



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE PRECURSORES UNIMOLECULARES TIPO PNC PARA
PELÍCULAS DELGADAS DE CALCOGENUROS METÁLICOS DEL GRUPO 12**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. IVÁN DARÍO ROJAS MONTOYA



TUTOR: **Dra. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO**

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dra. Lena Ruiz Azuara.
Vocal: Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández.
Vocal: Dra. María del Pilar Carreón Castro.
Vocal: Dr. Armando Marín Becerra.
Secretario: Dr. Vojtech Jancik.

El presente trabajo se llevó a cabo en el laboratorio 6 de química inorgánica del Instituto de Química de la UNAM, bajo la asesoría de la Dra. Verónica García Montalvo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Química.

Agradezco a la Dra. Verónica García Montalvo por su apoyo incondicional en el transcurso de la maestría.

Este proyecto se realizó con el apoyo de los proyectos UNAM-DGAPA IN212808 y IN2013113.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 235493 otorgada para realizar estudios de maestría.

A los técnicos y académicos del Instituto de Química: Q. F. B. María del Rocío Patiño Maya (IR), Dr. Francisco Javier Pérez Flores (EM-IE) y M.C. Eréndira García Ríos (AE). Del Centro de investigaciones Químicas (CIQ-UAEM, Cuernavaca): Dra. Perla Román (ATG), IQ. Victoria Labastida (Masas y AE), Dra. Gabriela Vargas Pineda y Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández (difracción de RX y caja de guantes). Estas personas llevaron a cabo las mediciones señaladas para la caracterización de los compuestos aquí presentados

Agradezco al M.C. Ernesto Rufino Felipe por estar siempre dispuesto a colaborar.

A mis compañeros de laboratorio: Alicia, Diego, Marisol, Fabio y Natalie.

A los Químicos Clara Juliana Durango y Mauricio Rojas Sepúlveda, por las palabras de aliento cuando las necesité.

Agradezco al jurado asignado para la revisión de esta tesis.

Al personal del Posgrado en Ciencias Químicas: Q.F.B. Josefina Tenopala García, Rosa María Viñas Solano, L. A. Mary Cruz Salazar García y Ana Valeria Barrientos González.

Parte de este trabajo se presentó en el Simposio interno del Instituto de Química 2010, bajo el nombre síntesis de precursores unimoleculares tipo PNC para películas delgadas de calcogenuros metálicos del grupo 12, en la modalidad de cartel. El evento se llevó a cabo en el Instituto de Química de la UNAM, México D.F.

**A mi esposa Laura V. Henao, a mis padres Norberto Rojas y Nelly Montoya y
a mis hermanos Sandra y Juan P. Rojas M.**

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I	1
1.1 Introducción.	1
CAPÍTULO II	2
2.1 Antecedentes.	2
2.2 Ligantes N-acilamidofosfinatos (NAAP).	2
2.3 Compuestos de coordinación con ligantes NAAP.	5
2.4 Compuestos de coordinación de los NAAP con metales del grupo representativo.	6
2.5 Compuestos de coordinación de los NAAP con metales de transición.	7
2.6 Películas delgadas de calcogenuros metálicos, sintetizados a partir de precursores de una sola fuente.	10
CAPÍTULO III	13
3.1 Metas y objetivos.	13
3.2 Metas.	13
3.3 Objetivos.	13
CAPÍTULO IV	14
4.1 Sección experimental.	14
4.2 Condiciones experimentales.	14
4.3 Síntesis de los ligantes.	15
4.4 Síntesis de los compuestos de coordinación.	18
CAPÍTULO V	23
5.1 Resultados y discusión.	23
5.2 Síntesis y caracterización de ligantes tipo NAAP con fórmula general: ${}^iPr_2P(X)NHC(Y)NC_4H_8$ (X, Y = O, S, Se) .	23
5.3 Caracterización de los ligantes por espectroscopía de RMN.	23
5.4 Caracterización de los ligantes por Espectroscopía de Infrarrojo.	27
5.5 Síntesis y caracterización de complejos bisquelato de Zn y Cd, con fórmula general $M\{\eta^2-X,Y-[{}^iPr_2P(X)NC(Y)NC_4H_8]\}_2$ (M= Zn(II), Cd(II); X, Y = O, S, Se).	28
5.6 Caracterización de los compuestos de coordinación de Zn y Cd por espectroscopía de RMN.	29
5.7 Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo de los compuestos de coordinación de Zn y Cd	32

5.8 Estructuras cristalinas de los compuestos ZnSS, ZnSO y CdSSe	34
5.8 TGA y DSC de los compuestos de coordinación de Zn y Cd	37
CAPÍTULO VI	40
6.1 Conclusiones.	40
CAPÍTULO VII	41
7.1 Anexos.	41
7.2 Caracterización de los ligantes más representativos.	41
7.3 Caracterización de los compuestos de coordinación más representativos de Zn y Cd.	51
7.4 Datos cristalográficos para las estructuras moleculares de ZnSS, ZnSO y CdSSe.	61
7.5 TGA y DSC de los complejos de Zn y Cd.	77
CAPITULO VIII	83
8.1 Bibliografía.	83

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO II	
2.1 Esquema general de los ligantes.	2
2.2 a, b y c representan las 3 formas tautoméricas de los ligantes NAAP; X, Y = S, O, Se.	5
2.3 a, b y c representan las formas de coordinación de los ligantes NAAP; X, Y = S, O, Se.	6
2.4 a y b representan ejemplos de coordinación con metales del grupo 1	7
2.5 Ejemplo de coordinación de los ligantes con Tl.	7
2.6 Estructura molecular de $[\text{RuCl}_2(\text{p-Cimeno})(\text{NAAP}^*)]$.	8
2.7 Estructura molecular de $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NAAP}^*)]$.	8
2.8 Estructura molecular de $\textit{trans}\text{-}[\text{Pt}\{\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}\{\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]^+\text{Cl}^-$.	9
2.9 Estructura molecular de $\textit{cis}\text{-}[\text{Pt}(\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$.	9
2.10 Estructura molecular de $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{PhC}(\text{O})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2)]$.	9
2.11 Estructura molecular de $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$.	10
2.12 Estructura molecular de ligantes NAAP coordinados a Cd.	10
CAPÍTULO V	
5.1 Caracterización por espectroscopía de RMN de ^1H del ligante SS.	24
5.2 Estructura molecular del compuesto de coordinación $\text{Zn}\{\eta^2\text{-S,S-}[\textit{P}r_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$ (ZnSS).	34
5.3 Estructura molecular del compuesto de coordinación $\text{Zn}\{\eta^2\text{-S,O-}[\textit{P}r_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$ (ZnSO).	35
5.4 Estructura molecular del compuesto de coordinación $\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,Se-}[\textit{P}r_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{Se})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$ (ZnSSe).	35

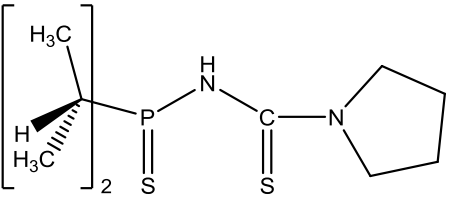
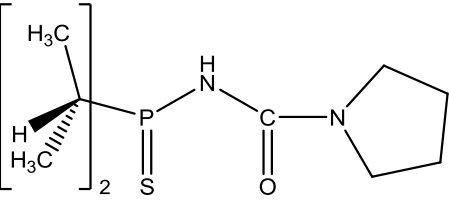
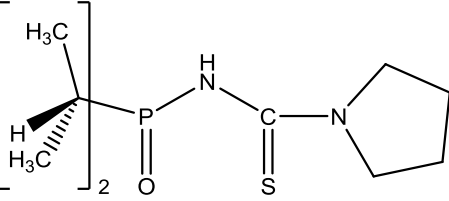
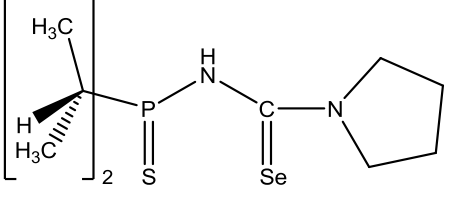
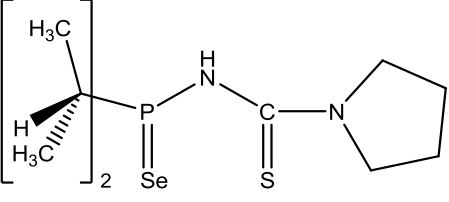
5.5 Conformación de sobre del bisquelato ZnSO.	36
5.6 Conformación de sobre del bisquelato CdSSe.	36
5.7 TGA y DSC del compuesto ZnSS.	37
5.8 TGA y DSC del compuesto CdSSe.	37

ÍNDICE DE TABLAS

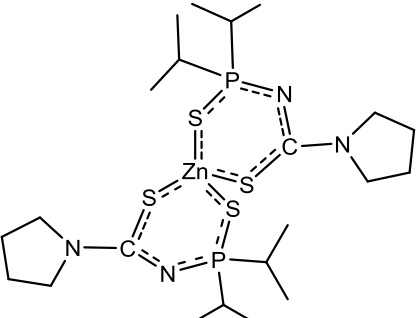
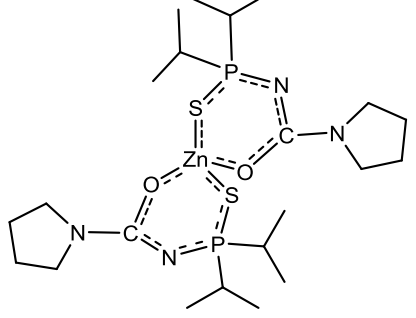
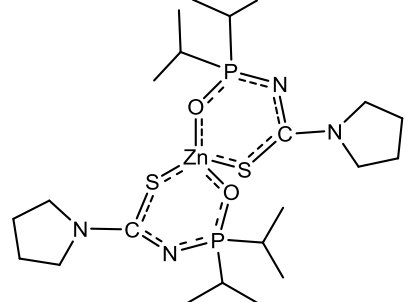
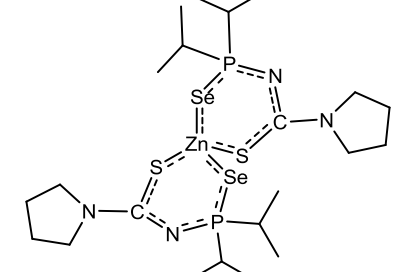
	Página
CAPÍTULO IV	
4.1 Cantidades estequiométricas de los compuestos de coordinación de Zn.	18
4.2 Cantidades estequiométricas de los compuestos de coordinación de Cd.	20
CAPÍTULO V	
5.1 Caracterización de los ligantes por espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H .	24
5.2 Constantes de acoplamiento de los ligantes.	25
5.3 Desplazamiento de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes.	27
5.4 Señales importantes en los espectros de IR de los ligantes.	28
5.5 Caracterización de los compuestos de coordinación de Zn por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H .	30
5.6 Caracterización de los compuestos de coordinación de Cd por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H .	31
5.7 Caracterización de los compuestos de coordinación de Zn por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.	31
5.8 Caracterización de los compuestos de coordinación de Cd por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.	32
5.9 Señales importantes en los espectros de IR de los compuestos de coordinación de Zn.	33
5.10 Señales importantes en los espectros de IR de los compuestos de coordinación de Cd	33
5.11 Porcentajes de los residuos experimentales y teóricos de los compuestos de Zn en el TGA.	38
5.12 Porcentajes de los residuos experimentales y teóricos de los compuestos de Cd en el TGA.	38

RELACIÓN DE COMPUESTOS

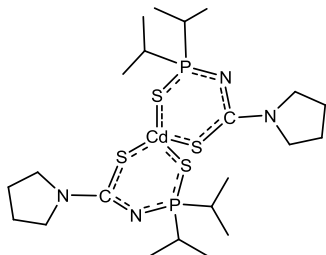
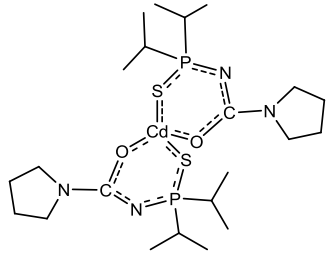
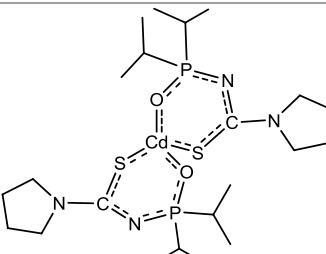
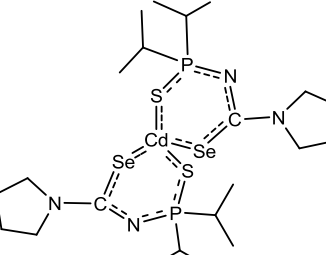
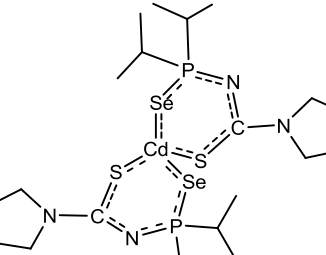
Ligantes.

	$iPr_2P(S)NHC(S)NC_4H_8$ Clave: SS PM: 278 g/mol
	$iPr_2P(S)NHC(O)NC_4H_8$ Clave: SO PM: 262 g/mol
	$iPr_2P(O)NHC(S)NC_4H_8$ Clave: OS PM: 262 g/mol
	$iPr_2P(S)NHC(Se)NC_4H_8$ Clave: SSe PM: 326 g/mol
	$iPr_2P(Se)NHC(S)NC_4H_8$ Clave: SeS PM: 326 g/mol

Compuestos de Coordinación de Zn

	<p>$\text{Zn}\{\eta^2\text{-S,S-}[i\text{Pr}_2\text{P(S)NC(S)NC}_4\text{H}_8]\}_2$</p> <p>Clave: ZnSS</p> <p>PM: 618 g/mol</p>
	<p>$\text{Zn}\{\eta^2\text{-S,O-}[i\text{Pr}_2\text{P(S)NC(O)NC}_4\text{H}_8]\}_2$</p> <p>Clave: ZnSO</p> <p>PM: 587 g/mol</p>
	<p>$\text{Zn}\{\eta^2\text{-O,S-}[i\text{Pr}_2\text{P(O)NC(S)NC}_4\text{H}_8]\}_2$</p> <p>Clave: ZnOS</p> <p>PM: 587 g/mol</p>
	<p>$\text{Zn}\{\eta^2\text{-Se,S-}[i\text{Pr}_2\text{P(Se)NC(S)NC}_4\text{H}_8]\}_2$</p> <p>Clave: ZnSeS</p> <p>PM: 714 g/mol</p>

Compuestos de Coordinación de Cd

	<p>$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,S-}[i\text{Pr}_2\text{P(S)NC(S)NC}_4\text{H}_8]\}_2$</p> <p>Clave: CdSS</p> <p>PM: 667 g/mol</p>
	<p>$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,O-}[i\text{Pr}_2\text{P(S)NC(O)NC}_4\text{H}_8]\}_2$</p> <p>Clave: CdSO</p> <p>PM: 634 g/mol</p>
	<p>$\text{Cd}\{\eta^2\text{-O,S-}[i\text{Pr}_2\text{P(O)NC(S)NC}_4\text{H}_8]\}_2$</p> <p>Clave: CdOS</p> <p>PM: 634 g/mol</p>
	<p>$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,Se-}[i\text{Pr}_2\text{P(S)NC(Se)NC}_4\text{H}_8]\}_2$</p> <p>Clave: CdSSe</p> <p>PM: 762 g/mol</p>
	<p>$\text{Cd}\{\eta^2\text{-Se,S-}[i\text{Pr}_2\text{P(Se)NC(S)NC}_4\text{H}_8]\}_2$</p> <p>Clave: CdSeS</p> <p>PM: 762 g/mol</p>

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Alq.	Alquilo
Ar.	Arilo
Bandgap	Diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción
<i>d</i>	Doblete en Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría de Barrido Diferencial)
<i>dsep</i>	Doble de septupletes en Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear
IE	Impacto electrónico, técnica de espectrometría de masas
IR	Espectroscopía de infrarojo
<i>m</i>	Multiplete en Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear
MOCVD	Molecular Organic Chemical Vapor Deposition (Deposición Química en Fase de Vapor)
NAAP	N-aylamidophosphinates (N-acilamidofosfinatos)
<i>q</i>	Quintuplete en Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SSPs	Single Source Precursors (Precusores de una sola fuente)
$\tilde{\nu}$	Número de onda, se define como el inverso de la longitud de onda(λ) ($\tilde{\nu}=1/\lambda$)
ν	Frecuencia de vibración en IR
δ	Desplazamiento químico en RMN

CAPITULO I

1.1 Introducción.

En la química de coordinación se conocen un gran número de ejemplos de ligantes bidentados, los cuales forman anillos a través del enlace de dos átomos donadores y un centro metálico. Los N-aciloamidofosfatos, N-aciloamidofosfinatos y sus análogos con fórmula $RC(Y)NHP(X)R'_2$ ($X, Y = O, S, Se$; $R = Alq, Ar, CCl_3, NR_1, NR_1R_2$; $R'_2 = Ar, OAlq., OAr, SAlq, NAlq_2, NHAr$) pueden ser ejemplos interesantes de este tipo de ligantes bidentados. Estos compuestos son fácilmente desprotonados para formar quelatos a través de los átomos donadores X y Y.

La investigación de nuevas rutas para construir semiconductores continúa atrayendo una considerable atención, es por esto que el uso de compuestos como precursores unimoleculares o de una sola fuente (SSPs por sus siglas en inglés) juega un papel fundamental en la síntesis de películas delgadas y nanocristales. Un SSPs es una molécula organometálica que contiene todos los átomos deseados en el material final a depositar, en ciertos casos con la misma estequiometría de la película esperada. El uso de SSPs provee ventajas sobre otras rutas, por ejemplo, la existencia de enlaces preformados sobre las moléculas de partida pueden producir materiales con bajos defectos y un mejor manejo de la estequiometría. Además se puede evitar el desprendimiento de gases tóxicos como $H_2S, H_2Se, NH_3, PH_3, AsH_3$ productos de técnicas que utilizan fuentes separadas (Multiple Source).

Así, el propósito de esta tesis fue la síntesis y caracterización de ligantes del tipo $C_4H_8NC(Y)NHP(X)Pr_2$ ($X, Y = S, O, Se$) y sus compuestos quelato de metales del grupo 12 (Zn y Cd). La caracterización se llevó a cabo a través de RMN ($^1H, ^{13}C\{^1H\}, ^{31}P\{^1H\}$), IR, Masas y Análisis elemental. Además se obtuvieron estructuras cristalinas de los compuestos $(Zn\{\eta^2-S,S-[^iPr_2P(S)NC(S)NC_4H_8]\}_2, Zn\{\eta^2-S,O-[^iPr_2P(S)NC(O)NC_4H_8]\}_2$ y $Cd\{\eta^2-S,Se-[^iPr_2P(S)NC(Se)NC_4H_8]\}_2$ usando difracción de rayos X de monocristal.

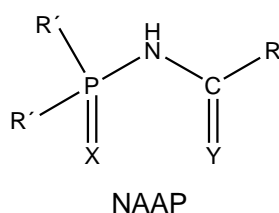
En el caso de los compuestos de coordinación se exploró su estabilidad térmica por medio de TGA (análisis termogravimétrico) y DSC (calorimetría de barrido diferencial), ésto para iniciar su evaluación como posibles precursores de una sola fuente (SSPs), para la síntesis de películas delgadas de calcogenuros metálicos.

CAPITULO II

2.1 ANTECEDENTES.

2.2 Ligantes N-acilamidofosfinatos (NAAP).

La investigación de las propiedades de compuestos de coordinación que contienen aniones organofosforados es un importante tópico en la química de coordinación moderna¹. La aplicación de técnicas espectroscópicas como RMN, IR y UV para el estudio de la estructura y procesos dinámicos en solución de estos compuestos, permiten la investigación de la naturaleza de los enlaces en el anión conjugado del organofosforado y abre vías para la creación de nuevos tipos de agentes quelantes selectivos^{2a}. Ejemplos de este tipo de compuestos son los N-acilamidofosfatos y N-acilamidofosfinatos (NAAP, por sus siglas en inglés) con sus tio y seleno análogos de fórmula general $[RC(Y)NHP(X)R'_2]$ ($X, Y = O, S, Se$; $R = Alq, Ar, CCl_3, Het, NR^1_2, NR^1R^2$; $R' = Ar, Alq, OAlq., OAr, SAlq, NAlq_2, NHAr$), los cuales contienen 2 átomos donadores X, Y y un nitrógeno amida, tioamida o selenoamida respectivamente, que pueden ser involucrados en reacciones de formación de compuestos de coordinación^{1,2a} (Figura 2.1).

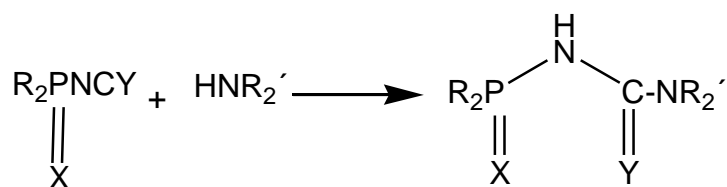


(X, Y = O, S, Se;
R = Alq, Ar, CCl₃, Het, NR¹₂, NR¹R²;
R' = Ar, OAlq, OAr, SAlq, NAlq₂, NHAr)

Fig. 2.1: Esquema general de los ligantes.

Los métodos sintéticos más utilizados en la obtención de los NAAP se pueden clasificar en 7 grupos^{1a,2} los cuales se describirán a continuación:

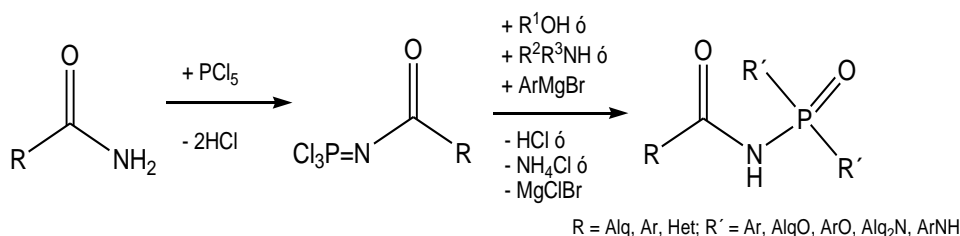
1. Adición de una amina primaria o secundaria a un ácido dialquil-calcogenofosforil-calcogenocianato (Ecuación 2.1). Esta reacción procede a través del ataque nucleofílico de la amina hacia el átomo de carbono del isocalcogenocianato, seguido del intercambio del protón de la amina hacia el nitrógeno del isocalcogenocianato.



(X, Y = O, S, Se; R = Ar, Alq, OAr, SAlq, NAlq₂, NHAr; R' = Alq, Ar, CCl₃, NR₂)

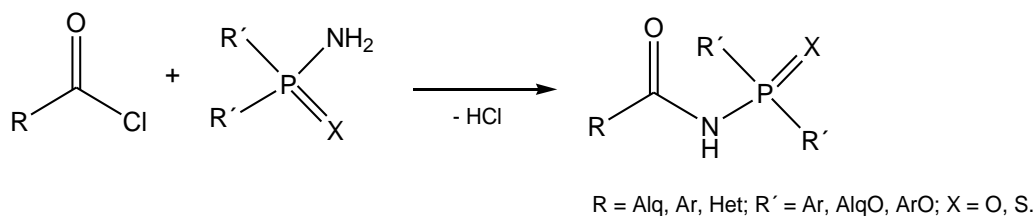
Ec. 2.1

2. Hidrólisis de tricloruros de acilfosforamidas obtenidas por la reacción de Kirsanov (Ecuación 2.2). En este caso la reacción no es aplicable a la síntesis de tio o seleno derivados.



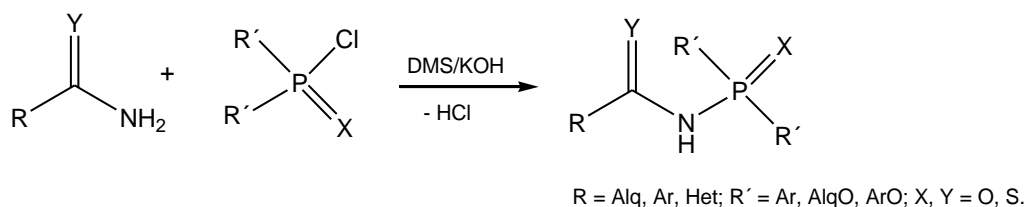
Ec. 2.2

3. Acilación de fosforamidatos y tiosforamidatos (Ecuación 2.3).



Ec. 2.3

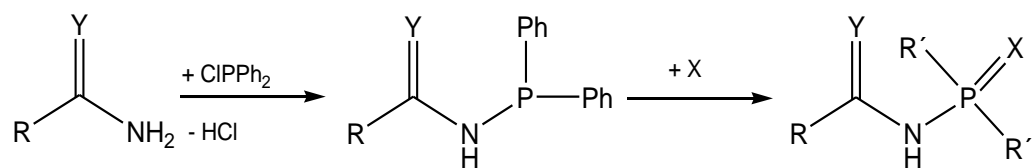
4. Fosforilación de amidas y tioamidias usando cloro dialquil calcogenuros de fósforo (V) (Ecuación 2.4).



Ec. 2.4

5. Fosforilación de amidas, ureas o sus tioanálogos usando difenilclorofosfina, seguida de la oxidación del producto aislado con el

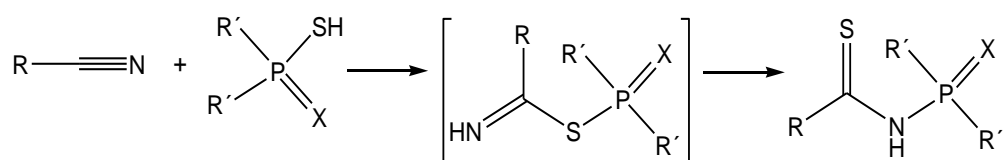
correspondiente calcogenuro (Ecuación 2.5). Este método permite la obtención de productos fosfinílicos, tiofosfinílicos y selenofosfinílicos.



R = NH₂, Alq, Ar, Het; X = O, S, Se; Y = O, S.

Ec. 2.5

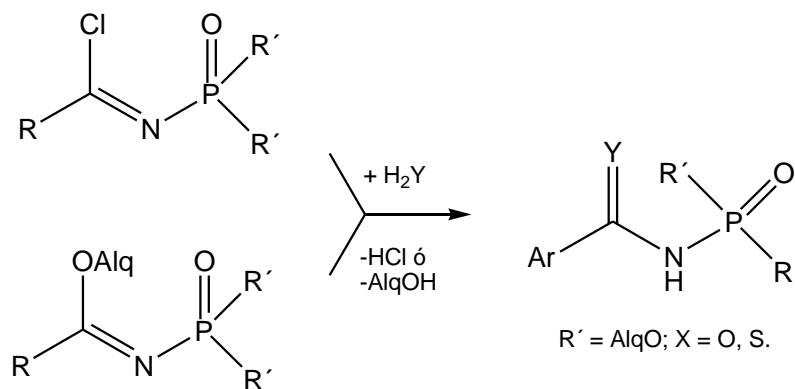
6. Adición de ditiofosforuros ácidos a nitrilos (Ecuación 2.6).



R = Alq, Ar; R' = AlqO

Ec. 2.6

7. Hidrólisis de cloruros de imidoil N-fosforilados o imino ésteres (Ecuación 2.7).



Ec. 2.7

Estos ligantes pueden existir en tres formas tautoméricas (Figura 2.2), sin embargo, los datos obtenidos por IR y RMN, al igual que los estudios de rayos X, sugieren que estos compuestos se encuentran predominantemente en la forma imino (b).

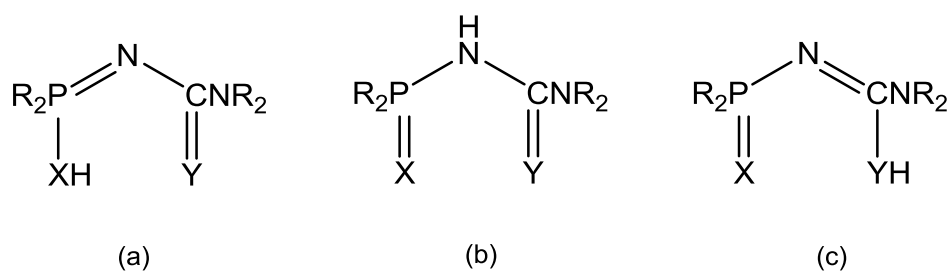


Fig. 2.2: a, b y c representan las 3 formas tautoméricas de los ligantes NAAP; X, Y = S, O, Se.

Los espectros de IR de estos compuestos muestran bandas de absorción alrededor de $\tilde{\nu}$ 3200 cm^{-1} indicando la presencia de un enlace N-H. Las bandas de absorción alrededor de $\tilde{\nu}$ 1665 cm^{-1} son indicativos del doble enlace $\nu(\text{C}=\text{O})$ y a 1110 cm^{-1} podrían indicar el doble enlace $\nu(\text{C}=\text{S})$, aunque, en general no se puede localizar una banda pura para la elongación $\nu(\text{C}=\text{S})$ o $\nu(\text{C}=\text{Se})$, debido a que se ha observado que en compuestos que contienen los grupos tioamino o selenoamino ($\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S}$, $\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{Se}$) y/o tioureídos ($\text{N}_2\text{C}=\text{S}$), las vibraciones de elongación C=S y C=Se aparecen mezcladas con las vibraciones C-N, C-C y N-H³. Las bandas en $\tilde{\nu}$ 1470 cm^{-1} son características del enlace sencillo $\nu(\text{C}-\text{N})$, las cuales están por debajo de $\tilde{\nu}$ 1650 cm^{-1} vibración característica para el enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$. Todos estos ligantes presentan bandas cercanas a $\tilde{\nu}$ 850 cm^{-1} como resultado del carácter de enlace sencillo $\nu(\text{P}-\text{N})$ comparado con la vibración del doble enlace que se encuentra a mayores frecuencias, alrededor de $\tilde{\nu}$ 1300 cm^{-1} . Más aún, las vibraciones en $\tilde{\nu}$ 630 cm^{-1} para $\nu(\text{P}=\text{S})$ apoyan la idea de que estos compuestos se encuentran en la forma de imino en estado sólido^{2b,4}.

2.3 Compuestos de coordinación con ligantes NAAP.

Los primeros trabajos de investigación sobre la química de coordinación de los NAAP fueron informados a finales de los años 60⁵ y se ha renovado el interés sobre éstos desde la década pasada^{1,2a,6}. Estos compuestos se comportan como ligantes bidentados formando un gran número de compuestos de coordinación, ya sea en su forma neutra o desprotonada. La forma de coordinación de los ligantes desprotonados puede darse en dos patrones diferentes, con enlaces localizados o deslocalizados (patrón b y c, respectivamente, en la Figura 2.3).

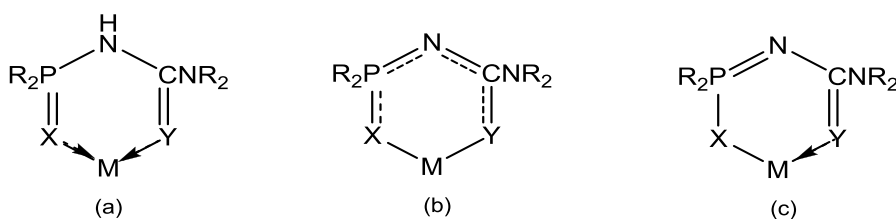


Fig. 2.3: a, b y c representan las formas de coordinación de los ligantes NAAP; X, Y = S, O, Se.

Al llevarse a cabo la formación del complejo es posible observar cambios en las bandas de los espectros de infrarrojo como resultado de la quelatación, con lo que se puede obtener información sobre la estructura del anillo formado. En general, las bandas $\nu(\text{P-N})$ se desplazan hacia mayores longitudes de onda, indicando un incremento en el orden de enlace PN, en comparación con el ligante libre. La señal encontrada entre $\tilde{\nu}$ 650-600 cm^{-1} para $\nu(\text{P=S})$ tiende a encontrarse a menores valores, esto debido a la formación del enlace MS, el cual debilita al enlace PS provocando una reducción en su orden de enlace. Además, es posible observar en muchos casos que la banda $\nu(\text{C-N})$ cercana a $\tilde{\nu}$ 1500 cm^{-1} se desplaza hacia la frecuencia de vibración del enlace C=N, este incremento debido a que, al realizarse la coordinación, el doble enlace puede ser distribuido dentro del anillo. Así los datos proporcionados por el infrarrojo claramente nos pueden indicar que la formación del anillo da como resultado cambios en el orden de enlace, sugiriendo una redistribución de la densidad electrónica en el esqueleto XPNCY^{3a} .

2.4 Compuestos de coordinación de los NAAP con metales del grupo representativo.

Los NAAP han sido ampliamente estudiados con metales del grupo 1, con metales de los grupos 12, 13, 14 y 15 los ejemplos son más reducidos, mientras que al parecer no existen reportes con elementos del grupo 2, 16 y 17^{2a}.

Los ligantes libres interactúan con hidróxidos, alcóxidos o hidruros de metales alcalinos para formar sales solubles en agua y en disolventes polares^{2b,7}. En las figuras 2.4a y 2.4b se ilustran ejemplos de esta clase de compuestos, en los que se muestran estructuras con cadenas tridimensionales.

Los compuestos de coordinación de NAAP con metales alcalinos tienen potenciales usos como substratos para reacciones de complejación y alquilación, además algunos de ellos tienen posibles usos como antivirales^{2a}.

