

00582  
5

**UNAM**  
**POSGRADO**



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO.

Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas

**COMPUESTOS MIXTOS  
HETEROORGANOTELÚRICOS CONTENIENDO  
LIGANTES CON MORDIDA DIFERENTE.**

**T E S I S**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**  
**P R E S E N T A**  
**Q. GRACIELA CANSECO MELCHOR.**

MÉXICO, D. F.

2002

**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.

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 6 del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química de la U. N. A. M., bajo la dirección del Dr. Raymundo Cea Olivares.

**Jurado Asignado.**

Presidente.	Dra. Lena Ruíz Azuara.
Primer Vocal.	Dr. Juan Manuel Fernández González.
Segundo Vocal.	Dr. Herbert Höpfl.
Tercer Vocal.	Dr. Jorge Cervantes Jáuregui.
Secretario.	Dr. Jesús Valdés Martínez
Primer Suplente.	Dr. Noé Zúñiga Villarreal.
Segundo Suplente.	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# **Agradecimientos.**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México.**

**Al Instituto de Química.**

**A la DGEF, por la beca otorgada durante el periodo de la maestría.**

**Al CONACyT, por la beca otorgada durante la maestría y el doctorado.**

**Al comité tutelar.**

**Al jurado revisor de esta tesis.**

***A Mg.***

*A mis padres.*

## Resumen.

En años recientes han aparecido en la literatura artículos referentes a compuestos moleculares de organotelurio (IV); estos compuestos tienen como característica principal la utilización de ligantes azufrados del tipo 1, 1 – ditiolatos, entre los que se encuentran los N, N – dialquilditiocarbamatos, O – organilditioxantatos, ditiofosfatos e imidotetrafenildifosfinatos. Sin embargo, son escasos los artículos que describen ejemplos de compuestos organotelúricos enlazados a dos ligantes diferentes. La mayoría de estos compuestos de organotelurio (IV) muestran una gran diversidad estructural, ya que tienden a formar asociaciones supramoleculares en donde el átomo de telurio (IV) exhibe una clara tendencia a tener números de coordinación grandes, además de la presencia del par libre, el cual en la mayoría de los casos es descrito como estereoquímicamente activo; de esta forma, la geometría del telurio se encuentra fuertemente distorsionada de los poliedros convencionales. Los ligantes 1, 1 – ditiolatos tienden a ser anisobidentados, ya que las mordidas que presentan son pequeñas [ $\sim 2.830(9) - 2.997(1)$  angströms], ocasionando así, la formación de enlaces secundarios o interacciones intra e inter – moleculares entre los átomos de telurio y azufre.

Siguiendo con el estudio de compuestos de Te(IV) en conjunción con los estudios de química de coordinación de los elementos representativos, se ha planteado el problema de qué ocurre estructuralmente si se sintetizan compuestos de telurio (IV) utilizando ligantes diferentes como los N, N – dialquilditiocarbamatos y ligantes con mordida no restringida [ $\sim 3.67(2) - 4.03(3)$  angströms], como los imidotetrafenildifosfinatos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

---

Este proyecto presenta la síntesis y caracterización de 20 compuestos de fórmula  $[R\text{Te}(\text{dte})\{(\text{XP}(\text{fen})_2)_2\text{N}\}]$ , (donde  $R = \text{C}_4\text{H}_8$  y  $\text{C}_8\text{H}_8$ ,  $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ;  $X = \text{O}$ ,  $\text{S}$  y  $\text{Se}$ ), su caracterización espectroscópica, así como su discusión en función de la hipervalencia del átomo de telurio (IV).

## Abstract.

In recent years, several reports in the literature concerning organotellurium (IV) molecular compounds have appeared. The main feature of these compounds is the use of 1, 1 – dithioligands; namely N, N – dialkyldithiocarbamates, O – alkyldithiocarbonates, dithiophosphates and imidotetraphenyldiphosphinates. However, the examples describing two types of 1, 1 – dithioligands are yet scarce. The majority of these organotellurium (IV) compounds show a wide structural diversity, since they tend to form supramolecular associations, where the tellurium (IV) atom exhibits a clear tendency to have large coordination numbers, along with the presence of a lone pair, which in most of the cases is described as stereochemically active. In this way, the geometry of tellurium (IV) is found to be strongly distorted with respect to the conventional polyhedra. The ligands 1, 1 – dithiolates tend to be anisobidentates, since the bites they present are small [ $\sim 2.830(9) - 2.997(1)$  angströms], originating in this way; the formation of secondary links or intra and inter – molecular interactions between the tellurium and sulfur atoms.

Continuing the study of the Te (IV) compounds, in conjunction with the study of the coordination chemistry of the representative elements, the problem of what occurs structurally when Te (IV) compounds are synthesized using different ligands as the N, N – dialkyldithiocarbamates, and ligands with non - restricted bite [ $\sim 3.67(2) - 4.03(3)$  angströms], like the imidotetraphenyldiphosphinates, is stated.



This project presents the synthesis and characterization of 20 compounds with formula  $[\text{RTe}(\text{dte})\{(\text{XP}(\text{Ph})_2)_2\text{N}\}]$ , (where  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_8$ , and  $\text{C}_8\text{H}_8$ ;  $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ;  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{S}$ , and  $\text{Se}$ ). Their spectroscopic characterization, as well as a description of the hypervalence of the Te (IV) atom is given.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Índice general.

<b>Lista de Abreviaturas.</b>	i
<b>Lista de Figuras.</b>	iii
<b>Lista de Tablas.</b>	vii
<b>Lista de compuestos preparados.</b>	x
<b>Introducción.</b>	xi

## CAPÍTULO 1.

### Antecedentes.

1.1. Heterociclos de telurio.	1
1.2. Heterociclos de telurio (IV) con ligantes azufrados.	3
1.3. Ligantes imidotetrafenildicalcogénodifosfínicos.	7

## CAPÍTULO 2.

### Parte experimental.

2.1. Materiales y reactivos.	10
2.2. Métodos analíticos.	10
2.3. Métodos de síntesis.	11
2.3.1. Sales de potasio o sodio de los ligantes ditiocarbamato.	11

2.3.2. Ligante [(Pφ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH].	12
2.3.3. Ligante imidotetrafenildifosfínico. [(OPφ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH].	12
2.3.4. Ligante imidotetrafenilditiodifosfínico. [(SPφ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH].	12
2.3.5. Ligante imidotetrafenildiselenodifosfínico. [(SePφ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH].	13
2.3.6. Sales alcalinas de los ligantes imidotetrafenildicalcogeno- difosfinato.	13
2.3.7. Síntesis de las materias primas de telurio: C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Tel <sub>2</sub> .	13
2.3.8. Síntesis de las materias primas de telurio: C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Tel <sub>2</sub> .	14
2.3.9. Síntesis de los complejos monosustituídos: RTel(dtc).	14
2.3.10 Síntesis de los complejos mixtos de Te (IV).	14

## CAPÍTULO 3.

### Objetivos.

3.1. Objetivo general.	28
3.2. Objetivos particulares.	28

## CAPÍTULO 4.

<b>Discusión de resultados.</b>	<b>30</b>
4.1. Espectroscopía de infrarrojo.	31
4.2. Espectrometría de masas.	36
4.3. Espectroscopía de resonancia nuclear magnética.	36
4.4. Estructura molecular de los compuestos.	57
4.4.1 Descripción de los compuestos.	57
4.4.2 Anillos de cuatro miembros.	67

4.4.3 Anillos de cinco miembros.	67
4.4.4 Anillos de seis miembros.	69
4.4.5 Geometría entorno al átomo de telurio (IV).	76

## **CAPÍTULO 5.**

<b>Conclusiones.</b>	<b>83</b>
----------------------	-----------

<b>REFERENCIAS.</b>	<b>86</b>
---------------------	-----------

<b>PUBLICACIONES GENERADAS.</b>	<b>96</b>
---------------------------------	-----------

# Lista de abreviaturas.

Å	Angström ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ )
c	Señal cuádruple en espectros de resonancia nuclear magnética
Cp	Ciclopentadienilo
d	Intensidad débil en espectros de infrarrojo
d	Señal doble en espectros de resonancia nuclear magnética
Don	Átomo donador
dtc	Ligantes ditiocarbamatos
dtf	Ligantes ditiofosfatos.
EM	Espectrometría de masas
Et	Sustituyente etilo
f	Intensidad fuerte.
FAB	Bombardeo de átomos acelerados
g	Gramos
Hz	Hertz
<sup>i</sup> Bu	Sustituyente isobutilo
<sup>i</sup> Pr	Sustituyente isopropilo
IR	Infrarrojo
keV	kilo electrón - volt
m	Intensidad media en espectros de infrarrojo
m	Señal múltiple en espectros de resonancia nuclear magnética
m/z	Relación masa sobre carga
M <sup>+</sup>	Ion molecular
Mes	Sustituyente mesitilo
MHz	Megahertz
<sup>n</sup> Bu	Sustituyente n - butilo
<sup>n</sup> J <sub>XY</sub>	Constante de acoplamiento entre los átomos XY a n enlaces
ORTEP	Diagrama de elipsoides térmicos
p. f.	Punto de fusión
pi	Piridina
ppm	Partes por millón
R	Índice residual.
RNM - <sup>113</sup> Cd	Resonancia nuclear magnética de <sup>113</sup> Cd
RNM - <sup>119</sup> Sn	Resonancia nuclear magnética de <sup>119</sup> Sn
RNM - <sup>125</sup> Te	Resonancia nuclear magnética de <sup>125</sup> Te
RNM - <sup>13</sup> C	Resonancia nuclear magnética de <sup>13</sup> C

---

RNM - $^{199}\text{Hg}$	Resonancia nuclear magnética de $^{199}\text{Hg}$ .
RNM - $^1\text{H}$	Resonancia nuclear magnética de $^1\text{H}$
RNM - $^{31}\text{P}$	Resonancia nuclear magnética de $^{31}\text{P}$
RNM - $^{59}\text{Co}$	Resonancia nuclear magnética de $^{59}\text{Co}$
RNM - $^{77}\text{Se}$	Resonancia nuclear magnética de $^{77}\text{Se}$
s	Señal simple en espectros de resonancia nuclear magnética
t	Señal triple en espectros de resonancia nuclear magnética
tmtu	tetrametiltiourea
TRPECV	Teoría de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia.
$\Delta$	Diferencia
$\delta$	Desplazamiento químico
$\phi$	Sustituyente fenilo
$\lambda$	Longitud de onda
$\nu$	Vibración, frecuencia.
$\omega$	Intervalo de barrido

# Lista de figuras.

	Página.
<b>1</b> Ejemplos de heterociclos de telurio: (a) telurano, (b) fenoxitelurina y (c) tetrahidrotelurofeno.	2
<b>2</b> Heterociclos de telurio: (a) tetratelurofulvaleno, (b) derivado del 2, 6 - difenilteluropirilio y (c) naftotelurazol.	3
<b>3</b> Ligantes 1, 1 – ditiolato: (a) ditiofosfinato, (b) ditiofosfato, (c) ditiioxantato, (d) ditiocarbamato y (e) ditioarsinato.	5
<b>4</b> Modos de coordinación de los ligantes 1, 1 – ditiolato: (a) isobidentado, (b) anisobidentado y (c) monodentado.	5
<b>5</b> Arreglo de pseudo – bipirámide trigonal distorsionada, asignada a los compuestos organotelúricos con ligantes 1, 1 – ditiolato.	6
<b>6</b> Ligantes inorgánicos imidotetrafenildicalcógenodifosfínicos X = O, S o Se y (b) ligantes β - dicetonas.	7
<b>7</b> Estructura molecular del compuesto $Y[\eta^2-N(SeP\phi_2)_2]_2[\eta^3-N(SeP\phi_2)_2]$ .	8
<b>8</b> Estructuras moluecular de los compuestos (a) $[4-MeOC_6H_4Te\{(SP\phi_2)_2N\}]_2$ , (b) $[O(TeC_4H_8)_2\{(OP\phi_2)_2N\}]_2^{2+}$	9
<b>9</b> Método general de síntesis de los compuestos mixtos de organotelurio (IV).	31
<b>10</b> Estructuras resonantes de los ligantes 1, 1 ditiocarbamato.	32
<b>11</b> Asignación de los protones observados en resonancia nuclear magnética para los derivados de compuestos <b>1-4, 9-12, 17-20</b> , ver tabla 7.	38

<b>12</b>	Asignación de los protones observados en resonancia nuclear magnética para los derivados de compuestos <b>5-8, 13-16</b> , ver tabla 8.	<b>38</b>
<b>13</b>	Espectro de RNM – $^1\text{H}$ para el compuesto $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{-}(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , <b>13</b> .	<b>41</b>
<b>14</b>	Asignación de los carbonos observados en resonancia nuclear magnética para los compuestos <b>1-4, 9-12, 17-20</b> , tabla 9.	<b>42</b>
<b>15</b>	Asignación de los carbonos observados en resonancia nuclear magnética para los compuestos <b>5-8, 13-16</b> , tabla 10.	<b>42</b>
<b>16</b>	Espectro de RNM – $^{13}\text{C}$ para el compuesto $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\text{-}(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]$ , <b>14</b> .	<b>46</b>
<b>17</b>	Espectro de RNM – $^{31}\text{P}$ para el compuesto $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\text{-}(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}]$ , <b>3</b> .	<b>48</b>
<b>18</b>	Espectro de RNM – $^{31}\text{P}$ para el compuesto $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\text{-}(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]$ , <b>16</b> .	<b>49</b>
<b>19</b>	Espectro de RNM – $^{31}\text{P}$ para el compuesto $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{-}(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}]$ , <b>17</b> .	<b>50</b>
<b>20</b>	Espectro de RNM – $^{125}\text{Te}$ para el compuesto $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\text{-}(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}]$ , <b>6</b> .	<b>52</b>
<b>21</b>	Espectro de RNM – $^{125}\text{Te}$ para el compuesto $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{-}(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]$ , <b>9</b> .	<b>53</b>
<b>22</b>	Diagrama de desplazamiento para los compuestos mixtos en la RMN – $^{125}\text{Te}$ . (donde $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$ , $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$ , $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}$ , $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ).	<b>54</b>
<b>23</b>	Espectro de RNM – $^{125}\text{Te}$ para el compuesto $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\text{-}(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}]$ , <b>18</b> .	<b>55</b>
<b>24</b>	Estructura en el estado sólido del compuesto $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{-}(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]$ , <b>9</b> , elipsoides al 30%.	<b>58</b>



- 25 Estructura en el estado sólido del compuesto  $[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SP\phi_2)_2N\}]$ , **10**, elipsoides al 30%. 60
- 26 Estructura de pseudo - bpirámide trigonal. 60
- 27 Estructura en el estado sólido del compuesto  $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SP\phi_2)_2N\}]$ , **12**, elipsoides al 30%. 61
- 28 Estructura en el estado sólido del compuesto  $[C_8H_8Te(S_2CNET_2)\{(SP\phi_2)_2N\}]$  (**13**), elipsoides al 30%. 62
- 29 Estructura en estado sólido del compuesto  $[C_8H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SP\phi_2)_2N\}]$  (**14**), elipsoides al 30%. 64
- 30 Estructura en el estado sólido del compuesto  $[C_8H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SP\phi_2)_2N\}]$  (**16**), elipsoides al 30%. 65
- 31 Desorden presentado en los fragmentos  $[RTe]^{2+}$ : (a)  $[C_4H_8Te(S_2CNET_2)\{(SP\phi_2)_2N\}]$  (**9**) y (b)  $[C_8H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SP\phi_2)_2N\}]$  (**14**). 68
- 32 Conformación de sobre, en el anillo de cinco. 69
- 33 Representación de la asimetría de los anillos quelato: (a) simétrico y (b) asimétrico. 70
- 34 Conformaciones posibles para anillos de seis miembros: (a) silla, (b) bote y (c) bote torcido. 73
- 35 Conformación bote torcido para el anillo quelato de seis miembros del compuesto  $[C_8H_8Te(S_2CNET_2)\{(SP\phi_2)_2N\}] \cdot H_2O$  (**13**). 74
- 36 Conformación de dos planos formados por los átomos S1TeS2P2 y P2N1P1S1, observada en los compuestos **12**, **14** y **16**. 74
- 37 Interacciones intermoleculares en las estructuras diméricas de (a)  $C_8H_8Te(S_2COEt)_2$ , <sup>[25a]</sup> (b)  $Me_2TeI[S_2CN(CH_2)_3CH_2]$  y (c)  $Me_2TeCl[S_2CN(CH_2)_4CH_2]$ . <sup>[24a]</sup> 75
- 38 Estructura cristalina del compuesto  $[C_4H_8Te(S_2CNET_2)\{(SP\phi_2)_2N\}]$  (**9**). 76

- 
- 39** Posibles arreglos geométricos para un número de coordinación de siete: **(a)** octaedro coronado,  $C_{3V}$ , **(b)** prisma trigonal coronado,  $C_{2V}$  y **(c)** bipirámide pentagonal,  $D_{5h}$ . 77
- 40** Esfera de coordinación entorno al átomo de Te (IV), tomando en cuenta las interacciones secundarias. **(a)** benzotelurofeno y **(b)** telurofeno. (elipsoides al 30% de probabilidad) 80
- 41** **(a)** Arreglo geométrico 1:2:2:2 ( $C_2$ ) y **(b)** Poliedro para las estructuras cristalinas de este trabajo. 82

# Lista de tablas.

	Página
1 Ligantes 1, 1 – ditiocarbamato sintetizados.	11
2 Complejos monosustituídos sintetizados.	14
3 Vibraciones representativas observadas en los espectros de infrarrojo para los compuestos $[R\text{Te}(\text{dte})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde $R = \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8, \text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ).	33
4 Vibraciones representativas observadas en los espectros de infrarrojo para los compuestos $[R\text{Te}(\text{dte})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde $R = \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8, \text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ).	34
5 Vibraciones representativas observadas en los espectros de infrarrojo para los compuestos $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , ( $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ).	35
6 Fragmentos más importantes encontrados en los espectros de $\text{FAB}^+$ , [relación $m/z$ (% de abundancia)].	37
7 Datos de RNM – $^1\text{H}$ de los compuestos $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ) y $X = \text{O}, \text{S}$ y $\text{Se}$ .	39
8 Datos de RNM – $^1\text{H}$ de los compuestos $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ) y $X = \text{O}, \text{S}$ y $\text{Se}$ .	40
9 Datos de RNM – $^{13}\text{C}$ de los compuestos $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ) y $X = \text{O}, \text{S}$ y $\text{Se}$ .	43

10	Datos de RNM – $^{13}\text{C}$ de los compuestos $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$ , $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$ , $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}$ , $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ) y $\text{X} = \text{O}$ , $\text{S}$ y $\text{Se}$ .	45
11	Datos de RNM – $^{31}\text{P}$ , $^{77}\text{Se}$ y $^{125}\text{Te}$ de las materias de partida $[\delta: \text{ppm}$ , $^n\text{J}_{\text{XY}}: \text{Hz}]$ .	47
12	Datos de RNM – $^{31}\text{P}$ , $^{77}\text{Se}$ y $^{125}\text{Te}$ $[\text{RTe}(\text{dte})\{(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_8$ , $\text{C}_8\text{H}_8$ , $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$ , $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$ , $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}$ , $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ) y $\text{X} = \text{O}$ , $\text{S}$ y $\text{Se}$ . $[\delta: \text{ppm}$ , $^n\text{J}_{\text{XY}}: \text{Hz}]$ .	47
13	Datos del desplazamiento observado para la señal de fósforo, en compuestos de organotelurio (IV) y organoestaño (IV).	50
14	Influencia de los sustituyentes R, de los ligantes ditiocarbamatos, en el desplazamiento químico observado por resonancia multinuclear magnética.	55
15	Datos de resonancia nuclear magnética de $^{125}\text{Te}$ , de complejos con ligantes ditiocarbamatos.	56
16	Datos de los promedios desplazamiento en la resonancia nuclear magnética de $^{125}\text{Te}$ , de complejos con ligantes ditiocarbamato.	56
17	Datos cristalográficos, colección y refinamiento de las estructuras obtenidas.	59
18	Datos selectos y promedios con desviación estándar de las distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de las estructuras 9-16.	61
19	Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace telurio – azufre de compuestos organotelúricos con ligantes azufrados.	63
20	Datos selectos de distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace de las estructuras obtenidas que conforman los anillos de cuatro miembros con los ligantes ditiocarbamato.	66
21	Ángulos de torsión ( $^\circ$ ) de los anillos de cuatro miembros formados entre el átomo de telurio y los ligantes ditiocarbamatos.	67
22	Datos selectos de distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace de las estructuras obtenidas que conforman los anillos de cinco miembros con los ligantes $\text{C}_4\text{H}_8^{2-}$ y $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ .	67

23	Ángulos de torsión ( $^{\circ}$ ) de los anillos de cinco miembros formados entre el átomo de telurio y los ligantes orgánicos $C_4H_8^{2-}$ y $C_8H_8^{2-}$ .	69
24	Datos selectos de distancias (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ) de los anillos de seis miembros entre el átomo de telurio y el ligante inorgánico $[(SP\phi_2)_2N]^-$ .	70
25	Datos selectos de las distancias de enlace (Å) en anillos inorgánicos con elementos representativos y el ligante $[(\phi_2PS)_2N]^-$ .	71
26	Datos de distancias (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ) de los anillos de seis miembros que contienen el átomo de telurio (IV) y el ligante inorgánico $[(\phi_2PS)_2N]^-$ .	72
27	Ángulos de torsión ( $^{\circ}$ ) de los anillos de quelato de seis miembros.	73
28	Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ) de complejos de $M = Te$ (IV) y $Sn$ (IV).	79
29	Ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) de la esfera de coordinación del átomo de $Te$ (IV).	80
30	Ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) de la esfera de coordinación del átomo de $Te$ (IV).	81

## Lista de compuestos preparados.

1	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
2	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
3	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
4	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
5	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
6	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
7	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
8	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
9	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
10	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
11	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
12	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
13	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$
14	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
15	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
16	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
17	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
18	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
19	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\{(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}\}]$
20	$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}\}]$

## Introducción.

La ciencia es la aventura de la razón y de la imaginación, y aunque los múltiples libros científicos o diccionarios no la definen así. Así la vive quien la practica. Las personas que hacen ciencia siempre se han hecho preguntas a lo largo de la historia, algunas de fácil respuesta; otras, para ser contestadas, necesitan mucho tiempo e investigación de por medio. Muchas de estas respuestas no han recibido al día de hoy la contestación definitiva en un sentido absoluto, en la realidad sólo existen respuestas parciales, esto conlleva a pensar que la comprensión racional del mundo material que nos rodea es uno de los problemas más trascendentales del ser humano, he aquí en donde los científicos tratamos de dar “esas repuestas” racionales derivadas de preguntas tan sencillas como un ¿por qué?.

El objetivo de un estudiante de doctorado es resolver un problema, mediante preguntas sencillas, de esta manera se puede lograr una contribución a lo que conocemos como ciencia básica en donde la pregunta principal es buscar el “porqué de las cosas”. En la presente tesis doctoral se ha estudiado la presencia de un par de electrones libre y su influencia en la estereoquímica para compuestos de organotelurio (IV), utilizando ligantes potencialmente bidentados como los 1, 1 – ditiocarbamato y los imidotetrafenildicalcogénodifosfinato, que contienen diferentes átomos donadores del grupo 16, y diferente mordida, ocasionando la presencia de interacciones secundarias, las cuales pueden o no formar parte de la esfera de coordinación, influyendo directamente en la geometría de un compuesto y en el número de coordinación.

Un estudio de simetría se basa en la tesis de que todos los cuerpos tienen una simetría perfecta, esto no ocurre en la realidad ya que sólo ciertas moléculas son cercanas a poliedros definidos y existen otro tipo de moléculas que no son simétricas, en la mayoría de los casos presentan distorsiones, pero ¿qué tan distorsionada se encuentra una estructura del poliedro esperado para determinada geometría?

En la presente tesis se han estudiado complejos con un par de electrones libre y con un pseudo número de coordinación de siete de fórmula  $AX_6E$  en donde A = átomo de telurio (IV), X = los diversos ligantes y E = es el par libre, y la influencia de estos ligantes y de sus átomos donadores sobre la estereoquímica del par libre el cual puede ser activo o inactivo.



# Capítulo 1.

## ANTECEDENTES.

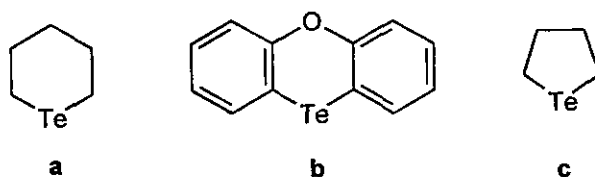
### 1.1. Heterociclos de telurio.

La química de los compuestos heterocíclicos tanto orgánicos como inorgánicos constituyen actualmente uno de los más amplios campos de la química.<sup>[1]</sup> El objetivo de esta disciplina es entender el papel que desempeña el heteroátomo, contenido en los ciclos mediante la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

El número de publicaciones de heterociclos de telurio ha ido en aumento; se sabe que el primer heterociclo de telurio sintetizado fue el telurano (figura 1a); por Morgan en 1920.<sup>[2]</sup> Análogos insaturados y saturados de este heterociclo, fueron preparados como el fenoxotelurina por Drew en 1926 (figura 1b),<sup>[3]</sup> o el tetrahidrotelurofeno (figura 1c) sintetizado por Morgan y Burstall en 1931;<sup>[4]</sup> sin embargo, este tipo de química no fue particularmente estudiada hasta hace treinta años, en donde gracias a las propiedades que presenta el átomo de telurio, resulta interesante la síntesis de derivados y análogos organometálicos de telurio.

El átomo de telurio es significativamente más grande, que los otros calcógenos, ya que tiene un radio covalente de 1.36 Å<sup>[5a]</sup> y un radio de van der Waals de 2.06 Å.<sup>[5b]</sup> El carácter metálico de este átomo influye en la geometría de los compuestos organometálicos que forma. Existen compuestos de organotelurio

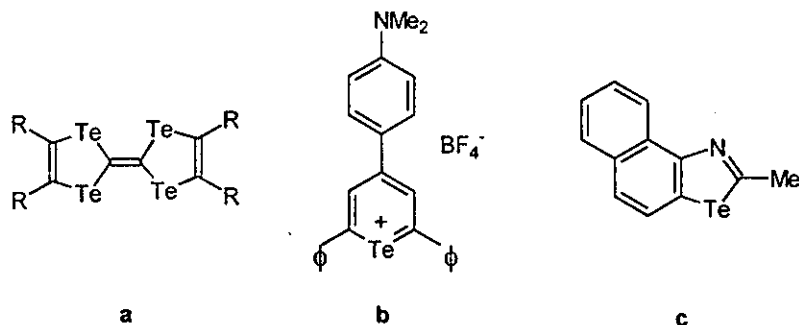
(II) en donde los ligantes son altamente electronegativos, y el átomo de telurio se estabiliza, mediante la formación de enlaces intra o intermoleculares con átomos electronegativos adicionales. La interpretación y la esteoquímica del átomo de telurio en estos compuestos tiene como base la formación de dos enlaces: dos centros – dos electrones ( $2c-2e$ ), considerando a la interacción secundaria  $Te\cdots S$ , como un enlace principalmente iónico; esta interpretación no da una explicación clara de los ángulos y ni de las distancias de enlace. Existe una manera diferente de describir a este tipo de enlaces mediante la formación de enlaces del tipo: tres centros - cuatro electrones ( $3c-4e$ ).<sup>[6]</sup> De acuerdo a esta teoría de enlace, en un grupo  $TeS_4$  existen dos enlaces lineales ( $3c-4e$ ), cada uno formado entre el traslape de orbitales p del átomo de telurio y orbitales  $\sigma$  de los átomos de azufre. El enlace tres centros – cuatro electrones da una explicación satisfactoria para moléculas con siete pares de electrones, para ello se postula tres uniones ( $3c-4e$ ) y que el par restante se aloja en el orbita en un orbital s. Este tipo de enlaces tricéntricos son utilizados principalmente para explicar los enlaces deficientes en electrones encontrados en los puentes de los hidruros de boro,<sup>[7]</sup> en los cuales existen más pares de átomos adyacentes, que están suficientemente cerca como para considerarlos químicamente unidos, que los electrones requeridos para proveer de un par de electrones a cada uno de los pares de átomos. En este tipo de compuestos el enlace es del tipo tres centros – dos electrones ( $3c-2e$ ).



**Figura 1.** Ejemplos de heterociclos de telurio: (a) telurano, (b) fenoxotelurina y (c) tetrahidrotelurofeno.

Dentro de las aplicaciones más importantes se tiene que heterociclos de telurio son utilizados en conducción como los tetratelurofulvalenos<sup>[8]</sup> (figura 2a); en procesos de fotoconducción se utilizan derivados del 2, 6 – difenilteluropirilio (figura 2b),<sup>[9]</sup> agentes en las terapias fotodinámicas (como el naftotelurazol, figura

2c), <sup>[10]</sup> en impresión térmica, <sup>[11]</sup> en electrofotografía, <sup>[12]</sup> o como catalizadores en la generación de agua oxigenada por vía fotoquímica. <sup>[13]</sup>



**Figura 2.** Heterociclos de telurio: (a) tetratellurofulvaleno, (b) derivado del 2, 6 - difenilteluropirilio y (c) naftotelurazol.

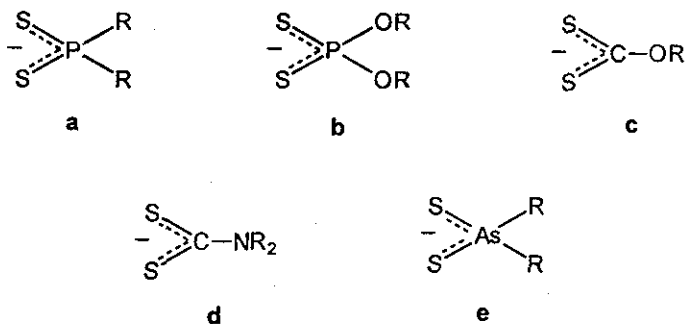
## 1.2. Heterociclos de telurio (IV) con ligantes azufrados.

El telurio presenta varios estados de oxidación; los más comunes son: -2, +2, +4 y +6, formando compuestos en donde el número de coordinación va desde 2 hasta 8, esto le confiere al átomo de telurio una gran variedad de estructuras. Un factor que hay que considerar en los compuestos de telurio es la presencia de los pares electrónicos libres, [dos pares libres para telurio (II) y un par libre para telurio (IV)] ya que estos pueden ser esteroquímicamente activos o inactivos. Se sabe que en complejos con números de coordinación bajos, los pares electrónicos libres se pueden considerar que son estereoquímicamente activos, mientras que en complejos con números de coordinación grandes los pares electrónicos libres pueden ser o no activos e influir en la geometría. Tal es el caso de los complejos del tipo  $\text{Te}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$  para los cuales en estado sólido no existe evidencia del par de electrones libre, siendo por tanto inactivo. <sup>[14]</sup> Lo mismo se observa para los compuestos  $\text{TeX}_6^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), <sup>[15]</sup> y  $\text{TeX}_4(\text{tmtu})_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). <sup>[16]</sup> La teoría de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (TRPECV) propuesta en

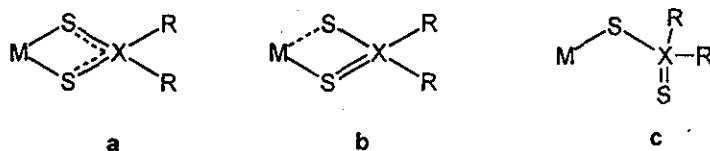
1957 principalmente por Ronald J. Gillespie,<sup>[17]</sup> es utilizada para predecir la geometría en función de todos los enlaces y pares de electrones libres alrededor del átomo central, en este caso telurio.

En las últimas tres décadas, se han sintetizado compuestos de organotelurio (IV) utilizando ligantes monodentados o bidentados, en donde los átomos donadores son átomos de azufre o halógenos; las estructuras de muchos de estos se han caracterizado mediante estudios de difracción de rayos X.<sup>[18]</sup> Cada estudio indica la fuerza relativa del ligante donador, de acuerdo a las distancias de enlace presentes entre el átomo de telurio y el átomo donador; también se observa que el átomo de telurio exhibe una gran variedad de geometrías, presentando una fuerte tendencia para formar asociaciones supramoleculares.<sup>[19]</sup> En estos compuestos los ligantes débilmente donadores propician la formación de enlaces secundarios, estos son más grandes que un enlace covalente entre los mismos átomos pero más cortos que la suma de los radios de van der Waals,<sup>[5b]</sup> este tipo de enlace se da entre el átomo de telurio de una molécula y el átomo donador por lo general un halógeno o calcógeno de una molécula vecina, otorgando estabilidad al aumentar la esfera de coordinación del telurio.<sup>[20]</sup>

Las estructuras de organotelurio (IV) en un ambiente percalcogenado, en su mayoría, contienen ligantes azufrados como los 1, 1 – ditiolatos, que son compuestos que contienen fragmentos del tipo  $[R_2XS_2]$  (donde X = C, P, As. y R = aminas, grupos alquilo o fenilo y grupos O–alquilo, O–fenilo); (figura 3). La característica principal de estos ligantes 1, 1 – ditiolatos, es la deslocalización de la carga negativa en los enlaces S–X–S, ésta puede estar localizada o deslocalizada en alguno de los dos azufres, (dependiendo de cual sea el contranión). La distancia S...S, o mordida en estos ligantes es alrededor de 2.830(9) – 2.997(1) Å,<sup>[21]</sup> enlazándose hacia el átomo central y dando lugar a un modo de coordinación definido (figura 4).



**Figura 3.** Ligantes 1, 1 – ditiolato: (a) ditiolfosfinato, (b) ditiolfosfato, (c) ditióxantato, (d) ditiocarbamato y (e) ditiioarsinato.

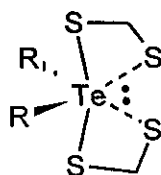


**Figura 4.** Modos de coordinación de los ligantes 1, 1 – ditiolato: (a) isobidentado, (b) anisobidentado y (c) monodentado.

Hasta ahora existen en la literatura principalmente complejos de organotelurio (IV) coordinados a 1, 1 – ditioligantes con los N, N – dialquilditiocarbamato, <sup>[18,22-26]</sup> ditióxantato, <sup>[25c,27]</sup> y ditiolfosfato, <sup>[25,28]</sup> pero son escasos los artículos que describen ejemplos de compuestos mixtos de la forma  $R_2TeL_1L_2$  (en donde  $L_1 \neq L_2$  = ligantes ditiocarbamato o ditiolfosfinato). <sup>[22b,24a,25d]</sup> Muchos de estos compuestos tienen tendencias a presentar eliminación reductiva, dando como productos de descomposición disulfuros <sup>[29]</sup> y el compuesto de dialquiltelurio (II), este a su vez descompone, propiciando la formación de  $Te^0$ . En la mayoría de los casos el enlace  $Te-S$  es descrito como anisobidentado (un azufre se encuentra con una interacción fuerte hacia el átomo de telurio y el otro azufre presenta una interacción débil). Esta característica la presentan también otros elementos representativos como Se, Sn, Pb, As, Sb, Ge y Bi al formar compuestos con el mismo tipo de ligantes. <sup>[30]</sup>

La formación de enlaces secundarios se debe a la mordida pequeña o restringida de los ligantes y a efectos de repulsión entre los ligantes, así se evita la interacción cercana de los átomos de azufre con el par electrónico libre del telurio.

<sup>[31]</sup> Los compuestos descritos de Te (IV) en la literatura muestran la presencia del par de electrones libre actuando como estereoquímicamente activo, además de las interacciones secundarias cerca de la región en donde se esperaría este par electrónico libre (figura 5). La geometría de estos complejos suele describirse como pseudo - bipirámide trigonal distorsionada con una posición ecuatorial vacante, debido a los ligantes con mordida pequeña en donde dos átomos de azufre ocupan las posiciones axiales, y en las posiciones ecuatoriales se encuentran los ligantes orgánicos y el par libre.



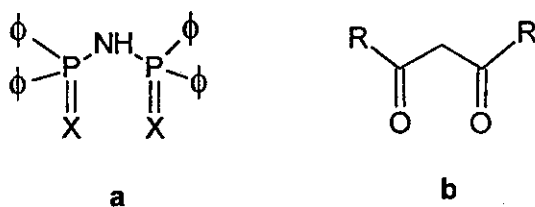
**Figura 5.** Arreglo de pseudo - bipirámide trigonal distorsionada, asignada a los compuestos organotelúricos con ligantes 1, 1 - ditiolato.

Se ha observado en algunos casos que el cambio de los grupos alquílicos en los ligantes ditiolato, influye directamente en el modo de coordinación, por ejemplo: en  $Zn[S_2CNMe_2]_2$ , <sup>[32a]</sup> los ligantes ditiocarbamato son bidentados y actúan como ligantes puente, mientras que en  $Zn[S_2CNEt_2]_2$ , <sup>[32b]</sup> los ligantes ditiocarbamato son igualmente bidentados; pero la molécula es monomérica.

Dentro de las estructuras informadas, se encuentran pocos ejemplos de organotelurio (IV) con ligantes imidotetrafenildifosfinato.<sup>[33]</sup> Este tipo de ligantes, debido a sus características estructurales, han contribuido de una forma importante en el estudio de la química del telurio.

### 1.3. Ligantes imidotetrafenildicalcógendifosfínicos.

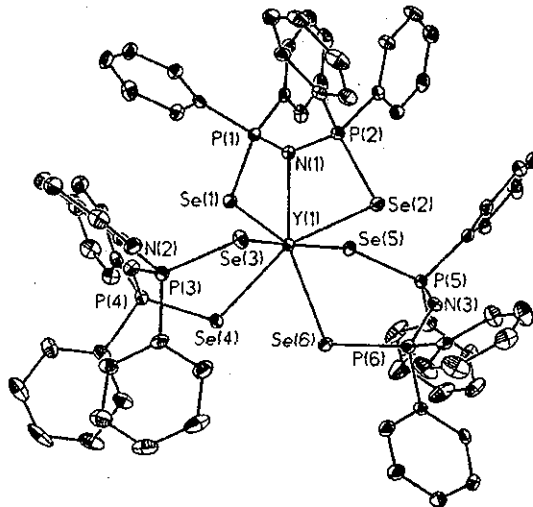
Los compuestos imidotetrafenildicalcógendifosfínicos (figura 6a) son similares estructuralmente a las  $\beta$  - dicetonas (figura 6b), pero son más flexibles, debido a una fácil ionización del protón del átomo de nitrógeno, convirtiéndose en especies monoaniónicas con la carga negativa deslocalizada en el esqueleto conformado por los átomos X-P-N-P-X. Este tipo de ligantes son ideales para estudiar la influencia de distintos átomos donadores en la geometría del átomo de telurio, ya que ofrecen la oportunidad de variar ambos átomos donadores, observando así un amplio intervalo de valores de los ángulos M-X-P y P-N-P (en donde M = centro metálico en estudio y X = O, S y Se).<sup>[34]</sup>



**Figura 6.** (a) Ligantes inorgánicos imidotetrafenildicalcógendifosfínicos X = O, S o Se y (b) ligantes  $\beta$  - dicetonas.

Los ácidos libres pueden ser fácilmente desprotonados utilizando metales alcalinos o alcóxidos metálicos,<sup>[35]</sup> formando aniones muy versátiles, y son hábiles para formar anillos quelatos inorgánicos.<sup>[34,35]</sup> Además, presentan una mordida (X...X), poco restringida [ $\sim 3.67(2) - 4.03(3)$  Å],<sup>[35c,36]</sup> confiriendo así, una gran flexibilidad<sup>[37]</sup> en el esqueleto X-P-N-P-X. Los anillos inorgánicos de seis miembros formados con iones metálicos, pueden presentar diferentes conformaciones como de bote, silla o bote torcido. La mordida grande en la formación de los compuestos quelato proporciona al átomo central esferas de coordinación con geometría diversa.

Algunos de los compuestos interesantes que contienen este tipo de ligantes, en donde se puede apreciar la versatilidad estructural de los mismos y sus diversos modos de coordinación son compuestos plano cuadrado de Te (II):  $[(XP\phi_2)_2N]^-$  ( $X = S$  <sup>[35c]</sup> y  $Se$  <sup>[38]</sup>), siendo isoestructurales con los complejos de Se (II) ( $X = S$ , <sup>[39a]</sup> y  $Se$  <sup>[39b]</sup>) y Sn (II) ( $X = Se$  <sup>[35b]</sup>), en donde el ligante se encuentra como bidentado. Este ligante también puede actuar como tridentado un ejemplo se encuentra en compuesto de Ytrio,  $Y[\eta^2-N(SeP\phi_2)_2]_2[\eta^3-N(SeP\phi_2)_2]$  <sup>[40]</sup> (ver figura 7). A este tipo de ligantes también se le encuentra formando anillos de telurio (II) de 12 en  $[4 - MeOC_6H_4Te\{(SP\phi_2)_2N\}]_2$ , <sup>[38]</sup> y de telurio (IV) de 16 miembros en  $[O(TeC_4H_8)_2\{(OP\phi_2)_2N\}]_2$  [I, I<sub>3</sub>], <sup>[33d]</sup> (figura 8a, b respectivamente). Existen pocos complejos con elementos del bloque f <sup>[41]</sup> como:  $[\{\eta^3-N(SeP\phi_2)_2\}\{\eta^2-N(SeP\phi_2)_2\}Sm(THF)_2]$ ,  $[\{\eta^2-N(SP\phi_2)_2\}_2Sm(THF)_2]$ ,  $[\{\eta^2-N(SeP\phi_2)_2\}_2Sm(Se\phi)(THF)]$  y  $[\{\eta^3-N(SeP\phi_2)_2\}Sm(SeMes)(THF)]$ , <sup>[41b]</sup>  $Cp_2M[N(XP\phi_2)_2]$  donde  $M = Gd, Er, Yb$ ;  $X = S, Se$ . <sup>[41c]</sup>

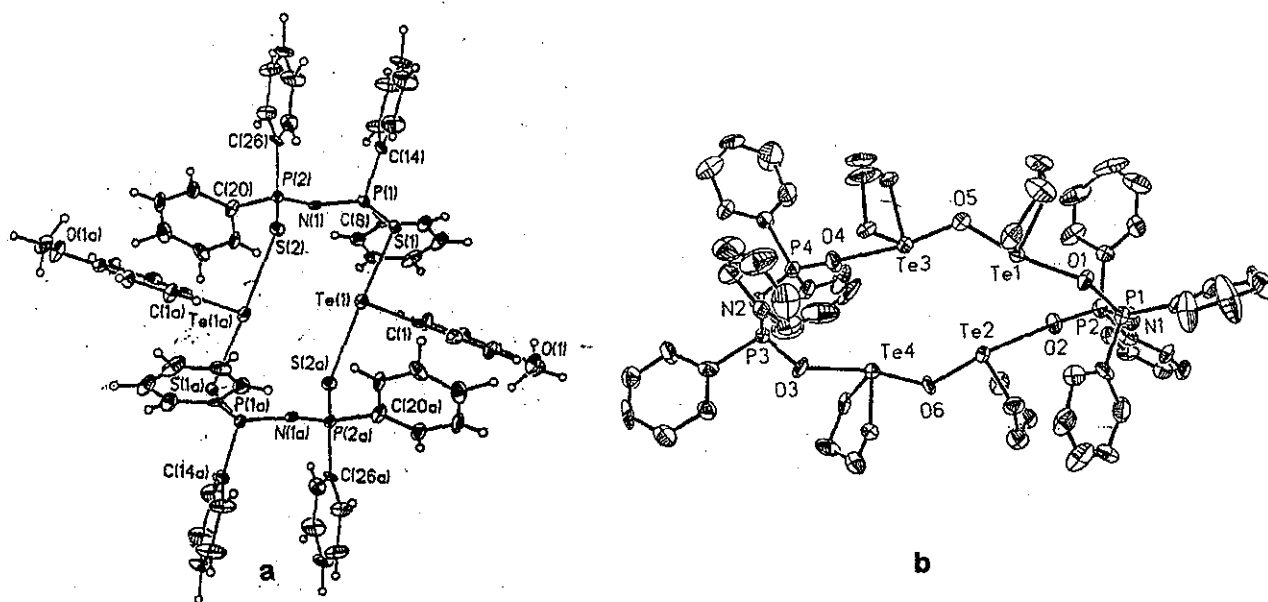


**Figura 7.** Estructura molecular del compuesto  $Y[\eta^2-N(SeP\phi_2)_2]_2[\eta^3-N(SeP\phi_2)_2]$ . <sup>[40]</sup>

Respecto a los compuestos de organotelurio (II) con ese tipo de ligantes, se pueden mencionar derivados de ariltelurio de fórmula  $RTe\{(SP\phi_2)_2N\}$ , <sup>[38,42]</sup> en



donde los enlaces  $\text{Te}-\text{S}$  y  $\text{Te}---\text{S}$ , son descritos como enlaces de 3 centros – 4 electrones ( $3c-4e$ ).<sup>[6]</sup> Ejemplos para compuestos de organotelurio (IV) con ligantes imidotetrafenildicalcogénodifosfinatos, son:  $(4 - \text{MeOC}_6\text{H}_4)\text{TeCl}_2[(\text{SP}^i\text{Pr}_2)(\text{SPR}_2)\text{N}]$  ( $R = ^i\text{Pr}$  y  $\phi$ ),<sup>[43]</sup>  $\text{Me}_2\text{Te}[(\text{XP}\phi_2)(\text{SP}\phi_2)\text{N}]_2$  y  $\text{Me}_2\text{TeX}'[(\text{XP}\phi_2)(\text{SP}\phi_2)\text{N}]$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),<sup>[33a]</sup>  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$  y  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}]_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ),<sup>[33d]</sup> y algunos compuestos  $\text{R}_3\text{Te}[(\text{XP}\phi_2)(\text{SP}\phi_2)\text{N}]$  ( $X = \text{O}, \text{S}$ ).<sup>[33b,c]</sup> Cabe mencionar que en la mayoría de las estructuras informadas, los donadores inorgánicos contribuyen a diferentes geometrías y variados modos de coordinación.



