde R = OMe, OEt, O-nPr, O-iPr, Me, Et y Φ.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El método de síntesis sigue los siguientes pasos:

- 1)** Se pesan para cada compuesto las cantidades indicadas en la tabla 5 del ácido selenioso (H_2SeO_3) y se disuelve en 20 mL de ácido clorhídrico (HCl) 2M; a esta mezcla se le agrega lentamente la sal de ditiofosfato o ditionofosfato previamente pesada (tabla 4) y disuelta en agua destilada.
- 2)** Inmediatamente se observa la formación del compuesto ya sea en forma de aceite, para $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$, $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ y $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{O-nPr})_2]_2$ o como polvo fino, para el resto de los compuestos.
- 3)** Debido a que el polvo es muy fino, se procede a centrifugar durante tres minutos. Posteriormente se filtra, después se lava el producto con MeOH frío y finalmente se recrystaliza en MeOH.
- 4)** Para los aceites el procedimiento varía. Se disuelven en diclorometano (CH_2Cl_2), y se les hace pasar por una columna con sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), eliminando así el exceso de agua. Finalmente el CH_2Cl_2 se evapora.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Tabla 4. Cantidades pesadas de los reactivos.

Sal	Acido
K[S ₂ P(OMe) ₂] 5.09 × 10 ⁻³ mol 0.998 g	H ₂ SeO ₃ 1.271 × 10 ⁻³ mol 0.164 g
NH ₄ [S ₂ P(OEt) ₂] 4.454 × 10 ⁻³ mol 0.904 g	H ₂ SeO ₃ 1.114 × 10 ⁻³ mol 0.143 g
K[S ₂ P(O-nPr) ₂] 3.960 × 10 ⁻³ mol 0.943 g	H ₂ SeO ₃ 9.903 × 10 ⁻⁴ mol 0.128 g
K[S ₂ P(O-iPr) ₂] 3.930 × 10 ⁻³ mol 0.845 g	H ₂ SeO ₃ 9.825 × 10 ⁻⁴ mol 0.127 g
Na[S ₂ PMe ₂].2H ₂ O 6.080 × 10 ⁻³ mol 1.110 g	H ₂ SeO ₃ 1.522 × 10 ⁻³ mol 0.196 g
Na[S ₂ PEt ₂].2H ₂ O 4.795 × 10 ⁻³ mol 1.020 g	H ₂ SeO ₃ 1.198 × 10 ⁻³ mol 0.155 g
NH ₄ [S ₂ Pφ ₂] 3.462 × 10 ⁻³ mol 0.925 g	H ₂ SeO ₃ 8.662 × 10 ⁻³ mol 0.112 g

2.2 CRECIMIENTO DE CRISTALES.²⁴

La obtención de cristales para la difracción de rayos X, fue utilizando un método de difusión. La difusión se lleva a cabo con dos

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

líquidos o dos mezclas de líquidos distintos. Se necesita un disolvente que su función es la de disolver el compuesto. El otro líquido debe de ser un agente precipitante del compuesto.

La difusión que se llevó a cabo es de líquido en líquido; y la técnica se resume a continuación:

- 1) En un tubo de ensaye limpio y seco se disuelve el compuesto en dicloro metano, saturando la disolución.**
- 2) Con una pipeta Pasteur se va agregando poco a poco el disolvente en donde el compuesto es insoluble.**
- 3) En el tubo de ensaye existe la formación de dos fases, en donde la relación de volumen disolvente:precipitante debe de ser de 1:5 o más.**
- 4) El tubo de ensaye se tapa, y se coloca en un lugar en donde no se le mueva, debido a que se rompe el equilibrio en la interfase.**
- 5) Se espera el crecimiento de cristales en las paredes del tubo de 12 a 36 horas.**

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6) Ya obtenidos los cristales, se lava varias veces el tubo con hexano (desprendiendo poco a poco y con cuidado los cristales).

7) Se deja evaporar el hexano y con ayuda de la pipeta Pasteur, se termina de desprender los cristales.

Para escoger a los disolventes hay que tomar en cuenta los siguientes puntos:

a) El producto a cristalizar debe ser insoluble en el precipitante,

b) el precipitante debe tener una densidad menor a la del disolvente y

c) el disolvente y el precipitante deben ser miscibles.

En este caso para la obtención de los cristales se utilizó el sistema diclorometano:hexano, en donde sus densidades son 1.3266 g/mL y 0.6603 g/mL respectivamente.

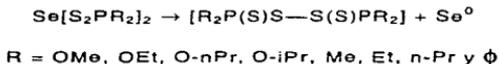
CAPÍTULO 3.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los compuestos de ditioposfosatos de selenio obtenidos son los siguientes: $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ en donde R = Me, Et, n-Pr e i-Pr, y para los ditioposfosinatos se obtuvieron: $\text{Se}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2$ en donde R = Me, Et, ϕ . Después de la síntesis de estos compuestos se procedió a la caracterización de los mismos, determinando primero sus características físicas las cuales son presentadas en la tabla 5, junto con su rendimientos.

Si se observa esta tabla, en la parte de solubilidad, se notará que la mayoría de los compuestos son inestables y que en disolución la descomposición de los compuestos se da rápidamente. Conforme pasa el tiempo se forma un precipitado color rojo, el cual es selenio de tipo amorfo,²⁵ que se obtiene en la reducción de los compuestos de selenio, una reacción probable es la siguiente:



En esta reacción, el selenio se reduce a su estado basal, mientras que el ligante forma el dímero, esto se pudo corroborar mediante la obtención de una estructura de rayos X para el dímero de isopropilo con ditioposfosatos (figura 10), en donde al tratar de obtener

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

los cristales del compuesto bis(diisopropilditiofosfato) de selenio (II) por el método de difusión,²⁴ se obtuvieron unas agujas que correspondían al dímero, y el tubo de ensaye contenía polvo rojo. Los datos de esta estructura se localizan en el apéndice (página 49).

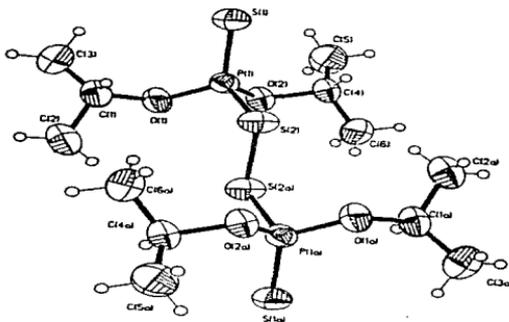


Figura 10. Estructura del dímero $\{(iPr-O)_2P(S)S-\}_2$

Para elucidar el ambiente químico alrededor del selenio se utilizaron diversas espectroscopías, en donde vale la pena mencionar de qué tratan éstas y los resultados obtenidos de las mismas.

Tabla 5. Características físicas de los compuestos sintetizados.

Compuesto (rendimiento)	Consistencia	Color	p. f.	Solubilidad
$\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$	aceite	amarillo	— ^a	Es soluble en diclorometano (descomp), benceno (descomp) y ciclo hexano (descomp).
$\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$	aceite	amarillo	— ^a	Soluble en diclorometano, benceno; parcialmente soluble en hexano (descomp) y ciclohexano (descomp).
$\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{O-nPr})_2]_2$	aceite	amarillo	—	Soluble en diclorometano, hexano, benceno, ciclohexano y MeOH (descomp)
$\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{O-iPr})_2]_2$ (66%)	polvo	amarillo	70°C	Soluble en diclorometano, hexano, benceno (descomp), ciclohexano y MeOH
$\text{Se}[\text{S}_2\text{PMe}_2]_2$ (50%)	polvo	amarillo	131-132°C	Parcialmente soluble en diclorometano (descomp), benceno y EtOH.
$\text{Se}[\text{S}_2\text{PEt}_2]_2$ (74%)	polvo	amarillo	122-123°C	Soluble en diclorometano, benceno (descompone), parcialmente soluble en hexano y EtOH.
$\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{O})_2]_2$ (56%)	polvo	amarillo	157-158°C	Soluble en diclorometano (descomp) y benceno (descomp).

^a Husebye informa¹ a estos dos compuestos como sólidos, con puntos de fusión de 61-62°C y 81-82°C respectivamente

25

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La espectroscopía consiste²⁶ en la medición y posterior interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurre en los átomos, moléculas y otras especies químicas.

3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.²⁷

La espectroscopía en el infrarrojo involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. En la molécula se da un cambio que se le asocia al momento dipolar de un modo normal de vibración y el número de vibraciones de las moléculas no lineales es $3n-6$, en donde n es igual al número de átomos que la componen.

El infrarrojo medio se divide en la región de "frecuencias de grupo", $400-1300\text{ cm}^{-1}$ y la región de las "huellas digitales", $1300-650\text{ cm}^{-1}$, mientras que el infrarrojo lejano está entre 667 y 10 cm^{-1} presenta las vibraciones de átomos de masa mayor a 19, en esta región es posible observar vibraciones de enlaces de coordinación.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos fueron determinados, para los compuestos sólidos en pastilla de KBr y para los líquidos en película utilizando un espectrómetro Nicolet-FTIR

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Magna-750, tanto para infrarrojo normal como para infrarrojo lejano. La absorción de bandas características^{5,9} para los dialquilditiofosfatos y ditiofosfinatos se encuentran en la región de $580-640\text{ cm}^{-1}$ y $460-535\text{ cm}^{-1}$ en donde se pueden asignar los modos vibracionales de estiramiento de $P=S$ y $P-S$ respectivamente, sin embargo, para este tipo de ligantes se encuentran mezclados los modos de estiramiento junto con las vibraciones de $\nu(P-S)$ y la $\nu(P-C)$. La diferencia, Δ , entre $\nu(P=S)$ y $\nu(P-S)$ o bien $\nu_{as}(PS_2)$ $\nu_{sim}(PS_2)$; se puede utilizar para determinar el tipo de coordinación del ligante.²⁸

Si el Δ es de $50-70\text{ cm}^{-1}$, la coordinación se puede suponer como isobidentada, en cambio, si el Δ está entre $70-90\text{ cm}^{-1}$ la coordinación se puede suponer como anisobidentada. Valores de Δ mayores de 95 cm^{-1} indican una coordinación monodentada. Los datos obtenidos para los compuestos sintetizados se encuentran en la tabla 6 y los espectros se localizan en la página 53. La región de IR lejano corresponde a las vibraciones $M-S$, la cual es difícil de evaluar debido a que pueden existir otro tipo de señales más intensas que de alguna manera "trastapen" la vibración en estudio.

La mayoría de los compuestos presentan un Δ que se puede relacionar con una coordinación monodentada (figura 11); en el caso

Tabla 6. Datos de infrarrojo para los bis(dialquilditiofosfatos y ditiolofosfinatos) de selenio (II).

Compuesto	$\nu_{as}(PS_2)$ cm ⁻¹	$\nu_{sim}(PS_2)$ cm ⁻¹	Δ^a	$\nu(P)O-C$ cm ⁻¹	$\nu P-O(C)$ cm ⁻¹	$\nu(M-S)$ cm ⁻¹
Se[S ₂ P(OMe) ₂] ₂	636	522, 483	^b	1012	1012	362
Se[S ₂ P(OEt) ₂] ₂	641	497	144	1007, 968	826, 805	365
Se[S ₂ P(O-nPr) ₂] ₂	646	511	135	1051, 989	905, 859	375
Se[S ₂ P(O-iPr) ₂] ₂	640	499	141	1030, 972	894	375
Se[S ₂ PMe ₂] ₂	590	464	126	-	-	360
Se[S ₂ PEt ₂] ₂	572	451	121	-	-	363
Se[S ₂ PPh ₂] ₂	508	428	80	-	-	366

^a $\nu_{as}(PS_2) - \nu_{sim}(PS_2)$, ^b la asignación se complica debido a que esta banda se encuentra con un hombro.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

del bis(dimetilditiofosfato) de selenio (II), la asignación de la ν_{sim} resulta difícil, debido a que la banda aparece doble (ver apéndice de espectros en la página 53); sin embargo, en la literatura⁵ se tiene $\nu_{as}(PS_2) = 637 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{sim}(PS_2) = 447 \text{ cm}^{-1}$, teniendo una Δ de 190 cm^{-1} , que indica también para este compuesto una coordinación monodentada.

El único compuesto que posiblemente no presenta un comportamiento monodentado es el bis(difenilditiofosfinato) de selenio (II), el cual tiene un Δ que se encuentra en el intervalo de una coordinación anisobidentada 11b.

Para la región de infrarrojo lejano se observa que la vibración M—S para los compuestos obtenidos se presenta entre $360\text{-}375 \text{ cm}^{-1}$.



Figura 11. Tipos de coordinación de los compuestos sintetizados, **a** monodentado (R= OMe, OEt, O-nPr, O-iPr, Me, y Et), **b** anisobidentado.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3.2 ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.²⁰

Los espectros fueron determinados en un equipo Varian unity 300, utilizando como disolvente al CDCl_3 , en donde los núcleos analizados fueron de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{77}Se , los datos obtenidos se presentan en la tabla 7 y los espectros se localizan en los apéndices (página 66). La ^{31}P -RMN para el compuesto $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{O}-i\text{Pr})_2]$ se encuentra informada.²⁰ Al analizar la tabla 7 se encuentran varias señales designadas como multipletes; que, debido a la complejidad de estas señales en los espectros, fue difícil la interpretación, así como la determinación de las constantes de acoplamiento.

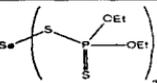
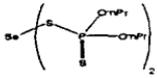
Para la resonancia de protón, carbono-13 e incluso en selenio-77, se observa un desdoblamiento en las señales debido a la presencia del fósforo; este comportamiento no sólo se da en selenio, también se observa para arsénico y antimonio.²¹

De hecho, lo que se observa en esta espectroscopía es que el fósforo se está acoplando, ocasionando el desdoblamiento y, por tanto, la aparición de multipletes; sin embargo, en la resonancia de fósforo-31, se esperaría para estos compuestos un sólo tipo de fósforo, pero se presentan dos fósforos diferentes, uno que pertenece al complejo y otro que tal vez corresponde a un producto de

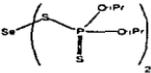
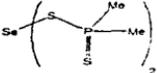
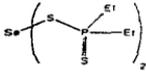
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

descomposición del complejo adicional al dímero y el cual no se ha logrado identificar

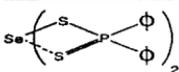
Tabla 7. Datos de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{77}Se en CDCl_3 de los complejos de selenio (II).