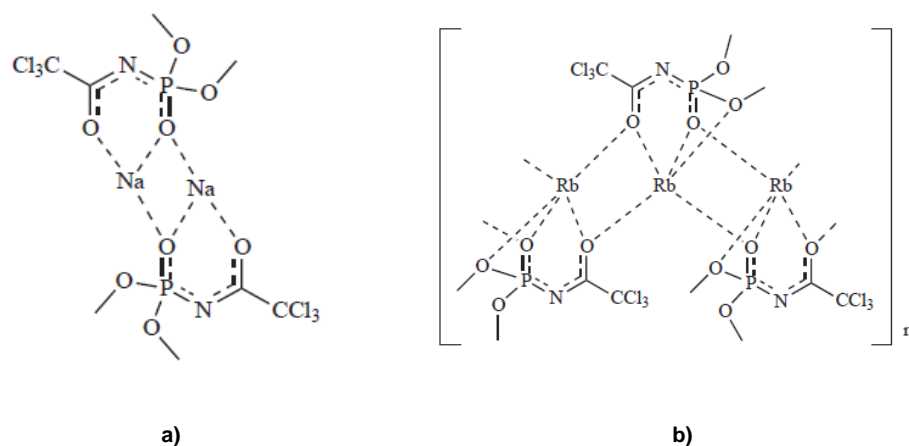


Fig. 2.4: a y b representan ejemplos de coordinación con metales del grupo 1⁸.

En la figura 2.5 se puede observar un ejemplo de coordinación de los ligantes NAAP con Tl⁸, ésta muestra una estructura idéntica a la obtenida con sodio.

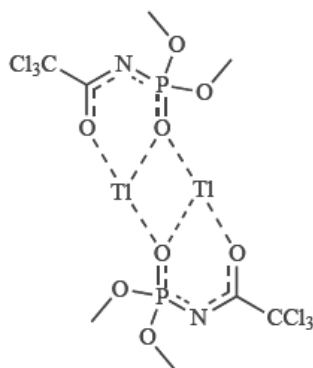


Fig. 2.5: Ejemplo de coordinación de los ligantes con Tl.

2.5 Compuestos de Coordinación de los NAAP con metales de transición.

En la literatura se encuentran ejemplos de compuestos de coordinación con un derivado de NAAP, el cual tiene oxidado solo el carbono con oxígeno (NAAP*). Los metales de transición utilizados son rutenio, rodio e iridio⁹. [RuCl₂(*p*-Cimeno)(NAAP*)], se sintetizó a partir de [RuCl(μ-Cl)(*p*-Cimeno)]₂ y NAAP* para producir un sólido rojo (Figura 2.6). Los compuestos de coordinación de rodio e iridio fueron sintetizados por la reacción de NAAP* con [MCl(μ-Cl)(η⁵-C₅Me₅)]₂ (M = Rh o Ir), para dar compuestos de coordinación del tipo [MCl₂(η⁵-C₅Me₅)(NAAP*)] (M = Rh, o Ir (Figura 2.7)).

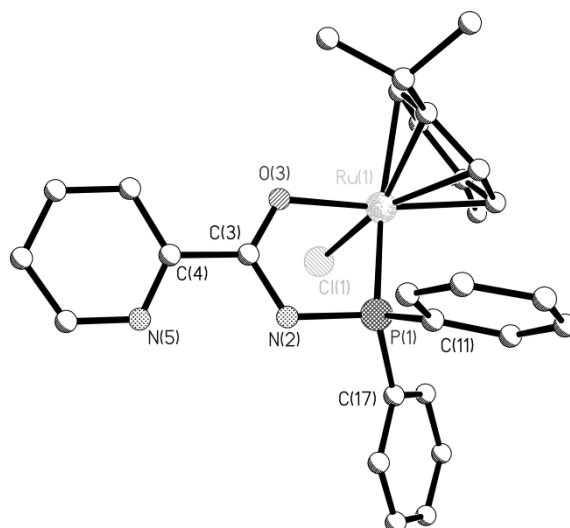


Fig. 2.6: Estructura molecular de $[\text{RuCl}_2(\text{p-Cimeno})(\text{NAAP}^*)]$.

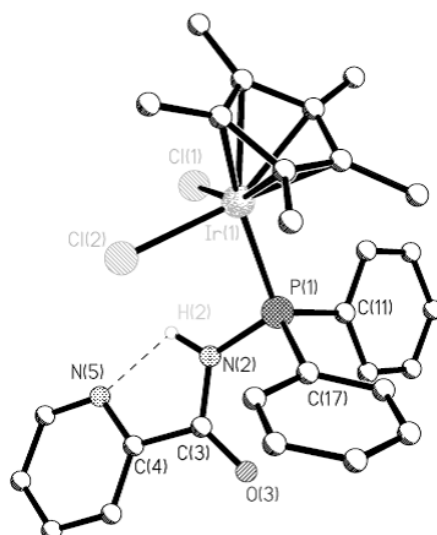


Fig. 2.7: Estructura molecular de $[\text{MCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NAAP}^*)]$.

Wollins y colaboradores^{2b}, han reportado compuestos en los que se coordinan metales de los grupos 10 (Pd y Pt), 11 (Cu) y 12 (Zn) a ligantes NAAP y reportan estructuras de rayos X para Pt, Cu y Zn (Figuras 2.8, 2.9, 2.10 y 2.11).

Para platino reportan dos estructuras con el mismo ligante ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{NH}_2$). La primera (Figura 2.8) es un bisquelato con configuración *trans* de los ligantes y geometría tetraédrica sobre el metal, mientras que la segunda (Figura 2.9), es también un bisquelato pero con geometría cuadrado plana sobre el metal y configuración *cis* de los ligantes. El cambio en la geometría se da, porque la protonación del ligante cambia la densidad electrónica en el ligante, causando un cambio en el campo cristalino

del compuesto de coordinación y por ende un cambio en la geometría sobre el metal.

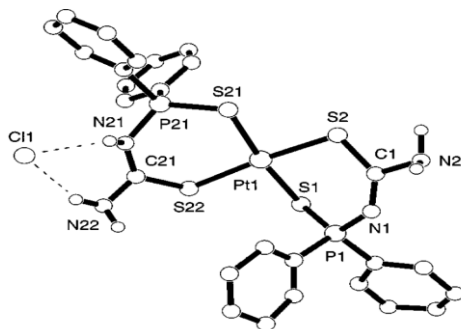


Fig. 2.8: Estructura molecular de *trans*-[Pt{H₂NC(S)NP(S)Ph₂}{H₂NC(S)NHP(S)Ph₂}]⁺Cl⁻.

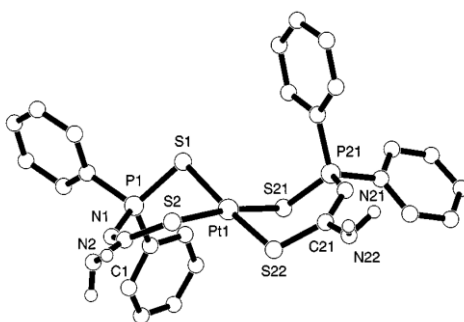


Fig. 2.9: Estructura molecular de *cis*-[Pt(H₂NC(S)NP(S)Ph₂)₂].

Para cobre (Figura 2.10) se observa una estructura trigonal, en la cual el cobre hace parte de un heterociclo de 6 miembros. Para cinc reportaron un bisquelato (Figura 2.11) que adopta una conformación de bote con una geometría tetraédrica sobre el metal.

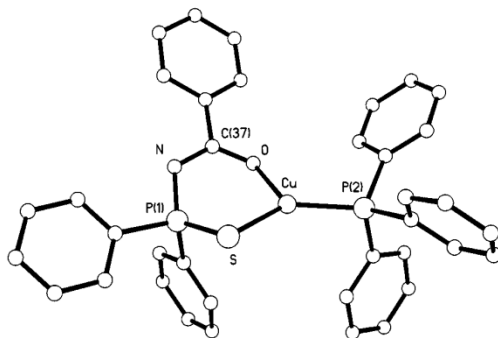


Fig. 2.10: Estructura molecular de [Cu(PPh₃)(PhC(O)NP(S)Ph₂)].

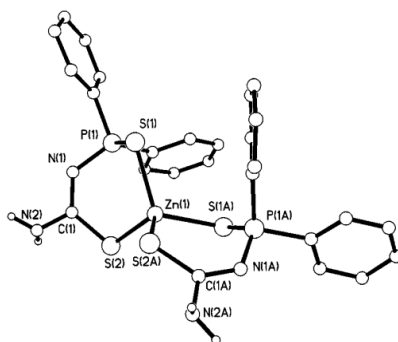


Fig. 2.11: Estructura molecular de $[Zn(H_2NC(S)NP(S)Ph_2)_2]$.

Además, Safin y colaboradores¹⁰ reportan un compuesto con cadmio (Figura 2.12) en el que el centro metálico tiene una geometría octaédrica, con las posiciones ecuatoriales ocupadas por dos ligantes $^iPrO_2P(O)NHC(S)Ph$ aniónicos, enlazados por los átomos de oxígeno y azufre, mientras que las posiciones axiales están ocupadas por dos ligandos enlazados por medio del átomo de oxígeno ligado al fósforo.

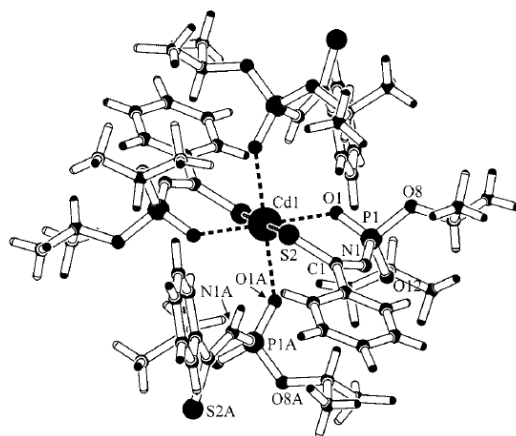


Fig. 2.12: Estructura molecular de ligandos NAAP coordinados a Cd.

2.6 Películas delgadas de calcogenuros metálicos, sintetizados a partir de precursores de una sola fuente (SSPs).

La investigación de nuevas rutas para construir semiconductores continúa atrayendo una considerable atención, es por esto que el uso de compuestos como precursores de una sola fuente o SSPs (Single Source Precursors) juega un papel fundamental en la síntesis de películas delgadas y nanocristales. Un SSPs es una molécula organometálica que contiene todos los átomos deseados en el material final a depositar, en ciertos casos con la misma estequiometría de la película esperada. El caso más ideal sería que el centro de coordinación del precursor se asemeje lo más posible a la estructura química del material deseado. Así en pro de aprovechar de mejor manera la estructura molecular del SSPs, los enlaces entre los elementos del núcleo (e.g. Metal-Calcógeno) deben ser más fuertes que aquellos existentes entre el

núcleo y el esqueleto orgánico, por tanto los grupos orgánicos unidos al núcleo podrán ser removidos limpiamente por el rompimiento selectivo de los enlaces, construyéndose así, un material de la unidad estructural presente en ese núcleo. La estructura del material, está entonces altamente influenciada por la estructura molecular del SSPs^{11a}. El uso de SSPs provee ventajas sobre otras rutas, por ejemplo, la existencia de enlaces preformados sobre las moléculas de partida pueden producir materiales con bajos defectos y un mejor manejo de la estequiometría. Así también, se puede evitar el desprendimiento de gases tóxicos como H₂S, H₂Se, NH₃, PH₃ o AsH₃, productos de técnicas que utilizan fuentes separadas (Multiple Source)^{11b}.

MOCVD (Molecular Organic Chemical Vapor Deposition) es una técnica en la cual se utilizan diversos tipos de compuestos precursores, todos ellos llevados a fase de vapor para producirse el depósito del material. Con ésta se pueden manipular de manera simple las condiciones de temperatura mediante equipos medianamente sencillos^{11b}. Según Maury^{11a} un precursor ideal para MOCVD debe tener: 1) buena volatilidad (preferiblemente mayor a 10⁻¹ torr a ~ 100°C), 2) buena estabilidad térmica durante la evaporación y transporte en la fase gaseosa, 3) se debe descomponer limpiamente durante la pirólisis (sin residuos contaminantes en el material final), 4) una alta pureza (por tanto debe ser fácilmente purificable), 5) no debe ser tóxico ni pirofórico (tampoco lo deben ser los productos de descomposición), 6) en el mejor de los casos líquido en lugar de sólido o gas, 7) debe ser estable por largos periodos de tiempo y 8) de fácil adquisición y bajo costo. Así bien, un buen SSPs debe satisfacer los mismos criterios de un compuesto precursor para MOCVD^{11b}.

Las películas delgadas de calcogenuros metálicos son de gran importancia debido a su simplicidad, bajo costo y posibilidad de uso en largas áreas de depósito, además se puede utilizar una gran variedad de sustratos para su síntesis, como aislantes, semiconductores o metales¹². Estas películas tienen un gran número de aplicaciones tales como filtros de interferencia, polarizadores, celdas solares, fotoconductores, detectores IR, recubrimientos solares, películas magnéticas, películas semiconductoras, películas anticorrosivas, dispositivos microelectrónicos entre otras¹³. El depósito de esta clase de películas se puede llevar a cabo mediante evaporación por vacío, pulverización catódica (Sputtering), por métodos químicos como CVD, pirólisis por spray, electrodeposición, anodización, electroconversión, electrólisis, crecimiento por inmersión (Dip Growth), adsorción y reacción sucesiva de iones, deposición química en solución o CBD (Chemical Bath Deposition)¹⁴.

La investigación acerca de películas delgadas de calcogenuros metálicos abarca gran parte de la tabla periódica, así encontramos películas delgadas depositadas por diversos métodos utilizando elementos de los grupos 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14 y 15 de la tabla periódica¹². Es importante para nosotros citar

con mayor detalle algunos trabajos realizados con calcogenuros metálicos del grupo 12.

CdS y CdSe policristalinos son importantes debido a su aplicación en aparatos fotoconductores¹⁵. ZnS y ZnSe tienen una diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción (*bandgap*) de 3.5 eV y 2.7 eV respectivamente. Éstos han sido ampliamente utilizados en dispositivos fotoluminiscentes y electroluminiscentes, también como diodos emisores de onda corta entre otras¹⁶. CdO ha sido de interés en la industria óptica y electrónica, su "*bandgap*" es de 2.4 eV y su baja conductividad lo hace atractivo para ser usado en dispositivos optoelectrónicos. ZnO es usado también dentro de la industria óptica y electrónica, por sus características eléctricas, ópticas y acústicas¹².

En la literatura hay ejemplos acerca de SSPs en los cuales existen metales quelatados a ligantes del tipo PNP, de fórmula general $\text{NH}(\text{P}(\text{X})\text{R})_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), estos quelatos son utilizados como precursores para obtener calcogenuros metálicos¹⁷. Los ligantes PNP son análogos a los ligantes NAAP^{2a}, lo cual lleva a pensar que por la capacidad de los NAAP de formar compuestos de coordinación estables con cationes de metales^{17a}, es posible utilizarlos como precursores unimoleculares para la síntesis de películas delgadas de calcogenuros metálicos.

CAPITULO III

3.1 Metas y objetivos.

3.2 Metas.

- Obtener una nueva serie de ligantes NAAP del tipo ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_4\text{H}_8$ (X, Y= O, S, Se).
- Estudiar la viabilidad de los ligantes para la formación de compuestos de coordinación con metales del grupo 12 (Zn y Cd) que eventualmente puedan funcionar como precursores unimoleculares de películas delgadas de calcogenuros metálicos de Zn(II) y Cd(II).

3.3 Objetivos

- Sintetizar, aislar y caracterizar una nueva serie de ligantes inorgánicos calcogenados, simétricos y asimétricos, del tipo ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{X})\text{NHC}(\text{Y})\text{NC}_4\text{H}_8$ con X, Y = O, S, Se.
- Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de metales del grupo 12 (Zn, Cd) utilizando los ligantes propuestos.
- Iniciar la evaluación térmica de los compuestos de coordinación obtenidos para su posible uso como SSPs, utilizando TGA (Thermogravimetric Analysis) y DSC (Differential Scanning Calorimetry).

CAPITULO IV

4.1 Sección experimental.

4.2 Condiciones experimentales.

La síntesis de los ligantes y compuestos de coordinación metálicos se realizó utilizando técnicas *Schlenk* y caja de guantes para el caso donde se utilizó ZnEt_2 . Todos los reactivos comerciales se usaron como fueron recibidos, sin tratamientos posteriores. Los disolventes utilizados se trataron previamente bajo atmósfera de nitrógeno para eliminar la humedad y oxígeno atmosférico que contenían.

Los espectros de RMN fueron obtenidos utilizando los espectrómetros Jeol Eclipse 300, Bruker Advance III-300 y Varian Unity 400 (CIQ-UAEM, Cuernavaca), la referencia de los desplazamientos químicos fueron el SiMe_4 (^1H , ^{13}C) y el H_3PO_4 85% (^{31}P) y se reportan en ppm.

Los espectros de IR se determinaron en pastillas de KBr utilizando un espectrómetro BRUKER Tensor 27, los resultados reportados están dados en cm^{-1} .

Los espectros de masas se obtuvieron en un equipo JEOL JMS-AX-505-H y un JEOL JMS-700 (CIQ-UAEM, Cuernavaca).

Los análisis TGA (Thermogravimetric Analysis) y DSC (Differential Scanning Calorimetry) se realizaron utilizando flujo de nitrógeno ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) y una relación de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, con un aparato TA INSTRUMENTS SDT Q600 V8.2 BUILD 100 (CIQ-UAEM, Cuernavaca).

Los análisis elementales se determinaron con un aparato Exeter Analytical CE-400 CHN o VARIOEL V2.9 (CIQ-UAEM, Cuernavaca), sin tomar precauciones inherentes a una atmósfera controlada.

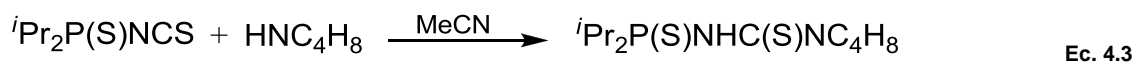
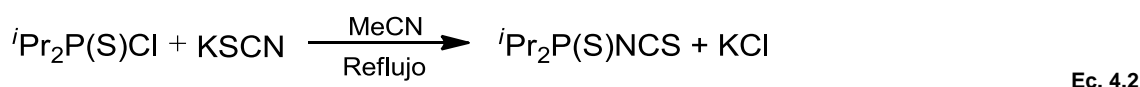
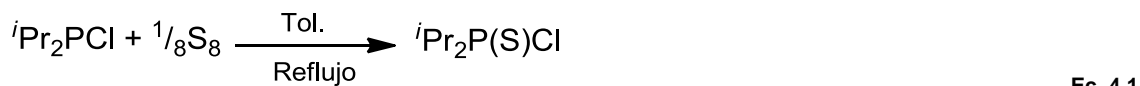
Las estructuras de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Bruker APEX CCD (CIQ-UAEM, Cuernavaca) a 100 K utilizando radiación Mo-K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los datos fueron colectados utilizando el programa SMART¹⁸. El refinamiento de las celdas y la reducción de datos se realizaron con el programa SAINT-Plus v.6.0¹⁹ y se aplicó una corrección por absorción numérica utilizando el programa SADABS. Las estructuras se resolvieron por métodos directos con el programa SHELXS y fueron refinadas por análisis de matrices completas por mínimos cuadrados con el programa SHELXL del paquete SHELXTL²⁰.

4.3 Síntesis de los ligantes.

Se sintetizaron 5 ligantes ($iPr_2P(S)NHC(S)NC_4H_8$ (**SS**), $iPr_2P(S)NHC(O)NC_4H_8$ (**SO**), $iPr_2P(O)NHC(S)NC_4H_8$ (**OS**), $iPr_2P(S)NHC(Se)NC_4H_8$ (**SSe**), $iPr_2P(Se)NHC(S)NC_4H_8$ (**SeS**)), modificando procedimientos antes descritos en la literatura^{4a,4c,4d,5a}.

$iPr_2P(S)NHC(S)NC_4H_8$ (**SS**)

La síntesis se realizó de acuerdo con los siguientes esquemas:



- En un *schlenk* limpio y previamente seco se agregaron 40 mL de tolueno, 6.60 mL (40 mmol) de $iPr_2P(Cl)$ y 1.28 g (40 mmol) de azufre elemental. La mezcla se sometió a reflujo durante 6 horas en atmósfera de argón, tiempo en el cual todo el S se solubilizó y la solución se tornó amarilla clara, el disolvente se removió bajo presión reducida y quedó un líquido amarillo viscoso (Ecuación 4.1).
- El líquido obtenido ($iPr_2P(S)Cl$) es sometido a reflujo durante 6 horas con 60 mL de MeCN y 3.88 g KSCN (40 mmol), todo bajo atmósfera de argón. La mezcla obtenida se tornó de un color rojo-amarillo hasta llegar a temperatura de ebullición, momento en el cual el color se va desapareciendo y se empieza a generar un precipitado blanco, quedando el líquido transparente (Ecuación 4.2).
- Después del tiempo de reacción del inciso anterior, se agregaron 20 mL más de MeCN, así como también, 3.34 mL (40 mmol) de HNC_4H_8 . La reacción de un color amarillo se dejó agitar por 4 horas más (Ecuación 4.3). Al cabo de las 4 horas el disolvente es evaporado a presión reducida y se agregaron 30 mL de CH_2Cl_2 , la reacción es filtrada en atmósfera inerte y el filtrado fue evaporado nuevamente a presión reducida quedando un líquido muy viscoso de color café oscuro al cual se le agregó hexano para inducir la precipitación.

Se obtuvo un sólido blanco con punto de fusión de 91-93 °C, con rendimiento de 90 %. RMN: $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 298 K, 121.65 MHz): δ : 101.7 (s); 1H ($CDCl_3$, 298 K, 300 MHz): δ : 1.00-1.15 (m, 12H, CH_3-iPr), 1.83 (q, 2H, CH_2 -pirrolidina), 1.98 (q, 2H, CH_2 -pirrolidina), 3.33 (t, 2H, NCH_2 -pirrolidina), 3.45 (dsep, 2H, $CH-iPr$), 3.61 (t, 2H, NCH_2 -pirrolidina), 5.28 (s, NH); $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 298 K,

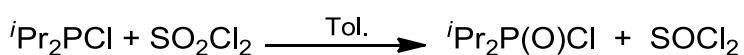
75.56 MHz): δ : 17.6 (CH₃-ⁱPr), 25.0 (CH₂-pirrolidina), 26.5 (CH₂-pirrolidina), 29.3 (CH-ⁱPr), 48.5 (NCH₂-pirrolidina), 52.4 (NCH₂-pirrolidina), 176.2 (C=S); IR: $\tilde{\nu}$: 3364 (NH), 2965, 2925, 2868 (CH), 1501, 1280, 1013 (CN/C=S), 879, 856 (PN), 698, 674 (P=S); IE (m/z): 278; Análisis Elemental (C₁₁H₂₃N₂S₂P): Calculado: N = 10.06, C = 47.45, H = 8.33. Encontrado: N = 9.66, C = 47.19, H = 8.40.

ⁱPr₂P(S)NHC(O)NC₄H₈ (SO)

Siguiendo la metodología anterior, se pusieron a reflujo en atmósfera inerte 4.97 mL (30 mmol) de ⁱPr₂PCl y 0.96 g (30 mmol) de azufre elemental en 25 mL de tolueno, la reacción transcurrió según lo descrito para "SS" hasta el inciso a, en ese momento se agregaron 30 mL de MeCN y 2.43 g (30 mmol) de KO-CN y se dejó en reflujo durante 6 horas como se describe en el inciso b para "SS". Continuando con la metodología para "SS", se extrajo el ligante obteniéndose un sólido de color crema con un rendimiento de 85 % y un punto de fusión de 99-101 °C. RMN: ³¹P{¹H} (CDCl₃, 298 K, 121.65 MHz): δ : 94.3 (s); ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ : 1.10-1.30 (m, 12H, CH₃-ⁱPr), 1.93 (q, 4H, CH₂-pirrolidina), 2.87 (dsep, 2H, CH-ⁱPr), 3.33 (t, 4H, NCH₂-pirrolidina), 4.72 (s, NH); ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 75.56 MHz): δ : 16.8 (CH₃-ⁱPr), 25.7 (CH₂-pirrolidina), 46.2 (NCH₂-pirrolidina), 29.5 (CH-ⁱPr), 153.1 (C=O); IR: $\tilde{\nu}$: 3158 (NH), 2874, 2928, 2963 (CH), 1630 (C=O), 1440 (CN), 910, 901 (PN), 694, 664 (P=S); IE (m/z): 262; Análisis Elemental (C₁₁H₂₃N₂SOP): Calculado: N = 10.68, C = 50.38, H = 8.77. Encontrado: N = 10.57, C = 52.06, H = 9.34.

ⁱPr₂P(O)NHC(S)NC₄H₈ (OS)

En un *schlenk* de dos bocas limpio, seco y previamente purgado con Argón, se agregaron 3.00 mL (19 mmol) de ⁱPr₂PCl a 30 mL de tolueno con agitación constante. Usando un embudo de adición conectado al *schlenk*, se agregaron 2.17 mL (27 mmol) de SO₂Cl₂ en 20 mL de tolueno durante 80 minutos a temperatura ambiente. Después de la adición total del SO₂Cl₂ la reacción se dejó agitar durante una hora más, tiempo después el solvente y los residuos volátiles se eliminaron bajo presión reducida, quedando un líquido de color cereza. La ecuación que describe este proceso es la siguiente:



Ec. 4.4

El líquido anterior se redisolvió en MeCN y se siguió la misma metodología desde el inciso b, utilizada para "SS", obteniéndose como producto final un sólido de color amarillo con un 80 % de rendimiento y un punto de fusión de 105-106 °C. RMN: ³¹P{¹H} (CDCl₃, 298 K, 121.65 MHz): δ : 65.0 (s); ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ : 1.08-1.24 (m, 12H, CH₃-ⁱPr), 1.88 (q, 2H, CH₂-pirrolidina), 2.01 (q, 2H, CH₂-pirrolidina), 3.10 (dsep, 2H, CH-ⁱPr), 3.60 (t, 2H, NCH₂-pirrolidina), 3.70 (t, 2H, NCH₂-pirrolidina), 7.11 (s, NH); ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K,

75.56 MHz): δ : 16.5 (CH₃-ⁱPr), 24.9 (CH₂-pirrolidina), 27.9 (CH₂-pirrolidina), 26.9 (CH-ⁱPr), 49.1 (NCH₂-pirrolidina), 52.5 (NCH₂-pirrolidina), 177.0 (C=S); IR: $\tilde{\nu}$: 3088 (NH), 2869, 2964 (CH), 1503, 1284, 1018 (CN/C=S), 882, 852 (PN), 520, 500 (P=O); IE (m/z): 262; Análisis Elemental (C₁₁H₂₃N₂OSP): Calculado: N = 10.68, C = 50.38, H = 8.77. Encontrado: N = 10.63, C = 50.11, H = 8.21.

ⁱPr₂P(S)NHC(Se)NC₄H₈ (SSe)

A un *schlenk* limpio, seco, acondicionado con un refrigerante y purgado con argón se agregaron 25 mL de tolueno, 1.66 mL (10 mmol) de ⁱPr₂PCI y 0.32 g (10 mmol) de S. La mezcla se sometió a reflujo siguiendo las condiciones indicadas para "SS" hasta la primera evaporación, en ese momento se agregaron 15 mL de MeCN y una solución de KSeCN 1.48 g (10 mmol) (previamente sometido a vacío durante 2 horas) en 20 mL de MeCN, la reacción se dejó agitar durante 12 horas y un precipitado blanco se notó en el fondo del *schlenk*. En ese momento el disolvente se evaporó y 30 mL de CH₂Cl₂ fueron agregados. El precipitado blanco se filtró y al filtrado se le agregaron 0.82 mL (10 mmol) de HNC₄H₈, la reacción se agitó durante 5 horas, el volumen del disolvente se redujo a $\frac{3}{4}$ y el *schlenk* se almacenó en el refrigerador durante 24 horas para inducir la precipitación. El precipitado se filtró en frío y el sólido se lavó con hexano obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento de 75 % y un punto de fusión de 109-110 °C. RMN: ³¹P{¹H} (CDCl₃, 298 K, 121.65 MHz): δ : 104.4 (s); ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ : 1.09-1.25 (m, 12H, CH₃-ⁱPr), 1.93 (q, 2H, CH₂-pirrolidina), 2.11 (q, 2H, CH₂-pirrolidina), 3.36 (t, 2H, NCH₂-pirrolidina), 3.78 (m, 2H, NCH₂-pirrolidina), 3.80 (dsep, 2H, CH-ⁱPr), 5.66 (s, NH); ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 75.56 MHz): δ : 16.4 (CH₃-ⁱPr), 22.0 (CH₂-pirrolidina), 25.4 (CH₂-pirrolidina), 28.4 (CH-ⁱPr), 47.5 (NCH₂-pirrolidina), 54.3 (NCH₂-pirrolidina), 173.3 (s, C=Se); IR: $\tilde{\nu}$: 3342 (NH), 2969, 2928, 2871 (CH), 1504, 673 (CN/C=Se), 879, 851 (PN), 714 (PS); IE (m/z): 326; Análisis Elemental (C₁₁H₂₃N₂SSeP): Calculado: N = 8.61, C = 40.61, H = 7.07 Encontrado: N = 8.90, C = 41.35, H = 7.71.

ⁱPr₂P(Se)NHC(S)NC₄H₈ (SeS)

3.15 g (40 mmol) de selenio elemental y 6.60 mL (41 mmol) de ⁱPr₂PCI en 60 mL de tolueno, se sometieron a reflujo bajo atmósfera de argón durante 6 horas, al cabo de este tiempo se evaporó el disolvente y un líquido lechoso quedó en el *schlenk*, se agregaron 60 mL de MeCN, 3.88 g (40 mmol) de KSCN y siguiendo las condiciones descritas para "SS", se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento de 90 % y un punto de fusión de 86-88 °C. RMN: ³¹P{¹H} (CDCl₃, 298 K, 121.65 MHz): δ : 102.4 (s); ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ : 0.99-1.20 (m, 12H, CH₃-ⁱPr), 1.89 (q, 2H, CH₂-pirrolidina), 2.02 (q, 2H, CH₂-pirrolidina), 3.33 (t, 2H, NCH₂-pirrolidina), 3.50 (t, 2H, NCH₂-pirrolidina), 3.60 (dsep, 2H, CH-ⁱPr), 5.50 (s, NH); ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 75.56 MHz): δ : 18.4 (CH₃-ⁱPr), 24.4 (CH₂-pirrolidina), 26.4 (CH₂-pirrolidina), 29.0

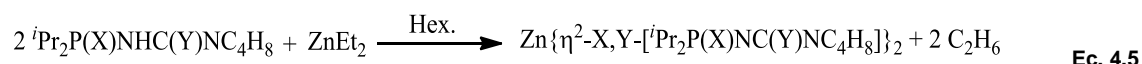
(CH-ⁱPr), 48.5 (NCH₂-pirrolidina), 52.4 (NCH₂-pirrolidina), 176.3 (C=S); IR: $\tilde{\nu}$: 3351 (NH), 2966, 2929, 2870 (CH), 1497, 1276, 1016 (CN/C=S), 880, 858 (PN), 671 (P=Se); IE (m/z): 326; Análisis Elemental (C₁₁H₂₃N₂SeSP): Calculado: N = 8.61, C = 40.61, H = 7.07 Encontrado: N = 8.66, C = 41.83, H = 6.89.

4.4 Síntesis de los compuestos de coordinación.

Se sintetizaron 4 compuestos de coordinación con Zn (Zn{ η^2 -S,S-[ⁱPr₂P(S)NC(S)NC₄H₈]}₂ (**ZnSS**), Zn{ η^2 -S,O-[ⁱPr₂P(S)NC(O)NC₄H₈]}₂ (**ZnSO**), Zn{ η^2 -O,S-[ⁱPr₂P(O)NC(S)NC₄H₈]}₂ (**ZnOS**), Zn{ η^2 -Se,S-[ⁱPr₂P(Se)NC(S)NC₄H₈]}₂ (**ZnSeS**)) y 5 con Cd (Cd{ η^2 -S,S-[ⁱPr₂P(S)NC(S)NC₄H₈]}₂ (**CdSS**), Cd{ η^2 -S,O-[ⁱPr₂P(S)NC(O)NC₄H₈]}₂ (**CdSO**), Cd{ η^2 -O,S-[ⁱPr₂P(O)NC(S)NC₄H₈]}₂ (**CdOS**), Cd{ η^2 -S,Se-[ⁱPr₂P(S)NC(Se)NC₄H₈]}₂ (**CdSSe**), Cd{ η^2 -Se,S-[ⁱPr₂P(Se)NC(S)NC₄H₈]}₂ (**CdSeS**)).

Compuestos de coordinación de Zn.

En general los compuestos de coordinación de Zn se obtuvieron al hacer reaccionar 300 mg de cada uno de los ligantes en hexano como disolvente, con cantidades estequiométricas de ZnEt₂ utilizando una caja de guantes o ZnCl₂ utilizando técnicas *Schlenk*. En el presente trabajo se ilustran los resultados obtenidos a partir de ZnEt₂. La síntesis general de los compuestos de Zn a partir del ZnEt₂ se muestra en el esquema siguiente y los datos de las cantidades utilizadas para cada compuesto aparecen en la tabla 4.1.



X, Y = O, S, Se

Tabla 4.1: Cantidades estequiométricas de los compuestos de coordinación de Zn. ^{*}PM ZnEt₂ = 123.49 g/mol.