**Figura 8.** (a) Estructura molecular del compuesto  $[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te}\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]_2$ ,<sup>[38]</sup> y (b) Cation del compuesto  $[\text{O}(\text{TeC}_4\text{H}_8)_2\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]_2[\text{I}, \text{I}_3]$ .<sup>[33d]</sup>

# Capítulo 2.

## PARTE EXPERIMENTAL.

### 2.1. Materiales y reactivos.

Todos los reactivos comerciales fueron adquiridos por Aldrich Chemical Co; y los disolventes fueron destilados antes de su uso.

### 2.2. Métodos Analíticos.

Los puntos de fusión fueron determinados en un Mel – Temp II, informados sin corregir, mientras que los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet FT – IR Magna 750 de 4000 – 600  $\text{cm}^{-1}$  como pastillas de KBr. Los espectros de resonancia nuclear magnética de  $^1\text{H}$ (300 MHz),  $^{13}\text{C}$ (75.57 MHz),  $^{31}\text{P}$ (121.67 MHz),  $^{77}\text{Se}$ (57.34 MHz) y  $^{125}\text{Te}$ (94.91 MHz), fueron determinados en un equipo JEOL GX300 a temperatura ambiente utilizando como referencia externa TMS (H, C),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% /  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  (P),  $\phi_2\text{Se}_2$  /  $\text{CDCl}_3$  (Se) y  $\text{TeCl}_4$  /  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  (Te). Para la espectrometría de masas (EM), se realizaron experimentos de bombardeo de átomos acelerados ( $\text{FAB}^+$ ), en un espectrómetro JEOL JMS – SX102A, operado a un voltaje de 10 KV , con átomos de xenón a 6 keV, todas las muestras fueron disueltas en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  utilizando como matriz alcohol 3 – nitrobencílico.

Cristales adecuados para experimentos de difracción de rayos X fueron obtenidos mediante difusión en diclorometano – hexano a temperatura ambiente. Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Siemens P4 con radiación monocromática  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$ ). Todos los estudios se realizaron a temperatura ambiente utilizando para la solución de las estructuras métodos directos con el programa SHELXTL – 97 <sup>[44a]</sup> y el refinamiento por diagonalización de mínimos cuadrados, SHELXL – 97. <sup>[44b]</sup> Copias de los datos de cristalografía se pueden obtener en la base de datos de “Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publications”. Los compuestos tienen los siguientes números de registro CCDC: 160624 (9), 160625 (10), 160626 (12), 158625 (13), 158626 (14) y 158627 (16). Los análisis elementales fueron determinados en los laboratorios de Galbraith Inc. (Knoxville, Tennessee, E. U. A.)

## 2.3. Métodos de síntesis.

### 2.3.1. Sales de potasio o sodio de los ligantes ditiocarbamato. <sup>[45]</sup>

A una disolución de un equivalente de amina o alcohol en diclorometano (50 mL) se le adiciona lentamente 1.1 equivalentes de disulfuro de carbono, controlando que la temperatura no suba a más de 22°C, enseguida se le agrega la cantidad equivalente de hidróxido de sodio o de potasio, cuidando que la temperatura no sobrepase los 30°C, esta mezcla se deja agitar a temperatura ambiente durante cinco horas, después se filtra y el precipitado se lava con diclorometano.

**Tabla 1.** Ligantes 1,1 – ditiocarbamato sintetizados.

Compuesto (dte)	Punto de fusión	rendimiento
Etilo	91-93°C	83%
Piperidino	Desc. en 315°C	54%
Morfolino	Desc. en 333°C	22%
tiomorfolino	275 – 277°C	75%

**2.3.2. Ligante  $[(P\phi_2)_2NH]$**  <sup>[46a]</sup>

A una disolución de 4.42 g (21.0 mmol) de  $\phi_2PCl$  en 30 mL de tolueno, se le adiciona gota a gota 1.60 g (11.0 mmol) de hexametildisilazano en 50 mL de tolueno. La mezcla fue agitada y calentada a una temperatura entre 80 – 90°C, durante tres horas, transcurrido este tiempo, la reacción fue enfriada y purificada, destilando el  $Me_3SiCl$  y el tolueno, el compuesto fue recristalizado de EtOH, obteniendo un polvo blanco cristalino con un rendimiento del 59% (2.5 g, 6.5 mmol) y punto de fusión de 148 – 149°C. (literatura: 144.5 – 146.5°C. <sup>[47]</sup>)

**2.3.3. Ligante imidotetrafenildifosfínico.  $[(OP\phi_2)_2NH]$**  <sup>[46a]</sup>

Una disolución de 1.2 mL (17.6 mmol) de  $H_2O_2$  (50%) en 3 mL de THF, fue adicionada gota a gota a una disolución de  $[(P\phi_2)_2NH]$  (5 g, 13.0 mmol) en 10 mL de THF, en un baño de hielo y con agitación durante dos horas, transcurrido este tiempo se filtró el sólido formado y se lavó con hexano. Se obtuvo un polvo blanco, con un rendimiento de 35% (1.90 g, 4.5 mmol) y punto de fusión de 264 - 266°C (literatura: 268 – 269°C). <sup>[46a]</sup>

**2.3.4. Ligante imidotetrafenilditiodifosfínico.  $[(SP\phi_2)_2NH]$**  <sup>[47]</sup>

Una mezcla de  $[(P\phi_2)_2NH]$  (10 g, 20.0 mmol) y azufre elemental (1.28, 40.0 mmol) en 75 mL de tolueno, fue calentada a reflujo durante 6 horas, utilizando un baño de aceite. Al terminar el reflujo el matraz fue lentamente llevado a temperatura ambiente propiciando la formación de cristales incoloros, con un rendimiento de 87% (7.82 g, 17.4 mmol) y punto de fusión de 212 - 214°C (literatura: 212 – 214°C). <sup>[46a]</sup>

**2.3.5. Ligante imidotetrafenildiselenodifosfínico.  $[(\text{SeP}\phi_2)_2\text{NH}]$  <sup>[46b]</sup>**

Una mezcla de  $[(\text{P}\phi_2)_2\text{NH}]$  (10 g, 20.0 mmol) y selenio elemental (1.58 g, 40.0 mmol) en 75 mL de tolueno, fue calentada a reflujo durante 6 horas, utilizando un baño de aceite. Al terminar el reflujo el matraz fue enfriado lentamente a temperatura ambiente propiciando la formación de cristales incoloros, con un rendimiento de 78% (8.46 g, 15.6 mmol) y punto de fusión de 211 - 212°C (literatura: 208 – 211°C). <sup>[46a]</sup>

**2.3.6. Sales alcalinas de los ligantes imidotetrafenildicalcogenodifosfinato.**

Las sales derivadas de los ligantes imidotetrafenildicalcogenodifosfínicos, se sintetizaron utilizando terbutóxido de potasio ( $X = \text{O}$  <sup>[46a]</sup> y  $\text{Se}$  <sup>[46b,48]</sup>) o de sodio ( $X = \text{S}$  <sup>[46a]</sup>). Los correspondientes terbutóxidos alcalinos, fueron agregados en proporción estequiométrica a una suspensión de los compuestos  $[(\text{XP}\phi_2)_2\text{NH}]$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) en etanol (50 mL) y puestos en agitación durante dos horas. Los productos fueron filtrados y lavados con hexano, los rendimientos son:  $X = \text{O}$  (73%),  $\text{S}$  (87%) y  $\text{Se}$  (95%).

**2.3.7. Síntesis de las materias primas de telurio:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Tel}_2$  <sup>[26b,49]</sup>**

Una mezcla de 1 – bromo – 4 – clorobutano (6.78 g, 40. mmol), telurio elemental (5.1 g, 40.0 mmol) y yoduro de sodio (23.98 g, 0.16 mol) en 2 – butoxietanol (100 mL), fue calentado durante una hora, existiendo la formación de un precipitado rojo, el cual fue filtrado y lavado con agua, el punto de fusión es de 152 – 153°C (literatura: 153°C) y un rendimiento de 87% (15.21 g, 34.8 mmol).

### 2.3.8. Síntesis de las materias primas de telurio: $C_8H_8TeI_2$ <sup>[20a,50]</sup>

Una mezcla de  $\alpha$ ,  $\alpha'$  - dicloro - o - xileno (3.5 g, 20.0 mmol), telurio elemental (2.55 g, 20.0 mmol) y yoduro de sodio (12.0 g, 80.0 mol), en 2 - butoxietanol (100 mL), fue calentada y agitada a una temperatura entre 120 - 130°C durante dos horas, existiendo la formación de un precipitado de color rojo ( $\beta$ ) <sup>[50]</sup>, el cual fue filtrado y recristalizado de  $CH_2Cl_2$ , mientras que a las aguas madres se les agregó 200 mL de agua, propiciando la formación de un precipitado naranja ( $\alpha$ ). <sup>[20a]</sup> Se obtuvieron dos sólidos cristalinos  $\alpha$  -  $C_8H_8TeI_2$  63% (6.11 g, 12.6 mmol) y  $\beta$  -  $C_8H_8TeI_2$  20% (1.93 g, 3.4 mmol).

### 2.3.9. Síntesis de los complejos monosustituídos: $RTeI(dtc)$ <sup>[25c]</sup>

A una suspensión de  $RTeI_2$  (4 mmol) en diclorometano (75 mL), se le adicionó en proporción estequiométrica, la sal correspondiente del ditiocarbamato a utilizar. La mezcla fue agitada durante tres horas, transcurrido el tiempo la mezcla fue filtrada para eliminar los reactivos y las sales producidas. Se redujo el volumen de la disolución a 7 mL y se agregó 5 mL de hexano para propiciar la precipitación.

**Tabla 2.** Complejos monosustituídos sintetizados.

$C_4H_8TeI(dtc)$	p.f. (°C)	rendimiento	$C_8H_8TeI(dtc)$	p.f. (°C)	rendimiento
$S_2CNEt_2$	138 - 141	82 %	$S_2CNEt_2$	154	75%
$S_2CNC_5H_{10}$	155 - 156	84%	$S_2CNC_5H_{10}$	143 - 144	38%
$S_2CNC_4H_8O$	Desc. 155	84%	$S_2CNC_4H_8O$	Desc. 141	53%
$S_2CNC_4H_8S$	Desc. 160	56%	$S_2CNC_4H_8S$	Desc. 139	90%

### 2.3.10. Síntesis de los complejos mixtos de Te (IV).

**Derivados con azufre. Método A:** Estos fueron preparados mediante la reacción de  $RTeI(dtc)$ , [donde  $dtc = S_2CNEt_2, S_2CNC_5H_{10}, S_2CNC_4H_8O, S_2CNC_4H_8S$ ], con un exceso de la sal  $[Na\{(SP\phi)_2N\}]$ , en etanol (25 mL), en agitación durante hora y media. Transcurrido ese tiempo, el precipitado formado fue filtrado y disuelto en 5

mL de diclorometano, vuelto a filtrar y a la disolución se le agregó 10 mL de hexano, favoreciendo la cristalización por difusión.

**Derivados con oxígeno y selenio. Método B:** A una dispersión de RTeI(dtc), [donde dtc = S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S], en tolueno (30 mL), se le agregó la cantidad estequiométrica de la sal [K{(XPφ)<sub>2</sub>N}], (X = O y Se), dejando en agitación bajo atmósfera de argón de 14 – 16 horas. Transcurrido el tiempo esta mezcla fue filtrada eliminando las sales producidas y los reactivos sin utilizar. Al compuesto disuelto, se le redujo el volumen del disolvente y después se le agregó 30 mL de hexano seco, propiciando la precipitación. Finalmente los compuestos fueron filtrados.

**[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[(OPφ)<sub>2</sub>N]] (1)**

**Método B** con C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>) (0.12 g, 0.24 mmol) y [K{(OPφ)<sub>2</sub>N}] (0.091 g, 0.24 mmol), obteniendo un aceite amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Te. **P. M.** 748.36 g/mol. **IR** (KBr) ν = 1493 (C-N), 975 (C-S), 1200, 901 (P=N), 1141 (P-O), 564, 541 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 751 [M<sup>+</sup>], 546 [Te{(OPφ)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 418 [(OPφ)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 335 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te]<sup>+</sup>. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.24 (6H, t, CH<sub>3</sub>), 3.87 (4H, c, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.67 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.18 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>), 7.18 (12H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.68 (8H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.3 (CH<sub>3</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.0 (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 48.4 (Te-CH<sub>2</sub>), 127.8 (Cm, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10 Hz), 129.8 (Cp, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.1 (Co, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10 Hz), 131.7 (Ci, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 199.0 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>). **<sup>31</sup>P RNM** (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 15. **<sup>125</sup>Te RNM** (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 758.

**[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)][(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (2)**

**Método B** con C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) (0.15 g, 0.32 mmol) y [K{(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.145 g, 0.32 mmol), se obtuvo un polvo amarillo pálido. **Fórmula mínima:** C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Te. **P. M.** 760.37 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (49.59 / 53.71), H (4.76 / 5.04)%. **Rendimiento:** 37% (0.09 g), **p. f.** 151-153°C. **IR** (KBr)  $\nu$  = 1475 (C-N), 959 (C-S), 1231, 902 (P=N), 1103 (P-O), 553 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 418 [(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 346 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>], 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>]. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 1.65 (6H, s, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)), 2.87 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.50 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>), 4.00 (4H, s, N-CH<sub>2</sub>), 7.22 (12H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.74 (8H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 23.7 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 33.4 (N-CH<sub>2</sub>), 42.5 (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 53.0 (Te-CH<sub>2</sub>), 127.8 (Cm, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13 Hz), 129.9 (Cp, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.3 (Co, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10 Hz), 133.9 (Ci, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 194.3 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>). **<sup>31</sup>P RNM** (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%)  $\delta$  = 15. **<sup>125</sup>Te RNM** (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>)  $\delta$  = 773.

**[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)][(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (3)**

**Método B** con C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) (0.250 g, 0.52 mmol) y [K{(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.24 g, 0.52 mmol), se obtuvo un polvo amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Te. **P. M.** 762.34 g/mol. **Análisis Elemental** (encontrado / calculado): C (52.87 / 51.99), H (5.03 / 4.76)%. **Rendimiento:** 28% (0.112 g), **p. f.** descompone en 158°C. **IR** (KBr)  $\nu$  = 1417 (C-N), 1023, 990 (C-S), 1219, 900 (P=N), 1113 (P-O), 549, 521 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 418 [(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 348 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sup>+</sup>], 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>]. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 2.60 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.03 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>), 2.37 (4H, s, N-CH<sub>2</sub>), 3.73 (4H, t, O-CH<sub>2</sub>), 7.24 (12H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.77 (8H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 31.3 (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 38.8 (Te-CH<sub>2</sub>), 51.5 (N-CH<sub>2</sub>), 66.1 (O-CH<sub>2</sub>), 127.9 (Cm, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub>



= 13 Hz), 129.7 (Cp, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.2 (Co, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9 Hz), 131.9 (Ci, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 197.0 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 15. <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 1275.

#### [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S){(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (4)

**Método B** con C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S) (0.250 g, 0.51 mmol) y [K{(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.233 g, 0.51 mmol). Polvo amarillo pálido. **Fórmula mínima:** C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Te. **P. M.** 778.40 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (48.62 / 50.92), H (4.84 / 4.66)%. **Rendimiento:** 35% (0.141 g), **p. f.** descompone en 155°C. **IR** (KBr) ν = 1468 (C-N), 1041, 946 (C-S), 1212, 896 (P=N), 1187 (P-O), 552, 522 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 780 [M<sup>+</sup>], 546 [Te{(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 418 [(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 364 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S)]<sup>+</sup>, 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te]<sup>+</sup>. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.23 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.60 (4H, t, N-CH<sub>2</sub>), 3.16 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>), 4.17 (4H, s, S-CH<sub>2</sub>), 7.30 (12H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.85 (8H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>) δ = 27.6 (N-CH<sub>2</sub>), 38.8 (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 53.9 (Te-CH<sub>2</sub>), 68.1 (S-CH<sub>2</sub>), 127.8 (Cm, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13 Hz), 128.8 (Cp, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.2 (Co, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0 Hz), 139.9 (Ci, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 187.8 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 15. <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 1200.

#### [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>){(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (5)

**Método B** con C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>) 0.2 g (0.39 mmol) de [K{(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.178 g, 0.39 mmol). Polvo amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>37</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Te. **P. M.** 796.39 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (57.46 / 55.80), H (5.39 / 4.81) %. **Rendimiento:** 27% (0.077 g), **p. f.** 137-140°C. **IR** (KBr) ν = 1482 (C-N), 985 (C-S), 1266, 910 (P=N), 1136 (P-O), 552, 524 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 650 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te{(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 418 [(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 382 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>,

233 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>]. <sup>1</sup>H RNM (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.23 (6H, t, CH<sub>3</sub>), 3.83 (4H, c, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.60 (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>), 7.25 (4H, m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.19 (12H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.70 (8H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). <sup>13</sup>C RNM (CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.3 (CH<sub>3</sub>), 45.7 (Te-CH<sub>2</sub>), 48.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 127.8 (Cm, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 11 Hz), 130.1 (Cp, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.3 (Co, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9 Hz), carbonos aromáticos: 126.1, 127.4, 139.9. <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 16. <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 1130.

### [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>){(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (6)

**Método B** con C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) 0.2 g (0.38 mmol), [K{(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.172 g, 0.38 mmol). Polvo amarillo pálido. **Fórmula mínima:** C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Te. **P. M.** 808.40 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (56.32 / 56.46), H (5.33 / 4.76). **Rendimiento:** 24% (0.073 g), **p. f.** descompone en 144°C. **IR** (KBr) ν = 1429 (C-N), 1022, 998 (C-S), 1225, 916 (P=N), 1124 (P-O), 554, 517 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 546 [Te{(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 418 [(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 391 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>], 233 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>]. <sup>1</sup>H RNM (CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.63 (6H, s, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)), 3.64 (4H, t, N-CH<sub>2</sub>), 4.53 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>), 7.05 (4H, m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.22 (12H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.75 (8H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). <sup>13</sup>C RNM (CDCl<sub>3</sub>) δ = 24.0 (CH<sub>2</sub>), 25.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 43.6 (Te-CH<sub>2</sub>), 52.3 (N-CH<sub>2</sub>), 127.8 (Cm, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13 Hz), 129.9 (Cp, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.2 (Co, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11 Hz), carbonos aromáticos: 126.0, 127.3, 139.8. <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 15. <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 1226.

### [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O){(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (7)

**Método B** con C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) 0.25 g (0.46 mmol) [K{(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.216 g, 0.46 mmol). Se obtuvo un compuesto amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Te. **P. M.** 810.37 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (53.63 / 54.84), H (4.64 / 4.48) %. **Rendimiento:** 40% (0.149 g), **p. f.**

descompone en 132°C. IR (KBr)  $\nu = 1463$  (C-N), 1022, 992 (C-S), 1221, 900 (P=N), 1115 (P-O), 547, 519 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 812 [M<sup>+</sup>], 650 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te{(OP(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 546 [Te{(OP(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 418 [(OP(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 398 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te-(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sup>+</sup>], 233 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>]. <sup>1</sup>H RNM (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 3.70$  (4H, t, N-CH<sub>2</sub>), 4.14 (4H, s, O-CH<sub>2</sub>), 4.50 (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>), 6.99 (4H, m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.14 (12H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.67 (8H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). <sup>13</sup>C RNM (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 45.0$  (Te-CH<sub>2</sub>), 51.0 (N-CH<sub>2</sub>), 66.3 (O-CH<sub>2</sub>), 127.8 (Cm, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 14 Hz), 129.6 (Cp, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.1 (Co, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8 Hz), 138.3 (Ci, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 201.1 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>), carbonos aromáticos: 126.1, 127.4, 140.0. <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%)  $\delta = 16$ . <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>)  $\delta = 1056$ .

### [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S){(OP(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N}] (8)

**Método B** con C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) 0.3 g (0.55 mmol) y [K{(OP(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.25 g, 0.55 mmol), se obtuvo un compuesto amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Te. **P. M.** 826.44 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (51.97 / 53.77), H (4.30 / 4.39) %. **Rendimiento:** 43% (0.195 g), **p. f.** descompone 136°C. IR (KBr)  $\nu = 1470$  (C-N), 1025, 994 (C-S), 1243, 908 (P=N), 1121 (P-O), 563, 508 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 828 [M<sup>+</sup>], 546 [Te{(OP(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 418 [(OP(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 412 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S)<sup>+</sup>], 233 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>]. <sup>1</sup>H RNM (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 2.70$  (4H, t, N-CH<sub>2</sub>), 4.27 (4H, t, S-CH<sub>2</sub>), 4.49 (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>), 7.02 (4H, m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.18 (12H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.50 (8H, m, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ho). <sup>13</sup>C RNM (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 26.1$  (N-CH<sub>2</sub>), 43.9 (Te-CH<sub>2</sub>), 55.7 (S-CH<sub>2</sub>), 127.7 (Cm, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 13 Hz), 130.2 (Cp, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.0 (Co, P(O)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9 Hz), carbonos aromáticos 127.0, 127.9, 138.7. <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%)  $\delta = 16$ . <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>)  $\delta = 1000$ .

**[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNET<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N} (9)**

**Método A** con C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNET<sub>2</sub>) (0.124 g, 0.24 mmol) y [Na{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.195 g, 0.40 mmol). Cristales amarillos. **Fórmula mínima:** C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Te. **P. M.** 780.48 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (50.65 / 50.78), H (4.91 / 4.91)%. **Rendimiento:** 57% (0.123 g), **p. f.** 145 - 146°C. **IR** (KBr)  $\nu = 1483$  (C-N), 1026, 983 (C-S), 391 (S-Te), 1205, 912 (P=N), 696 (P-S), 567, 524 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 783 [M<sup>+</sup>], 578 [Te{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 448 [(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 335 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNET<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te]<sup>+</sup>. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 1.19$  (6H, t, CH<sub>3</sub>), 3.76 (4H, c, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.53 (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.16 (4H, t, Te-CH<sub>2</sub>), 7.33 (12H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.95 (8H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 12.3$  (CH<sub>3</sub>), 32.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.8 (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 48.8 (Te-CH<sub>2</sub>), 128.1 (Cm, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13 Hz), 130.3 (Cp, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.3 (Co, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 138.6 (Ci, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 195.2 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>). **<sup>31</sup>P RNM** (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%)  $\delta = 36$  **<sup>125</sup>Te RNM** (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>)  $\delta = 821$ .

**[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N} (10)**

**Método A** con C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) (0.187 g, 0.40 mmol) y [Na{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.281 g, 0.60 mmol). Cristales amarillos **Fórmula mínima:** C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Te. **P. M.** 792.50 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (51.87 / 51.53), H (4.88 / 4.83)%. **Rendimiento:** 77% (0.245 g), **p. f.** 155-156°C. **IR** (KBr)  $\nu = 1477$  (C-N), 1023, 998 (C-S); 387 (S-Te); 1231, 913 (P=N), 696 (P-S), 570, 531 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 793 [M<sup>+</sup>], 578 [Te{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 346 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>], 448 [(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te]<sup>+</sup>. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 1.61$  (6H, s, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)), 2.52 (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.13 (4H, t, Te-CH<sub>2</sub>), 3.97 (4H, s, N-CH<sub>2</sub>), 7.32 (12H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.95 (8H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 23.7$  (CH<sub>2</sub>), 25.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 32.6 (N-CH<sub>2</sub>), 33.4 (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 41.6 (Te-

CH<sub>2</sub>), 127.9 (Cm, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15 Hz), 130.2 (Cp, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.2 (Co, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 10 Hz), 138.7 (Ci, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 6 Hz), 195.1 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 36. <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 821.

**[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O){(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (11)**

**Método A** con C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) (0.188 g, 0.40 mmol) y [Na{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.281 g, 0.60 mmol). Polvo amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Te. **P. M.** 794.47 g/mol. **Análisis Elemental** (encontrado / calculado): C (49.89 / 49.80), H (4.57 / 4.53)%. **Rendimiento:** 50% (0.157 g), **p. f.** descompone en 190°C. **IR** (KBr) ν = 1470 (C-N); 1025, 991 (C-S), 386 (S-Te), 1213, 900 (P=N), 696 (P-S), 568, 517 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 795 [M<sup>+</sup>], 634 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 578 [Te{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 448 [(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 348 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)]<sup>+</sup>, 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H RNM (CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.56 (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.17 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>), 3.69 (4H, t, (N-CH<sub>2</sub>), 4.03 (4H, t, O-CH<sub>2</sub>), 7.32 (12H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.91 (8H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). <sup>13</sup>C RNM (CDCl<sub>3</sub>) δ = 33.2 (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 42.4 (Te-CH<sub>2</sub>), 51.0 (N-CH<sub>2</sub>), 66.5 (O-CH<sub>2</sub>), 128.1 (Cm, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 12 Hz), 130.3 (Cp, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.2 (Co, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15.0 Hz), 138.9 (Ci, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 198.3 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 36. <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 830.

**[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S){(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (12)**

**Método A** con C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S) (0.188 g, 0.40 mmol) y [Na{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.281 g, 0.60 mmol). Cristales amarillos. **Fórmula mínima:** C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>Te. **P. M.** 810.53 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (48.97 / 48.90), H (4.50 / 4.48)%. **Rendimiento:** 82% (0.267 g), **p. f.** 152-153°C. **IR** (KBr) ν = 1467 (C-N), 1026, 994 (C-S), 397 (S-Te), 1237, 916 (P=N), 696 (P-S), 557, 512 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 813 [M<sup>+</sup>], 578 [Te{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 448 [(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 364

$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})^+]$ , 186  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}^+]$ .  $^1\text{H RNM}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 2.56$  (4H, m, Te- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.66 (4H, t, N- $\text{CH}_2$ ), 3.16 (4H, s, Te- $\text{CH}_2$ ), 4.31 (4H, t, S- $\text{CH}_2$ ), 7.31 (12H, m, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H m+p), 7.94 (8H, m, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H o).  $^{13}\text{C RNM}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 27.6$  (N- $\text{CH}_2$ ), 33.1 (Te- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 42.4 (Te- $\text{CH}_2$ ), 54.3 (S- $\text{CH}_2$ ), 128.0 (Cm, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 14$  Hz), 130.4 (Cp, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.2 (Co, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 138.7 (Ci, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 197.9 ( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ ).  $^{31}\text{P RNM}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%)  $\delta = 36$ .  $^{125}\text{Te RNM}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_4$ )  $\delta = 831$ .

**$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{SP}\phi)_2\text{N}\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (13)**

**Método A:** 0.233 g (0.46 mmol) de  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$  [ $\text{Na}\{(\text{SP}\phi)_2\text{N}\}$ ] (0.271 g, 0.57 mmol) Cristales amarillos. **Fórmula mínima:**  $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{OP}_2\text{S}_4\text{Te}$ . **P. M.** 846.55 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (52.52 / 52.50), H (4.70 / 4.76) %. **Rendimiento:** 67% (0.26 g), **p. f.** 125-126°C. **IR** (KBr):  $\nu = 1484$  (C-N); 1026, 983 (C-S), 380 (S-Te), 1204, 912 (P=N), 695 (P-S), 565, 533 ( $\text{C}_2\text{-Te}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . **MS** ( $\text{FAB}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $m/z$ : 831 [ $\text{M} - \text{H}_2\text{O}^+$ ], 682 [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}\{(\text{SP}\phi)_2\text{N}\}^+$ ], 578 [ $\text{Te}\{(\text{SP}\phi)_2\text{N}\}^+$ ], 448 [ $(\text{SP}\phi)_2\text{N}^+$ ], 382 [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)^+$ ], 233 [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}^+$ ].  $^1\text{H RNM}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (6H, t,  $\text{CH}_3$ ), 3.74 (4H, c,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 4.38 (4H, m, Te- $\text{CH}_2$ ), 7.07 (4H, m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.33 (12H, m, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H m+p), 7.96 (8H, m, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ , H o).  $^{13}\text{C RNM}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 12.2$  ( $\text{CH}_3$ ), 44.9 (Te- $\text{CH}_2$ ), 48.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 128.1 (Cm, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}_{\text{CP}} = 13$  Hz), 130.2 (Cp, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^4\text{J}_{\text{CP}} = 17$  Hz), 131.2 (Co, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^2\text{J}_{\text{CP}} = 11$  Hz), 138.4 (Ci, P(S)- $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1\text{J}_{\text{CP}} = 5$  Hz), 195.2 ( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ ), carbonos aromáticos: 127, 128.3, 140.0.  $^{31}\text{P RNM}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%):  $\delta = 37$ .  $^{125}\text{Te RNM}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_4$ )  $\delta = 728$ .

**[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>){(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (14)**

**Método A:** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) 0.185 g (0.36 mmol), [Na{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.251 g, 0.53 mmol). Cristales amarillos. **Fórmula mínima:** C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Te. **P. M.** 839.98 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (53.92 / 54.30), H (4.59 / 4.56) %. **Rendimiento:** 48% (0.144 g), **p. f.** 168-169°C. **IR** (KBr):  $\nu = 1477$  (C-N), 1029, 1002 (C-S), 389 (S-Te), 1193, 900 (P=N), 698 (P-S), 562, 500 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 842 [M<sup>+</sup>], 578 [Te{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 448 [(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 391 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>]. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 1.61$  (6H, s, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)), 3.91 (4H, s, N-CH<sub>2</sub>), 4.39 (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>), 7.08 (4H, m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.34 (12H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.90 (8H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 23.7$  (CH<sub>2</sub>), 25.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 45.0 (Te-CH<sub>2</sub>), 52.5 (N-CH<sub>2</sub>), 128.1 (Cm, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13 Hz), 130.3 (Cp, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 17 Hz), 131.2 (Co, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 11 Hz), 138.5 (Ci, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 4 Hz), 199.2 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>) carbonos aromáticos: 128.1, 139.9. **<sup>31</sup>P RNM** (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%)  $\delta = 37$ . **<sup>125</sup>Te RNM** (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>)  $\delta = 725$ .

**[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O){(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (15)**

**Método A:** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) 0.185 g (0.36 mmol) y [Na{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.250 g, 0.53 mmol). Compuesto amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Te. **P. M.** 842.02 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (53.13 / 52.75), H (4.29 / 4.31) %. **Rendimiento:** 72% (0.216 g), **p. f.** 163-164°C. **IR** (KBr):  $\nu = 1479$  (C-N), 1022, 995 (C-S), 385 (S-Te), 1214, 900 (P=N), 695 (P-S), 570, 510 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 843 [M<sup>+</sup>], 683 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 578 [Te{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 448 [(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 398 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sup>+</sup>]. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 3.66$  (4H, t, N-CH<sub>2</sub>), 4.0 (4H, t, O-CH<sub>2</sub>), 4.37 (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>), 7.09 (4H, m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.32 (12H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.94 (8H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 45.3$  (Te-CH<sub>2</sub>), 51.4 (N-CH<sub>2</sub>), 66.3 (O-CH<sub>2</sub>), 128.0 (Cm, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 13

Hz), 130.5 (Cp, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.2 (Co, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12 Hz), 139.7 (Ci, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 9 Hz), 198.0 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>), carbonos aromáticos: 127.4, 130.0, 139.9. <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 37. <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 736.

**[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S){(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (16)**

**Método A:** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S) 0.188 g (0.35 mmol) y [Na{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.246 g, 0.52 mmol). Cristales amarillo pálido. **Fórmula mínima:** C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>Te. **P. M.** 857.97 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (52.11 / 51.76), H (4.20 / 4.23) %. **Rendimiento:** 65% (0.195 g), **p. f.** 163-164°C. **IR** (KBr): ν = 1464 (C-N), 1020, 980 (C-S), 383 (S-Te), 1221, 914 (P=N), 698 (P-S), 559, 511 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 861 [M<sup>+</sup>], 682 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 578 [Te{(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]<sup>+</sup>, 448 [(SPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>, 412 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S)]<sup>+</sup>, 233 [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te]<sup>+</sup>. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.63 (4H, t, N-CH<sub>2</sub>), 4.27 (4H, t, S-CH<sub>2</sub>), 4.40 (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>), 7.08 (4H, m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.35 (12H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.94 (8H, m, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ho). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>) δ = 27.2 (N-CH<sub>2</sub>), 44.9 (Te-CH<sub>2</sub>), 54.1 (S-CH<sub>2</sub>), 128.1 (Cm, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 15 Hz), 130.5 (Cp, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.2 (Co, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12 Hz), 138.1 (Ci, P(S)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 5 Hz), 198.2 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>), carbonos aromáticos 127.2, 130.2, 139.9. <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 37. <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 737.

**[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>){(SePΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (17)**

**Método B:** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>) (0.2 g, 0.43 mmol) con [K{(SePΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.233 g, 0.43 mmol). Polvo amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Te. **P. M.** 874.28 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (43.87 / 45.34), H (4.35 / 4.38)%. **Rendimiento:** 15% (0.057 g), **p. f.** descompone 137°C. **IR** (KBr) ν = 1481 (C-N), 994 (C-S), 1195, 917 (P=N), 539 (P-Se), 514 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z:



875 [M<sup>+</sup>], 730 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te{(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 672 [Te{(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 544 [(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 335 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>]. <sup>1</sup>H RNM (CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.27 (6H, t, CH<sub>3</sub>), 3.76 (4H, c, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.53 (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.18 (4H, t, Te-CH<sub>2</sub>), 7.33 (12H, m, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.93 (8H, m, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). <sup>13</sup>C RNM (CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.4 (CH<sub>3</sub>), 33.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.4 (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 49.0 (Te-CH<sub>2</sub>), 128.2 (Cm, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 17 Hz), 130.3 (Cp, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.3 (Co, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 15 Hz), 138.0 (Ci, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 196.7 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 28. <sup>77</sup>Se RNM (CDCl<sub>3</sub>, φ<sub>2</sub>Se) δ = -157 (<sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> = 801 Hz). <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 797.

### [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>){(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (18)

**Método B:** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) (0.25 g, 0.53 mmol) y [K{(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.288 g, 0.53 mmol). Polvo amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Te. **P. M.** 886.29 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (47.05 / 46.08), H (4.37 / 4.32)%. **Rendimiento:** 30% (0.141 g), **p. f:** 155-156°C. **IR** (KBr) ν = 1485 (C-N), 1001, 947 (C-S), 1232, 916 (P=N), 538 (P-Se), 513 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 888 [M<sup>+</sup>], 672 [Te{(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 544 [(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 346 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>+</sup>], 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>]. <sup>1</sup>H RNM (CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.65 (6H, s, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)), 2.52 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.17 (4H, t, Te-CH<sub>2</sub>), 3.97 (4H, s, N-CH<sub>2</sub>), 7.31 (12H, m, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.94 (8H, m, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). <sup>13</sup>C RNM (CDCl<sub>3</sub>) δ = 23.3 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 34.0 (N-CH<sub>2</sub>), 42.5 (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 53.2 (Te-CH<sub>2</sub>), 128.2 (Cm, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 18 Hz), 129.0 (Cp, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.4 (Co, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9 Hz). <sup>31</sup>P RNM (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%) δ = 28. <sup>77</sup>Se RNM (CDCl<sub>3</sub>, φ<sub>2</sub>Se) δ = -141 (<sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> = 792 Hz). <sup>125</sup>Te RNM (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>) δ = 772.

**[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O){(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (19)**

**Método B:** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) (0.2 g, 0.42 mmol) y [K{(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.227 g, 0.42 mmol). Polvo amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Te. **P. M.** 888.25 g/mol. **Análisis Elemental** (encontrado / calculado): C (45.63 / 44.62), H (4.01 / 4.09)%. **Rendimiento:** 36% (0.134 g), **p. f.** 164-166°C. **IR** (KBr)  $\nu = 1430$  (C-N), 1022, 991 (C-S), 1222, 920 (P=N), 536 (P-Se) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 672 [Te{(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 544 [(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 348 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sup>+</sup>], 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>]. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 2.55$  (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.01 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>), 3.69 (4H, t, (N-CH<sub>2</sub>), 4.06 (4H, s, O-CH<sub>2</sub>), 7.37 (12H, m, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 7.97 (8H, m, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 33.5$  (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 41.9 (Te-CH<sub>2</sub>), 51.0 (N-CH<sub>2</sub>), 66.3 (O-CH<sub>2</sub>), 128.2 (Cm, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 17 Hz), 129.7 (Cp, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.6 (Co, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14 Hz), 138.9 (Ci, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). **<sup>31</sup>P RNM** (CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%)  $\delta = 28$ . **<sup>77</sup>Se RNM** (CDCl<sub>3</sub>, φ<sub>2</sub>Se)  $\delta = -156$  (<sup>1</sup>J<sub>SeP</sub> = 783 Hz). **<sup>125</sup>Te RNM** (CDCl<sub>3</sub>, TeCl<sub>4</sub>)  $\delta = 806$ .

**[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S){(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (20)**

**Método B:** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>TeI(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S) (0.25 g, 0.51 mmol) y [K{(OPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}] (0.277 g, 0.51 mmol). Polvo amarillo. **Fórmula mínima:** C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>Te. **P. M.** 904.33 g/mol. **Análisis elemental** (encontrado / calculado): C (44.98 / 43.83), H (3.97 / 4.01)%. **Rendimiento:** 43% (0.198 g), **p. f.** 107-109°C. **IR** (KBr)  $\nu = 1428$  (C-N), 1022, 991 (C-S), 1222, 920 (P=N), 536 (P-Se), 500 (C<sub>2</sub>-Te) cm<sup>-1</sup>. **MS** (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) m/z: 730 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te{(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 672 [Te{(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>], 544 [(SePφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 364 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S)<sup>+</sup>], 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>]. **<sup>1</sup>H RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 2.06$  (4H, m, Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.60 (4H, t, N-CH<sub>2</sub>), 3.06 (4H, s, Te-CH<sub>2</sub>), 4.31 (4H, t, S-CH<sub>2</sub>), 7.38 (12H, m, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H m+p), 8.01 (8H, m, P(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H o). **<sup>13</sup>C RNM** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 27.5$  (N-CH<sub>2</sub>), 33.2 (Te-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 41.9 (Te-CH<sub>2</sub>), 54.7 (S-CH<sub>2</sub>), 128.2 (Cm, P(Se)-

$C_6H_5$ ,  $^3J_{CP} = 14$  Hz), 130.7 (Cp, P(Se)- $C_6H_5$ ), 132.0 (Co, P(Se)- $C_6H_5$ ,  $^2J_{CP} = 7$  Hz), 138.5 (Ci, P(Se)- $C_6H_5$ ), 197.5 ( $S_2CNR_2$ ).  $^{31}P$  RNM ( $CDCl_3$ ,  $H_3PO_4$  85%)  $\delta = 28$ .  $^{77}Se$  RNM ( $CDCl_3$ ,  $\phi_2Se$ )  $\delta = -156$  ( $^1J_{SeP} = 833$  Hz).  $^{125}Te$  RNM ( $CDCl_3$ ,  $TeCl_4$ )  $\delta = 807$ .

# Capítulo 3.

## OBJETIVOS.

### 3.1. Objetivo general.

La estructuras de los compuestos de Te (IV), <sup>[18,19,22-28]</sup> tienen como característica principal, la utilización de ligantes azufrados de mordida pequeña, en donde los enlaces de los ligantes hacia el átomo de telurio son descritos como anisobidentados; ocasionando una fuerte tendencia a que el átomo de telurio forme asociaciones supramoleculares, con altos números de coordinación y diversidad estructural. Este trabajo tiene como objetivo principal estudiar el efecto de la presencia de dos ligantes calcogenados de mordida muy diferente, sobre la geometría del átomo de Te (IV) contenido en sistemas heterocíclicos, para observar si estas características se deben a las restricciones impuestas por ligantes de mordida pequeña o a la presencia del par de electrones libre del átomo de telurio.

### 3.2. Objetivos particulares.

- Realizar la síntesis del y estudio de compuestos heterocíclicos de telurio que permitan la sustitución en su esfera de coordinación. Los compuestos son el 1, 1 – diyodo – 3, 4 – benzo – 1 – telurociclopentano y el 1, 1 – diyodotelurociclopentano de telurio (IV) formando complejos mixtos al unirse a

ligantes con mordida pequeña como los 1, 1 - ditiocarbamato y ligantes con mordida grande como los imidotetrafenildifosfinato.

- Estudiar el entorno químico alrededor del átomo de telurio (IV), su geometría, y la posible participación del par libre del telurio en la estereoquímica de estos compuestos, con asimetría en la mordida de los ligantes.
- Conocer la influencia del cambio de O, S y Se, en los ligantes de mordida grande  $P(X)-N-P(X)$ , respecto a la geometría del átomo de telurio.
- Conocer si los ligantes 1, 1 - ditiocarbamato generan compuestos monodentados, anisobidentados o isobidentados, en este último caso heterociclos inorgánicos.
- Conocer las posibles interacciones intra e intermoleculares presentes en los sistemas.

