



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de selenio  
y telurio con los ligantes calcogenados tipo  
[ $\Phi_2P(E)[CNNHNC]P(E)\Phi_2$ ] con E=O,S y Se**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**DIEGO ANTONIO OCAMPO GUTIÉRREZ DE VELASCO**



**MÉXICO, D.F.**

**2011**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesora: Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

**VOCAL:** Profesor: Raymundo Cea Olivares

**SECRETARIO:** Profesora: Verónica García Montalvo

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Noé Zúñiga Villarreal

**2° SUPLENTE:** Profesora: María Kenia Zamora Rosete

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 6 INORGÁNICA. INSTITUTO QUÍMICA. UNAM**

**ASESORA DEL TEMA: DRA. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO**

---

(Nombre y firma)

**SUSTENTANTE: DIEGO ANTONIO OCAMPO GUTIÉRREZ DE VELASCO**

---

(Nombre y firma)

## **Dedicatoria**

Este trabajo va dedicado a las personas que más quiero en el mundo, mi familia. La universidad fue un periodo muy especial para mí, una etapa de crecimiento y de descubrimiento del mundo. Ustedes me han ayudado a forjarme y a poder enfrentar día con día los retos que se me presentan. Sin duda alguna es la fortaleza de nuestra unión lo que me da el brío para luchar por más.

A mis padres. He crecido con el ejemplo de dos personas formidables, lo cual me impulsa a ser mejor cada día. Su quehacer diario es una verdadera inspiración para mí. Espero poder siempre hacerlos sentir orgullosos y seguros de que dejaron sembrado algo bueno en el mundo. Gracias por sus sacrificios, su amor y su disciplina.

A mis hermanos, sin los cuales la vida no sería igual. Han sido a lo largo de toda mi vida mis amigos y protectores. Dos mundos tan interesantes y magníficos, que espero seguir descubriendo poco a poco a lo largo de todas nuestras vidas. Gracias por siempre apuntarme en el camino correcto para que no cayera, y por ayudarme a levantarme cuando lo hice.

A mis abuelos, por el cariño que siempre me dieron y por llenar mi corazón. Cada momento que pasamos ha sido precioso para mí, y haga lo que haga, siempre estarán en mí. A mis primas, primos, tías y tíos.

## **Agradecimientos**

La tesis es la culminación de un camino que emprendí hace ya unos años. A lo largo de la carrera tuve la fortuna de toparme con gente que me ayudó a formarme y desarrollarme. Quisiera agradecer a Verónica García Montalvo por todas las oportunidades que me brindó a lo largo de estos años, tanto en lo académico y profesional como en enseñanzas para la vida. Al grupo de trabajo del laboratorio VI de Inorgánica (Kathy, Iván y Alicia) por aguantarme y apoyarme. Y por supuesto, a Marisol por estar siempre ahí para ayudarme, escucharme y retarme.

Además, quisiera reconocer la labor de unas maestras increíbles sin las que ni mi formación ni el tiempo en la facultad hubiera sido lo mismo: Carmen, Kathy, Majo, Marisol, Marlene y Midori. Gracias por dejarme entrar en sus vidas y por la huella que han dejado en la mía. Gracias a los amigos y compañeros de la facultad, en especial a los masters Gustavo y Víctor.

También quiero agradecer a mis amigos (Olinca, Tec y SEK), por el apoyo, comprensión y cariño. Espero que sigamos creciendo juntos.

Aprovecho para agradecer a la UNAM por esta maravillosa experiencia, así como por la beca del proyecto IN212808-DGAPA-PAPIIT y IN2013113-DGAPA-PAPIIT.

Quisiera agradecer a la Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya (IR), a la M.C. Eréndira García Ríos (AE), al Dr. Jhon Balanta, a la Dra. Perla Román (TGA, del CIQ-UAEM, Cuernavaca), a la Dra. Isabel Chávez (RMN-sólidos) y al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo (Raman) por su apoyo para la realización de este proyecto de investigación.