Compuesto	Núcleo	Asignación
	^1H	3.81d [6H, P—OCH ₃ , $^3\text{J}(\text{PH}) = 15.50$]
	^{13}C	54.59d [CH ₃ , $^2\text{J}(\text{PC}) = 13.12$]
	^{31}P	88.15q [$^3\text{J}(\text{PH}) = 13.67$] 90.25m
	^{77}Se	1142s
		1080s
	^1H	1.44td [6H, P—OCH ₂ CH ₃ , $^3\text{J}(\text{HH}) = 2.89$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 7.04$] 4.25m [4H, P—OCH ₂ CH ₃]
	^{13}C	15.69d [CH ₃ , $^3\text{J}(\text{PC}) = 8.82$] 64.79s [CH ₂]
	^{31}P	83.10h ^d [$^3\text{J}(\text{PH}) = 6.83$] 85.60q ^e [$\text{J}(\text{PH}) = 10.92$]
	^{77}Se	1070t [$^2\text{J}(\text{PSe}) = 7.63$]
	^1H	0.99td [6H, P—O(CH ₂) ₂ CH ₃ , $^3\text{J}(\text{HH}) = 3.69$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 7.34$] 1.77td [4H, P—O(CH ₂) ₂ CH ₃ , $^3\text{J}(\text{HH}) = 3.29$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 7.04$] 4.12m [4H, P—O(CH ₂) ₂ CH ₃]

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

	^{13}C 10.05d [CH_3 , $^4\text{J}(\text{PC})= 6.56$] 23.27d [CH_2 , $^3\text{J}(\text{PC})= 8.47$] 70.21s [$\text{P}-\text{OCH}_2$] ^{31}P 83.70hd ^d [$^3\text{J}(\text{PH})= 5.86$] 86.20q* [$\text{J}(\text{PH})= 9.76$] ^{77}Se 1068t [$^2\text{J}(\text{PSe})= 7.63$]
	^1H 1.40dd [12H, $\text{P}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3\text{J}(\text{HH})= 3.59$, $^3\text{J}(\text{PH})= 6.00$] 4.87hd [2H, $\text{P}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3\text{J}(\text{PH})= 6.00$] ^{13}C 23.22d [CH_3 , $^3\text{J}(\text{PC})= 6.03$] 23.42s [CH_3] 74.40d [$\text{P}-\text{OCH}$, $^2\text{J}(\text{PC})= 8.07$] ^{31}P 81.44q [$^3\text{J}(\text{PH})= 8.79$] 82.51t* [$\text{J}(\text{PH})= 11.23$] ^{77}Se 1062.5t [$^2\text{J}(\text{PSe})= 7.56$]
	^1H 2.14d [6H, $\text{P}-\text{CH}_3$, $^2\text{J}(\text{PH})= 12.59$] ^{13}C 25.60d [CH_3 , $^1\text{J}(\text{PC})= 4.37$] ^{31}P 66.68d [$^2\text{J}(\text{PH})= 11.65$] 66.78sd [$\text{J}(\text{PA})= 3.03$, $\text{J}(\text{PH})= 12.62$] ^{77}Se 1042s 1132s
	^1H 1.54dtd [6H, $\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^3\text{J}(\text{HH})= 3.29$, $^3\text{J}(\text{PH})= 7.49$] 2.23m [4H, $\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_3$]

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

^{13}C	6.53td [CH ₃ , $^2\text{J}(\text{PC})=16.44$]
	27.7dd [P—CH ₂ $^1\text{J}(\text{PC})=22.45$]
^{31}P	89.03s
	89.84s
^{77}Se	1033s
	
^1H	7.35m [1H]
	7.44m [2H]
	7.83m [2H]
^{13}C	128.5 [C=C]
	132.0 [C=C]
^{31}P	69.67s
	70.01t [$\text{J}(\text{PH})=13.72$]
^{77}Se	1019s

Abreviaturas usadas: ^a desplazamiento químico en ppm.; ^b s= singuleto, d= doblete, q= quintuplete, m= multiplete, dd= doble de dobles, td= triple de dobles, tdd= triple de doble de dobles, dtd= doble de triples de dobles, sd= sexteto de dobles, hd= hepteto de dobles.; ^c $^n\text{J}(\text{AB})$ = constante de acoplamiento (Hz); ^d Esta señal parece ser un heptuplete; ^e Constante de acoplamiento de otro compuesto.

La respuesta a este fenómeno tal vez se encontraría en la purificación de los complejos sintetizados. La purificación que se utilizó fue la cristalización, sin embargo, cuando los compuestos se encuentran algún tiempo en el disolvente, estos descomponen.

Es posible calcular la constante de acoplamiento del fósforo con otros núcleos, sin embargo, es necesario mencionar que en la

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

resonancia de carbono 13, que se presenta para $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]$, $\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Pr}$ e $i\text{-Pr}$, un desdoblamiento de las señales de carbono presentes a tres o cuatro núcleos de distancia, pero cuando el carbono se encuentra a tan solo a dos núcleos, las señales no se alcanzan a desdoblar del todo, sino simplemente son bandas gruesas (ver páginas 75 y 76).

La RMN de selenio manifiesta por lo general sólo un tipo de selenio, pero para los ditiolfosfatos y ditiolfosfinatos de metilo, existen dos señales, esto tal vez indica la formación de otro compuesto antes de que el selenio se reduzca totalmente a selenio⁰.

3.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS.^{29,30}

Los fragmentos iónicos más importantes observados en la espectroscopía de masas por impacto electrónico a 70 eV se informan en la tabla 8 y los espectros están en la página 94. Las masas por impacto electrónico se determinaron en un JEOL JMS-AX505HA, mientras que para las masas en FAB⁺, se utilizó un equipo JEOL JMS-SX102A.

Algunos de los datos que se muestran en la tabla 8 son obtenidos por medio de FAB⁺, los espectros de esta técnica no serán

Tabla 8. Iones fragmento obtenidos por impacto electrónico dados en: relación masa/carga (abundancia relativa)

R					$[P_2S_3R_4]^+$	$[SPR_2]^+$	$[PR_2]^+$
OMe	373 (3.5) FAB ⁺	314 (62)	—	157 (23)	—	125 (76)	93 (100)
OEt	450 (12) ⁸⁰ Se 448 (6) ⁷⁸ Se	370 (68)	265 (12)	185 (34)	338 (18)	153 (72)	121 (70)
O-nPr	506 (9)	423 (83)	293 (9)	231 (83)	394 (10)	181 (32)	149 (53)
O-iPr	508 (20) ⁸⁰ Se 504 (11) ⁷⁸ Se	—	293 (13) 293 (100) FAB ⁺	—	394 (28)	—	—
Me	328 (10)	250 (32)	—	125 (40)	218 (5)	93 (100)	61 (29)
Et	386 (7)	308 (32)	—	153 (100)	274 (35)	121 (82)	—
φ	578 (8) FAB ⁺	498 (8)	—	250 (13)	466 (23)	217 (100)	183 (21)
R		$[SPO_2]^+$	CH ₂ CH ₂ CH ₂ ó (CH ₂) ₂ CH				
OMe	—	—	—	—	—	—	—
OEt	125 (80)	97 (100)	—	—	—	—	—
O-nPr	139 (100)	—	43 (99)	171 (39)	—	—	—
O-iPr	139 (88)	—	43 (100)	171 (28)	97 (46)	209 (22) ⁸⁰ Se 209 (58) ⁸⁰ Se FAB ⁺	251 (14) ⁸⁰ Se 251 (85) ⁸⁰ Se FAB ⁺

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Incluidos en el apéndice, debido a que son muy similares a los obtenidos por impacto electrónico.

Por impacto electrónico en algunos casos no se logra distinguir el ion molecular, sin embargo por FAB⁺ si se logra distinguir. En todos los compuestos la abundancia de los iones que contienen selenio es muy pequeña, esto tal vez se debe a que la molécula se descompone, propiciando la formación de selenio en su estado basal y la formación del dímero o de otro compuesto no identificado, y esta descomposición tal vez es tan rápida que no logran ser detectados todos los fragmentos que contienen selenio.

Analizando la tabla anterior también se observa que todos los compuestos presentan al ion molecular, ya sea detectado por impacto electrónico o por bombardeo de átomos rápidos, con una abundancia relativa del orden del 3 al 20%. La presencia del dímero en casi todos los casos resulta ser muy significativa, con abundancias relativas que están por arriba del 50%, para los ditiolfosfatos y para los ditiolfosfinatos se encuentra alrededor del 30%. Cabe mencionar que para el bis(difenil ditiolfosfinato) de selenio (II) la abundancia del dímero apenas llega a un 8%, mientras que para el ditiolfosfato de isopropilo, no se presenta pico alguno asignable a la presencia del dímero.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Existen algunas especies resultantes de rearrreglos que contienen selenio en los ditioposfatos, sin embargo, este tipo de especies no se logran observar en los ditioposfinatos. Para los ditioposfinatos el pico base corresponde al ligante, o la entidad $[\text{SPR2}]^+$.

Los diferentes tipos de iones encontrados por espectroscopía de masas nos hablan de la poca estabilidad de los compuestos con selenio, en donde el complejo pierde al selenio, y el ligante forma especies muy estables (pico base).

3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.¹

Esta técnica es la que proporciona a los químicos inorgánicos, mayor información que cualquier otro método, debido a que por medio de esta técnica se pueden llegar a conocer, los parámetros de enlace, tales como distancias, ángulos, e incluso la geometría alrededor del átomo en estudio. Para el desarrollo de esta técnica es necesario un monocristal. La estructura que se puede llegar a obtener es un promedio, ya que intervienen factores tales como la temperatura, entonces, las posiciones dadas en una estructura de rayos X, son la probabilidad de encontrar al átomo en esa posición. Los rayos X se

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

difractan por los electrones, de esta forma se localiza los centros de las nubes electrónicas.

En este caso se logró resolver la estructura por rayos X del bis(dietilditiofosinato) de selenio (II) (figura 12), la cual fue determinada en un difractómetro de rayos X para monocristal Siemens P4/PC con una radiación $M_0K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). En esta estructura se pueden apreciar las interacciones supramoleculares en la red cristalina (figura 13), los parámetros del cristal y de los enlaces se encuentran registrados en las tablas 9 y 10 respectivamente.

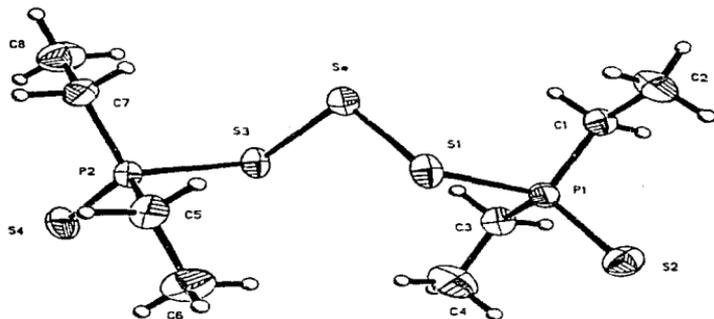


Figura 12. Estructura del bis(dietilditiofosinato) de selenio (II)

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Tabla 9 Datos cristalográficos y de solución para el bis(dietiliditiofosfinato de selenio (II)).

Fórmula del compuesto	$C_8H_{20}P_2S_4Se$
Tamaño del cristal/ mm	$0.48 \times 0.40 \times 0.38$
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a/Å	12.127 (1)
b/Å	12.627 (1)
c/Å	12.298 (1)
β	116.40 (1)
Intervalo en θ para la celda/ °	3.0 a 60.0
U/A^3	1686.8 (5)
Z	4
Peso molecular	385.4
$D_c/mgcm^{-3}$	1.518
(Mo-K α)/ mm^{-1}	2.884
F(000)	784
Intervalo en θ / °	1.40
Modo de barrido	ω
Intervalos hkl	0 a 17, 0 a 17, -17 a 15
Reflexiones colectadas	5124
Reflexiones independientes	4917 ($R_{int} = 3.37\%$)
Reflexiones observadas	2295
Número de parámetros refinados	137
R final ('datos observados') ^a	5.57%
R' final (todos los datos) ^b	12.65%
Goodness of fit, S^c	1.17

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Máxima / mínima densidad electrónica
característica remanente en el mapa de
densidad electrónica / eÅ⁻³

0.2512/ 0.4146

^a Convención $R = \sum ||F_o| - F_c| / \sum |F_o|$ para reflexiones que tengan

$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ (*reflexiones observadas)

^b $R' = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

^c En F^2 evaluado en los datos.

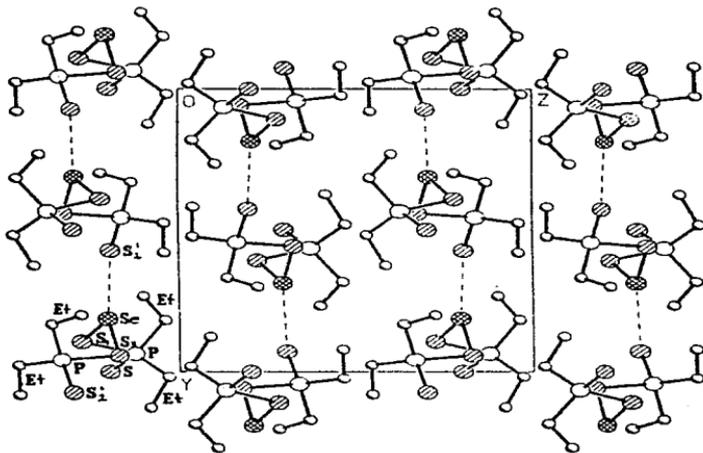


Figura 13. Red cristalina del bis(dietilditiofosinato) de selenio (II).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Tabla 10. Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) con desviaciones estándar.

Enlace		Ángulo	
Se—S1	2.207(2)	S1—Se—S3	104.0(1)
Se—S3	2.193(2)	S1—Se—S2'	127.8(3)
Se—S2'	3.342(2)	S3—Se—S2'	128.3(2)
P1—S1	2.111(3)	Se—S3—P2	106.9(1)
P1—S2	1.947(3)	Se—S1—P1	105.9(1)
P1—C1	1.799(7)	S1—P1—C1	107.6(3)
P1—C3	1.799(6)	S1—P1—C3	108.2(3)
P2—S1	2.114(3)	C1—P1—C3	105.0(4)
P2—S4	1.939(3)	S3—P2—C5	107.7(3)
P2—C5	1.799(7)	C5—P2—C7	104.8(3)
P2—C7	1.807(8)	P1—C3—C4	115.0(5)
C1—C2	1.483(11)	P2—C7—C8	115.1(5)
C3—C4	1.498(14)	S1—P1—S2	103.9(1)
C5—C6	1.509(13)	S2—P1—C1	115.1(3)
C7—C8	1.491(12)	S2—P1—C3	116.7(3)
		S3—P2—S4	103.5(1)
		S4—P2—C5	116.9(3)
		S4—P2—C7	116.3(3)
		P1—C1—C2	115.1(6)
		P2—C5—C6	114.3(5)

Por medio de la estructura determinada por rayos X de la molécula del bis(dietilditiofosinato) de selenio (II), se puede ver que el ligante tiene una coordinación monodentada hacia el selenio,

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

misma que se había supuesto por infrarrojo, debido a que el Δ de las vibraciones simétricas y asimétricas para (PS_2) es de 121 cm^{-1} , indicando así monodentación. El ángulo que forma $S3-Se-S1$, es de 104.0° , el cual es idéntico al de su análogo⁸ con ditiófosfatos (figura 14) que es de 104.5° , sin embargo, la estructura obtenida para el $Se[S_2P(Et)_2]_2$ (ditiófosfina) muestra que el selenio presenta una sola interacción $Se---S$ con otra molécula dentro de la red cristalina; esta interacción ocasiona que el selenio presente un número de coordinación de tres, mientras que para el $Se[S_2P(OEt)_2]_2$ (ditiófosfato) el número de coordinación del selenio es cuatro, debido a que el selenio también presenta una interacción $Se---S$, sólo que esta interacción se da con dos moléculas diferentes dentro de la red cristalina. En ambos casos esta interacción $Se---S$ determina la geometría alrededor del selenio, por tanto, se tiene que para el $Se[S_2PEt_2]_2$ la geometría que presenta es cercana a la trigonal, ya que los ángulos formados intermolecularmente dentro de la red ($S1-Se-S2'$ y $S3-Se-S2'$), están alrededor de 128.0° y el ángulo intramolecular ($S1-Se-S3$) es de 104.0° . En el caso del $Se[S_2P(OEt)_2]_2$ la geometría que presenta el selenio es cuadrada plana con un ángulo $S1-Se-S2$ de 104.5° , y los tres ángulos restantes van entre los 83 a 93° (ver figura 14).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Para ambos complejos se observa que el ligante presenta un doble enlace P=S, este mismo enlace es el que está proporcionando la interacción con el selenio (P=S---Se) de otra molécula.

La estructura molecular que tiene el ditiofosfato de selenio (II) (con geometría plana cuadrada), es típica para complejos de estado de oxidación II utilizando estos ligantes, sin embargo, la estructura obtenida para el ditiofosfinato con un número de coordinación de 3 no es común; cabe mencionar que el ligante en este último caso se comporta perfectamente monodentado.

CAPÍTULO 4.

CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

- Se sintetizaron los siguientes compuestos de ditiofosfatos y ditiofosfinatos de Se(II): $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$, $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$, $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{O-nPr})_2]_2$, $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{O-iPr})_2]_2$, $\text{Se}[\text{S}_2\text{PMe}_2]_2$, $\text{Se}[\text{S}_2\text{PEt}_2]_2$ y $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}\phi_2]_2$.
- Las determinaciones espectroscópicas en el infrarrojo para los compuestos, sugieren una coordinación monodentada para: $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$, $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$, $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{O-nPr})_2]_2$, $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{O-iPr})_2]_2$, $\text{Se}[\text{S}_2\text{PMe}_2]_2$ y $\text{Se}[\text{S}_2\text{PEt}_2]_2$ y para $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}\phi_2]_2$ la coordinación presente es anisobidentada.
- La espectrometría de masas de los compuestos obtenidos pone de manifiesto en todos los casos al ion molecular, ya sea a través de FAB^+ o de la técnica de impacto electrónico, y los fragmentos resultantes corresponden normalmente a $[\text{SPR}_2]^+$ en los ditiofosfinatos y para los ditiofosfatos existen iones que contienen selenio, además la presencia de fragmentos con oxígeno.
- La RMN multinuclear corresponde adecuadamente a los compuestos propuestos, sin embargo, adicionalmente se presentan señales debido a posibles compuestos de descomposición, los cuales no fueron aislados, además se lograron determinar las

CONCLUSIONES.

constantes de acoplamiento de ${}^n\text{J}(\text{C-P})$, ${}^n\text{J}(\text{P-H})$, ${}^n\text{J}(\text{C-H})$ y ${}^n\text{J}(\text{Se-H})$, en casi todos los casos.