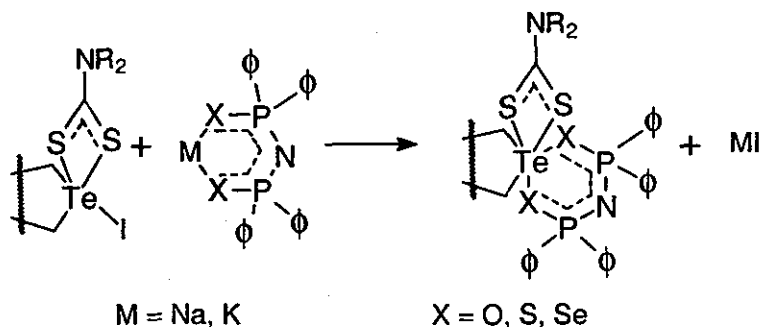
## Capítulo 4.

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La síntesis de los compuestos mixtos **1 – 8** y **17 - 20** fue llevada a cabo haciendo reaccionar los compuestos de organotelurio (IV) monosustituídos:  $R\text{Te}(\text{dte})\text{I}$  ( $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ) con la sal de potasio de los ligantes imidotetrafenildifosfinatos:  $\text{K}[(\text{XP}\Phi_2)_2\text{N}]$  ( $\text{X} = \text{O}$  y  $\text{Se}$ ), en proporción estequiométrica 1:1, en tolueno, a temperatura ambiente y atmósfera de argón. Mientras que para los compuestos **9 – 16** se agregó un exceso de la sal de sodio de los ligantes imidotetrafenildifosfinato  $\text{Na}[(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}]$  en etanol y a temperatura ambiente, siguiendo la ecuación presentada en la figura 9. La síntesis de las materias primas se encuentran descritos en el capítulo anterior. Cabe mencionar que la serie de fórmula  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde  $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ), no se presenta en esta tesis ya que estos compuestos son altamente inestables y se tuvo muchos problemas al intentar hacer su caracterización. Los rendimientos de los compuestos sintetizados presentan los siguientes intervalos de rendimiento en  $\text{X} = \text{O}$ : 27 – 43%,  $\text{X} = \text{S}$ : 48 – 82% y en  $\text{X} = \text{Se}$ : 15 – 43%.

Los compuestos de fórmula  $[\text{RTe}(\text{dte})\{(\text{XP}\Phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_8$  y  $\text{C}_8\text{H}_8$ ,  $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ;  $\text{X} = \text{O}$  S y  $\text{Se}$ ) fueron caracterizados por su punto de fusión, y por las técnicas de espectroscopía de

infrarrojo, espectrometría de masas, espectroscopía de resonancia nuclear magnética de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$  y  $^{125}\text{Te}$  y análisis elemental. Para los compuestos **9**, **10**, **12**, **13**, **14** y **16** se obtuvieron cristales únicos adecuados para su estudio por experimentos de difracción de rayos X.



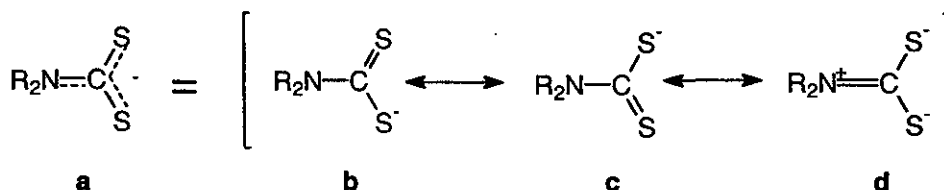
**Figura 9.** Método general de síntesis de los compuestos mixtos de organotelurio (IV).

#### 4.1. Espectroscopía de Infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo es un método excelente para hablar de las relaciones enlace - estructura mediante la identificación de grupos funcionales de los ligantes hacia el átomo de telurio. Las bandas más relevantes que presentan los compuestos sintetizados fueron asignadas por comparación con los espectros de las materias primas así como con datos informados en la literatura y se encuentran listados en las tablas 3 a la 5. En el tetrahidrotelurofeno<sup>[51]</sup> la vibración más importante del heterociclo de telurio es  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{Te})$  y está localizada en el intervalo de  $700 - 500 \text{ cm}^{-1}$ . Los compuestos  $[\text{RTe}(\text{dte})\{(\text{XPO}_2)_2\text{N}\}]$  (donde R =  $\text{C}_4\text{H}_8$  y  $\text{C}_8\text{H}_8$ , dte =  $\text{S}_2\text{CNEt}_2$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ; X = O y S) estudiados presentan bandas en el intervalo de  $570 - 500 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a la vibración de los enlaces C-Te-C; <sup>[51]</sup> sin embargo, la asignación de esta vibración para la serie  $[\text{RTe}(\text{dte})\{(\text{SePO}_2)_2\text{N}\}]$ , resultó difícil, ya que estas bandas

se encuentran traslapadas con las señales pertenecientes a la vibración  $\nu(\text{P-Se})$  [33c,46] provenientes del ligante imidotetrafenildiselenodifosfinato.

Todos los compuestos sintetizados en este trabajo tienen tres tipos de ligantes diferentes enlazados al átomo de telurio, su estudio en infrarrojo resulta ser interesante, ya que están presentes diferentes tipos de vibraciones; los ligantes ditiocarbamato pueden presentar fenómenos de resonancia, manifestando varias distribuciones electrónicas, como se muestra en la figura 10. Estas estructuras resonantes se encuentran relacionadas con el modo de coordinación hacia el átomo central. [52a]



**Figura 10.** Estructuras resonantes de los ligantes 1, 1 - ditiocarbamato.

Existen tres regiones con bandas importantes en infrarrojo, para los ligantes ditiocarbamato, [52b,c] la primera con el intervalo de  $1550 - 1450 \text{ cm}^{-1}$  y se le asocia a una vibración  $\nu(\text{C-N})$  perteneciente a los enlaces  $\text{S}_2\text{C}=\text{NR}_2$ ; los compuestos sintetizados presentan una banda intensa en el intervalo de  $1493 - 1417 \text{ cm}^{-1}$ ; esta banda es debido a la vibración del enlace C-N con un carácter parcial de enlace doble, encontrada también en compuestos análogos de organotelurio (IV):  $1425 \text{ C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2$  [26a],  $1486 \text{ Me}_2\text{Te}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$  [24c],  $1490 \text{ } \phi_2\text{Te}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ ,  $1476 \text{ } \phi_2\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  [22d] y  $1431 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ . [26b] La segunda región es de  $1050 - 950 \text{ cm}^{-1}$ , asociada con la vibración  $\nu(\text{C-S})$ ; la presencia de solo una banda en esta región indica, una coordinación totalmente simétrica, [52b] con la contribución electrónica de la forma resonante **a** o **d** (figura 10); donde el ligante actúa como isobidentado. La



presencia de dos bandas en esta región, indica un modo de coordinación monodentado, en donde cada banda pertenece al modo de vibración de los enlaces C-S y C=S; así la contribución electrónica es dada por las estructuras resonantes **b** y **c** (figura 10).

**Tabla 3.** Vibraciones representativas observadas en los espectros de infrarrojo para los compuestos  $[R\text{Te}(\text{dte})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde  $R = \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_8\text{H}_8, \text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ).

Compuesto	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{P}_2\text{N})$	$\nu(\text{P-O})$	$\nu(\text{C}_2\text{Te})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-S})$
$[(\text{OP}\phi_2)_2\text{NH}]$ <sup>[35a,53]</sup>	2738	920	1120, 1106			
$\text{K}[(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}]$		1225, 1177	1126			
$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ <b>1</b>		1200f, 901m	1141 m	564d, 541d	1493f	975m
$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ <b>2</b>		1231f, 902m	1103 m	553d	1475f	959m
$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ <b>3</b>		1219f, 900d	1113f	549m, 521m	1417f	1023m, 990m
$[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ <b>4</b>		1212f, 896d	1187f	552d, 522d	1468f	1041m, 946d
$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ <b>5</b>		1266m, 910d	1136 m	552d, 524d	1482f	985m
$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ <b>6</b>		1225f, 916d	1124 m	554d, 517d	1429 m	1022m, 998d
$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ <b>7</b>		1221f, 900d	1115f	547m, 519d	1463 m	1022m, 992d
$[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ <b>8</b>		1243f, 908d	1121f	563,m 508m	1470f	1025m, 994d

En la segunda región descrita en el párrafo anterior, sólo los compuestos **1**, **2**, **5** y **17** presentan una banda, indicando que los ligantes ditiocarbamatos se encuentran coordinados hacia el átomo de telurio como isobidentados, mientras que para el resto de los compuestos sintetizados se encuentran dos bandas en el intervalo de  $1041 - 946 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual sugiere, una coordinación anisobidentada.

La tercera región de los ligantes ditiocarbamato es para la vibración  $\nu(\text{M-S})$  <sup>[51]</sup> localizada alrededor de los  $350 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ; existen pocos estudios <sup>[54]</sup> respecto a esta región y en este trabajo no se cuenta con los espectros de infrarrojo lejano.

Con respecto a los ligantes imidotetrafenildifosfínico las diferencias espectrales de los ácidos libres y de anillos quelato con algún metal, son marcadas en las vibraciones asociadas a los enlaces P–N–P y P–X (X = O, S y Se), debido a la presencia o ausencia de la banda asociada al enlace N–H. Al hacer reaccionar el ácido libre con metales alcalinos, el átomo de hidrógeno que se encuentra unido al átomo de nitrógeno desaparece, esto se ve reflejado en un aumento en el orden de enlace P–N, observado en el infrarrojo como una banda intensa alrededor de 1250 – 1150 cm<sup>-1</sup> para la vibración  $\nu_{as}(P \equiv N \equiv P)$ .

**Tabla 4.** Vibraciones representativas observadas en los espectros de infrarrojo para los compuestos [RTe(dtc){(SP $\Phi_2$ )<sub>2</sub>N}], (donde R = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, dtc = S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S).

Compuesto	$\nu(N-H)$	$\nu(P_2N)$	$\nu(P-S)$	$\nu(C_2Te)$	$\nu(C-N)$	$\nu(C-S)$
[(SP $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> NH] <sup>[55]</sup>	1114	922, 781	645, 622			
Na[(SP $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> N] <sup>[33b]</sup>		1192, 1178	605, 577			
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ){(SP $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> N}]	<b>9</b>	1205f, 912d	696f	567f, 524m	1435 m	1026m, 983d
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ){(SP $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> N}]	<b>10</b>	1231f, 913d	696f	570f, 531m	1477 m	1023d, 998d
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O){(SP $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> N}]	<b>11</b>	1213f, 900d	696f	568m, 517m	1470 m	1025m, 991d
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S){(SP $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> N}]	<b>12</b>	1237f, 916d	696f	557f, 512f	1467f	1026m, 994m
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ){(SP $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> N}] · H <sub>2</sub> O	<b>13</b>	1204f, 912d	695f	565f, 533m	1484 m	1026d, 983d
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ){(SP $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> N}]	<b>14</b>	1193f, 900d	698f	562f, 500m	1477 m	1029d, 1002d
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O){(SP $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> N}]	<b>15</b>	1214f, 900d	695f	570m, 510m	1479 m	1022m, 995d
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S){(SP $\Phi_2$ ) <sub>2</sub> N}]	<b>16</b>	1221f, 914d	698f	559f, 511m	1464 m	1020m, 980d

Los espectros de infrarrojo de [RTe(dtc){(XP $\Phi_2$ )<sub>2</sub>N}] presentan las bandas esperadas para la vibración  $\nu_{as}(P_2N)$  con los promedios de 1226, 903 (X = O); 1215, 908 (X = S) y 1127, 916 cm<sup>-1</sup> (X = Se). Mientras que la vibración  $\nu(P-X)$  tiene los promedios de 1130 (X = O), 696 (X = S) y 537 (X = Se) cm<sup>-1</sup>. Estos promedios son comparables con los modos de vibración característicos de los

ditiofosfinatos. <sup>[56]</sup> Ambas vibraciones  $\nu_{as}(P_2N)$  y  $\nu(P-X)$ , indican que los ligantes están desprotonados y unidos al átomo de telurio, los valores muestran una clara diferencia con los datos que presentan los ácidos libres, (ejemplo:  $[(OP\phi_2)_2NH]$ : <sup>[53]</sup>  $\nu_{as}(P_2NH)$  920,  $\nu(P-O)$  1120, 1102  $cm^{-1}$ ;  $[(SP\phi_2)_2NH]$ : <sup>[35a,55]</sup>  $\nu_{as}(P_2NH)$  922, 781,  $\nu(P-S)$  645, 622  $cm^{-1}$  y  $[(SeP\phi_2)_2NH]$ : <sup>[46]</sup>  $\nu_{as}(P_2NH)$  1114, 791,  $\nu(P-Se)$  546  $cm^{-1}$ ). Mostrando una similitud con los datos de las sales alcalinas de las que se parte para obtener los compuestos mixtos,  $[K(OP\phi_2)_2N]$ :  $\nu_{as}(P_2N)$  1225, 1177,  $\nu(P-O)$  1126  $cm^{-1}$ ;  $[Na(SP\phi_2)_2N]$ : <sup>[55a]</sup>  $\nu_{as}(P_2N)$  1192, 1178,  $\nu(P-S)$  605, 577  $cm^{-1}$  y  $[K(SeP\phi_2)_2N]$ : <sup>[46b]</sup>  $\nu_{as}(P_2N)$  1206, 790,  $\nu(P-Se)$  545  $cm^{-1}$ . De igual forma existen bandas muy similares en compuestos análogos de organotelurio (IV) con ligantes imidotetrafenildifosfinato tales como  $\phi_3Te[(OP\phi_2)_2N]$  <sup>[33c]</sup> [ $\nu_{as}(P_2N)$  1275 y  $\nu(P-O)$  1155, 1130  $cm^{-1}$ ],  $\phi_3Te[(SP\phi_2)_2N]$  <sup>[33b]</sup> [ $\nu_{as}(P_2N)$  1204 y  $\nu(P-S)$  595  $cm^{-1}$ ],  $C_4H_8Te[(SeP\phi_2)_2N]$  <sup>[33d]</sup> [ $\nu_{as}(P_2N)$  1220 y  $\nu(P-Se)$  437  $cm^{-1}$ ].

**Tabla 5.** Vibraciones representativas observadas en los espectros de infrarrojo para los compuestos  $[C_4H_8Te(dtc)\{(SeP\phi_2)_2N\}]$ , (dte =  $S_2CNEt_2$ ,  $S_2CNC_5H_{10}$ ,  $S_2CNC_4H_8O$ ,  $S_2CNC_4H_8S$ ).

Compuesto	$\nu(N-H)$	$\nu(P_2N)$	$\nu(P-Se)$	$\nu(C_2Te)$	$\nu(C-N)$	$\nu(C-S)$
$[(SeP\phi_2)_2NH]$ <sup>[33c]</sup>	2970	1114, 791	546			
$K[(SeP\phi_2)_2N]$ <sup>[46]</sup>		1206, 790	545			
$[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SeP\phi_2)_2N\}]$	<b>17</b>	1195f, 917m	539f	514m	1481 m	994d
$[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SeP\phi_2)_2N\}]$	<b>18</b>	1232f, 916d	538m	513d	1485f	1001m, 947d
$[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8O)\{(SeP\phi_2)_2N\}]$	<b>19</b>	1222f, 918d	536m	-	1430f	1022m, 991m
$[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SeP\phi_2)_2N\}]$	<b>20</b>	1222f, 920m	536m	500m	1428f	1022m, 991m

## 4.2. Espectrometría de Masas.

Los espectros de masas obtenidos por FAB<sup>+</sup> (bombardeo de átomos acelerados), fueron determinados después de disolver la muestra en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, utilizando como matriz alcohol 3 – nitrobencílico. Los fragmentos más importantes observados en los espectros de masas muestran intensidades muy pequeñas y son listados en la tabla 6. Todos los picos corresponden a los patrones de distribución isotópica. En la mayoría de los compuestos fue observado el ión molecular, menos para los compuestos **2**, **3**, **5**, **6**, **19** y **20**. En ninguno de los espectros se detectan fragmentos correspondientes a especies diméricas de telurio (IV).

Los fragmentos con m/z de 186 y 233 son característicos de los sistemas derivados del telurofeno<sup>[57]</sup> y del benzotelurofeno.<sup>[49]</sup> El pico base para la mayoría de los compuestos corresponde al fragmento [(XPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>] m/z: 418 (X = O), 448 (X = S) y 544 (X = Se).

## 4.3. Espectroscopía de Resonancia Nuclear Magnética.

Los espectros fueron determinados en un equipo JEOL 300, utilizando como disolvente para todas las muestras CDCl<sub>3</sub>, los núcleos analizados fueron <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, <sup>77</sup>Se y <sup>125</sup>Te. Los datos de los espectros de protón y de carbono se encuentran citados en las tablas 7 – 10.

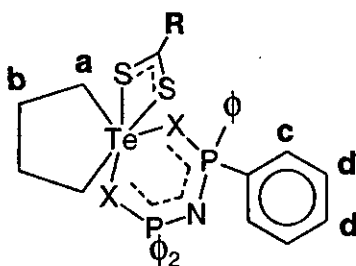
Las señales observadas en RNM – <sup>1</sup>H, correspondientes a los protones de los metilenos unidos al átomo de telurio (protones **a**, figura 11), presentan un desplazamiento muy cercano al observado en la materia de partida C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Tel<sub>2</sub> (3.05 ppm),<sup>[49]</sup> sin embargo, en los compuestos **2** y **17**, el desplazamiento es mayor en comparación con los otros compuestos. La diferencia de estas señales respecto a la materia de partida es de Δ = 0.45 ppm en **2** y de 1.13 ppm en **17**.

**Tabla 6.** Fragmentos más importantes encontrados en los espectros de FAB<sup>+</sup>, [relación m/z (% de abundancia)].

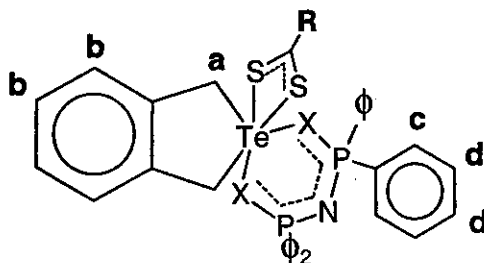
Compuestos	[M:•]	[RTe{(XPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}:•]	[Te{(XPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}:•]	[XPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N:•]	[RTe(dtc):•]	[RTe:•]
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ){(OPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	1 751 (5)	-	546 (10)	418 (20)	335 (80)	186 (30)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ){(OPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	2 -	-	546 (15)	418 (100)	346 (50)	186 (15)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O){(OPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	3 -	-	546 (15)	418 (100)	348 (68)	186 (25)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S){(OPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	4 780 (10)	-	546 (10)	418 (100)	364 (35)	186 (20)
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ){(OPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	5 -	650	-	418 (50)	382 (10)	233 (10)
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ){(OPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	6 -	-	546 (5)	418 (50)	391 (30)	233 (20)
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O){(OPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	7 812 (20)	650 (10)	546 (30)	418 (100)	398 (40)	233 (20)
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S){(OPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	8 828 (10)	-	546 (10)	418 (80)	412 (100)	233 (10)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ){(SPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	9 783 (5)	-	578 (7)	448 (100)	335 (15)	186 (8)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ){(SPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	10 793 (5)	-	578 (10)	448 (100)	346 (20)	186 (10)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O){(SPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	11 795 (10)	634 (10)	578 (10)	448 (100)	348 (15)	186 (15)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S){(SPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	12 813 (10)	-	578 (10)	448 (100)	364 (15)	186 (10)
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ){(SPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}] · H <sub>2</sub> O	13 831 (10)*	682 (10)	578 (25)	448 (100)	382 (10)	233 (5)
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ){(SPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	14 842 (8)	-	578 (10)	448 (45)	391 (10)	-
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O){(SPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	15 843 (10)	682 (7)	578 (20)	448 (100)	398 (10)	-
[C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S){(SPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	16 861 (6)	682 (10)	578 (25)	448 (100)	412 (15)	233 (10)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ){(SePΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	17 875 (10)	730 (10)	672 (10)	544 (100)	335 (25)	186 (40)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ){(SePΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	18 888 (5)	-	672 (5)	544 (100)	346 (20)	186 (10)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O){(SePΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	19 -	-	672 (10)	544 (100)	348 (15)	186 (40)
[C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S){(SePΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N}]	20 -	730 (10)	672 (20)	544 (100)	364 (10)	186 (45)

\* [M·H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>

Los compuestos derivados de la materia prima  $C_8H_8TeI_2$  (5 – 8 y 13 – 16) presentan el desplazamiento de los protones **a** (figura 12), muy cercanos al encontrado en la materia de partida (4.99 ppm), <sup>[58]</sup> el  $\Delta$  para esta señal en comparación con la referencia tiene el intervalo 0.39 – 0.62 ppm, lo cual indica que los diversos ligantes no ocasionan gran efecto en el desplazamiento de estos protones. Las señales en la región de los protones aromáticos, para los derivados de  $C_8H_8TeI_2$  aparecen en el desplazamiento esperado mientras que las señales provenientes de los ligantes imidotetrafenildicalcogénodifosfinato son similares a señales encontradas en otros compuestos con este tipo de ligantes. Un ejemplo del espectro de RNM –  $^1H$  es para el compuestos  $[C_8H_8Te(S_2CNEt_2)\cdot\{(SP\phi_2)_2N\}] \cdot H_2O$  (13), señalado en la figura 13.















**Figura 11.** Asignación de los protones observados en resonancia nuclear magnética para los compuestos 1-4, 9-12, 17-20, ver tabla 7.











**Figura 12** Asignación de los protones observados en resonancia nuclear magnética para los compuestos 5-8, 13-16, ver tabla 8.

**Tabla 7.** Datos de RNM –  $^1\text{H}$  de los compuestos  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , (donde  $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNET}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ) y  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$  y  $\text{Se}$ .

Compuestos	Don	Tipo de protón. [ $\delta$ : ppm]				R	
		a	b	c	d		
$\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2$ <sup>[49]</sup>		3.05 (s)	2.23 (s)				
		CDCl <sub>3</sub>					
1	O	3.18 (4H, s)	2.67 (4H, s)	7.68 (8H, m)	7.18 (12H, m)		e = 3.87 (4H, c) f = 1.24 (6H, t)
2	O	3.50 (4H, s)	2.87 (4H, s)	7.74 (8H, m)	7.22 (12H, m)		e = 4.00 (4H, s) f = 1.65 (6H, s)
3	O	3.03 (4H, s)	2.60 (4H, s)	7.77 (8H, m)	7.24 (12H, m)		e = 2.37 (4H, s) f = 3.73 (4H, t)
4	O	3.16 (4H, s)	2.23 (4H, s)	7.85 (8H, m)	7.30 (12H, m)		e = 2.60 (4H, t) f = 4.17 (4H, t)
9	S	3.16 (4H, s)	2.53 (4H, m)	7.95 (8H, m)	7.33 (12H, m)		e = 3.76 (4H, c) f = 1.19 (6H, t)
10	S	3.13 (4H, s)	2.52 (4H, m)	7.95 (8H, m)	7.32 (12H, m)		e = 3.97 (4H, s) f = 1.61 (6H, s)
11	S	3.17 (4H, s)	2.56 (4H, m)	7.91 (8H, m)	7.32 (12H, m)		e = 3.69 (4H, t) f = 4.03 (6H, t)
12	S	3.16 (4H, s)	2.56 (4H, m)	7.94 (8H, m)	7.31 (12H, m)		e = 2.66 (4H, t) f = 4.31 (4H, t)
17	Se	4.18 (4H, s)	2.53 (4H, m)	7.93 (8H, m)	7.33 (12H, m)		e = 2.27 (6H, t) f = 3.76 (4H, c)
18	Se	3.17 (4H, s)	2.54 (4H, s)	7.94 (8H, m)	7.31 (12H, m)		e = 3.97 (4H, s) f = 1.65 (6H, s)
19	Se	3.01 (4H, s)	2.55 (4H, m)	7.97 (8H, m)	7.37 (12H, m)		e = 3.69 (4H, t) f = 4.06 (6H, s)
20	Se	3.06 (4H, s)	2.06 (4H, m)	8.01 (8H, m)	7.38 (12H, m)		e = 2.60 (4H, t) f = 4.31 (4H, t)

**Tabla 8.** Datos de RNM –  $^1\text{H}$  de los compuestos  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{X}\text{P}\text{O}_2)_2\text{N}\}]$ , (donde  $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ) y  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$  y  $\text{Se}$ .

Compuesto	Don	Tipo de protón. [ $\delta$ : ppm]				R	
		a	b	c	d		
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Tel}_2$ <sup>[58]</sup>		4.99 (s)	7.0 - 7.5 (m)				
		DMF- $d_5$					
5	O	4.60 (4H, s)	7.25 (4H, m)	7.70 (8H, m)	7.19 (12H, m)		e = 3.83 (4H, c) f = 1.23 (6H, t)
6	O	4.53 (4H, s)	7.05 (4H, m)	7.75 (8H, m)	7.22 (12H, m)		e = 3.64 (4H, t) f = 1.63 (6H, s)
7	O	4.50 (4H, s)	6.99 (4H, m)	7.67 (8H, m)	7.14 (12H, m)		e = 3.70 (4H, t) f = 4.14 (4H, s)
8	O	4.49 (4H, s)	7.02 (4H, m)	7.50 (8H, m)	7.18 (12H, m)		e = 2.70 (4H, t) f = 4.27 (4H, t)
13	S	4.38 (4H, m)	7.07 (4H, m)	7.96 (8H, m)	7.33 (12H, m)		e = 3.74 (4H, c) f = 1.18 (6H, t)
14	S	4.39 (4H, m)	7.08 (4H, m)	7.90 (8H, m)	7.34 (12H, m)		e = 3.91 (4H, s) f = 1.61 (6H, s)
15	S	4.37 (4H, m)	7.09 (4H, m)	7.94 (8H, m)	7.32 (12H, m)		e = 3.66 (4H, t) f = 4.00 (4H, t)
16	S	4.40 (4H, s)	7.08 (4H, m)	7.94 (8H, m)	7.35 (12H, m)		e = 2.63 (4H, t) f = 4.27 (4H, t)

En el caso de la RNM –  $^{13}\text{C}$  existe también un desplazamiento significativo de la señal del carbono enlazado al átomo de telurio (carbono # 1, figura 14). Este desplazamiento es muy grande para los compuestos **2**, **4** y **18**, en donde el  $\Delta$  de estas señales respecto a la materia de partida ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{Tel}_2$  42.9 ppm) <sup>[49]</sup> es de 10.1 en **2**, 11.0 en **4** y 10.3 ppm en **18**. En cambio para los compuestos **10** – **12**, **19** y **20** esta diferencia es muy pequeña ( $\Delta$  alrededor de 1 ppm), el resto de los compuestos tienen una  $\Delta$  cercana a 5 ppm. En el caso de los compuestos derivados de la materia prima  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Tel}_2$  (48.0 ppm), <sup>[20b]</sup> el  $\Delta$  de desplazamiento del carbono # 1 (figura 15) tiene un promedio de 3.2 ppm, indicando que en esta señal no se logra observar una influencia directa de los ligantes sobre el



desplazamiento de estos protones; como en los compuestos derivados de  $C_4H_8TeI_2$ . En todos los espectros de carbono se logra observar el acoplamiento carbono - fósforo, para los carbonos aromáticos provenientes de los ligantes imidotetrafenildifosfinato, cabe mencionar que en la mayoría de los casos se logra observar los carbonos *ipso*. Sin embargo no todas las señales esperadas son observadas, pues existe un traslape en las señales en la región de los carbonos aromáticos, o el carbono cuaternario proveniente de los ligantes ditiocarbamato; tal es el caso del carbono # 3 y 4 en el compuesto **18** y el carbono # 3 en **19**, (ver tabla 9); así como los carbonos # 5 y 6 en los compuestos **5**, **6** y **8**, (ver tabla 10). Un ejemplo del espectro de RNM -  $^{13}C$  se encuentra en la figura 16 para el compuesto **14**.

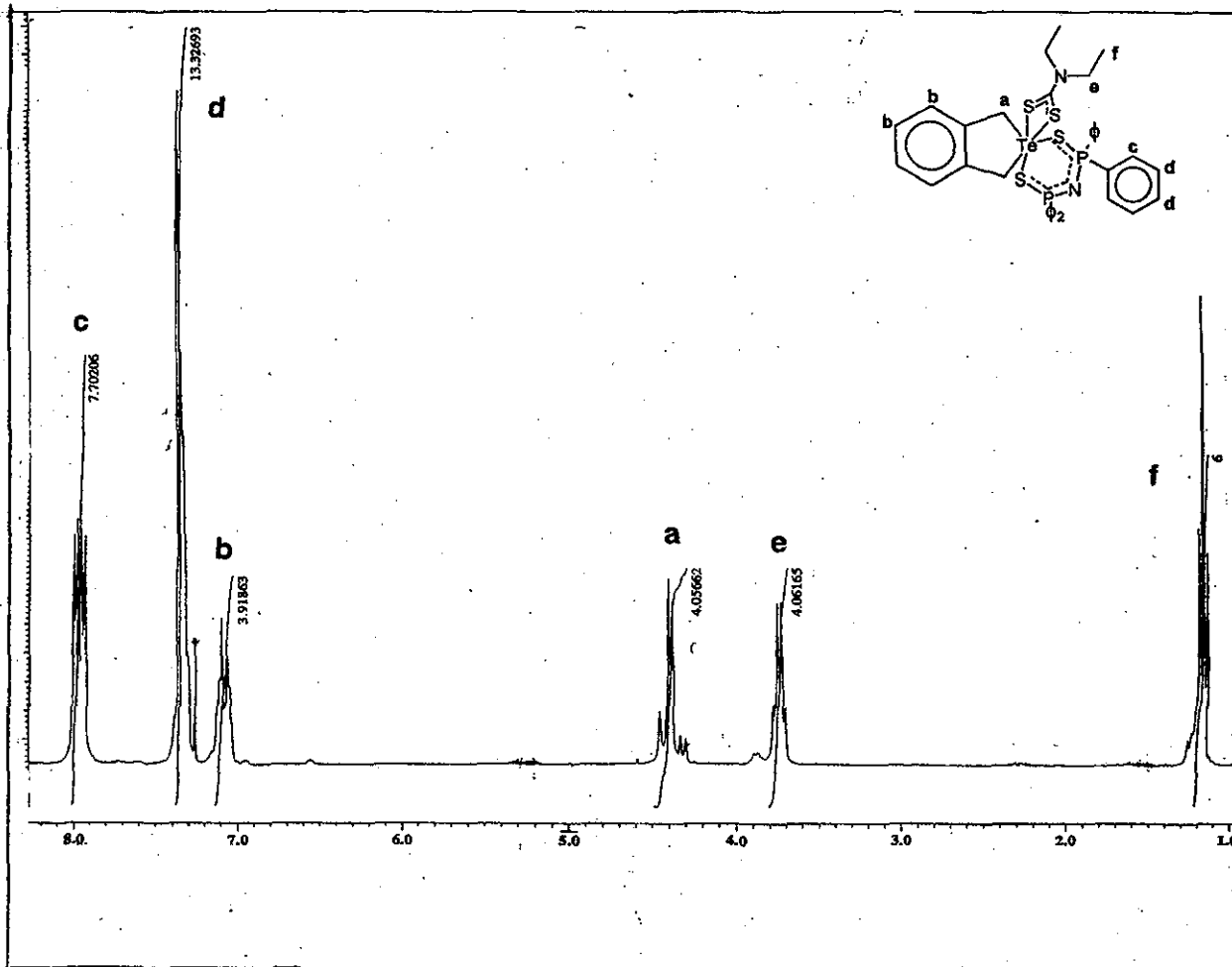
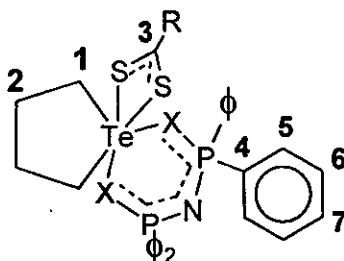
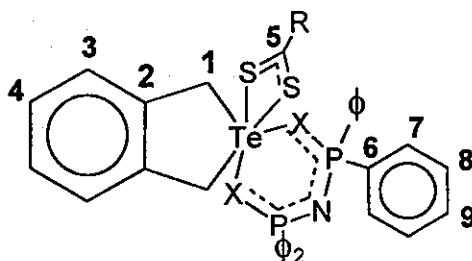


Figura 13. Espectro de RNM -  $^1H$  para el compuesto  $[C_8H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SP\phi_2)_2N\}]\cdot H_2O$ , **13**.



**Figura 14.** Asignación de los carbonos observados en resonancia nuclear magnética para los compuestos 1-4, 9-12, 17-20, tabla 9.



**Figura 15.** Asignación de los carbonos observados en resonancia nuclear magnética para compuestos 5-8, 13-16, tabla 10.

Tabla 9. Datos de RNM – <sup>13</sup>C de los compuestos [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(dtc)(XPφ<sub>2</sub>N)], (donde dtc = S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>S) y X = O, S y Se.













Compuesto	Número de carbono. [δ: ppm, <sup>n</sup> J <sub>XV</sub> : Hz]							R	
	1	2	3	4	5	6	7		
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> TeI <sub>2</sub> [49]	42.9	32.8							
	DMSO - d <sub>6</sub>								
1	O	48.4	41.0	199.0	131.7	131.2, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 10	127.8, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 10	129.8	 8: 31.7 9: 12.3
2	O	53.0	42.5	194.3	133.9	131.3, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 10	127.8, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 13	129.9	 8: 33.4 9: 26.0 10: 23.7
3	O	38.8	31.3	197.0	131.9	131.2, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 9	127.9, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> : 13	129.7	 8: 51.5 9: 66.1
4	O	53.9	38.8	187.8	139.9	131.2, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 7	127.8, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 13	128.8	 8: 27.6 9: 68.1
9	S	48.8	41.8	195.2	138.6	131.3	128.1, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 13	130.3	 8: 32.9 9: 12.3
10	S	41.6	33.4	195.1	138.7 <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> : 6	131.2, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 10	127.9, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 15	130.2	 8: 32.6 9: 25.8 10: 23.7

Tabla 9. continuación

Compuesto	Número de carbono. [δ: ppm, <sup>n</sup> J <sub>XY</sub> : Hz]							R	
	Don	1	2	3	4	5	6		7
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Tel <sub>2</sub> [49]		42.9	32.8						
		DMSO	-d <sub>6</sub>						
11	S	42.4	33.2	198.3	138.9	131.2, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 15	128.1, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 12	130.3	 8: 51.0 9: 66.5
12	S	42.4	33.1	197.9	138.7	131.2	128.0, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 14	130.4	 8: 27.6 9: 54.3
17	Se	49.0	41.4	196.7	138.0	131.3, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 15	128.2, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 17	130.3	 8: 33.1 9: 12.4
18	Se	53.2	42.5	-	-	131.4, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 9	128.2, <sup>3</sup> J <sub>C</sub> : 18	129.0	 8: 34.0 9: 26.0 10: 23.3
19	Se	41.9	33.5	-	138.9	131.6, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 14	128.2, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 17	129.7	 8: 51.0 9: 66.3
20	Se	41.9	33.2	197.5	138.5	132.0, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 7	128.2, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 14	130.7	 8: 27.5 9: 54.7

**Tabla 10** Datos de RNIM - <sup>13</sup>C de los compuestos [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Te(dtc){(XPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}]. (donde dtc = S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S) y X = O, S y Se.

Don	Número de carbono. [δ: ppm, <sup>n</sup> J <sub>XY</sub> : Hz]									R	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Te <sub>2</sub> <sup>[206]</sup>	48.0	140.2	127.7	130.1							
	DMF - d <sub>5</sub> (-40°C)										
5	O	45.7	139.9	126.1	127.4	-	131.3, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 9	127.8, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 11	130.1		10: 48.8 11: 12.3
6	O	43.6	139.9	126.0	127.3	-	131.2, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 11	127.8, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 13	129.9		10: 52.3 11: 25.9 12: 24.0
7	O	45.0	140.0	126.1	127.4	201.1	138.3	131.1, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 8	127.8, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> : 14	129.6	10: 51.0 11: 66.3
8	O	43.9	138.7	127.0	127.9	-	132.0, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 9	127.7, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 13	130.2		10: 26.1 11: 55.7
13	S	44.9	140.0	127.0	128.3	195.2	138.4 <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> : 5	131.2, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 11	128.1, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 13	130.2 <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> : 17	10: 48.8 11: 12.2
14	S	45.0	139.9	-	128.1	199.2	138.5 <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> : 4	131.2, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 11	128.1, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 13	130.3 <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> : 17	10: 52.5 11: 25.2 12: 23.7
15	S	45.3	139.9	127.4	130.0	198.0	139.7 <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> : 9	131.2, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 12	128.0, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 13	130.5	10: 51.4 11: 66.3
16	S	44.9	139.9	127.2	130.2	198.2	138.1 <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> : 5	131.2, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> : 12	128.1, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> : 15	130.5	10: 27.2 11: 54.1

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

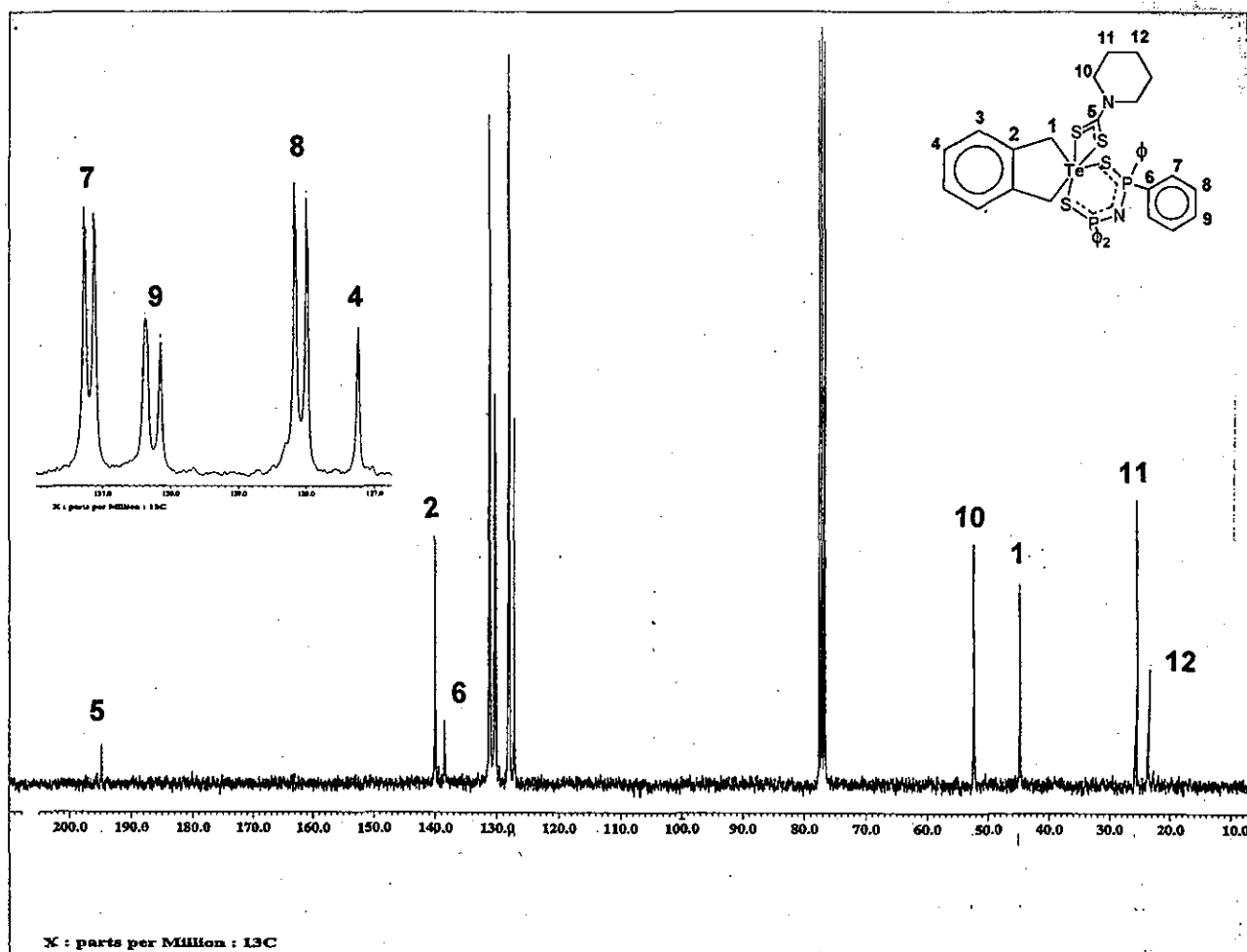


Figura 16. Espectro de RNM -  $^{13}\text{C}$  para el compuesto  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , **14**.

La RNM -  $^{31}\text{P}$  de los compuestos y de los ácidos libres, así como de sus correspondientes sales de potasio se encuentran listados en las tablas 11 y 12. Los espectros de resonancia nuclear magnética de  $^{31}\text{P}$  muestran que las señales de los ácidos libres se encuentran a frecuencia baja 57.6 y 53.2 ppm en S <sup>[59]</sup> y Se, <sup>[41c,48]</sup> en comparación con los derivados obtenidos ya que los promedios de los desplazamientos observados en esta resonancia para los compuestos son: 15 (X = O), 36.5 (X = S) y 28 (X = Se) ppm, siendo desplazamientos muy cercanos a los encontrados en las sales de potasio de los ligantes.

**Tabla 11.** Datos de RNM –  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$  y  $^{125}\text{Te}$  de las materias de partida. [ $\delta$ : ppm,  $^n\text{J}_{\text{XY}}$ : Hz].