道

## Índice General

	Página
<b>Abreviaturas y Símbolos.....</b>	<b>8</b>
<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>10</b>
<b>Índice de Tablas.....</b>	<b>11</b>
<b>Índice de Compuestos.....</b>	<b>12</b>
<b>1.- Introducción.....</b>	<b>14</b>
<b>2.- Antecedentes Teóricos.....</b>	<b>16</b>
2.1.- Selenio y Telurio Bivalentes.....	17
2.2.- Los ligantes calcogenados tipo $[\Phi_2P(E)[CNNHNC]P(E)\Phi_2]$ con E=O,S y Se.....	27
2.3.- Perspectivas futuras de la investigación.....	33
<b>3.- Objetivos.....</b>	<b>36</b>
3.1.- Objetivo General.....	37
3.2.- Objetivos Particulares.....	37
<b>4.- Sección Experimental.....</b>	<b>38</b>
4.1.- Consideraciones Generales.....	39
4.2.- Síntesis de Reactivos Iniciales.....	40
4.2.1.- Síntesis de los ligantes (4,5-bis(difenil)calcógenofosforanil)-1,2,3-triazol $[\Phi_2P(E)[CNNHNC]P(E)\Phi_2]$ (con E=O, S y Se).....	40
4.2.2.- Síntesis de cloruro de tetrakis(tiocarbamido) de telurio(II).....	43
4.3.- Síntesis de los compuestos de Se(II) y Te(II).....	44
4.3.1.- Método A.....	44
4.3.2.- Método B.....	44

4.3.3.- Síntesis de bis(4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II)... 1.....	45
4.3.4.- Síntesis de bis(4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II) ... 2.....	45
4.3.5.- Síntesis de bis(4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II) ... 3.....	46
4.3.6.- Síntesis de bis(4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II) ... 4.....	46
4.3.7.- Síntesis de bis(4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II) ... 5.....	47
4.3.8.- Síntesis de bis(4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II) ... 6.....	48
<b>5.- Discusión de Resultados .....</b>	<b>49</b>
<b>5.1.- Ligantes.....</b>	<b>50</b>
<b>5.2.- Compuestos de Se y Te en estado de oxidación II.....</b>	<b>51</b>
<b>5.3.- Espectroscopias de IR y Raman.....</b>	<b>55</b>
<b>5.4.- Resonancia Magnética Nuclear.....</b>	<b>58</b>
<b>5.5.- Análisis Termogravimétricos.....</b>	<b>61</b>
<b>6.- Conclusiones.....</b>	<b>63</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>67</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>72</b>

## Abreviaturas y símbolos

$3c4e^-$	Tres centros, cuatro electrones
ACAC	Acetilacetato
Å	Amstrong
arom.	Aromático
asym	Asimétrico
Bu	Butil
°C	Grados Celsius
$C_{2v}$	Grupo puntual de simetría cíclica con 2 planos verticales
cm	Centímetro
D	Descompone
$\delta$	Desplazamiento químico (en RMN)
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Sulfóxido de dimetilo
DSC	Calorimetría de exploración o barrido diferencial
E	Elemento de la familia de los calcogenuros (O, S o Se)
Edos. de ox.	Estados de oxidación
EI	Impacto electrónico
Electroneg.	Electronegatividad
ESI	Ionización por electrospray
Et	Etilo
exc	Excitado a
$\Phi$	Fenilo
FAB <sup>+</sup>	Bombardero rápido de electrones
FT	Transformadas de Fourier
g	Gramos
H <sup>+</sup>	Medio ácido
I	Insoluble
iPr	Isopropilo
IR	Infrarrojo
J	Julio

K	Kelvin
L, Lig	Ligante
M	Molar
Me	Metilo
MHz	Mega Hertz
min	Minuto
mL	Mililitros
mmol	Milimol
$\mu\Omega$	Micro ohmio
N	Normal
$\nu$	Frecuencia de vibración (en IR)
ND	No distinguible
nm	Nanómetro
P	Parcialmente soluble
p.f.	Punto de fusión
pm	Picómetros
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
PVD	Deposición física de vapor
R, G	Grupos funcionales
RMN	Resonancia magnética nuclear
st	Estiramiento (en IR)
sym	Simétrico
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
tz	Triazol
UA	Unidad arbitraria
-	Enlace formal sencillo
=	Enlace formal doble
...	Interacción débil