- Se determinó la estructura del $\text{Se}[\text{S}_2\text{PEt}_2]_2$ mediante difracción de rayos X de monocristal, la geometría alrededor del selenio es casi trigonal plana con una interacción intermolecular en donde el ligante se comporta como monodentado.
- Se realizó una comparación de la estructura obtenida $\text{Se}[\text{S}_2\text{PEt}_2]_2$, con una estructura análoga $\text{Se}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$, informada en la literatura.
- En el compuesto $\text{Se}[\text{S}_2\text{PEt}_2]_2$ el número de coordinación encontrado para el selenio considerando interacciones secundarias intermoleculares es de tres, que es poco común en la química del selenio, ya que por lo general en estado sólido el número de coordinación que presenta el selenio con ligantes ditioligantes es cuatro.

I. SÍNTESIS DE LAS SALES.

a. Síntesis de ditiofosfatos.¹⁰

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Media mol de P_2S_{10} es suspendida en 150 mL de benceno, calentándose con agitación a 65-80°C.
2. A esta mezcla se le agrega poco a poco (en un intervalo de 90-150 minutos) dos moles de MeOH y se deja a reflujo durante dos horas. Terminado el reflujo se enfría la mezcla.
3. A la mezcla se le agrega $NaCO_3$ hasta que cesa el desprendimiento de CO_2 .
4. Por último, se filtra al vacío y se deja secar.

b. Síntesis de ditiofosfinatos.¹¹

La técnica para la obtención de estos compuestos se da a continuación:

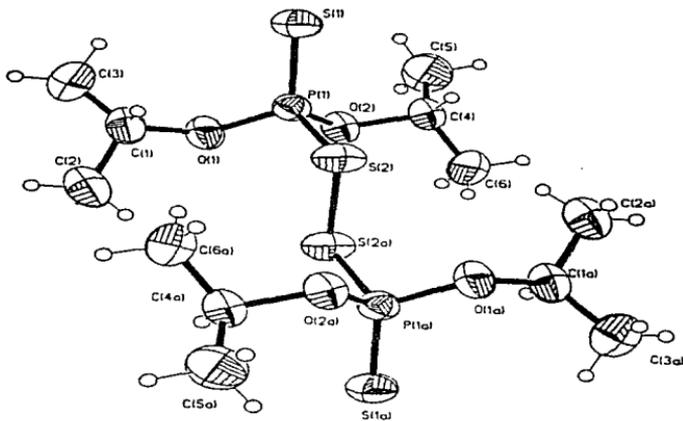
1. Se sintetiza el dimero $Me_2P(S)-P(S)Me_2$ agregando a halogenuro de metil magnesio, cloruro de tiofosforilo.

APÉNDICES.

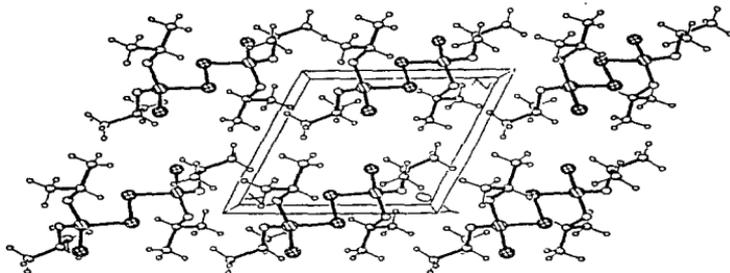
2. A la cantidad resultante del dímero, se le agregan cantidades equimolares de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y de azufre.
3. La mezcla anterior se calienta a reflujo a 120°C durante una hora.
4. La temperatura se lleva gradualmente a 220°C en un intervalo de 30 min y después se mantiene constante durante 20 min.
5. Al terminar el reflujo, la mezcla se extrae con isopropanol; el extracto se le agrega carbón activado para la eliminación de impurezas coloridas.
6. Después de eliminar las impurezas coloridas, al enfriar aparece un producto aún impuro que se recristaliza por difusión lenta de isopropanol:dioxano. (5:1)

II. ESTRUCTURA DEL DÍMERO $[(O-iPr)_2P(S)-S(S)P(O-iPr)_2]$

La estructura del dímero y su red cristalina se localizan en la figura 15. los datos cristalográficos y parámetros de enlace están en las tablas 11 y 12.



a



b

Figura 15. a. estructura del dímero y b. red cristalina.

APÉNDICES.

Tabla 11 Datos cristalográficos y de solución para el bis(dietilditiofosinato de selenio (II)).

Fórmula del compuesto	$C_{12}H_{26}O_4P_2S_4$
Tamaño del cristal/ mm	$0.5 \times 0.4 \times 0.4$
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	P_1
a/Å	8.294(2)
b/Å	8.452(2)
c/Å	8.505(2)
$\beta/^\circ$	110.74(2)
$\gamma/^\circ$	94.85(2)
Intervalo en θ para la celda/ $^\circ$	3.0-55.0
$U/\text{Å}^3$	546.50(8)
Z	2
M	213.3
D_c/gcm^{-3}	1.296
(Mo-K α)/ mm^{-1}	0.592
F(000)	226
Intervalo en $\theta/^\circ$	0.98
Modo de barrido	ω
Intervalos hkl	0 a 10, -10 a 10, -11 a 10
Reflexiones colectadas	2726
Reflexiones independientes	2494 (R_{int} = 12.46%)
Reflexiones refinadas	1841
Número de parámetros refinados	101
R final (*datos observados)*	$R = 3.44\%$
R' final (todos los datos) ^o	$R = 5.31\%$
Goodness of fit, S^o	1.04

Máxima / mínima densidad electrónica característica remanente en el mapa de densidad electrónica / eÅ ⁻³	0.3303-0.3605
---	---------------

^a Convención $R = \sum_i |F_o - F_c| / \sum_i F_o$ para reflexiones que tengan $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ('reflexiones observadas')

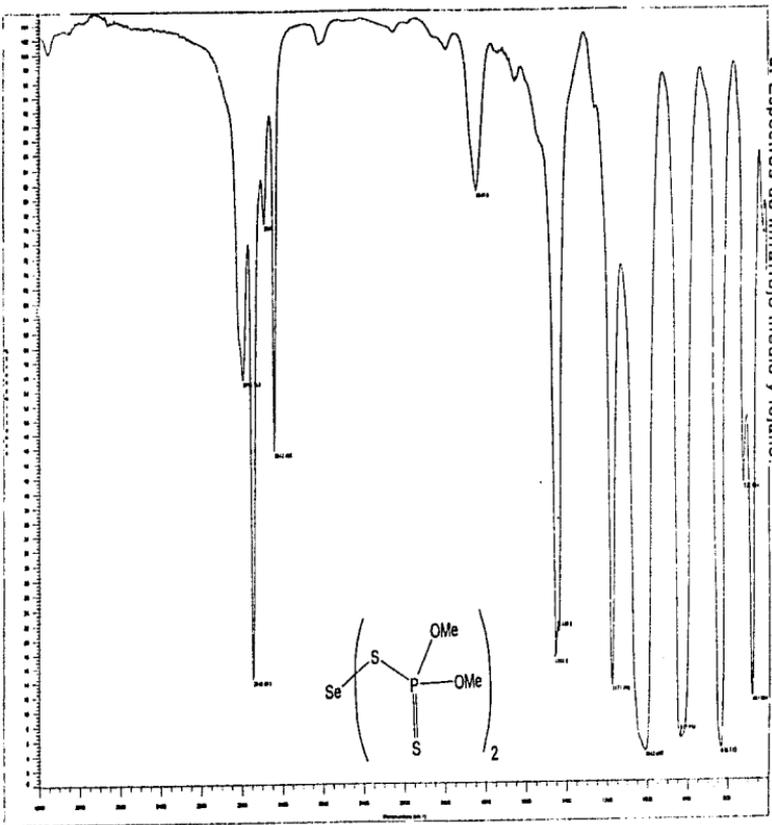
^b $R' = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

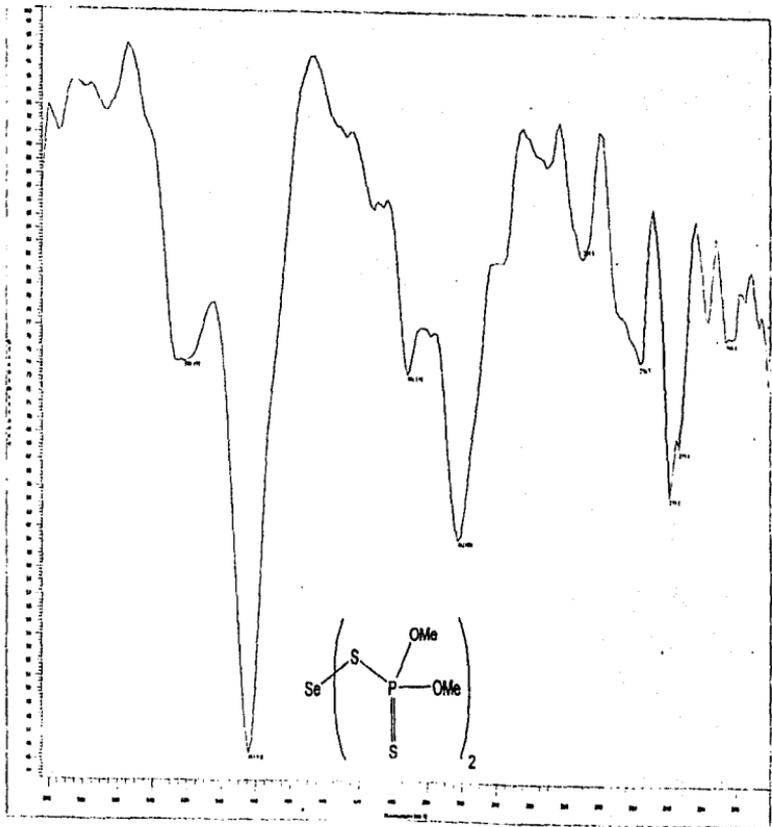
^c En F^2 evaluado en los datos.

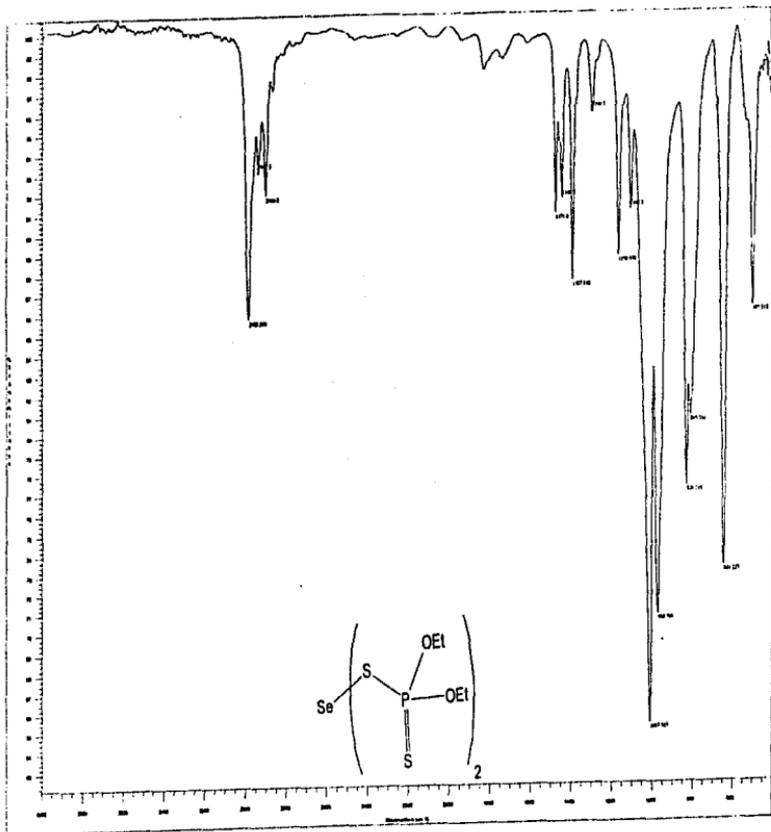
Tabla 12. Distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) con sus desviaciones estándar.

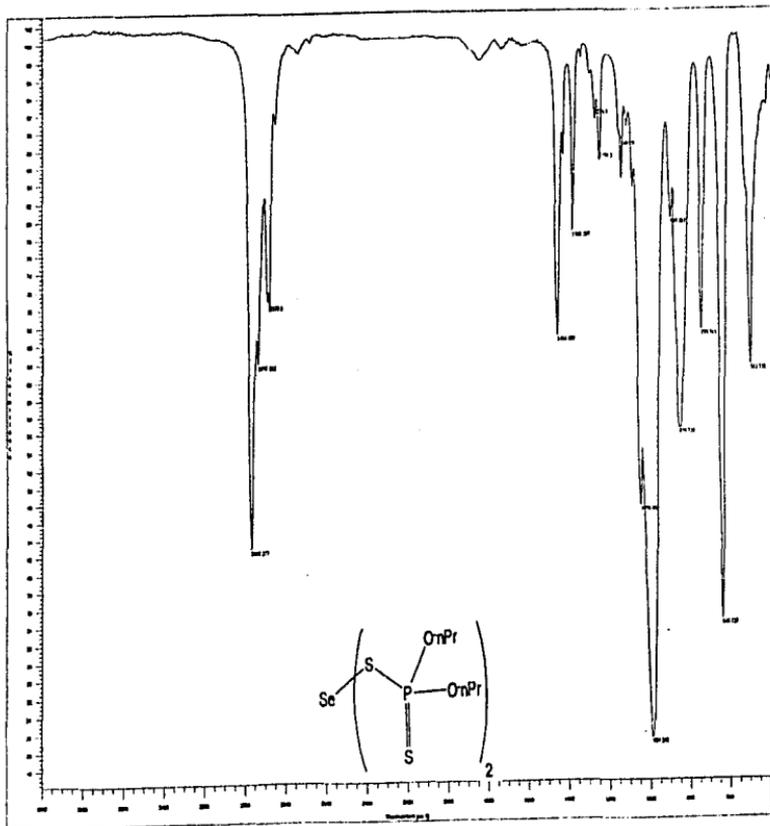
Enlaces			
P1—S1	1.918(1)	P1—O1	1.566(2)
S2—S2a	2.115(1)	O2—C4	1.475(3)
C1—C3	1.490(5)	C4—C6	1.490(4)
P1—S2'	2.030(1)	P1—O2	1.564(2)
O1—C1	1.474(4)	C1—C2	1.502(5)
C4—C5	1.493(6)		
Ángulos			
S1—P1—S2	104.7(1)	S2—P1—O1	108.1(1)
S2—P1—O2	106.2(1)	P1—S2—S2a	100.6(1)
P1—O2—C4'	121.9(1)	O1—C1—C3	108.1(3)
O2—C4—C5	107.6(2)	C5—C4—C6	113.3(3)
S1—P1—O1	119.1(1)	S1—P1—O2	119.3(1)
O1—P1—O2	96.3(1)	P1—O1—C1	121.9(2)
O1—C1—C2	106.5(3)	C2—C1—C3	113.8(3)
O2—C4—C6	107.2(2)		

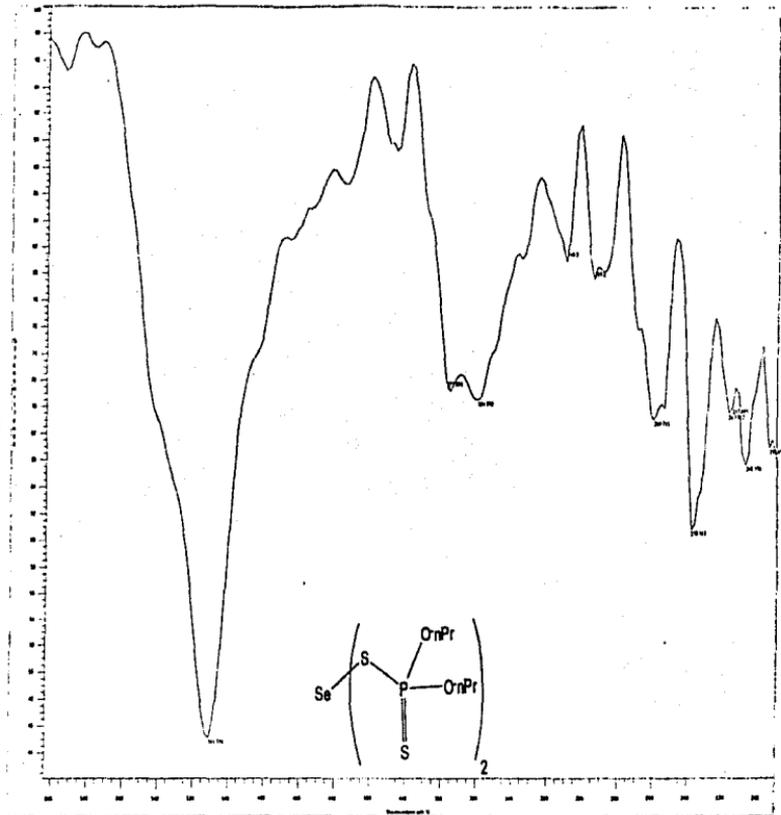
III. ESPECTROS DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS.
a. Espectros de infrarrojo medio y lejano.