Compuesto	$^{31}\text{P}$ (disolvente)	$^{77}\text{Se}$ (disolvente)	$^{125}\text{Te}$ (disolvente)	Ref.
$[(\text{OP}\phi_2)_2\text{NH}]$	14.1 (CDCl <sub>3</sub> )			[60]
$\text{K}[(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}]$	12.2 (CDCl <sub>3</sub> )			[61]
$[(\text{SP}\phi_2)_2\text{NH}]$	57.6 (CDCl <sub>3</sub> )			[59]
$\text{K}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]$	37.1 (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /DMF)			[41c]
$[(\text{SeP}\phi_2)_2\text{NH}]$	53.2 (CDCl <sub>3</sub> )	-162.8 $^1\text{J}_{\text{SeP}}$ : 790	(CDCl <sub>3</sub> )	[41c,48]
$\text{K}[(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}]$	28.5 (DMSO-d <sub>6</sub> )	-118.2 $^1\text{J}_{\text{SeP}}$ : 687	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	[ $^{31}\text{P}$ :48] [ $^{77}\text{Se}$ :41c]
$\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2$			929.2 (DMSO-d <sub>6</sub> ) 783 (CDCl <sub>3</sub> )	[49]
$\text{C}_8\text{H}_8\text{TeI}_2$			561.5 (DMF-d <sub>7</sub> ) 830.2 (CDCl <sub>3</sub> )	[62]

**Tabla 12.** Datos de RNM –  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$  y  $^{125}\text{Te}$  [ $\text{RTe}(\text{dte})\{(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}\}$ ], (donde R = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, dte = S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>CNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S) y X = O, S y Se. [ $\delta$ : ppm,  $^n\text{J}_{\text{XY}}$ : Hz]

Compuesto	Don	dte	$^{31}\text{P}$	$^{77}\text{Se}$	$^{125}\text{Te}$
1	O	S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub>	15 s		758 s
2	O	S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	15 s		773 s
3	O	S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	15 s		1275 s
4	O	S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	15 s		1200 s
5	O	S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub>	16 s		1130 s
6	O	S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	15 s		1226 s
7	O	S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	16 s		1056 s
8	O	S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	16 s		1000 s
9	S	S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub>	36 s		821 s
10	S	S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	36 s		821 s
11	S	S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	36 s		830 s
12	S	S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	36 s		831 s
13	S	S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub>	37 s		728 s
14	S	S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	37 s		725 s
15	S	S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	37 s		736 s
16	S	S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	37 s		737 s
17	Se	S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub>	28 s	-157 d	$^1\text{J}_{\text{PSe}}$ : 801 797 s
18	Se	S <sub>2</sub> CNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	28 s	-141 d	$^1\text{J}_{\text{PSe}}$ : 792 772 s
19	Se	S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	28 s	-156 d	$^1\text{J}_{\text{PSe}}$ : 783 806 s
20	Se	S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	28 s	-156 d	$^1\text{J}_{\text{PSe}}$ : 833 807 s

En todos los casos los espectros fueron determinados en 24 horas, mostrando un orden de descomposición gradual ya que aparecen señales diferentes a las esperadas con el paso del tiempo; en el caso de los derivados que contienen selenio, (compuestos 17 – 20), a las pocas horas mostraban éstos

nuevas señales que, de acuerdo a lo observado en la literatura, algunas de estas señales podrían ser atribuidas a  $\text{Te}[(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}]_2$  [ $\text{X} = \text{S}$  (34.1 ppm) <sup>[35c]</sup>,  $\text{X} = \text{Se}$  (24.4 ppm) <sup>[38]</sup>] y a los ligantes libres, en disolución observado en muchos derivados que contienen enlaces  $\text{Te-S}$ . <sup>[23c,d,24-26,33d]</sup> Los espectros de la resonancia nuclear magnética de fósforo muestran señales simples de los compuestos **1** – **16**, mientras que los compuestos **17** – **20** muestran señales simples con satélites debido a los acoplamientos con los núcleos de  $^{77}\text{Se}$  (espín de  $^{77}\text{Se} = \frac{1}{2}$ , con abundancia de 7.8%). Ejemplos de esto estas señales, se encuentran en los espectros de RNM –  $^{31}\text{P}$  para los compuestos **3**, **16** y **17** contenidos en las figuras 17, 18 y 19 respectivamente.

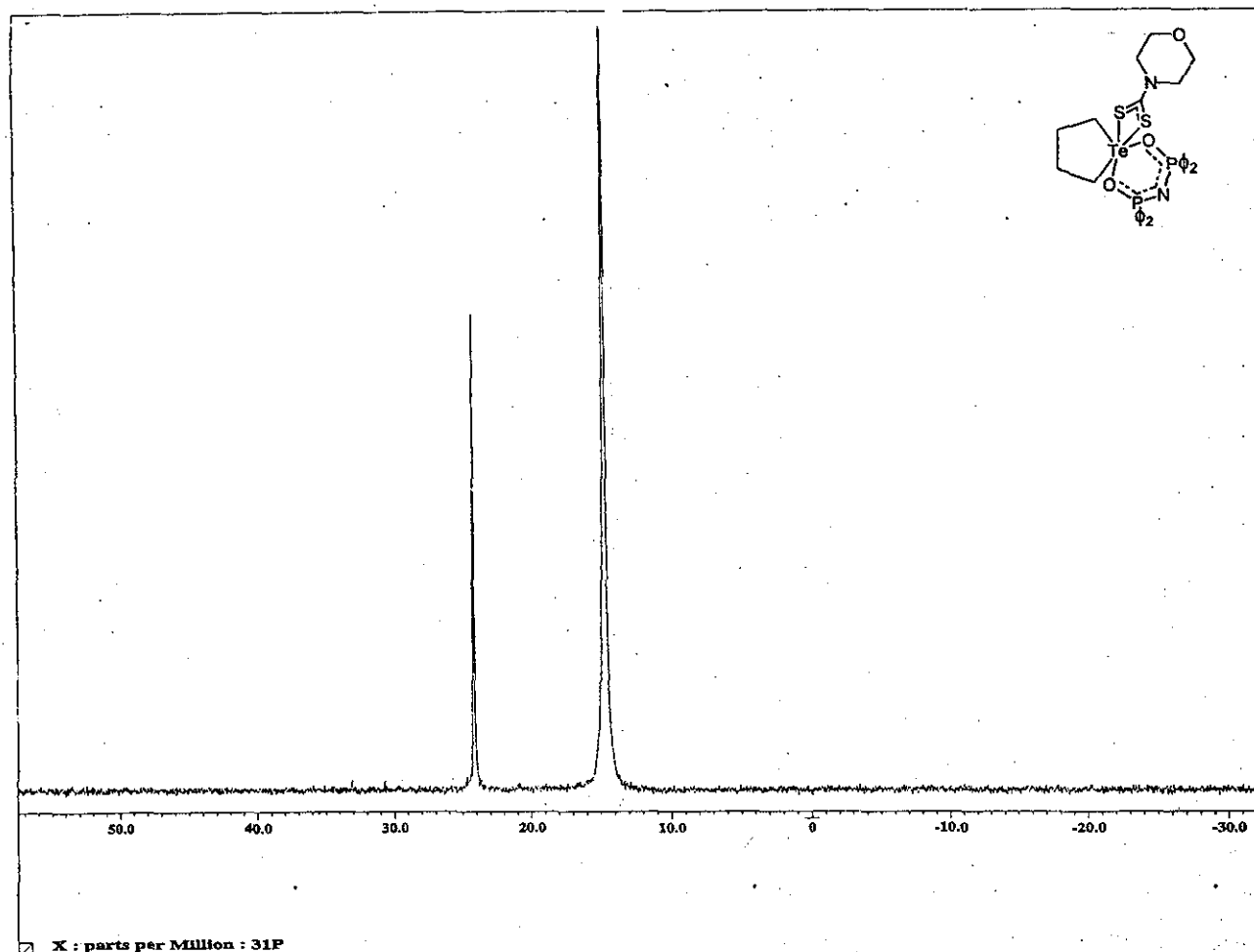


Figura 17. Espectro de RNM –  $^{31}\text{P}$  para el compuesto  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , **3**.



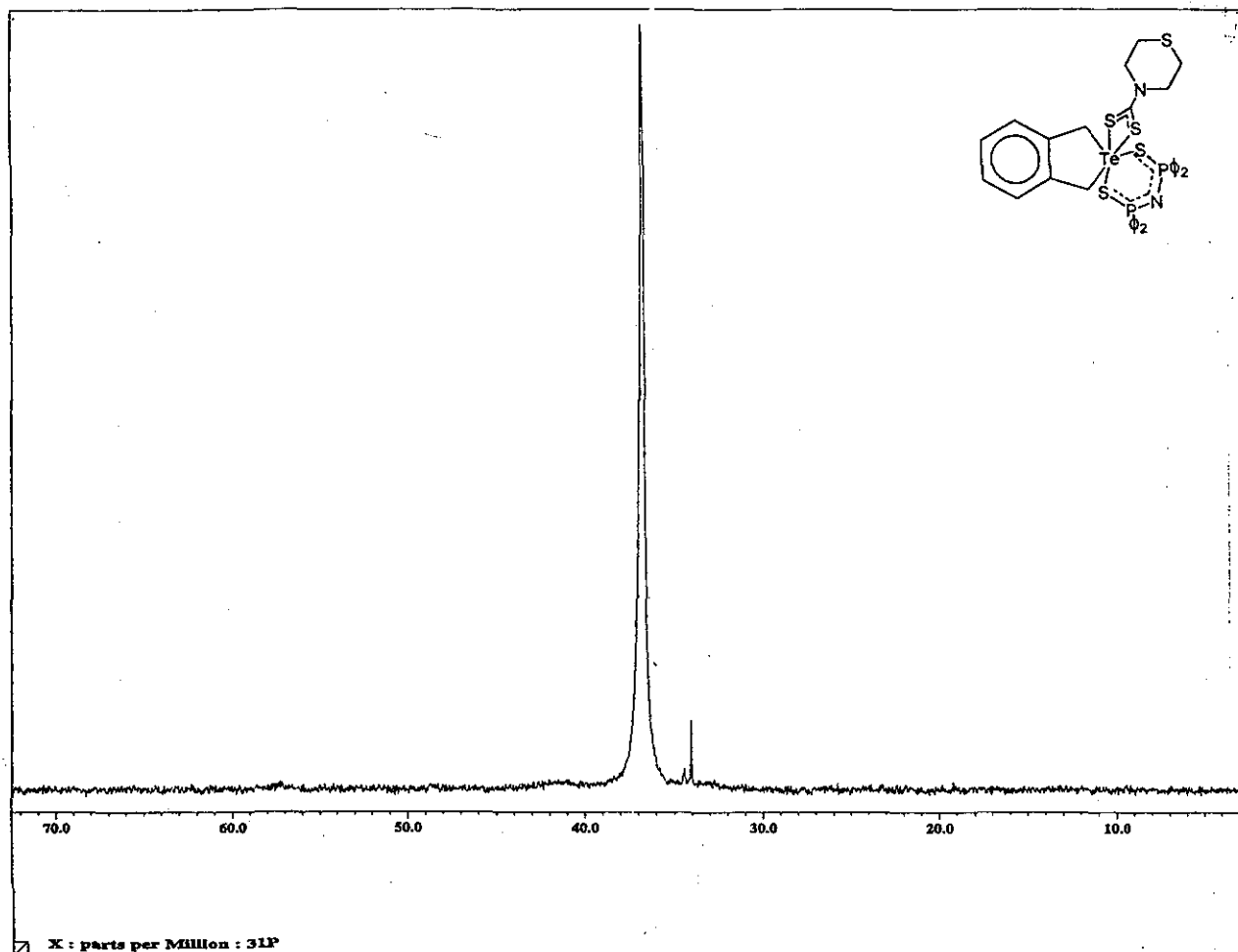


Figura 18. Espectro de RNM –  $^{31}\text{P}$  para el compuesto  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , 16.

Los datos de desplazamiento señalados en la tabla 12 para la resonancia nuclear magnética de fósforo, son comparables con los desplazamientos de los compuestos organometálicos de Te (IV) y Sn (IV) (ver tabla 13). Este desplazamiento indica que el ligante se encuentra desprotonado y coordinado al metal ya que es cercano al de las sales alcalinas de cada ligante. Esta tabla contiene dos ejemplos de compuestos análogos a los presentados en esta tesis:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$  y  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}]$  con desplazamientos de 44.2 y 35.5 ppm <sup>[33d]</sup>; éstos datos difieren alrededor de 7 ppm de los desplazamientos promedio

encontrados en las series  $[C_4H_8Te(dtc)\{(XP\phi_2)_2N\}]$  ( $X = S$ : 36.5 ppm) y ( $X = Se$ : 28 ppm); pero más similares a los desplazamientos de las sales alcalinas de los

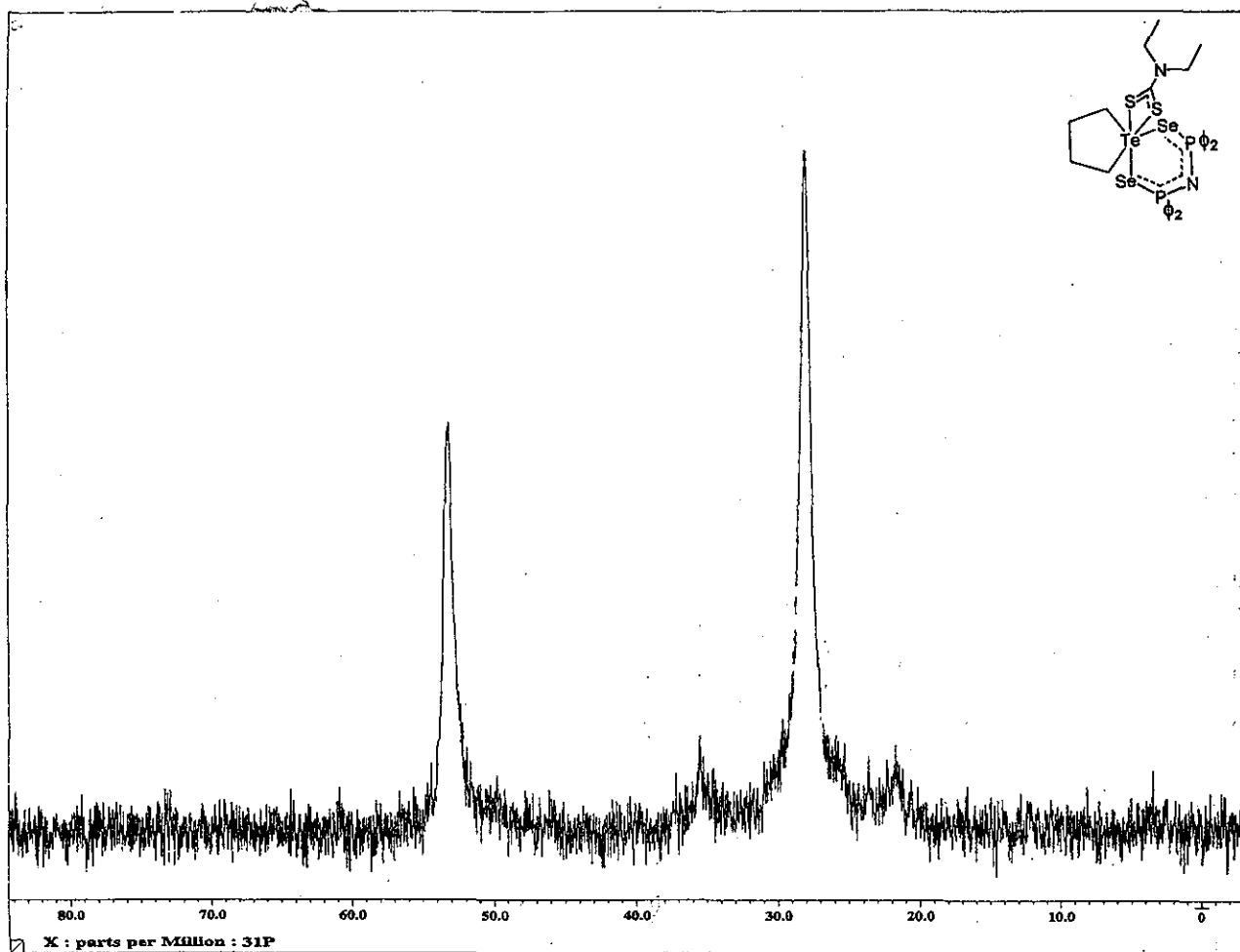


Figura 19. Espectro de RNM -  $^{31}P$  para el compuesto  $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SeP\phi_2)_2N\}]$ , 17.

Tabla 13. Datos del desplazamiento observado para la señal de fósforo, en compuesto de organotelurio (IV) y organoestaño (IV).

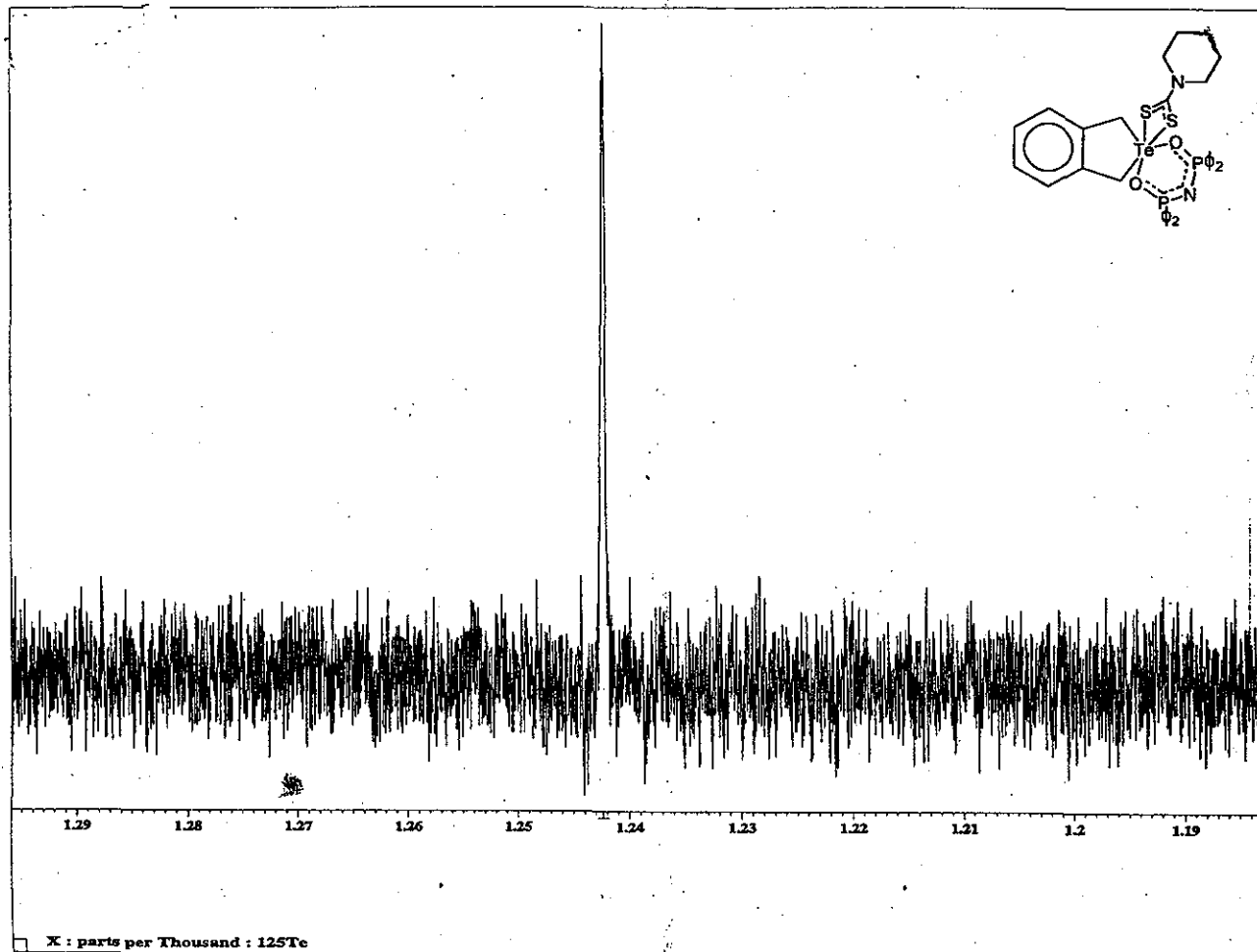
Compuestos de Te (IV)	Don	$^{31}P$ ( $\delta$ , ppm)	Ref	Compuestos de Sn (IV)	Don	$^{31}P$ ( $\delta$ , ppm)	Ref
$\phi_3Te[(OP\phi_2)_2N]$	O	10.1 s	[33c]	$Me_2Sn[(OP\phi_2)_2N]_2$	O	19.9 s	[63]
$Me_2Te[(SP\phi_2)_2N]_2$	S	35.8 s	[33a]	${}^nBu_2Sn[(OP\phi_2)_2N]_2$	O	19.0 s	[63]
$\phi_3Te[(SP\phi_2)_2N]$	S	36.9 s	[33c]	$Bz_2Sn[(OP\phi_2)_2N]_2$	O	21.1 s	[63]
$C_4H_8Te[(SP\phi_2)_2N]_2$	S	44.2 s	[33d]	$\phi_2Sn[(OP\phi_2)_2N]_2$	O	22.7 s	[63]
$C_4H_8Te[(SeP\phi_2)_2N]$	Se	35.5 s	[33d]	${}^nBu_2Sn[(SeP\phi_2)_2N]_2$	Se	28.3 s	[64]

La RMN –  $^{77}\text{Se}$  fue determinada para los compuestos **17** – **20**, los espectros muestran señales dobles, debido al acoplamiento con los átomos de fósforo, estas señales están en el intervalo de -157 -141 ppm, diferente al encontrado en el ácido libre ( $\sim$  -163 ppm) <sup>[41c,48]</sup>, los valores de las constantes de acoplamiento  $^1J_{\text{SeP}}$ , están en el intervalo de 783 a 833 Hz, que concuerda con análogos informados en la literatura, [ej.  $^n\text{Bu}_2\text{Sn}[(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}]_2$ : -50.7 ppm, ( $^1J_{\text{SeP}} = 584.4$  Hz) <sup>[64]</sup> y  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}]$ : -146.64 ppm <sup>[33d]</sup> ( $^1J_{\text{SeP}} = 717$  Hz). <sup>[65]</sup>].

El átomo de telurio tiene dos isótopos que son activos en los experimentos de resonancia nuclear magnética:  $^{123}\text{Te}$  (espín =  $\frac{1}{2}$  y abundancia de 0.87%) y  $^{125}\text{Te}$  (espín =  $\frac{1}{2}$  y abundancia de 7%). <sup>[66]</sup> Para entender los datos experimentales obtenidos en la RMN –  $^{125}\text{Te}$ , existen pocos estudios con un amplio número de compuestos de telurio, que han sido particularmente utilizados para determinar la sensibilidad del desplazamiento químico de este núcleo, de acuerdo al entorno químico, al disolvente, y al estado de oxidación de los átomos de telurio. <sup>[62,67,68]</sup> El desplazamiento químico de los compuestos de Te -2, +2 y +4 cubre una ventana espectral alrededor de 4700 ppm.

Los espectros de resonancia nuclear magnética de  $^{125}\text{Te}$  muestran señales simples. Los desplazamientos son indicados en la tabla 12 y algunos ejemplos de los espectros están indicados en las figuras 20, 21 y 23 para los compuestos **6**, **9**, y **18** respectivamente. Dentro de las características que se pueden observar respecto al desplazamiento de los compuestos mixtos con la materia prima de telurio  $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2$  (783 ppm) y  $\text{C}_8\text{H}_8\text{TeI}_2$  (830 ppm), se tiene un intervalo de  $\Delta$  muy grande para la serie de oxígeno [ $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dtc})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}$ ] ( $\Delta$ : 10 – 500 ppm), [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{dtc})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}$ ] ( $\Delta$ : 170-396 ppm); sin embargo esta diferencia en la serie de azufre y selenio, es más homogénea, pues el promedio de  $\Delta$  es  $\sim$  40 ppm en [ $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dtc})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}$ ],  $\sim$  100 ppm en [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{dtc})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}$ ] y  $\sim$  20 ppm en

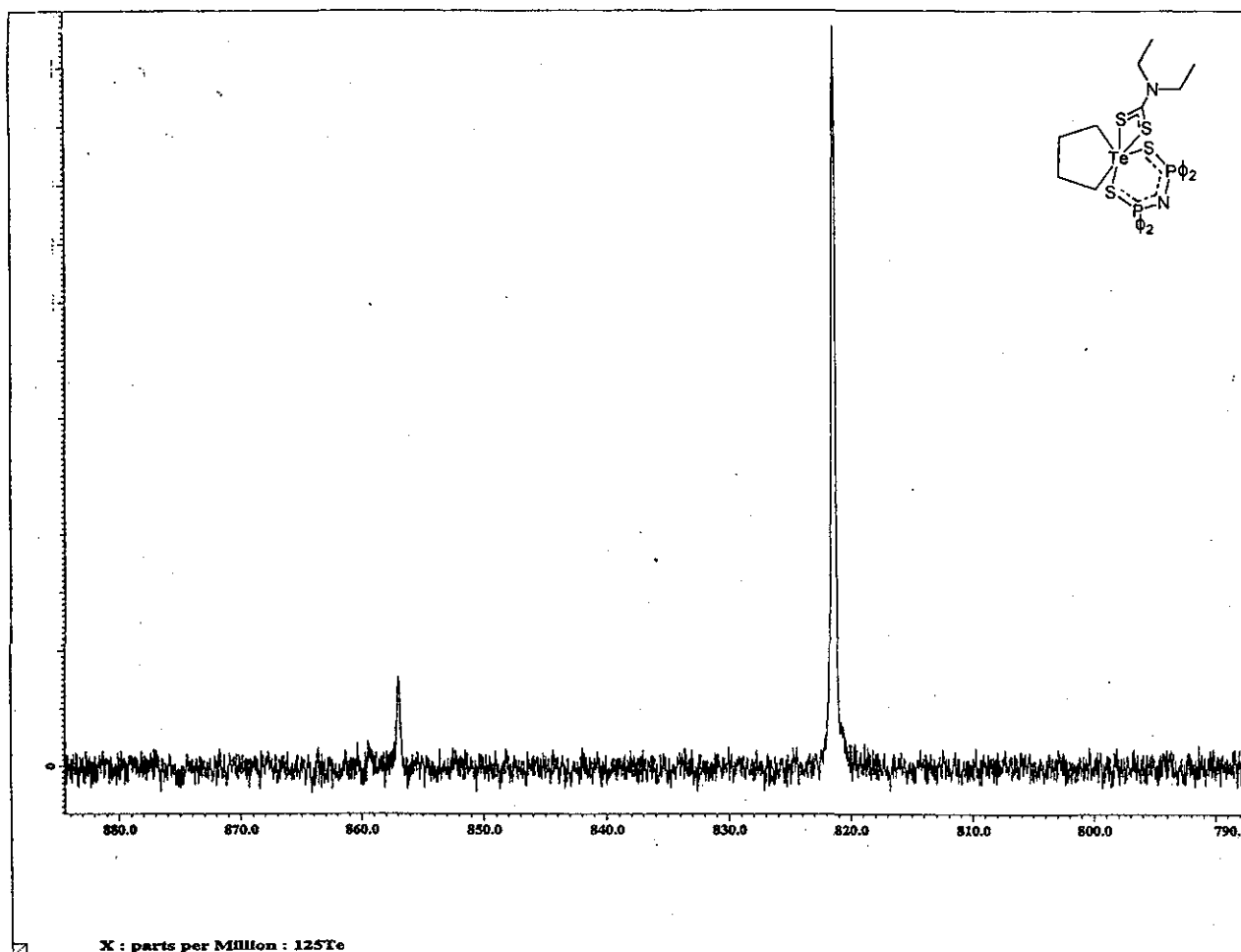
$[C_4H_8Te(dtc)\{(SeP\phi_2)_2N\}]$ , indicando de esta forma una influencia directa del átomo donador del ligante imidotetrafenildifosfinato sobre el desplazamiento de la señal de telurio.



**Figura 20.** Espectro de RNM -  $^{125}Te$  para el compuesto  $[C_8H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(OP\phi_2)_2N\}]$ , 6.

Existe una correlación entre las electronegatividades de los ligantes y de los desplazamientos químicos observados en la RNM -  $^{125}Te$ . Los desplazamientos de  $^{125}Te$ , son sensibles al medio que lo rodea, al cambio de los sustituyentes, y a las electronegatividades de los ligantes que conforman la esfera de coordinación del átomo de telurio, tal es el caso del complejo  $C_8H_8TeX_2$  ( $X =$  halógenos), <sup>[62,68b]</sup> este

fenómeno se observa también con compuestos en donde los ligantes son derivados alquílicos, en donde se habla de una electronegatividad de grupo.



**Figura 21.** Espectro de RNM –  $^{125}\text{Te}$  para el compuesto  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , 9.

Los datos que arrojan los experimentos nos hablan de una clara influencia de los diferentes átomos donadores de los ligantes imidotetrafenildifosfinatos, siguiendo con el parámetro de electronegatividad, se tiene que los compuestos que se encuentran desplazados a campo bajo son los compuestos con oxígeno, teniendo un intervalo de desplazamiento de 1275 – 758 ppm, seguidos por los compuestos con azufre con el intervalo de 831 – 725 ppm y finalmente con los compuestos de selenio con el intervalo de 807 – 772 ppm, (figura 22), cabe mencionar que este último intervalo, solo contempla a los derivados del telurofeno;

estas tendencias cumplen con lo esperado en el desplazamiento de acuerdo a la electronegatividad de cada átomo donador.

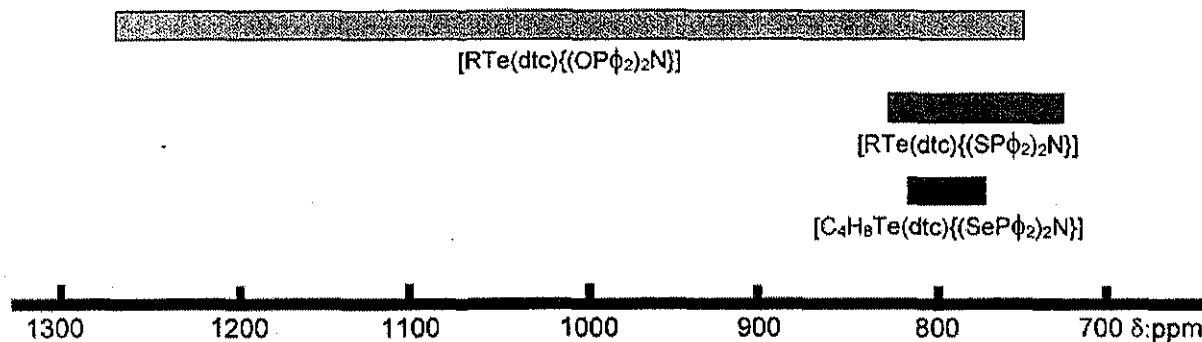


Figura 22. Diagrama de desplazamiento para los compuestos mixtos en la RNM -  $^{125}\text{Te}$ . (donde  $\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ).

Como se puede observar en la figura 22, existe un orden en los desplazamientos de las tres series de compuestos; el intervalo de mayor desplazamiento pertenece a la serie de oxígeno con fórmula  $[\text{RTe}(\text{dte})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , este intervalo contiene en su totalidad, la serie de compuestos de selenio  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , y además parte del intervalo de la serie con azufre  $[\text{RTe}(\text{dte})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ . En los desplazamientos de los compuestos mixtos también se observa una gran influencia dada por los ligantes ditiocarbamato.

Los compuestos 1, 2, 9, 10, 13, 14, 17 y 18, tienen como característica principal a los ligantes ditiocarbamato  $[\text{S}_2\text{CNR}_2]$  en donde  $\text{R} =$  etilo o piperidino, haciendo que las señales de telurio se encuentren en frecuencias altas. Mientras que las señales de los compuestos 3, 4, 11, 12, 15, 16, 19 y 20 ( $\text{R} =$  morfolino y tiomorfolino), sean encontradas en campo bajo. Este fenómeno también se observa en análogos organometálicos de Telurio (IV) con ligantes ditiocarbamato,  $^{125}\text{Te}$  así como en otros núcleos activos en resonancia, (tabla 14, 15); en donde los desplazamientos químicos se ven afectados por los sustituyentes  $\text{R}$ , de los ligantes ditiocarbamato.

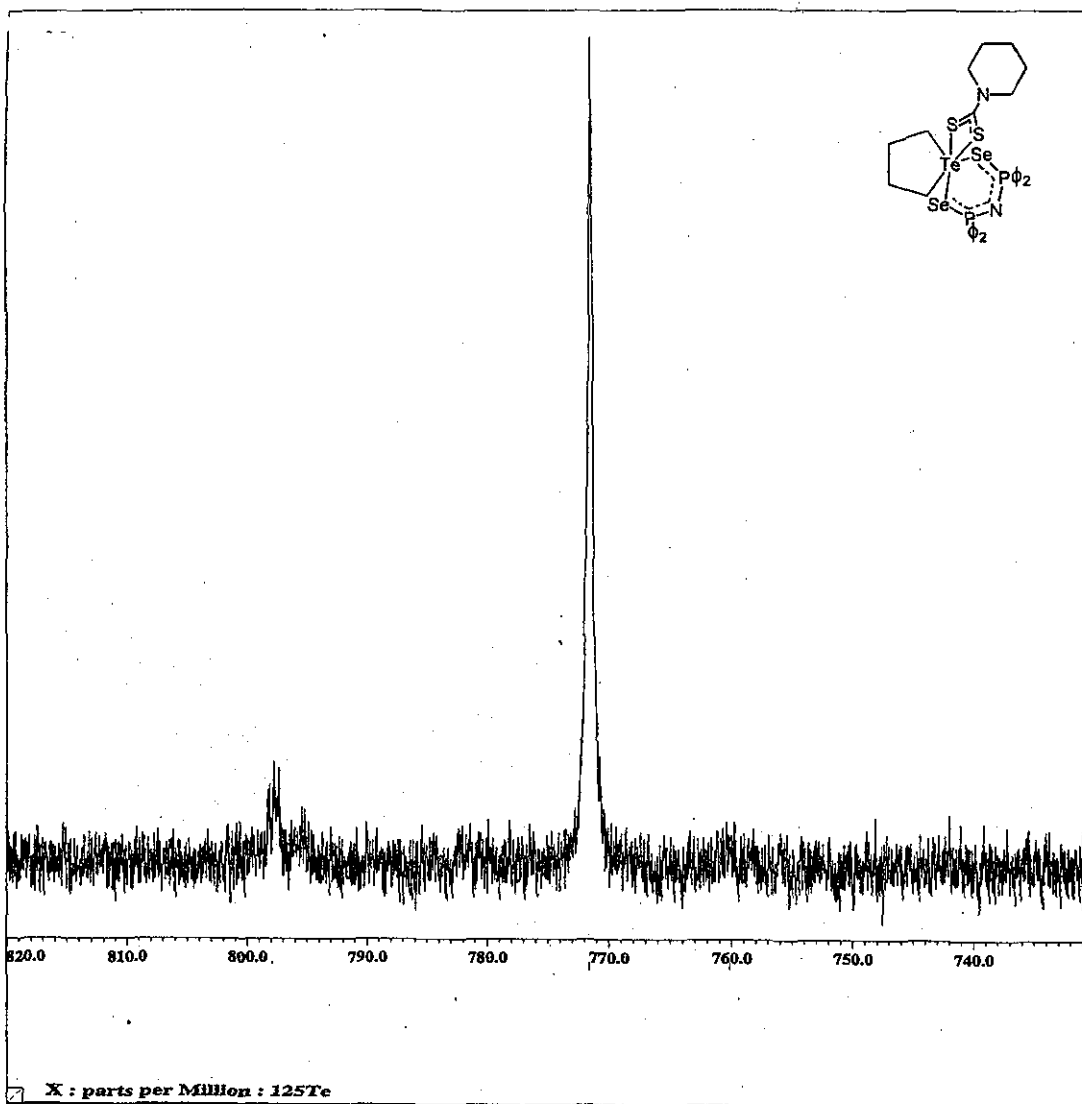


Figura 23. Espectro de RNM –  $^{125}\text{Te}$  para el compuesto  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{SeP}\phi_2)_2\text{N}\}]$ , 18.

Tabla 14. Influencia de los sustituyentes R, de los ligantes ditiocarbamatos, en el desplazamiento químico observado por resonancia multinuclear magnética.

Compuesto	$\delta^{125}\text{Te}$ [ppm]	$\delta^{199}\text{Hg}$ [ppm]	$\delta^{113}\text{Cd}$ [ppm]	$\delta^{59}\text{Co}$ [ppm]	$\delta^{119}\text{Sn}$ [ppm]
$\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_{2/3}$	[69]	[69]	[69]	[70]	[71]
Me	-	180	-	6830	-
Et	837.6	177	383	6790	675
<sup>i</sup> Pr	833.0	224	419	-	-
<sup>n</sup> Pr	836.0	-	-	-	-
<sup>t</sup> Bu	844.6	143	389	-	-
<sup>n</sup> Bu	-	173	386	6750	-

**Tabla 15.** Datos de resonancia nuclear magnética de  $^{125}\text{Te}$ , de complejos con ligantes ditiocarbamato.

Compuesto	$\delta^{125}\text{Te}$ [ppm] <sup>[69]</sup>	Disolvente
$\text{Te}(\text{S}_2\text{CNBz}_2)_4$	-569.05	$\text{CDCl}_3$
$\text{Te}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$	-561.14	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$
$\text{Te}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_4$	-561.09	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$
$\text{Te}(\text{S}_2\text{CN}^t\text{Bu}_2)_4$	-543.65	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$
$\text{Te}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_4$	-402.96	$\text{CDCl}_3$

La influencia de los sustituyentes y de la electronegatividad de los átomos donadores de los ligantes ocasionan diferencias significativas en los desplazamientos de los complejos mixtos, los cuales incluso pueden ser separados por parejas como se observa en la tablas 16, en donde se han ordenado de acuerdo al promedio de cada pareja de compuestos, notando que en el caso de los derivados de la serie  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dtc})\{(\text{OP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  la diferencia en el desplazamiento por parejas (compuestos 1, 2 y 3, 4), es alrededor de 500 ppm, mientras que para las series de  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dtc})\{(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  ( $\text{X} = \text{S}$  y  $\text{Se}$ ) desplazamientos son muy cercanos.

**Tabla 16.** Datos de los promedios de desplazamiento en la resonancia nuclear magnética de  $^{125}\text{Te}$ , de complejos con ligantes ditiocarbamato.

Compuestos $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}$	Donador	$\delta$ promedio (ppm)	Compuestos $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}$	Donador	$\delta$ promedio (ppm)
3, 4	O	1237	5, 6	O	1178
11, 12	S	830	7, 8	O	1028
9, 10	S	821	15, 16	S	736
19, 20	Se	806	13, 14	S	726
17, 18	Se	784			
1, 2	O	765			

En el caso de los derivados de  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{dtc})\{(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  donde  $\text{X} = \text{O}$  y  $\text{S}$ ; la diferencia por parejas es mayor para  $\text{X} = \text{O}$  ( $\Delta$  150 ppm), mientras que en  $\text{X} = \text{S}$ , esta  $\Delta$  apenas de 10 ppm. Estos desplazamientos se pueden explicar en función a las propiedades electrónicas de los ligantes enlazados al grupo organometálico de telurio, así como la contribución de los ligantes inorgánicos de acuerdo a la



electronegatividad que presenta cada átomo donador. En este caso no existe gran influencia del disolvente pues todas las muestras fueron determinadas en el mismo disolvente y a las mismas condiciones de presión y temperatura.

Los espectros de RNM –  $^{125}\text{Te}$ , al igual que en los de fósforo, con el paso del tiempo muestran señales diferentes a las esperadas, éstas pueden ser atribuidas a productos de descomposición debido a fenómenos redox llevados a cabo en la disolución tales como:  $\text{Te}[(\text{XP}\phi_2)_2\text{N}]_2$  [ $\text{X} = \text{S}$  (857 ppm),  $\text{X} = \text{Se}$  (879 ppm)].

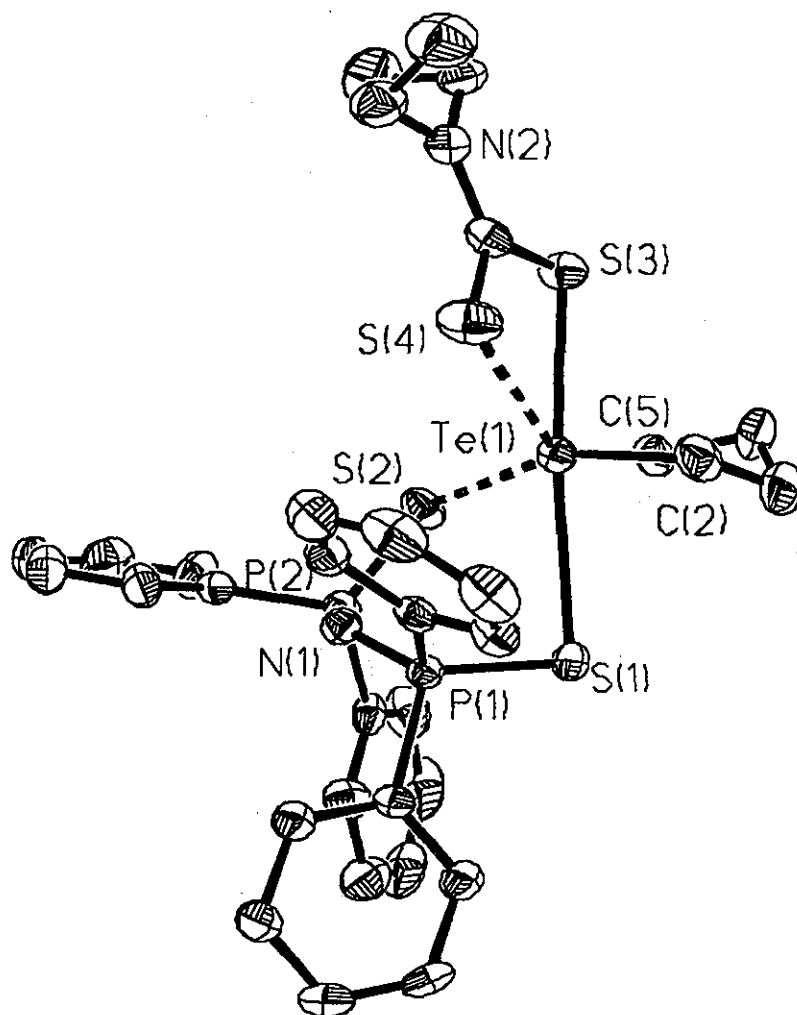
#### 4.4. Estructura molecular de los compuestos.

##### 4.4.1. Descripción de los compuestos.

Se obtuvieron seis estructuras mediante difracción de rayos X, las cuales corresponden a moléculas discretas de los compuestos  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  donde (dte =  $\text{S}_2\text{CNEt}_2$  **9**,  $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$  **10** y  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$  **12**), los diagramas de elipsoides térmicos para estas estructuras se encuentran en las figuras 24, 25 y 27, respectivamente; mientras que las estructuras obtenidas de la serie  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  donde (dte =  $\text{S}_2\text{CNEt}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **13**,  $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$  **14** y  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$  **16**); se encuentran en las figuras 28 – 30. Los datos cristalográficos y de solución se encuentran en la tabla 17. Mientras que las distancias y ángulos de enlace representativos están en la tabla 18.

En todos los casos la geometría primaria alrededor del átomo de telurio (IV) puede ser descrita como tetraedro irregular (caballete) [*sawhorse*], una estructura típica de compuestos de telurio (IV) <sup>[18,22,23b-d,24-26b,27,28,33a,c,72]</sup> en los cuales el par de electrones libre puede ser asumido como estereoquímicamente activo y ocupa una posición ecuatorial en una pseudo - bipirámide trigonal distorsionada, <sup>[18,23b-d,24,25a-</sup>

c.26a,27,28,72] (figura 26). Los átomos de carbono están localizados en las posiciones ecuatoriales restantes con promedio de  $84.47(3)^\circ$  en los ángulos C–Te–C, el cual es mucho menor a  $120^\circ$  que sería esperado en una geometría de bipirámide trigonal, <sup>[73]</sup> esta diferencia tal vez se deba a restricciones impuestas por los anillos  $C_4H_8Te$  o  $C_8H_8Te$ ; y a la propiedad que tiene el átomo de telurio de no hibridizar; ya que prefiere ángulos de enlace alrededor de  $90^\circ$ .



**Figura 24.** Estructura en estado sólido del compuesto  $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SP\phi_2)_2N\}]$  (9), elipsoides al 30%.

Tabla 17. Datos cristalográficos, colección y refinamiento de las estructuras obtenidas.