Compuesto	PM ligante (g/mol)	Moles de ligante (x10 ⁻³)	Moles de ZnEt ₂ (x10 ⁻⁴)	mg de ZnEt ₂ [*]	% de rendimiento
ZnSS	278.000	1.079	5.395	66.620	78
ZnSO	262.000	1.145	5.725	70.690	65
ZnOS	262.000	1.145	5.725	70.690	75
ZnSeS	324.900	0.923	4.616	57.000	89

Zn{ η^2 -S,S-[ⁱPr₂P(S)NC(S)NC₄H₈]}₂ (ZnSS)

Sólido blanco con rendimiento de 78 % y punto de fusión 138-140 °C. RMN: ³¹P{¹H} (CDCl₃, 298 K, 121.65 MHz): δ : 63.3 (s); ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ : 1.09-1.25 (m, 24H, CH₃-ⁱPr), 1.81 (m, 8H, CH₂-pirrolidina), 2.15-2.30 (m, 4H, CH-ⁱPr), 3.40 (t, 4H, NCH₂-pirrolidina), 3.65 (t, 4H, NCH₂-pirrolidina); ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 50.37 MHz): δ : 17.1 (CH₃-ⁱPr), 25.9 (CH-ⁱPr), 32.1 (CH₂-pirrolidina), 32.2 (CH₂-pirrolidina), 49.2 (NCH₂-pirrolidina), 49.9 (NCH₂-pirrolidina), 171.5 (CS); IR: $\tilde{\nu}$: 2964, 2923, 2869 (CH), 1498, 1472, 1451 (CN), 949, 917 (PN), 579 (PS); IE (m/z): 618; Análisis Elemental (C₂₂H₄₄N₄S₄P₂Zn): Calculado: N = 9.04, C = 42.62, H = 7.10. Encontrado: N = 7.50, C = 39.42, H = 6.67.

Zn{ η^2 -S,O-[ⁱPr₂P(S)NC(O)NC₄H₈]}₂ (ZnSO)

Sólido de color crema con un rendimiento de 65 % y punto de fusión 91-92 °C. RMN: ³¹P{¹H} (CDCl₃, 298 K, 121.65 MHz): δ : 59.7 (s); ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ : 1.09-1.25 (m, 24H, CH₃-ⁱPr), 1.73 (m, 8H, CH₂-pirrolidina), 1.96-2.07 (m, 4H, CH-ⁱPr), 3.27 (m, 8H, NCH₂-pirrolidina); ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 50.37 MHz): δ : 16.3 (CH₃-ⁱPr), 25.8 (CH₂-pirrolidina), 29.8 (CH-ⁱPr), 45.8 (NCH₂-pirrolidina), 162.0 (CO); IR: $\tilde{\nu}$: 2960, 2870 (CH), 1470 (CN), 930, 913 (PN), 681, 662 (PS); IE (m/z): 587; Análisis Elemental (C₂₂H₄₄N₄S₂O₂P₂Zn): Calculado: N = 9.53, C = 44.94, H = 7.4. Encontrado: N = 7,86 C = 39.03, H = 6.46.

Zn{ η^2 -O,S-[ⁱPr₂P(O)NC(S)NC₄H₈]}₂ (ZnOS)

Sólido de color Amarillo con rendimiento de 75 % y punto de fusión 198-199 °C. RMN: ³¹P{¹H} (CDCl₃, 298 K, 121.65 MHz): δ : 49.8 (s); ¹H (CDCl₃, 298 K, 400 MHz): δ : 1.05-1.01 (m, 12H, CH₃-ⁱPr), 1.79 (m, 8H, CH₂-pirrolidina), 1.90 (m, 4H, CH-ⁱPr), 3.35 (t, 4H, NCH₂-pirrolidina), 3.62 (t, 4H, NCH₂-pirrolidina); ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 100.74 MHz): δ : 15.9 (CH₃-ⁱPr), 25.4 (CH₂-pirrolidina), 27.2 (CH₂-pirrolidina), 26.3 (CH-ⁱPr), 49.0 (NCH₂-pirrolidina), 49.5 (NCH₂-pirrolidina), 169.6 (CS); IR: $\tilde{\nu}$: 2967, 2869 (CH), 1505, 1475, 1455 (CN), 948, 917 (PN), 481 (PO); IE (m/z): 587; Análisis Elemental (C₂₂H₄₄N₄O₂S₂P₂Zn): Calculado: N = 9.53, C = 44.94, H = 7.40. Encontrado: N = 8.71, C = 41.44, H = 6.29.

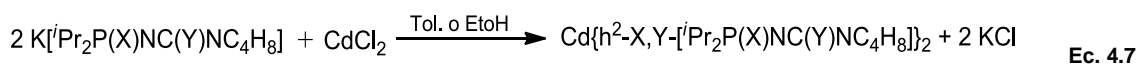
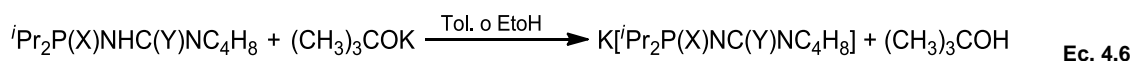
Zn{ η^2 -Se,S-[ⁱPr₂P(Se)NC(S)NC₄H₈]}₂ (ZnSeS)

Sólido de color blanco con rendimiento de 89 % y punto de fusión 109-110 °C. RMN: ³¹P{¹H} (CDCl₃, 298 K, 121.65 MHz): δ : 58.7 (s); ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ : 1.04-1.25 (m, 24H, CH₃-ⁱPr), 1.81 (m, 8H, CH₂-pirrolidina), 2.22-2.34 (m, 4H, CH-ⁱPr), 3.41 (t, 4H, NCH₂-pirrolidina), 3.66 (t, 4H, NCH₂-pirrolidina); ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 75.56 MHz): δ : 16.1 (CH₃-ⁱPr), 24.1 (CH-ⁱPr), 30.0 (CH₂-pirrolidina), 30.8 (CH₂-pirrolidina), 47.9 (NCH₂-pirrolidina), 48.7 (NCH₂-pirrolidina), 171.2 (CS); IR: $\tilde{\nu}$: 2964, 2931, 2869 (CH), 1496, 1472, 1451 (CN),

948, 915 (PN), 643, 606 (PSe); IE (m/z): 714; Análisis Elemental (C₂₂H₄₄N₄Se₂S₂P₂Zn): Calculado: N = 7.85, C = 37.03, H = 6.17. Encontrado: N = 6.72, C = 35.90, H = 5.89.

Compuestos de coordinación de Cd.

Los compuestos de Cd fueron obtenidos utilizando técnicas *Schlenk*, usando la sal de potasio de los ligantes respectivos, las cuales fueron logradas a partir de 400 mg de los ligantes y la cantidad estequiométrica necesaria de terbutóxido de potasio en etanol y si el ligante contiene Se dentro de su estructura se usó tolueno. Acto seguido cantidades estequiométricas de CdCl₂ se agregaron para obtener los correspondientes compuestos de coordinación. La síntesis general de estos compuestos se ilustra a continuación y los datos de las cantidades utilizadas para cada compuesto aparecen en la tabla 4.2.



X, Y = O, S, Se

Tabla 4.2: Cantidades estequiométricas de los compuestos de coordinación de Cd. ^{*}PM (CH₃)₃COK = 112.22 g/mol ^{**}PM CdCl₂ = 183.4 g/mol.

Compuesto	PM ligante (g/mol)	Moles de ligante (x10 ⁻³)	mg de (CH ₃) ₃ COK [*]	Moles de CdCl ₂ (x10 ⁻⁴)	mg de CdCl ₂ ^{**}	% de rendimiento
CdSS	278.000	1.438	161.370	7.150	131.130	60.000
CdSO	262.000	1.526	171.240	7.630	139.930	55.000
CdOS	262.000	1.526	171.240	7.630	139.930	70.000
CdSSe	324.900	1.231	138.140	6.150	112.790	66.000
CdSeS	324.900	1.231	138.140	6.150	112.790	80.000

Cd{η²-S,S-[*i*Pr₂P(S)NC(S)NC₄H₈]}₂ (CdSS)

Sólido blanco con rendimiento de 60 % y punto de fusión 128-129 °C. RMN: ³¹P{¹H} (CDCl₃, 298 K, 121.65 MHz): δ: 62.9 (s); ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): δ: 1.12-1.22 (m, 24H, CH₃-*i*Pr), 1.82 (m, 8H, CH₂-pirrolidina), 2.22-2.33 (m, 4H, CH-*i*Pr), 3.40 (t, 4H, NCH₂-pirrolidina), 3.66 (t, 4H, NCH₂-pirrolidina); ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 75.56 MHz): δ: 16.0 (CH₃-*i*Pr), 25.0 (CH-*i*Pr), 29.3 (CH₂-pirrolidina), 31.0 (CH₂-pirrolidina), 48.2 (NCH₂-pirrolidina), 49.1 (NCH₂-

pirrolidina) 170.1 (CS); IR: $\tilde{\nu}$: 2964, 2932, 2869 (CH), 1495, 1472, 1451 (CN), 948, 915 (PN), 681, 656 (PS); IE (m/z): 667; Análisis Elemental ($C_{22}H_{44}N_4S_4P_2Cd$): Calculado: N = 8.40, C = 39.61, H = 6.60. Encontrado: N = 8.29, C = 40.59, H = 6.47.

$Cd\{\eta^2-S,O-[{}^iPr_2P(S)NC(O)NC_4H_8]\}_2$ (CdSO)

Sólido blanco con un rendimiento de 55 % y punto de fusión 142-144 °C. RMN: ${}^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 298 K, 81.1 MHz): δ : 60.9 (s); 1H ($CDCl_3$, 298 K, 400 MHz): δ : 1.12-1.19 (m, 24H, $CH_3-{}^iPr$), 1.73 (m, 8H, CH_2 -pirrolidina), 2.06-2.11 (m, 4H, $CH-{}^iPr$), 3.61 (m, 8H, NCH_2 -pirrolidina); ${}^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 298 K, 50.37 MHz): δ : 16.7 ($CH_3-{}^iPr$), 25.8 (CH_2 -pirrolidina), 31.0 ($CH-{}^iPr$), 45.6 (NCH_2 -pirrolidina), 163.7 (CO); IR: $\tilde{\nu}$: 2959, 2932, 2868 (CH), 1450 (CN), 930, 904 (PN), 681, 648 (PS); IE (m/z): 634; Análisis Elemental ($C_{22}H_{44}N_4S_2O_2P_2Cd$): Calculado: N = 8.82, C = 41.61, H = 6.93. Encontrado: N = 7.73 C = 41.00, H = 6.83.

$Cd\{\eta^2-O,S-[{}^iPr_2P(O)NC(S)NC_4H_8]\}_2$ (CdOS)

Sólido de color amarillo con rendimiento de 70 % y punto de fusión 178-179 °C. RMN: ${}^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 298 K, 81.1 MHz): δ : 47.9 (s); 1H ($CDCl_3$, 298 K, 400 MHz): δ : 1.04-1.11 (m, 12H, $CH_3-{}^iPr$), 1.77-1.85 (m, 8H, CH_2 -pirrolidina), 1.87-1.95 (m, 4H, $CH-{}^iPr$), 3.35 (t, 4H, NCH_2 -pirrolidina), 3.65 (t, 4H, NCH_2 -pirrolidina); ${}^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 298 K, 100.74 MHz): δ : 16.3 ($CH_3-{}^iPr$), 25.4 ($CH-{}^iPr$), 26.7 (CH_2 -pirrolidina), 27.7 (CH_2 -pirrolidina), 49.4 (NCH_2 -pirrolidina), 49.9 (NCH_2 -pirrolidina), 168.4 (CS); IR: $\tilde{\nu}$: 2966, 2930, 2870 (CH), 1511, 1475, 1456 (CN), 945, 915 (PN), 476, 423 (PO); IE (m/z): 634; Análisis Elemental ($C_{22}H_{44}N_4O_2S_2P_2Cd$): Calculado: N = 8.82, C = 41.61, H = 6.93. Encontrado: N = 8.30 C = 41.58, H = 6.64.

$Cd\{\eta^2-S,Se-[{}^iPr_2P(S)NC(Se)NC_4H_8]\}_2$ (CdSSe)

Sólido de color blanco con rendimiento de 66 % y punto de fusión 150-151 °C. RMN: ${}^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 298 K, 81.1 MHz): δ : 66.6 (s); 1H ($CDCl_3$, 298 K, 400 MHz): δ : 1.13-1.22 (m, 24H, $CH_3-{}^iPr$), 1.81-1.86 (m, 8H, CH_2 -pirrolidina), 2.32-2.42 (m, 4H, $CH-{}^iPr$), 3.41 (m, 4H, NCH_2 -pirrolidina) 3.70 (t, 4H, NCH_2 -pirrolidina); ${}^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 298 K, 100.74 MHz): δ : 17.2 ($CH_3-{}^iPr$), 25.4 (CH_2 -pirrolidina), 31.9 ($CH-{}^iPr$), 49.5 (NCH_2 -pirrolidina), 51.9 (NCH_2 -pirrolidina), 163.1 (CSe); IR: $\tilde{\nu}$: 2963, 2932, 2868 (CH), 1531, 1501 (CN), 938, 907, 869 (PN), 690, 652 (PS); IE (m/z): 762; Análisis Elemental ($C_{22}H_{44}N_4S_2Se_2P_2Cd$): Calculado: N = 7.34, C = 34.63, H = 5.77 Encontrado: N = 7.01, C = 33.96, H = 5.78.

$Cd\{\eta^2-Se,S-[{}^iPr_2P(Se)NC(S)NC_4H_8]\}_2$ (CdSeS)

Sólido de color blanco con rendimiento del 80 % y punto de fusión de 94-95 °C. RMN: ${}^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 298 K, 81.1 MHz): δ : 61.3 (s); 1H ($CDCl_3$, 298 K, 400 MHz): δ : 1.09-1.18 (m, 24H, $CH_3-{}^iPr$), 1.80 (m, 8H, CH_2 -pirrolidina), 2.32-2.42

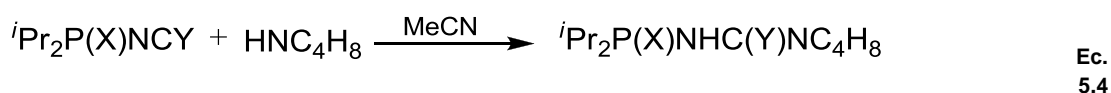
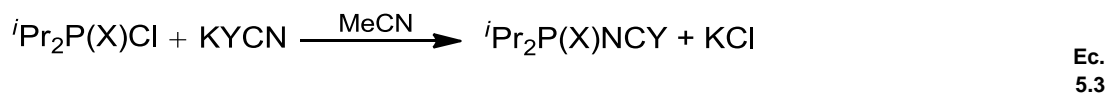
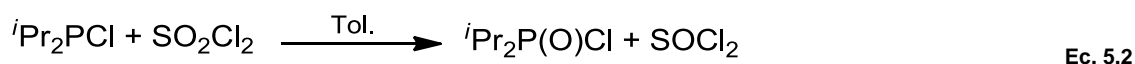
(m, 4H, CH-ⁱPr), 3.43 (m, 4H, NCH₂-pirrolidina), 3.65 (m, 4H, NCH₂-pirrolidina); ¹³C{¹H} (CDCl₃, 298 K, 100.74 MHz): δ: 17.9 (CH₃-ⁱPr), 25.8 (CH₂-pirrolidina), 32.1 (CH-ⁱPr), 49.3 (NCH₂-pirrolidina), 51.2 (NCH₂-pirrolidina), 177.7 (CS); IR: ν̃: 2961, 2931, 2867 (CH), 1436, (CN), 950, 916 (PN), 576, 528 (PSe); IE (m/z): 762; Análisis Elemental (C₂₂H₄₄N₄Se₂S₂P₂Cd): Calculado: N = 7.34, C = 34.63, H = 5.77 Encontrado: N = 7.09, C = 35.59, H = 6.17.

CAPITULO V

5.1 Resultados y discusión.

5.2 Síntesis y caracterización de ligantes tipo NAAP con fórmula general: $iPr_2P(X)NHC(Y)NC_4H_8$ (X, Y = O, S, Se).

Los ligantes fueron sintetizados en un primer paso por la oxidación directa de iPr_2P Cl (utilizando S y Se (Ecuación 5.1), o utilizando SO_2Cl_2 (Ecuación 5.2) cuando el propósito era obtener oxígeno enlazado al fósforo) con tolueno como disolvente, seguida de la reacción con KYCN (Y = O, S, Se) con MeCN como disolvente, obteniéndose en todos los casos KCl como subproducto (Ecuación 5.3). Los ligantes se obtuvieron finalmente al agregar HNC_4H_8 al seno de la reacción (Ecuación 5.4) y se extrajeron utilizando CH_2Cl_2 y C_6H_{14} (ver parte experimental). Los ligantes fueron caracterizados utilizando RMN de $^{31}P\{^1H\}$, 1H y de $^{13}C\{^1H\}$, espectroscopía IR, espectrometría de masas (Impacto Electrónico) y análisis elemental.



X = S, Se; Y = O, S, Se.

5.3 Caracterización de los ligantes por espectroscopía de RMN.

En los espectros de RMN de 1H , se aprecian las señales que se pueden relacionar con cada una de las partes de las moléculas (en la Figura 5.1 se ilustra la caracterización por RMN de protón del ligante SS) encontrándose en todos los casos dos dobles de dobles atribuibles a los CH_3 de los isopropilos entre 0.99-1.30 ppm (Tabla 5.1). Estas señales se obtienen debido al efecto diasterotópico de éstos, ya que existe un acoplamiento H–H a tres enlaces por parte de cada metilo con el protón del CH y otro acoplamiento mayor también a tres enlaces con el fósforo (Tabla 5.2). Al observar las señales correspondientes al CH del isopropilo, se obtiene en casi todos los casos un doble de septupletes entre 3.40 y 3.60 ppm, excepto en el ligante “SSe” donde esta señal sale traslapada con una de la pirrolidina (ver Capítulo VII, Anexo 7.2). Los septupletes se observan como resultado del acoplamiento a tres

enlaces con los metilos y el acoplamiento a dos enlaces con el fósforo (Tabla 5.2).

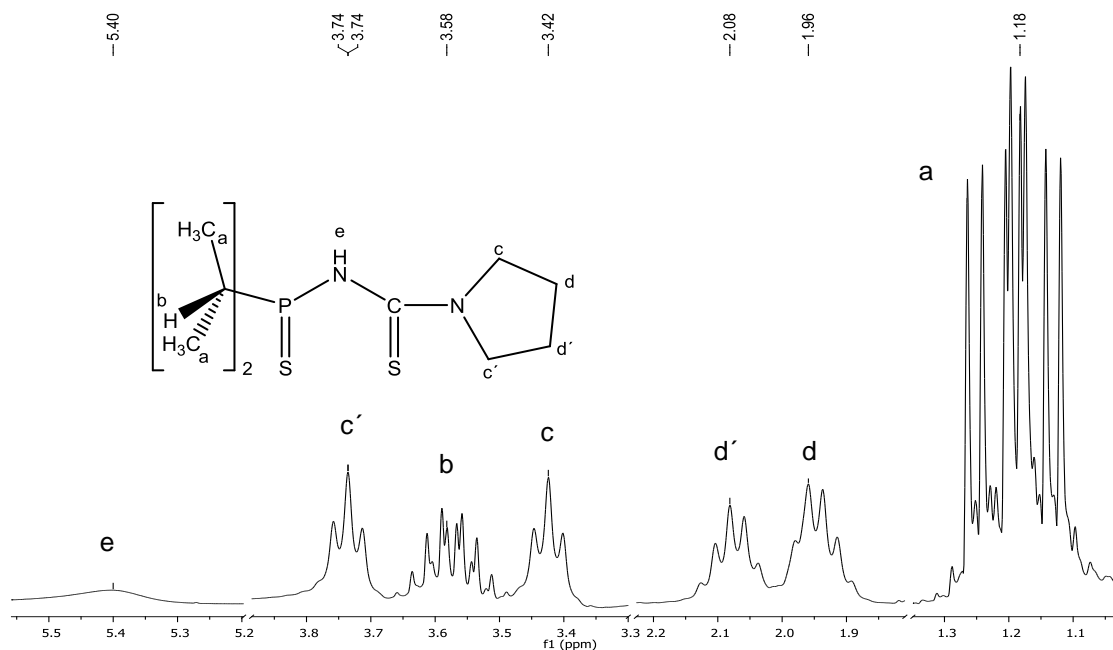


Fig. 5.1: Caracterización por espectroscopía de RMN de ^1H del ligante SS.

Tabla 5.1: Caracterización de los ligantes por espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H .

Ligante	Clave	$\delta: ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta: ^1\text{H}$				
			^iPr		Pirrolidina		NH
			CH ₃ (12H)	CH (2H)	CH ₂	NCH ₂	
$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8$	SS	101.7	1.00-1.15(m)	3.45 (d. sep)	1.83 (q, 2H), 1.98 (q, 2H)	3.33 (t, 2H), 3.61 (t, 2H)	5.28
$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8$	SO	94.3	1.10-1.30(m)	2.87 (d. sep)	1.93 (q, 4H)	3.33 (q, 4H)	4.72
$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8$	OS	65.0	1.08-1.24(m)	3.10 (d. sep)	1.88 (q, 2H), 2.01 (q, 2H)	3.60 (t, 2H), 3.70 (t, 2H)	7.11
$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{Se})\text{NC}_4\text{H}_8$	SSe	104.4	1.09-1.25(m)	3.80 (m)	1.93 (q, 2H), 2.11 (q, 2H)	3.36 (t, 2H), 3.78 (m, 2H)	5.66
$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8$	SeS	102.4	0.99-1.20(m)	3.60 (d. sep)	1.89 (q, 2H), 2.02 (q, 2H)	3.33 (t, 2H), 3.50 (t, 2H)	5.50

Tabla 5.2: Constantes de acoplamiento de los ligantes.

Clave ligante	CH ₃ ⁱ Pr				CH ⁱ Pr		CH ₂ Pirrolidina		NCH ₂ Pirrolidina	
	³ J _{H-H} (Hz)		³ J _{H-P} (Hz)		³ J _{H-H} (Hz)	² J _{H-P} (Hz)	³ J _{H-H} (Hz)		³ J _{H-H} (Hz)	
	CH ₃ ^a	CH ₃ ^b	CH ₃ ^a	CH ₃ ^b			CH ₂ ^b	CH ₂ ^{b'}	NCH ₂ ^a	NCH ₂ ^{a'}
SS	6.85	6.85	18.13	18.67	6.85	9.33	6.60	6.72	6.60	6.72
SO	7.00	7.00	18.42	9.44	7.00	8.49	6.46		6.46	
OS	7.4	7.4	16.60	17.00	7.4	8.8	6.80	6.80	6.80	6.80
SSe	6.90	6.90	22.35	23.55	6.90	-	6.60	6.90	6.60	6.90
SeS	7.00	7.00	19.20	20.80	7.00	10.00	6.8	7.2	6.8	7.2

Las señales de la pirrolidina mantienen un comportamiento constante, a excepción de lo ocurrido con el ligante “SO” (ver Capítulo VII, Anexo 7.2), en el cual se observa una señal amplia (presumiblemente un quintuplete) a frecuencias bajas con un desplazamiento de 1.92 ppm que integra para 4 protones y se atribuye a los protones terminales del anillo y una señal amplia (presumiblemente un quintuplete) a una frecuencia más alta con un desplazamiento de 3.33 ppm que integra para 4 protones y se asigna a los protones del carbono adyacente al nitrógeno, las constantes de acoplamiento corroboran lo dicho y se muestran en la tabla 5.2. En los demás casos se observan dos tripletes a campo bajo correspondiente a los metilenos unidos al nitrógeno entre 3.33 y 3.69 ppm y dos quintupletes a campo más alto, entre 1.83 y 2.10 ppm, propios de los metilenos que no están unidos al N del anillo (Tabla 5.1). La diferencia con el ligante “SO” puede estar sucediendo por el hecho de modificar el O por S o Se en el carbono vecino a la pirrolidina, los cuales son átomos más grandes que el oxígeno. Este O provoca que el anillo de pirrolidina probablemente gire con mayor libertad, permitiendo que los metilenos unidos al nitrógeno y los restantes produzcan una sola señal en el espectro de RMN de ¹H respectivamente; mientras, que sí el carbono tiene un átomo de mayor tamaño como S o Se, se produce quizá, un efecto de anclaje sobre el anillo de pirrolidina, provocando así, que cada uno de los metilenos en el anillo de pirrolidina produzcan una señal en el espectro de RMN de ¹H, obteniéndose los dos tripletes y los dos quintupletes observados. Esto también se comprueba al observar las constantes de acoplamiento H–H a tres enlaces en la tabla 5.2. La señal del protón unido al nitrógeno también se observa como un singulete ancho y varía entre 4.72 y 7.11.

Los ligantes en general mostraron en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ una señal, como indicativo del único fósforo que se encuentra en la estructura de los ligantes. Estas señales tienen un intervalo de aparición de 65.0 hasta 104.4 ppm (Tabla 5.1).

Se pueden observar tendencias con respecto al desplazamiento de las señales en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Si observamos la familia de ligantes, empezando por el que tiene el grupo PS (SS), nos damos cuenta que la señal en el RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece a 101.7 ppm y si evaluamos al ligante análogo que contiene el fragmento PO (OS), la señal se encuentra a 65.0 ppm, lo cual iría en contra de lo esperado, si pensamos en que el oxígeno es más electronegativo que el azufre y por tanto que la señal de RMN de ^{31}P para el fragmento PO debería estar a campo más bajo en comparación con el fragmento PS. Pero si evaluamos lo encontrado desde el punto de vista del concepto de la hiperconjugación negativa²¹ vemos que lo ocurrido sería lo esperado para esta clase de sistemas, ya que hay una interacción electrónica desde un orbital $-p$ lleno del oxígeno al orbital de antienlace σ^* del fósforo adyacente, produciendo un aumento en la densidad electrónica del fósforo y por ende, un desplazamiento a campo más alto con respecto al ligante que tiene un azufre unido al fósforo. La misma tendencia se observa al comparar los ligantes que tienen unido al fósforo S y Se, pues se obtiene un ligero desplazamiento a campo bajo de 102.4 ppm en la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el ligante que contiene el enlace $\text{P}=\text{Se}$, lo cual indica una disminución en la fuerza de enlace al bajar en el grupo de calcogenuros unidos al fósforo y por ende una disminución en la densidad electrónica del mismo.

Al analizar los ligantes manteniendo constante el fragmento PS y variando el calcogenuro sobre el carbono (ligantes: SS, SO y SSe) desde el punto de vista de sus desplazamientos en la RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se presenta una tendencia descendente en la protección del fósforo cuando se cambia el fragmento, $\text{CO} > \text{CS} > \text{CSe}$ (Tabla 5.1). Ésto indica que la deslocalización electrónica sobre el fósforo disminuye y por ende la fuerza de enlace.

En la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 5.3) podemos observar tendencias similares a las encontradas para fósforo al analizar los desplazamientos para los fragmentos $\text{C}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). El orden del desplazamiento es $\text{C}=\text{O} < \text{C}=\text{Se} > \text{C}=\text{S}$. Al comparar el ligante con el grupo $\text{C}=\text{S}$ (176.2 ppm) con el que contiene el grupo selenocarbonilo ($\text{C}=\text{Se}$; 173.3 ppm), encontramos que el $\text{C}=\text{Se}$ aparece a frecuencias más bajas, debido probablemente al efecto del átomo pesado que promueve un desplazamiento de la señal del $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a campo alto cuando éste está enlazado a un átomo pesado²², este efecto se da probablemente debido a la anisotropía del átomo pesado, a la dispersión intramolecular en el átomo, a interacciones estéricas causadas por la geometría molecular entre otras. El desplazamiento $\text{C}=\text{O}$ aparece a campo más alto con respecto a los grupos $\text{C}=\text{S}$ y $\text{C}=\text{Se}$, sugiriendo probablemente la existencia de un equilibrio ceto-enol en

disolución para este ligante. Al comparar los ligantes que contienen el fragmento tiocarbonilo constante y se varía el fragmento P=X (X= O, S, Se), encontramos que no hay una diferencia significativa en los desplazamientos del tiocarbonilo en la RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Tabla 5.3: Desplazamiento de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes.

Ligante	Clave	$\delta: ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
		^iPr		Pirrolidina		C = Y (Y = O, S, Se)
		CH ₃	CH	CH ₂	NCH ₂	
$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8$	SS	17.6	29.3	25.0, 26.5	48.5, 52.4	176.2
$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8$	SO	16.8	29.5	25.7	46.2	153.1
$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8$	OS	16.5	26.9	24.9, 27.9	49.1, 52.5	177.0
$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{Se})\text{NC}_4\text{H}_8$	SSe	16.4	28.4	22.0, 25.4	47.5, 54.3	173.3
$^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8$	SeS	18.4	29.0	24.4, 26.4	48.5, 52.4	176.3

5.4 Caracterización de los ligantes por Espectroscopía de Infrarrojo.

De acuerdo a Woollins y colaboradores^{2b} estos ligantes pueden existir en tres formas tautoméricas (Figura 2.2). Sus espectros de infrarrojo (Tabla 5.4) sugieren, que en estado sólido la estructura que prevalece es la forma *ceto* o *imino*, ilustrada en la parte b de la figura 2.2, debido a que presentan primero que todo, bandas atribuibles a las vibraciones de $\nu(\text{NH})$, que para nuestros ligantes en particular aparecen desde los $\tilde{\nu}$ 3088 a 3364 cm^{-1} . En el infrarrojo, las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{S})$ o $\nu(\text{C}=\text{Se})$, han sido asignadas en un intervalo amplio como $\tilde{\nu}$ 510-1550 cm^{-1} ²³. Se ha observado que cuando los grupos tio- y selenocarbonilo están directamente unidos a un átomo de nitrógeno, N-C=S/Se, las vibraciones de elongación $\nu(\text{C}=\text{S}/\text{Se})$ están acopladas con la de $\nu(\text{C}-\text{N})$ y como resultado varias señales, al menos parcialmente, pueden asociarse a la vibración $\nu(\text{C}=\text{S}/\text{Se})$. Por lo tanto, tioamidas, tioureas, tiosemicarbazonas y tiazoles presentan tres bandas de absorción en la región $\tilde{\nu}$ 1570-1395, 1420-1260, 1140-940 cm^{-1} , que en parte se deben a la vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$. Para el grupo N-C=Se se observan dos bandas entre $\tilde{\nu}$ 1500-1400 y entre 700-600 cm^{-1} , ambas con contribuciones de la vibración $\nu(\text{C}=\text{Se})$ ³. El fragmento HN-C=O si presenta una banda propia de elongación C=O y en

nuestro ligante se puede localizar a 1630 cm^{-1} . Las vibraciones $\nu(\text{C-N})$ también pueden tener contribuciones $\delta(\text{N-H})$, en nuestros ligantes se encuentran entre un intervalo de $\tilde{\nu}$ 1440 a 1503 cm^{-1} , siendo de frecuencias menores que las correspondientes a $\nu(\text{C=N})$ (alrededor de $\tilde{\nu}$ 1650 cm^{-1}). Todos estos compuestos producen igualmente señales alrededor de los $\tilde{\nu}$ 870 cm^{-1} atribuibles a la vibración $\nu(\text{P-N})$, que se encuentran a menor frecuencia que las señales para $\nu(\text{P=N})$ que aparecen alrededor de los $\tilde{\nu}$ 1300 cm^{-1} . Además, se encuentra las vibraciones de elongación propias para P=X ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) con un intervalo de aparición entre $\tilde{\nu}$ 664 y 1182 cm^{-1} . Lo anterior es consistente con la existencia en estado sólido de la estructura tautomérica “b” de la figura 2.2.

Tabla 5.4: Señales importantes en los espectros de IR de los ligantes.

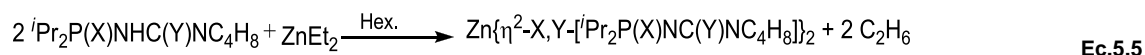
Ligante	Clave	$\tilde{\nu}$: NH (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$: CH (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$: (C-N/C=S) (Y = O, S, Se) (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$: P-N (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$: P=X (X = O, S, Se) (cm^{-1})
${}^i\text{Pr}_2\text{P(S)NHC(S)NC}_4\text{H}_8$	SS	3364	2965, 2925, 2868	1501, 1280, 1013	879, 856	698, 674
${}^i\text{Pr}_2\text{P(S)NHC(O)NC}_4\text{H}_8$	SO	3158	2874, 2928, 2963	1630 CO, 1440 CN	910, 901	694, 664
${}^i\text{Pr}_2\text{P(O)NHC(S)NC}_4\text{H}_8$	OS	3088	2869, 2964	1503, 1284, 1018	882, 852	520, 500
${}^i\text{Pr}_2\text{P(S)NHC(Se)NC}_4\text{H}_8$	SSe	3342	2969, 2928, 2871	1504, 673	879, 851	714
${}^i\text{Pr}_2\text{P(Se)NHC(S)NC}_4\text{H}_8$	SeS	3351	2966, 2929, 2870	1497, 1276, 1016	880, 858	671

5.5 Síntesis y caracterización de bisquelatos de Zn y Cd, con fórmula general $\text{M}\{\eta^2\text{-X,Y-}[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P(X)NC(Y)NC}_4\text{H}_8]\}_2$ ($\text{M} = \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$; $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$).

Compuestos de coordinación de Zn.