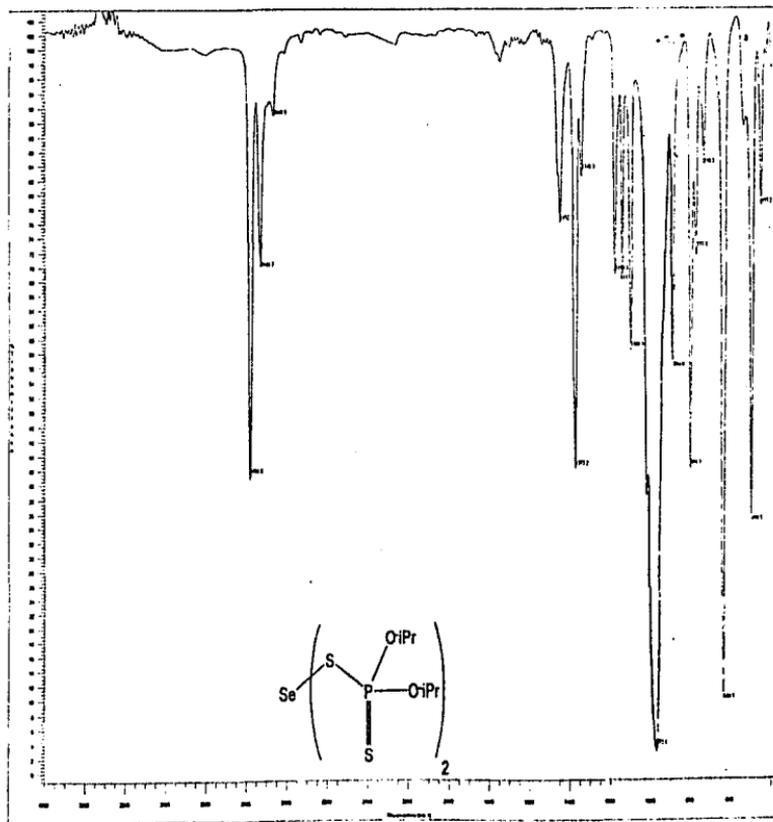


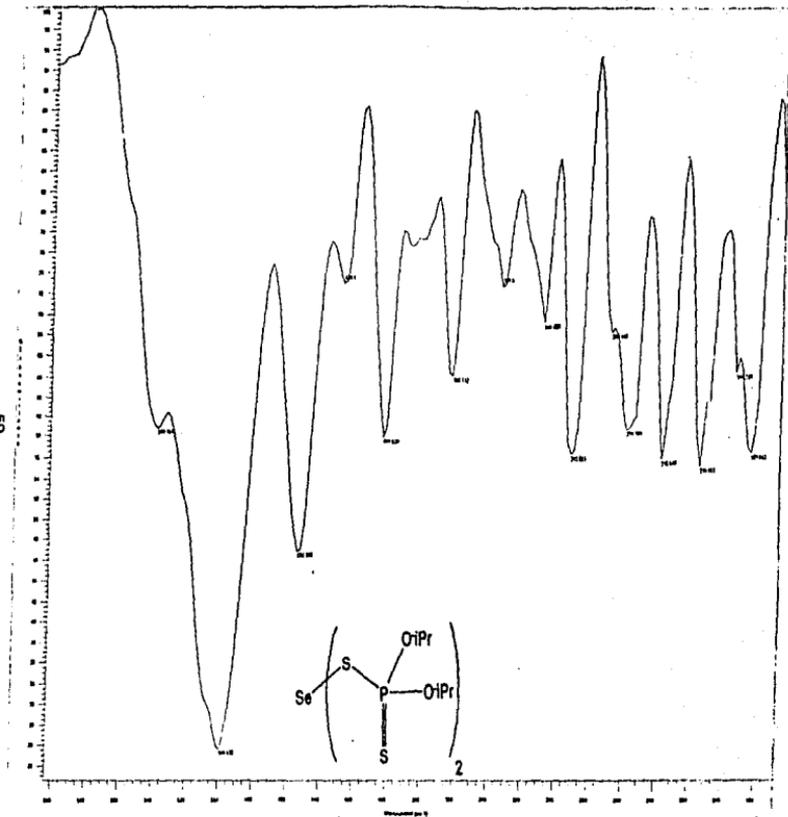




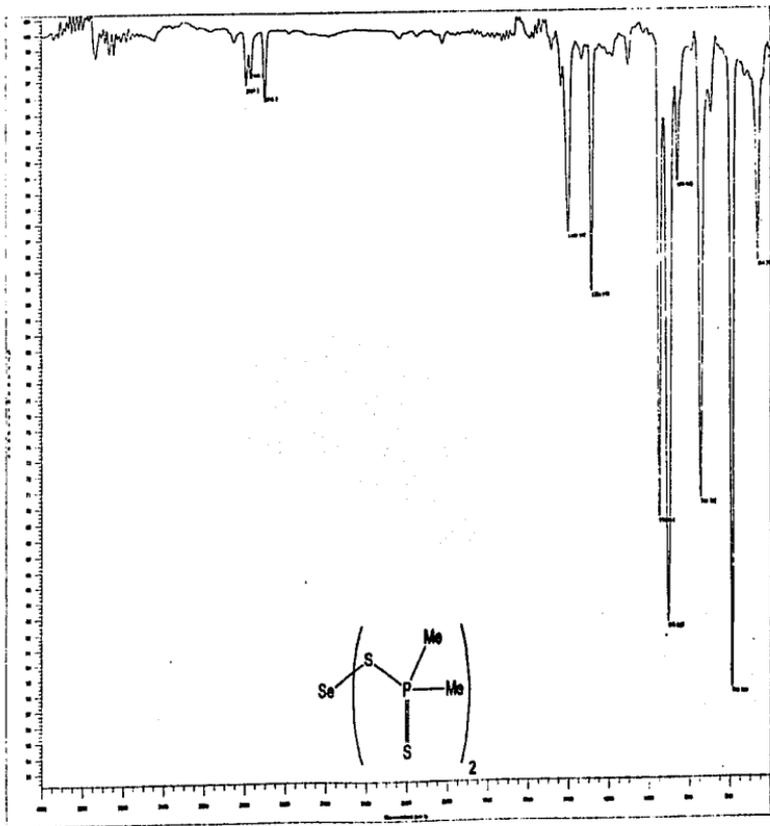


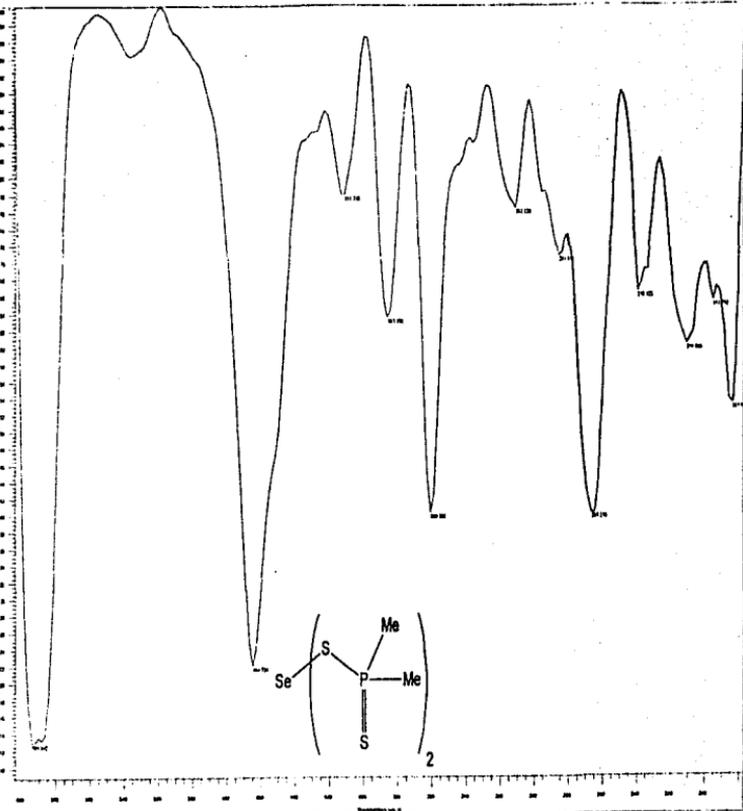


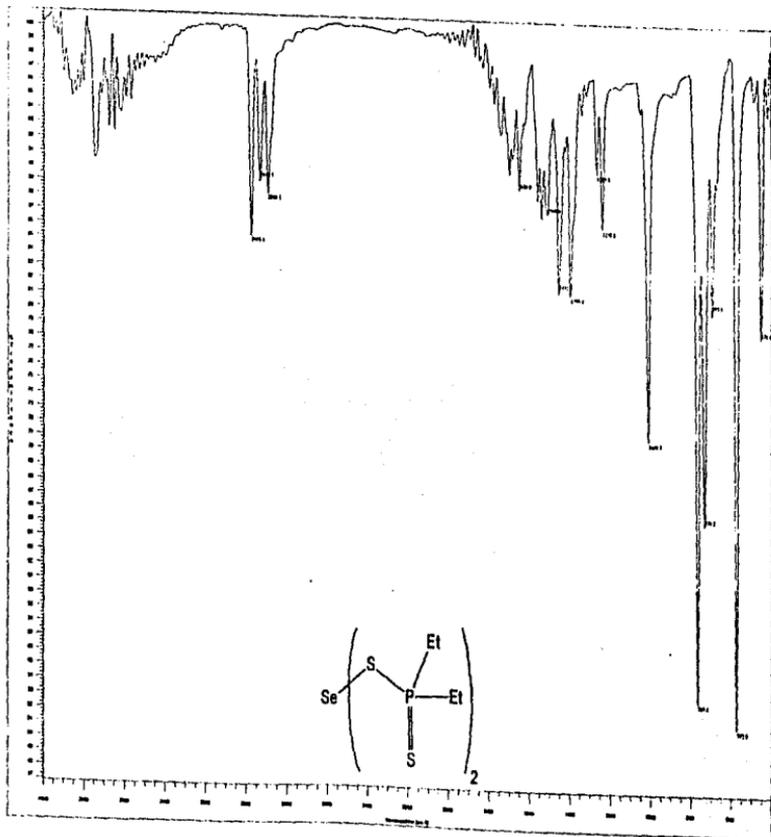


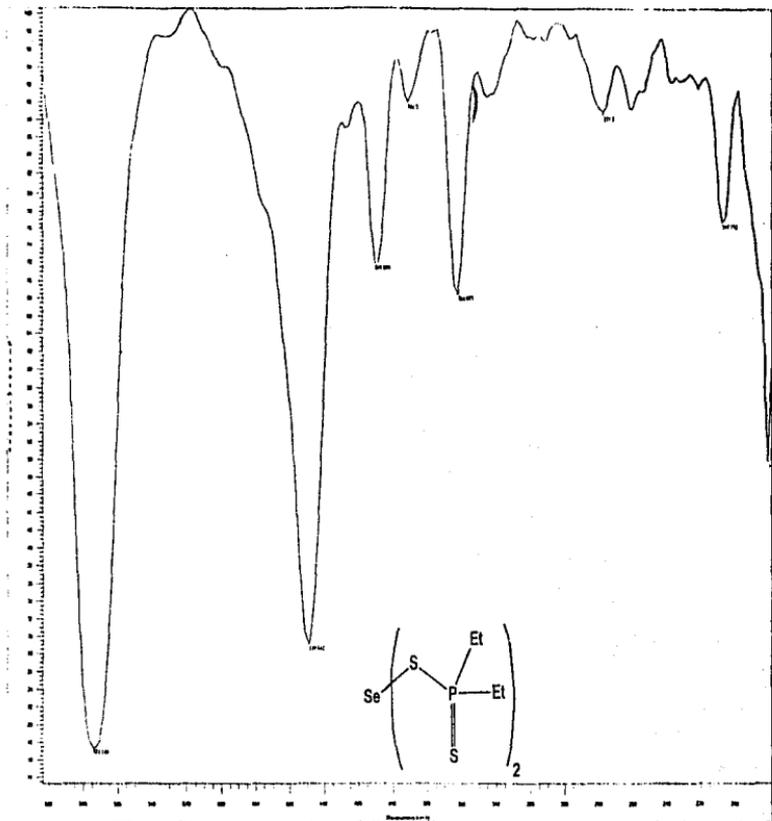


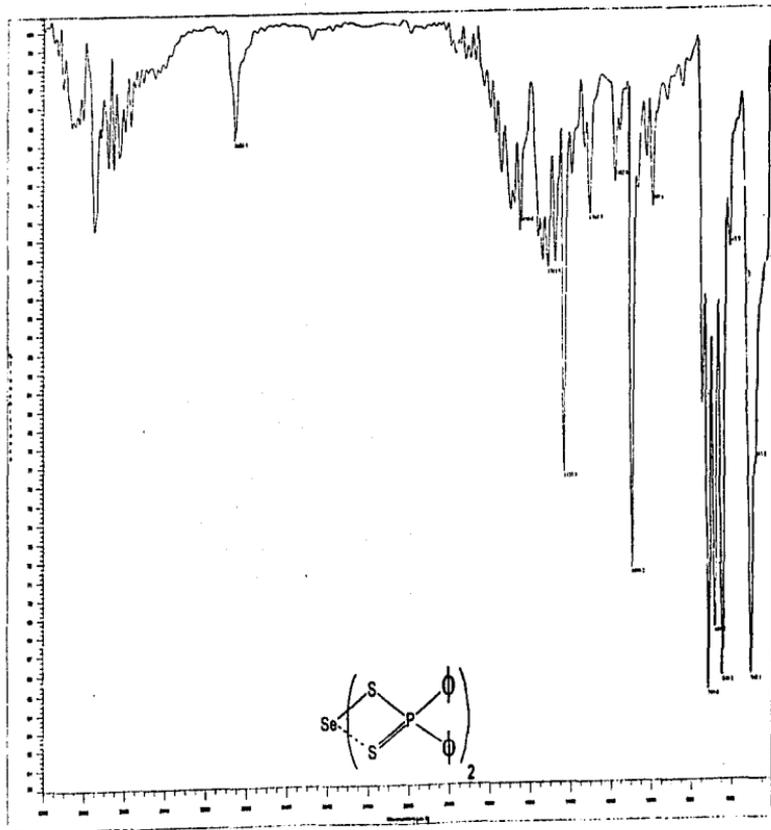
09

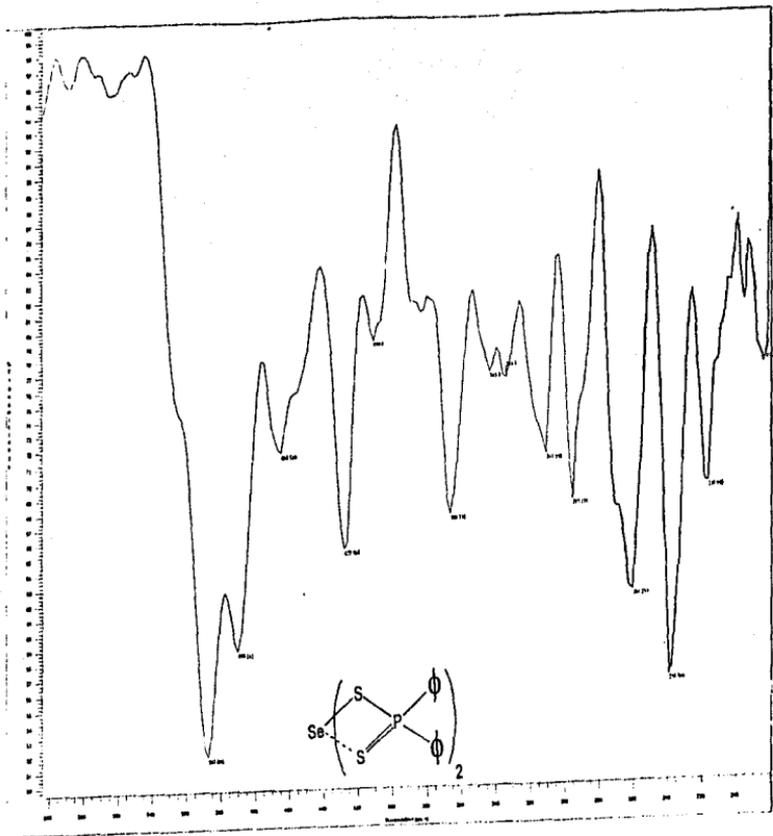




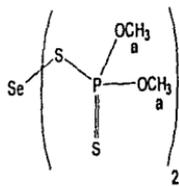




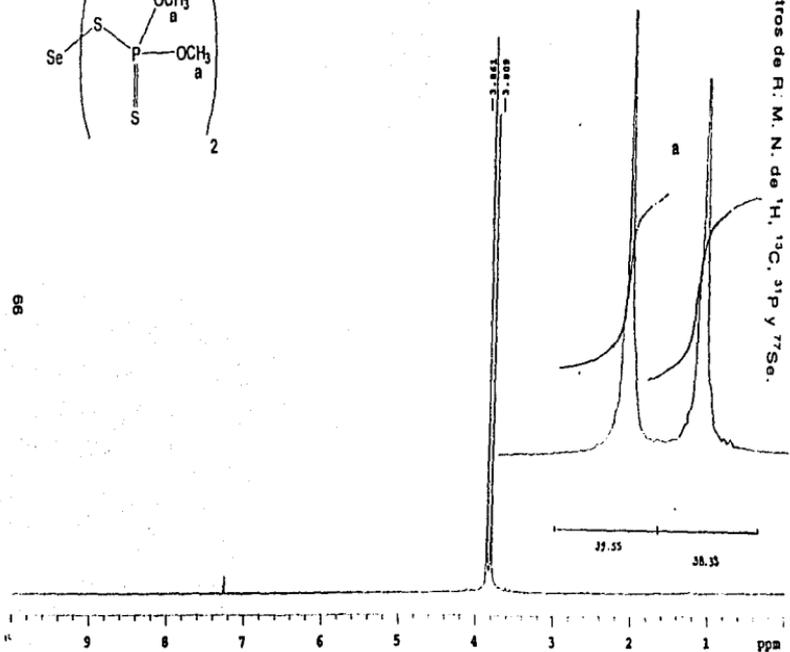




RMN-¹H



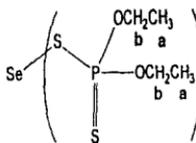
68



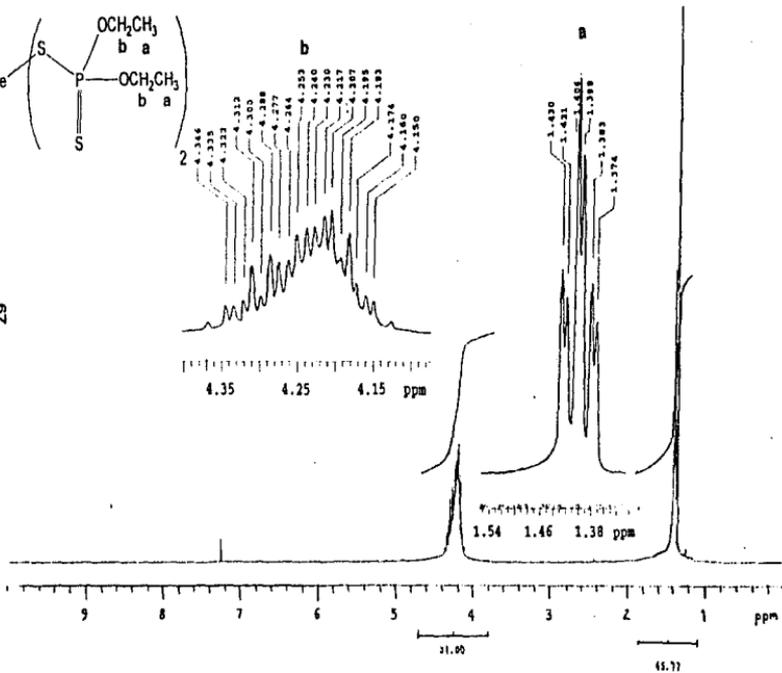
b. Espectros de R. M. N. de ¹H, ¹³C, ³¹P y ⁷⁷Se.

Frecuencia: 299.949 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-¹H