	9	10	12	13-H <sub>2</sub> O	14	15
Fórmula empírica	C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Te	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Te	C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Te	C <sub>37</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Te	C <sub>38</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Te	C <sub>37</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Te
Peso molecular	780.43	792.44	810.48	846.49	840.48	858.52
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico	Triclinico	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c	P1	P1	C2/c	P1
a (Å)	35.123(4)	9.135(2)	9.243(1)	10.181(1)	21.002(3)	10.952(2)
b (Å)	9.225(1)	17.418(3)	13.412(1)	13.018(2)	16.960(2)	13.431(2)
c (Å)	22.125(3)	22.824(3)	16.221(1)	16.432(2)	21.931(5)	13.993(5)
α (°)	90	90	110.86(1)	70.98(1)	90	75.45(2)
β (°)	105.40(1)	95.73(1)	97.25(1)	80.01(1)	98.48(1)	78.73(2)
γ (°)	90	90	104.65(1)	79.64(1)	90	80.13(1)
V (Å <sup>3</sup> )	6911.3(14)	3613.5(11)	1765.2(3)	2009.9(4)	7726(2)	1937.6(8)
Z	8	4	2	2	8	2
ρ <sub>calc.</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1.500	1.457	1.525	1.399	1.445	1.472
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.221	1.169	1.256	1.058	1.098	1.149
Tamaño del cristal (mm) <sup>3</sup>	0.68x0.30x0.20	0.68x0.44x0.12	0.60x0.34x0.14	0.70x0.62x0.14	0.80x0.36x0.32	0.80x0.24x0.20
Intervalo 2θ (°)	3.00 a 50.00	3.00 a 50.00	3.00 a 50.00	3.00 a 50.00	3.00 a 50.00	3.00 a 50.00
Reflexiones colectadas	6192	6278	5984	6935	6978	7169
Reflexiones independientes	6095	5881	5598	6533	6781	6779
Corrección por absorción	(Rint = 0.0493)	(Rint = 0.0356)	(Rint = 0.0323)	(Rint = 0.0326)	(Rint = 0.0914)	(Rint = 0.0457)
Ψ-scans	Ψ-scans	Ψ-scans	Ψ-scans	Ψ-scans	Ψ-scans	Ψ-scans
Max/min transmisión	0.889/0.742	0.902/0.629	0.881/0.685	0.923/0.621	0.598/0.558	0.806/0.752
Parámetros refinados	399	389	388	425	462	425
Goof	1.024	1.030	1.038	1.053	1.055	1.225
Final R <sub>1</sub> /wR <sub>2</sub> <sup>a</sup>	0.0489/0.1025	0.0442/0.0901	0.0435/0.0902	0.0517/0.1397	0.0510/0.1284	0.0404/0.1171

<sup>a</sup>R<sub>1</sub> = Σ ||F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>|| / Σ |F<sub>o</sub>| y wR<sub>2</sub> = [Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]<sup>1/2</sup>

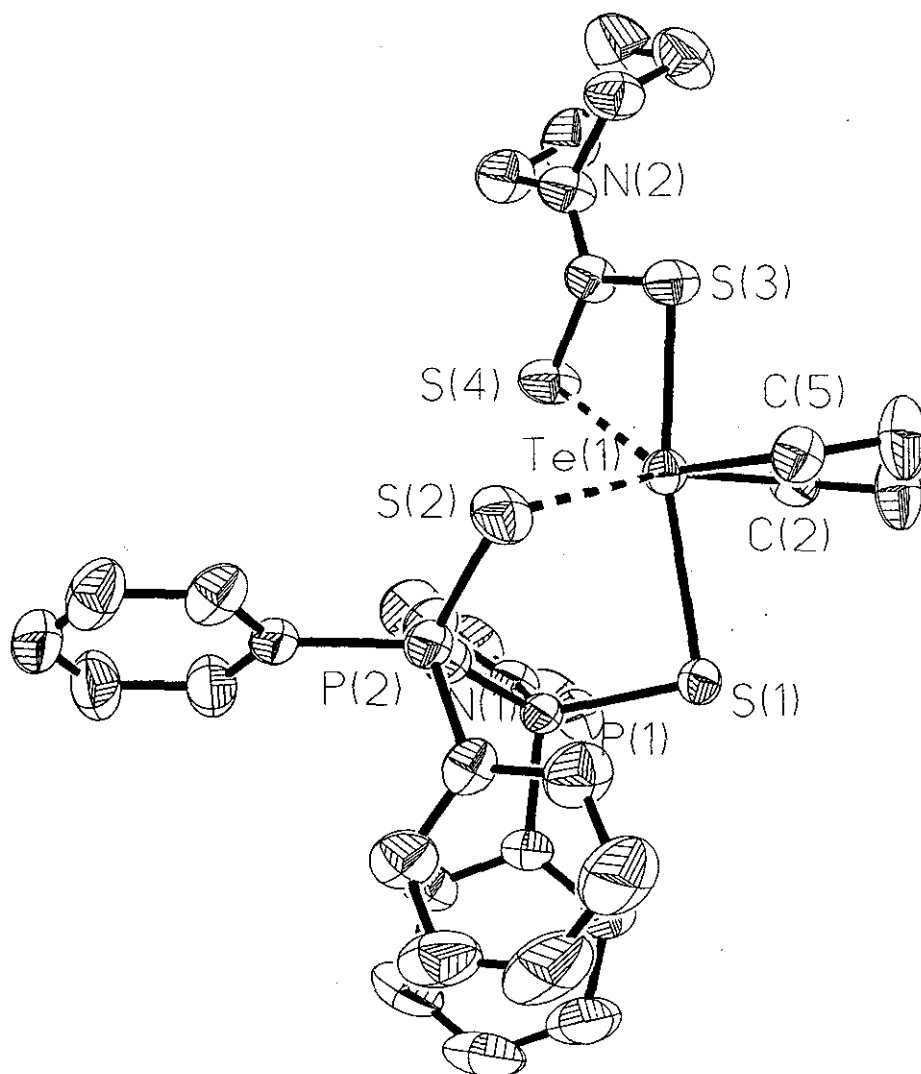


Figura 25. Estructura en estado sólido del compuesto  $[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SP\phi_2)_2N\}]$  (10), elipsoides al 30%.

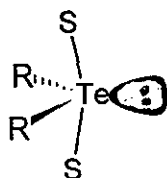
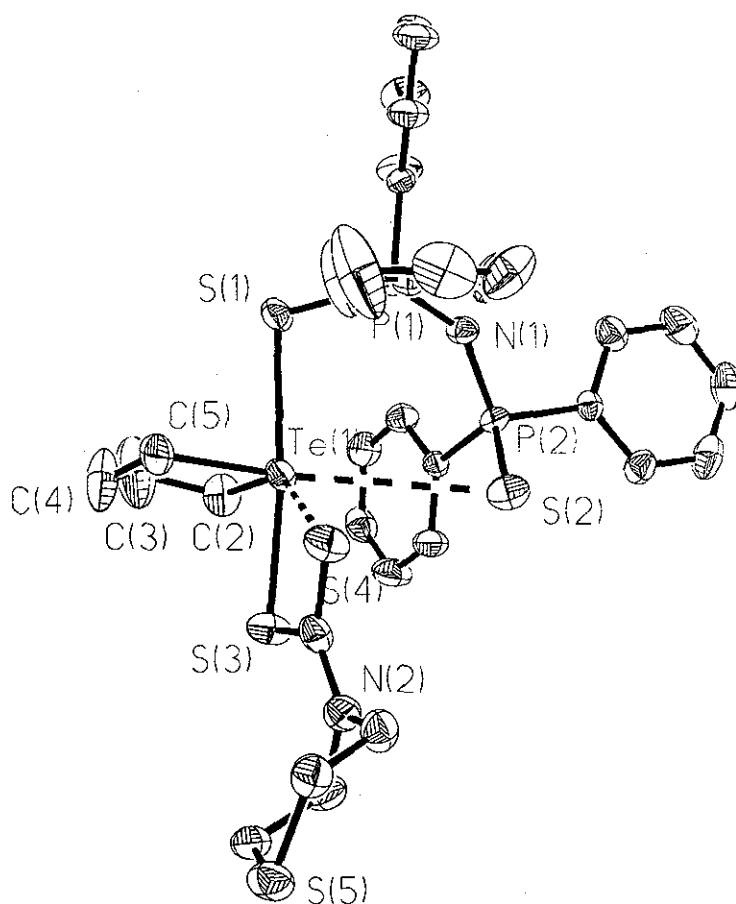


Figura 26 Estructura de pseudo - bpirámide trigonal.

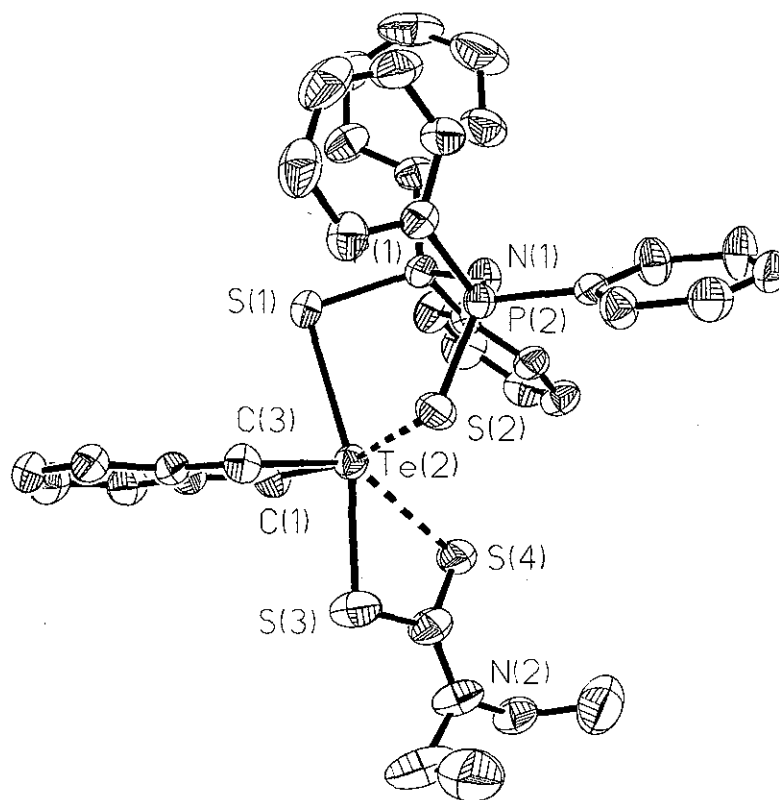
**Tabla 18.** Datos selectos y promedios con desviación estándar de las distancias de enlace (Å) y de ángulos (°) de las estructuras 9-16.

Enlace Ángulos	9	10	12	13-H <sub>2</sub> O	14	16	promedio
Te-S1	2.842(2)	2.817(2)	2.774(2)	2.760(2)	2.773(2)	2.783(2)	2.791(2)
Te-S2	3.367(2)	3.616(2)	3.704(2)	3.303(2)	3.307(2)	3.343(2)	3.440(2)
Te-S3	2.534(2)	2.523(2)	2.538(2)	2.538(2)	2.521(2)	2.530(2)	2.531(2)
Te-S4	3.180(2)	3.099(2)	3.162(2)	3.150(2)	3.188(2)	3.149(2)	3.155(2)
Te-C	2.148(7) 2.146(6)	2.151(6) 2.151(6)	2.137(6) 2.141(6)	2.134(7) 2.129(7)	2.140(7) 2.138(6)	2.143(6) 2.161(6)	2.142(7)
S1-Te-S3	172.99(6)	169.47(5)	171.12(5)	165.55(7)	167.95(7)	168.55(5)	169.26(6)
S2-Te-S4	123.37(6)	117.41(6)	71.63(4)	117.15(6)	112.90(6)	112.45(5)	116.66(6)
C-Te-C	83.8(3)	84.5(2)	84.0(3)	85.5(3)	84.8(3)	84.3(2)	84.47(3)

\* Se determinó el promedio sin tomar en cuenta del valor del compuesto 12.



**Figura 27.** Estructura en estado sólido del compuesto  $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SP\phi_2)_2N\}]$  (12), elipsoides al 30%.



**Figura 28.** Estructura en estado sólido del compuesto  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  (13), elipsoides al 30%.

El promedio de las distancias Te–C es de 2.142(7) Å siendo un valor muy cercano a la distancia de enlace informada para Te–C<sub>(alquílico)</sub> de 2.158(3) Å<sup>[74]</sup> y similar a las materias de partida  $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2$  [promedio: 2.171(12) Å]<sup>[26b]</sup> y  $\text{C}_8\text{H}_8\text{TeI}_2$  [promedio: 2.140(11) Å],<sup>[50]</sup> y a datos encontrados para esta distancia en otros compuestos de organotelurio (IV).<sup>[22,23b-d,24-28,72]</sup> Siguiendo con la descripción de las estructuras, se encuentra que las posiciones axiales son ocupadas por dos átomos de azufre, en donde cada átomo proviene de diferente ligante y el ángulo S1–Te–S3 (ángulo axial) tiene el intervalo de 165.55(7) a 172.99(6)°.

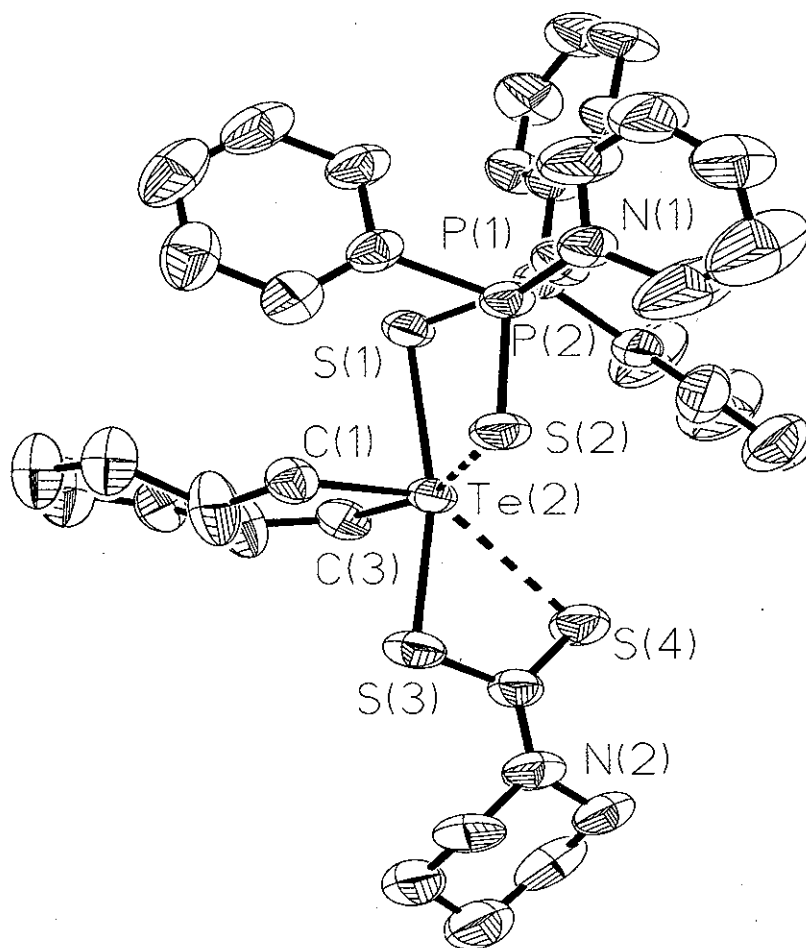
Algunos datos de las distancias y ángulos de enlaces de los complejos mixtos están condensados en la tabla 18, en donde se puede observar que ambos tipos de ligantes azufrados tienen una coordinación anisobidentada, ya que

presentan dos tipos de enlace telurio – azufre. El promedio de las distancias cortas es respectivamente 2.791(2) Å para  $[\phi_2PS)_2N]^-$  y 2.531(2) Å en  $[R_2NCS_2]^-$ . Los enlaces secundarios son más pequeños que la suma de los radios de van der Waals [3.86 Å]<sup>[5]</sup> con un promedio Te---S de 3.440(2) Å para  $[\phi_2PS)_2N]^-$  y 3.155(2) Å  $[R_2NCS_2]^-$ ; estos valores pueden ser comparados<sup>[75]</sup> con valores de estructuras análogas que contienen ligantes del tipo  $[(R_2PS)_2N]^-$ ,<sup>[33,38,76]</sup>  $R_2(X)PNP(X')R_2$  con X = O, S, Se<sup>[33,35c,38,43,76]</sup> y  $R_2(S)P(CH_2)_2P(S)R_2$ ,<sup>[33d,76]</sup> (promedio: 2.64(3) Å en enlaces cortos y 3.38(5) Å en enlaces largos); también con  $R_2TeXL$  y  $R_2TeLL'$  (L = ligantes 1, 1 – ditiolatos anisobidentados) [promedio: 2.55(3) Å en enlaces cortos y de 3.25(4) Å en enlaces largos].<sup>[18,22b,d,23c,d,24-26]</sup>

Los valores de las distancias de enlace Te–S y Te---S, indican que los ligantes ditiocarbamato se encuentran enlazados con mayor fuerza hacia el átomo de telurio que los ligantes imidotetrafenilditiodifosfinato, ya que tienen mejores propiedades donadoras; esta característica la presentan la mayoría de los compuestos registrados en la literatura, algunos de estos ejemplos y sus distancias correspondientes son listados en la tabla 19. Con estos datos se puede hablar de la fuerza donadora de los ligantes 1, 1 – ditiolato la cual se puede generalizar como: ditiocarbamatos > ditiioxantatos > ditiolfosfatos > ditiolfosfinatos, respecto a la fuerza donadora.<sup>[25d]</sup>

**Tabla 19** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace telurio - azufre de compuestos organotelúricos con ligantes azufrados.

Compuesto	Te–S	Te---S	S–Te–S	Ref.
$\phi_2Te[(S_2P(OMe)_2)_2]$	2.619(1)	3.383(2)	171.8(1)	[25e]
	2.625(2)	3.362(2)		
$Me_2Te[(SP\phi)_2N]_2$	2.655(6)	3.345(8)	169.6(2)	[33a]
	2.631(7)	3.527(6)		
$C_8H_8Te[S_2CNEt_2]_2$	2.599(1)	3.220(1)	168.55(4)	[25a]
	2.622(1)	3.270(1)		
$C_8H_8Te[S_2P(OEt)_2]_2$	2.627(4)	3.493(4)	163.6(1)	[25a]
	2.621(3)	3.447(4)		
$C_8H_8Te[S_2COEt]_2$	2.6142(7)	3.3220(7)	164.63(2)	[25a]
	2.6410(5)	3.2720(6)		
$C_8H_8Te[S_2P(OEt)_2][S_2CNEt_2]$	2.521(1) [dtc]	3.103(2) [dtc]	171.75(5)	[25d]
	2.742(2) [dtf]	3.438(2) [dtf]		

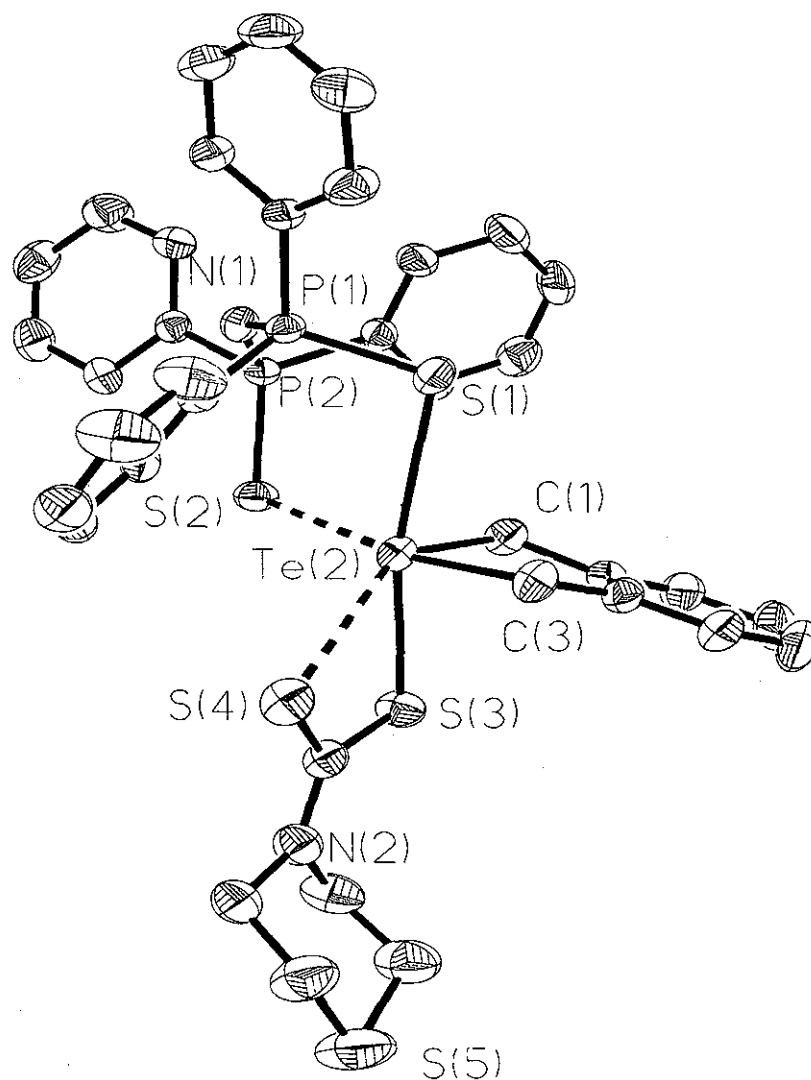


**Figura 29.** Estructura en estado sólido del compuesto  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  (**14**), elipsoides al 30%.

Los complejos mixtos informados en este trabajo, tienen las distancias promedio Te–S: 2.791(2)  $[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]^-$  y 2.531(2)  $[\text{S}_2\text{CNR}_2]^-$  y Te---S 3.440(2)  $[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]^-$  y 3.155(2)  $[\text{S}_2\text{CNR}_2]^-$  Å, al comparar estos datos comparados con los presentados en la tabla 19 se puede volver a reestructurar la serie respecto a la fuerza donadora de la siguiente manera: ditiocarbamatos > ditiioxantatos > ditiiofosfatos > ditiiofosfinatos > imidotetrafenilditiodifosfinatos. En general cuando los enlaces telurio – azufre presentan dos distancias para un mismo ligante, el átomo de azufre que presenta el enlace doble se encuentra asociado con el átomo de telurio de una molécula adyacente con una distancia menor a la suma de los



radios de van der Waals [3.86 Å].<sup>[5]</sup> En todos los derivados de organotelurio (IV) la interacción secundaria Te---S, está orientada hacia el átomo de telurio.



**Figura 30.** Estructura en estado sólido del compuesto  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  (16), elipsoides al 30%.

El promedio de los ángulos axiales en los compuestos mixtos, provenientes de  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}^{2+}$ , dado por S–Te–S es  $171.20(5)^\circ$ , y es muy similar al encontrado en  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$  [ $170.59(5)^\circ$ ].<sup>[33d]</sup> Por otra parte, el promedio para los derivados de  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}^{2+}$  es de  $167.35(6)^\circ$ , este promedio es más pequeño que ángulos

encontrados en compuestos de organotelurio (IV) con ligantes imidotetrafenil-difosfinato. <sup>[33]</sup>

La geometría es impuesta por la formación de tres anillos quelato, de cuatro, cinco y seis miembros, con los ligantes  $[S_2CNR_2]^-$ , R (donde R =  $C_4H_9^{2-}$ ,  $C_8H_8^{2-}$ ) y  $[(SP\phi)_2N]^-$  respectivamente. En el anillo de cuatro miembros formado por los ligantes ditiocarbamatos se observa que el ligante es anisobidentado; esto concuerda con los datos obtenidos en el infrarrojo, en donde se puede ver la presencia de dos bandas en la región de  $1050 - 950\text{ cm}^{-1}$  asociadas a los enlaces C-S y C=S. De igual forma los datos citados en la tabla 20 de las distancias de enlace indican la presencia de dos tipos de enlace carbono - azufre. Las distancias de mordida S3 · · · S4 y los ángulos de mordida S3-Te---S4 tienen los promedios de  $2.993(5)\text{ \AA}$  y  $62.37(5)^\circ$ , respectivamente, estos valores son típicos en compuestos de telurio que contienen ligantes con mordida restringida como  $[S_2COR]^-$  y  $[S_2CNR_2]^-$ . <sup>[22b,24b,c]</sup>

**Tabla 20.** Datos selectos de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de las estructuras obtenidas que conforman los anillos de cuatro miembros con los ligantes ditiocarbamato.

Enlace	9	10	12	13· H <sub>2</sub> O	14	16	promedio
Te-S3	2.534(2)	2.523(2)	2.538(2)	2.538(2)	2.521(2)	2.530(2)	2.531(2)
Te---S4	3.180(2)	3.099(2)	3.162(2)	3.150(2)	3.188(2)	3.149(2)	3.155(2)
S3-C	1.782(7)	1.769(6)	1.765(6)	1.774(2)	1.770(8)	1.771(6)	1.772(6)
S4-C	1.674(7)	1.690(6)	1.676(6)	1.673(9)	1.677(7)	1.665(7)	1.676(7)
N2-C	1.326(9)	1.342(8)	1.334(8)	1.35(10)	1.328(9)	1.348(9)	1.338(9)
S3-Te---S4	61.96(5)	63.37(5)	62.18(5)	62.29(6)	62.10(6)	62.40(5)	62.38(5)
Te-S3-C	97.5(3)	96.8(2)	96.6(2)	97.5(3)	98.5(2)	99.86(7)	97.78(3)
Te-S4-C	78.2(3)	79.7(2)	78.0(2)	79.2(3)	78.3(3)	79.0(2)	78.73(2)
S3-C-S4	119.9(4)	120.0(4)	120.8(4)	120.1(5)	120.9(4)	120.9(4)	120.42(3)
S3 · · · S4	2.992(5)	2.996(4)	2.992(4)	2.988(5)	2.999(5)	2.990(4)	2.993(5)
S3-C-N2	115.6(5)	116.4(5)	115.7(5)	115.4(7)	115.0(6)	114.7(4)	115.5(5)
S4-C-N2	124.5(6)	123.6(5)	123.5(5)	124.4(6)	124.1(6)	124.4(5)	124.1(6)

#### 4.4.2. Anillos de cuatro miembros.

Los ángulos de torsión para los anillos de cuatro miembros formados por el átomo de telurio y el ligante ditiocarbamato ( $\text{TeS}_2\text{C}$ ) se encuentran citados en la tabla 21; de estos datos, se obtiene la información que este tipo de anillos para los compuestos **10**, **14** y **16** muestran poca distorsión del plano, además de estar fuertemente tensionados debido a la naturaleza rígida de este tipo de anillos.<sup>[77]</sup> Sin embargo los compuestos **9**, **12** y **13**, son anillos muy alejados de la planaridad, ya que contienen ángulos de torsión arriba de los  $8^\circ$ .

**Tabla 21** Ángulos de torsión ( $^\circ$ ) de los anillos de cuatro miembros formados entre el átomo de telurio y los ligantes ditiocarbamatos.

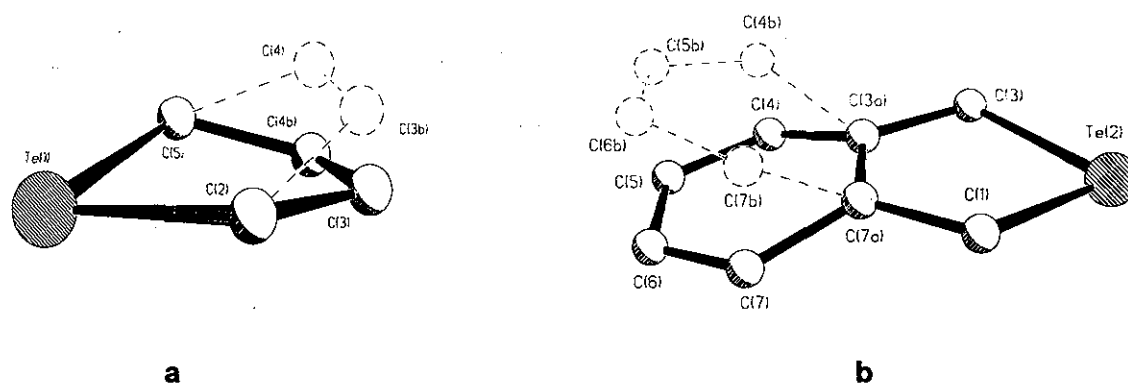
Ángulo de torsión ( $^\circ$ )	9	10	12	13·H <sub>2</sub> O	14	16
C-S3-Te-S4	-9.1	1.8	-8.8	5.3	2.3	3.2
Te-S3-C-S4	17.9	-3.5	17.3	-10.3	-4.4	-6.2
S3-C-S4-Te	-14.4	2.9	-14.0	8.3	3.5	5.1
S3-Te-S4-C	9.9	-1.9	9.4	-5.7	-2.4	-3.4

#### 4.4.3. Anillos de cinco miembros.

Los anillos de cinco miembros formados por la parte orgánica con el átomo de telurio  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}^{2+}$  y  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}^{2+}$ , presentan para los compuestos **9** y **14** un desorden, que resultan en una determinación de la posición poco exacta de dos coordenadas, para los átomos de carbono como se muestra en la figura 31, mientras que los datos de distancias son señalados en la tabla 22.

**Tabla 22** Datos selectos de distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace de las estructuras obtenidas que conforman los anillos de cinco miembros con los ligantes  $\text{C}_4\text{H}_8^{2+}$  y  $\text{C}_8\text{H}_8^{2+}$ .

Enlace	9	10	12	Enlace	13·H <sub>2</sub> O	14	16
Te1-C2	2.148(7)	2.151(6)	2.137(6)	Te2-C1	2.134(7)	2.140(7)	2.143(6)
Te1-C5	2.146(6)	2.151(6)	2.141(6)	Te2-C3	2.129(7)	2.138(6)	2.161(6)
C2-C3	1.44(2)	1.508(10)	1.502(11)	C1-C7a	1.518(9)	1.458(10)	1.526(8)
C3-C4	1.54(3)	1.435(11)	1.425(14)	C7a-C3a	1.400(9)	1.374(12)	1.394(8)
C4-C5	1.63(2)	1.536(11)	1.474(12)	C3a-C3	1.502(10)	1.503(11)	1.485(8)
C <sub>2</sub> -Te <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	85.5(3)	84.8(3)	84.3(2)	C <sub>1</sub> -Te <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	85.5(3)	84.8(3)	84.3(2)



**Figura 31.** Desorden presentado en los fragmentos  $[\text{RTe}]^{2+}$ : (a)  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  (**9**) y (b)  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  (**14**).

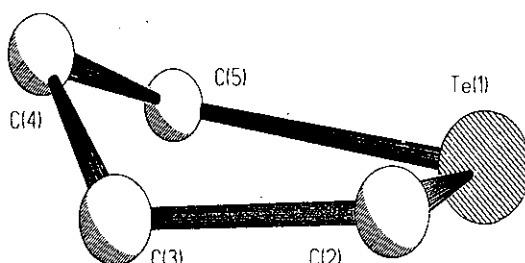
La mejor solución para este desorden en las estructuras del compuesto **9** fue obtenida con la ocupación posicional de 0.57(3) en C3 y C4 y 0.43(3) en C3b y C4b. Mientras que para el compuesto **14** la ocupación posicional es de 0.647(3) para C4, C5, C6 y C7 y 0.353(13) para C4b, C5b, C6b y C7b.

Los datos más importantes de distancias y ángulos de torsión de los anillos de cinco miembros de  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}^{2+}$  y  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}^{2+}$ , se encuentran citados en las tablas 22 y 23, respectivamente. La parte orgánica dada por  $\text{R}^{2-}$  se encuentra enlazada isobidentadamente hacia el átomo de telurio con un promedio de distancias  $\text{Te}-\text{C}$  de 2.146(6) Å para  $\text{C}_4\text{H}_8^{2-}$  y 2.141(7) Å en  $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ , siendo similares a la materia de partida con promedios de 2.171(12) y 2.139(11) Å en  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}_2$  <sup>[26b]</sup> y  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}_2$ . <sup>[50]</sup>

Los anillos de cinco miembros que se forman en su mayoría presentan poca desviación del plano para el compuesto **13**, sin embargo en los compuestos **9**, **14** y **16** son anillos con gran distorsión del plano, pero que no llegan a tener una conformación definida, excepto para los compuestos **10** y **12** que presentan una conformación de sobre (figura 32).

**Tabla 23** Ángulos de torsión (°) de los anillos de cinco miembros formados entre el átomo de telurio y los ligantes orgánicos  $C_4H_8^{2-}$  y  $C_8H_8^{2-}$ .

Ángulos de torsión (°)	9	10	12	Ángulos de torsión (°)	13·H <sub>2</sub> O	14	16
C3-C2-Te1-C5	-14.3	9.8	8.3	C7a-C1-Te2-C3	-4.6	8.8	15.7
Te1-C2-C3-C4b	5.3	-32.9	-27.6	Te2-C1-C7a-C3a	6.4	-9.5	-15.4
C2-C3-C4b-C5	12.8	46.7	40.2	C1-C7a-C3a-C3	-4.8	3.8	3.8
C2-Te1-C5-C4b	20.8	11.8	10.3	C1-Te2-C3-C3a	2.5	-7.2	-14.3
C3-C4b-C5-Te1	-23.6	-33.8	-29.6	C7a-C3a-C3-Te2	0.4	4.2	10.1

**Figura 32.** Conformación de sobre, en el anillo de cinco.

#### 4.4.4. Anillos de seis miembros.

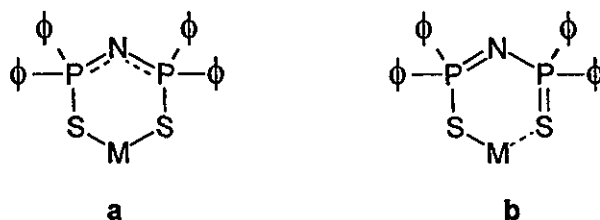
En los compuestos mixtos el ligante imidotetrafenilditiodifosfinato está enlazado al átomo de telurio anisobidentadamente. Algunos datos de ángulos y distancias de enlace se encuentran citados en la tabla 24. Estos ligantes forman anillos inorgánicos de tipo quelato de seis miembros con el átomo de telurio. Las estructuras corroboran la idea de una mordida muy grande, lo cual proporciona estructuras más regulares, que al utilizar ligantes con mordida pequeña. Como es de esperarse el sistema P-N-P es angular y tiene un intervalo de  $131.3(4)^\circ$  a  $137.7(3)^\circ$ . El valor mínimo encontrado hasta ahora es de  $120.4(1)^\circ$  en  $Ni[\phi_2P(S)NP(S)Me_2]_2$ .<sup>[78]</sup> En el ligante libre el valor de este ángulo es cercano a  $132^\circ$ , sin embargo, el anión puede presentar un ángulo de  $180^\circ$  en la sal  $[\phi_3PNP\phi_3][\phi_2P(S)NP(S)\phi_2]$ ,<sup>[79]</sup> esto habla de la gran flexibilidad del esqueleto S-P-N-P-S.

**Tabla 24.** Datos selectos de distancias (Å) y ángulos (°) de los anillos de seis miembros entre el átomo de telurio y el ligante inorgánico [(SP $\phi_2$ )<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>.

Enlace	9	10	12	13-H <sub>2</sub> O	14	16	promedio
Te-S1	2.842(2)	2.817(2)	2.774(2)	2.760(2)	2.773(2)	2.783(2)	2.791(2)
Te---S2	3.367(2)	3.616(2)	3.704(2)	3.303(2)	3.307(2)	3.343(2)	3.440(2)
$\Delta_{\text{Te-S}}$ *	0.525	0.799	0.930	0.543	0.534	0.560	0.648
N1-P1	1.590(5)	1.584(5)	1.570(4)	1.574(5)	1.580(6)	1.583(5)	1.579(5)
N1-P2	1.612(5)	1.604(5)	1.609(4)	1.603(5)	1.603(6)	1.600(5)	1.604(5)
S1-P1	2.025(2)	2.022(2)	2.040(2)	2.018(2)	2.029(2)	2.032(2)	2.028(2)
S2-P2	1.980(2)	1.977(2)	1.956(2)	1.980(2)	1.980(2)	1.990(2)	1.976(2)
S1...S2	3.949(2)	4.234(2)	4.889(2)	4.088(2)	4.246(2)	4.378(2)	4.296(2)
P1-N1-P2	131.3(4)	131.9(3)	137.7(3)	136.4(4)	133.2(4)	135.4(3)	134.31(3)
Te-S1-P1	89.36(7)	93.05(6)	97.98(6)	94.50(8)	99.30(8)	99.22(7)	95.57(7)
Te-S2-P2	97.3(2)	93.93(8)	81.11(6)	100.37(8)	102.75(8)	99.86(7)	95.89(6)
S1-Te---S2	78.49(5)	81.30(5)	96.96(4)	84.29(6)	88.14(5)	90.75(5)	86.65(5)

$$* \Delta_{\text{Te-S}} = |\text{Te-S1} - \text{Te---S2}|.$$

Estos ligantes forman básicamente quelatos simétricos con metales de transición, <sup>[34a-c]</sup> como se muestra en la figura a (figura 33), los cuales pueden ser descritos como anillos simétricos; sin embargo, en los elementos representativos, existe un grado variable de asimetría en estos anillos (figura 33b, tabla 25).

**Figura 33.** Representación del tipo de coordinación de los anillos quelato: (a) simétrico y (b) asimétrico.

Un parámetro para cuantificar el grado de asimetría en los anillos es mediante la definición de un  $\Delta_{\text{M-X}} = |\text{M-X} - \text{M---X}|$ , (donde M = centro metálico y X = O, S, Se). La asimetría de los anillos de seis miembros es más dramática en el compuesto **12** seguido por el **10**, en donde los  $\Delta_{\text{Te-S}}$  son cercanos al de sólo uno de los anillos de los compuestos  $\text{Me}_2\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$  <sup>[33a]</sup> y  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$ , <sup>[33d]</sup>

el resto de los compuestos presentan un  $\Delta_{\text{Te-S}}$  alrededor de 0.5 Å, cabe mencionar que las distancias Te---S en este tipo de sistemas cíclicos no asimétricos, son menores que la suma de los radios de van der Waals (tabla 25). Existen trabajos que sugieren la presencia de un amplio intervalo de los contactos S---Te, en un gran número de sistemas con calcógenos. [33b,c,35d]

**Tabla 25.** Datos selectos de las distancias de enlace (Å) en anillos inorgánicos con elementos representativos y el ligante  $[(\phi_2\text{PS})_2\text{N}]^-$ .

Compuesto	M-S	M---S	$\Delta_{\text{M-S}}$	$\sum_{\text{rcov}}(\text{M-S})$ $\sum_{\text{rvdW}}(\text{M-S})$	P=S P-S	P=N P-N	Ref
Te $[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$	2.673(2)			2.443	2.025(5)	1.590(6)	[35c]
	2.691(2)			3.86	2.018(5)	1.597(7)	
	2.675(2)					1.574(7)	
	2.699(3)					1.597(7)	
$[\phi\text{Te}(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$	2.557	2.843	0.286	2.443	1.996	1.580	[42]
				3.86	2.044	1.589	
$\phi_3\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]$		3.264		2.443	1.983(4)	1.594(9)	[33b]
		3.451		3.86	1.974(5)	1.580(9)	
Me $_2$ Te $[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$	2.655(6)	3.345(8)	0.690	2.443	1.96(1)	1.58(2)	[33a]
				3.86	2.039(9)	1.61(2)	
	2.631(7)	3.527(6)	0.896		1.964(8)	1.54(2)	
C $_4$ H $_8$ Te $[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$	2.670(2)	3.345(8)	0.630	2.443	1.966(2)	1.581(5)	[33d]
				3.86	2.060(2)	1.614(5)	
	2.643(2)	3.527(6)	0.808		1.970(2)	1.574(5)	
					2.056(2)	1.611(5)	
Se $[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$	2.270(1)	3.054(1)	0.784	2.255	1.966(2)	1.554(3)	[39a]
	2.264(1)	2.948(1)	0.684	3.70	2.071(2)	1.598(3)	
					1.972(2)	1.561(3)	
					2.074(2)	1.598(3)	
Pb $[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$	2.695(4)	2.943(4)	0.352	2.45	1.993(5)	1.58(3)	[80]
				3.95	2.015(5)	1.62(3)	
Bi $[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_3$	2.772(3)	2.986(3)	0.214	2.44	1.994(4)	1.594(7)	[81]
				4.15	2.025(3)	1.602(7)	

Las distancias de enlace P-N en los compuestos bajo análisis tienen un promedio de: 1.579(5) y 1.604(5) Å, similares a las encontradas en (Me $_3$ Si) $_2$ N-P(PBu $^t$ )S $_2$  [82]: P=N 1.529(2) y P-N 1.662(2) Å;  $\phi_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{P}(\text{Me})\phi_2$  [83]: P=N 1.568(4) y P-N 1.610(4) Å, mientras que las distancias de enlace P-S tienen

el promedio de 1.976(5) y 2.027(5) Å, semejantes a  $\phi_2\text{P(S)SH}$  [84]: P=S 1.954(1) y P-S 2.077(1) Å.

Estas distancias comparadas con la estructura del ácido libre (tabla 26) revelan que existe un incremento en una de las distancias de enlace P-S, pero una disminución en la distancia de enlace P-N, característica ya observada en previas estructuras de compuestos de Te (IV) (ver tabla 26), siendo una consecuencia de la desprotonación y coordinación del ligante hacia el ión metálico. Estas distancias van acompañadas por un incremento en la vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$  de 922 hacia 1200  $\text{cm}^{-1}$ , observado para todos los compuestos.

**Tabla 26.** Datos de distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de los anillos de seis miembros entre el átomo de telurio (IV) y el ligante inorgánico  $[(\phi_2\text{PS})_2\text{N}]^-$ .

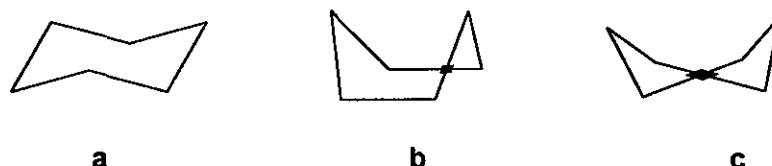
Compuesto	P-S		P-N		P-N-P	Referencia
$[(\text{SP}\phi_2)_2\text{NH}]$	1.950(1)	1.937(1)	1.672(2)	1.683(2)	132.68(14)	[53c]
	1.917(3)	1.915(3)	1.700(7)	1.652(7)	131.7(5)	[86]
	1.950(1)	1.936(1)	1.671(2)	1.684(2)	132.62(11)	[87]
$\text{Me}_2\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$	2.039(9)	1.96(1)	1.58(2)	1.61(1)	129(1)	[34]
$\text{Me}_2\text{TeCl}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]$	2.047(2)	1.964(2)	1.571(4)	1.599(4)	139.1(3)	[33a]
$\text{Me}_2\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]$	2.05(1)	1.97(1)	1.56(2)	1.62(2)	138(1)	[33a]
$\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$	2.060(2)	1.966(2)	1.581(5)	1.614(5)	129.9(3)	[33d]
	2.059(2)	1.97(2)	1.574(4)	1.611(5)	132.5(3)	
$\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]$	2.058(3)	1.973(3)	1.571(8)	1.604(8)	138.9(5)	[33d]
$\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]$	2.058(3)	1.986(3)	1.570(6)	1.607(6)	140.1(4)	[33d]

El ligante  $[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]^-$  es muy flexible y presenta una amplia distancia de mordida entre los átomos S1...S2 con un promedio de 4.296(2) Å (tabla 24), y un ángulo de mordida dado por S1-Te...S2 con el intervalo de 78.49(5) a 96.96(4) $^\circ$ . Estos datos son comparables con aquellos de compuestos similares con un promedio de 4.265(3) Å en la mordida y un intervalo en el ángulo de mordida de 79.1(3) - 91.2(5) $^\circ$ . [33,35c,38,43,76] Así también, se observa que las mordidas presentadas en estos compuestos son muy grandes en comparación con las mordidas que presentan en los complejos correspondientes con metales de



transición; pero la mayoría está en el intervalo informado respecto a la mordida que tiene este ligante azufrado en la sal de potasio (4.14 – 4.47 Å).<sup>[85]</sup> La mordida del compuesto **12** [4.889(2) Å] sobrepasa este intervalo.