En general, los compuestos de Zn se obtuvieron al hacer reaccionar el respectivo ligante con ZnEt_2 , en hexano, con una estequiometría de 2 a 1 respectivamente, para así obtener el correspondiente bisquelato y etano como

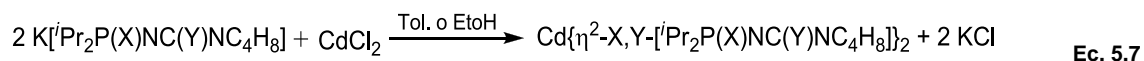
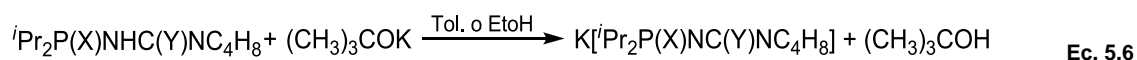
subproducto, como se ilustra en la ecuación 5.5. Para los compuestos “ZnSS” y “ZnSO” se pudieron aislar de las soluciones en hexano cristales con calidad suficiente para el análisis de difracción de rayos X, para así determinar las correspondientes estructuras cristalinas (Figuras 5.2 y 5.3)



X, Y = O, S, Se

Compuestos de coordinación de Cd.

Los compuestos bisquelato de Cd fueron obtenidos produciendo *in situ* la sal de potasio de los ligantes respectivos (Ecuación 5.6). Se usó CdCl₂ como fuente del metal para sintetizar los correspondientes compuestos de coordinación, en una estequiometría de 2 a 1 respectivamente (Ecuación 5.7), produciendo de esa manera el bisquelato respectivo y KCl como subproducto. Del complejo “CdSSe” (Figura 5.4) fue posible aislar cristales de una solución de diclorometano/hexano los cuales permitieron obtener la respectiva estructura cristalina mediante difracción de rayos X.



Los compuestos de Zn y Cd, fueron caracterizados por RMN de ³¹P{¹H}, ¹H y de ¹³C{¹H}, espectroscopía de IR, espectrometría de masas (Impacto Electrónico) y análisis elemental. Además, la estabilidad térmica fue medida, para evaluar la viabilidad de usar este tipo de compuestos como SSPs en la síntesis de películas delgadas de calcogenuros metálicos.

5.6 Caracterización de los compuestos de coordinación de Zn y Cd por espectroscopía de RMN.

Los compuestos de Zn y Cd, generaron espectros de RMN de ¹H con características similares a las encontradas en los ligantes libres, diferenciándose en que, en ninguno de los espectros, ni para los compuestos de Zn ni para los de Cd, se observó la señal de la amina NH, señal que es claramente distinguible en los ligantes libres.

En las tablas 5.5 y 5.6 se muestran enlistados los resultados obtenidos en los espectros de RMN de ³¹P{¹H} y ¹H para los compuestos de coordinación de Zn y Cd, respectivamente. Al observar los desplazamientos en las señales asignadas para los CH₃ de los isopropilos, encontramos que no hay una diferencia significativa con respecto a lo encontrado en los ligantes libres, sin embargo al evaluar los desplazamientos de los CH de los isopropilos,

observamos que en todos los casos se van a frecuencias más bajas con respecto a los ligantes libres, lo que se puede atribuir a una acción protectora producida por la redistribución de densidad electrónica en el anillo XPNCY debida al incremento en el orden de enlace en el esqueleto de los ligantes quelatados. Ahora, al evaluar las señales que se pueden atribuir a los metilenos de la pirrolidina posicionada sobre el carbono de cada ligante, observamos que los CH₂ vecinos al nitrógeno, no sufren un cambio aparente en su desplazamiento, sin embargo para los dos metilenos restantes, las dos señales que se encontraron en la mayoría de los ligantes libres, se convierten en una señal amplia que integra para 8 protones, mientras que las señales de los metilenos unidos al nitrógeno siguen siendo dos señales excepto, para los compuestos “ZnSO” y “CdSO”, en donde hay solo una señal para los dos tipos de metilenos que integra para 8 protones.

En los espectros de RMN ³¹P{¹H} de los compuestos de coordinación tanto de Zn (Tabla 5.5) como de Cd (Tabla 5.6), se pueden observar en general desplazamientos a frecuencias más bajas con respecto a los ligantes libres, debido a la protección producida por la redistribución electrónica dentro del esqueleto XPNCY al coordinarse al centro metálico. No obstante, en ambas familias de compuestos de coordinación se siguen observando las mismas tendencias de aparición de las señales para ³¹P{¹H}, encontradas en los ligantes libres, PO < PS < PSe.

Tabla 5.5: Caracterización de los compuestos de coordinación de Zn por RMN de ³¹P{¹H} y ¹H.

Complejo	Clave	δ: ³¹ P{ ¹ H}	δ: ¹ H			
			¹ Pr		Pirrolidina	
			CH ₃ (24H)	CH (4H)	CH ₂	NCH ₂
Zn{η ² -S,S-[ⁱ Pr ₂ P(S)NC(S)NC ₄ H ₈]} ₂	ZnSS	63.3	1.09- 1.25(m)	2.15- 2.30(m)	1.81 (m, 8H)	3.40 (t, 4H), 3.65 (t, 4H)
Zn{η ² -S,O-[ⁱ Pr ₂ P(S)NC(O)NC ₄ H ₈]} ₂	ZnSO	59.7	1.09- 1.25(m)	1.96- 2.07(m)	1.73 (m, 8H)	3.27 (m, 8H)
Zn{η ² -O,S-[ⁱ Pr ₂ P(O)NC(S)NC ₄ H ₈]} ₂	ZnOS	49.8	1.05- 1.01(m)	1.90 (m)	1.79 (m, 8H)	3.35 (t, 4H), 3.62 (t, 4H)
Zn{η ² -Se,S-[ⁱ Pr ₂ P(Se)NC(S)NC ₄ H ₈]} ₂	ZnSeS	58.7	1.04- 1.25(m)	2.22- 2.34(m)	1.81 (m, 8H)	3.41 (t, 4H), 3.66 (t, 4H)

Tabla 5.6: Caracterización de los compuestos de coordinación de Cd por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H .

Complejo	Clave	$\delta: ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta: ^1\text{H}$			
			Pr		Pirrolidina	
			CH ₃ (24H)	CH (4H)	CH ₂	NCH ₂
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,S-}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$	CdSS	62.9	1.12- 1.22(m)	2.22- 2.33(m)	1.82 (m, 8H)	3.40 (t, 4H), 3.66 (t, 4H)
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,O-}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$	CdSO	60.9	1.12- 1.19(m)	2.06- 2.11(m)	1.73 (m, 8H)	3.61 (m, 8H)
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-O,S-}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$	CdOS	47.9	1.04- 1.11(m)	1.87, 1.95 (m)	1.77- 1.85 (m, 8H)	3.35 (t, 4H), 3.65 (t, 4H)
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,Se-}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{Se})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$	CdSSe	66.6	1.13- 1.22(m)	2.32- 2.42(m)	1.81- 1.86 (m, 8H)	3.41 (t, 4H), 3.70 (t, 4 H)
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-Se,S-}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$	CdSeS	61.3	1.09- 1.18(m)	2.32- 2.42(m)	1.80 (m, 8H)	3.43 (t, 4H), 3.65 (t, 4H)

Tabla 5.7: Caracterización de los compuestos de coordinación de Zn por RMN de ^{13}C .

Complejo	Clave	$\delta: ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
		Pr		Pirrolidina		C = Y (Y = O, S, Se)
		CH ₃	CH	CH ₂	NCH ₂	
$\text{Zn}\{\eta^2\text{-S,S-}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$	ZnSS	17.1	25.9	32.1, 32.2	49.2, 49.9	171.5
$\text{Zn}\{\eta^2\text{-S,O-}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$	ZnSO	16.3	29.8	25.8	45.8	162.0
$\text{Zn}\{\eta^2\text{-O,S-}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$	ZnOS	15.9	26.3	25.4, 27.2	49.0, 49.5	169.6
$\text{Zn}\{\eta^2\text{-Se,S-}[^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8]\}_2$	ZnSeS	16.1	24.1	30.0, 30.8	47.9, 48.7	171.2

En las tablas 5.7 y 5.8 se pueden observar enlistados los resultados obtenidos en la RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos de coordinación de Zn y Cd, en ellas se puede observar que en general para ambos tipos de compuestos de coordinación, las señales correspondientes a C=Y (Y = O, S, Se) aparecen a menores frecuencias, debido a la protección recibida por el carbono al disminuir

el orden de enlace carbono-calcógeno, producto de la quelatación. En las demás señales se observan las mismas tendencias de protección y desprotección encontrada en los ligantes libres.

Tabla 5.8: Caracterización de los compuestos de coordinación de Cd por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Complejo	Clave	$\delta: ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
		'Pr		Pirrolidina		C = Y (Y = O, S, Se)
		CH ₃	CH	CH ₂	NCH ₂	
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,S-}[Pr_2P(S)NC(S)NC_4H_8]\}_2$	CdSS	16.0	25.0	29.3, 31.0	48.2, 49.1	170.1
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,O-}[Pr_2P(S)NC(O)NC_4H_8]\}_2$	CdSO	16.7	31.0	25.8	45.6	163.7
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-O,S-}[Pr_2P(O)NC(S)NC_4H_8]\}_2$	CdOS	16.3	25.4	26.7, 27.7	49.4, 49.9	168.4
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,Se-}[Pr_2P(S)NC(Se)NC_4H_8]\}_2$	CdSSe	17.2	31.9	25.4	49.5, 51.9	163.1
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-Se,S-}[Pr_2P(Se)NC(S)NC_4H_8]\}_2$	CdSeS	17.9	32.1	25.8	49.3, 51.2	177.7

5.7 Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo de los compuestos de coordinación de Zn y Cd.

Al llevarse a cabo la formación de los compuestos de coordinación se observan cambios en las bandas de los espectros de infrarrojo con respecto a los espectros de los ligantes libres, lo que da muestra de la estructura del anillo formado. En primer lugar se encuentra la ausencia de la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{NH})$, lo cual es consistente con la forma aniónica de los ligantes al estar quelados a los respectivos metales. Al comparar las bandas asignadas para las vibraciones $\nu(\text{P-N})$ en los ligantes y en los compuestos de coordinación, observamos que en los compuestos de coordinación en general se desplazan estas bandas hacia mayores números de onda, encontrando un intervalo de aparición para los compuestos de Zn (Tabla 5.9) desde $\tilde{\nu}$ 948 a 913 cm^{-1} y para los compuestos de Cd (Tabla 5.10) de $\tilde{\nu}$ 950 a 869 cm^{-1} , mientras que para los ligantes (Tabla 5.4) se encuentra un intervalo de aparición de $\tilde{\nu}$ 910 a 851 cm^{-1} . Ésto indica que al momento de la quelatación se da un incremento en el orden de enlace PN, en comparación con el ligante libre. Las señales encontradas entre $\tilde{\nu}$ 714-500 cm^{-1} para $\nu(\text{P=S})$ en los ligantes (Tabla 5.4), tienden a encontrarse a menores valores en los compuestos de coordinación, encontrándose de ésta manera valores entre $\tilde{\nu}$ 681 y 481 cm^{-1} para los compuestos de coordinación de Zn (Tabla 5.9) y $\tilde{\nu}$ 681 a 423 cm^{-1} para los compuestos de coordinación de Cd (Tabla 5.10), lo que se debe a la formación del enlace MS, que debilita al enlace PS y provoca una reducción en su orden de enlace, resultando en frecuencias más bajas.

Tabla 5.9: Señales importantes en los espectros de IR de los compuestos de coordinación de Zn.

Complejo	Clave	$\tilde{\nu}$: CH (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$: CN (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$: PN (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$: PX (X = O, S, Se) (cm^{-1})
$\text{Zn}\{\eta^2\text{-S,S-}[Pr_2P(S)NC(S)NC_4H_8]\}_2$	ZnSS	2964, 2923, 2869	1498, 1472, 1451	949, 917	579
$\text{Zn}\{\eta^2\text{-S,O-}[Pr_2P(S)NC(O)NC_4H_8]\}_2$	ZnSO	2960, 2870	1470	930, 913	681, 662
$\text{Zn}\{\eta^2\text{-O,S-}[Pr_2P(O)NC(S)NC_4H_8]\}_2$	ZnOS	2967, 2869	1505, 1475, 1455	948, 917	481
$\text{Zn}\{\eta^2\text{-Se,S-}[Pr_2P(Se)NC(S)NC_4H_8]\}_2$	ZnSeS	2964, 2931, 2869	1496, 1472, 1451	948, 915	643, 606

Tabla 5.10: Señales importantes en los espectros de IR de los compuestos de coordinación de Cd.

Complejo	Clave	$\tilde{\nu}$: CH (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$: CN (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$: PN (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$: PX (X = O, S, Se) (cm^{-1})
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,S-}[Pr_2P(S)NC(S)NC_4H_8]\}_2$	CdSS	2964, 2932, 2869	1495, 1472, 1451	948, 915	681, 656
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,O-}[Pr_2P(S)NC(O)NC_4H_8]\}_2$	CdSO	2959, 2932, 2868	1450	930, 904	681, 648
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-O,S-}[Pr_2P(O)NC(S)NC_4H_8]\}_2$	CdOS	2966, 2930, 2870	1511, 1475, 1456	945, 915	476, 423
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-S,Se-}[Pr_2P(S)NC(Se)NC_4H_8]\}_2$	CdSSe	2963, 2932, 2868	1531, 1501	938, 907, 869	690, 652
$\text{Cd}\{\eta^2\text{-Se,S-}[Pr_2P(Se)NC(S)NC_4H_8]\}_2$	CdSeS	2961, 2931, 2867	1489, 1467, 1436	950, 916	576, 528

También al observar las bandas $\nu(\text{C-N})$, las cuales tienen un intervalo de aparición de $\tilde{\nu}$ 1504 a 1440 cm^{-1} en los ligantes (Tabla 5.4), se desplazan hacia frecuencias más altas en los compuestos de coordinación de Zn (Tabla 5.9) y Cd (Tabla 5.10) lo que demuestra el aumento del orden de enlace C-N. En general este cambio en las frecuencias de vibración de los compuestos de

coordinación, se da debido a que al realizarse la coordinación, la densidad electrónica puede ser distribuida dentro del anillo y se genera una resonancia que aumenta el orden de enlace en el esqueleto XPNCY.

5.8 Estructuras cristalinas de los compuestos ZnSS, ZnSO y CdSSe.

De los Compuestos “ZnSS” (Figura 5.2), “ZnSO” (Figura 5.3) y “CdSSe” (Figura 5.4) se obtuvo cristales adecuados para difracción de rayos X. Los compuestos de Zn cristalizaron de soluciones de hexano a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el compuesto de Cd, cristalizó de una solución de diclorometano/hexano en una proporción de 1 a 3, a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos de las colecciones se pueden encontrar en el anexo 7.4

Las estructuras moleculares de los compuestos, tanto de Zn como de Cd revelan una geometría tetraédrica, con promedios de ángulos de enlace en el centro de coordinación, para “ZnSS” 109.7° , para “ZnSO” 109.4° y para “CdSSe” 109.5° . El promedio de ángulos de mordida para los tres compuestos es, “ZnSS” 102.4° , “ZnSO” 105.8° y “CdSSe” 104.1° .

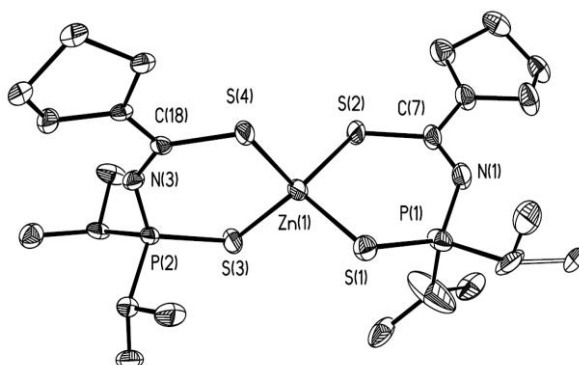


Fig. 5.2: Estructura molecular del compuesto de coordinación $\text{Zn}\{\eta^2\text{-S,S-}[P(1)P(2)(S)NC(S)NC_4H_8]\}_2$ (ZnSS).

En la estructura molecular del complejo “ZnSS” (Figura 5.2) se encuentra el Zn unido directamente a los 4 átomos de azufre de los dos ligantes “SS” y tiene un promedio en las distancias de enlace entre el cinc y los azufres de 2.36 \AA , esta distancia promedio está ligeramente por encima, de la reportada por Woollins y colaboradores^{2b} para el complejo $\text{Zn}[\eta^2\text{-S,S-}\{\text{H}_2\text{NC(S)NP(S)Ph}_2\}]_2$ la cual tiene un valor de 2.34 \AA .

En la estructura molecular del complejo “ZnSO” (Figura 5.3), el Zn, está unido a dos átomos de S y a dos átomos de oxígeno de los dos ligantes “SO” presentes en la molécula, el promedio de las distancias de enlace Zn–O es 2.00 \AA ,

mientras que el promedio de las distancias Zn–S es 2.30 Å, valor que es igual al encontrado por Safin y colaboradores¹⁰ en el complejo $Zn[\eta^2\text{-S,O-}\{C_6H_5C(S)NP(O)O^iPr\}]_2$.

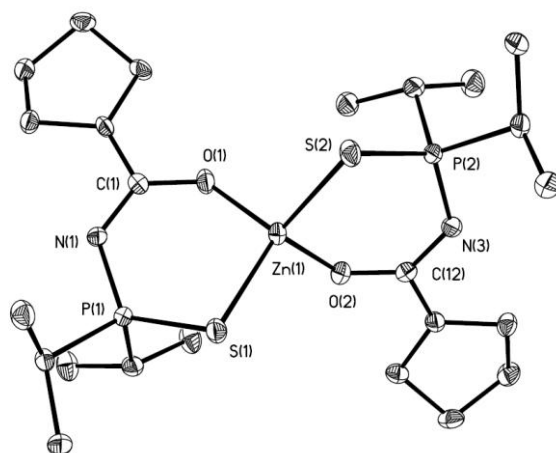


Fig. 5.3: Estructura molecular del compuesto de coordinación $Zn\{\eta^2\text{-S,O-}[^iPr_2P(S)NC(O)NC_4H_8]\}_2$ (ZnSO).

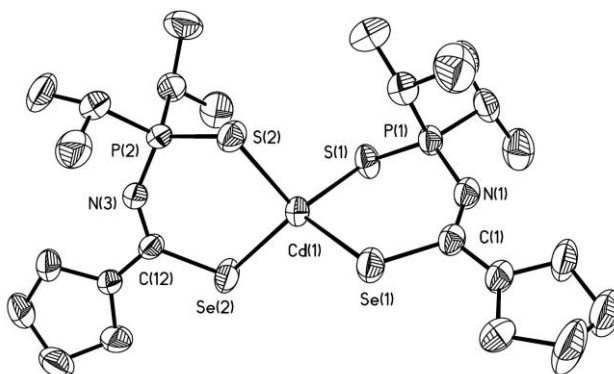


Fig. 5.4: Estructura molecular del compuesto de coordinación $Cd\{\eta^2\text{-S,Se-}[^iPr_2P(S)NC(Se)NC_4H_8]\}_2$ (CdSSe).

En la estructura molecular del complejo “CdSSe”, encontramos al cadmio unido a dos átomos de azufre y a dos átomos de selenio de los dos ligantes “SSe” quelatados al Cd. El promedio de las distancias de enlace encontradas para los átomos de azufre a cadmio es 2.55 Å y para selenio a cadmio es de 2.61 Å. De acuerdo a la búsqueda realizada no ha sido posible encontrar un análogo con éste mismo tipo de ligantes, ya que los compuestos reportados exhiben otro tipo de geometrías y números de coordinación¹⁰, así el compuesto más parecido que hemos encontrado y con el cual podemos hacer una comparación es $Cd[N(^iPr_2PSe)_2]_2$ ²⁴, éste contiene dos ligantes PNP enlazados al átomo de cadmio, por medio de 4 átomos de Se, en este compuesto las distancias de enlace Cd–Se están un poco por encima de las encontradas por nosotros y equivalen a 2.63 Å.

Las sumatorias de los radios covalentes Zn–S (2.30 Å), Zn–O (1.91 Å), Cd–S (2.49 Å) y Cd–Se (2.64 Å)^{25,10}, son muy cercanas a los promedios de distancias de enlace encontrados en los compuestos de coordinación (Zn–S (2.36 Å) en “ZnSS”, Zn–S (2.30 Å) y Zn–O (2.00 Å) en “ZnSO”, Cd–S (2.55 Å) y Cd–Se (2.61 Å) en “CdSSe”), evidenciando la presencia de un enlace sencillo metal–calcógeno en todos los casos.

Las tres estructuras moleculares obtenidas describen anillos de 6 miembros con una conformación de sobre, entre el metal (Zn, Cd) y los ligantes. En las figuras 5.5 y 5.6, se ilustran estas conformaciones para los compuestos de coordinación “ZnSO” y “CdSSe” respectivamente. Al analizar el anillo ilustrado en la figura 5.5, se puede trazar un plano entre S(2)–Zn(1)–O(2)–C(12)–N(3), para observar que el P(2) está desviado 0.63 Å por encima de ese plano, además se encuentra que el plano tiene una desviación de 0.05 Å con respecto a sí mismo, también hay un ángulo de torsión entre O(2)–Zn(1)–S(2)–P(2) de 14.5°. Al evaluar el anillo de la figura 5.6 y trazar el plano en N(1)–C(1)–Cd(1)–Se(1)–S(1), se obtiene que el P(1) está desviado 0.84 Å por debajo de ese plano, así también el propio plano está desviado de sí mismo 0.11 Å, en este caso encontramos que el N(1) tiene una desviación significativa de 0.19 Å por debajo del plano, además existe un ángulo de torsión entre Se(1)–Cd(1)–S(1)–P(1) de -33.44°. Las desviaciones encontradas para los átomos de fósforo en ambas estructuras, dan lugar a las conformaciones de sobre antes mencionadas.

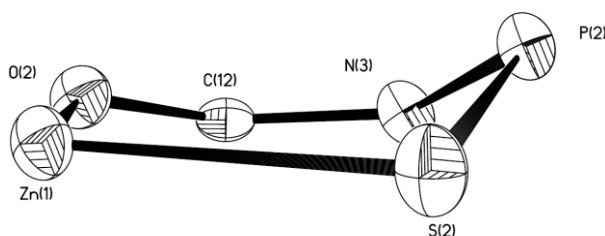


Fig. 5.5: Conformación de sobre del bisquelato (ZnSO), se expone sólo un anillo del bisquelato, sin sustituyentes para mayor claridad.

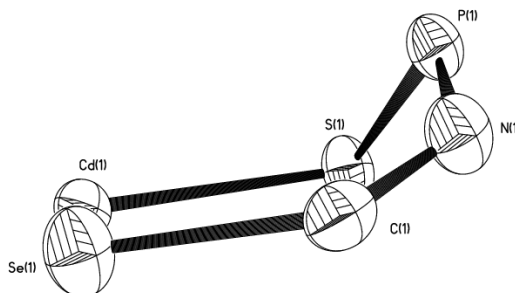


Fig. 5.6: Conformación de sobre del bisquelato (CdSSe), se expone sólo un anillo del bisquelato, sin sustituyentes para mayor claridad.

5.9 TGA y DSC de los compuestos de coordinación de Zn y Cd.

Los análisis termogravimétricos y de calorimetría de barrido diferencial se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno en todos los casos y se evaluaron los compuestos desde temperatura ambiente hasta 600°C. Los TGA y DSC de todos los compuestos se pueden encontrar en el anexo 7.5.

En las figuras 5.7 y 5.8 se pueden apreciar los TGA y DSC de los compuestos “ZnSS” y “CdSSe” respectivamente. En la figura 5.7, encontramos que en el TGA para “ZnSS” la temperatura de descomposición del compuesto empieza alrededor de los 300 °C y termina a los 450 °C, obteniendo un residuo de 24.60 % del total de la muestra, debiendo obtenerse teóricamente 15.71 % del total si el residuo correspondiese a ZnS. En el DSC se pueden observar dos cambios de estado endotérmicos a los 151.03 °C que consume 37.22 J/g y otro a 300.16 °C que consume 116.90 J/g, el primer cambio de estado concuerda con la temperatura de fusión del complejo, el segundo debe corresponder a algún cambio de estado líquido a gaseoso de los residuos que van quedando a medida que aumenta la temperatura.

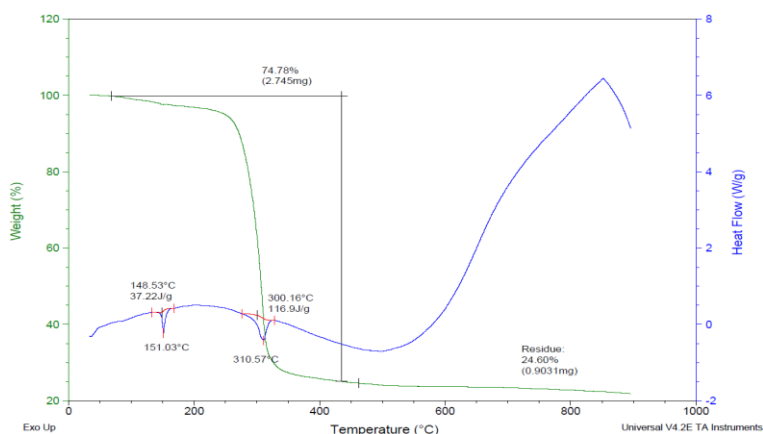


Fig. 5.7: TGA y DSC del compuesto ZnSS.

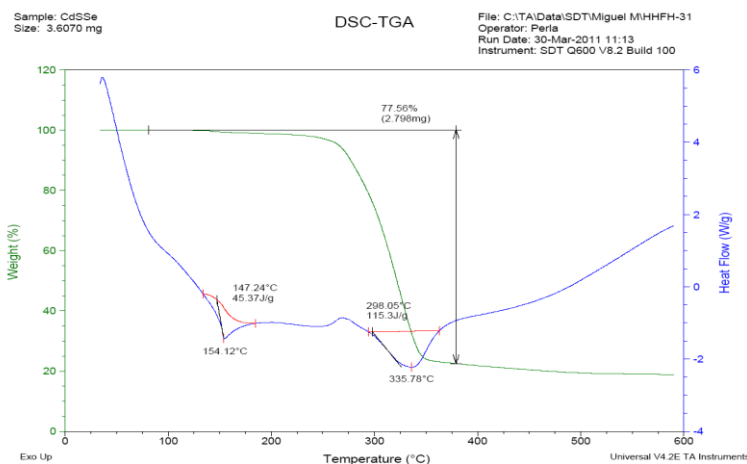


Fig. 5.8: TGA y DSC del compuesto CdSSe.

En la figura 5.8 se puede observar el TGA y DSC del complejo “CdSSe”. En el TGA se puede apreciar que la temperatura de descomposición inicia cerca de 275 °C y termina en 350 °C, quedando un residuo de 22.44 % del peso total de la muestra, debiéndose obtener 18.98 % si el residuo correspondiese a CdS, 28.14 % si el residuo fuese CdSe o 29.31% si el residuo ésta compuesto por CdSSe. En el DSC podemos observar dos cambios de estado, el primero que coincide con el punto de fusión del compuesto a 154.12 °C y que consume 45.9 J/g, el segundo a 335.78 °C que consume alrededor de 115.3 J/g y que presumiblemente se puede asociar a algún cambio físico de los residuos del compuesto.

Tabla 5.11: Porcentajes de los residuos experimentales y teóricos de los compuestos de Zn en el TGA.

Clave	Residuo experimental (%)	Residuo teórico (%)
ZnSS	24.60	15.71 (ZnS)
ZnSO	16.77	13.84 (ZnO), 16.57 (ZnS), 19.31 (ZnOS)
ZnOS	20.68	13.84 (ZnO), 16.57 (ZnS), 19.31 (ZnOS)
ZnSeS	30.88	13.65 (ZnS), 20.22 (ZnSe), 24.69 (ZnSSe)

Tabla 5.12: Porcentajes de los residuos experimentales y teóricos de los compuestos de Cd en el TGA.

Clave	Residuo experimental (%)	Residuo teórico (%)
CdSS	6.42	21.65 (CdS)
CdSO	11.49	20.22 (CdO), 22.75 (CdS), 25.30 (CdOS)
CdOS	20.66	20.22 (CdO), 22.75 (CdS), 25.30 (CdOS)
CdSSe	22.88	18.98 (CdS), 25.14 (CdSe), 29.31 (CdSSe)
CdSeS	20.82	¹ 8.98 (CdS), 25.14 (CdSe), 29.31 (CdSSe)

En general los demás compuestos de Zn tienen una temperatura de descomposición alrededor de los 275 °C y se observa un descenso constante en peso hasta llegar a una temperatura de 350 a 475 °C. Para los demás compuestos de Cd se encuentra que alrededor de 200 °C los compuestos tienen su temperatura de descomposición y se observa una estabilidad térmica alrededor de 375 °C. En las tablas 5.11 y 5.12 se enlistan los porcentajes de los residuos experimentales y teóricos de los compuestos de Zn y Cd. Sin embargo debe tomarse en cuenta que a pesar de que los residuos obtenidos, muestran en la mayoría de los casos porcentajes cercanos a los esperados para el correspondiente calcogenuro metálico, en la cámara de pirólisis no se pueden aislar eficientemente todos los residuos obtenidos. La información útil obtenida a partir de estas técnicas, está en relación a la estabilidad térmica de los compuestos y el posible intervalo de trabajo para el depósito de las películas delgadas. En resumen puede pensarse que estos compuestos, pueden llegar a utilizarse como SSPs para que por medio de la técnica MOCVD, puedan sintetizarse películas delgadas de calcogenuros metálicos.

CAPITULO VI

6.1 Conclusiones.

1. De acuerdo con las metas y objetivos trazados, los ligantes sintetizados funcionaron como agentes quelatantes, para formar compuestos de coordinación del grupo 12 (Zn y Cd).
2. De acuerdo a la evidencia obtenida de los espectros de IR de los ligantes, se puede sugerir que la forma que prevalece en el estado sólido para éstos, es principalmente la *ceto*. Las vibraciones observadas en los ligantes difieren, como es de esperarse, de las obtenidas para los complejos, pues al suceder la quelatación por medio de los calcogenuros, las señales PX y CY se desplazan en general a menores longitudes de onda, como resultado de la disminución en los órdenes de enlace. Las vibraciones correspondientes al resto del esqueleto PNC, en general se desplazan a mayores longitudes de onda, demostrándose así el aumento en el orden de enlace del anillo formado, debido a la resonancia existente después de la quelatación.
3. Como resultado de las evidencias obtenidas de la caracterización por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de ligantes y compuestos de coordinación, se puede afirmar que se obtuvieron los compuestos requeridos.
4. Las estructuras cristalinas obtenidas muestran en los tres casos bisquelatos con geometrías tetraédricas en el centro de coordinación y se puede observar una conformación de sobre en el anillo formado entre los ligantes y el centro de coordinación.
5. De los análisis de TGA y DSC, se puede establecer un intervalo de trabajo apropiado para el depósito de películas delgadas de calcogenuros metálicos. Además la estabilidad térmica de los compuestos reveló que éstos descomponen súbitamente a una temperatura adecuada para ser utilizados como SSPs, con la técnica MOCVD. Los residuos obtenidos después de la pirólisis podrían ser relacionados en la mayoría de los casos con los correspondientes calcogenuros de Zn y Cd.