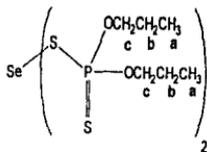


67

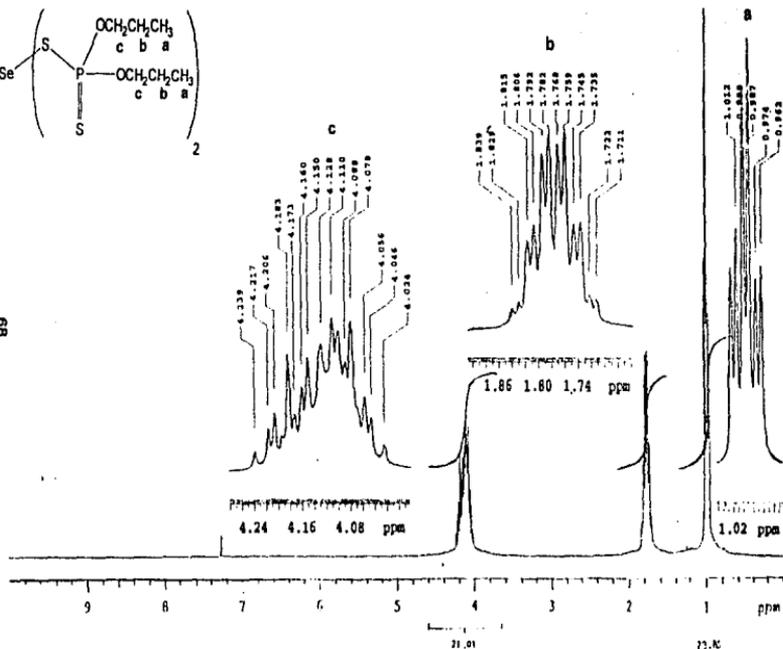


Frecuencia: 299.949 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-¹H



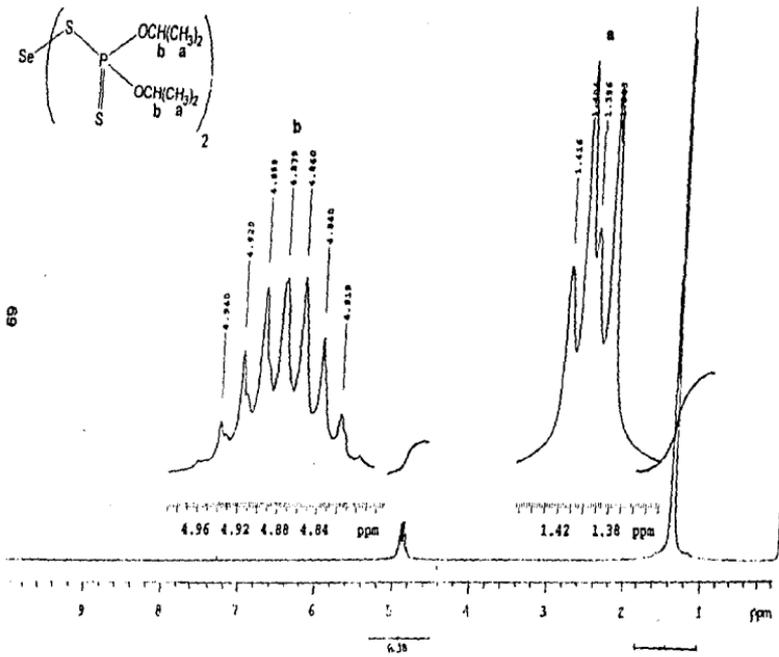
89



Frecuencia: 299.949 MHz

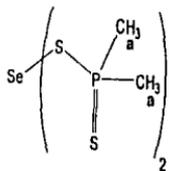
Temperatura: 28.0°C

RMN-¹H

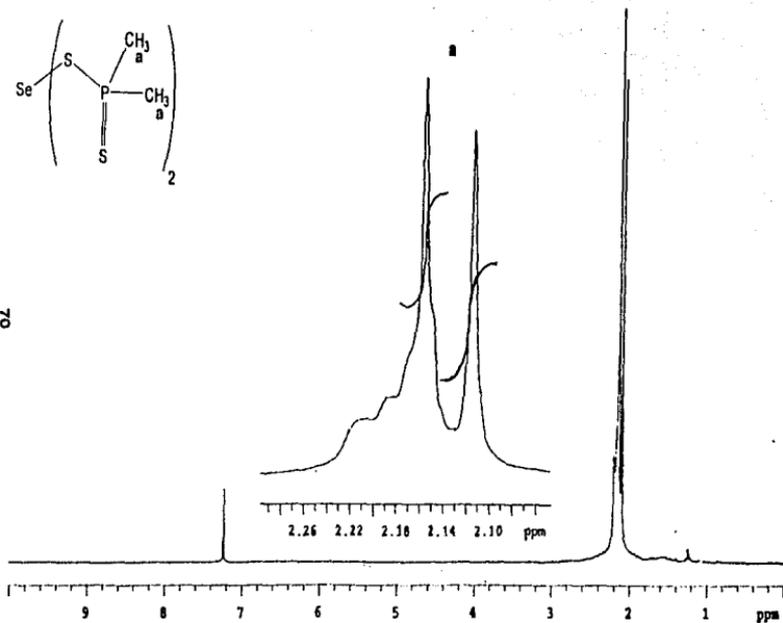


Frecuencia: 299.948 MHz
 Temperatura: 28.0°C

RMN-¹H

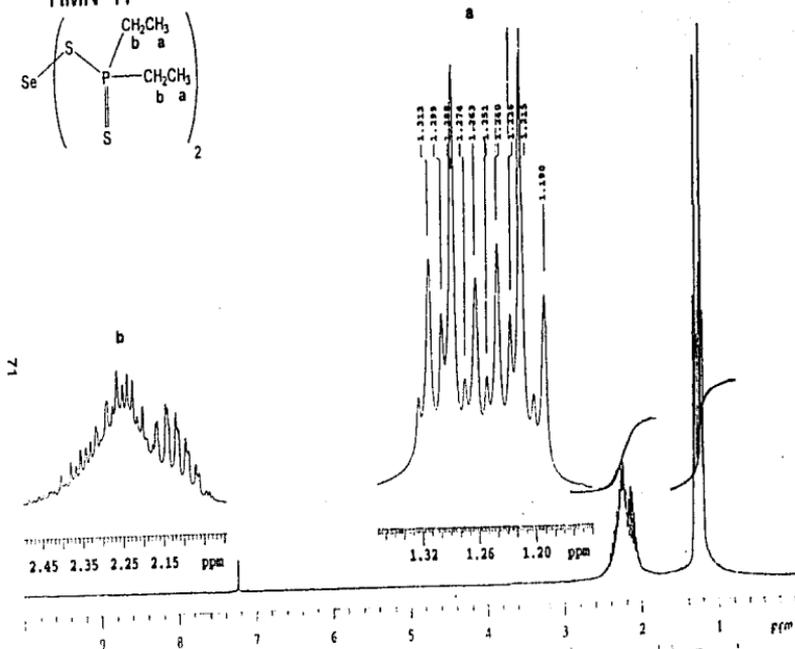
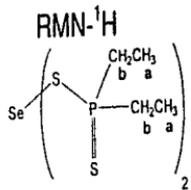


70



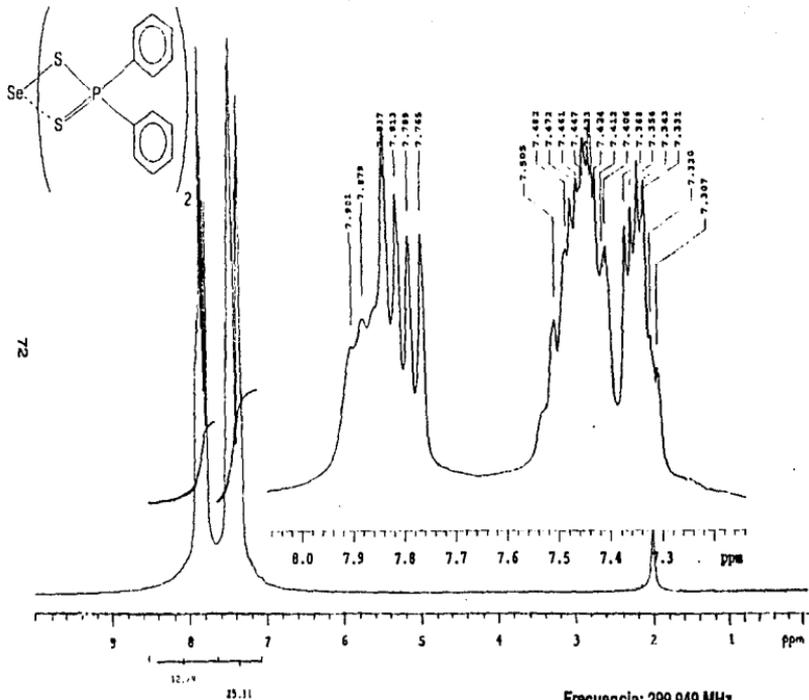
Frecuencia: 299.949 MHz

Temperatura: 28.0°C



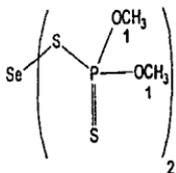
Frecuencia: 299.949 MHz
 Temperatura: 28.0°C