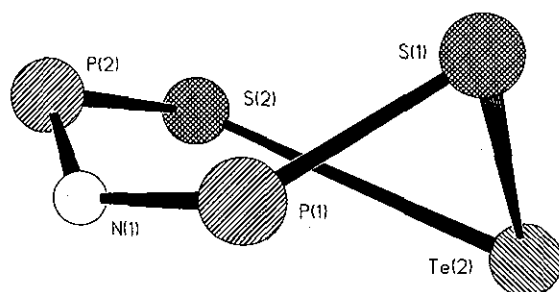
Los anillos quelato  $\text{TeS}_2\text{P}_2\text{N}$  adoptan diferentes arreglos conformacionales (tabla 27); de acuerdo a esto los anillos de seis miembros deben de minimizar las interacciones entre los anillos aromáticos.<sup>[36a]</sup> Los compuestos **9**, **10** y **13** presentan una conformación de bote – torcido.<sup>[88]</sup> (figuras 34c y 35). La conformación del anillo en **12**, **14** y **16**; se puede describir como dos planos formados por los átomos:  $\text{S1-Te-S2-P2}$  y  $\text{P2-N1-P1-S1}$ , siendo el ángulo entre estos planos respecto al P2 de  $65.2^\circ$  (en **12**),  $117.1^\circ$  (en **14**) y  $118.1^\circ$  (en **16**); (ver figura 36) estas conformaciones son similares a las observadas en los anillos del compuesto  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]_2$ .<sup>[33d]</sup> Las variaciones que se encuentran son consistentes con la alta flexibilidad de estos ligantes inorgánicos.<sup>[41c]</sup>



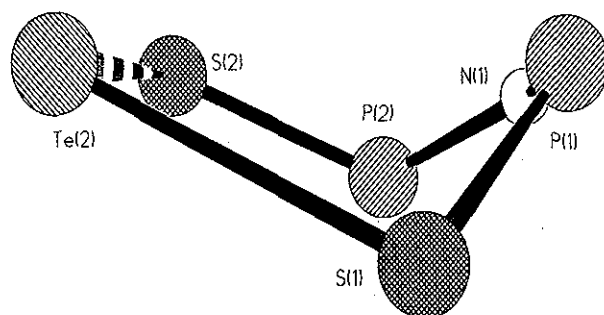
**Figura 34.** Conformaciones posibles para anillos de seis miembros: (a) silla, (b) bote y (c) bote torcido

**Tabla 27.** Ángulos de torsión ( $^\circ$ ) de los anillos de quelato de seis miembros.

Ángulo de torsión ( $^\circ$ )	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>12</b>	<b>13·H<sub>2</sub>O</b>	<b>14</b>	<b>16</b>
S2---Te-S1-P1	-74.6	66.9	-14.2	66.6	49.9	45.6
Te-S1-P1-N1	63.6	-51.8	63.4	-64.7	-75.0	-72.7
Te---S2-P2-N1	10.2	-12.6	67.2	-14.9	-43.8	-47.4
S1-P1-N1-P2	25.5	-46.7	61.2	-11.7	20.4	23.4
S2-P2-N1-P1	-71.6	86.3	42.3	-64.7	55.2	55.9
S1-Te---S2-P2	48.0	-44.6	35.2	-37.8	-6.8	-1.4



**Figura 35.** Conformación bote torcido, para el anillo quelato de seis miembros del compuesto  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**13**).



**Figura 36.** Conformación de dos planos formados por los átomos  $\text{S1TeS2P2}$  y  $\text{P2N1P1S1}$ , observada en los compuestos **12**, **14** y **16**.

Muchos de los compuestos organometálicos de telurio (IV), forman moléculas poliméricas, con ligantes azufrados o halógenos (figura 37). Sin embargo en el caso de los compuestos mixtos las estructuras cristalinas determinadas por rayos X, no muestran interacciones secundarias intermoleculares (ver figura 38), esto se debe a la presencia de dos ligantes de mordida diferente, lo cual ocasiona, que no continúen estas interacciones secundarias para la formación de polímeros.

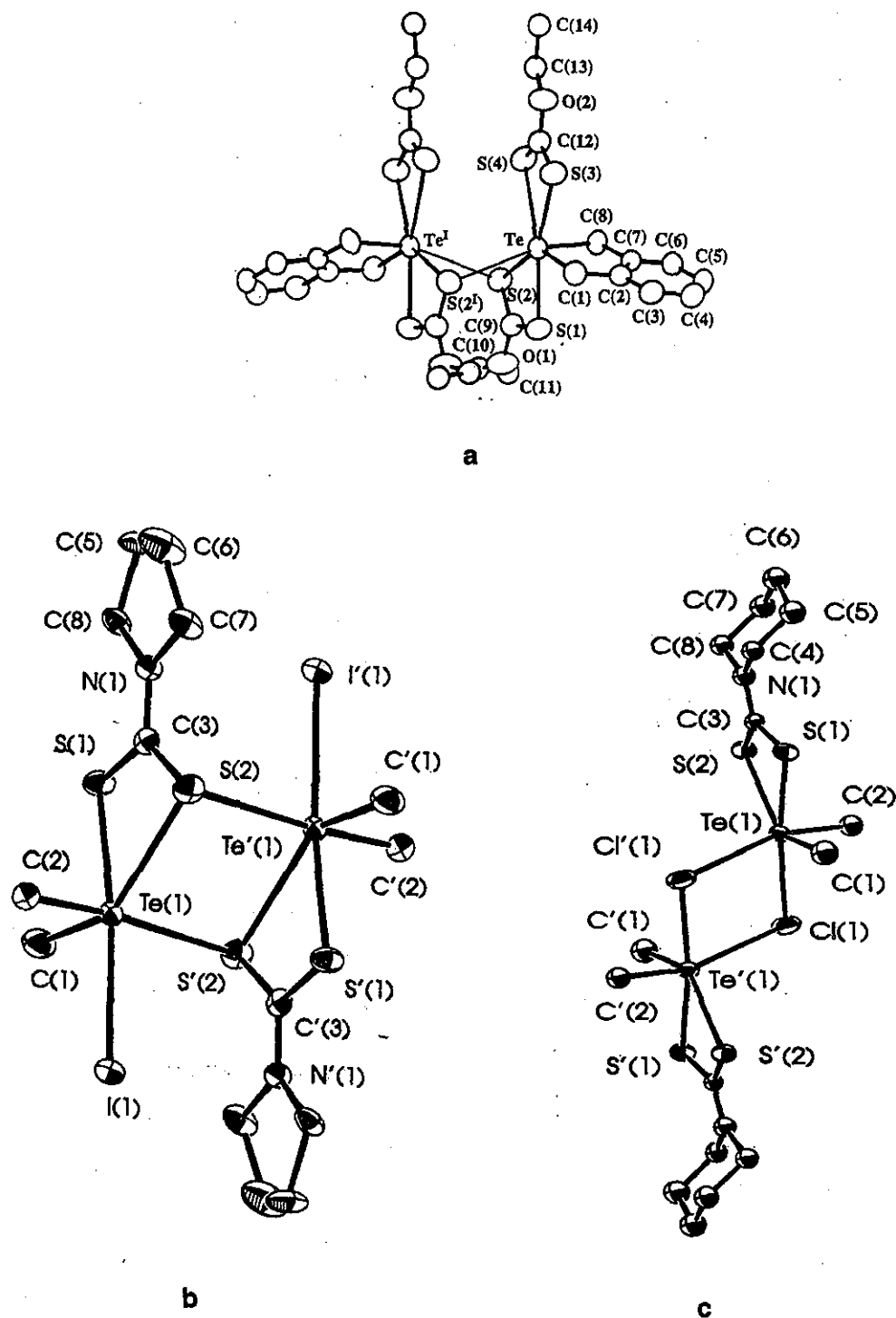
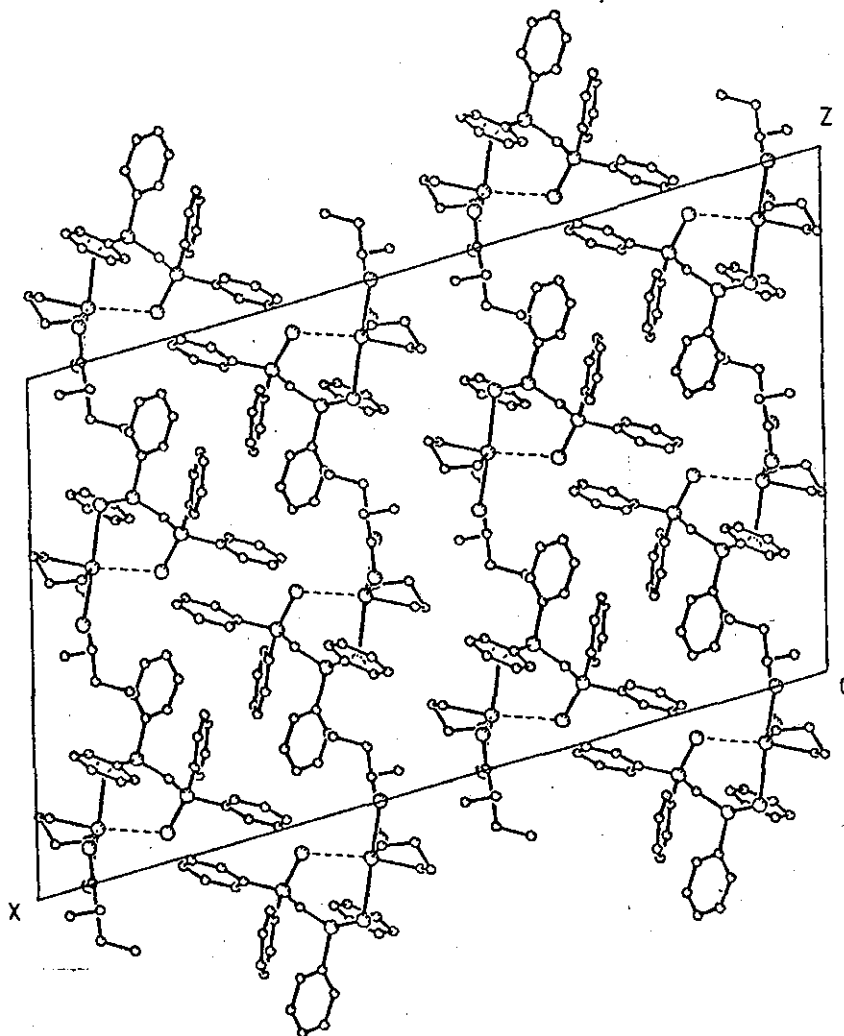


Figura 37. Interacciones intermoleculares en las estructuras diméricas de (a)  $C_8H_8Te(S_2COEt)_2$ ,<sup>[25a]</sup> (b)  $Me_2TeI[S_2CN(CH_2)_3CH_2]$  y (c)  $Me_2TeCl[S_2CN(CH_2)_4CH_2]$ .<sup>[24a]</sup>

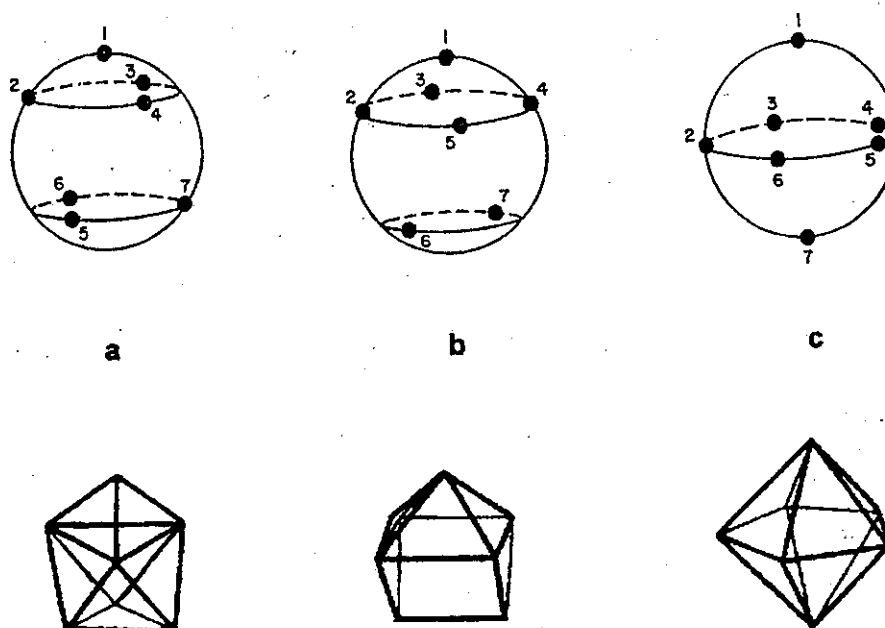


**Figura 38.** Estructura cristalina del compuesto  $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)((SP\phi_2)_2N)]$  (9).

#### 4.4.5. Geometría entorno al átomo de telurio (IV).

El átomo central (telurio IV), se encuentra rodeado de catorce electrones, o siete pares electrónicos, si se consideran las interacciones secundarias, formando un sistema de la forma  $AX_6E$  en donde A es el átomo central (en nuestro caso particular es el átomo de telurio), X son los átomos de azufre y E es el par libre.<sup>[89]</sup> En un modelo ideal este par libre podría ser considerado como un pseudo ligante ya que puede ser estereoquímicamente activo, participando así en la geometría

del átomo central. La teoría de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (TRPECV), establece que para siete pares electrónicos existen tres posibles arreglos en las estructuras <sup>[90]</sup> (figura 39): 1:3:3 (octaedro coronado,  $C_{3v}$ ), 1:4:2 (prisma trigonal coronado,  $C_{2v}$ ) y 1:5:1 (bipirámide pentagonal,  $D_{5h}$ ).



**Figura 39.** Posibles arreglos geométricos para un número de coordinación de siete: (a) octaedro coronado,  $C_{3v}$ , (b) prisma trigonal coronado,  $C_{2v}$  y (c) bipirámide pentagonal,  $D_{5h}$ .

El átomo de telurio adopta una geometría primaria basada en una pseudo-bipirámide trigonal distorsionada alrededor del átomo de telurio, el ángulo entre las posiciones ecuatoriales C–Te–C tiene un promedio de  $84.47(3)^\circ$ , es cual es menor a la de una geometría trigonal ( $120^\circ$ ), y el ángulo axial S1–Te–S3 tiene el promedio de  $169.26(6)^\circ$  (independiente de la parte orgánica), este ángulo se encuentra desviado considerablemente de la linealidad; esta reducción probablemente se deba a la repulsión dada por el par libre que supone estar en la posición ecuatorial restante, como lo predice la TRPECV.

El efecto de los pares libres en la geometría de los elementos representativos, puede ser explicada por la teoría de Gillespie (TRPECV), la cual

establece que todos los pares electrónicos que rodean al átomo central, tienen un carácter similar, independiente de los ligantes de los cuales provienen. Esta interpretación es poco clara para compuestos que contienen ligantes con mordida pequeña; ya que la mayoría de los compuestos que tienen este tipo de ligantes presentan interacciones secundarias telurio – calcógeno, esto conlleva a la reasignación del número de coordinación, pues aumenta, y la geometría del átomo de telurio cambia de acuerdo al número de ligantes. En los compuestos presentados en este trabajo, la geometría puede ser descrita, si las interacciones secundarias son ignoradas, de acuerdo al número de coordinación considerando solamente dos átomos de azufre provenientes de diferentes ligantes (enlaces cortos Te–S) y los dos átomos de carbono de los fragmentos orgánicos; teniendo así, un número de coordinación de cinco y un par libre, siendo una geometría de tetraedro distorsionado o de caballete. Pero si se toman en cuenta los enlaces secundarios (Te---S), y éstas forman parte de la esfera de coordinación del átomo de telurio, entonces el número de coordinación de este átomo es de seis más el par de electrones libre, el cual influye en la geometría del átomo central. Los enlaces secundarios del sistema C–Te---S, están divididos en el enlace covalente C–Te y Te---S que es la interacción secundaria; Alcock sugiere una explicación a este tipo de interacción, en donde un enlace secundario es formado por la donación de un par libre del átomo de S, en un orbital  $s^*$  perteneciente al enlace covalente C–Te. <sup>[19]</sup>

Cálculos energéticos basados en el un modelo electrostático de repulsión sobre una superficie esférica señalan que el arreglo más probable para siete pares electrónicos es  $C_{3v}$  ya que este arreglo cuenta con menor energía y por lo tanto es más estable, seguido por  $C_{2v}$  y  $D_{5h}$ . <sup>[91]</sup> Las energías de todas las estructuras consideradas son casi iguales; esto implica que las fuerzas de enlace dadas en los ligantes hacia el átomo de telurio pueden ser dominantes en la determinación de la estructura. Estos mismos cálculos han arrojado dos posibles arreglos para un número de coordinación siete, los cuales pueden ser estados intermediarios de energía entre los tres arreglos básicos, entonces tenemos los siguientes arreglos:

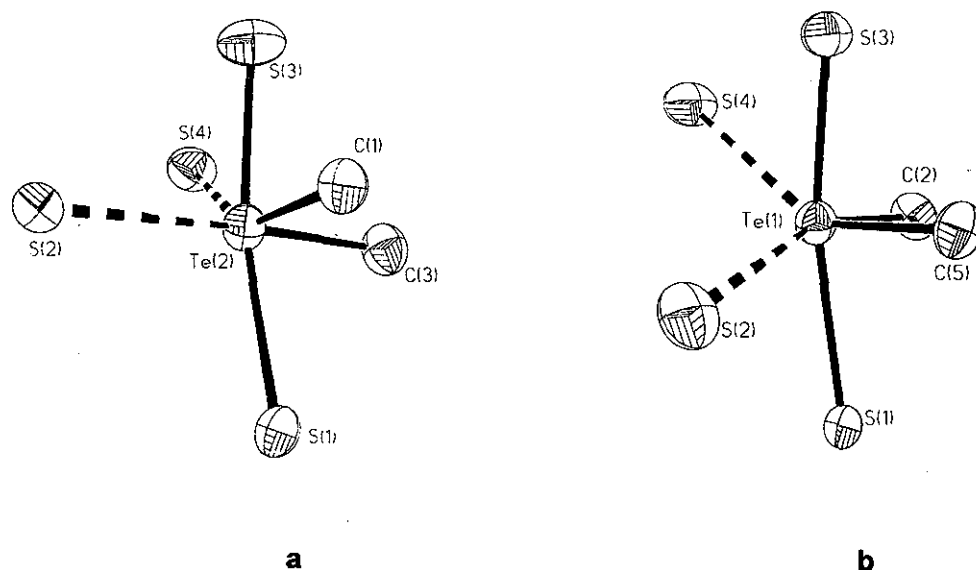
$D_{5h}$ ,  $C_2$ ,  $C_s$ ,  $C_{2v}$  y  $C_{3v}$ .<sup>[91b]</sup> Alternativamente, y no menos importante la distorsión de la geometría podría ser descrita como un efecto “pseudo Jahn – Teller”<sup>[92]</sup> correspondiente a una perturbación de una estructura octaédrica, por la presencia de siete pares electrónicos alrededor del átomo central.

El efecto del par electrónico libre puede ser observado directamente, comparando algunos compuestos de Te (IV) con compuestos de Sn (IV), como referencia (ver tabla 28). Los ángulos C–Sn–C<sup>[71]</sup> y C–Te–C, muestran un marcado efecto del par libre para el átomo de Te (IV). En la literatura se tienen varios ejemplos en donde se propone al par libre como inactivo, como en  $SeCl_4(\pi)_2$ ,<sup>[93]</sup>  $TeCl_6^{2-}$ ,<sup>[94]</sup>  $[TeCl_5]_n^{n-}$ ,<sup>[95]</sup>  $TeCl_4(tmtu)_2$ <sup>[96]</sup> ó  $TeBr_4(tmtu)_2$ .<sup>[97]</sup>

**Tabla 28.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de complejos de M = Te(IV) y Sn(IV).

Compuesto	M–S	M---S	C–M–C	S <sub>ax</sub> –M–S <sub>ax</sub>	Referencia
<b>9</b>	2.842(2)	3.367(2)	83.8(3)	172.99(6)	
<b>10</b>	2.817(2)	3.616(2)	84.5(2)	169.47(5)	
<b>12</b>	2.7736(15)	3.7035(18)	84.0(3)	171.12(5)	
<b>13-H<sub>2</sub>O</b>	2.760(2)	3.303(2)	85.5(3)	165.55(7)	
<b>14</b>	2.773(2)	3.307(2)	84.8(3)	167.95(7)	
<b>16</b>	2.783(2)	3.343(2)	84.3(2)	168.55(5)	
Me <sub>2</sub> Sn(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2.488(1)	2.938(1)	142.3(2)	147.57(3) 149.20(2)	[71,98]
Me <sub>2</sub> Sn[S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	2.518(1)	2.938(1)	137.3(3)	149.68(2)	[99a]
φ <sub>2</sub> Sn(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2.558(3)	2.777(3)	101.8(3)	155.3(1)	[99b]

En los compuestos informados en esta tesis, cuando las interacciones secundarias son incluidas en la esfera de coordinación el número de coordinación cambia de cuatro a seis, tomando en cuenta el par libre del átomo de telurio (IV), es aquí en donde se debe de determinar una geometría entorno a este átomo. Un patrón similar ha sido encontrado y considerado como evidencia para la presencia de un par estereoquímicamente activo por la presencia de interacciones secundarias,<sup>[99b,100]</sup> sin embargo; los ángulos presentes en los átomos que conforman la esfera de coordinación en los compuestos mixtos de telurio (IV), no corresponden a ninguna de las geometrías ya descritas por Gillespie para siete pares de electrones; (figura 40, tablas 29 y 30).



**Figura 40.** Esfera de coordinación entorno al átomo de Te (IV), tomando en cuenta las interacciones secundarias. (a) benzotelurofeno y (b) telurofeno. (elipsoides al 30% de probabilidad).

**Tabla 29.** Ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) de la esfera de coordinación del átomo de Te(IV).

Ángulo	9	10	12	promedio
C5-Te1-C2	83.8(3)	84.5(2)	84.0(3)	84.1(3)
S1-Te1-C5	86.1(2)	85.3(2)	86.0(2)	85.9(2)
S1-Te1-C2	87.3(2)	83.3(2)	84.2(2)	84.9(2)
S1-Te1---S2	78.49(5)	81.30(5)	96.96(4)	85.58(5)
S1-Te1-S3	172.99(6)	169.47(5)	171.12(5)	171.19(5)
S1-Te1---S4	124.27(5)	123.76(4)	125.78(5)	124.6(5)
S2---Te1-Cn	C5: 153.1(3)	C2: 158.8(2)	C5: 154.4(2)	154.4(2)
S2---Te1-Cn	C2: 73.6(2)	C5: 79.8(2)	C2: 121.5(2)	-
S2---Te1-S3	100.90(5)	102.60(5)	89.37(5)	97.62(5)
S2---Te1-S4	123.37(6)	117.41(6)	71.63(4)*	120.39(6)
S3-Te1-C5	91.7(2)	85.8(2)	90.9(2)	89.5(2)
S3-Te1-C2	85.8(2)	90.2(2)	87.2(2)	87.7(2)
S3-Te1---S4	61.96(5)	63.37(5)	62.18(5)	62.75(5)
S4---Te1-Cn	C5: 83.6(3)	C2: 83.4(2)	C5: 86.0(2)	84.3(2)
S4---Te1-Cn	C2: 144.8(2)	C5: 146.7(2)	C2: 147.6(2)	146.3(2)

\*Dato no utilizado para determinar el promedio.



**Tabla 30.** Ángulos de enlace (°) de la esfera de coordinación del átomo de Te(IV).

Angulo	13-H <sub>2</sub> O	14	16	promedio
C1-Te2-C3	85.5(3)	84.8(3)	84.3(2)	84.7(3)
S1-Te2-C1	79.9(2)	84.7(2)	86.3(2)	83.6(2)
S1-Te2-C3	85.5(2)	85.6(2)	84.9(2)	85.3(2)
S1-Te2-S2	84.29(6)	88.14(5)	90.75(5)	87.72(5)
S1-Te2-S3	165.55(7)	167.95(7)	168.55(5)	167.35(6)
S1-Te2-S4	129.94(6)	128.30(6)	123.75(5)	127.33(6)
S2-Te2-C1	79.03(18)	75.25(18)	78.07(16)	77.45(17)
S2-Te2-C3	162.8(2)	159.5(2)	162.1(2)	161.3(2)
S2-Te2-S3	96.55(7)	92.74(6)	91.27(5)	93.52(6)
S2-Te2-S4	117.15(6)	112.90(6)	112.45(5)	114.16(6)
S3-Te2-C1	86.1(2)	83.9(2)	83.1(2)	84.4(2)
S3-Te2-C3	89.9(2)	89.5(2)	89.7(2)	89.7(2)
S3-Te2-S4	62.29(6)	62.10(6)	62.40(5)	62.26(6)
S4-Te2-C1	144.9(2)	144.8(2)	143.4 (2)	144.4(2)
S4-Te2-C3	80.0(2)	86.1(2)	83.7 (2)	83.3(2)

Un estudio de simetría se basa en la tesis de que todos los cuerpos tienen una simetría perfecta, pero en la realidad esto no ocurre ya que las moléculas no son simétricas. Para estos casos es necesario llegar a pensar que existe una propiedad de simetría de naturaleza continua,<sup>[101]</sup> la cual complementaría a los puntos clásicos discretos, y es aquí donde surge la propuesta hecha por Claxton<sup>[102]</sup> el cual mediante cálculos energéticos basados en el un modelo electrostático de repulsión sobre una superficie esférica, logra establecer que las simetrías para un número de coordinación siete  $C_{3v}$ ,  $D_{5h}$  y  $C_{2v}$ , tienen energías que difieren muy poco, y para pasar de una simetría a otra se propone un intermediario con simetría  $C_2$  y una geometría conocida como 1:2:2:2 (figura 41a). La geometría alrededor del átomo de telurio (IV) en los compuestos  $[C_4H_8Te(dtc)\{(SP\phi_2)_2N\}]$  donde (dte = 9:  $S_2CNEt_2$ , 10:  $S_2CNC_5H_{10}$  y 12:  $S_2CNC_4H_8S$ ) y  $[C_8H_8Te(dtc)\{(SP\phi_2)_2N\}]$  donde (dte = 13:  $S_2CNEt_2 \cdot H_2O$ , 14:  $S_2CNC_5H_{10}$  y 16:  $S_2CNC_4H_8S$ ), podría ser descrita con este tipo de geometría, en donde cinco de los pares electrónicos están presentes en una bipirámide trigonal, mientras que los dos pares electrónicos restantes se encuentran sobre dos de las caras del poliedro llegando así al arreglo geométrico 1: 2: 2: 2, con el par libre estereoquímicamente activo en la posición 1 de este poliedro.

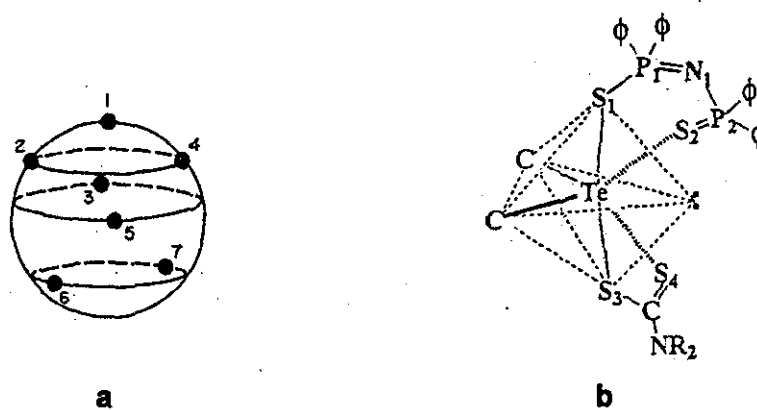


Figura 41. (a) Arreglo geométrico 1:2:2:2 ( $C_2$ ) y (b) Poliedro para las estructuras cristalinas de este trabajo.

## Capítulo 5.

### CONCLUSIONES.

- Los compuestos sintetizados en este trabajo de investigación presentan varias características que fueron observadas mediante las diferentes espectroscopías. En el infrarrojo se observa que para los compuestos **1, 2, 5** y **17** los ligantes ditiocarbamato se coordinan como isobidentados, mientras que el resto de los compuestos obtenidos tienen una coordinación anisobidentada.
- Los espectros de  $^{31}\text{P}$  muestran señales simples en un desplazamiento diferente al informado para los ácidos libres. Estos compuestos presentan fenómenos de oxidación – reducción ya que con el tiempo aparecen señales diferentes a las esperadas. La RNM –  $^{77}\text{Se}$  fue determinada para los compuestos **17 – 20**. Los espectros muestran señales dobles, debido al acoplamiento con los átomos de fósforo, estas señales tienen el intervalo de  $-157$  a  $-141$  ppm. Las señales obtenidas mediante la RNM –  $^{125}\text{Te}$  señalan tres zonas de desplazamiento de acuerdo al átomo donador de los ligantes imidotetrafenildicalcogénodifosfinato. La serie de compuestos que contiene oxígeno tiene el intervalo de  $1275 - 758$  ppm, la serie de compuestos con azufre presenta el intervalo de  $831 - 725$  ppm y la serie de compuestos con selenio tiene el intervalo de  $807 - 772$  ppm. Cabe mencionar que la literatura, los datos de esta resonancia sólo se enfocan a compuestos azufrados.

- Se obtuvieron seis estructuras mediante difracción de rayos X, las cuales corresponden a moléculas discretas de los compuestos mixtos  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  donde  $[\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2$  (**9**),  $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$  (**10**) y  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$  (**12**)] y  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{dte})\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}]$  donde  $[\text{dte} = \text{S}_2\text{CNEt}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**13**),  $\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10}$  (**14**) y  $\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$  (**16**)].
- En todos compuestos, los ligantes azufrados tienen una coordinación anisobidentada, y las distancias en los ligantes ditiocarbamato siempre son más cortas que las distancias en los ligantes imidotetrafenilditiodifosfinato, esto indica que los ligantes ditiocarbamato se encuentran enlazados con mayor fuerza hacia el átomo de telurio que los ligantes imidotetrafenilditiodifosfinato, ya que presentan mejores propiedades donadoras.
- Los anillos quelato de cuatro y cinco miembros presentan en su mayoría distorsiones fuertes al plano sin llegar a una conformación determinada, únicamente los compuestos **10** y **12** presentan una conformación de sobre. Los anillos quelato  $\text{TeS}_2\text{P}_2\text{N}$  (compuestos **9**, **10** y **13**) presentan una conformación de bote – torcido y en cambio para los compuestos **12**, **14** y **16**, la conformación se puede describir como dos planos formados por los átomos:  $\text{S1-Te-S2-P2}$  y  $\text{P2-N1-P1-S1}$ , siendo el ángulo entre estos planos respecto al P2 de  $65.2^\circ$  (en **12**),  $117.1^\circ$  (en **14**) y  $118.1^\circ$  (en **16**)
- La distancia de mordida del ligante  $[(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}]^-$  tiene un promedio de  $4.296(2)$  Å, y un ángulo de mordida dado por  $\text{S1-Te---S2}$  cuenta con el intervalo de  $78.49(5)$  a  $96.96(4)^\circ$ . Las distancias de mordida de los ligantes  $[\text{S}_2\text{CNR}_2]$  y los ángulos de mordida  $\text{S3-Te---S4}$  tienen los promedios de  $2.993(5)$  Å y  $62.37(5)^\circ$ , esto es comparable con lo informado en la literatura. Debido a que se coordina un ligante con una mordida muy amplia, genera que en la red cristalina no se presenten interacciones intermoleculares.

- Cuando las interacciones secundarias son incluidas en la esfera de coordinación, la descripción de la geometría de la molécula cambia. En todos los compuestos la geometría primaria alrededor del átomo de telurio (IV) puede ser descrita una pseudo – bpirámide trigonal, una estructura típica de compuestos de telurio (IV), que al tomar en cuenta las interacciones secundarias la geometría alrededor del átomo de telurio (IV) puede ser propiamente descrita como 1:2:2:2 ( $C_2$ ), en donde el par libre está localizado en la posición 1 del poliedro.

## Referencias.

- [1] Acheson, Richard, M. *An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds*. N. Y. Intersciencepublishers. (1960).
- [2] (a) Morgan, G. T. y Drew, H. D. K. *J. Chem. Soc.* **117** (1920) 1456. (b) Morgan, G. T. y Burgess, H. *J. Chem. Soc.* **133** (1928) 321.
- [3] Drew, H. D. K. *J. Chem. Soc.* **129** (1926) 223.
- [4] Morgan, G. T. y Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.* (1931) 180.
- [5] (a) Pauling, L. *The Chemical Bond*. Cornell University Press; Ithaca, N. Y. 1967. (b) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441. [6] (a) Foss, O. *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) 779. (b) Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 2198. (c) Fabiani, C.; Spagna, R.; Vaciago, A. y Zambonelli, L. *Acta Cryst.* **B27** (1971) 1499.
- [7] Cotton, F. A. y Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada*. México. Ed. Limusa. (1974).
- [8] (a) Saito, G.; Enoki, T.; Inokuchi, H.; Kumagai, H. y Tanaka, J. *Chem. Lett.* (1983) 503. (b) Kobayashi, K.; Kikuchi, K.; Koide, A.; Ishikawa, Y.; Saito, K. e Ikemoto, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1198.
- [9] Detty, M. R. y Murray, B. J. *U. S. Patent* 4279365 (1981).
- [10] Piette, J. L.; Thibaur, P. y Renson M. *Tetrahedron* **34** (1978) 655.
- [11] Potapor, V. A. y Amosova, S. V. *Metalloorg. Khim.* **3** (1990) 1197.
- [12] Kulik, W.; Verkrujisse, H. D.; De Jong, R. L. P.; Hommes, H. Y Brandsma, L. *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2203.
- [13] (a) Srivastava, T. N. y Mehrotra, S. *Synth. React. Inorg. Met. – Org. Chem.* **15** (1985) 709. (b) McCullough, J. D. *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2285. (c) Knobler, C.; McCullough, J. D. *Inorg. Chem.* **16** (1977) 612.

- [14] Esperås, S. y Husebye S. *Acta Chem. Scand.* **A29** (1975) 185. (b) Husebye, S. y Svaeren, S. E. *Acta Chem. Scand.* **A27** (1973) 763. (c) Rout, G. C.; Seshasayee, M.; Aravamudanm, G. y Radha, K. *Acta Crystallogr.* **C40** (1984) 1142.
- [15] (a) Appa Rao, G. V. N.; Seshasayeem, M.; Aravamudan, G. y Radha, K. *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2590. (b) Appa Rao, G. V. N.; Seshasayeem, M.; Aravamudan, G. y Radha, K. *Acta Crystallogr.* **C39** (1983) 1018.
- [16] Husebye, S. y George, J. W. *Inorg. Chem.* **8** (1969) 313.
- [17] (a) Gillespie, R. J. *J. Chem. Educ.* **47** (1970) 18. (b) Gillespie, R. J. *J. Chem. Educ.* **40** (1963) 295
- [18] Haiduc, I.; King, R. B.; y Newton, M. G. *Chem. Rev.* **94** (1994) 301. (c) Haiduc, I. *Coord. Chem. Rev.* **158** (1997) 325.
- [19] Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry*. VCH. Weinheim, Alemania. (1995).
- [20] (a) Knobler, C. y Ziolo, R. F. *J. Organomet. Chem.* **178** (1979) 423. (b) Dakternieks, D.; Giacomo, R. D.; Gable, R. W. y Hoskins, B. F. *J. Organomet. Chem.* **349** (1988) 95.
- [21] (a) Husebye, S. y Savaeren. S. E. *Acta Chem. Scand.* **27** (1972) 763. (b) Raston, C. L. y White, A. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 2425. (c) Oskarsson, Å. e Ymén, I. *Acta Cryst.* **C39** (1983) 66.
- [22] (a) Sigh, A. K. y Basumatary, J. K. *J. Organomet. Chem.* **364** (1989) 73. (b) Dakternieks, D.; Di - Giacomo, R.; Gable, R. W. y Hoskins, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6762. (c) Dakternieks, D.; Di - Giacomo, R.; Gable, R. W. y Hoskins, B. F. *J. Organomet. Chem.* **349** (1988) 305. (d) Bailey, J. H. E.; Drake, J. E.; Sakar, A. B. y Wong, M. L. Y. *Can. J. Chem.* **67** (1989) 1735. (e) Drake, J. E y Wong, M. L. Y. *J. Organomet. Chem.* **377** (1989) 43.
- [23] (a) Husebye, S.; Maartmann - Moe K. y Steffenson, W. *Acta Chem. Scand.* **44** (1990) 579. (b) Srivastava, T. N.; Srivastava, R. C. y Bhargava, A. *Indian J. Chem.* **A18** (1979) 236. (c) Singh, A. K.; Basumatary, J. K.; Singh, T. P. y Padmanabhan, B. *J. Organomet. Chem.* **424** (1992) 33. (d) Wieber, M.; Schmidt, E. y Burschka, C. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **525** (1985) 127.

- [24] (a) Drake, J. E. y Yang, J. *Inorg. Chem.* **36** (1997) 1890. (b) Drake, J. E.; Drake, R. J.; Khasrou, L. N. y Ratnani, R. *Inorg. Chem.* **35** (1996) 2831. (c) Bailey, J. H. E. y Drake, J. E. *Can. J. Chem.* **71** (1993) 42. (d) Bailey, J. H. E.; Drake, J. E. y Wong, M. L. Y. *Can. J. Chem.* **69** (1991) 1948. (e) Husebye, S.; Maartmann - Moe, K. y Steffenson, W. *Acta Chem. Scand.* **44** (1990) 139.
- [25] (a) Dakternieks, D.; Di - Giacomo, R.; Gable, R. W. y Hoskins, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6753. (b) Drake, J. E.; Khasrou, L. N.; Mislankar, A. G. y Ratnani, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 3994. (c) Dakternieks, D.; Di - Giacomo, R.; Gable, R. W. y Hoskins, B. F. *J. Organomet. Chem.* **353** (1988) 35. (d) Bogason, J. O.; Dakternieks, D.; Husebye, S.; Maartmann - Moe, K. y Zhu, H. *Phosphorus, Sulfur and Silicon.* **71** (1992) 13. (e) Chadha, R. J.; Drake, J. E.; McManus, N. T.; Quinlan, B. A. y Sakar, A. B. *Organometallics.* **6** (1987) 81.
- [26] (a) García - Montalvo, V.; Toscano, R. A.; Badillo - Delgado, A. y Cea - Olivares, R. *Polyhedron.* **20** (2001) 203. (b) García - Montalvo, V.; Marcelo - Polo, A.; Montoya, R.; Toscano, R. A.; Hernández - Ortega, S. y Cea - Olivares, R. *J. Organomet. Chem.* **623** (2001) 74.
- [27] Bailey, J. H. E.; Drake, J. E.; Khasrou, L. N. y Yang, J. *Inorg. Chem.* **34** (1995) 124.
- [28] Drake, J. E.; Khasrou, L. N.; Mislankar, A. G. y Ratnani, R. *Can. J. Chem.* **72** (1994) 1328.
- [29] (a) Husebye, S. *Phosphorus, Sulfur and Silicon.* **38** (1988) 271. (b) Bond, A. M.; Dakternieks, D.; Di - Giacomo, R. y Hollenkamp, A. F. *Organometallics* **10** (1991) 3310.
- [30] (a) Brøndmo, N. J.; Esperås, S.; Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* **29A** (1975) 93. (b) Kepert, D. L. *J. Organomet. Chem.* **107** (1976) 49. (c) Nordberg - Olafsson, S.; Nordahl - Petersen, T. y Andersen, P. *Acta Chem. Scand.* **50** (1996) 745. (d) Chadha, R. K.; Drake, J. E. y Sarkar, A. B. *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4769. (e) Chadha, R. K.; Drake, J. E. y Sarkar, A. B. *Inorg.*



- Chem.* **25** (1986) 2201. (f) Chadha, R. K.; Drake, J. E. y Sarkar, A. B. *Inorg. Chim. Acta.* **143** (1988) 31.
- [31] (a) Bird, P. H.; Kumar, V. y Pant. B. C. *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2487. (b) Knobler, C. y McCullough, J. D. *Inorg. Chem.* **11** (1972) 3026. (c) Chadha, R. K.; Drake, J. E. y Khan, M. *Can. J. Chem.* **62** (1984) 32. (d) Einstein, F.; Trotter, J. y Williston, C. *J. Chem. Soc. A* (1967) 2018. (e) Knobler, C. y McCullough, J. D. *Inorg. Chem.* **16** (1977) 612. (f) Alcock, N. W.; Harrison, W. D. y Howes, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1709. (g) Ahmed, M. A. K.; McCarthy, A. E.; McWhinnie, W. R. y Berry, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986) 771.
- [32] (a) Klug, H. P. *Acta Crystallogr.* **21** (1966) 536. (b) Bonamico, M.; Mazzone, G.; Vaciago, A. y Zambonelli, L. *Acta Crystallogr.* **19** (1965) 898.
- [33] (a) Drake, J. E.; Khasrou, A. G.; Silvestru, A. y Yang, J. *Can. J. Chem.* **77** (1999) 356. (b) Silvestru, A., Haiduc, I.; Toscano, R. A. y Breunig, J. H. *Polyhedron* **14** (1995) 2047. (c) Drake, J. E.; Silvestru, A.; Yang, J. y Haiduc, I. *Inorg. Chim. Acta.* **271** (1998) 75. (d) García - Montalvo, V.; Zamora - Rosette, M. K.; Gorostieta, D.; Cea - Olivares, R. Toscano, R. A. y Hernández - Ortega, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2279. (e) Canseco - Melchor, G.; García - Montalvo, V.; Toscano, R. A. y Cea - Olivares, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 2391. (f) Canseco - Melchor, G.; García - Montalvo, V.; Toscano, R. A. y Cea - Olivares, R. *J. Organomet. Chem.* **631** (2001) 99.
- [34] (a) Haiduc, I. y Silaghi - Dumitrescu, I. *Coord. Chem. Rev.* **74** (1986) 127. (b) Bhattacharyya, P. y Woollins, J. D. *Polyhedron* **14** (1995) 3367. (c) Gupta, R. K.; Rai, A. K.; Mehrotra, R. C.; Jain, V. K.; Hoskins, B. F. y Tiekink, E. R. *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3280. (d) Silvestru, C. y Drake, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **223** (2001) 117.
- [35] (a) Schmidpeter, A. y Groeger, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345** (1966) 106. (b) Cea-Olivares, R.; Novosad, J.; Woollins, J. D.; Slawin, A. M. Z.; García-Montalvo, V.; Espinosa-Pérez, G. y García y García P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996) 519. (c) Bjørnevåg, S.; Husebye, S. y Maartmann-

- Moe, K. *Acta Chem. Scand.* **36A** (1982) 195. (d) García - Montalvo, V.; Novosad, J.; Kilian, P.; Woollins, J. D.; Slawin, A. M. Z.; García y García, P.; López - Cardoso, M.; Espinosa - Pérez, G. y Cea - Olivares, R. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1997) 1025.
- [36] (a) Siiman, O. y Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1185. (b) Churchill, M. R.; Cooke, J.; Fennessey, J. P. y Wormald, J. *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1031. (c) Churchill, M. R. y Wormald, J. *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1778.
- [37] (a) Haiduc, I.; Sowerby, D. B. y Lu, S. F. *Polyhedron* **14** (1995) 3389. (b) Haiduc, I.; Sowerby, D. B. *Polyhedron* **15** (1995) 2669.
- [38] Novosad, J.; Lindeman, S. V.; Marek, J.; Woollins, J. D. y Husebye, S. *Heteroatom Chem.* **9** (1998) 615.
- [39] (a) Husebye, S.; Maartmann - Moe, K. *Acta Chem. Scand.* **A37** (1983) 219. (b) Cea - Olivares, R.; Canseco - Melchor, G.; García - Montalvo, V.; Hernández - Ortega, S. y Novosad, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 615.
- [40] Pernin, C. G. e Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1222.
- [41] (a) Rodríguez, I.; Álvarez, C.; Gómez - Lara, J. y Cea - Olivares, R. *Lanthanide Actinide Res.* **1** (1985 - 1986) 253. (b) Geissinger, M. y Magull, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 755. (c) Pernin, C. G. e Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **38** (1999) 5478.
- [42] Husebye, K.; Maartmann - Moe, K. y Mikalsen, O. *Acta Chem. Scand.* **44** (1990) 802.
- [43] Birdsall, D. J.; Novosad, J.; Slawin, A. M. Z. y Woollins, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 438.
- [44] (a) Sheldrick, G. M. (1997) SHELXS - 97 Crystal Structure Solution, Version 97 - 1. Institut für Anorg. Chemie, Univ. Göttingen, Germany. (b) Sheldrick, G. M. (1997) SHELXTL - 97 Crystal Structure Refinement, Version 97 - 1. Institut für Anorg. Chemie, Univ. Göttingen, Germany.
- [45] Gleu, K. y Schawab, R. *Angew. Chem.* (1950) 320.
- [46] (a) Wang, F. T.; Najdzionek, J.; Leneker, K. L.; Wassermann, H. Y Braitsch, D. M. *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.* **8** (1978) 119. (b)

- Bhattacharyya, P.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J. y Woollins J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 2489.
- [47] Nöth, H. y Meinel, L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **349** (1967) 225.
- [48] Bhattacharyya, P.; Novosad, J.; Phillips, J.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J. y Woollins, J. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 1607.
- [49] Al – Rubaie, A. Z.; Alshirayda, H. A. Y.; Granger, P. y Chapelle, S. J. *Organomet. Chem.* **287** (1985) 321.
- [50] McCullough, J. D.; Knobler, C. y Ziolo R. F. *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1814.
- [51] Giorgini, M. G.; Paliani, G. y Cataliotti, R. *Spectrochimica Acta.* **33A** (1977) 1083.
- [52] (a) Zannini, P.; Fabretti, A. C.; Giusti, A.; Preti, C. y Tosi, G. *Polyhedron* **5** (1986) 871. (b) Bonatti, F. y Ugo, R. *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 257. (c) Brown, D. A.; Glass, W. K. y Burke, M. A. *Spectrochimica Acta.* **32A** (1975) 137. (d) Srivastava, T. N. y Kumar, V. *J. Organomet. Chem.* **107** (1976) 55.
- [53] (a) Paciorek, K. L. *Inorg. Chem.* **3** (1964) 96. (b) Gilson, I. T. y Sisler, H. H. *Inorg. Chem.* **4** (1965) 273. (c) Paciorek, K. I. *Inorg. Chem.* **5** (1966) 538.
- [54] (a) Bradley, D. C. y Gitlitz, M. H. *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 1152. (b) Nakamoto, K.; Fujita, J.; Condrate, R. A. y Morimoto, Y. *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 423. (c) Durgaprasad, G.; Sathyanarayana, D. N. y Patel, C. C. *Can. J. Chem.* **47** (1969) 631.
- [55] (a) Siiman, O.; Vetuskey, J. *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1672. (b) Husebye, S. y Maartmann – Moe, K. *Acta Chem. Scand.* **A37** (1983) 439. (c) McQuillan, G. P. y Oxtan, I. A. *Inorg. Chim. Acta.* **19** (1978) 69. (d) Slawin, A. M. Z.; Ward, J.; Williams, D. J. y Woollins, J. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 421.
- [56] Cavell, R. G.; Day, E. D.; Byers W. y Watkins, P. M. *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1759.
- [57] (a) Duffield, A. M.; Budzikiewicz, H. y Djerassi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2920. (b) Duffield, A. M.; Budzikiewicz, H. y Djerassi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 810.