## Índice de Figuras

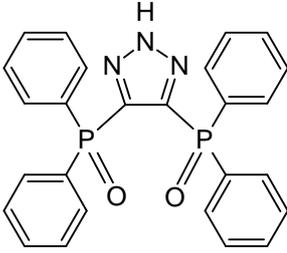
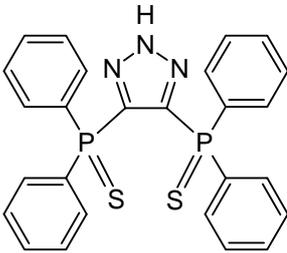
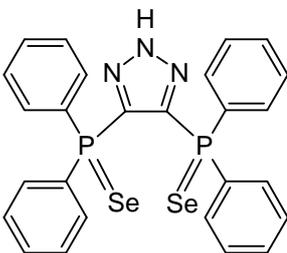
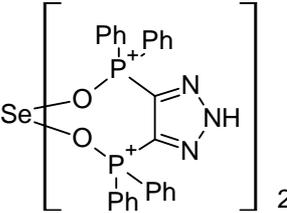
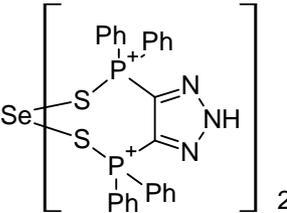
	Página
<b>Figura 1.-</b> Representación de la tabla periódica en la cual se resalta la familia de los calcógenos, en especial el selenio y telurio. De estos se incluye información general relevante [3].	5
<b>Figura 2.-</b> Ejemplos de las cinco clases de compuestos I-V. Sólo se muestran los núcleos centrales y su entorno. Como compuestos representativos de las clases se exponen I: $\text{Se}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$ ; II: $\text{Se}(\text{Et}_2\text{PSe}_2)_2$ ; III: $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NC}(\text{S})\text{S}_3(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ ; IV: $\text{Te}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; [5] V: $[\text{Se}\{\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)_2 \text{Se}, \text{Se}_9\}_2]$ . [8] VI: $\text{Se}(\text{S}_2\text{PEt}_2)_2$ [7].	7
<b>Figura 3.-</b> En <i>cis</i> -selenopentationato y <i>trans</i> -teluropentationato no se observa planaridad.	8
<b>Figura 4.-</b> Formas canónicas para compuestos de tiocarbamatos con selenio y telurio bivalentes (M= Se, Te; R= alquilo, arilo).	13
<b>Figura 5.-</b> Dos diferentes modos de coordinación ( <b>A</b> y <b>B</b> ) del ligante.	15
<b>Figura 6.-</b> Estructura de Rayos X del compuesto $\{k^3\text{-N,N',O-[4,5-(P(O)\Phi)_2(\mu\text{-tz})]\text{InMe}_2}\}_2$ .	17
<b>Figura 7.-</b> Estructura obtenida mediante difracción de Rayos X del complejo $\text{CeL}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (L =4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol), estructura general para estos complejos lantánidos y espectro de emisión de los complejos de $\text{EuL}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{EuL}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (F=1,10-fenantrolina) excitando a $\lambda_{\text{exc}}$ 267 nm.	18
<b>Figura 8.-</b> Representación de los compuestos de telurio (II) con los ligantes bis(difeniltiofosfinoil) etano (8a) [32] y bis(difenilselenofosfinoil) etano (8b) [33]. Para 8b R= $\text{CH}_3$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ o $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ y X= Cl o $\text{OCOFC}_3$ .	19
<b>Figura 9.-</b> Síntesis de difenilfosfiacetileno.	28
<b>Figura 10.-</b> Síntesis de bis(difenilfosfino)acetileno.	28
<b>Figura 11.-</b> Síntesis de bis(difenilcalcógenofosfinoil)acetileno, donde el calcógeno puede ser O, S o Se.	29
<b>Figura 12.-</b> Síntesis de 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, donde E puede ser O, S o Se.	30
<b>Figura 13.-</b> Síntesis de la sal del ligante 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, donde E puede ser O, S o Se.	30
<b>Figura 14.-</b> Síntesis de cloruro de tetrakis(tiocarbamido) de telurio(II).	31
<b>Figura 15.-</b> Síntesis del compuesto 1.	32
<b>Figura 16.-</b> Síntesis del compuesto 2.	33
<b>Figura 17.-</b> Síntesis del compuesto 3.	33