RMN-¹H

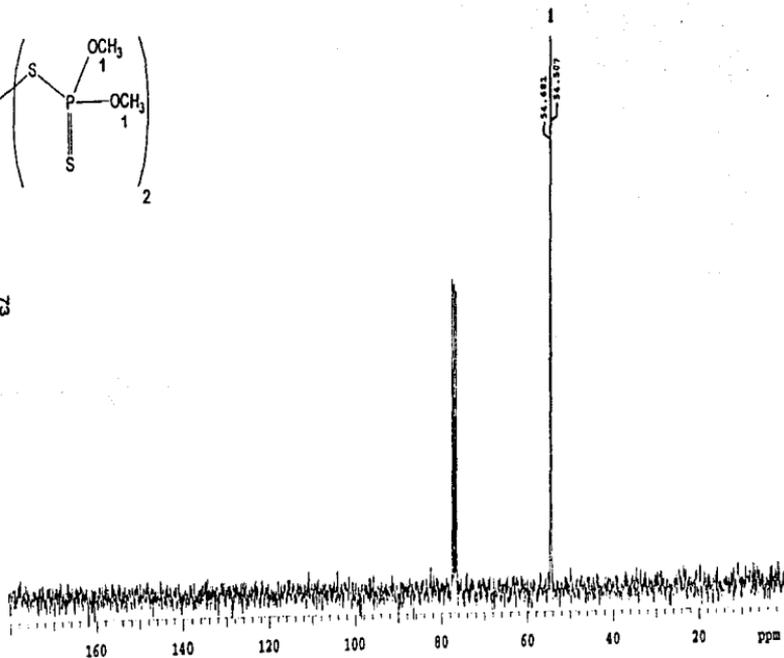


Frecuencia: 299.949 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-¹³C

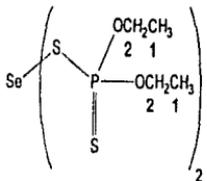


73

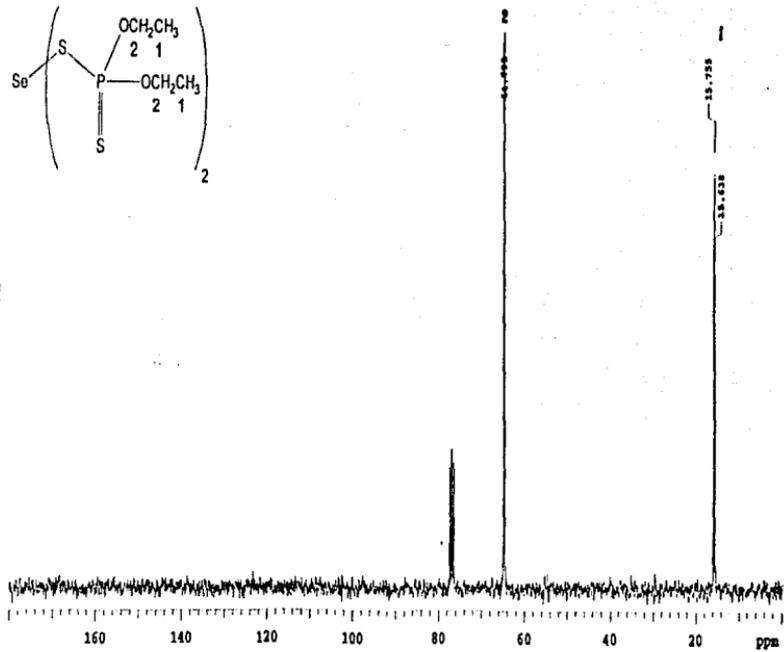


Frecuencia: 75.429 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-¹³C

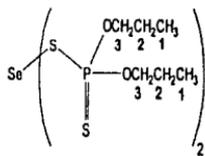


74

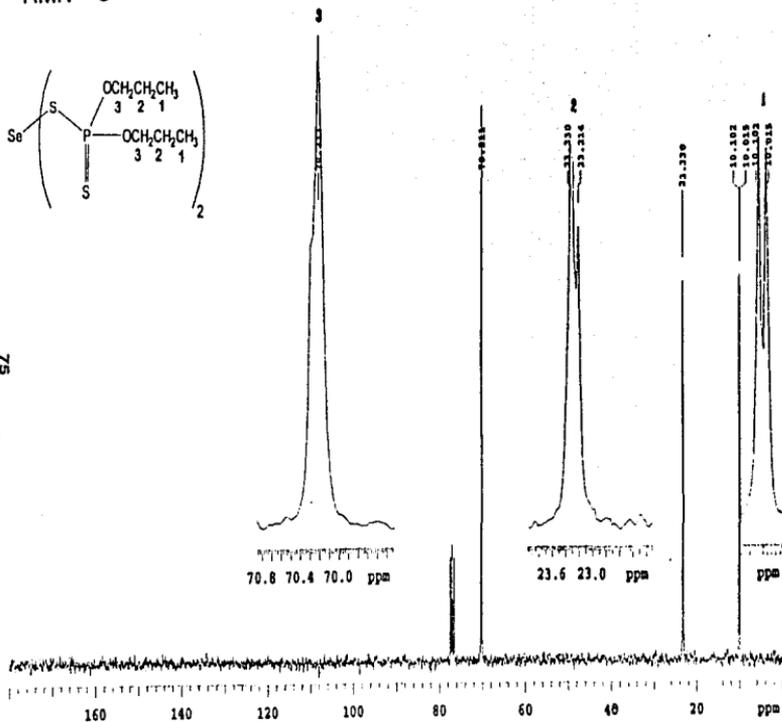


Frecuencia: 75.429 MHz
 Temperatura: 28.0°C

RMN-¹³C

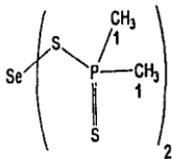


75

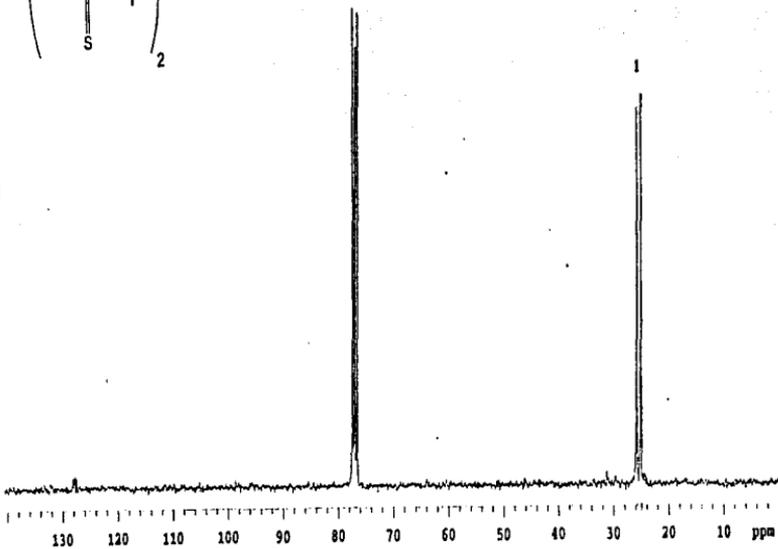


Frecuencia: 75.429 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-¹³C

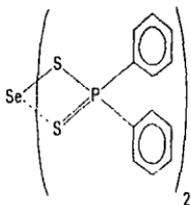


77

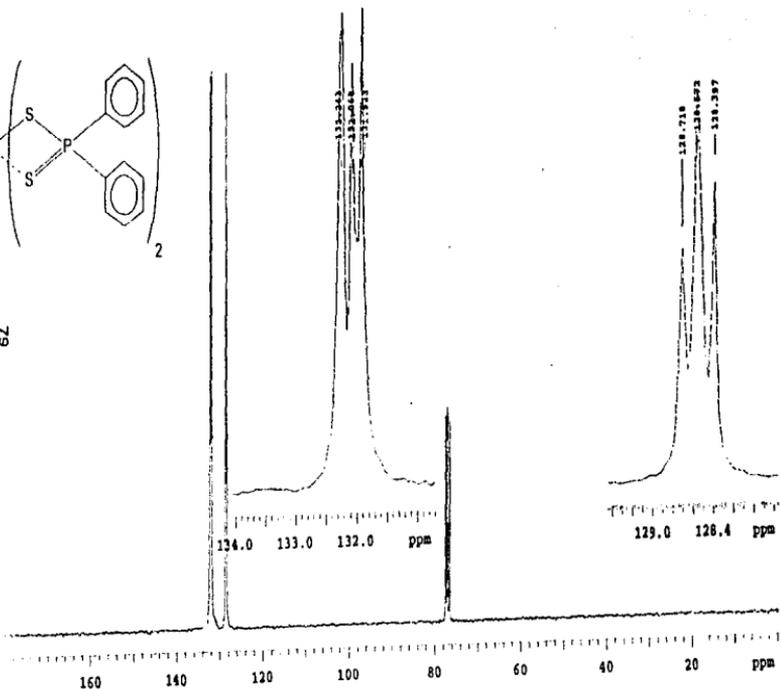


Frecuencia: 75.429MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-¹³C



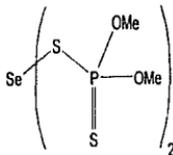
79



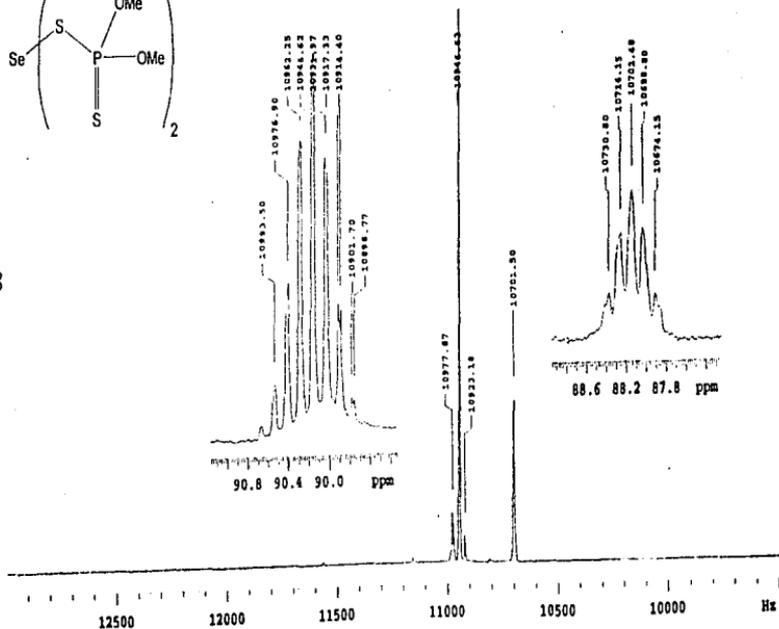
Frecuencia: 75.429 MHz
Temperatura: 28.0°C

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

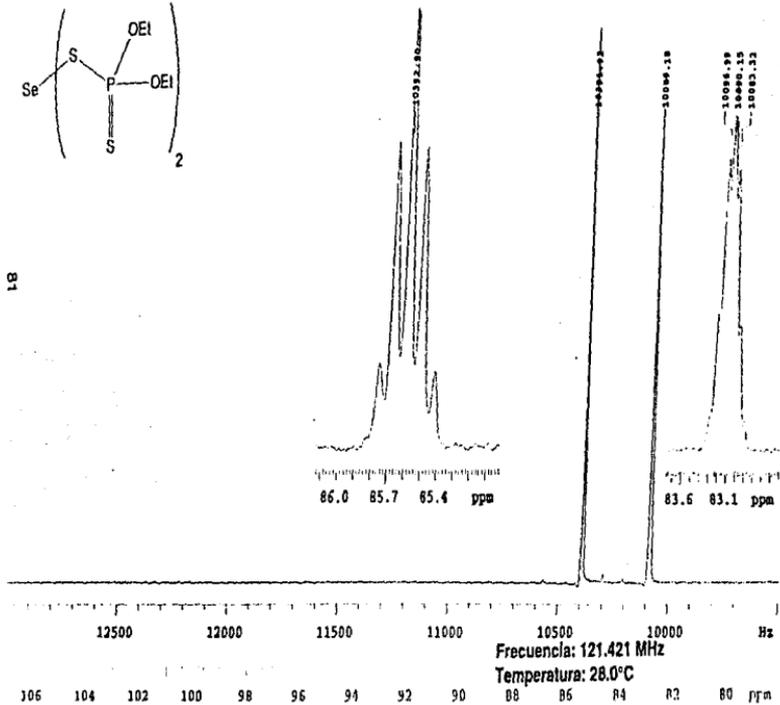
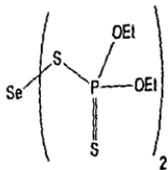
RMN-³¹P