- [58] Ziolo, R. F. y Günther, W. H. H. *J. Organomet. Chem.* **146** (1978) 245.
- [59] Herrmann, E.; Nouaman, M.; Zak, Z.; Grossmann, G. y Ohms, G. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 1879.
- [60] Nielsen, M. L. y Pustinger, J. V. Jr. *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 152.
- [61] Cea – Olivares, R. y Muñoz – Hernández, M. A. *Monatsh. Chem.* **124** (1993) 471.
- [62] Zumbulyadis, N. y Gysling, H. J. *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) 183.
- [63] Silvestru, C.; Haiduc, I.; Cea – Olivares, R.; Zimbrón A. *Polyhedron* **13** (1994) 3159.
- [64] Flores – Santos, L.; Cea – Olivares, R.; Hernández – Ortega, S.; Toscano, R. A.; García – Montalvo, V.; Novosad, J. y Woollins, J. D. *J. Organomet. Chem.* **544** (1997) 37.
- [65] Dato no publicado.
- [66] Lutz, O. *The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy*, Reidel, Boston, 1983.
- [67] (a) McFarlane, W.; Berry, F. J. y Smith, B. C. *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 139. (b) Kohne, B.; Lohner, W.; Praefcke, K.; Jakobsen, H. J. y Villadsen, B. *J. Organomet. Chem.* **166** (1979) 373. (c) Lohner, W. y Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **208** (1981) 39. (d) Lohner, W. y Praefcke, K. *J. Organomet. Chem.* **208** (1981) 43. (e) Gysling, H. J.; Zumbulydis, N. y Robertson, J. A. *J. Organomet. Chem.* **209** (1981) C41.
- [68] (a) Granger, P.; Chapelle, S.; McWhinnie, W. R. y Al – Rubaie, A. *J. Organomet. Chem.* **220** (1981) 149. (b) Schumann, H. y Magerstädt, M. *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 147. (c) O'Brien, D. H.; Dereu, N.; Grigsby, R. A.; Irgolic, K. J. y Knapp, Jr. F. F. *Organometallics* **1** (1982) 513. (d) Collins, M. J.; Ripmeester, J. A. y Sawyer, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4113. (e) Mazurek, W.; Moritz, A. G. y O'Connor, M. J. *Inorg. Chim. Acta* **113** (1986) 143.
- [69] Mazurek, W. y Moritz, A. G. *Inorg. Chim. Acta* **154** (1988) 71.
- [70] Bond, A. M.; Colton, R.; Moir, J. E. y Page, D. R. *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1298.

- [71] Lockhart, T. P.; Manders, W. F.; Schlemper, E. O. y Zukerman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4074.
- [72] Drake, J. E.; Khasrou, L. N.; Mislankar, A. G. y Ratnani, R. *Inorg. Chem.* **33** (1994) 6154.
- [73] (a) Sidgwick, N. V. y Powell, H. M. *Proc. Roy. Soc.; Ser. A.* **176** (1940) 153.  
(b) Gillespie, R. J. y Nyholm, R. S. *Quart. Rev., Chem. Soc.* **11** (1957) 399.  
(c) Gillespie, R. J. *Can. J. Chem.* **38** (1960) 812. (d) Gillespie, R. J. *J. Chem. Edu.* **40** (1963) 295.
- [74] Allen, F. H.; Kennard, O. y Watson, D. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1987) S1.
- [75] (a) Cruickshank, D. W. J. y Robertson, A. P. *Acta Cryst.* **6** (1953) 698. (b) Darlow, S. F. *Acta Cryst.* **13** 1960 683.
- [76] (a) Novosad, J.; Törnroos, K. W.; Necas, M.; Slawin, A. M. Z.; Woollins J. D. y Husebye, S. *Polyhedron* **18** (1999) 2861.
- [77] (a) Zukermann – Schpector, J.; Haiduc, I.; Silvestru, C. y Cea – Olivares, R. *Polyhedron* **14** (1995) 3087. (b) Bhattacharya, S.; Seth, N.; Gupta, V. D.; Nöth, H. y Toman, M. *Z. Naturforsch.* **B49** (1994) 193.
- [78] Rösler, R.; Silvestru, C.; Espinosa – Pérez, G.; Haiduc, I. y Cea – Olivares, R. *Inorg. Chim. Acta* **241** (1996) 47.
- [79] Haiduc, I.; Cea – Olivares, R.; Hernández – Ortega, S. y Silvestru, C. *Polyhedron* **14** (1995) 2041.
- [80] Casas, J. S.; Castineiras, A.; Haiduc, I.; Sánchez, A.; Sordo, J. Y Vázquez – López, E. M. *Polyhedron* **13** (1994) 2873.
- [81] Williams, D. J.; Quicksall, C. O. y Barkigia, K. M. *Inorg. Chem.* **21** (1982) 2097.
- [82] Pohl, S. *Chem. Ber.* **109** (1976) 3122.
- [83] Rösler, R.; Silvestru, C. y Espinosa – Pérez, G. trabajo no publicado.
- [84] Krebs, B. y Henkel, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 143.
- [85] Slawin, A. M. Z.; Ward, J.; Williams, D. J. Y Woollins, D. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 421.

- [86] Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F.; Silaghi – Dumitrescu, I. y Haiduc, I. *Inorg. Chim. Acta* **96** (1985) 77.
- [87] Nöth, H. *Z. Naturforsch.* **B37** (1982) 1491.
- [88] (a) Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 5727. (b) Hendrickson, J. B. *J. Organomet. Chem.* **29** (1964) 991. (c) Hendrickson, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4854.
- [89] (a) Gillespie, R. J. *J. Chem. Edu.* **47** (1970) 118. (b) Wynne, K. J. *J. Chem. Edu.* **50** (1973) 328.
- [90] Gillespie, R. J. *Chem. Soc. Rev.* (1992) 59.
- [91] (a) Britton, D. *Can. J. Chem.* **41** (1963) 1632. (b) Thompson, H. B. y Bartell, L. S. *Inorg. Chem.* **7** (1968) 488.
- [92] Bartell, L. S. *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 754.
- [93] Beattie, I.R. y Milne, J. C. *J. Chem. Soc. A* (1969) 482.
- [94] Hazzel, A. C. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 165.
- [95] Collins, P. H. y Webster, M. *Acta Crystallogr.* **28B** (1972) 1260.
- [96] Husebye, S. y George, J. W. *Inorg. Chem.* **8** (1969) 313.
- [97] Oskarsson, A. y Ymén, I. *Acta Crystallogr.* **C39** (1983) 66.
- [98] Morris, J. S. y Schlemper, E. O. *J. Cryst. Mol. Struct.* **9** (1979) 13.
- [99] (a) Lockhart, T. P.; Manders, W. F. y Schlemper, E. O. *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7451. (b) Alcock, N. W.; Culver, J. Y Roe, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 1477.
- [100] (a) Wheeler, R. A. y Kumar, P. N. V. P. *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 4776. (b) Lawton, S. L.; Fuhrmeister, C. J.; Hass, R. G.; Jarman, C. S. y Lohmeyer, F. G. *Inorg. Chem.* **13** (1974) 135. (c) Alcock, N. W. y Harrison, D. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1982) 1421. (d) Alcock, N. W. y Harrison, D. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1982) 251. (e) Alcock, N. W. y Harrison, D. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 869. (f) Alcock, N. W.; Harrison, D. W. y Howes, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1982) 1421.
- [101] (a) Zabrodsky, H.; Peleg, S. y Avnir, D. *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 7843. (b) Pinsky, M. y Avnir, D. *Inorg. Chem.* **37** (1998) 5575. (c) King, R. B. *Inorg. Chim. Acta.* **270** (1998) 68.

[102] Claxton, T. A. y Benson, G. C. *Can. J. Chem.* **44** (1966) 157.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Synthesis and spectroscopic characterization of new mixed ligand organotellurium(IV) compounds employing dithiocarbamates and imidotetraphenyldithiodiphosphinates. Crystal structure of  $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SPh)_2N\}]$ ,  $[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SPh)_2N\}]$  and  $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SPh)_2N\}]$

Graciela Canseco-Melchor\*, Verónica García-Montalvo, R. Alfredo Toscano, Raymundo Cea-Olivares

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

Received 27 March 2001; received in revised form 23 May 2001; accepted 24 May 2001

Abstract

The synthesis of new mixed ligand organotellurium(IV) compounds,  $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SPh)_2N\}]$  (1),  $[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SPh)_2N\}]$  (2),  $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8O)\{(SPh)_2N\}]$  (3) and  $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SPh)_2N\}]$  (4), was achieved. They were characterized by FAB<sup>+</sup> mass spectrometry, IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- and <sup>125</sup>Te-NMR spectroscopy. The crystal structures of 1, 2 and 4 were determined by X-ray diffraction. The solid state structures show that the coordination geometry can be described as the sawhorse structure typical for Te(IV) in which the lone pair is regarded as stereochemically active and occupying an equatorial position in a distorted trigonal bipyramid. Both types of ligands exhibit an anisobidentate chelating coordination mode on interaction with the tellurium center. If the aniso-bonded donor atoms are included in the coordination sphere, the coordination number increases to seven and the environment at Te can be described as the 1:2:2:2 structure. No intermolecular interaction was observed. © 2001 Published by Elsevier Science B.V.

Keywords: Tellurium; Dithiocarbamates; Imidodithiodiphosphinates; Metallacycles; Crystal structures

1. Introduction

The importance of supramolecular associations in organotellurium compounds containing sulfur ligands has been pointed out in a recent review [1]. The ligands used include mono- and bidentate sulfur ligands such as *N,N*-dialkyldithiocarbamates [2–5], *O*-alkyl dithiocarbonates [5c,6], dithiophosphates [5,7], and tetraphenyylimidodiphosphinates [8]. The bidentate ligands display unsymmetrical bidentate coordination (anisobidentate) on interacting with tellurium. In many of the compounds containing small bite ligands and/or halogen atoms, the tellurium atom exhibits a strong

tendency to achieve higher coordination numbers through intra- or intermolecular Te···donor atom links. This and the apparently stereochemically active lone pair lead to a great structural diversity in the coordination geometry. On the other hand, few papers dealing with derivatives containing mixed ligands have appeared [9]. It seems that the use of two different types of ligand reduces the tendency for intermolecular association. However, the coordination polyhedra of tellurium are strongly distorted when 1,1-dithiolates are used, probably because of their relative short bite lengths. Given that the imidodithiodiphosphinates possess a wide degree of ring flexibility and relatively unrestricted bite lengths [8d,10], we decided to investigate the structure of new mixed organotellurium compounds using dithiocarbamates and the  $[(SPh)_2N]^-$  ligand.

\* Corresponding author. Fax: +52-5-616-2203/17.  
E-mail address: cea@servidor.unam.mx (G. Canseco-Melchor).



In this study, we report the synthesis of four tellurole-1,1-diyl derivatives of the type  $[C_4H_8Te(dtc)\{(SPPPh_2)_2N\}]$  where  $dtc = S_2CNEt_2$  (1),  $S_2CNC_5H_{10}$  (2),  $S_2CNC_4H_8O$  (3) and  $S_2CNC_4H_8S$  (4). They were characterized by elemental analyses, positive ion FAB mass spectrometry, IR, and  $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{31}P$ - and  $^{125}Te$ -NMR spectroscopy. The crystal structures of 1, 2, and 4 have been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis.

## 2. Results and discussion

Preparation of 1 to 4 was achieved by the reaction of an excess of the sodium salt of tetraphenyldithioimidodiphosphinate with  $C_4H_8TeI(dtc)$  ( $dtc = S_2CNEt_2$  1,  $S_2CNC_5H_{10}$  2,  $S_2CNC_4H_8O$  3 and  $S_2CNC_4H_8S$  4), in ethanol. All compounds were isolated by crystallization from  $CH_2Cl_2$ -*n*-hexane. They exhibit gradual decomposition in solution as has been observed for other sulfur-bonded organotellurium derivatives [5e,f,7,8].

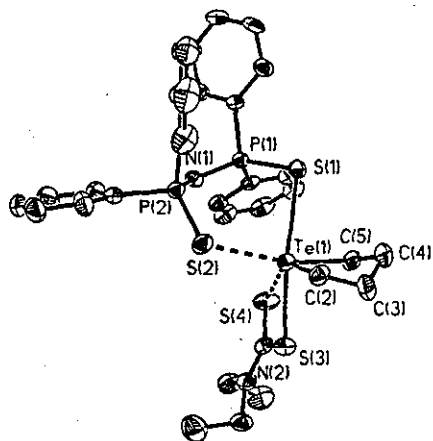


Fig. 1. Molecular structure of  $C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SPPPh_2)_2N\}$  (1). The ellipsoids enclose 30% probability.

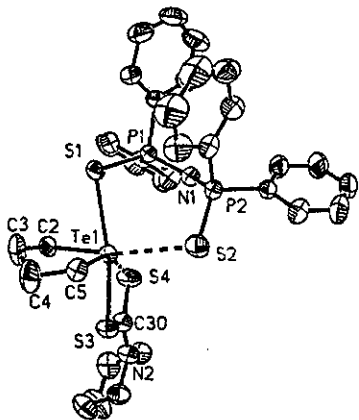


Fig. 2. Molecular structure of  $C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SPPPh_2)_2N\}$  (2). The ellipsoids enclose 30% probability.

In their IR spectra the presence of two weak absorptions in the region  $950$ – $1050\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of the  $\nu(CS)$  vibration, suggests an anisobidentate behavior of the 1,1-dithiocarbamate ligands [11]. The  $\nu(P_2N)$  vibrations characteristic for the tetraphenyldithiodiphosphinate as a free acid ligand and the anion  $[(SPPPh_2)_2N]^-$  are assigned to the bands at  $920$  and  $781\text{ cm}^{-1}$  and  $1199$  and  $808\text{ cm}^{-1}$ , respectively [12]. In our mixed compounds, these vibrations are closest to the values of the anion, indicating deprotonation of the ligand and the interaction of the anion with tellurium. The  $\nu(PS)$  vibrations are observed in the range  $600$ – $500\text{ cm}^{-1}$ .

The positive ion FAB mass spectra show low intensity signals for the corresponding molecular ions. The most intense peak in all of the spectra corresponds to the  $[(SPPPh_2)_2N^+]$  ( $448\text{ m/z}$ ) fragment. In addition, the spectra show some important fragments containing tellurium, e.g.  $[^{130}Te\{(SPh_2)_2N\}^+]$  ( $578\text{ m/z}$ ) and  $[C_4H_8^{130}Te^+]$  ( $186\text{ m/z}$ ). All of the observed signals have the characteristic isotopic distribution patterns.

The  $^1H$ - and  $^{13}C$ -NMR spectra show the expected signals for the organytellurium group and the ligand organic groups. The phenyl carbon resonances exhibit coupling with  $^{31}P$ . The  $^{31}P$  spectra exhibit a single signal for the two equivalent phosphorus atoms. The chemical shifts are very similar in the range  $36.43$ – $36.50\text{ ppm}$ . These chemical shifts are far from the  $56.87\text{ ppm}$  of the free acid ligand [13], but closer to that of the ligand potassium salt ( $37.1\text{ ppm}$ ) [14] and to those of the related mixed compounds [9e]. The  $^{125}Te$  signals are deshielded in comparison with that of  $C_4H_8TeI_2$  ( $782\text{ ppm}$  in  $CDCl_3$ ) and those of the analogous mixed compounds [9e], but are downfield shifted in comparison with  $C_4H_8TeI\{(SPPPh_2)_2N\}$  ( $833\text{ ppm}$  in  $CDCl_3$ ) and  $C_4H_8Te\{(SPPPh_2)_2N\}_2$  ( $834.5\text{ ppm}$  in  $CDCl_3$ ). All the spectra exhibit only small additional signals corresponding to  $[Te\{(SPPPh_2)_2N\}_2]$  and  $(Ph_2PS)_2NH$ , indicating that the compounds undergo negligible dissociation and decomposition.

### 2.1. Description of the structures

Figs. 1–3 show the ORTEP diagrams with the atomic numbering scheme for  $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (1),  $[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (2) and  $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (4), respectively.

The structures are constructed from discrete  $[C_4H_8Te(dtc)\{(SPPPh_2)_2N\}]$  molecules ( $dtc$  is  $S_2CNEt_2$  1,  $S_2CNC_5H_{10}$  2,  $S_2CNC_4H_8O$  3, and  $S_2CNC_4H_8S$  4). The coordination environment can be described as the sawhorse structure typical of tellurium(IV) [1–8] in which the lone pair is assumed to be stereochemically active occupying an equatorial position in a trigonal bipyramid. The carbon atoms occupy the remaining equatorial positions (average  $Te-C$   $2.147\text{ \AA}$ ). Both types of ligands display an asymmetrical chelating coord-

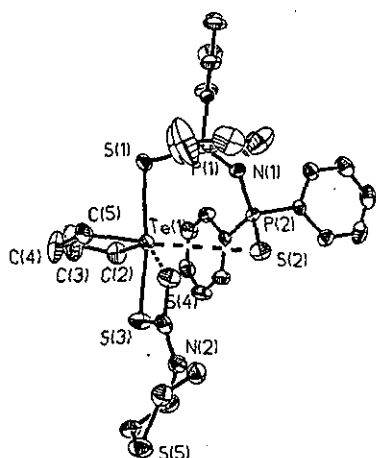


Fig. 3. Molecular structure of  $C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)(SPPPh_2)_2N$  (4). The ellipsoids enclose 30% probability.

dination mode on interaction with the tellurium center, resulting in two distinct sets of Te–S bond lengths (Table 1). The two strongly bonded sulfur atoms occupy the axial positions. The average short Te–S bond distances are 2.810 Å for  $[(Ph_2PS)_2N]^-$  and 2.532 Å for  $[R_2NCS_2]^-$ . These values are comparable with those reported for related structures containing analogous  $[(R_2PS)_2N]^-$  [8a,d,15], and  $R_2(S)P(CH_2)_2P(S)R_2$  [15a,b] ligands. The weakly bonded sulfur atoms are located at shorter Te...S distances than the sum of the van der Waals radii, 3.86 Å [16], with average Te...S lengths of 3.562 Å for  $[(Ph_2PS)_2N]^-$  and 3.146 Å for  $[R_2NCS_2]^-$ . Although these interactions are larger than the axial Te–S bond lengths, they are still compatible with their being part of the coordination sphere and hence anisobonded. Therefore, the geometry at Te(IV) can be described as the 1:2:2 structure with a coordination number of seven [9e,17].

The average S–Te–S axial angles is 171.2°; this is larger than that found in the analogous mixed ligand compounds of 167.3° [9e], but similar to that of  $[C_4H_8Te\{(Ph_2PS)_2N\}_2]$  (170.59(5)°) [8d].

As expected, the PNP unit in the tetraphenylimidodithiodiphosphinate ligands is angular. The P–N–P angles cover the range of 131.3(4) to 137.7(3)°. According to this, the resulting  $TeS_2P_2N$  rings display different conformations. The best description for the  $TeS_2P_2N$  arrangement in 1 and 2 is that of a twisted boat. The ring conformation of 4 is similar to the folded geometry observed in  $[C_4H_8Te\{(Ph_2PS)_2N\}_2]$  [8d] and related mixed ligand compounds [9e], in which one phosphorus atom lies within the coordination plane and with the P–N–P–S plane folded by 65.2° out of the coordination plane. The torsion angles of the rings are listed in Table 2. These variations are consistent with the ring flexibility of the imidodiphosphinates [8d,10].

### 3. Experimental

#### 3.1. General considerations

Chemicals of commercial grade were purchased from Aldrich and were used as supplied. The  $C_4H_8TeI_2$  was prepared according to the method of Al-Rubaie [18], the 1,1-dithiocarbamate salts were obtained by procedures described in the literature [19];  $C_4H_8TeI(dtc)$  ( $dtc = S_2CNEt_2$ ,  $S_2CNC_5H_{10}$ ,  $S_2CNC_4H_8O$  and  $S_2CNC_4H_8S$ ) were prepared according to Dakternieks [20], and  $Na[(SPPPh_2)_2N]$  was prepared as described previously [21]. The IR spectra were recorded on a Nicolet FT-IR Magna 750 spectrometer (KBr disks) and Nicolet FT-IR (polyethylene disks). The FAB mass

Table 1

Bond distances (Å) and angles (°) with standard deviations of  $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (1),  $[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (2) and  $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (4)

	1	2	4
<b>Bond distances</b>			
C2–C3	1.44(2)	1.508(10)	1.502(11)
C3–C4	1.54(3)	1.435(11)	1.425(14)
C4–C5	1.63(2)	1.536(11)	1.474(12)
N1–P1	1.590(5)	1.584(5)	1.570(4)
N1–P2	1.612(5)	1.604(5)	1.609(4)
S1–P1	2.025(2)	2.022(2)	2.0396(19)
S2–P2	1.980(2)	1.977(2)	1.9559(19)
S3–C30	1.782(7)	1.769(6)	1.765(6)
S4–C30	1.674(7)	1.690(6)	1.676(6)
Te1–C2	2.148(7)	2.151(6)	2.137(6)
Te1–C5	2.146(6)	2.151(6)	2.141(6)
Te1–S1	2.842(2)	2.817(2)	2.7736(15)
Te1...S2	3.367(2)	3.616(2)	3.7035(18)
Te1–S3	2.534(2)	2.523(2)	2.5392(16)
Te1...S4	3.180(2)	3.099(2)	3.1619(18)
<b>Bond angles</b>			
C5–Te1–C2	83.8(3)	84.5(2)	84.0(3)
N1–P1–S1	117.7(2)	119.03(19)	119.11(19)
N1–P2–S2	118.0(2)	116.7(2)	120.38(18)
P1–N1–P2	131.3(4)	131.9(3)	137.7(3)
S1–Te1–C5	86.1(2)	85.29(19)	86.0(2)
S1–Te1–C2	87.34(19)	83.33(18)	84.2(2)
S1–Te1...S2	78.49(5)	81.30(5)	96.96(4)
S1–Te1–S3	172.99(6)	169.47(5)	171.12(5)
S1–Te1...S4	124.27(5)	123.76(4)	125.78(5)
S2...Te1–C5	153.1(3)	79.76(19)	154.4(2)
S2...Te1–C2	73.64(19)	158.77(18)	121.53(18)
S2...Te1–S3	100.90(5)	102.60(5)	89.37(5)
S2...Te1...S4	123.37(6)	117.41(6)	71.63(4)
S3–C30–S4	119.9(4)	120.0(4)	120.8(4)
S3–Te1–C5	91.75(19)	85.79(19)	90.9(2)
S3–Te1–C2	85.79(19)	90.24(19)	87.2(2)
S3–Te1...S4	61.96(5)	63.37(5)	62.18(5)
S4...Te1–C5	83.6(3)	146.67(19)	86.0(2)
S4...Te1–C2	144.82(18)	83.40(18)	147.6(2)
Te1–S1–P1	89.36(7)	93.05(6)	97.98(6)
Te1–S2–P2	97.3(2)	93.93(8)	81.11(6)
Te1–S3–C30	97.5(3)	96.8(2)	96.6(2)
Te1–S4–C30	78.2(3)	79.7(2)	78.0(2)

Table 2

Torsion angles (°) for compounds  $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (1),  $[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (2) and  $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (4)

	$[C_4H_8Te\{(SPPPh_2)_2N\}]^a$		1	2	4
S2-Te1-S1-P1	-17.4	-29.5	-74.6	66.9	-14.2
Te1-S1-P1-N1	68.8	75.2	63.6	-51.8	63.4
Te1-S2-P2-N1	21.4	48.9	10.2	-12.6	67.2
S1-P1-N1-P2	-89.1	-52.0	25.5	-46.7	61.2
S2-P2-N1-P1	27.4	-25.7	-71.6	86.3	42.3
S1-Te1-S2-P2	-17.4	-16.0	48.0	-44.6	35.2

<sup>a</sup> Both  $TeS_2P_2N$  chelate rings display distorted folded geometry.

spectra were measured on a 3-nitrobenzyl-alcohol support in the positive ion mode on a JEOL JMS-SX102A instrument. The  $^1H$ - (300 MHz),  $^{13}C$ - (75 MHz),  $^{31}P$ - (121 MHz) and  $^{125}Te$ -NMR (94 MHz) spectra were recorded in  $CDCl_3$  on a Jeol Eclipse + 300 spectrometer at room temperature using as external references 85%  $H_3PO_4$  and  $TeCl_4$ . Elemental analyses were performed at Galbraith Laboratories (Knoxville, TN).

### 3.2. $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SPPPh_2)_2N\}]$ (1)

This was prepared by reaction of  $C_4H_8TeI(S_2CNEt_2)$  (0.124 g, 0.24 mmol) with  $[Na\{N(SPPPh_2)_2\}]$  (0.195 g, 0.40 mmol) in ethanol (40 ml). The mixture was stirred at room temperature for 1 h. The resulting precipitate was filtered and dissolved in 15 ml of dichloromethane and filtered. The solution was then concentrated by pumping off 5 ml of the solvent, and adding then 10 ml of *n*-hexane. The resulting crystals are light yellow plates. Yield 0.123 g (57%), m.p. 145–146 °C. Anal. Found: C, 50.65; H, 4.91. Calc. for  $C_{33}H_{38}N_2P_2S_4Te$  (780.48): C, 50.78; H, 4.91%. IR (KBr): 1483  $\nu(C-N)$ , 1026/983  $\nu(C-S)$ , 391  $\nu(S-Te)$ , 1205, 912  $\nu(P=N)$ , 696  $\nu(P-S)$ , 567, 524  $\nu(C_2-Te)$   $cm^{-1}$ . MS (FAB<sup>+</sup>,  $CH_2Cl_2$ )  $m/z$ : 783  $[M^+]$ , 335  $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)^+]$ , 186  $[C_4H_8Te^+]$ , 448  $[(SPPPh_2)_2N^+]$ , 578  $[Te\{(SPPPh_2)_2N\}^+]$ .  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ) 1.19 (6H, t,  $CH_3$ ), 3.76 (4H, q,  $CH_2-CH_3$ ), 2.53 (4H, m,  $Te-CH_2-CH_2$ ), 3.16 (4H, t,  $Te-CH_2$ ), 7.33 (12H, P(S)- $C_6H_5$ , m + p), 7.95 (8H, P(S)- $C_6H_5$ , o);  $\delta_C$  ( $CDCl_3$ ) 12.3 ( $CH_3$ ), 32.9 ( $CH_2-CH_3$ ), 41.8 ( $Te-CH_2-CH_2$ ), 48.8 ( $Te-CH_2$ ), 128.1 (Cm, P(S)- $C_6H_5$ ,  $^3J(PC)$  12.7 Hz), 130.3 (Cp, P(S)- $C_6H_5$ ), 131.3 (Co, P(S)- $C_6H_5$ ), 138.6 (Ci, P(S)- $C_6H_5$ ), 195.2 ( $S_2CNR_2$ );  $\delta_P$  ( $CDCl_3$ ) 36.4;  $\delta_{Te}$  ( $CDCl_3$ ) 821.

### 3.3. $[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SPPPh_2)_2N\}]$ (2)

This was prepared following the procedure described for 1, from  $C_4H_8TeI(S_2CNC_5H_{10})$  (0.187 g, 0.40 mmol) and  $[Na\{N(SPPPh_2)_2\}]$  (0.281 g, 0.60 mmol). Yield 0.245 g (77%), m.p. 155–156 °C. Anal. Found: C, 51.87; H, 4.88. Calc. for  $C_{34}H_{38}N_2P_2S_4Te$  (792.50): C, 51.53; H, 4.83%. IR (KBr): 1477  $\nu(C-N)$ , 1023, 998  $\nu(C-S)$ , 387

$\nu(S-Te)$ , 1231, 913  $\nu(P=N)$ , 696  $\nu(P-S)$ , 570, 531  $\nu(C_2-Te)$   $cm^{-1}$ . MS (FAB<sup>+</sup>,  $CH_2Cl_2$ )  $m/z$ : 793  $[M^+]$ , 346  $[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})^+]$ , 186  $[C_4H_8Te^+]$ , 448  $[(SPPPh_2)_2N^+]$ , 578  $[Te\{(SPPPh_2)_2N\}^+]$ .  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ) 1.61 (6H, s,  $(CH_2)_2(CH_2)$ ), 2.52 (4H, m,  $Te-CH_2-CH_2$ ), 3.13 (4H, t,  $Te-CH_2$ ), 3.97 (4H, s,  $N-CH_2$ ), 7.32 (12H, P(S)- $C_6H_5$ , m + p), 7.95 (8H, P(S)- $C_6H_5$ , o);  $\delta_C$  ( $CDCl_3$ ) 23.7 ( $CH_2$ ), 25.8 ( $N-CH_2-CH_2$ ), 32.6 ( $N-CH_2$ ), 33.4 ( $Te-CH_2-CH_2$ ), 41.6 ( $Te-CH_2$ ), 127.9 (Cm, P(S)- $C_6H_5$ ,  $^3J(PC)$  14.7 Hz), 130.2 (Cp, P(S)- $C_6H_5$ ), 131.2 (Co, P(S)- $C_6H_5$ ,  $^2J(PC)$  10.32 Hz), 138.7 (Ci, P(S)- $C_6H_5$ ,  $^1J(PC)$  5.75 Hz), 195.1 ( $S_2CNR_2$ );  $\delta_P$  ( $CDCl_3$ ) 36.4;  $\delta_{Te}$  ( $CDCl_3$ ) 821.

### 3.4. $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8O)\{(SPPPh_2)_2N\}]$ (3)

This was prepared as described for 1, from  $C_4H_8TeI(S_2CNC_4H_8O)$  (0.188 g, 0.40 mmol) and  $[Na\{N(SPPPh_2)_2\}]$  (0.281 g, 0.60 mmol). Yield 0.157 g (50%), m.p. 190 °C dec. Anal. Found: C, 49.89; H, 4.57. Calc. for  $C_{33}H_{36}N_2OP_2S_4Te$  (794.47): C, 49.80; H, 4.53%. IR (KBr) 1470  $\nu(C-N)$ , 1025, 991  $\nu(C-S)$ , 386  $\nu(S-Te)$ , 1213, 900  $\nu(P=N)$ , 696  $\nu(P-S)$ , 568, 517  $\nu(C_2-Te)$   $cm^{-1}$ . MS (FAB<sup>+</sup>,  $CH_2Cl_2$ )  $m/z$ : 795  $[M^+]$ , 634  $[C_4H_8Te\{(SPPPh_2)_2N\}^+]$ , 348  $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8O)^+]$ , 186  $[C_4H_8Te^+]$ , 448  $[(SPPPh_2)_2N^+]$ , 578  $[Te\{(SPPPh_2)_2N\}^+]$ .  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ ) 2.56 (4H, m,  $Te-CH_2-CH_2$ ), 3.17 (4H, s,  $Te-CH_2$ ), 3.69 (4H, t, ( $N-CH_2$ ), 4.03 (4H, t,  $O-CH_2$ ), 7.32 (12H, P(S)- $C_6H_5$ , m + p), 7.91 (8H, P(S)- $C_6H_5$ , o);  $\delta_C$  ( $CDCl_3$ ) 33.2 ( $Te-CH_2-CH_2$ ), 42.4 ( $Te-CH_2$ ), 50.96 ( $N-CH_2$ ), 66.5 ( $O-CH_2$ ), 128.1 (Cm, P(S)- $C_6H_5$ ,  $^3J(PC)$  12.0 Hz), 130.3 (Cp, P(S)- $C_6H_5$ ), 131.2 (Co, P(S)- $C_6H_5$ ,  $^2J(PC)$  15.0 Hz), 138.9 (Ci, P(S)- $C_6H_5$ ), 198.3 ( $S_2CNR_2$ );  $\delta_P$  ( $CDCl_3$ ) 36.4;  $\delta_{Te}$  ( $CDCl_3$ ) 830.

### 3.5. $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SPPPh_2)_2N\}]$ (4)

This was prepared according to the procedure described for 1, from  $C_4H_8TeI(S_2CNC_4H_8S)$  (0.188 g, 0.40 mmol) and  $[Na\{N(SPPPh_2)_2\}]$  (0.281 g, 0.60 mmol). Yield 0.267 (82%), m.p. 152–153 °C. Anal. Found: C, 48.97; H 4.50. Calc. for  $C_{33}H_{36}N_2P_2S_5Te$  (810.53): C,

Table 3

Crystallographic data and structure refinement parameters for the complexes  $[C_4H_8Te(S_2CNEt_2)\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (1),  $[C_4H_8Te(S_2CNC_5H_{10})\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (2) and  $[C_4H_8Te(S_2CNC_4H_8S)\{(SPPPh_2)_2N\}]$  (4)

	1	2	4
Empirical formula	$C_{33}H_{38}N_2P_2S_4Te$	$C_{34}H_{38}N_2P_2S_4Te$	$C_{33}H_{36}N_2P_2S_5Te$
Color	Yellow	Light-yellow	Yellow
Habit	Prism	Prism	Prism
Formula weight	780.43	792.44	810.48
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$C2/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions			
<i>a</i> (Å)	35.123(4)	9.135(2)	9.243(1)
<i>b</i> (Å)	9.225(1)	17.418(3)	13.412(1)
<i>c</i> (Å)	22.125(3)	22.824(3)	16.221(1)
$\alpha$ (°)	90(1)	90(1)	110.86(1)
$\beta$ (°)	105.40(1)	95.73(1)	97.25(1)
$\gamma$ (°)	90(1)	90(1)	104.65(1)
Cell volume (Å <sup>3</sup> )	6911.3(14)	3613.5(11)	1765.2(3)
Z	8	4	2
$\rho_{calc}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.500	1.457	1.525
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.221	1.169	1.256
Crystal size (mm)	0.68 × 0.30 × 0.20	0.68 × 0.44 × 0.12	0.60 × 0.34 × 0.14
2 $\theta$ (°)	3.00–50.00	3.00–50.00	3.00–50.00
Reflections collected	6192	6278	5984
Independent reflections	6095 ( $R_{int} = 0.0493$ )	5881 ( $R_{int} = 0.0356$ )	5598 ( $R_{int} = 0.0323$ )
Absorption correction	$\Psi$ -scans	$\Psi$ -scans	$\Psi$ -scans
Max./min. transmission	0.889/0.742	0.902/0.629	0.881/0.685
Parameters refined	399	389	388
Goodness-of-fit	1.024	1.030	1.038
Final $R_1/wR_2$	0.0489/0.1025	0.0442/0.0901	0.0435/0.0902

48.90; H 4.48%. IR (KBr) 1467  $\nu$ (C–N), 1026, 994  $\nu$ (C–S), 397  $\nu$ (S–Te), 1237, 916  $\nu$ (P=N), 696  $\nu$ (P–S), 557, 512  $\nu$ (C<sub>2</sub>–Te) cm<sup>-1</sup>. MS (FAB<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) *m/z*: 813 [M<sup>+</sup>], 364 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S)<sup>+</sup>], 186 [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te<sup>+</sup>], 448 [(SPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 578 [Te{(SPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N}<sup>+</sup>].  $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>) 2.56 (4H, m, Te–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>), 2.66 (4H, t, N–CH<sub>2</sub>), 3.16 (4H, s, Te–CH<sub>2</sub>), 4.31 (4H, t, S–CH<sub>2</sub>), 7.31 (12H, P(S)–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m + p), 7.94 (8H, P(S)–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, o);  $\delta_C$  (CDCl<sub>3</sub>) 27.6 (N–CH<sub>2</sub>), 33.1 (Te–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>), 42.4 (Te–CH<sub>2</sub>), 54.3 (S–CH<sub>2</sub>), 128.0 (Cm, P(S)–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J(PC)13.8 Hz), 130.4 (Cp, P(S)–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.2 (Co, P(S)–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 138.7 (Ci, P(S)–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 197.9 (S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>);  $\delta_P$  (CDCl<sub>3</sub>) 36.5;  $\delta_{Te}$  (CDCl<sub>3</sub>) 831.

### 3.6. Crystallographic studies

Suitable crystals for X-ray analysis of 1, 2 and 4 were obtained by slow diffusion of *n*-hexane into dichloromethane solutions of the corresponding compound. None showed signals of decomposition during X-ray data collection, which was carried out at room temperature. Details of the data collection and refinement are summarized in Table 3. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 [22] and refined by full-matrix least-square calculations, using the program system SHELXL-97 [23]. Non-hydrogen

atoms were refined anisotropically, whereas H atoms were refined as riding model with fixed isotropic *U*. In the case of 1, there was disorder involving C3 and C4 atoms from the C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Te moiety. The best solution was obtained with occupancies of 0.57(3) for C3 and C4 and 0.43(3) for C3B and C4B.

### 4. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analysis (excluding structure factors) have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC nos. 160624 for 1, 160625 for 2, 160626 for 4. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

### Acknowledgements

We are grateful to DGAPA-UNAM for the project grant IN15898. G. Canseco-Melchor acknowledges the Mexican National Council of Science and Technology

(CONACyT) for support. We thank Rocío Patiño and Luis Velasco-Ibarra for their work in recording IR and FAB-MS spectra, respectively.