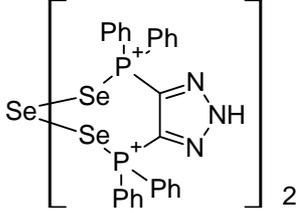
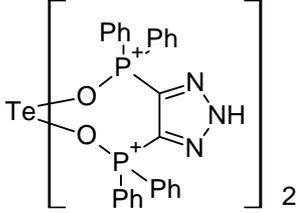
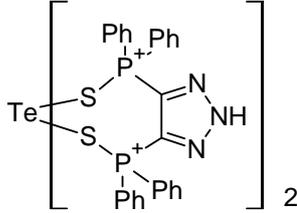
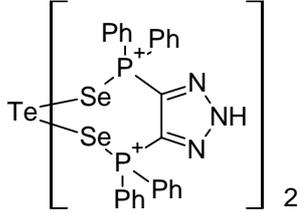
<b>Figura 18.-</b> Síntesis del compuesto <b>4</b> .	34
<b>Figura 19.-</b> Síntesis del compuesto <b>5</b> .	35
<b>Figura 20.-</b> Síntesis del compuesto <b>6</b> .	36
<b>Figura 21.-</b> Diagrama general de la síntesis de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, donde E puede ser O, S o Se.	37
<b>Figura 22.-</b> Diagrama general de la síntesis de los compuestos de selenio y telurio, así como de la sal de potasio de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, donde E puede ser O, S o Se.	38
<b>Figura 23.-</b> Diagrama de TGA del compuesto <b>1</b> .	49
<b>Figura 24.-</b> Diagrama de TGA del compuesto <b>2</b> .	50
<b>Figura 25.-</b> Diagrama de TGA del compuesto <b>3</b> .	50
<b>Figura 26.-</b> Representación gráfica de la posible estructura para el compuesto <b>3</b> .	53