CAPITULO VII

7.1 Anexos

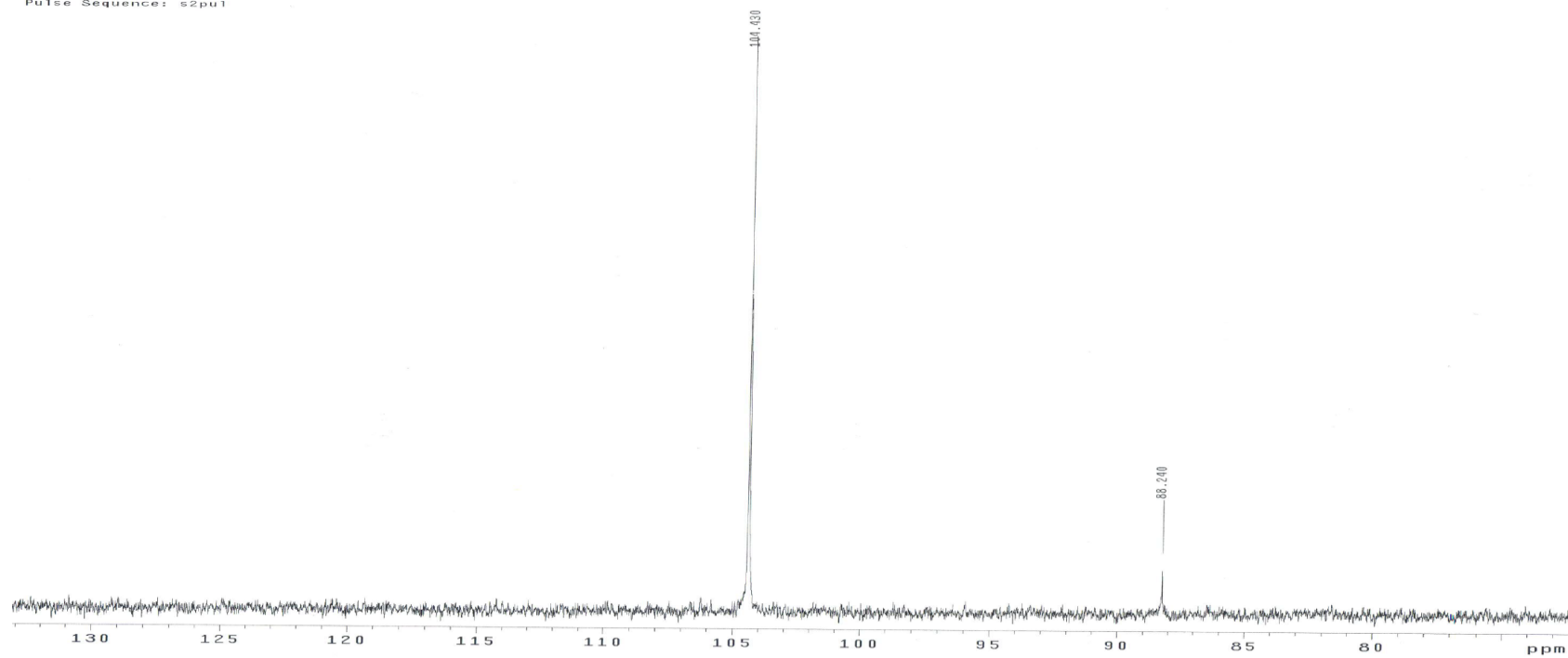
7.2 Caracterización de los ligantes más representativos

CARACTERIZACIÓN LIGANTE SSe

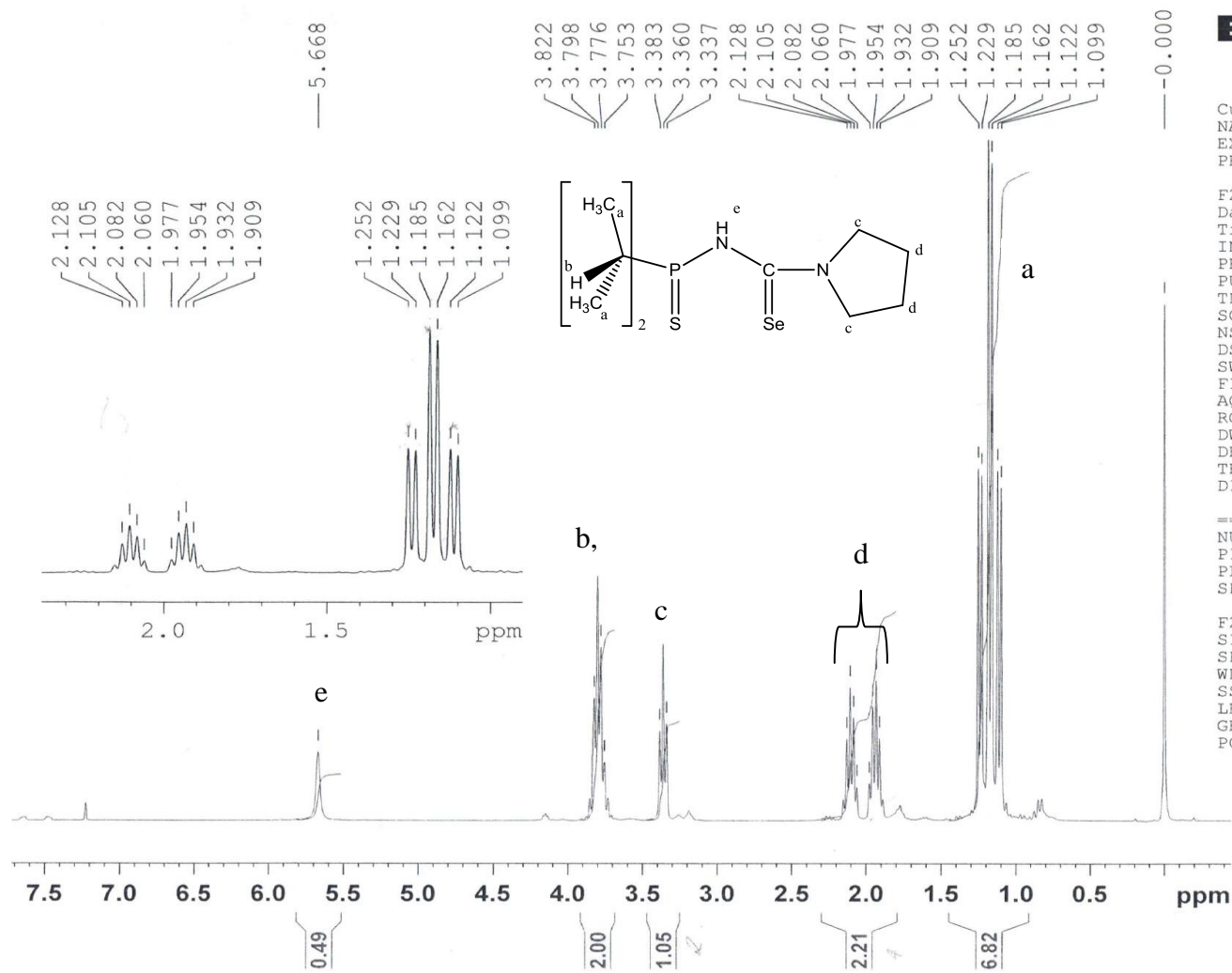
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de SSe

SSe-051210-CDC13-1van-31P

Pulse Sequence: s2pu1



RMN de ¹H de SSe



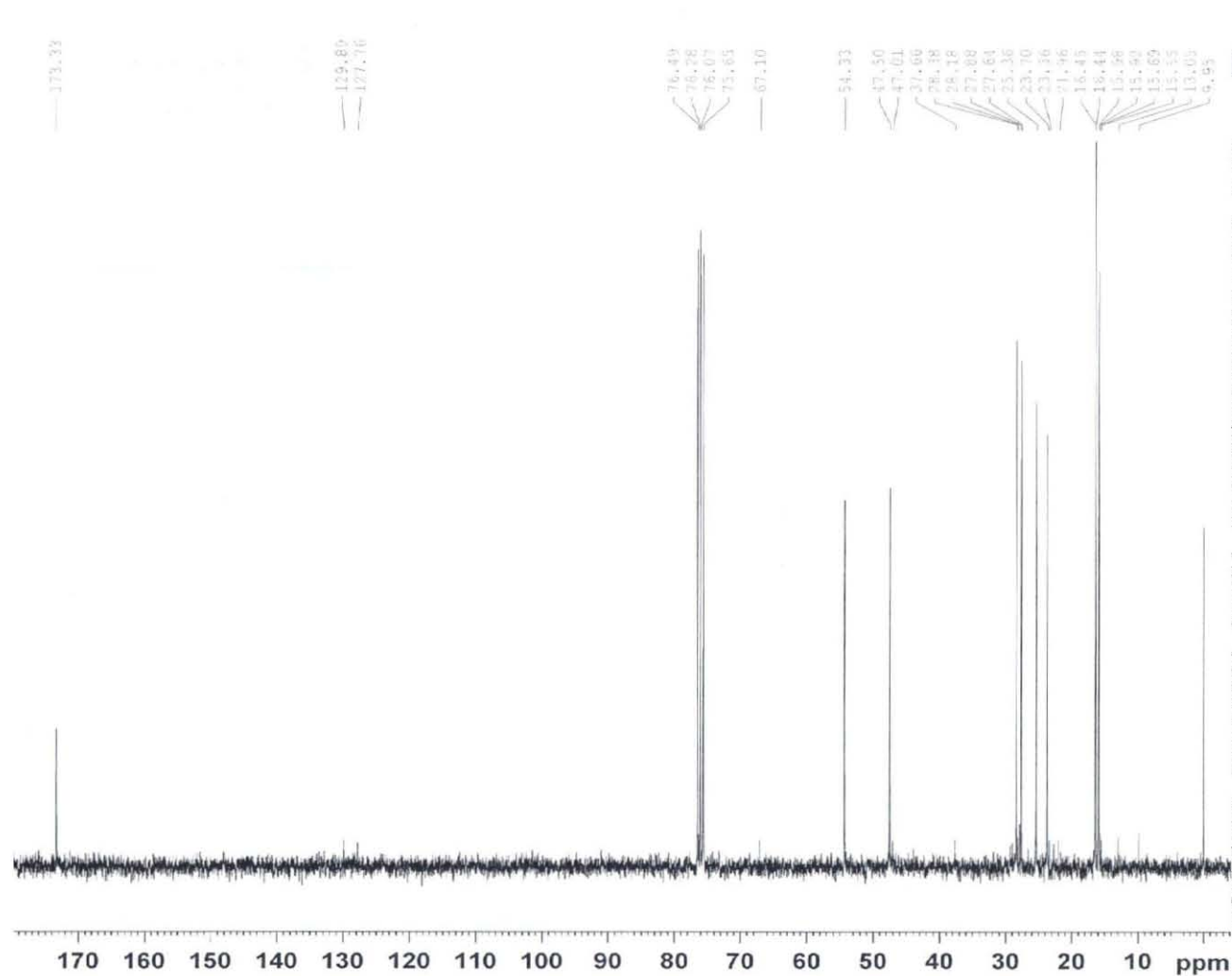
Current Data Parameters
 NAME SSe
 EXPNO 12
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20100928
 Time_ 14.14
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDC13
 NS 16
 DS 0
 SWH 6203.474 Hz
 FIDRES 0.094658 Hz
 AQ 5.2822518 sec
 RG 64
 DW 80.600 usec
 DE 6.50 usec
 TE 294.0 K
 D1 1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 13.50 usec
 PLW1 9.24709988 W
 SFO1 300.5218558 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.5200213 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de SSe



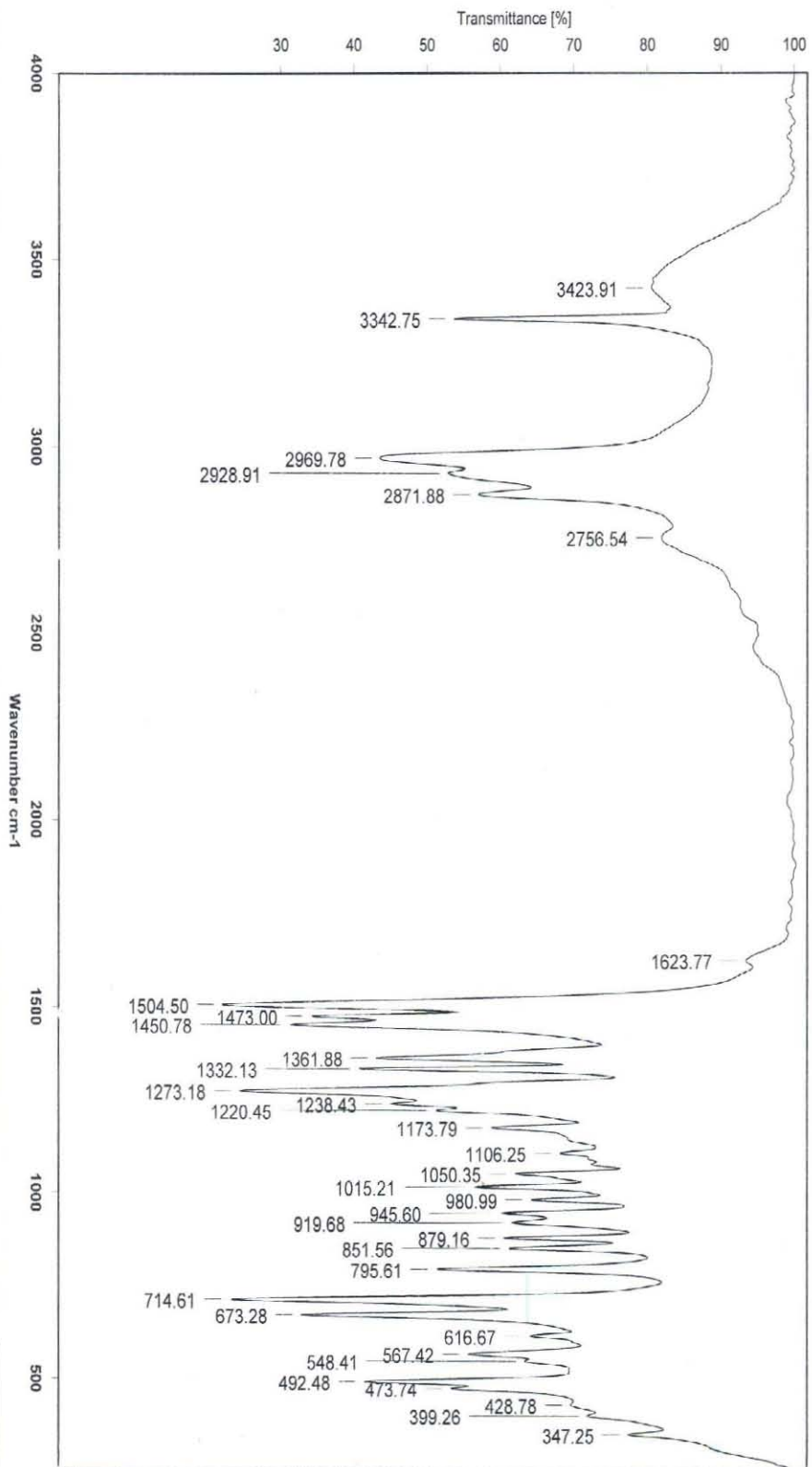
Current Data Parameters
 NAME SSe
 EXPNO 13
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20100928
 Time 14.33
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 300
 DS 0
 SWH 18028.846 Hz
 FIDRES 0.275098 Hz
 AQ 1.8175818 sec
 RG 203
 DW 27.733 usec
 DE 6.50 usec
 TE 294.6 K
 D1 1.5000000 sec
 D11 0.0300000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 7.90 usec
 PLW1 48.96699905 W
 SFO1 75.5733703 MHz

===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 90.00 usec
 PLW2 9.24709988 W
 PLW12 0.21741000 W
 PLW13 0.17610000 W
 SFO2 300.5212021 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 75.5658923 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

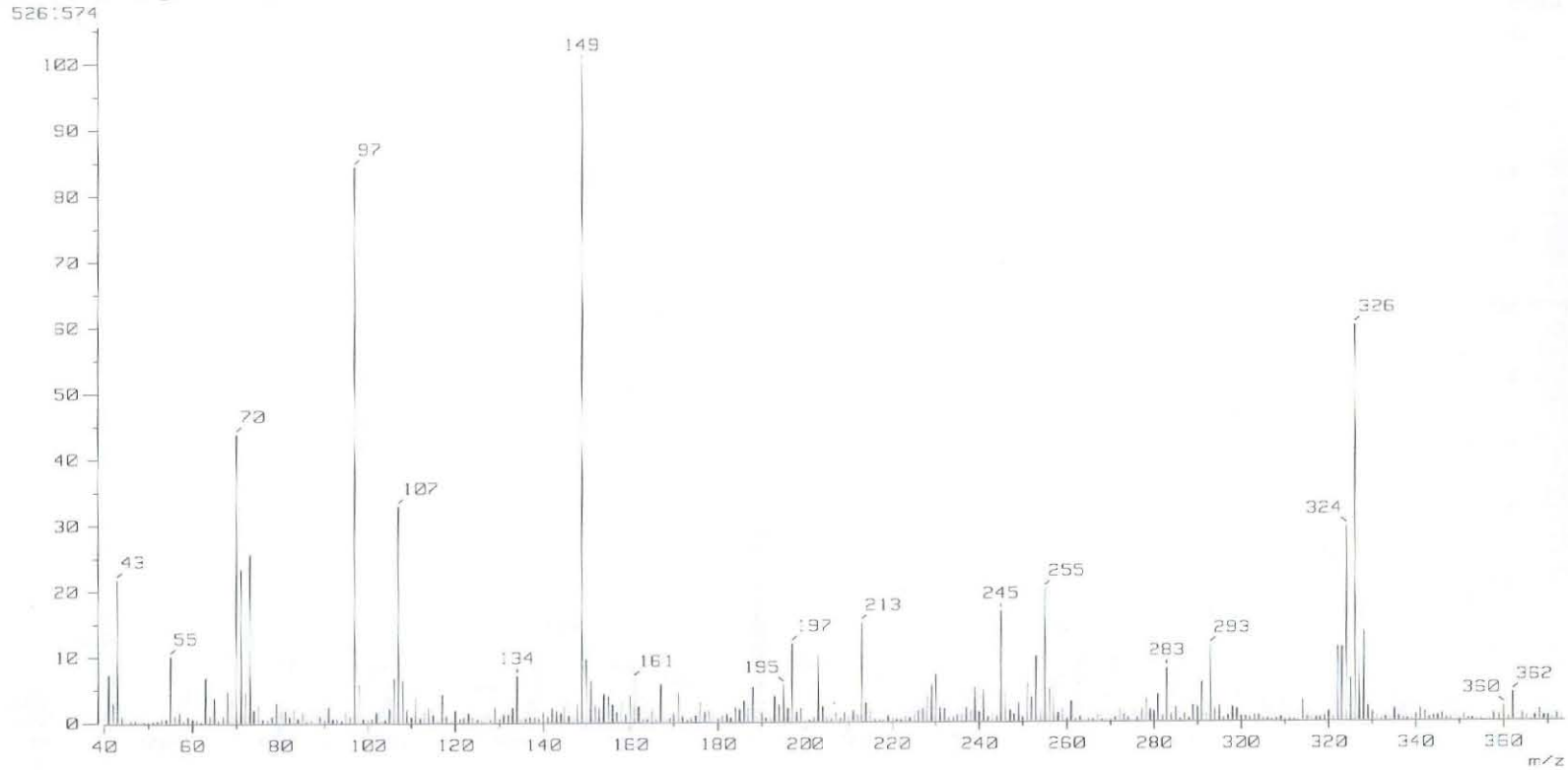


C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-002_11\246.0 Dra. V. García SSe Pastilla-KBr Eréndira García

08/02/2011

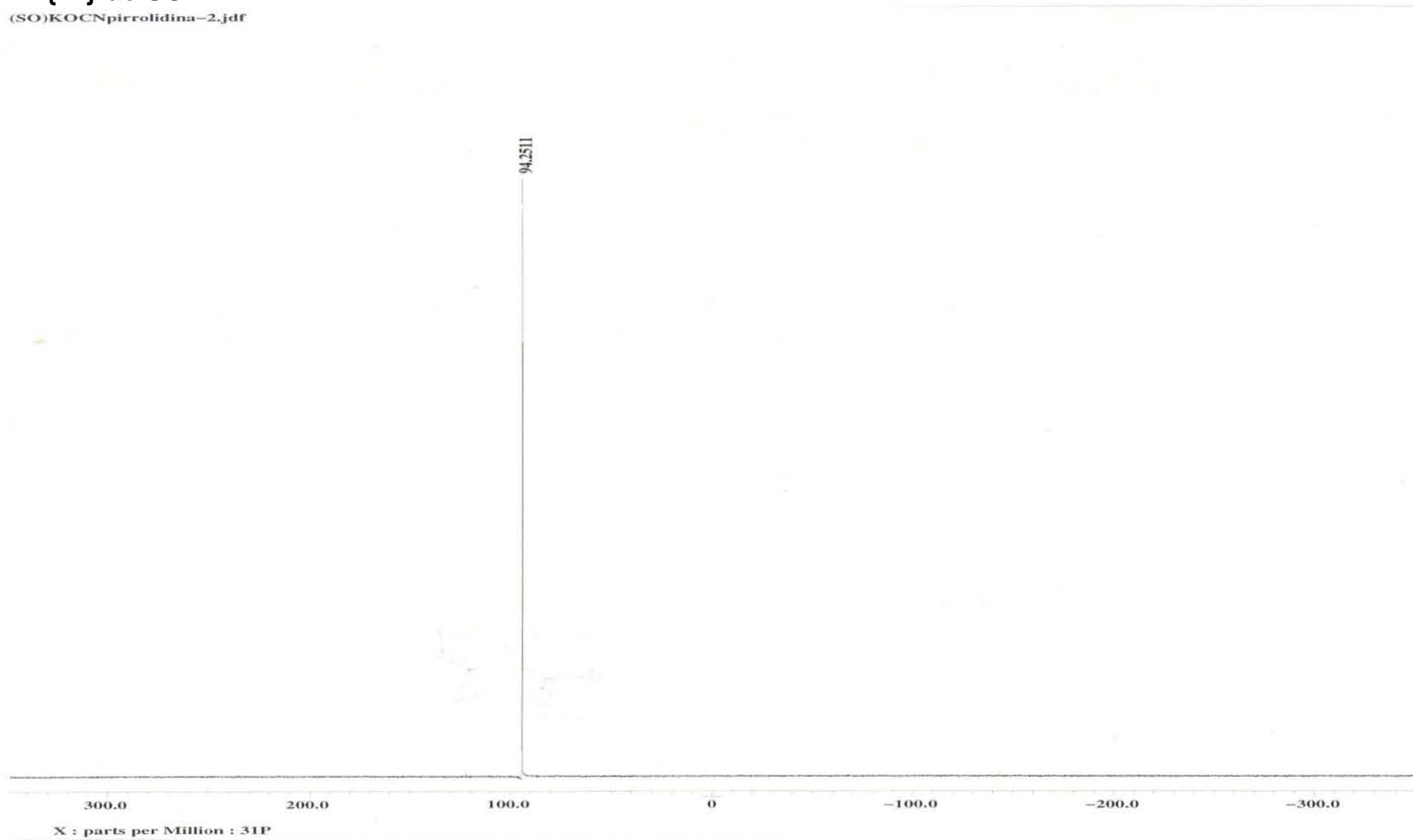
MASAS IE de SSe

[Mass Spectrum]
Data : MMH015 Date : 04-Feb-2011 03:13
Sample: SSe Operator Name: Ing. Victoria Labastida G.
Note : Dr. Miguel Muñoz/Ivan Centro de Investigaciones Químicas
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.76 min Scan# : (2,18)
BP : m/z 148.0000 Int. : 475.37
Output m/z range : 40.0000 to 373.7925 Cut Level : 0.00 %



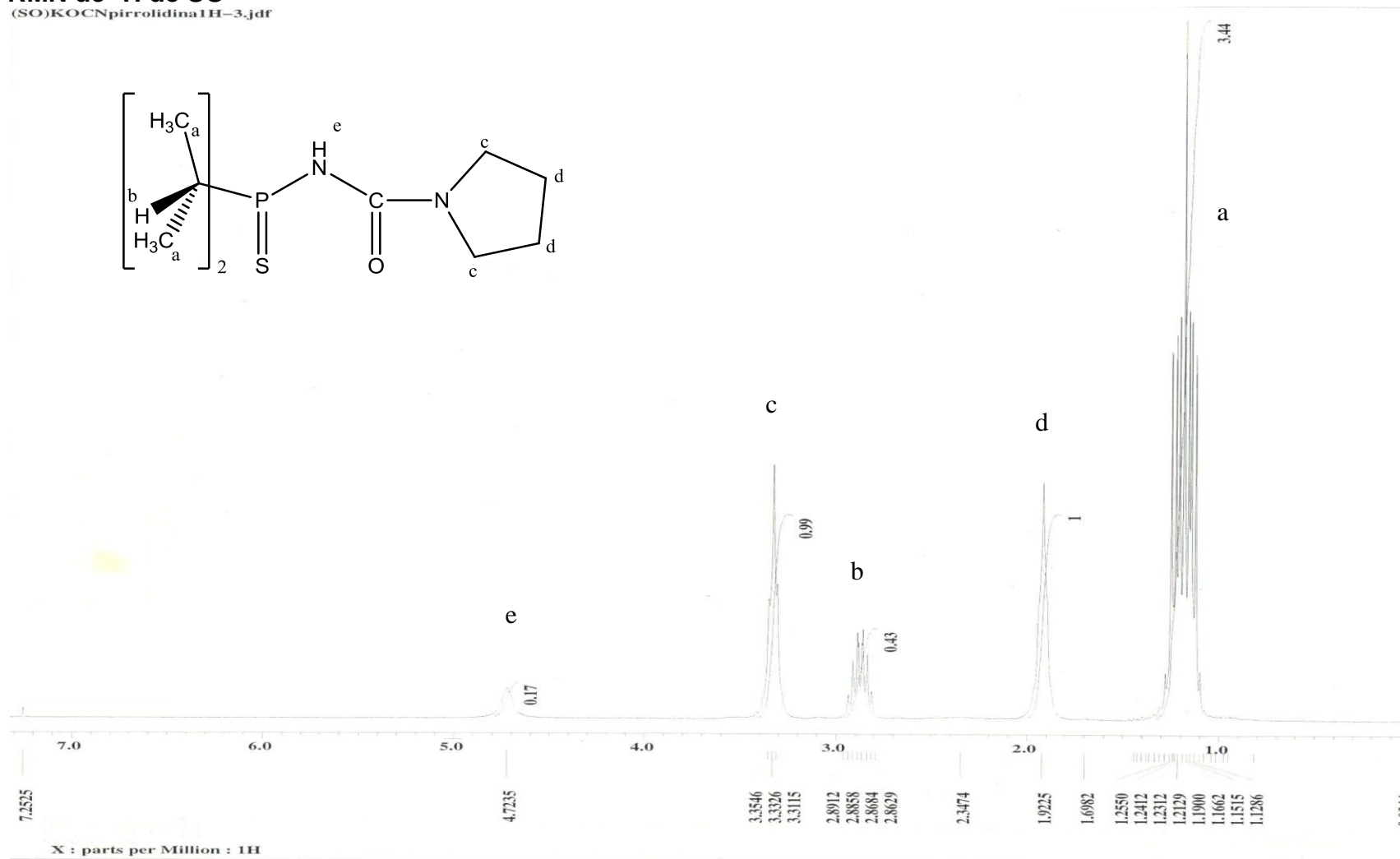
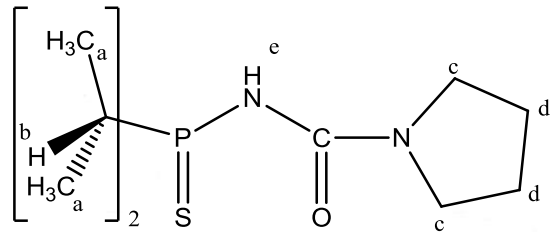
CARACTERIZACIÓN LIGANTE SO
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de SO