## References

- [1] I. Haiduc, R.B. King, M.G. Newton, *Chem. Rev.* 94 (1994) 301.
- [2] (a) A.K. Singh, J.K. Basumatary, *J. Organomet. Chem.* 364 (1989) 73;  
(b) D. Dakternieks, R. Di Giacomo, R.W. Gable, B.F. Hoskins, *J. Organomet. Chem.* 349 (1988) 305;  
(c) J.H.E. Bailey, J.E. Drake, A.B. Sakar, M.L.Y. Wong, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 1735;  
(d) J.E. Drake, M.L.Y. Wong, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) 43.
- [3] (a) S. Husebye, K. Maartmann-Moe, W. Steffenson, *Acta Chem. Scand.* 44 (1990) 579;  
(b) T.N. Srivastava, R.C. Srivastava, A. Bhargava, *Indian J. Chem.* A18 (1979) 236;  
(c) A.K. Singh, J.K. Basumatary, T.P. Singh, B. Padmanabhan, *J. Organomet. Chem.* 424 (1992) 33;  
(d) M. Wieber, E. Schmidt, C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 525 (1985) 127.
- [4] (a) J.E. Drake, R.J. Drake, L.N. Khasrou, R. Ratnani, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 2831;  
(b) J.H.E. Bailey, J.E. Drake, *Can. J. Chem.* 71 (1993) 42;  
(c) J.H.E. Bailey, J.E. Drake, M.L.Y. Wong, *Can. J. Chem.* 69 (1991) 1948;  
(d) S. Husebye, K. Maartmann-Moe, W. Steffenson, *Acta Chem. Scand.* 44 (1990) 139.
- [5] (a) D. Dakternieks, R. Di-Giacomo, R.W. Gable, B.F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6753;  
(b) J.E. Drake, L.N. Khasrou, A.G. Mislankar, R. Ratnani, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 3994;  
(c) D. Dakternieks, R. Di Giacomo, R.W. Gable, B.F. Hoskins, *J. Organomet. Chem.* 353 (1988) 35;  
(d) R.J. Chadha, J.E. Drake, N.T. McManus, B.A. Quinlan, A.B. Sakar, *Organometallics* 6 (1987) 81;  
(e) V. Garcia-Montalvo, R.A. Toscano, A. Badillo-Delgado, R. Cea-Olivares, *Polyhedron* 20 (2001) 203;  
(f) V. Garcia-Montalvo, A. Marcelo-Polo, R. Montoya, R.A. Toscano, S. Hernández-Ortega, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.* 623 (2001) 74.
- [6] J.H.E. Bailey, J.E. Drake, L.N. Khasrou, J. Yang, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 124.
- [7] J.E. Drake, I.N. Khasrou, A.G. Mislankar, R. Ratnani, *Can. J. Chem.* 72 (1994) 1328.
- [8] (a) J.E. Drake, A.G. Khasrou, A. Silvestru, J. Yang, *Can. J. Chem.* 77 (1999) 356;  
(b) A. Silvestru, I. Haiduc, R.A. Toscano, J.H. Breunig, *Polyhedron* 14 (1995) 2047;  
(c) J.E. Drake, A. Silvestru, J. Yang, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta* 271 (1998) 75;  
(d) V. Garcia-Montalvo, M.K. Zamora-Rosette, D. Gorostieta, R. Cea-Olivares, R.A. Toscano, S. Hernández-Ortega, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press.
- [9] (a) D. Dakternieks, R. Di Giacomo, R.W. Gable, B.F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6762;  
(b) J.E. Drake, J. Yang, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1890;  
(c) J.O. Bogason, D. Dakternieks, S. Husebye, K. Moartmann-Moe, H. Zhu, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 71 (1992) 13;  
(d) J.E. Drake, L.N. Khasrou, A.G. Mislankar, R. Ratnani, *Can. J. Chem.* 77 (1999) 1262;  
(e) G. Canseco-Melchor, V. Garcia-Montalvo, R.A. Toscano, R. Cea-Olivares, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in press.
- [10] C.G. Pernin, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5478.
- [11] (a) D.A. Brown, W.K. Glass, M.A. Burke, *Spectrochim. Acta* 32A (1975) 137;  
(b) F. Bonati, R. Ugo, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 257.
- [12] G.P. McQuillan, I.A. Oxtan, *Inorg. Chim. Acta* 29 (1978) 69.
- [13] P. Bhattacharyya, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 2489.
- [14] D.J. Williams, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 16 (1980) 189.
- [15] (a) J. Novosad, K.W. Törnroos, M. Necas, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, S. Husebye, *Polyhedron* 18 (1999) 2861;  
(b) J. Novosad, S.V. Lindeman, J. Marek, J.D. Woollins, S. Husebye, *Heteroatom. Chem.* 9 (1998) 615;  
(c) D.J. Birdsall, J. Novosad, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 435.
- [16] A.J. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [17] T.A. Claxton, G.C. Benson, *Can. J. Chem.* 44 (1966) 157.
- [18] A.Z. Al-Rubaie, H.A. Alshirayda, P. Granger, S.J. Chapelle, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) 321.
- [19] K. Gleu, R. Schawab, *Angew. Chem.* 6 (1950) 320.
- [20] D. Dakternieks, R. Di Giacomo, R.W. Gable, B.F. Hoskins, *J. Organomet. Chem.* 353 (1988) 35.
- [21] R. Rösler, C. Silvestru, I. Haiduc, M. Gielen, F. Kayser, B. Mahieu, *Main Group Met. Chem.* 16 (1993) 435.
- [22] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Crystal Structure Solution, Ver. 97-1, Göttingen, Germany, 1997.
- [23] G.M. Sheldrick, SHELXTL-97, Crystal Structure Refinement, Ver. 97-1, Göttingen, Germany, 1997.

# New Mixed Ligand Organotellurium(IV) Compounds Containing Dithiocarbamates and the More Flexible Imidotetraphenyldithiodiphosphinates. The Crystal Structures of $C_8H_8Te(S_2CNEt_2)[(SPhPh_2)_2N] \cdot H_2O$ , $C_8H_8Te(S_2CNC_5H_{10})[(SPhPh_2)_2N]$ , and $C_8H_8Te(S_2CNC_4H_8S)[(SPhPh_2)_2N]$

Graciela Canseco-Melchor\*, Verónica García-Montalvo, R. Alfredo Toscano, and Raymundo Cea-Olivares

México, D.F./México, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química

Received April 10th, 2001.

**Abstract.** The synthesis of the following mixed ligand organotellurium(IV) compounds  $C_8H_8Te(S_2CNEt_2)[(SPhPh_2)_2N] \cdot H_2O$  (**1**),  $C_8H_8Te(S_2CNC_5H_{10})[(SPhPh_2)_2N]$  (**2**),  $C_8H_8Te(S_2CNC_4H_8O)[(SPhPh_2)_2N]$  (**3**) and  $C_8H_8Te(S_2CNC_4H_8S)[(SPhPh_2)_2N]$  (**4**) was achieved. They were characterized by IR,  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  and  $^{125}Te$  NMR, mass spectroscopy, and elemental analyses. The X-ray crystal structures of **1**, **2** and **4** were determined. The both types of ligands display an asymmetrical chelating coordination mode on interaction with the

tellurium atom. When these aniso-bonded donor atoms are included in the coordination sphere, the tellurium atom exhibit an effective co-ordination number of seven. The arrangement may be described as 1:2:2:2 coordination with a presumably stereoactive lone-pair of electrons.

**Keywords:** Tellurium(IV); imidotetraphenyldithiodiphosphinate; Metallacycles; Crystal structure

## Neue Gemischtligand-Organotellur(IV)-Verbindungen mit Dithiocarbamat und dem flexibleren Imidotetraphenyldithiodiphosphinat. Die Kristallstrukturen von $C_8H_8Te(S_2CNEt_2)[(SPhPh_2)_2N] \cdot H_2O$ , $C_8H_8Te(S_2CNC_5H_{10})[(SPhPh_2)_2N]$ und $C_8H_8Te(S_2CNC_4H_8S)[(SPhPh_2)_2N]$

**Inhaltsübersicht.** Folgende Gemischtligand-Komplexe von Organotellur(IV) wurden synthetisiert:  $C_8H_8Te(S_2CNEt_2)[(SPhPh_2)_2N] \cdot H_2O$  (**1**),  $C_8H_8Te(S_2CNC_5H_{10})[(SPhPh_2)_2N]$  (**2**),  $C_8H_8Te(S_2CNC_4H_8O)[(SPhPh_2)_2N]$  (**3**) und  $C_8H_8Te(S_2CNC_4H_8S)[(SPhPh_2)_2N]$  (**4**). Sie wurden durch IR-,  $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{31}P$ -,  $^{125}Te$ -NMR-Spektren und massenspektroskopisch sowie durch Elementaranalysen charakterisiert. Von **1**, **2** und **4** wurden die Röntgenstrukturanalysen bestimmt. Beide Liganden-

typen treten als asymmetrische Chelate mit dem Te-Atom in Wechselwirkung. Wenn die „aniso-gebundenen“ Donoratome in die Koordinationssphäre einbezogen werden, erreicht das Te-Atom eine effektive Koordinationszahl von 7. Die Komplexe können als 1:2:2:2-koordiniert beschrieben werden mit einem vermutlich stereoaktiven freien Elektronenpaar.

### Introduction

In recent years several papers have appeared on molecular compounds of tellurium containing bidentate sulphur ligand [1] as N, N-dialkyldithiocarbamates [1–5], O-alkyl dithiocarbonates [5c, 6], dithiophosphates [5, 7], imidotetraphenyldithiodiphosphinates [8]. Some of these reports included mixed compound of the type  $R_2TeLL'$  or  $RTeLL'$  with 1,1-dithioligands [2b, 4a,

5d]. The reported compounds exhibit a great structural diversity at tellurium coordination due the strong tendency to form supramolecular associations through inter- and intramolecular  $Te \cdots S$  interactions, and to the apparently stereochemically active lone pair at the tellurium atom. The ligand bonding is usually described as anisobidentate (unsymmetrical bidentate). In the view of these features, we became interested in synthesizing mixed ligand organotellurium compounds employing dithiocarbamates and the more flexible imidotetraphenyldithiodiphosphinate ligand, since it possess a larger bite and high degree of conformational freedom as evidenced by the large number of known structures containing this ligand [9]. This was undertaken in order to study whether the observed coordination sphere around tellurium atom in bischelate

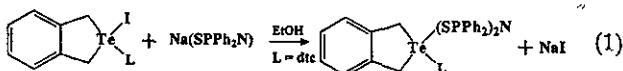
\* Dra. Graciela Canseco Melchor  
Instituto de Química,  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria  
04510, México, D.F./México  
Fax (52-5) 616 22-03 or -17  
e-mail: cea@servidor.unam.mx

organotellurium compounds containing 1,1-dithiolates is due to the restrictions imposed by these ligands or it is due to a stereochemically active lone pair. In addition, it is interesting to study if the intermolecular interactions would be maintained such as it was observed in the complexes containing 1,1-dithiolato [5 d, 8 a].

We report here the mixed ligand  $C_8H_8Te(L)-[(SPPPh_2)_2N]$  compounds with  $L =$  diethyldithiocarbamate **1**, piperidinedithiocarbamate **2**, morpholinedithiocarbamate **3** and thiomorpholinedithiocarbamate **4**. They were characterized by IR,  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  and  $^{125}Te$  NMR spectroscopy, elemental analyses and positive ion FAB mass spectrometry. The crystal and molecular structures of **1**, **2**, and **4** have been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis.

## Results and Discussion

Preparation of **1** to **4** was achieved by the reaction of an excess of the sodium salt of the sulfur ligand with the appropriate  $C_8H_8TeI(L)$  ( $L =$  diethyldithiocarbamate, piperidinedithiocarbamate, morpholinedithiocarbamate and thiomorpholinedithiocarbamate) in ethanol according to equation (1).



In the IR spectra the presence of two weak absorption in the region  $950-1050\text{ cm}^{-1}$  characteristic of  $\nu(CS)$  vibration, suggest an anisobidentate behaviour of the 1,1-dithiocarbamates [10]. The vibration characteristic for imidotetraphenyldithiodiphosphate,  $\nu(P_2N)$  [11], are assigned at  $920$  and  $781\text{ cm}^{-1}$  and  $1199$  and  $808\text{ cm}^{-1}$  for the free acid ligand and the anion  $(SPPPh_2)_2N^-$ , respectively. In our mixed compounds, these vibrations are close to the values of the anion indicating the deprotonation of the ligand and the interaction of the anion to tellurium. The  $\nu(PS)$  vibrations are observed between  $600$  to  $500\text{ cm}^{-1}$ .

In the positive ion FAB mass spectra, the most intense peak corresponds to the  $[(SPPPh_2)_2N]^+$  fragment in 448. The spectra also show some important fragments due to organotellurium fragments, e.g.  $578 [Te\{(SPPPh_2)_2N\}^+]$  and  $233 [C_8H_8Te^+]$ .

The NMR spectroscopy has proved to be very useful for elucidating the nature of tellurium species in solution. The reported compounds were dissolved in  $CDCl_3$  and the spectra were collected at room temperature to keep consistent collection parameters. The  $^{31}P$  spectra show single signals for all the compounds, they are consistent with deprotonation of the ligand and show the presence of only one equivalent phosphorus atom. They shift to high field compared with  $56.87\text{ ppm}$  for the free acid ligand [12] to the range of  $36.8-37.1\text{ ppm}$ . These shift are similar to that found in

the potassium salt of the ligand ( $37.1\text{ ppm}$ ) [13]. The  $^{31}P$  spectra recorded after a matter of day show the signals of the  $[Te(SPPPh_2)_2N]_2$  derivative at  $34.1\text{ ppm}$ . This indicates a gradual decomposition of the complexes in solution as it was observed in many known sulfur-bonding derivatives [3-7, 8 d]. The  $^{125}Te$  spectra for the compounds exhibit chemical shifts from  $725$  to  $737$  which are shifted to high field compared with that of  $C_8H_8TeI_2$  ( $830.2\text{ ppm}$ ) [14] and that of  $[C_8H_8TeI(SPPPh_2)_2N]$  ( $760\text{ ppm}$ ) [8 d]. The variation of the  $^{125}Te$  chemical shift depends on the influence of the attached  $[S_2CNR_2]$  group.

## Description of the Structures

The molecular structure of  $C_8H_8Te(S_2CNEt_2)-[(SPPPh_2)_2N]$  (**1**) showing the numbering scheme are shown in Figures 1, while those of  $C_8H_8Te(S_2CNC_5H_{10})[(SPPPh_2)_2N]$  (**2**) and  $C_8H_8Te(S_2CNC_4H_8S)-[(SPPPh_2)_2N]$  (**4**) are illustrated in Figure 2 and 3, respectively. Relevant bond lengths and angles are listed in Table 1.

In all the compound, the coordination at the tellurium atom can be described as the sawhorse structure typical of tellurium(IV) compound in which the lone-pair of electrons is supposed to occupy an equatorial position in a distorted trigonal bipyramid [1, 3-5, 8 d]. The remaining equatorial positions are occupied by two carbon atoms. The  $Te-C$  bond lengths are between  $2.12$  and  $2.16\text{ \AA}$  and within the range of the values observed in related organotellurium(IV) deriva-

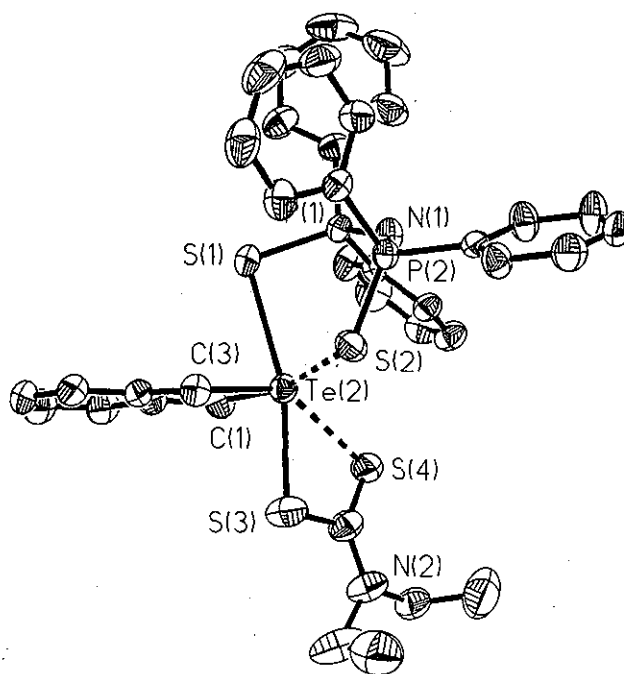


Fig. 1 Molecular structure of  $C_8H_8Te(S_2CNEt_2)[(SPPPh_2)_2N] \cdot H_2O$  (**1**).

tives [1-7]. The C1-Te2-C3 angles range from 85.5(3) to 84.3(2)°. Two sulfur atoms from each ligand, those closer to tellurium atom, are occupying the axial positions (av. S1-Te2-S3 167.35°). These S1-Te2-S3 axial angles are shorter than those observed in the related

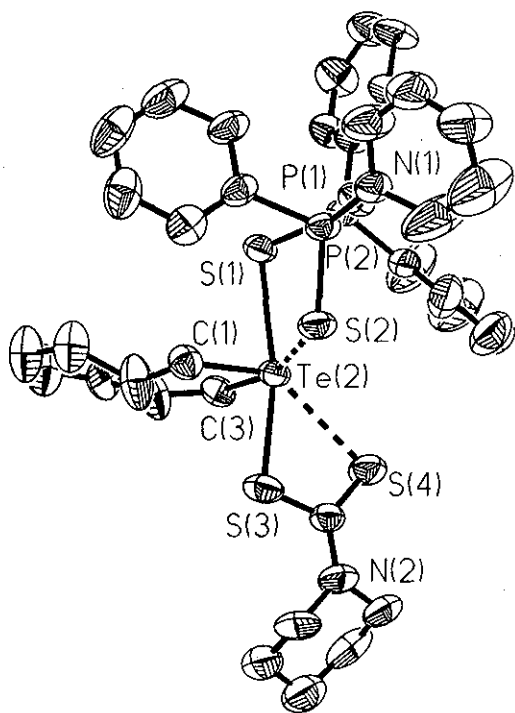


Fig. 2 Molecular structure of  $C_8H_8Te(S_2CNC_5H_{10})[(SPPH_2)_2N]$  (2).

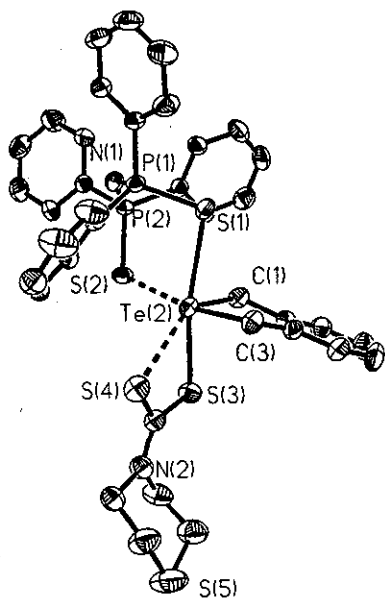


Fig. 3 Molecular structure of  $C_8H_8Te(S_2CNC_4H_8S)[(SPPH_2)_2N]$  (4).

organotellurium compounds containing analogous imido-dithiophosphinates [8].

The both types of ligands display an anisobidentate co-ordination mode on interaction with the tellurium atom leading to two sets of Te-S bond lengths. In the case of the dithiocarbamate ligands, the average values of the short and the long Te-S bond distance sets are 2.529 Å and 3.162 Å, respectively. Those values are similar to the reported for  $R_2TeXL$  and  $R_2TeLL'$  structures containing anisobidentate 1,1-dithiolates (av. 2.55 Å and av. 3.25, respectively) [1-5]. For the  $[(Ph_2PS)_2N]^-$  ligand, the corresponding average values are 2.772 Å (short bonds) and 3.317 Å (long bonds), comparable with the values reported for organotellurium derivatives containing related  $R_2(Q)PNP(Q')R_2$  with  $Q = O, S, Se$  [8, 9] and  $R_2(S)P(CH_2)_2P(S)R_2$  ligands (av. 2.64 Å short bonds and av. 3.38 Å long bonds) [8d]. When the aniso-bonded donor atoms are included in the coordination sphere, the central tellurium atoms exhibit effective coordination number of seven and the arrangement becomes similar to the 1:2:2:2 coordination [15] with an presumably stereo-active lone pair of electrons (Figure 4).

Table 1 Interatomic distances/Å and angles/° of  $[C_8H_8TeL(SPPH_2)_2N]$  with  $L = S_2CNEt_2$  (1 · H<sub>2</sub>O),  $S_2CNC_5H_{10}$  (2) and  $S_2CNC_4H_8S$  (4)

Bond	1	2	4
N1-P1	1.574(5)	1.580(6)	1.583(5)
N1-P2	1.603(5)	1.603(6)	1.600(5)
S1-P1	2.018(2)	2.029(2)	2.032(2)
S2-P2	1.980(2)	1.980(2)	1.990(2)
S3-C32	1.774(2)	1.770(8)	1.771(6)
S4-C32	1.673(9)	1.677(7)	1.665(7)
Te2-C1	2.134(7)	2.140(7)	2.143(6)
Te2-C3	2.129(7)	2.138(6)	2.161(6)
Te2-S1	2.760(2)	2.773(2)	2.783(2)
Te2...S2	3.303(2)	3.307(2)	3.343(2)
Te2-S3	2.538(2)	2.521(2)	2.530(2)
Te2...S4	3.150(2)	3.188(2)	3.149(2)
C1-Te2-C3	85.5(3)	84.8(3)	84.3(2)
N1-P1-S1	118.9(2)	119.5(2)	119.09(19)
N1-P2-S2	120.2(2)	119.2(2)	119.16(19)
N2-C32-S3	115.4(7)	115.0(6)	114.7(4)
N2-C32-S4	124.4(6)	124.1(6)	124.4(5)
P1-N1-P2	136.4(4)	133.2(4)	135.4(3)
S1-Te2-C1	79.9(2)	84.7(2)	86.28(17)
S1-Te2-C3	85.5(2)	85.56(19)	84.92(18)
S1-Te2...S2	84.29(6)	88.14(5)	90.75(5)
S1-Te2-S3	165.55(7)	167.95(7)	168.55(5)
S1...Te2...S4	129.94(6)	128.30(6)	123.75(5)
S2...Te2-C1	79.03(18)	75.25(18)	78.07(16)
S2...Te2-C3	162.8(2)	159.5(2)	162.08(17)
S2...Te2-S3	96.55(7)	92.74(6)	91.27(5)
S2...Te2...S4	117.15(6)	112.90(6)	112.45(5)
S3-C32-S4	120.1(5)	120.9(4)	120.9(4)
S3-Te2-C1	86.1(2)	83.9(2)	83.11(17)
S3-Te2-C3	89.9(2)	89.50(19)	89.73(18)
S3-Te2...S4	62.29(6)	62.10(6)	62.40(5)
S4...Te2-C1	144.9(2)	144.8(2)	143.42(17)
S4...Te2-C3	80.0(2)	86.1(2)	83.76(18)
Te2-S1-P1	94.50(8)	99.30(8)	99.22(7)
Te2-S2-P2	100.37(8)	102.75(8)	99.86(7)
Te2-S3-C32	97.5(3)	98.5(2)	99.86(7)
Te2-S4-C32	79.2(3)	78.3(3)	79.0(2)



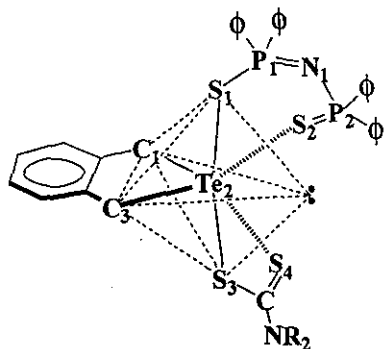


Fig. 4 Proximately geometry of  $C_8H_8Te(L)[(SPPH_2)_2N]$  with  $L = S_2CNEt_2$  (1),  $S_2CNC_5H_{10}$  (2) and  $S_2CNC_4H_8S$  (4).

The bite  $S_3 \cdots S_4$  lengths and bite  $S_3-Te_2 \cdots S_4$  angles of the dithiocarbamate ligands are 2.988(5) Å, 62.29(6)° in 1, 2.999(5) Å, 62.10(6)° in 2 and 2.990(4) Å, 62.40(5)° in 4. These values are typical bite lengths (ca. 2.99 Å) and angles (ca. 60°) found in tellurium compounds containing the more restricted  $S_2COR$  and  $S_2CNR_2$  ligands [2 b, 4 b, c]. The more flexible  $[(SPPH_2)_2N]^-$  ligand presents bite  $S_1 \cdots S_2$  lengths and bite  $S_1-Te_2 \cdots S_2$  angles of 4.088(2), 84.29(6)° in 1; 4.246(2), 88.14(5)° in 2 and 4.378(2), 90.75(5)° in 4. These bite lengths and angles are within the range found in organotellurium complexes containing this ligand (av. 4.265 Å for bite distances and the range from 79.1 to 91.2° for bite angles [8, 9 c, d]). The reported mixed ligand compounds do not exhibit any intermolecular interaction. In addition, it seems that the dithiocarbamates are more strongly bonded to the tellurium atom than the imidodithiophosphinates.

The  $TeS_2P_2N$  chelate rings adopt distinct conformational arrangements. The chelates in 1 exhibits a distorted twist-boat conformation [16]. However, the  $TeS_2P_2N$  rings in 2 and 4 adopt folded structure with P2 lying essentially within the co-ordination plane ( $Te_2-S_1-S_2-P_2$ ) and with the  $P_2-N_1-P_1-S_1$  plane folded by 117.1° (2) and 118.1° (4) out of the coordination plane. A similar arrangement was observed in the bis-chelate  $[C_4H_8Te\{(SPPH_2)_2N\}_2]$  [8 d]. The torsion angles of the  $TeS_2P_2N$  rings, along with those of the analogous  $[C_8H_8TeI(SPPH_2)_2N]$  [8 d] are listed in

Table 2. The differences reflect the stereochemical freedom of the  $S_2P_2N$  skeleton. The ring bond lengths are consistent with some localization of the bonding, i. e. the short and long bond lengths alternate through the six-membered ring (see Table 1).

### Experimental Section

Chemicals of commercial grade were purchased from Aldrich and were used as supplied. The  $C_8H_8TeI_2$  was prepared according the methods described by Ziolo and Günter [17], the alkaline 1,1-dithiocarbamate salts were obtained by procedures informed in the literature [18], the  $C_8H_8TeI(L)$  ( $L =$  diethyldithiocarbamate, piperidinedithiocarbamate, morpholinedithiocarbamate and thiomorpholinedithiocarbamate) were prepared according to Dakternieks [5 c] and the  $Na[(SPPH_2)_2N]$  salt was prepared as described previously [19]. The IR spectra (KBr discs) were recorded on a Nicolet FT-IR Magna 750 spectrometer (discs). The FAB mass spectra were measured on a 3-nitrobenzyl-alcohol support in the positive ion mode on a Jeol JMS-SX102A instrument. The  $^1H$  (300 MHz),  $^{13}C$  (75 MHz),  $^{31}P$  (121 MHz) and  $^{125}Te$  (94 MHz) NMR spectra were recorded in  $CDCl_3$  on a Jeol Eclipse+ 300 spectrometer at room temperature using as external reference  $H_3PO_4$  85% and  $TeCl_4$ . All solvents were distilled prior to use. Elemental analyses were performed at Galbraith Laboratories (Knoxville, TN). The melting points were determined on a Melt-Temp II.

**$C_8H_8Te(S_2CNEt_2)[(SPPH_2)_2N] \cdot H_2O$  (1):** A solution of 0.233 g (0.46 mmol) of  $C_8H_8TeI(S_2CNEt_2)$  in 50 mL of ethanol was added to a stirred solution of  $[Na[(SPPH_2)_2N]]$  (0.271 g, 0.57 mmol) in 25 mL of ethanol. The mixture was stirred at room temperature for 1 h after being filtered to remove NaI. Then, it was dissolved in 15 mL of dichloromethane and filtered again to eliminate unreacted materials. The filtrate was concentrate by pumping off half of the solvent and following with the addition of n-hexane (10 ml) to precipitate the compound. The light yellow precipitate was filtered. Crystals of  $C_8H_8Te(S_2CNEt_2)[(SPPH_2)_2N] \cdot H_2O$  was obtained from a mixture of  $CH_2Cl_2$ /hexane solution, (0.26 g, 67%), mp 125–127 °C.

$C_{37}H_{40}N_2O_2S_4Te$  (828.54): calcd. C 52.50, H 4.76, found C 52.51, H 4.70%.

IR (KBr):  $\nu = 1484$  (C–N); 1026 and 983 (C–S), 380 (S–Te), 1204 and 912 (P=N), 695 (P–S), 565 and 533 (C<sub>2</sub>–Te)  $cm^{-1}$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.18$  (t,  $CH_3$ , 6H), 3.74 (q,  $CH_2-CH_3$ , 4H), 4.38 (m,  $Te-CH_2$ , 4H), 7.07 (m,  $C_6H_4$ , 4H), 7.33 (m, P(S)– $C_6H_5$ ,  $H_{m,p}$ , 12H), 7.96 (m, P(S)– $C_6H_5$ ,  $H_o$ , 8H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 12.2$  ( $CH_3$ ), 44.9 ( $Te-CH_2$ ), 48.8 ( $CH_2-CH_3$ ), 128.1 ( $C_m$ , P(S)– $C_6H_5$ ,  $^3J_{PC}$  12.7 Hz), 130.2 ( $C_p$ , P(S)– $C_6H_5$ ,  $^4J_{PC}$  16.7 Hz), 131.2 ( $C_o$ , P(S)– $C_6H_5$ ,  $^2J_{PC}$  10.9 Hz), 138.4 ( $C_i$ , P(S)– $C_6H_5$ ,

Table 2 Torsion angles/° of compounds  $[C_8H_8TeL(SPPH_2)_2N]$  with  $L = S_2CNEt_2$  (1 ·  $H_2O$ ),  $S_2CNC_5H_{10}$  (2) and  $S_2CNC_4H_8S$  (4)

Torsion angle/°	$[C_8H_8TeI(SPPH_2)_2N]^{(a)}$ [8 d]	$[C_4H_8Te\{(SPPH_2)_2N\}_2]^{(b)}$ [8 d]	1	2	4	
$S_2 \cdots Te_2-S_1-P_1$	50.3	-17.4	-29.5	66.6	49.9	45.6
$Te_2-S_1-P_1-N_1$	-5.9	68.8	75.2	-64.7	-75.0	-72.7
$Te_2 \cdots S_2-P_2-N_1$	42.5	21.4	48.9	-14.9	-43.8	-47.4
$S_1-P_1-N_1-P_2$	-67.5	-89.1	-52.0	-11.7	20.4	23.4
$S_2-P_2-N_1-P_1$	31.6	27.4	-25.7	-64.7	55.2	55.9
$S_1-Te_2 \cdots S_2-P_2$	-71.0	-17.4	-16.0	-37.8	-6.8	-1.4

<sup>a</sup>) The  $TeS_2P_2N$  chelate ring exhibits a distorted boat conformation.

<sup>b</sup>) Both  $TeS_2P_2N$  chelate rings display distorted folded geometry.

$^1\text{J}_{\text{PC}}$  5.13 Hz), 195.2 ( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ ) and aryl carbon atoms are 127, 128.3 and 140;  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%):  $\delta = 36.9$ ;  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_4$ )  $\delta = 728.06$ . MS (FAB<sup>+</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $m/z$ , %): 831 (10) [ $\text{M}-\text{H}_2\text{O}^+$ ], 682 (10) [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}^+$ ], 578 (25) [ $\text{Te}\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}^+$ ], 448 (100) [ $(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}^+$ ], 382 (15) [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)^+$ ], 233 (5) [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}^+$ ].

**$\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}$  (2):** It was obtained according to the procedure described for **1** from  $\text{C}_8\text{H}_8\text{TeI}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})$  0.185 g (0.36 mmol) and  $[\text{Na}\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}]$  (0.251 g, 0.53 mmol). Light yellow crystals; (0.144 g, 48%); mp 168–169 °C.

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Te}$  (839.98) calcd. C 54.30, H 4.56; found: C 53.92, H 4.59%.

IR (KBr):  $\nu = 1477$  (C–N), 1029 and 1002 (C–S), 389 (S–Te), 1193 and 900 (P=N), 698 (P–S), 562 and 500 ( $\text{C}_2$ –Te)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.61$  (s,  $(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)$ , 6H), 3.91 (s, N–CH<sub>2</sub>, 4H), 4.39 (m, Te–CH<sub>2</sub>, 4H), 7.08 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , 4H), 7.34 (m, P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{\text{m,p}}$ , 12H), 7.90 (m, P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_o$ , 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.7$  ( $\text{CH}_2$ ), 25.2 (N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>), 45.0 (Te–CH<sub>2</sub>), 52.5 (N–CH<sub>2</sub>), 128.1 ( $\text{C}_{\text{m}}$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}_{\text{PC}}$  13.2 Hz), 130.3 ( $\text{C}_{\text{p}}$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1\text{J}_{\text{PC}}$  16.7 Hz), 131.2 ( $\text{C}_o$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^2\text{J}_{\text{PC}}$  11.5 Hz), 138.5 ( $\text{C}_i$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1\text{J}_{\text{PC}}$  4.03 Hz), 199.2 ( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ ) and Ar: 128.1 and 139.9;  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%):  $\delta = 37.1$ ;  $^{125}\text{Te}$  725. MS (FAB<sup>+</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $m/z$ , %): 842 (8) [ $\text{M}^+$ ], 578 (10) [ $\text{Te}\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}^+$ ], 448 (45) [ $(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}^+$ ], 391 (10) [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})^+$ ].

**$\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}$  (3):** The procedure to obtain **3** was similar to that for **1** from  $\text{C}_8\text{H}_8\text{TeI}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})$  0.185 g (0.36 mmol) and  $[\text{Na}\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}]$  (0.250 g, 0.53 mmol). Light yellow compound; (0.216 g, 72%); mp 163–164 °C.

$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{OP}_2\text{S}_4\text{Te}$  (842.02) calcd. C 52.75, H 4.31; found C 53.12, H 4.29%.

IR (KBr):  $\nu = 1479$  (C–N), 1022 and 995 (C–S), 385 (S–Te), 1214 and 900 (P=N), 695 (P–S), 570 and 510 ( $\text{C}_2$ –Te)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.66$  (t, N–CH<sub>2</sub>, 4H), 4.0 (t, O–CH<sub>2</sub>, 4H), 4.37 (m, Te–CH<sub>2</sub>, 4H), 7.09 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , 4H), 7.32 (m, P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{\text{m,p}}$ , 12H), 7.94 (m, P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_o$ , 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.3$  (Te–CH<sub>2</sub>), 51.4 (N–CH<sub>2</sub>), 66.3 (O–CH<sub>2</sub>), 128.0 ( $\text{C}_{\text{m}}$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}_{\text{PC}}$  12.7 Hz), 130.5 ( $\text{C}_{\text{p}}$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.2 ( $\text{C}_o$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^2\text{J}_{\text{PC}}$  12.1 Hz), 139.7 ( $\text{C}_i$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1\text{J}_{\text{PC}}$  8.64 Hz), 198.0 ( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ ) and Ar: 127.4, 130.0 and 139.9.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%):  $\delta = 36.8$ .  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_4$ ):  $\delta = 736$ . MS (FAB<sup>+</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,

$m/z$ , %): 843 (10) [ $\text{M}^+$ ], 683 (7) [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}^+$ ], 578 (20) [ $\text{Te}\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}^+$ ], 448 (100) [ $(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}^+$ ], 398 (10) [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})^+$ ].

**$\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}$  (4):** This was also prepared as it was described for **1** from  $\text{C}_8\text{H}_8\text{TeI}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})$  0.188 g (0.35 mmol) and  $[\text{Na}\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}]$  (0.246 g, 0.52 mmol). Light yellow crystals; (0.195 g, 65%); mp 165–167 °C.

$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_5\text{Te}$  (857.97) calcd. C 51.76, H 4.23; found: C 52.11, H 4.20%.

IR (KBr):  $\nu = 1464$  (C–N), 1020 and 980 (C–S), 383 (S–Te), 1221 and 914 (P=N), 698 (P–S), 559 and 511 ( $\text{C}_2$ –Te)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.63$  (t, N–CH<sub>2</sub>, 4H), 4.27 (t, S–CH<sub>2</sub>, 4H), 4.40 (m, Te–CH<sub>2</sub>, 4H), 7.08 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , 4H), 7.35 (m, P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{\text{m,p}}$ , 12H), 7.94 (m, P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_o$ , 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.2$  (N–CH<sub>2</sub>), 44.9 (Te–CH<sub>2</sub>), 54.1 (S–CH<sub>2</sub>), 128.1 ( $\text{C}_{\text{m}}$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}_{\text{PC}}$  15.0 Hz), 130.5 ( $\text{C}_{\text{p}}$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.2 ( $\text{C}_o$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^2\text{J}_{\text{PC}}$  12.0 Hz), 138.1 ( $\text{C}_i$ , P(S)– $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $^1\text{J}_{\text{PC}}$  5.19 Hz), 198.2 ( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ ) and Ar: 127.2, 130.2 and 139.9.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%):  $\delta = 36.8$ .  $^{125}\text{Te}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_4$ ):  $\delta = 737$ . MS (FAB<sup>+</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $m/z$ , %): 861 (8) [ $\text{M}^+$ ], 682 (10) [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}^+$ ], 578 (25) [ $\text{Te}\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}^+$ ], 448 (100) [ $(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}^+$ ], 412 (15) [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})^+$ ], 233 (10) [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}^+$ ].

### X-ray crystallography

Crystals suitable for X-ray crystallography of  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}$  (**2**) and  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}$  (**4**) were obtained by solvent diffusion in a dichloromethane/n-hexane mixture at room temperature. Data collections were performed at room temperature in a Siemens P4 four-cycle diffractometer by using graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$ ). The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 [20] and refined by full-matrix least-squares calculations using the program system SHELXL-97 [21]. Details of the data collections and refinements are listed in Table 3. In the case of **2**, there was disorder involving four of the aromatic carbon atoms from the  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}$  moiety. The best solution was obtained with occu-

**Table 3** Crystallographic data for the complexes  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1** ·  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}$  (**2**) and  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S})\{(\text{SPPPh}_2)_2\text{N}\}$  (**4**)

	1 · H <sub>2</sub> O	2	4
Empirical formula	$\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{OP}_2\text{S}_4\text{Te}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Te}$	$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_5\text{Te}$
Formula weight	846.49	840.48	858.52
Temperature/K	293(2)	293(2)	293(2)
Wavelength/Å	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	$\text{P}\bar{1}$	$\text{C}2/c$	$\text{P}\bar{1}$
a/Å	10.181(1)	21.002(3)	10.952(2)
b/Å	13.018(2)	16.960(2)	13.431(2)
c/Å	16.432(2)	21.931(5)	13.993(5)
$\alpha/^\circ$	70.98(1)	90(1)	75.45(2)
$\beta/^\circ$	80.01(1)	98.48(1)	78.73(2)
$\gamma/^\circ$	79.64(1)	90(1)	80.13(1)
$V/\text{Å}^3$	2009.9(4)	7726(2)	1937.6(8)
Z	2	8	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.399	1.445	1.472
$\mu/\text{mm}^{-1}$	1.058	1.098	1.149
$2\theta/^\circ$	3.00 to 50.00	3.00 to 50.00	3.00 to 50.00
Collected Reflections	6935	6978	7169
Independent reflections	6533 (Rint = 0.0326)	6781 (Rint = 0.0914)	6779 (Rint = 0.0457)
Max/min transmission	0.923/0.621	0.598/0.558	0.806/0.752
Parameters refined	425	462	425
Goodness-of-fit	1.053	1.055	1.225
Final R1/wR2 <sup>a)</sup>	0.0517/0.1397	0.0510/0.1284	0.0404/0.1171

<sup>a)</sup>  $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$  and  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$

pancies of 0.647(13) for C4, C5, C6, C7 and 0.353(13) for C4b, C5b, C6b, C7b. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were calculated as a riding model with fixed isotropic  $U$ . A semi-empirical ( $\psi$ -scan) absorption correction was applied for all the compounds.

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC-158625 for **1**, 158626 for **2**, and 158627 for **4**. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: int. code +44(1223)336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

**Acknowledgements.** We are grateful to the DGAPA-UNAM for the project grant IN15898. G. Canseco-Melchor acknowledges the Mexican National Council of Science and Technology, (CONACyT) for support. We thank Rocío Patiño and Luis Velasco-Ibarra for their work in recording IR and FAB<sup>+</sup>-MS spectra, respectively.

## References

- [1] I. Haiduc, R. B. King, M. G. Newton, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 301.
- [2] (a) A. K. Sigh, J. K. Basumatary, *J. Organometal. Chem.* **1989**, *364*, 73; (b) D. Dakternieks, R. Di-Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6762; (c) D. Dakternieks, R. Di-Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *J. Organometal. Chem.* **1988**, *349*, 305; (d) J. H. E. Bailey, J. E. Drake, A. B. Sakar, M. L. Y. Wong, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1735; (e) J. E. Drake, M. L. Y. Wong, *J. Organometal. Chem.* **1989**, *377*, 43.
- [3] (a) S. Husebye, K. Maartmann-Moe, W. Steffenson, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 579; (b) T. N. Srivastava, R. C. Srivastava, A. Bhargava, *Indian J. Chem.* **1979**, *A18*, 236; (c) A. K. Singh, J. K. Basumatary, T. P. Singh, B. Padmanabhan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 33; (d) M. Wieber, E. Schmidt, C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *525*, 127.
- [4] (a) J. E. Drake, J. Yang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1890; (b) J. E. Drake, R. J. Drake, L. N. Khasrou, R. Ratnani, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2831; (c) J. H. E. Bailey, J. E. Drake, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 42; (d) J. H. E. Bailey, J. E. Drake, M. L. Y. Wong, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1948; (e) S. Husebye, K. Maartmann-Moe, W. Steffenson, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 139.
- [5] (a) D. Dakternieks, R. Di-Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6753; (b) J. E. Drake, L. N. Khasrou, A. G. Mislankar, R. Ratnani, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3994; (c) D. Dakternieks, R. Di-Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 35; (d) J. O. Bogason, D. Dakternieks, S. Husebye, K. Maartmann-Moe, H. Zhu, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1992**, *71*, 13; (e) R. J. Chadha, J. E. Drake, N. T. McManus, B. A. Quinlan, A. B. Sakar, *Organometallics* **1987**, *6*, 81; (f) V. García-Montalvo, R. A. Toscano, A. Badillo-Delgado, R. Cea-Olivares, *Polyhedron* **2001**, *20*, 203; (g) V. García-Montalvo, A. Marcelo-Polo, R. Montoya, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 74.
- [6] J. H. E. Bailey, J. E. Drake, L. N. Khasrou, J. Yang, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 124.
- [7] J. E. Drake, I. N. Khasrou, A. G. Mislankar, R. Ratnani, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1328.
- [8] (a) J. E. Drake, A. G. Khasrou, A. Silvestru, J. Yang, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 356; (b) A. Silvestru, I. Haiduc, R. A. Toscano, J. H. Breunig, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2047; (c) J. E. Drake, A. Silvestru, J. Yang, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 75; (d) V. García-Montalvo, M. K. Zamora-Rosette, D. Gorostieta, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, *Eur. J. Inorg. Chem.* accepted.
- [9] (a) S. Bjørnevåg, S. Husebye, K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand.* **1982**, *A36*, 195; (b) J. Novosad, S. V. Lindeman, J. Marek, J. D. Woollins, S. Husebye, *Heteroatom Chem.* **1998**, *9*, 615; (c) D. J. Birdsall, J. Novosad, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 435; (d) J. Novosad, K. W. Törnroos, M. Nečas, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, S. Husebye, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2861.
- [10] D. A. Brown, W. K. Glass, M. A. Burke, *Spectrochim. Acta* **1975**, *32A*, 137.
- [11] G. P. McQuillan, I. A. Oxtan, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, 69.
- [12] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2489.
- [13] D. J. Williams, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1980**, *16*, 189.
- [14] N. Zumbuladidis, H. J. Gysling, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 183.
- [15] T. A. Claxon, G. C. Benson, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 157.
- [16] (a) N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5727; (b) J. B. Hendrickson, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 991; (c) J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4854.
- [17] R. F. Ziolo, W. H. H. Günter, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 245.
- [18] K. Gleu, R. Schawab, *Angew. Chem.* **1950**, *6*, 320.
- [19] R. Rösler, C. Silvestru, I. Haiduc, M. Gielen, F. Kayser, B. Mahieu, *Main Group Metal Chem.* **1993**, *16*, 435.
- [20] G. M. Sheldrick (1997) SHELXS-97 Crystal Structure Solution, Version 97-1 Institut für Anorg. Chemie, Univ. Göttingen, Germany.
- [21] G. M. Sheldrick (1997) SHELXTL-97 Crystal structure refinement, Version 97-1 Institut für Anorg. Chemie, Univ. Göttingen, Germany.