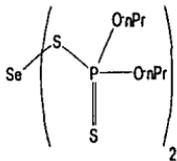
08



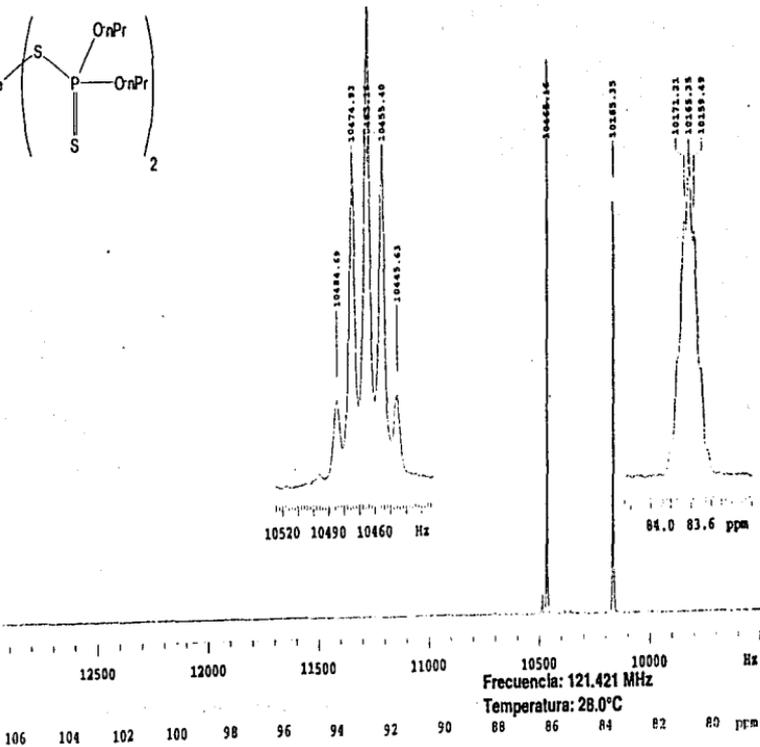
RMN-³¹P



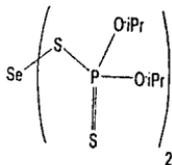
RMN-³¹P



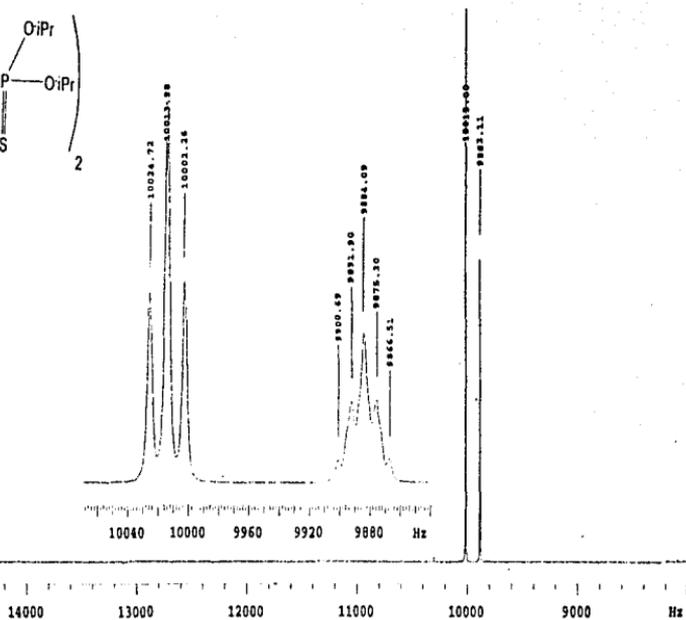
82



RMN-³¹P

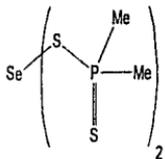


83

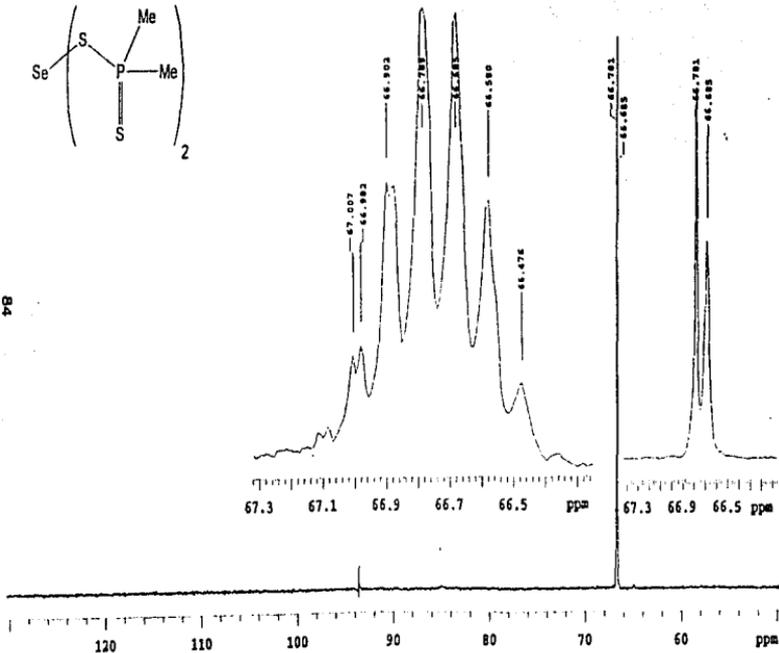


Frecuencia: 121.421 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-³¹P

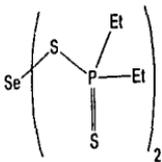


84

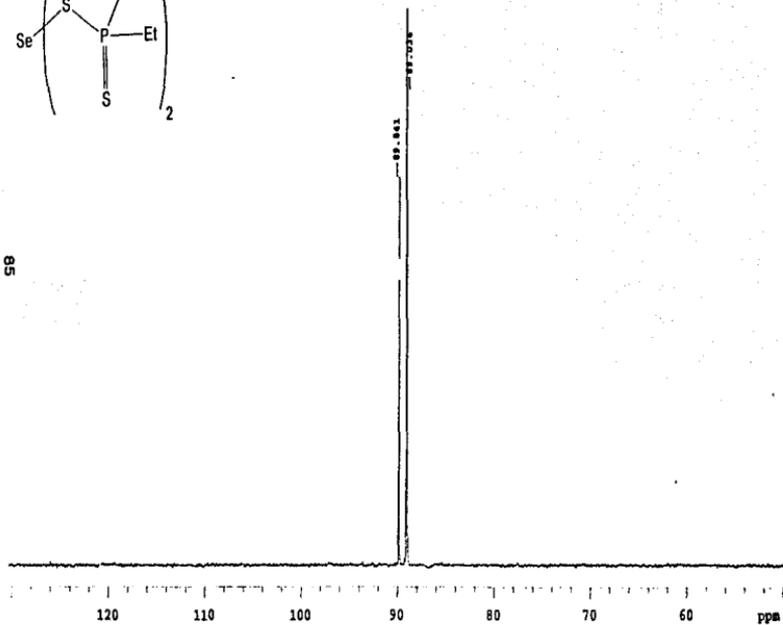


Frecuencia: 121.421 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-³¹P

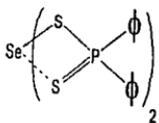


95

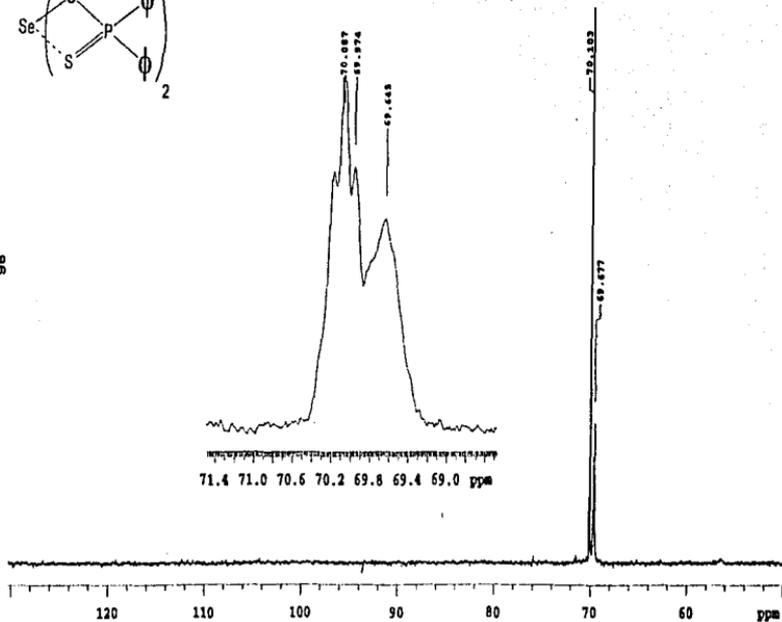


Frecuencia: 121.421 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-³¹P

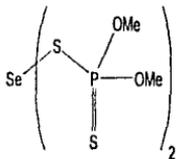


98

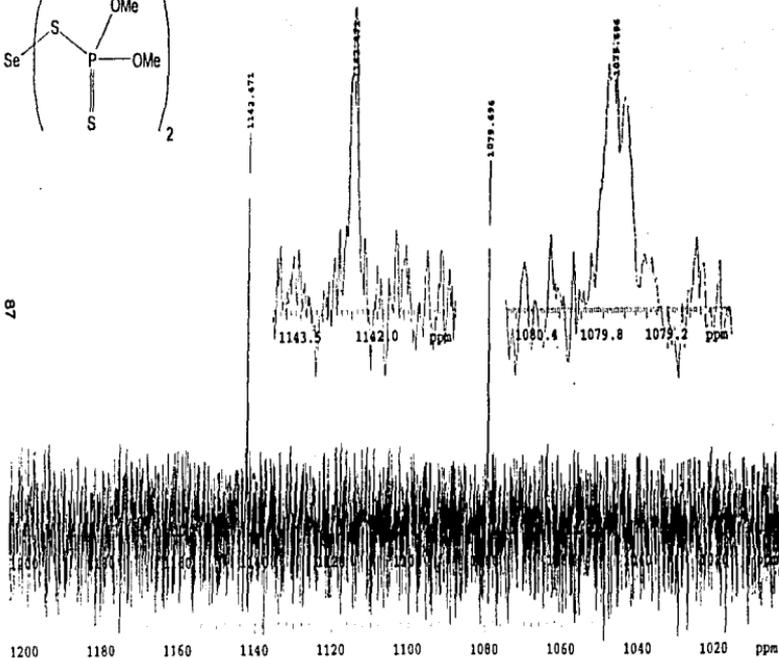


Frecuencia: 121.421 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-⁷⁷Se

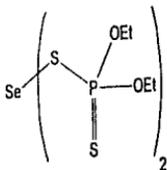


87

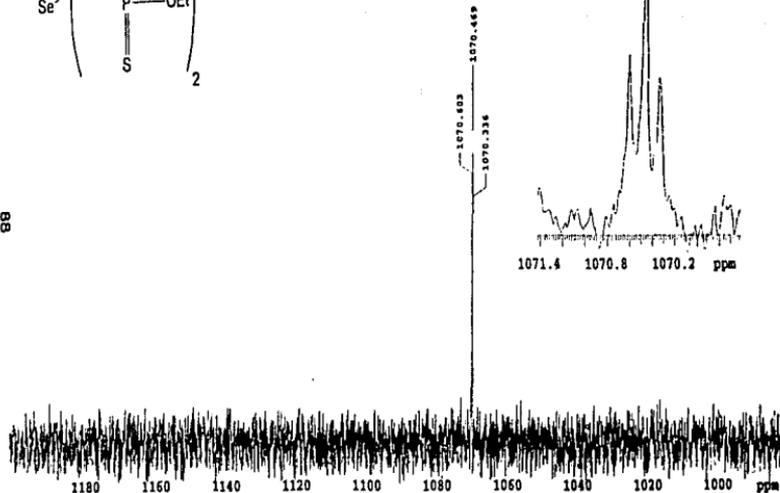


Frecuencia: 57.220 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-⁷⁷Se



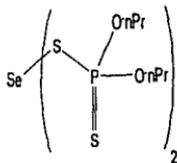
88



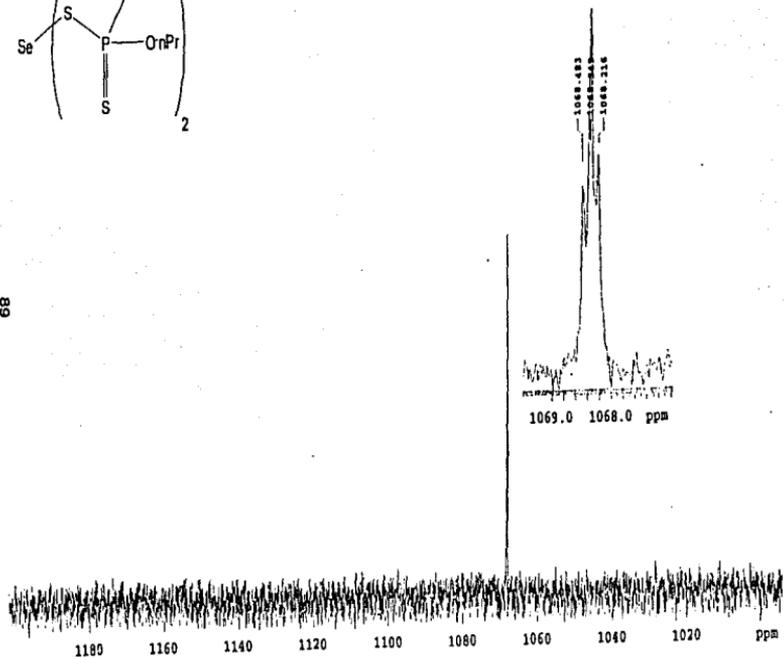
Frecuencia: 121.421 MHz

Temperatura: 28.0°C

RMN-⁷⁷Se

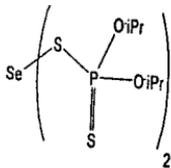


68

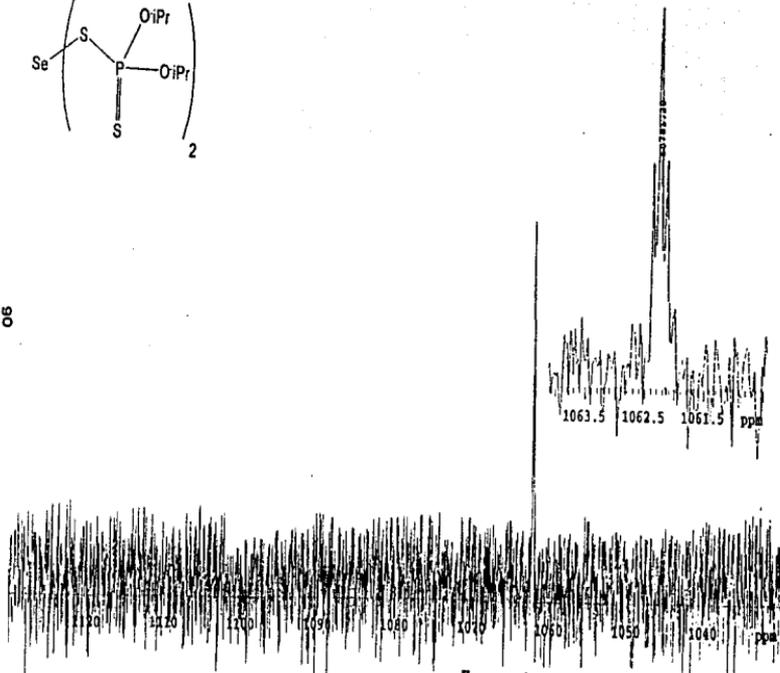


Frecuencia: 121.421 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-⁷⁷Se

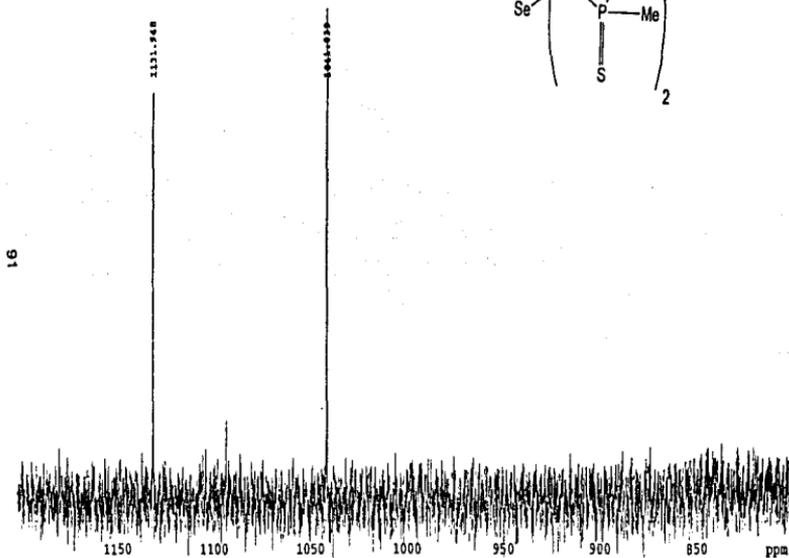


06



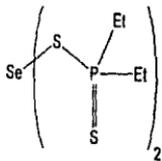
Frecuencia: 121.421 MHz
Temperatura: 28.0°C