(SO)KOCNpirrolidina-2.jdf



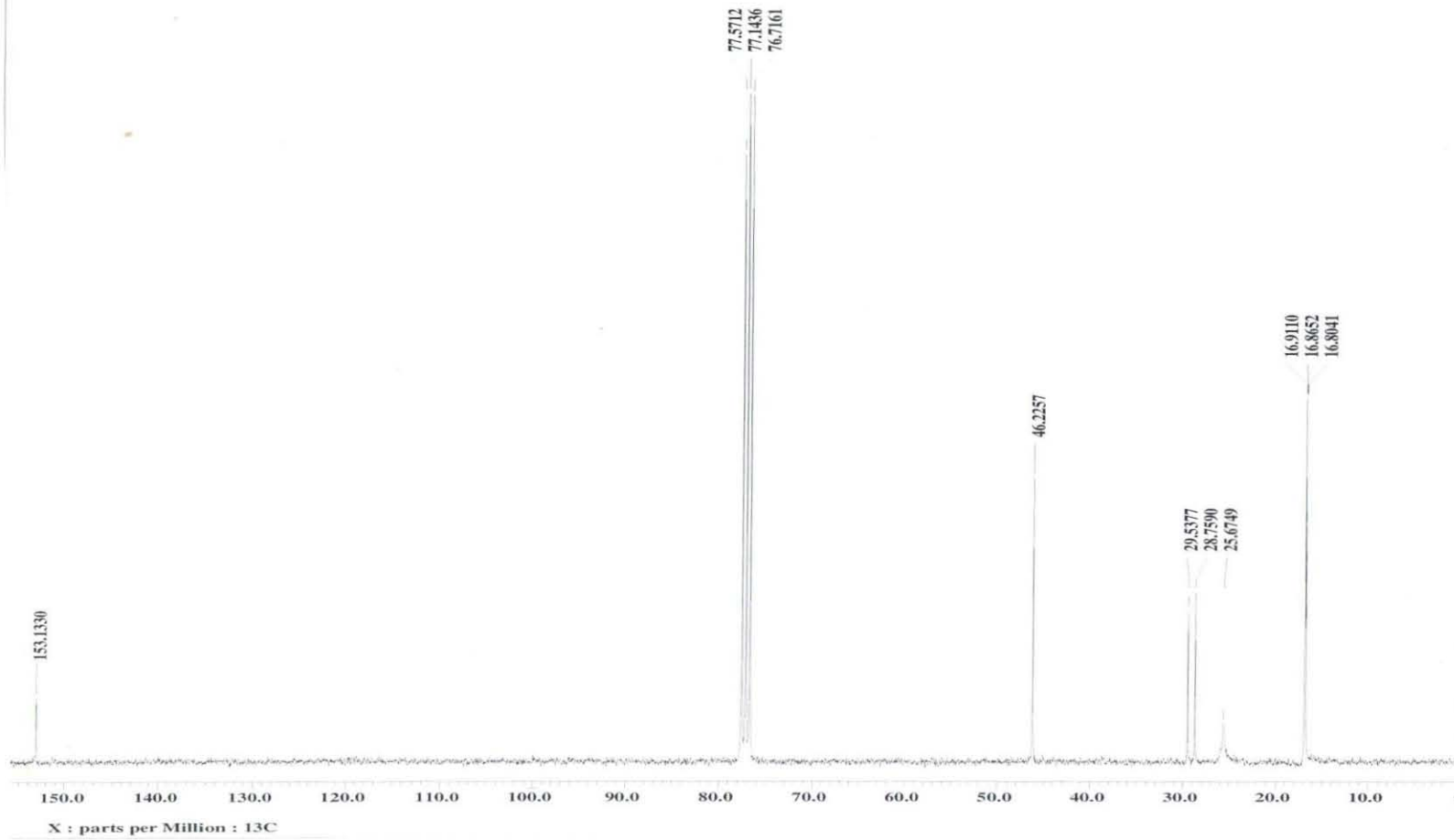
RMN de ^1H de SO

(SO)KOCNpirrolidina1H-3.jdf

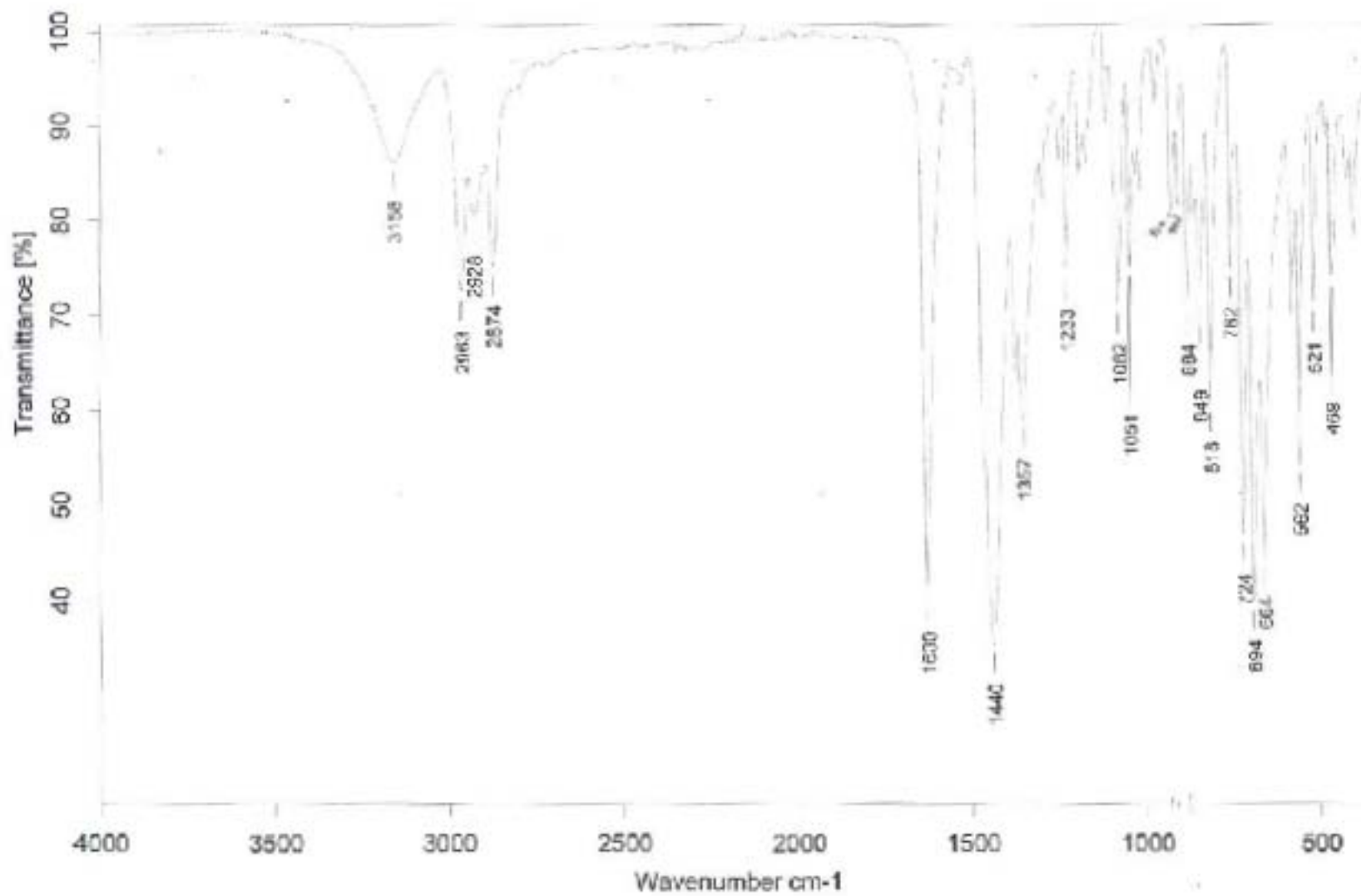


RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de SO

(SO)KOCNpirrolidina13C-2.jdf

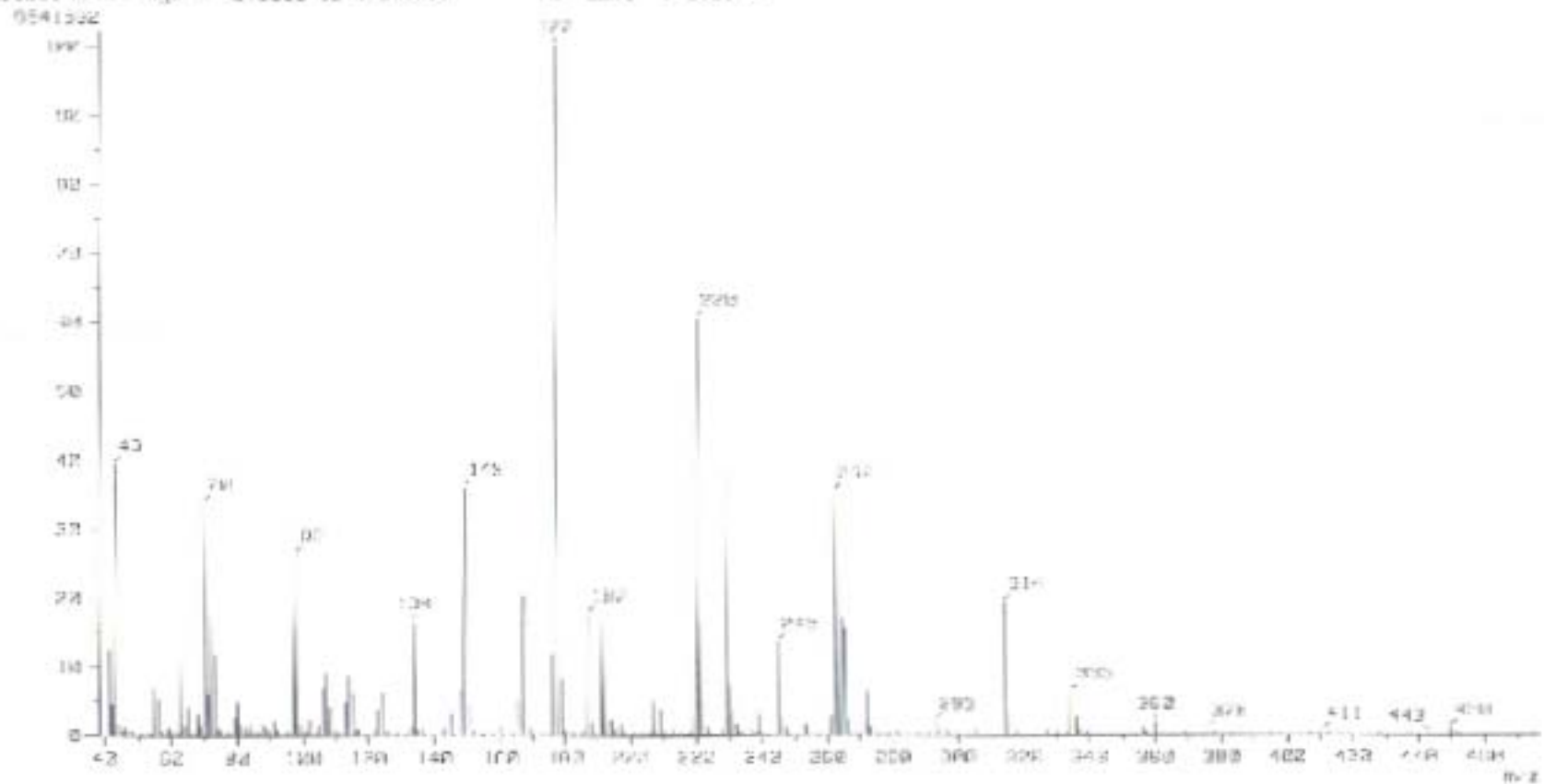


IR de SO



MASAS IE de SO

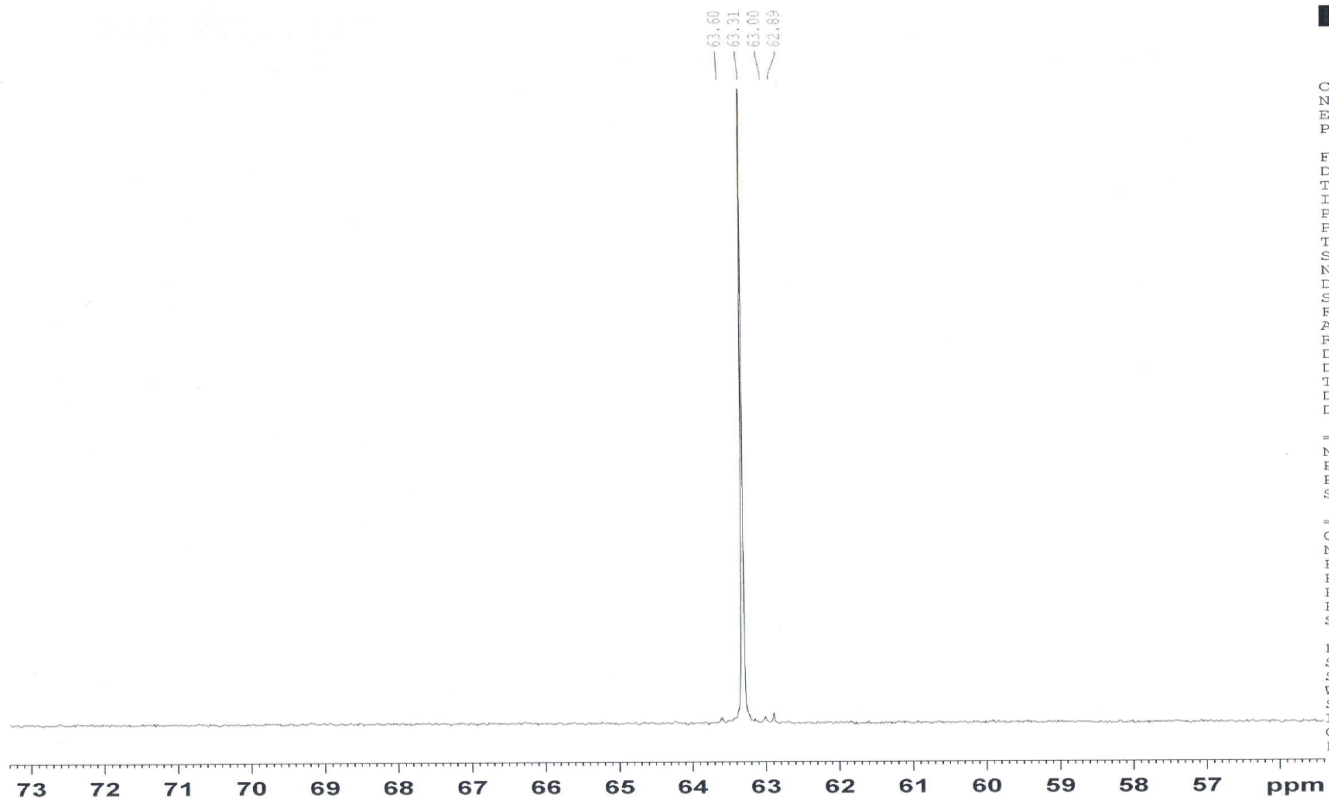
1. Mass Spectrum 1
Data : 4/18/2010
Sample: 50
Note : Uro.1 (u): Muzoz/Tuen Berio Centro de Investigaciones Químicas IIAF
In. al : Direct
Ion Type : EI
Scan Type : Normal Ion ERF-Linear
RT : 4.77 min Scan : 17, 18
M⁺ : m/z 177.0000 MS : 001.91
Output min range : 4E.0000 to 4/9.375E
Scan Level : 8.00 %



7.3 Caracterización de los compuestos de coordinación más representativos de Zn y Cd.

CARACTERIZACIÓN COMPLEJO ZnSS

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de ZnSS



```
Current Data Parameters
NAME          ZnSS
EXPNO         10
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20100928
Time          13.46
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm PABBO BB-
PULPROG       zgpg30
TD            65536
SOLVENT       CDC13
NS            16
DS            0
SWH           49019.609 Hz
FIDRES        0.747980 Hz
AQ            0.6685172 sec
RG            203
DW            10.200 usec
DE            6.50 usec
TE            294.0 K
D1            1.00000000 sec
D11           0.03000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          31P
P1            9.30 usec
PLW1          17.10499954 W
SFO1          121.6466432 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2       waltz16
NUC2          1H
PCPD2         90.00 usec
PLW2          9.24709988 W
PLW12         0.21741000 W
PLW13         0.17610000 W
SFO2          300.5212021 MHz

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            121.6527260 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            1.00 Hz
GB            0
PC            1.40
```

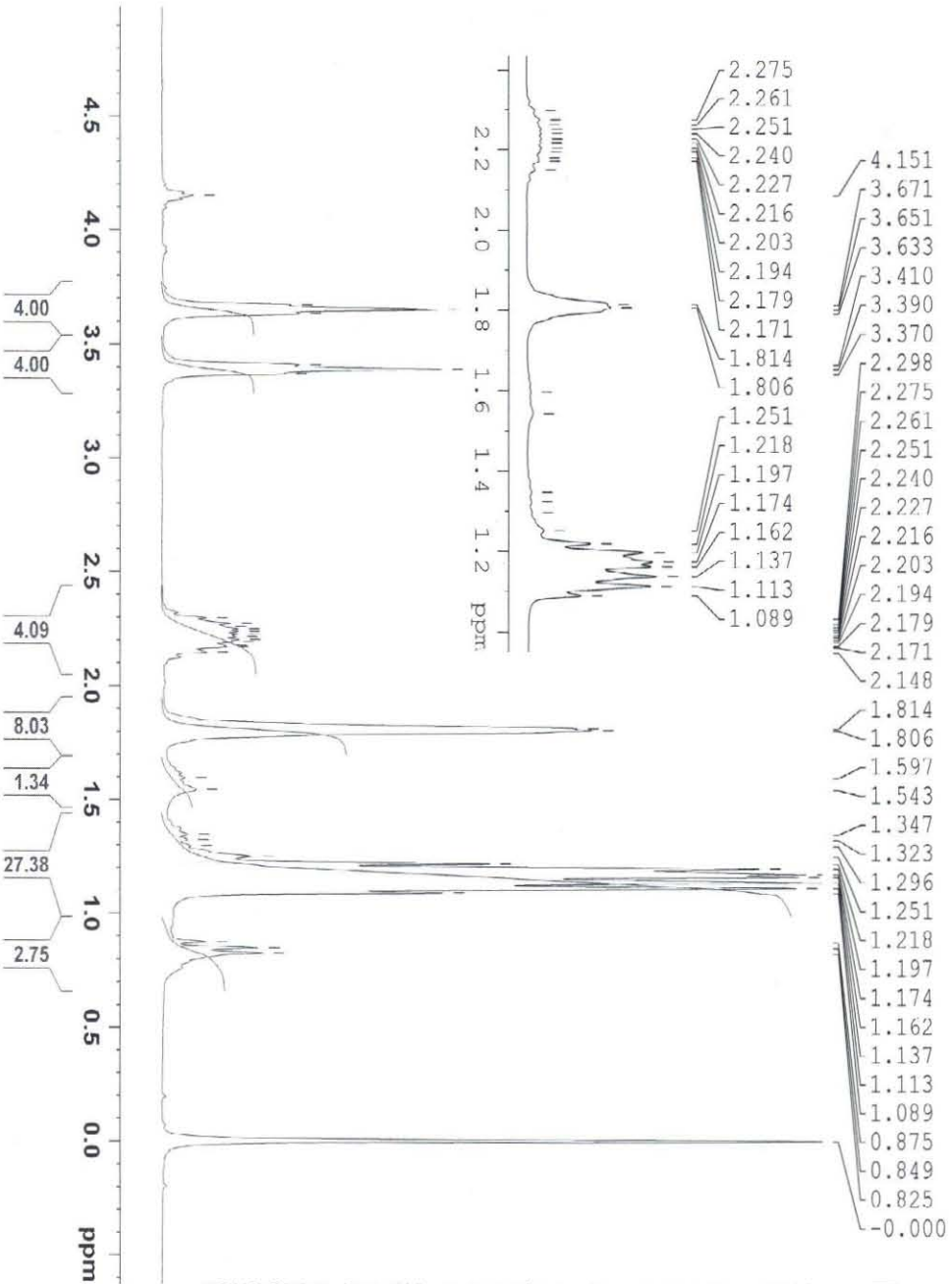
RMN de ¹H de ZnSS



Current Data Parameters
 NAME ZnSS
 EXPNO 11
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20100928
 Time 13.49
 INSTRUM spect
 PROHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 0
 SWH 6203.474 Hz
 FIDRES 0.094658 Hz
 AQ 5.2822518 sec
 RG 128
 DW 80.600 usec
 DE 6.50 usec
 TE 293.7 K
 DI 1.00000000 sec

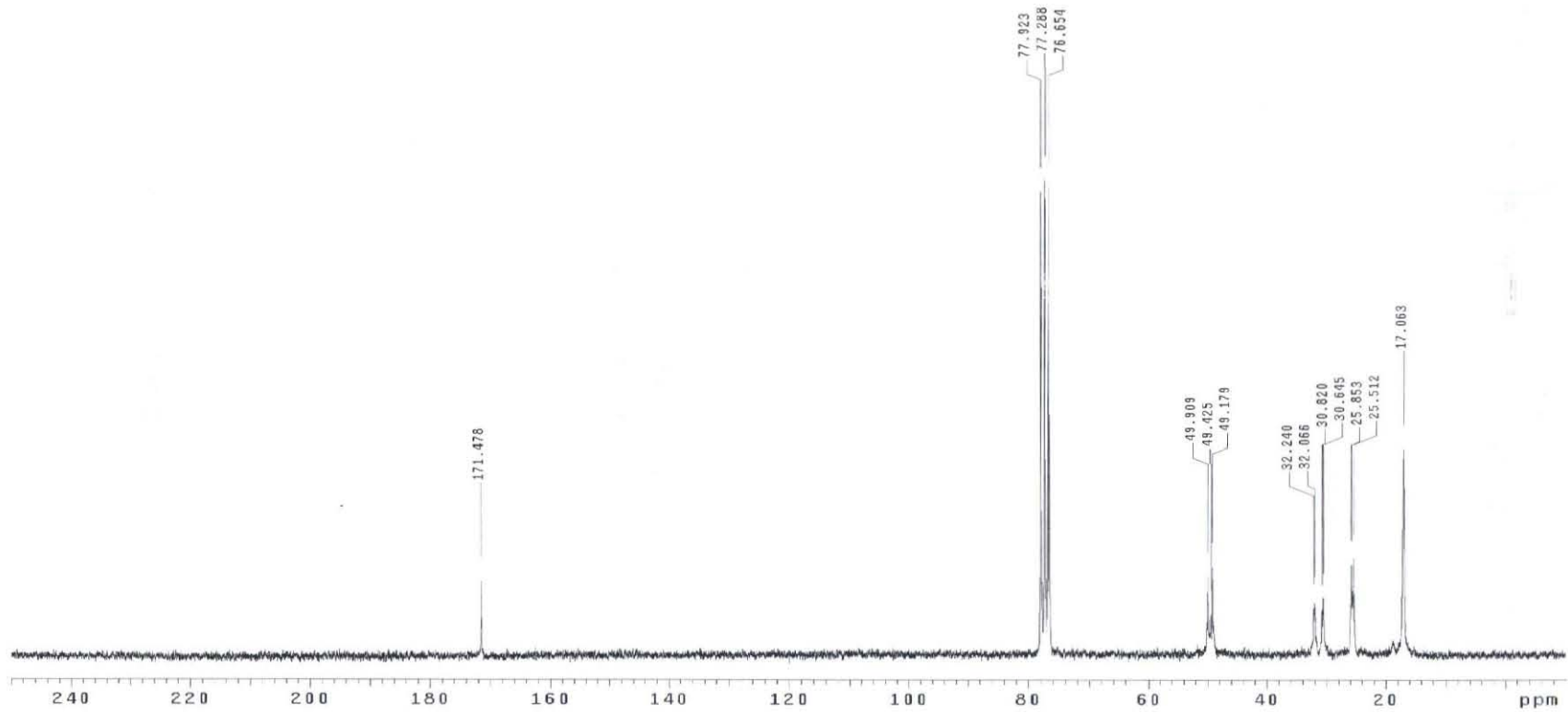
CHANNEL F1
 NUC1 ¹H
 P1 13.50 usec
 F1W1 9.2470988 W
 SFO1 300.5218558 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.5200284 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00



RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de ZnSS

ZnSS-nocturno-160710-CDC13-ivan-13C

Pulse Sequence: s2pu1

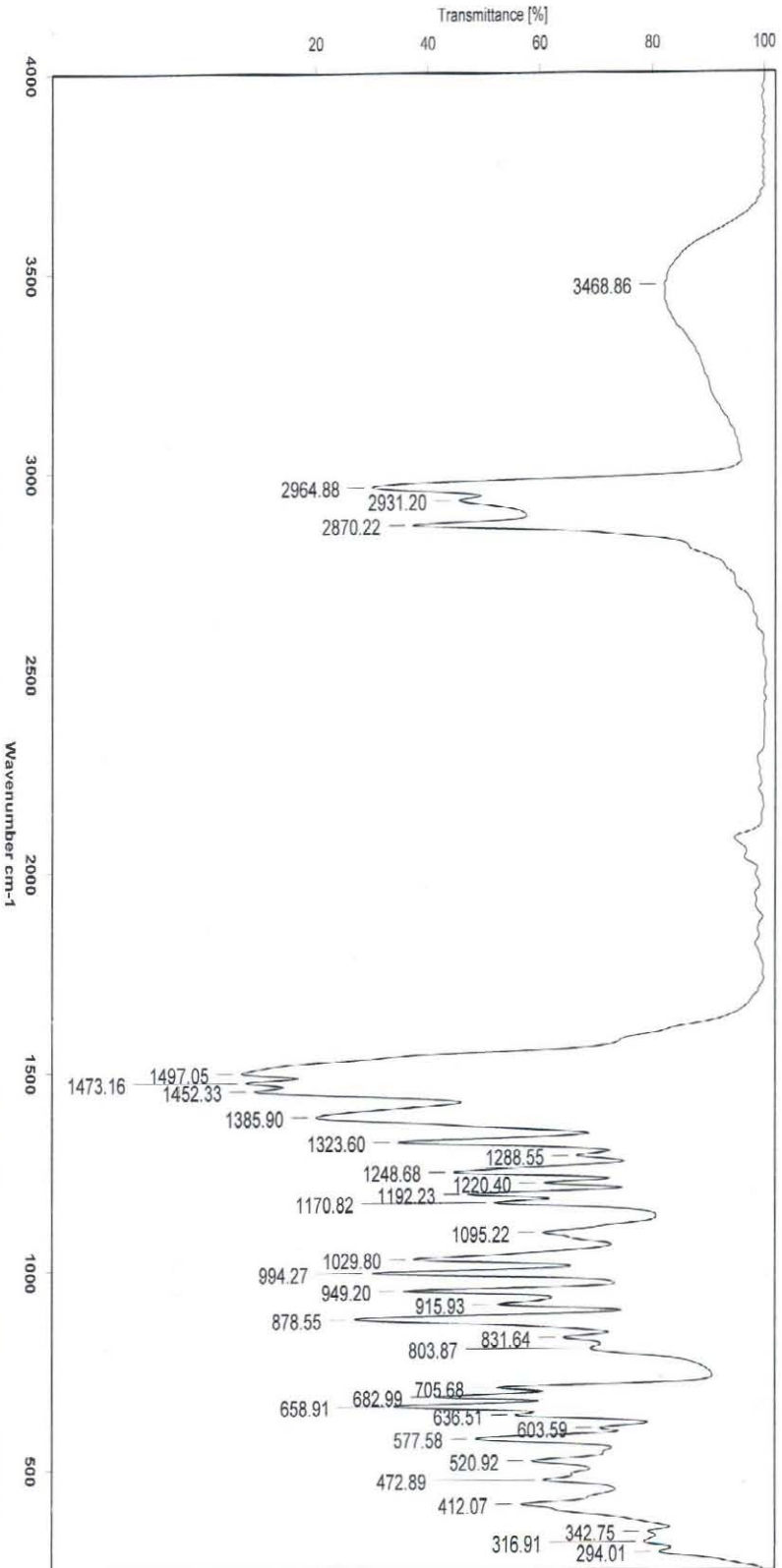


IR de ZnSS



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



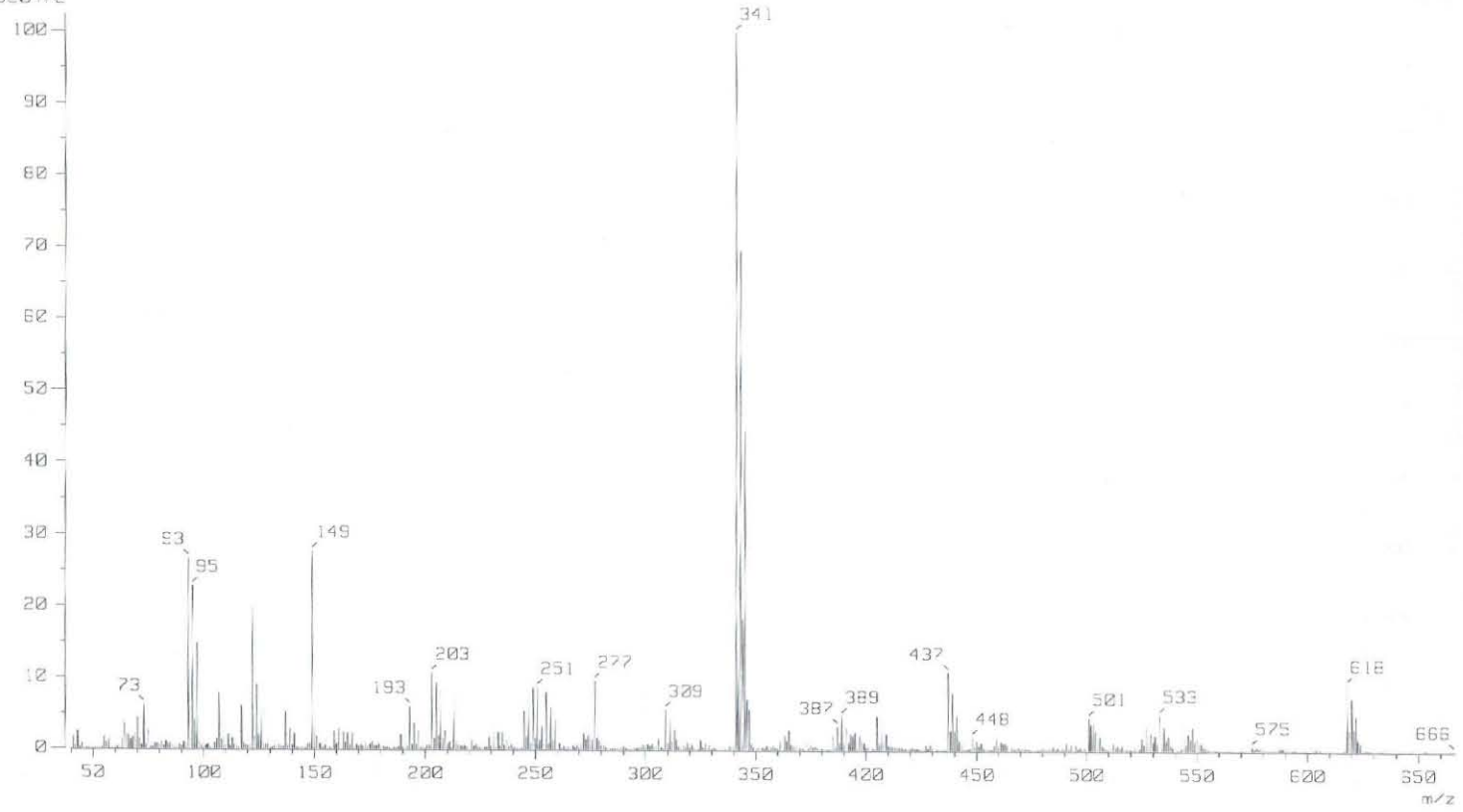
C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-002_111248.0 Dra. V. Garcia ZnSS Pastilla-KBr Eéndira Garcia

09/02/2011

MASAS IE de ZnSS

[Mass Spectrum]

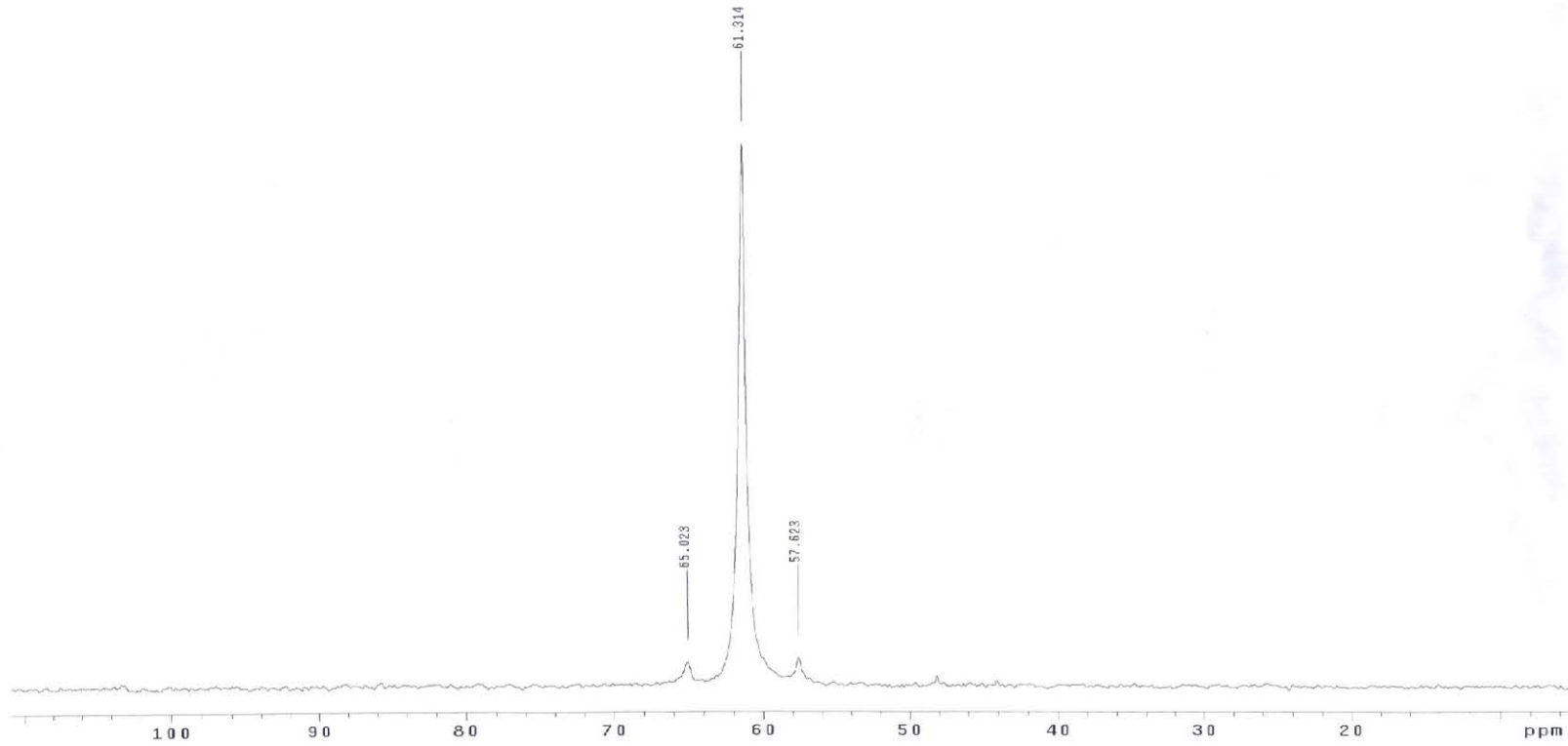
Data : MYH016 Date : 24-Feb-2011 03:23
Sample: ZnSS Operator Name: Ing. Victoria Labastida G.
Note : Dr. Miguel Munoz/Ivan Centro de Investigaciones Químicas
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.85 min Scan# : (6,13)
BP : m/z 341.0000 Int. : 635.75
Output m/z range : 40.0000 to 665.7062 Cut Level : 0.00 %
6820472



CARACTERIZACIÓN COMPLEJO CdSeS

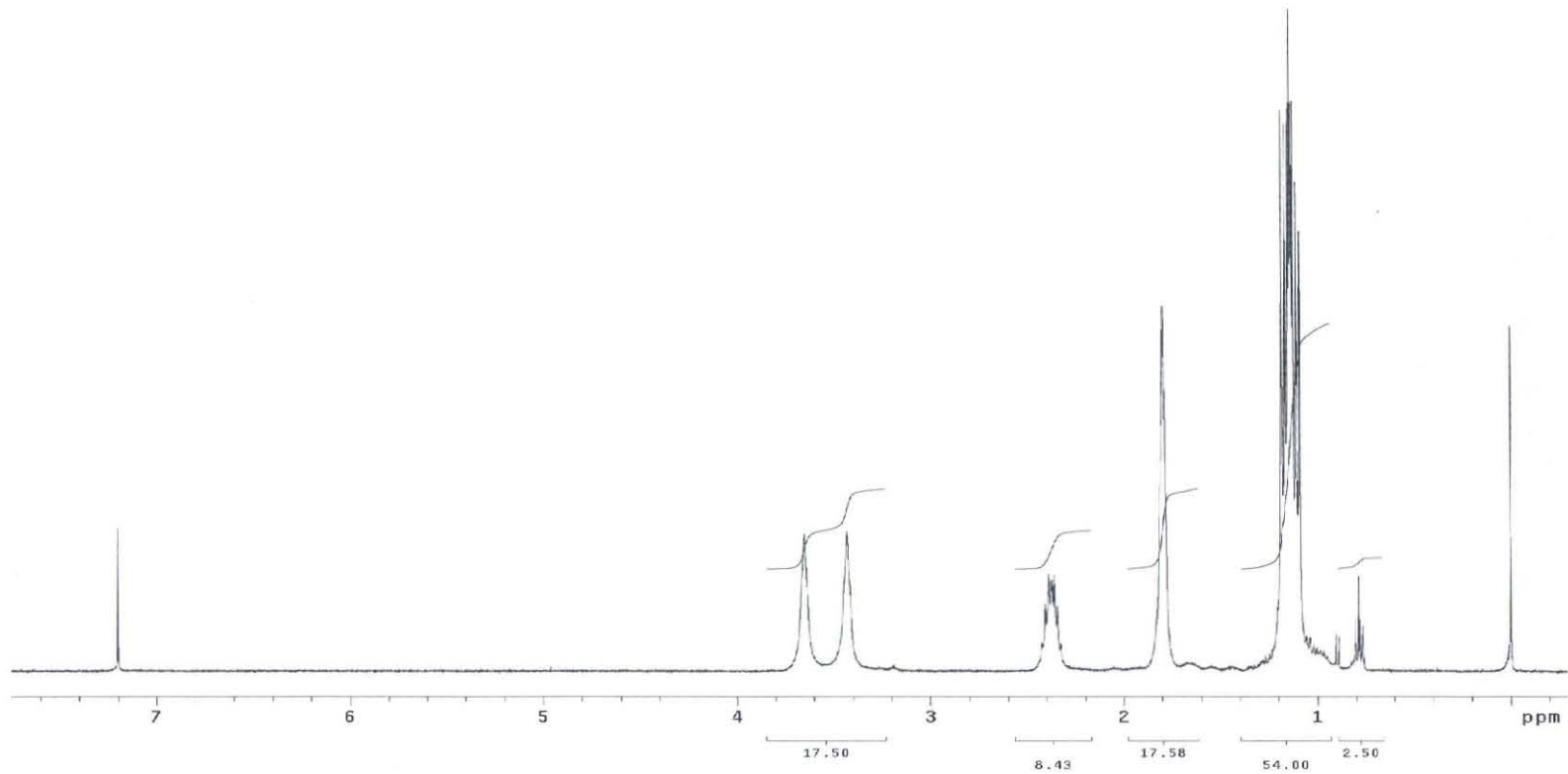
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de CdSeS