### Índice de Tablas

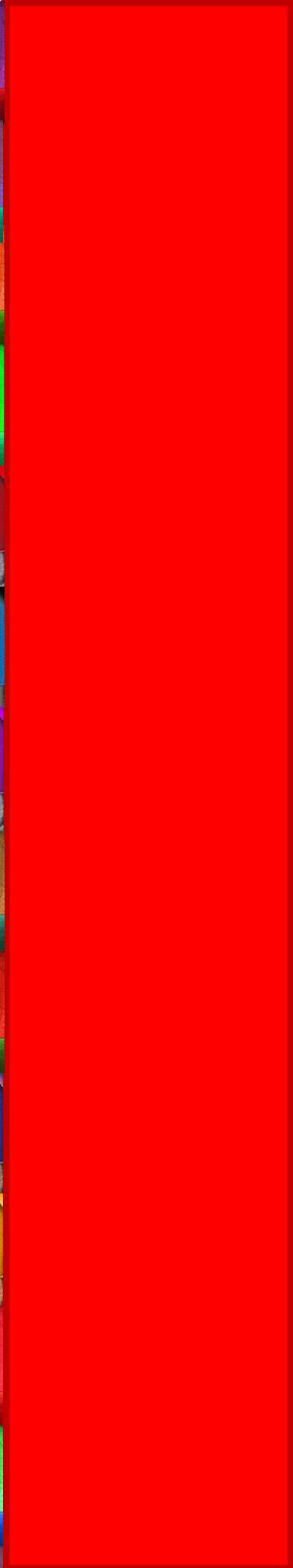
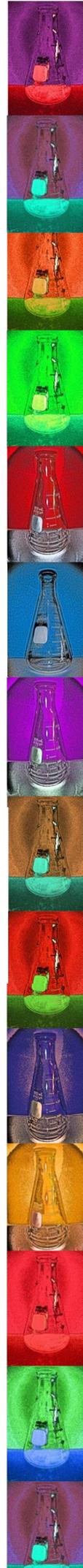
	Página
<b>Tabla 1.-</b> Apariencia y valores de rendimiento aparente para la formación de los compuestos <b>1-6</b> .	39
<b>Tabla 2.-</b> Solubilidad de complejos en diferentes disolventes.	40
<b>Tabla 3.-</b> Puntos de fusión de los compuestos <b>1-6</b> , y su descripción cualitativa.	41
<b>Tabla 4.-</b> Principales señales de IR para los compuestos <b>1-6</b> . Los valores de las frecuencias se dan en ( $\text{cm}^{-1}$ ). ND se refiere a que la señal no fue distinguible, ya sea por no ser de suficiente intensidad como para distinguirla del ruido del espectro o por quedar sobrepuesta con otras señales más intensas.	43
<b>Tabla 5.-</b> Desplazamientos químicos en ppm obtenidos de las resonancias de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .	46
<b>Tabla 6.-</b> Desplazamientos químicos en ppm obtenidos de las resonancias de $^{31}\text{P}$ .	47
<b>Tabla 7.-</b> Valores de los desplazamientos químicos en ppm para $^{77}\text{Se}$ .	47
<b>Tabla 8.-</b> Valores de los desplazamientos químicos en ppm para $^{125}\text{Te}$ .	48

## Índice de Compuestos

Nombre	Clave	Representación gráfica
4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol	-	
4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol	-	
4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol	-	
bis(4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II)	<b>1</b>	
bis(4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II)	<b>2</b>	

bis(4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II)	<b>3</b>	
bis(4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II)	<b>4</b>	
bis(4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II)	<b>5</b>	
bis(4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II)	<b>6</b>	

# INTRODUCCIÓN



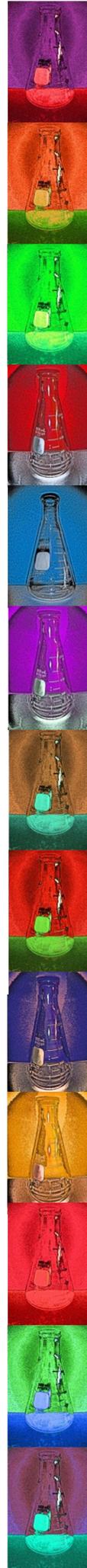
Los calcogenuros metálicos son compuestos con muchas aplicaciones de relevancia tecnológica y comercial. Entre algunos de sus diversos usos, se les ha empleado en receptores de señal satelital, dopantes de fibra óptica, en sistemas de almacenamiento como discos compactos y lectores de códigos de barra. Sin embargo, dado que su conductividad aumenta con la incidencia de luz, los calcogenuros metálicos han encontrado un uso primordial en la fabricación de celdas solares.

Por otra parte, el desarrollo de películas delgadas de calcogenuros metálicos, con metales tanto transicionales como de grupo representativo, permitió un cambio radical en los métodos de almacenamiento de información y en la xerografía. La gran evolución en el estudio de calcogenuros metálicos y sus potenciales usos ha hecho crecer la necesidad del desarrollo de precursores de películas delgadas.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de compuestos de selenio y telurio bivalentes con la serie de ligantes (4,5-bis(difenil)calcógenofosforanil)-1,2,3-triazol, donde el calcógeno puede ser oxígeno, azufre o selenio. Los compuestos fueron caracterizados mediante espectroscopias de infrarrojo (IR) y Raman, así como resonancia magnética nuclear (RMN) y análisis termogravimétricos (TGA).