RMN-⁷⁷Se

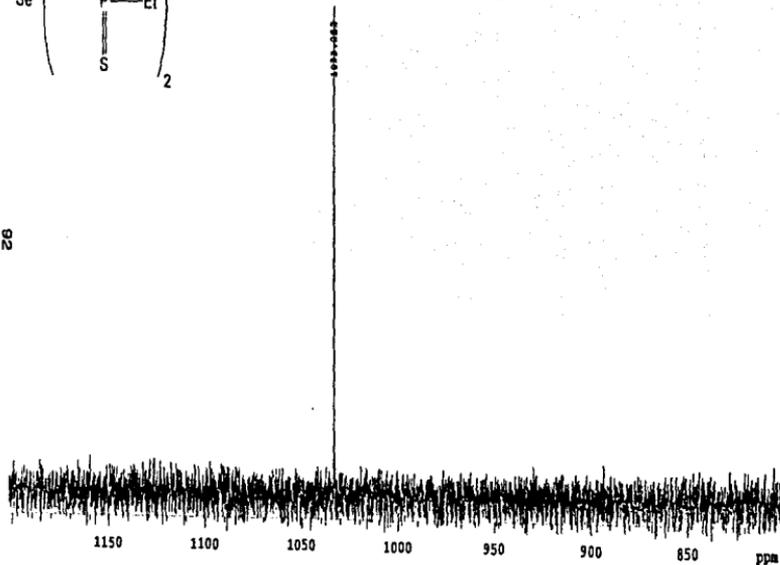


Frecuencia: 121.421 MHz
Temperatura: 45.0°C

RMN-⁷⁷Se

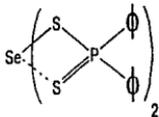


88

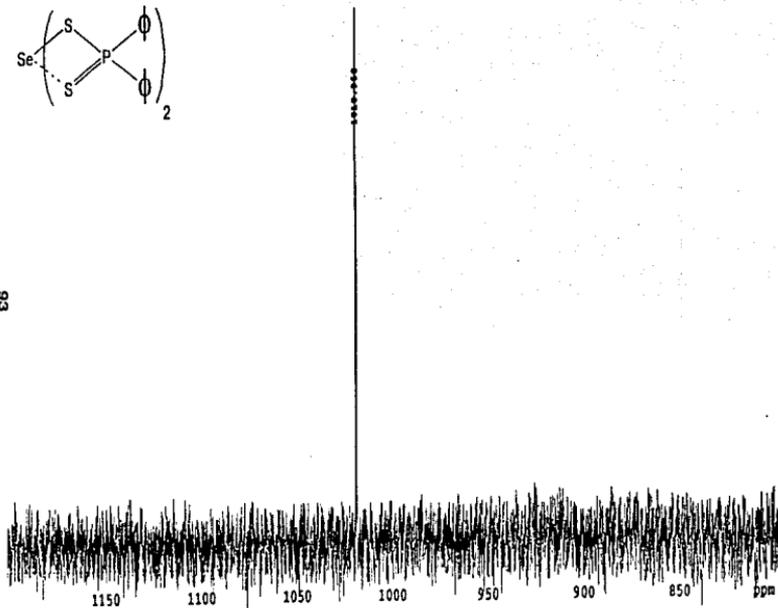


Frecuencia: 121.421 MHz
Temperatura: 45.0°C

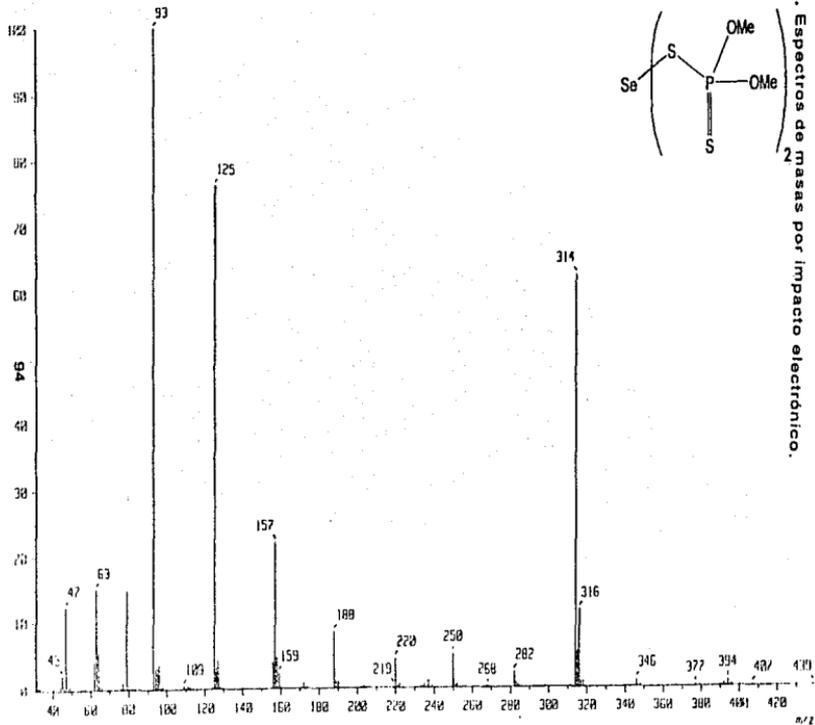
RMN-⁷⁷Se



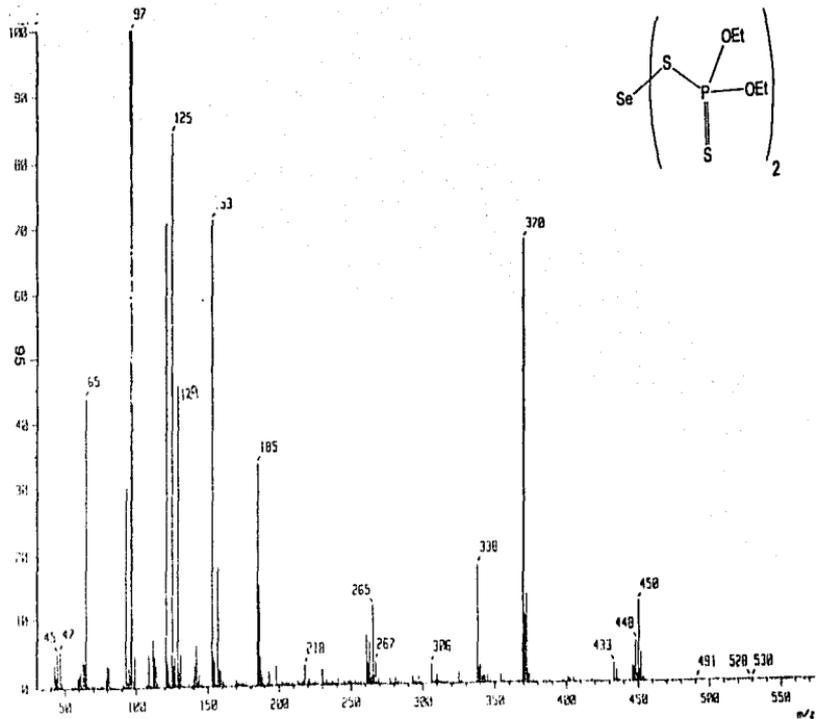
b6

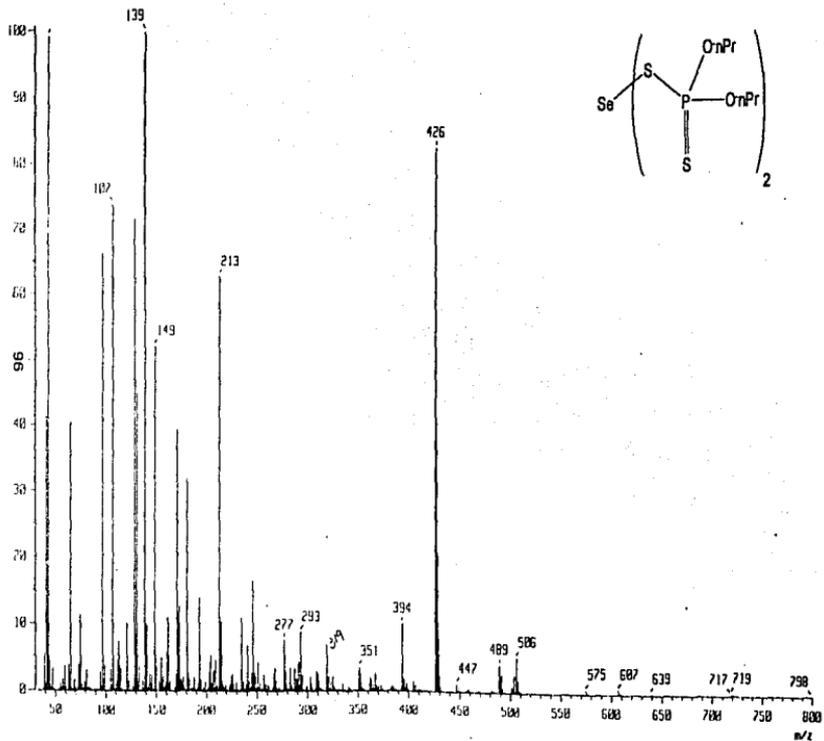


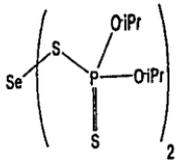
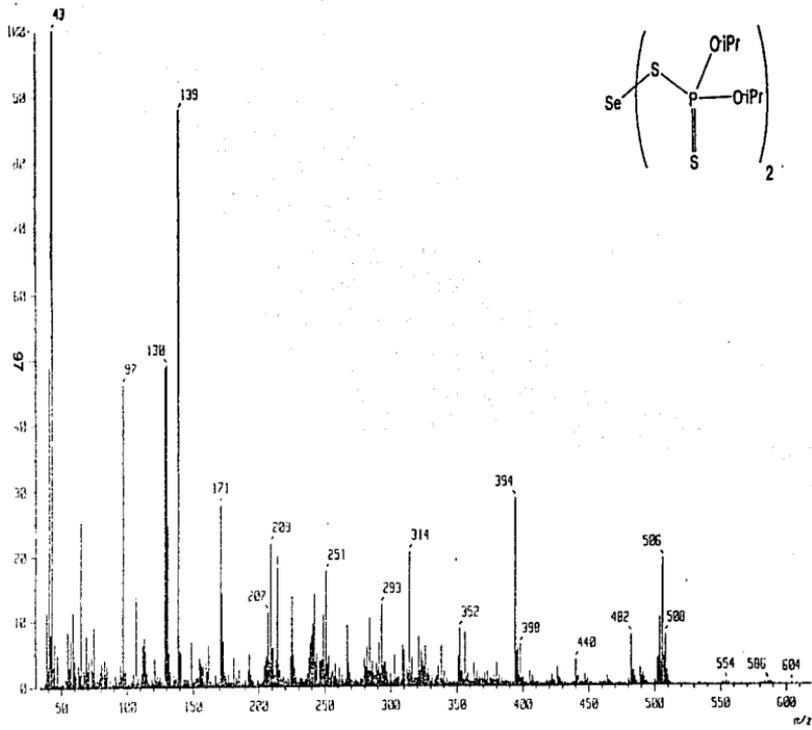
Frecuencia: 121.421 MHz
Temperatura: 28.0°C

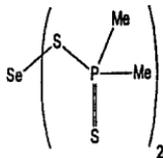
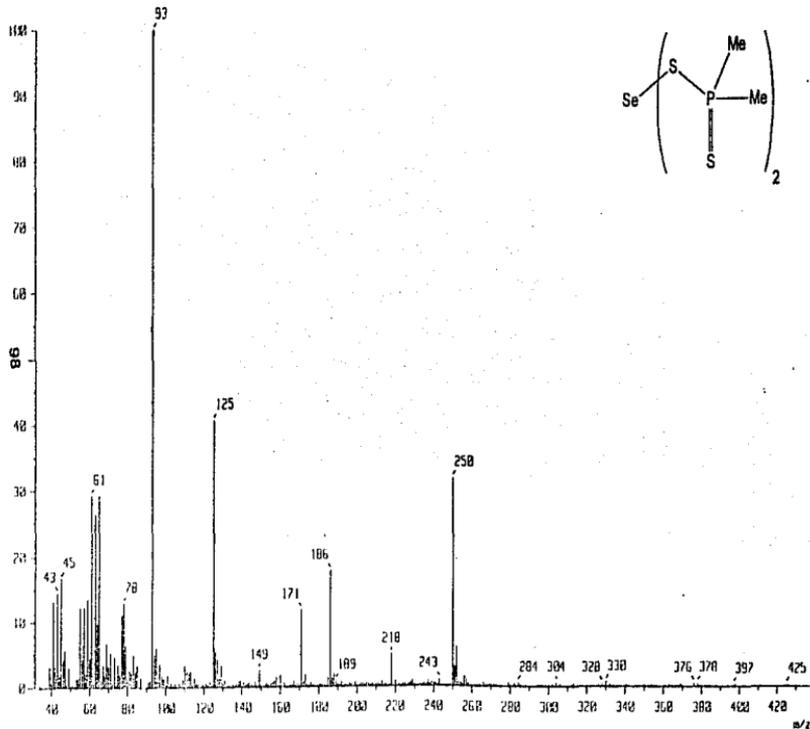


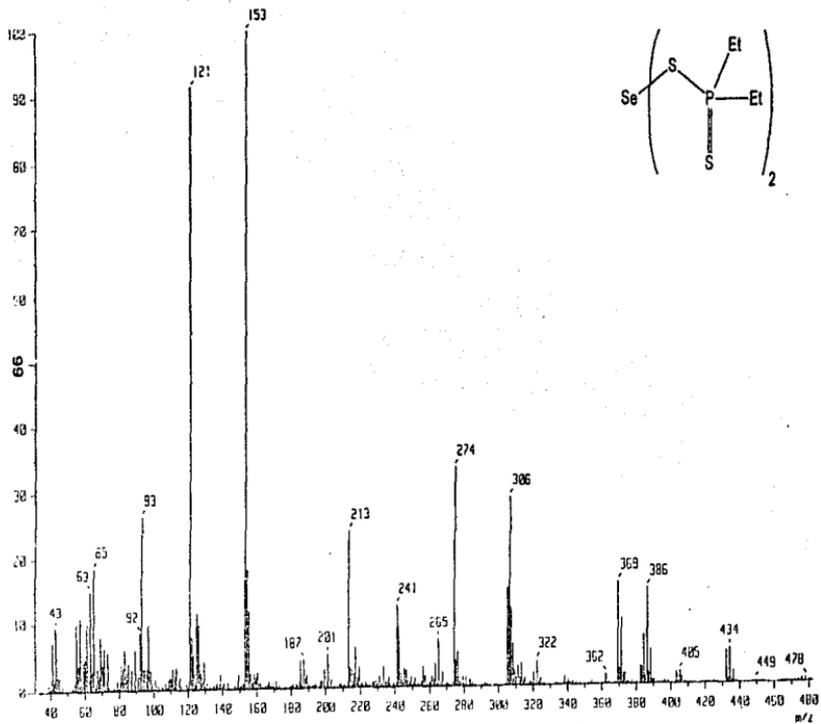
c. Espectros de masas por impacto electrónico.

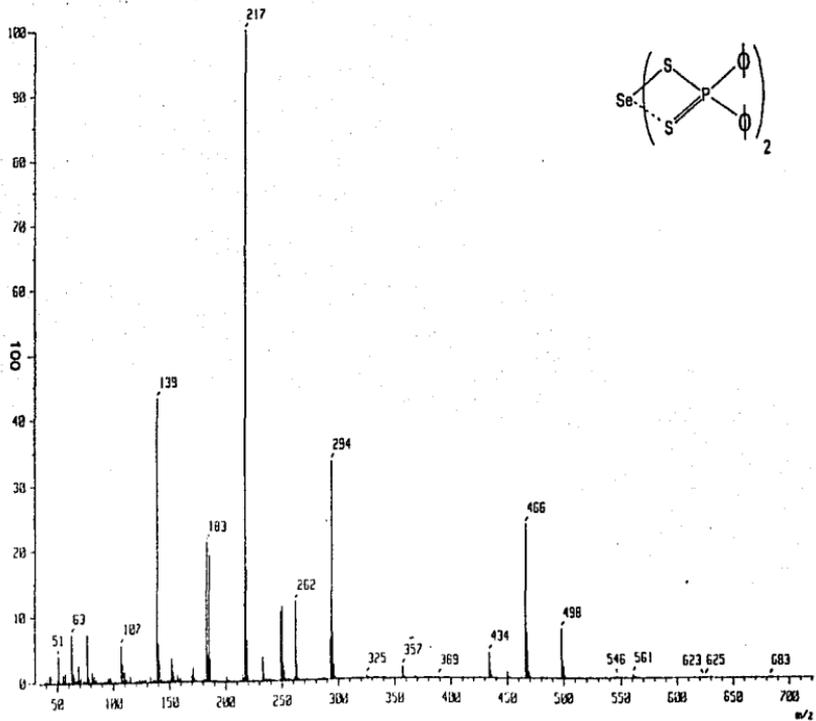












REFERENCIAS.

REFERENCIAS.

1. Huheey, J. E., "Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad", 2ª ed: Harla, México. 1981. 1, 234-235.
2. Huheey, J. E., Keiter, E. A. y Keiter R. L., "Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity", 4ª ed: Harper Collins College publishers, E. U. A., 1993. 946-949.
3. Wilson, E., "Fisiología de la alimentación", 3ª ed; Interamericana, México, 1978, 16-20.
4. Andreievo, C., "La Química de la vida", 2ª ed; Catargo, México, 1984, 578-579.
5. Mehrotra, R. C.; Srivastava, G. y Chauhan, B. P. S. *Coord. Chem. Revs* 55 (1984) 207.
6. Haiduc, I. *Revs Inorg. Chem.* 3 (1981) 353.
7. Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 1045.
8. Refaat, L. S., Maartmaan-Moe, K. y Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* A38 (1984) 303.
9. Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 774.
10. Haiduc, I., Sowerby, D. B. y Lu, S. F. *Polyhedron.* 14 (1995) 3389.
11. Haiduc, I.; Sowerby, *Polyhedron.* 15 (1995) 2469.
12. Haaland, A. *Angew Chem. Int. Ed Engl.* 28 (1989) 992.
13. Foss, O. *Acta Chem Scand.* 16 (1962) 779.
14. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.

REFERENCIAS.

15. Fletcher, J. H.; Hamilton, J. C.; Hechenbleikner, I.; Hoegberg, E. I.; Sertl, B. J. y Cassaday, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 2461.
16. Reinhardt, H.; Bianchi, D. y Mülle, D. *Chem. Ber.* **90** (1957) 1656.
17. Zingaro, R. A. *Inorg. Chem.* **2** (1963) 192.
18. Chittenden, R. A. y Thomas, L. C. *Spectrochem. Acta.* **20** (1964) 1679.
19. Glidewell, C. *Inorg. Chem. Acta.* **24** (1977) 255.
20. Glidewell, C. *Inorg. Chem. Acta.* **25** (1977) 159.
21. Gupta, R. K.; Rai, A. K.; Mehrotra, R. C.; Jain, V. K.; Hoskins, B. F. y Tiekink, E. R. T. *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3280.
22. Singh, B. P., Srivastava, G.; Mehrotra, R. L. *J. Organomet. Chem.* **35** (1975) 171.
23. Lawton, S. L. *Inorg. Chem.* **9** (1970) 2269.
24. Torrens, H. *Rev. Soc. Quím. Mex.* **34** (1990) 35.
25. Brauer, G. "Química Inorgánica Preparativa", Reverté, España, 1958, 261.
26. Willard, H. H.; Merritt, L. L.; Dean, J. A. y Settle, F. A. "Métodos Instrumentales de Análisis", 7ª ed. Iberoamérica, México, 1991, 280-282, 463-464.
27. Straighan, B. P. y Walker S. "Spectroscopy," Chapman & Hall, E. U. A., 1976, 7, 138 y 169.

REFERENCIAS.

28. Silvestru, C.; Silaghi-Dumitrescu, L. y Haiduc, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 1131.
29. Wade, L. G. "Química Orgánica." 2^a ed. Prentice-Hall Hispanoamericana. México, 1993, 510-511, 527-538.
30. White, F. A. y Wood G. M. "Mass Spectrometry, applications in science and engineering". Wiley Interscience, E. U. A., 1986, 16-18.