CdSeS-CDC13-ivan-091110-31P
Pulse Sequence: s2pu1



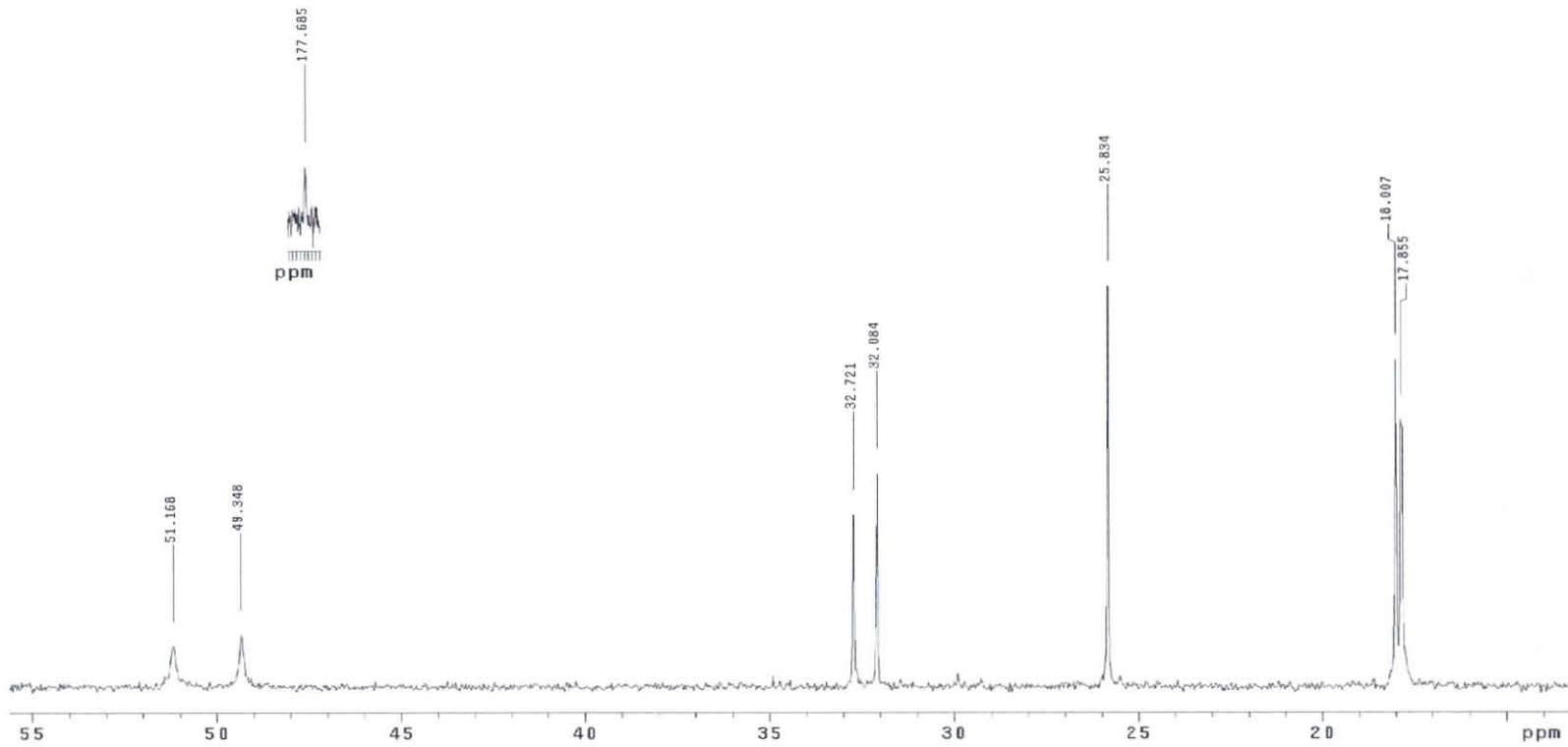
RMN de ^1H de CdSeS

^1H
CdSeS
CDCl₃
400MHz
Munoz
14-02-11
Pulse Sequence: s2pu1



RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de CdSeS

^{13}C
CdSeS
CDC13
100MHz
Munoz
14-02-11
Pulse Sequence: s2pu1

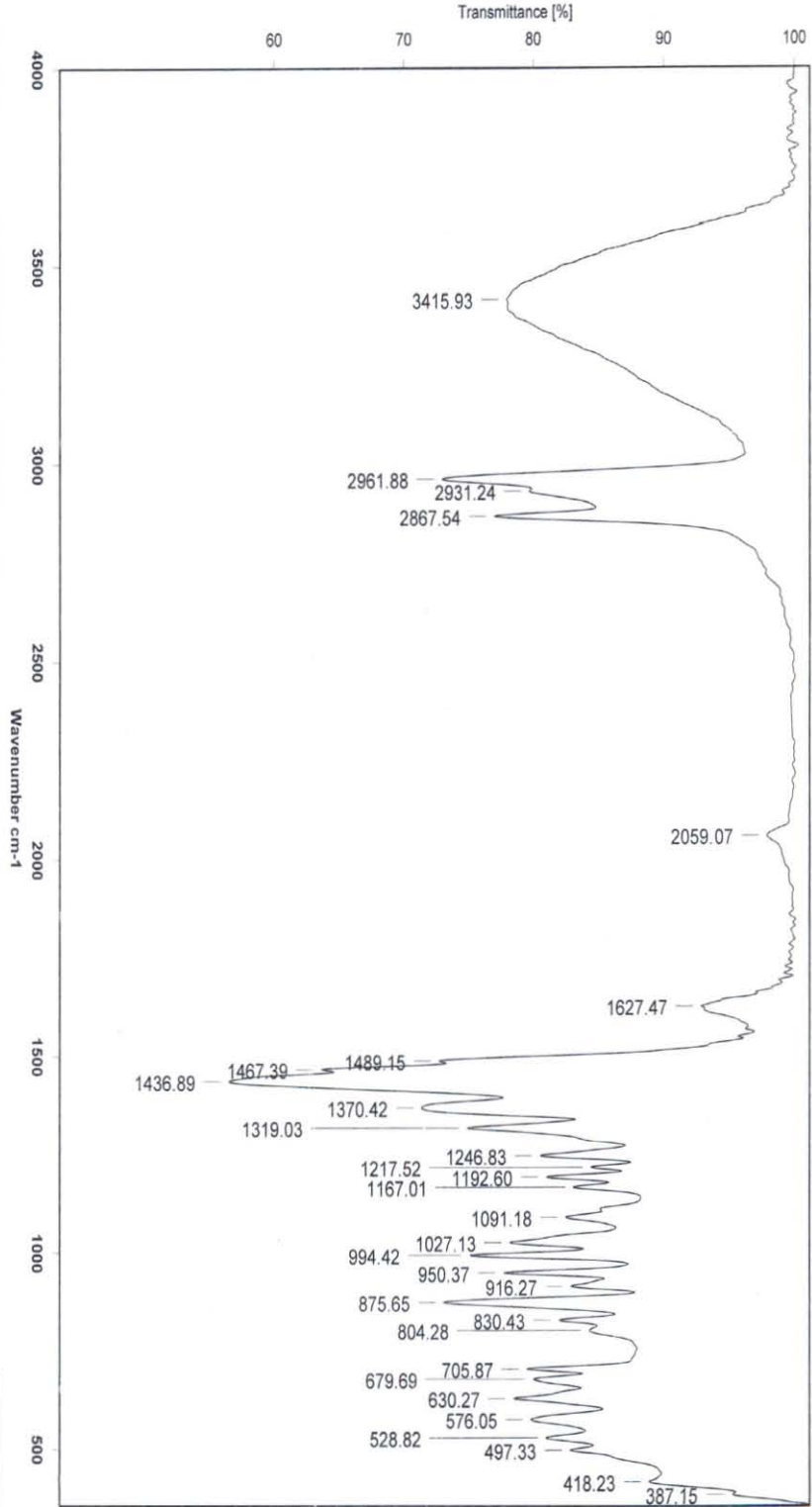


IR de CdSeS



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

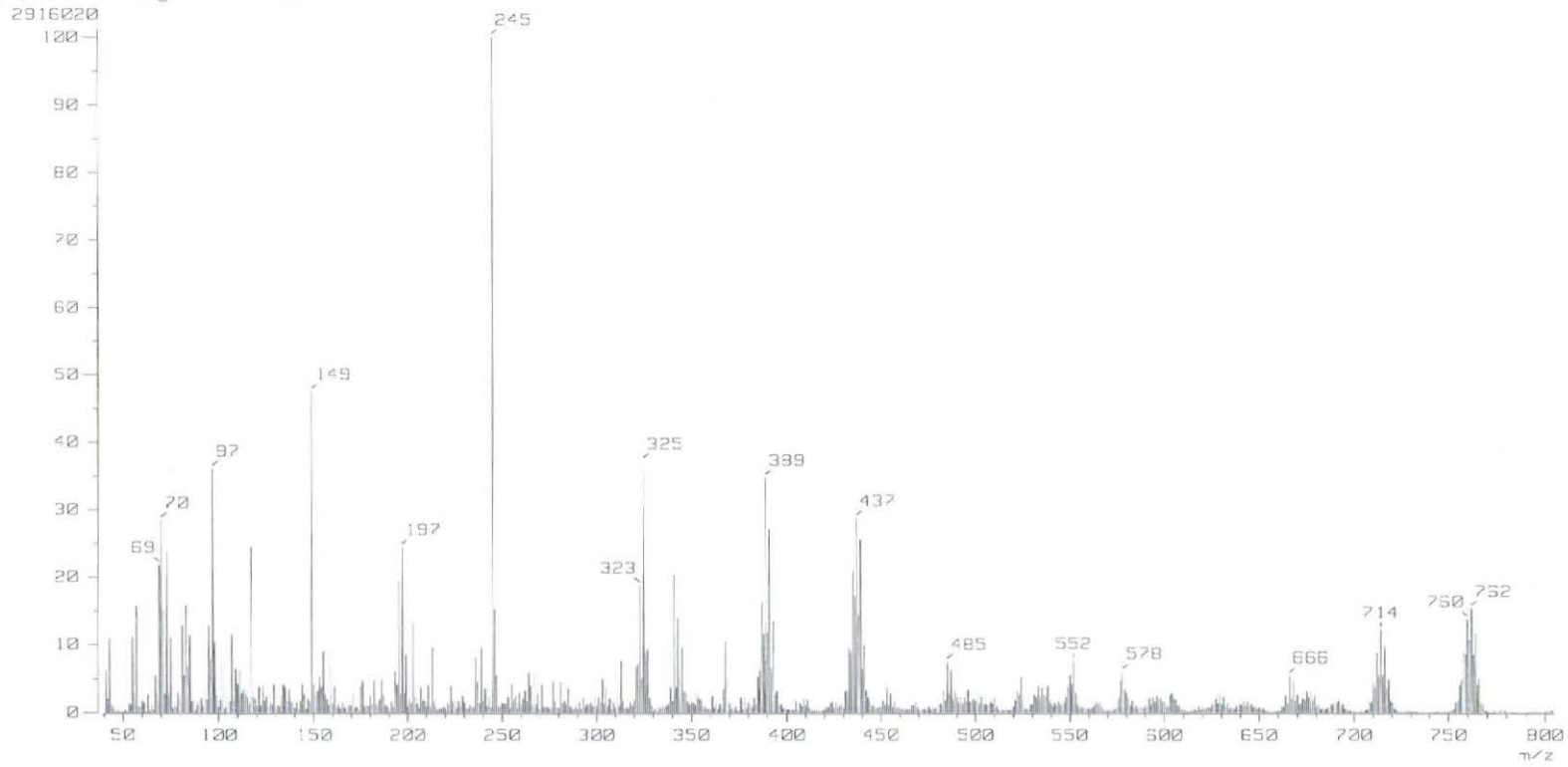


C:\Infrarrojo\MIR-LEP-IQUM-002_11\257.0 Dra. V. García CdSeS Pastilla-KBr Eréndira García

10/02/2011

MASAS IE de CdSeS

[Mass Spectrum]
Data : MMH024 Date : 04-Feb-2011 22:25
Sample: CdSeS Operator Name: Ing. Victoria Labastida G.
Note : Dr. Miguel Muñoz/Ivan Centro de Investigaciones Químicas
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 1.52 min Scan# : (15,23)
BP : m/z 245.0000 Int. : 274.92
Output m/z range : 40.0000 to 804.8565 Cut Level : 2.00 %



7.4 Datos cristalográficos para las estructuras moleculares de ZnSS, ZnSO y CdSSe.

DATOS CRISTALOGRAFICOS Y REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA ZnSS

Identification code	ZnSS	
Empirical formula	$C_{22}H_{44}N_4P_2S_4Zn$	
Formula weight	620.23	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 15.324(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 15.069(3) Å	$\beta = 101.624(4)^\circ$.
	c = 13.756(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3111.4(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.337 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.179 mm ⁻¹	
F(000)	1336	
Crystal size	0.27 x 0.21 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	1.91 to 25.00°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -17<=k<=17, -16<=l<=16	
Reflections collected	42452	
Independent reflections	5483 [R(int) = 0.1090]	
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %	
Max. and min. transmission	0.8338 and 0.7414	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5483 / 60 / 331	
Goodness-of-fit on F ²	1.071	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0590, wR2 = 0.1391	
R indices (all data)	R1 = 0.0744, wR2 = 0.1468	
Largest diff. peak and hole	1.552 and -1.118 e.Å ⁻³	

DISTANCIAS DE ENLACE (Å) Y ÁNGULOS (°) PARA ZnSS			
		C(2A)-H(2F)	0.9600
Zn(1)-S(1)	2.3139(14)	C(2A)-H(2G)	0.9600
Zn(1)-S(4)	2.3212(13)	C(3A)-H(3D)	0.9600
Zn(1)-S(3)	2.3828(14)	C(3A)-H(3F)	0.9600
Zn(1)-S(2)	2.4280(13)	C(3A)-H(3G)	0.9600
P(1)-N(1)	1.544(4)	C(4)-C(5)	1.462(10)
P(1)-C(1)	1.726(7)	C(4)-C(6)	1.488(10)
P(1)-C(4)	1.878(7)	C(4)-C(6A)	1.697(10)
P(1)-S(1)	2.2211(18)	C(4)-H(4)	0.9800
P(2)-N(3)	1.515(4)	C(5)-H(5A)	0.9600
P(2)-C(15)	1.746(5)	C(5)-H(5B)	0.9600
P(2)-C(12)	1.889(5)	C(5)-H(5C)	0.9600
P(2)-S(3)	2.2343(17)	C(6)-H(6A)	0.9600
S(2)-C(7)	1.914(5)	C(6)-H(6B)	0.9600
S(4)-C(18)	1.950(5)	C(6)-H(6C)	0.9600
N(1)-C(7)	1.255(6)	C(6A)-H(6A1)	0.9600
N(2)-C(7)	1.378(6)	C(6A)-H(6A2)	0.9600
N(2)-C(11)	1.380(7)	C(6A)-H(6A3)	0.9600
N(2)-C(8)	1.620(7)	C(8)-C(9)	1.527(7)
N(3)-C(18)	1.319(6)	C(8)-H(8A)	0.9700
N(4)-C(18)	1.357(6)	C(8)-H(8B)	0.9700
N(4)-C(19)	1.447(6)	C(9)-C(10)	1.491(8)
N(4)-C(22)	1.642(6)	C(9)-H(9A)	0.9700
C(1)-C(3A)	1.415(13)	C(9)-H(9B)	0.9700
C(1)-C(3)	1.513(10)	C(10)-C(11)	1.682(7)
C(1)-C(2)	1.516(10)	C(10)-H(10A)	0.9700
C(1)-C(2A)	1.644(11)	C(10)-H(10B)	0.9700
C(1)-H(1)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9700
C(2)-H(2A)	0.9600	C(11)-H(11B)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9600	C(12)-C(13)	1.458(6)
C(2)-H(2C)	0.9600	C(12)-C(14)	1.702(7)
C(3)-H(3A)	0.9600	C(12)-H(12)	0.9800
C(3)-H(3B)	0.9600	C(13)-H(13A)	0.9600
C(3)-H(3C)	0.9600	C(13)-H(13B)	0.9600
C(14)-H(14A)	0.9600	C(13)-H(13C)	0.9600
C(14)-H(14B)	0.9600	N(3)-P(2)-C(15)	100.2(2)
C(14)-H(14C)	0.9600	N(3)-P(2)-C(12)	104.8(2)
C(15)-C(16)	1.434(7)	C(15)-P(2)-C(12)	102.4(2)

C(15)-C(17)	1.575(7)	N(3)-P(2)-S(3)	121.04(16)
C(15)-H(15)	0.9800	C(15)-P(2)-S(3)	115.34(18)
C(16)-H(16A)	0.9600	C(12)-P(2)-S(3)	110.97(17)
C(16)-H(16B)	0.9600	P(1)-S(1)-Zn(1)	104.12(6)
C(16)-H(16C)	0.9600	C(7)-S(2)-Zn(1)	118.89(16)
C(17)-H(17A)	0.9600	P(2)-S(3)-Zn(1)	107.84(6)
C(17)-H(17B)	0.9600	C(18)-S(4)-Zn(1)	115.01(14)
C(17)-H(17C)	0.9600	C(7)-N(1)-P(1)	124.2(4)
C(19)-C(20)	1.630(7)	C(7)-N(2)-C(11)	117.9(4)
C(19)-H(19A)	0.9700	C(7)-N(2)-C(8)	130.9(4)
C(19)-H(19B)	0.9700	C(11)-N(2)-C(8)	110.8(4)
C(20)-C(21)	1.572(7)	C(18)-N(3)-P(2)	134.0(4)
C(20)-H(20A)	0.9700	C(18)-N(4)-C(19)	119.2(4)
C(20)-H(20B)	0.9700	C(18)-N(4)-C(22)	126.9(4)
C(21)-C(22)	1.535(7)	C(19)-N(4)-C(22)	113.8(3)
C(21)-H(21A)	0.9700	C(3A)-C(1)-C(3)	51.0(8)
C(21)-H(21B)	0.9700	C(3A)-C(1)-C(2)	94.1(9)
C(22)-H(22A)	0.9700	C(3)-C(1)-C(2)	123.6(8)
C(22)-H(22B)	0.9700	C(3A)-C(1)-C(2A)	113.4(8)
S(1)-Zn(1)-S(4)	101.40(5)	C(3)-C(1)-C(2A)	63.6(6)
S(1)-Zn(1)-S(3)	124.12(5)	C(2)-C(1)-C(2A)	113.4(8)
S(4)-Zn(1)-S(3)	104.92(5)	C(3A)-C(1)-P(1)	119.4(9)
S(1)-Zn(1)-S(2)	99.89(5)	C(3)-C(1)-P(1)	118.3(6)
S(4)-Zn(1)-S(2)	121.93(5)	C(2)-C(1)-P(1)	117.5(6)
S(3)-Zn(1)-S(2)	106.16(5)	C(2A)-C(1)-P(1)	99.9(6)
N(1)-P(1)-C(1)	105.0(3)	C(3A)-C(1)-H(1)	139.0
N(1)-P(1)-C(4)	94.9(2)	C(3)-C(1)-H(1)	92.5
C(1)-P(1)-C(4)	108.0(4)	C(2)-C(1)-H(1)	92.5
N(1)-P(1)-S(1)	125.48(18)	C(2A)-C(1)-H(1)	29.7
C(1)-P(1)-S(1)	109.7(3)	P(1)-C(1)-H(1)	92.5
C(4)-P(1)-S(1)	112.0(2)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5	C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(3)-H(3A)	109.5	C(4)-C(6A)-H(6A2)	109.5
C(1)-C(3)-H(3B)	109.5	H(6A1)-C(6A)-H(6A2)	109.5
C(1)-C(3)-H(3C)	109.5	C(4)-C(6A)-H(6A3)	109.5
C(1)-C(2A)-H(2D)	109.5	H(6A1)-C(6A)-H(6A3)	109.5
C(1)-C(2A)-H(2F)	109.5	H(6A2)-C(6A)-H(6A3)	109.5
H(2D)-C(2A)-H(2F)	109.5	N(1)-C(7)-N(2)	107.5(4)
C(1)-C(2A)-H(2G)	109.5	N(1)-C(7)-S(2)	129.1(4)

H(2D)-C(2A)-H(2G)	109.5	N(2)-C(7)-S(2)	123.3(4)
H(2F)-C(2A)-H(2G)	109.5	C(9)-C(8)-N(2)	109.1(4)
C(1)-C(3A)-H(3D)	109.5	C(9)-C(8)-H(8A)	109.9
C(1)-C(3A)-H(3F)	109.5	N(2)-C(8)-H(8A)	109.9
H(3D)-C(3A)-H(3F)	109.5	C(9)-C(8)-H(8B)	109.9
C(1)-C(3A)-H(3G)	109.5	N(2)-C(8)-H(8B)	109.9
H(3D)-C(3A)-H(3G)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3
H(3F)-C(3A)-H(3G)	109.5	C(10)-C(9)-C(8)	93.5(4)
C(5)-C(4)-C(6)	113.9(6)	C(10)-C(9)-H(9A)	113.0
C(5)-C(4)-C(6A)	95.8(6)	C(8)-C(9)-H(9A)	113.0
C(6)-C(4)-C(6A)	112.9(6)	C(10)-C(9)-H(9B)	113.0
C(5)-C(4)-P(1)	114.6(4)	C(8)-C(9)-H(9B)	113.0
C(6)-C(4)-P(1)	94.9(5)	H(9A)-C(9)-H(9B)	110.4
C(6A)-C(4)-P(1)	125.8(6)	C(9)-C(10)-C(11)	113.7(4)
C(5)-C(4)-H(4)	110.8	C(9)-C(10)-H(10A)	108.8
C(6)-C(4)-H(4)	110.8	C(11)-C(10)-H(10A)	108.8
C(6A)-C(4)-H(4)	16.7	C(9)-C(10)-H(10B)	108.8
P(1)-C(4)-H(4)	110.8	C(11)-C(10)-H(10B)	108.8
C(4)-C(5)-H(5A)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10B)	107.7
C(4)-C(5)-H(5B)	109.5	N(2)-C(11)-C(10)	98.0(4)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5	N(2)-C(11)-H(11A)	112.2
C(4)-C(5)-H(5C)	109.5	C(10)-C(11)-H(11A)	112.2
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5	N(2)-C(11)-H(11B)	112.2
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5	C(10)-C(11)-H(11B)	112.2
C(4)-C(6)-H(6A)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.8
C(4)-C(6)-H(6B)	109.5	C(13)-C(12)-C(14)	114.2(4)
C(4)-C(6)-H(6C)	109.5	C(13)-C(12)-P(2)	105.8(3)
C(4)-C(6A)-H(6A1)	109.5	C(14)-C(12)-P(2)	115.5(3)
C(13)-C(12)-H(12)	106.9	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(14)-C(12)-H(12)	106.9	N(3)-C(18)-N(4)	109.6(4)
P(2)-C(12)-H(12)	106.9	N(3)-C(18)-S(4)	130.6(3)
C(12)-C(13)-H(13A)	109.5	N(4)-C(18)-S(4)	119.8(3)
C(12)-C(13)-H(13B)	109.5	N(4)-C(19)-C(20)	97.4(4)
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	N(4)-C(19)-H(19A)	112.3
C(12)-C(13)-H(13C)	109.5	C(20)-C(19)-H(19A)	112.3
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	N(4)-C(19)-H(19B)	112.3
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(20)-C(19)-H(19B)	112.3
C(12)-C(14)-H(14A)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.9
C(12)-C(14)-H(14B)	109.5	C(21)-C(20)-C(19)	114.0(4)

H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(21)-C(20)-H(20A)	108.7
C(12)-C(14)-H(14C)	109.5	C(19)-C(20)-H(20A)	108.7
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	C(21)-C(20)-H(20B)	108.7
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(19)-C(20)-H(20B)	108.7
C(16)-C(15)-C(17)	115.5(4)	H(20A)-C(20)-H(20B)	107.6
C(16)-C(15)-P(2)	106.4(4)	C(22)-C(21)-C(20)	96.9(4)
C(17)-C(15)-P(2)	105.4(3)	C(22)-C(21)-H(21A)	112.4
C(16)-C(15)-H(15)	109.8	C(20)-C(21)-H(21A)	112.4
C(17)-C(15)-H(15)	109.8	C(22)-C(21)-H(21B)	112.4
P(2)-C(15)-H(15)	109.8	C(20)-C(21)-H(21B)	112.4
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.9
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	C(21)-C(22)-N(4)	105.9(4)
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(21)-C(22)-H(22A)	110.6
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	N(4)-C(22)-H(22A)	110.6
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(21)-C(22)-H(22B)	110.6
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	N(4)-C(22)-H(22B)	110.6
C(15)-C(17)-H(17A)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22B)	108.7
C(15)-C(17)-H(17B)	109.5		
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5		
C(15)-C(17)-H(17C)	109.5		
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5		

Ángulos de torsion (°) para ZnSS

	Ángulo (°)
Anillo 1: Zn(1) – S(1) – C(7) – N(1) – P(1) – S(2)	
S(2) – Zn(1) – S(1) – C(7)	5.6
S(1) – Zn(1) – S(2) – P(1)	16.72
N(1) – P(1) – S(2) – Zn(1)	-49.5
N(1) – C(7) – S(1) – Zn(1)	-17.62
S(1) – C(7) – N(1) – P(1)	-8.98
S(2) – P(1) – N(1) – C(7)	48.71
Anillo 2: Zn(1) – S(3) – C(18) – N(3) – P(2) – S(4)	
S(4) – Zn(1) – S(3) – C(18)	-0.74
S(3) – Zn(1) – S(4) – P(2)	10.5
N(3) – P(2) – S(4) – Zn(1)	-26.55
N(3) – C(18) – S(3) – Zn(1)	1.17
S(3) – C(18) – N(3) – P(2)	-20.93
S(4) – P(2) – N(3) – C(18)	36.22

DATOS CRISTALOGRAFICOS Y REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

ZnSO

Identification code	ZnSO
Empirical formula	C ₂₂ H ₄₄ N ₄ O ₂ P ₂ S ₂ Zn
Formula weight	588.04
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.3217(19) Å α = 79.689(3)°. b = 11.081(2) Å β = 86.905(3)°. c = 13.944(3) Å γ = 64.540(3)°.
Volume	1416.3(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.379 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.153 mm ⁻¹
F(000)	624
Crystal size	0.32 x 0.23 x 0.16 mm ³
Theta range for data collection	2.28 to 28.33°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	21081
Independent reflections	6576 [R(int) = 0.0418]
Completeness to theta = 28.33°	93.0 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.8370 and 0.7091
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6576 / 0 / 306
Goodness-of-fit on F ²	1.071
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1045
R indices (all data)	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1243
Largest diff. peak and hole	0.812 and -0.614 e.Å ⁻³

**DISTANCIAS DE ENLACE (Å) Y ÁNGULOS (°) PARA
ZnSO**

		C(5)-H(5B)	0.9900
Zn(1)-O(1)	1.945(2)	C(6)-C(7)	1.525(4)
Zn(1)-O(2)	1.969(2)	C(6)-C(8)	1.530(4)
Zn(1)-S(1)	2.3038(9)	C(6)-H(6)	1.0000
Zn(1)-S(2)	2.3196(9)	C(7)-H(7A)	0.9800
P(1)-N(1)	1.607(3)	C(7)-H(7B)	0.9800
P(1)-C(9)	1.830(3)	C(7)-H(7C)	0.9800
P(1)-C(6)	1.830(3)	C(8)-H(8A)	0.9800
P(1)-S(1)	2.0273(12)	C(8)-H(8B)	0.9800
P(2)-N(3)	1.607(3)	C(8)-H(8C)	0.9800
P(2)-C(17)	1.820(3)	C(9)-C(10)	1.523(5)
P(2)-C(20)	1.837(4)	C(9)-C(11)	1.530(5)
P(2)-S(2)	2.0307(11)	C(9)-H(9)	1.0000
N(1)-C(1)	1.334(4)	C(10)-H(10A)	0.9800
N(2)-C(1)	1.347(4)	C(10)-H(10B)	0.9800
N(2)-C(2)	1.459(4)	C(10)-H(10C)	0.9800
N(2)-C(5)	1.462(4)	C(11)-H(11A)	0.9800
N(3)-C(12)	1.340(4)	C(11)-H(11B)	0.9800
N(4)-C(12)	1.354(4)	C(11)-H(11C)	0.9800
N(4)-C(16)	1.460(4)	C(13)-C(14)	1.529(4)
N(4)-C(13)	1.461(4)	C(13)-H(13A)	0.9900
O(2)-C(12)	1.274(4)	C(13)-H(13B)	0.9900
O(1)-C(1)	1.289(4)	C(14)-C(15)	1.519(5)
C(2)-C(3)	1.520(5)	C(14)-H(14A)	0.9900
C(2)-H(2A)	0.9900	C(14)-H(14B)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(15)-C(16)	1.528(4)
C(3)-C(4)	1.524(5)	C(15)-H(15A)	0.9900
C(3)-H(3A)	0.9900	C(15)-H(15B)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900	C(16)-H(16A)	0.9900
C(4)-C(5)	1.532(4)	C(16)-H(16B)	0.9900
C(4)-H(4A)	0.9900	C(17)-C(18)	1.530(5)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(17)-C(19)	1.534(4)
C(5)-H(5A)	0.9900	C(17)-H(17)	1.0000
		C(18)-H(18A)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800	C(1)-N(2)-C(2)	124.1(3)
C(18)-H(18C)	0.9800	C(1)-N(2)-C(5)	123.0(3)
C(19)-H(19A)	0.9800	C(2)-N(2)-C(5)	112.2(3)
C(19)-H(19B)	0.9800	C(12)-N(3)-P(2)	126.6(2)
C(19)-H(19C)	0.9800	C(12)-N(4)-C(16)	122.8(3)

C(20)-C(21)	1.524(5)	C(12)-N(4)-C(13)	123.9(3)
C(20)-C(22)	1.531(5)	C(16)-N(4)-C(13)	113.3(2)
C(20)-H(20)	1.0000	C(12)-O(2)-Zn(1)	127.7(2)
C(21)-H(21A)	0.9800	C(1)-O(1)-Zn(1)	128.3(2)
C(21)-H(21B)	0.9800	O(1)-C(1)-N(1)	128.0(3)
C(21)-H(21C)	0.9800	O(1)-C(1)-N(2)	115.8(3)
C(22)-H(22A)	0.9800	N(1)-C(1)-N(2)	116.2(3)
C(22)-H(22B)	0.9800	N(2)-C(2)-C(3)	103.4(3)
C(22)-H(22C)	0.9800	N(2)-C(2)-H(2A)	111.1
O(1)-Zn(1)-O(2)	108.61(10)	C(3)-C(2)-H(2A)	111.1
O(1)-Zn(1)-S(1)	105.78(7)	N(2)-C(2)-H(2B)	111.1
O(2)-Zn(1)-S(1)	108.42(7)	C(3)-C(2)-H(2B)	111.1
O(1)-Zn(1)-S(2)	110.52(8)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.0
O(2)-Zn(1)-S(2)	105.71(7)	C(2)-C(3)-C(4)	102.6(3)
S(1)-Zn(1)-S(2)	117.56(4)	C(2)-C(3)-H(3A)	111.2
N(1)-P(1)-C(9)	110.15(15)	C(4)-C(3)-H(3A)	111.2
N(1)-P(1)-C(6)	105.15(14)	C(2)-C(3)-H(3B)	111.2
C(9)-P(1)-C(6)	106.10(14)	C(4)-C(3)-H(3B)	111.2
N(1)-P(1)-S(1)	119.14(11)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.2
C(9)-P(1)-S(1)	108.95(11)	C(3)-C(4)-C(5)	103.4(2)
C(6)-P(1)-S(1)	106.48(11)	C(3)-C(4)-H(4A)	111.1
N(3)-P(2)-C(17)	104.51(14)	C(5)-C(4)-H(4A)	111.1
N(3)-P(2)-C(20)	109.84(15)	C(3)-C(4)-H(4B)	111.1
C(17)-P(2)-C(20)	106.83(15)	C(5)-C(4)-H(4B)	111.1
N(3)-P(2)-S(2)	118.67(11)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.0
C(17)-P(2)-S(2)	106.86(11)	N(2)-C(5)-C(4)	103.1(3)
C(20)-P(2)-S(2)	109.39(11)	N(2)-C(5)-H(5A)	111.1
P(1)-S(1)-Zn(1)	96.64(4)	C(4)-C(5)-H(5A)	111.1
P(2)-S(2)-Zn(1)	96.05(4)	N(2)-C(5)-H(5B)	111.1
C(1)-N(1)-P(1)	126.6(2)	C(4)-C(5)-H(5B)	111.1
		H(5A)-C(5)-H(5B)	109.1
C(7)-C(6)-C(8)	111.2(3)	O(2)-C(12)-N(3)	128.6(3)
C(7)-C(6)-P(1)	110.5(2)	O(2)-C(12)-N(4)	116.4(3)
C(8)-C(6)-P(1)	111.5(2)	N(3)-C(12)-N(4)	115.0(3)
C(7)-C(6)-H(6)	107.8	N(4)-C(13)-C(14)	102.7(3)
C(8)-C(6)-H(6)	107.8	N(4)-C(13)-H(13A)	111.2
P(1)-C(6)-H(6)	107.8	C(14)-C(13)-H(13A)	111.2
C(6)-C(7)-H(7A)	109.5	N(4)-C(13)-H(13B)	111.2
C(6)-C(7)-H(7B)	109.5	C(14)-C(13)-H(13B)	111.2

H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.1
C(6)-C(7)-H(7C)	109.5	C(15)-C(14)-C(13)	104.2(3)
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(15)-C(14)-H(14A)	110.9
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(13)-C(14)-H(14A)	110.9
C(6)-C(8)-H(8A)	109.5	C(15)-C(14)-H(14B)	110.9
C(6)-C(8)-H(8B)	109.5	C(13)-C(14)-H(14B)	110.9
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.9
C(6)-C(8)-H(8C)	109.5	C(14)-C(15)-C(16)	103.7(3)
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	111.0
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(16)-C(15)-H(15A)	111.0
C(10)-C(9)-C(11)	110.7(3)	C(14)-C(15)-H(15B)	111.0
C(10)-C(9)-P(1)	111.7(2)	C(16)-C(15)-H(15B)	111.0
C(11)-C(9)-P(1)	111.5(2)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.0
C(10)-C(9)-H(9)	107.5	N(4)-C(16)-C(15)	103.3(3)
C(11)-C(9)-H(9)	107.5	N(4)-C(16)-H(16A)	111.1
P(1)-C(9)-H(9)	107.5	C(15)-C(16)-H(16A)	111.1
C(9)-C(10)-H(10A)	109.5	N(4)-C(16)-H(16B)	111.1
C(9)-C(10)-H(10B)	109.5	C(15)-C(16)-H(16B)	111.1
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.1
C(9)-C(10)-H(10C)	109.5	C(18)-C(17)-C(19)	111.7(3)
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(18)-C(17)-P(2)	110.5(2)
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(19)-C(17)-P(2)	112.0(2)
C(9)-C(11)-H(11A)	109.5	C(18)-C(17)-H(17)	107.5
C(9)-C(11)-H(11B)	109.5	C(19)-C(17)-H(17)	107.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	P(2)-C(17)-H(17)	107.5
C(9)-C(11)-H(11C)	109.5	C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5		
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5		
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5		
C(17)-C(19)-H(19A)	109.5		
C(17)-C(19)-H(19B)	109.5		
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5		
C(17)-C(19)-H(19C)	109.5		
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5		
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5		
C(21)-C(20)-C(22)	112.2(3)		
C(21)-C(20)-P(2)	110.4(2)		