Con base en estos diversos estudios de caracterización química de los complejos, se propone una coordinación asimétrica del ligante con el centro metálico para los compuestos de selenio. Gracias a la estabilidad térmica de los tres compuestos de selenio bivalente sintetizados se propone su uso como precursores unimoleculares para el crecimiento de películas delgadas. Por otro lado, se reporta que la síntesis de complejos análogos de telurio con estos ligantes no se obtiene mediante el procedimiento propuesto.

# ANTECEDENTES TEÓRICOS



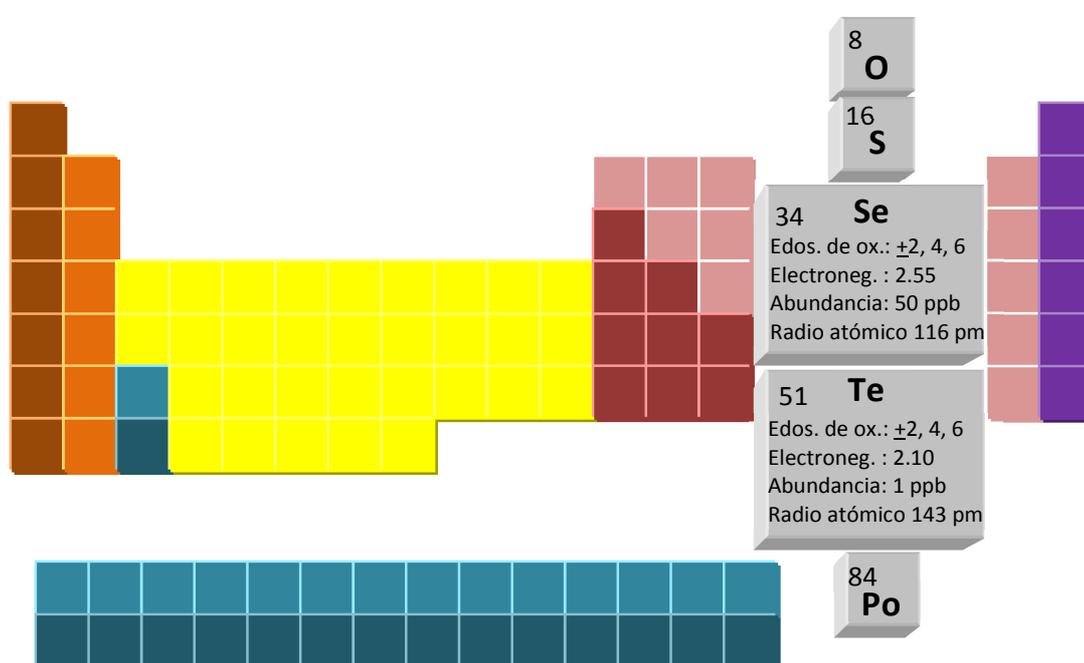
## 2.1- Selenio y Telurio Bivalentes

El grupo 16 de la tabla periódica, también conocido como la familia de los calcógenos, está compuesto por los siguientes elementos: oxígeno, azufre, selenio, telurio y polonio. Por lo general se les encuentra como iones calcónidos, y en especial en su forma aniónica, aunque a medida que se desciende en el grupo aumentan las posibilidades de hallarlos en otros estados de oxidación (II, IV y VI). Entre el oxígeno y el resto de los elementos del grupo existen diferencias muy marcadas en cuanto a sus propiedades químicas. Esto se debe principalmente a que la electronegatividad decrece al bajar en el grupo y a que, a diferencia del oxígeno, los otros elementos poseen diferentes posibles estados de oxidación y números de coordinación [1].

Los calcógenos aceptan electrones con gran facilidad, debido a que cuentan con seis electrones en su capa de valencia (la configuración electrónica de valencia es  $ns^2 np^4$ ). Es lógico pensar que estos elementos deberían aceptar dos electrones para completar el octeto y llegar a la configuración electrónica del siguiente gas noble. En los orbitales  $p$  de la capa de valencia se encuentra un par de electrones apareados y un par de electrones desapareados. La disponibilidad de los electrones apareados decrece al bajar en el grupo, lo que hace que sean menos proclives a la formación de compuestos [2].

Dentro de esta familia de elementos, llaman la atención especialmente el selenio y el telurio. A pesar de que los dos elementos poseen características de metaloides, como conductividades intermedias [1] (resistencias específicas de  $2 \times 10^{11} \mu\Omega \cdot \text{cm}$  y  $2 \times 10^5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , respectivamente) y coeficientes negativos de temperatura de resistividad, ambos elementos presentan formas alotrópicas que presentan interacciones débiles de naturaleza metálica. Estos alotropos están constituidos por cadenas helicoidales infinitas de átomos. Es justamente este mayor carácter metálico (que aumenta al crecer el tamaño de los átomos) el que hace que, a diferencia del oxígeno y el azufre, el selenio y el telurio no formen sales binarias tan fácilmente y que a su vez puedan conducir la electricidad [1].

El selenio y el telurio son elementos poco abundantes ( $9 \times 10^{-6} \%$  y  $2 \times 10^{-7} \%$  de la litósfera, respectivamente). Se les encuentra casi siempre asociados a otros minerales en depósitos de azufre y cobre. En la actualidad se obtienen mayoritariamente mediante depositación anódica durante los procesos de purificación del cobre. Ambos elementos presentan varios isótopos, de los cuales el selenio tiene seis estables mientras que el telurio ocho. En la Figura 1 se resumen de manera esquemática las principales propiedades del selenio y del telurio.



**Figura 1.-** Representación de la tabla periódica en la cual se resalta la familia de los calcógenos, en especial el selenio y telurio. De estos se incluye información general relevante [3].

La pérdida y compartición de electrones ante elementos más electronegativos resulta en la formación de iones positivos de selenio y telurio. Entre los posibles números de valencia que el selenio y el telurio pueden adoptar se encuentra el bivalente, en el cual quedan con una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$  y  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$ , respectivamente. Sin embargo, el estado de oxidación (II) es poco común, transformándose mediante descomposición al estado elemental o el estado (IV). Casi todos los compuestos de selenio y telurio

en estos estados de oxidación son de carácter covalente. Entre los estados positivos posibles, el más común es el (VI) [4].

Los compuestos formados con selenio y telurio bivalentes tienen dos pares libres de electrones. Los halogenuros de selenio y telurio en el estado de oxidación (II) son inestables en comparación con los compuestos formados con los mismos elementos en estado cuadrivalente.

Brøndmo [5] catalogó en cinco clases generales las geometrías existentes que se forman en compuestos con núcleos bivalentes de azufre, selenio y telurio en conjunción con ligantes calcogenados, tanto monodentados como bidentados (ver Figura 2). Posteriormente, se agregó una sexta clase a este grupo de geometrías existentes.

La Clase I corresponde a complejos tetracoordinados con geometría del tipo plana trapezoidal, en donde el átomo central está coordinado a los cuatro átomos donadores mediante enlaces intramoleculares. La Clase II está constituida por complejos con geometría plana trapezoidal, pero dicha geometría se encuentra deformada, ya que el átomo central se une fuertemente a dos átomos donadores (intramolecularmente) y débilmente a otros dos átomos donadores de moléculas vecinas (intermolecularmente). Los compuestos de geometría plana cuadrada asimétrica también se agrupan en esta categoría.