C(22)-C(20)-P(2)	110.3(2)
C(21)-C(20)-H(20)	107.9
C(22)-C(20)-H(20)	107.9
P(2)-C(20)-H(20)	107.9
C(20)-C(21)-H(21A)	109.5
C(20)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(20)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(20)-C(22)-H(22A)	109.5
C(20)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(20)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5

Ángulos de torsion (°) para ZnSO

Ángulo
(°)

Anillo 1: Zn(1) – O(1) – C(1) – N(1) – P(1) – S(1)

S(1) – Zn(1) – O(1) – C(1)	15.96
O(1) – Zn(1) – S(1) – P(1)	12.73
N(1) – P(1) – S(1) – Zn(1)	-36.97
N(1) – C(1) – O(1) – Zn(1)	-25.64
O(1) – C(1) – N(1) – P(1)	-6.01
S(1) – P(1) – N(1) – C(1)	42.7

Anillo 2: Zn(1) – O(2) – C(12) – N(3) – P(2) – S(2)

S(2) – Zn(1) – O(2) – C(12)	14.45
O(2) – Zn(1) – S(2) – P(2)	14.46
N(3) – P(2) – S(2) – Zn(1)	-24.86
N(3) – C(12) – O(2) – Zn(1)	-39.02
O(2) – C(12) – N(3) – P(2)	-6.76
S(2) – P(2) – N(3) – C(12)	44.81

DATOS CRISTALOGRAFICOS Y REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

CdSSe

Identification code	CdSSe
Empirical formula	C ₂₂ H ₄₄ N ₄ P ₂ S ₂ Se ₂ Cd
Formula weight	760.99
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.689(3) Å α = 102.528(5)° b = 10.542(3) Å β = 102.781(5)° c = 16.813(5) Å γ = 101.233(5)°
Volume	1580.9(8) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.599 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.244 mm ⁻¹
F(000)	764
Crystal size	0.37 x 0.28 x 0.13 mm ³
Theta range for data collection	1.29 to 28.19°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	18465
Independent reflections	7302 [R(int) = 0.0442]
Completeness to theta = 28.19°	94.0 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.6778 and 0.3799
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7302 / 0 / 306
Goodness-of-fit on F ²	0.996
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0441, wR2 = 0.0907
R indices (all data)	R1 = 0.0753, wR2 = 0.1073
Largest diff. peak and hole	0.564 and -0.498 e.Å ⁻³

DISTANCIAS DE ENLACE (Å) Y ÁNGULOS (°) PARA CdSSe			
		C(5)-H(5B)	0.9700
Cd(1)-S(2)	2.5474(14)	C(6)-C(7)	1.527(7)
Cd(1)-S(1)	2.5481(14)	C(6)-C(8)	1.537(7)
Cd(1)-Se(2)	2.5865(9)	C(6)-H(6)	0.9800
Cd(1)-Se(1)	2.6330(8)	C(7)-H(7A)	0.9600
P(1)-N(1)	1.605(4)	C(7)-H(7B)	0.9600
P(1)-C(6)	1.828(5)	C(7)-H(7C)	0.9600
P(1)-C(9)	1.835(5)	C(8)-H(8A)	0.9600
P(1)-S(1)	2.0193(17)	C(8)-H(8B)	0.9600
P(2)-N(3)	1.599(4)	C(8)-H(8C)	0.9600
P(2)-C(17)	1.817(5)	C(9)-C(11)	1.522(7)
P(2)-C(20)	1.841(5)	C(9)-C(10)	1.524(7)
P(2)-S(2)	2.0275(16)	C(9)-H(9)	0.9800
Se(1)-C(1)	1.917(4)	C(10)-H(10A)	0.9600
Se(2)-C(12)	1.921(4)	C(10)-H(10B)	0.9600
N(1)-C(1)	1.310(5)	C(10)-H(10C)	0.9600
N(2)-C(1)	1.346(5)	C(11)-H(11A)	0.9600
N(2)-C(5)	1.469(6)	C(11)-H(11B)	0.9600
N(2)-C(2)	1.476(6)	C(11)-H(11C)	0.9600
N(3)-C(12)	1.302(5)	C(13)-C(14)	1.505(7)
N(4)-C(12)	1.332(5)	C(13)-H(13A)	0.9700
N(4)-C(13)	1.468(5)	C(13)-H(13B)	0.9700
N(4)-C(16)	1.473(5)	C(14)-C(15)	1.509(7)
C(2)-C(3)	1.501(7)	C(14)-H(14A)	0.9700
C(2)-H(2A)	0.9700	C(14)-H(14B)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9700	C(15)-C(16)	1.519(7)
C(3)-C(4)	1.400(8)	C(15)-H(15A)	0.9700
C(3)-H(3A)	0.9700	C(15)-H(15B)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700	C(16)-H(16A)	0.9700
C(4)-C(5)	1.506(7)	C(16)-H(16B)	0.9700
C(4)-H(4A)	0.9700	C(17)-C(18)	1.525(7)
C(4)-H(4B)	0.9700	C(17)-C(19)	1.541(6)
C(5)-H(5A)	0.9700	C(17)-H(17)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9600	C(18)-H(18A)	0.9600
C(18)-H(18C)	0.9600	P(2)-S(2)-Cd(1)	101.43(6)
C(19)-H(19A)	0.9600	C(1)-N(1)-P(1)	134.0(3)
C(19)-H(19B)	0.9600	C(1)-N(2)-C(5)	128.1(4)
C(19)-H(19C)	0.9600	C(1)-N(2)-C(2)	120.3(4)
		C(5)-N(2)-C(2)	111.5(4)

C(20)-C(21)	1.515(7)	C(12)-N(3)-P(2)	142.6(3)
C(20)-C(22)	1.528(7)	C(12)-N(4)-C(13)	127.6(4)
C(20)-H(20)	0.9800	C(12)-N(4)-C(16)	121.5(3)
C(21)-H(21A)	0.9600	C(13)-N(4)-C(16)	111.0(4)
C(21)-H(21B)	0.9600	N(1)-C(1)-N(2)	116.1(4)
C(21)-H(21C)	0.9600	N(1)-C(1)-Se(1)	129.1(3)
C(22)-H(22A)	0.9600	N(2)-C(1)-Se(1)	114.8(3)
C(22)-H(22B)	0.9600	N(2)-C(2)-C(3)	104.1(4)
C(22)-H(22C)	0.9600	N(2)-C(2)-H(2A)	110.9
S(2)-Cd(1)-S(1)	111.95(4)	C(3)-C(2)-H(2A)	110.9
S(2)-Cd(1)-Se(2)	105.93(3)	N(2)-C(2)-H(2B)	110.9
S(1)-Cd(1)-Se(2)	113.52(3)	C(3)-C(2)-H(2B)	110.9
S(2)-Cd(1)-Se(1)	105.72(3)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.0
S(1)-Cd(1)-Se(1)	102.36(3)	C(4)-C(3)-C(2)	107.1(5)
Se(2)-Cd(1)-Se(1)	117.25(3)	C(4)-C(3)-H(3A)	110.3
N(1)-P(1)-C(6)	107.5(2)	C(2)-C(3)-H(3A)	110.3
N(1)-P(1)-C(9)	102.5(2)	C(4)-C(3)-H(3B)	110.3
C(6)-P(1)-C(9)	110.3(2)	C(2)-C(3)-H(3B)	110.3
N(1)-P(1)-S(1)	118.26(15)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.5
C(6)-P(1)-S(1)	111.19(16)	C(3)-C(4)-C(5)	110.0(5)
C(9)-P(1)-S(1)	106.67(17)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.7
N(3)-P(2)-C(17)	104.3(2)	C(5)-C(4)-H(4A)	109.7
N(3)-P(2)-C(20)	107.9(2)	C(3)-C(4)-H(4B)	109.7
C(17)-P(2)-C(20)	106.5(2)	C(5)-C(4)-H(4B)	109.7
N(3)-P(2)-S(2)	120.60(14)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.2
C(17)-P(2)-S(2)	105.67(17)	N(2)-C(5)-C(4)	101.9(4)
C(20)-P(2)-S(2)	110.82(16)	N(2)-C(5)-H(5A)	111.4
P(1)-S(1)-Cd(1)	97.07(6)	C(4)-C(5)-H(5A)	111.4
C(1)-Se(1)-Cd(1)	106.75(13)	N(2)-C(5)-H(5B)	111.4
C(12)-Se(2)-Cd(1)	105.19(12)	C(4)-C(5)-H(5B)	111.4
C(7)-C(6)-C(8)	111.4(5)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.2
C(7)-C(6)-P(1)	114.7(4)	N(3)-C(12)-N(4)	116.7(4)
C(8)-C(6)-P(1)	112.8(4)	N(3)-C(12)-Se(2)	129.2(3)
C(7)-C(6)-H(6)	105.7	N(4)-C(12)-Se(2)	114.1(3)
C(8)-C(6)-H(6)	105.7	N(4)-C(13)-C(14)	103.9(4)
P(1)-C(6)-H(6)	105.7	N(4)-C(13)-H(13A)	111.0
C(6)-C(7)-H(7A)	109.5	C(14)-C(13)-H(13A)	111.0
C(6)-C(7)-H(7B)	109.5	N(4)-C(13)-H(13B)	111.0
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(14)-C(13)-H(13B)	111.0

C(6)-C(7)-H(7C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.0
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(13)-C(14)-C(15)	103.7(4)
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(13)-C(14)-H(14A)	111.0
C(6)-C(8)-H(8A)	109.5	C(15)-C(14)-H(14A)	111.0
C(6)-C(8)-H(8B)	109.5	C(13)-C(14)-H(14B)	111.0
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(15)-C(14)-H(14B)	111.0
C(6)-C(8)-H(8C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.0
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(14)-C(15)-C(16)	103.5(4)
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15A)	111.1
C(11)-C(9)-C(10)	110.6(5)	C(16)-C(15)-H(15A)	111.1
C(11)-C(9)-P(1)	110.4(3)	C(14)-C(15)-H(15B)	111.1
C(10)-C(9)-P(1)	113.3(3)	C(16)-C(15)-H(15B)	111.1
C(11)-C(9)-H(9)	107.4	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.0
C(10)-C(9)-H(9)	107.4	N(4)-C(16)-C(15)	103.3(4)
P(1)-C(9)-H(9)	107.4	N(4)-C(16)-H(16A)	111.1
C(9)-C(10)-H(10A)	109.5	C(15)-C(16)-H(16A)	111.1
C(9)-C(10)-H(10B)	109.5	N(4)-C(16)-H(16B)	111.1
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	C(15)-C(16)-H(16B)	111.1
C(9)-C(10)-H(10C)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.1
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	C(18)-C(17)-C(19)	110.0(4)
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(18)-C(17)-P(2)	110.6(3)
C(9)-C(11)-H(11A)	109.5	C(19)-C(17)-P(2)	112.3(3)
C(9)-C(11)-H(11B)	109.5	C(18)-C(17)-H(17)	107.9
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(19)-C(17)-H(17)	107.9
C(9)-C(11)-H(11C)	109.5	P(2)-C(17)-H(17)	107.9
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5		
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5		
C(17)-C(19)-H(19A)	109.5		
C(17)-C(19)-H(19B)	109.5		
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5		
C(17)-C(19)-H(19C)	109.5		
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5		
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5		
C(21)-C(20)-C(22)	112.6(4)		
C(21)-C(20)-P(2)	111.4(3)		
C(22)-C(20)-P(2)	111.7(4)		

C(21)-C(20)-H(20)	106.9
C(22)-C(20)-H(20)	106.9
P(2)-C(20)-H(20)	106.9
C(20)-C(21)-H(21A)	109.5
C(20)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(20)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(20)-C(22)-H(22A)	109.5
C(20)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(20)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5

Ángulos de torsion (°) para CdSSe

Ángulo
(°)

Anillo 1: Cd(1) – Se(1) – C(1) – N(1) – P(1) – S(1)

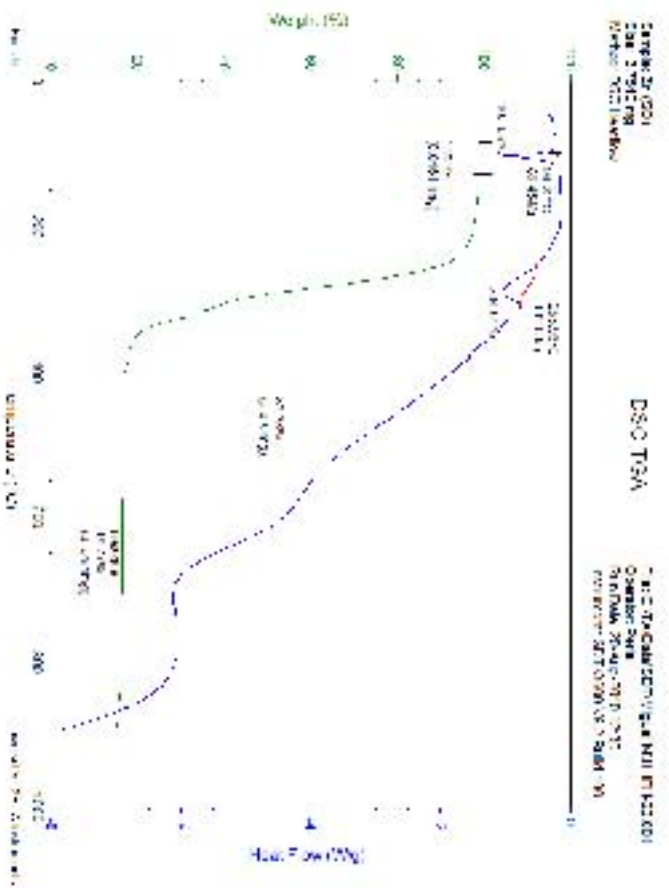
S(1) – Cd(1) – Se(1) – C(1)	3.10
Se(1) – Cd(1) – S(1) – P(1)	-33.44
N(1) – P(1) – S(1) – Cd(1)	64.06
N(1) – C(1) – Se(1) – Cd(1)	19.8
Se(1) – C(1) – N(1) – P(1)	2.70
S(1) – P(1) – N(1) – C(1)	-58.71

Anillo 2: Cd(1) – Se(2) – C(12) – N(3) – P(2) – S(2)

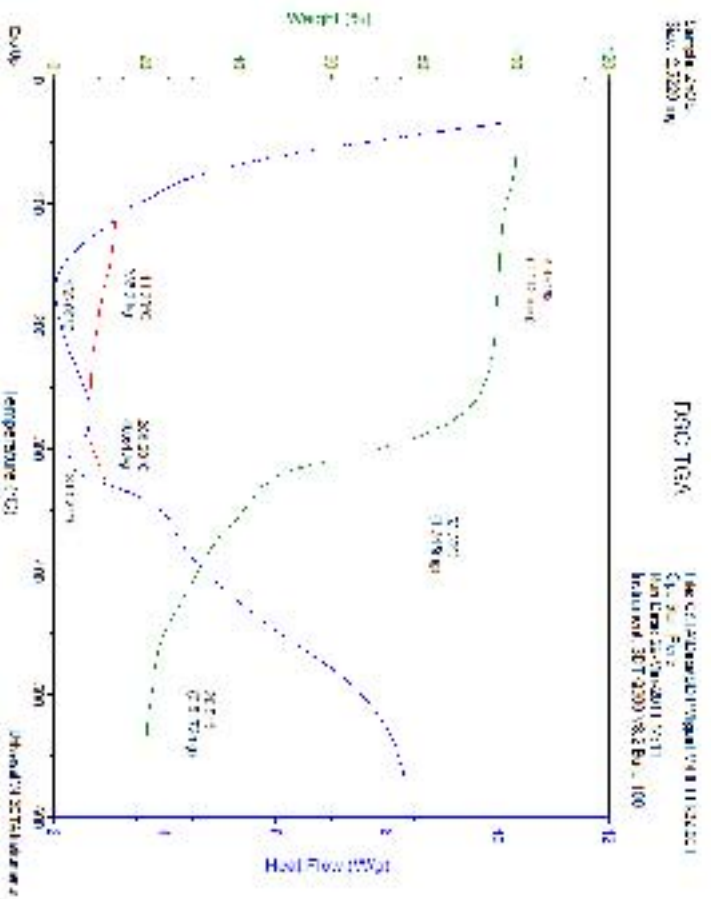
S(2) – Cd(1) – Se(2) – C(12)	2.97
Se(2) – Cd(1) – S(2) – P(2)	-26.21
N(3) – P(2) – S(2) – Cd(1)	41.97
N(3) – C(12) – Se(12) – Cd(1)	19.95
Se(2) – C(12) – N(3) – P(2)	-26.21
S(2) – P(2) – N(3) – C(12)	-30.93

7.5 TGA y DSC de los complejos de Zn y Cd

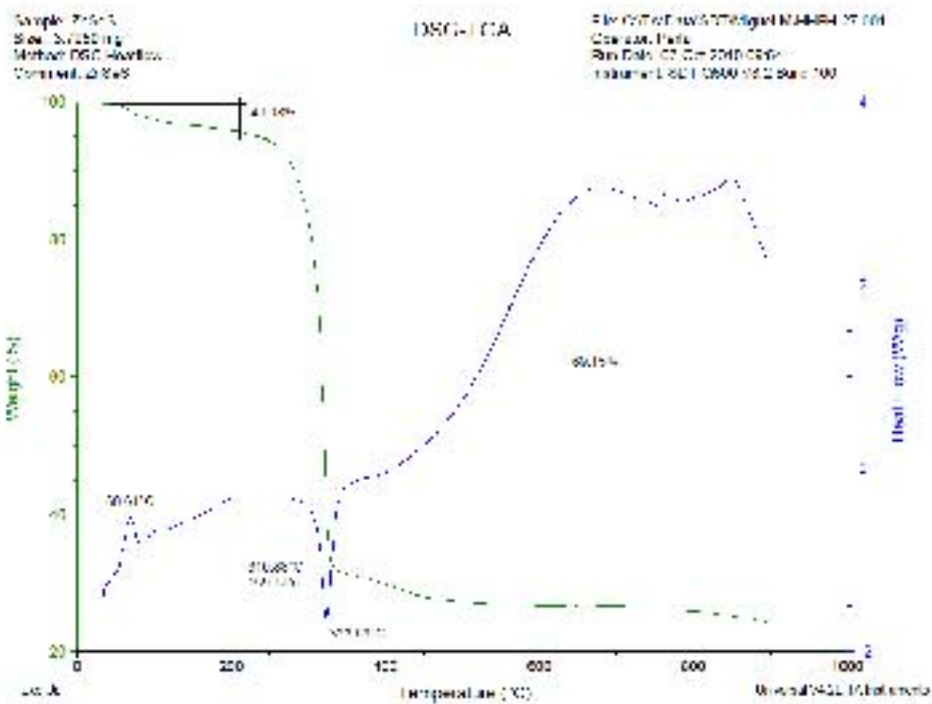
ZNSO



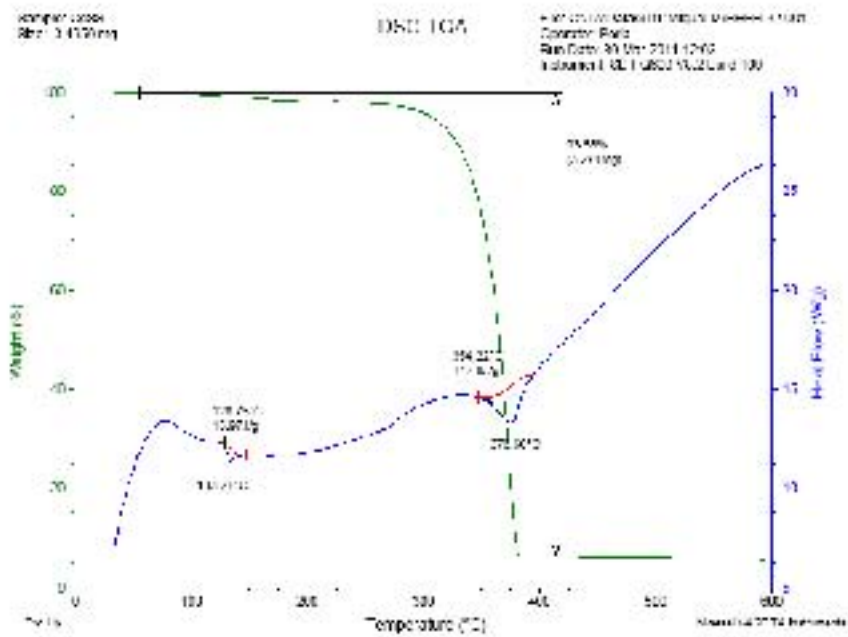
ZNSO



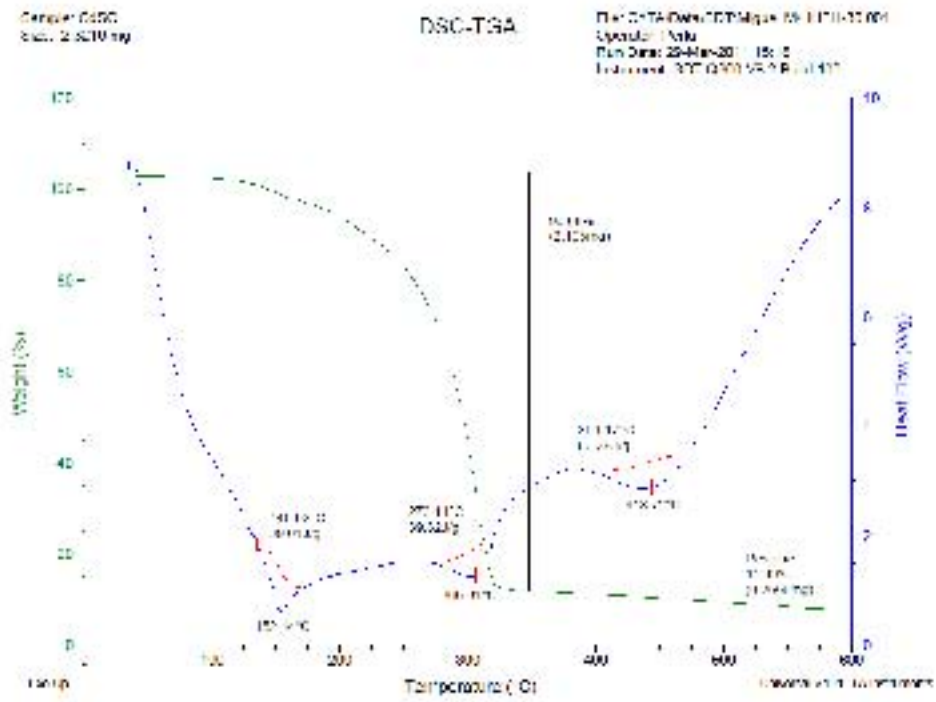
ZnSeS



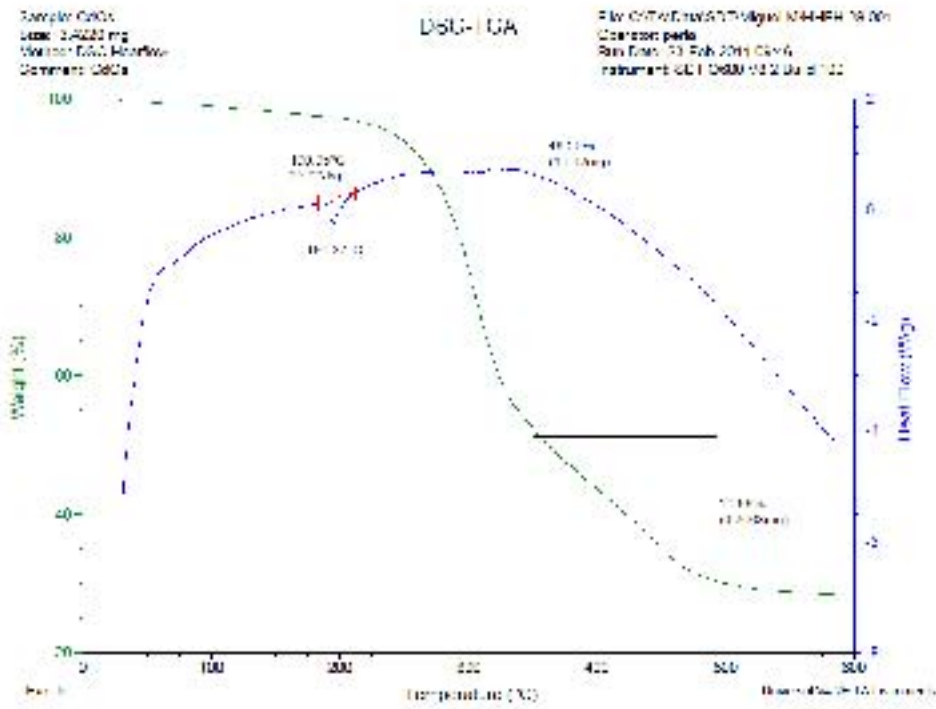
CdSS



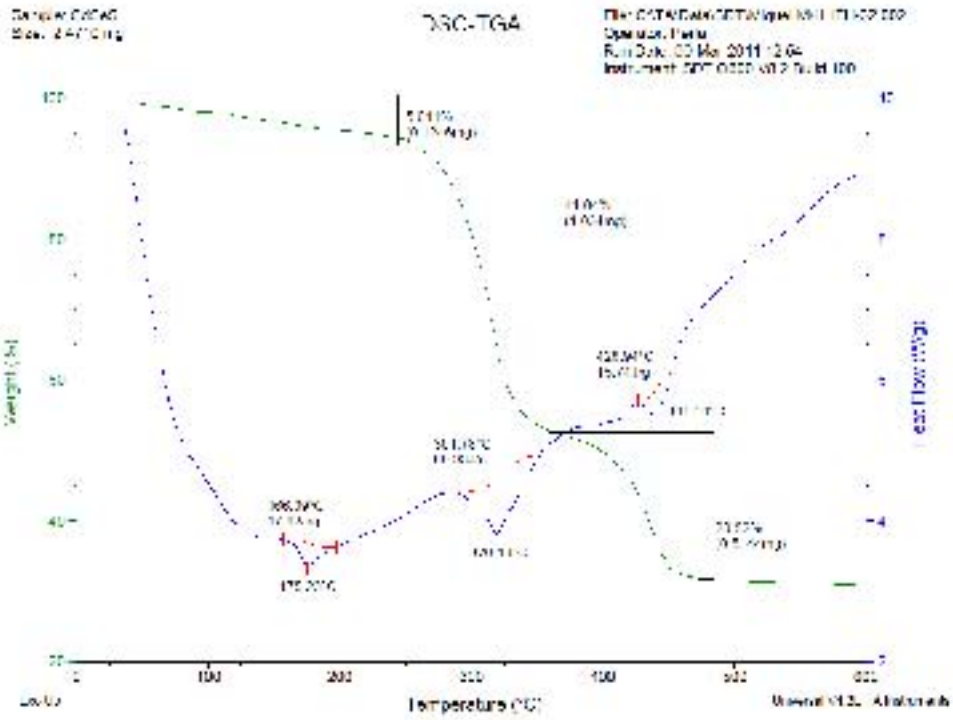
CdSO



CdOS



CdSeS



CAPITULO VIII

8.1 Bibliografía.

-
- ¹ a) T. Q. Ly, J. D. Woollins. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 176, 451. b) C. Silvestru, J. E. Drake. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 223, 117.
- ² a) F. D. Sokolov, V. V. Brusko, N. G. Zabiroy, R. A. Cherkasov. *Curr. Org. Chem.*, **2006**, 10, 27. b) D. J. Birdsall, J. Green, T.Q. Ly, J. Novosad, M. Necas, A. M. Z. Slawin, J. D. Wollins, Z. Zak. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1445. c) N. G. Zabiroy, F. M. Shamsevaleyev, R. A. Cherkasov. *Russ. Chem. Rev.*, **1991**, 60, 2189. d) R. M. Kamalov, M. G. Zimin, A. N. Pudovic. *Russ. Chem. Rev.*, **1985**, 54, 2044.
- ³ a) N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 3^a Ed. Academic Press, San Diego, **1990**. b) G. Socrates, **Infrared and Raman Characteristic Groups Frequencies**, 3^o Ed. John Wiley & Sons, NY, **2001**.
- ⁴ a) I. Haiduc, V. P. Botha, A. Ziegler. *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 15, 123. b) T. Q. Ly, A. M. Z. Slawin, J. D. Wollins. *Polyhedron*, **1999**, 18, 1761. c) R. A. Spencer, J. M. Swan, H. B. Wright. *Aust. J. Chem.*, **1969**, 22, 2359. d) I. Ojima, K. Akiba, N. Inamoto. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1973**, 46, 2559.
- ⁵ a) A. Schmidpeter, H. Groeger. *Chem. Ber.*, **1967**, 100, 3052. b) H. Groeger, A. Schmidpeter. *Chem. Ber.*, **1967**, 100, 3216. c) I. Ojima, T. Iwamoto, T. Onishi, N. Inamoto, K. Tamaru. *Chem. Comm.*, **1969**, 1501.
- ⁶ a) A. L. Kon'kin, V. G. Shtyrlin, A. V. Aganov, N. G. Zabiroy, R. R. Garipov, A. V. Zakharov. *Russ. J. Gen. Chem.*, **1998**, 68, 1562. b) V. V. Brusko, A. I. Rakhmatullin, N. G. Zabiroy. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2000**, 70, 1603.
- ⁷ a) V. M. Amirkhanov, V. A. Ovchynnikov, V. A. Trush, Skopenko, V. V. *Russ. J. Org. Chem.*, **1996**, 32, 376. b) V. M. Amirkhanov, V. A. Trush. *Russ. J. Gen. Chem.*, **1995**, 65, 1120. c) N. G. Zabiroy, F. M. Shamsevaleyev, V. A. Shcherbakova, R. A. Cherkasov, V. N. Solovyov, A. N. Chekhlov, G. V. Dmitryeva, I. V. Martynov. *J. Gen. Chem. USSR.*, **1990**, 60, 1997.
- ⁸ V. A. Trush, K. E. Gubina, V. M. Amirkhanov, J. Swiatek-Kozlowska, K. V. Domasevitch. *Polyhedron*, **2005**, 24, 1007.
- ⁹ H. L. Milton, M. V. Wheatley, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins. *Polyhedron*, **2004**, 23, 3211.

-
- ¹⁰ F. D. Sokolov, D. A. Safin, N. G. Zabiroy, V. V. Brusko, B. I. Khairutdinov, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2027.
- ¹¹ a) F. Maury. *Chem. Vap. Dep.*, **1996**, 2, 113. b) A. N. Gleizes. *Chem. Vap. Dep.*, **2000**, 6, 155.
- ¹² R. S. Mane, C. D. Lokhande. *Mat. Chem. Phys.*, **2000**, 65, 1.
- ¹³ S. D. Reid, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, B. J. Waller, M. Webster. *Dalton Trans.*, **2007**, 4769.
- ¹⁴ a) C. Ghosh, B. P. Verma, *Thin Solid Films*, **1979**, 60. b) B. B. Nayak, H. N. Acharya, T. K. Chaudhari, G. B. Mitra. *Thin Solid Films*, **1982**, 92, 309. c) Y. Ma. Yale, R. H. Bube. *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, 124, 1430. d) N. R. Pavaskar, C. A. Menzes, A. P. B. Sinha. *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, 124, 743. e) S. H. Pawar, P. N. Bhosale, S. P. Tamhankar. *Thin Solid Films*, **1983**, 110, 165. f) S. H. Pawar, S. P. Tamhankar, P. N. Bhosale, M. D. Uplane. *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, **1983**, 21, 665. g) S. H. Pawar, P. N. Bhosale. *Mater. Chem. Phys.*, **1984**, 11, 461.
- ¹⁵ a) P. O. Brien, J. McAlsce. *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2309. b) C. D. Lokhande, S. H. Pawar. *Solid State Commun.*, **1982**, 43, 623.
- ¹⁶ P. Pramanik, S. Biswas. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, 133, 350.
- ¹⁷ a) D. A. Safin, A. Klein, M. G. Babashkina, H. Noth, D. B. Krivolapov, I. A. Livinov, H. Kozlowski. *Polyhedron*, **2009**, 28, 1504. b) S. D. Robertson, T. Chivers. *Dalton Trans.*, **2008**, 1765. c) M. Afzaal, D. Crouch, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O. Brien, J. Ho Park. *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 639.
- ¹⁸ G. M. Sheldrick, SMART Bruker AXs, Inc., Madison, WI, USA, **2000**.
- ¹⁹ G. M. Sheldrick., SAINT-plus 6.0 Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, **2000**.
- ²⁰ G. M. Sheldrick. *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112.
- ²¹ O. Kühl, ***Phosphorus-31 NMR Spectroscopy-A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist***. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2008**. Pág. 33.
- ²² L. Laitem, L. Christiaens, M. Renson. *Org. Magn. Res.*, **1980**, 13, 5, 319.
- ²³ C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan. *Spectrochim. Acta*, **1962**, 18, 541.
- ²⁴ D. Cupertino, D. J. Birdsall, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins. *Inorg. Chim. Acta.*, **1999**, 290, 1.
- ²⁵ B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez. *Dalton Trans.*, **2008**, 2832.