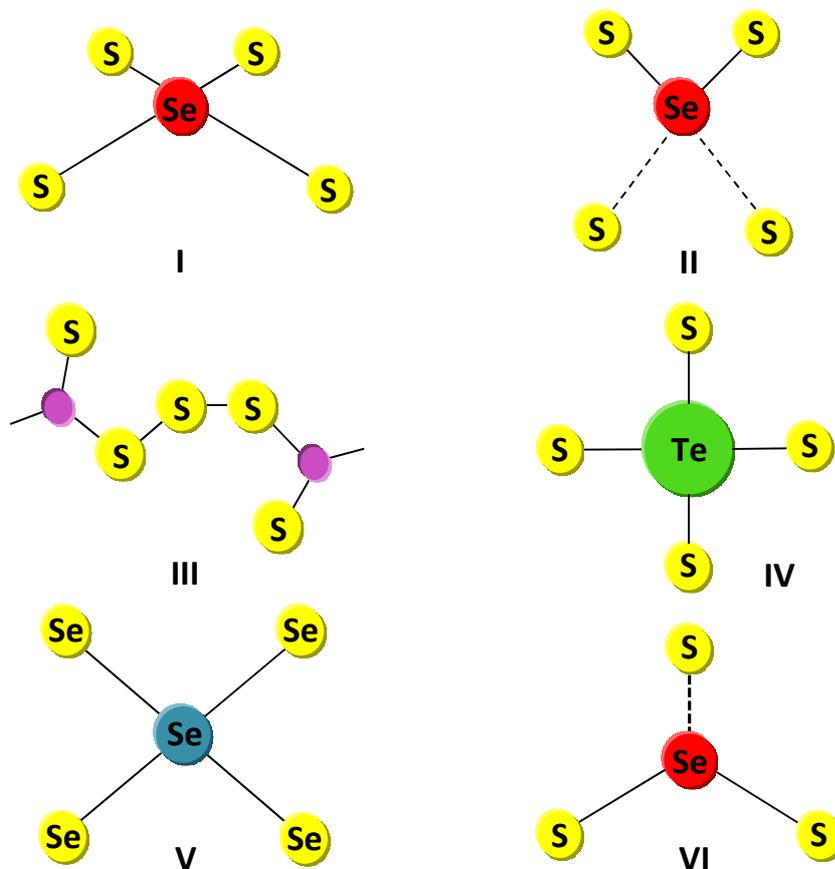
En general, la Clase I consiste de moléculas monoméricas en las que los átomos centrales de selenio o telurio están coordinados con los cuatro átomos donadores, dos de manera más fuerte que los otros. Los compuestos de la Clase II son en su mayoría redes poliméricas en las que el átomo central está unido directamente a dos átomos donadores y, mediante fuerzas intermoleculares débiles, a otros dos átomos donadores de moléculas vecinas [6].

Existen otras cuatro clases además de las anteriores, aunque es menor la cantidad de compuestos que se congregan en ellas. La Clase III es aquella que agrupa a los compuestos que contienen una estructura en zigzag de

tricalcogenuros. De esta clase hay muy pocos sistemas reportados, y es el trisulfuro de bis(4-morfolintiocarbonil) el mejor ejemplo **[6]**.

Por otra parte, la Clase IV está integrada por compuestos en los que el centro bivalente se coordina a cuatro ligantes monodentados, los cuales se encuentran acomodados en una geometría cuadrada plana *trans*. La última categoría registrada por Brøndmo, la Clase V, es la que engloba los complejos de estructura cuadrada plana con ligantes dicalcogenados bidentados **[5]**.

Sin embargo, un compuesto similar, el bis(dietilditiofosfinato) de selenio (II), mostró una singular geometría trigonal para el selenio bivalente (con dos interacciones intramoleculares y una interacción débil intermolecular) en una red polimérica. Este tipo de geometría se incluyó en una nueva clasificación de compuestos de selenio y telurio bivalentes, la Clase VI **[7]**.



**Figura 2.-** Ejemplos de las cinco clases de compuestos I-V. Sólo se muestran los núcleos centrales y su entorno. Como compuestos representativos de las clases se exponen I:  $\text{Se}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$ ; II:  $\text{Se}(\text{Et}_2\text{PSe}_2)_2$ ; III:  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NC}(\text{S})\text{S}_3(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$ ; IV:  $\text{Te}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; [5] V:  $[\text{Se}\{\text{N}(\text{SeP}\Phi_2)_2\text{Se}, \text{Se}\}_2]$ . [8] VI:  $\text{Se}(\text{S}_2\text{PEt}_2)_2$  [7].

En la mayoría de los casos, la geometría que típicamente adoptan los complejos de Se(II) y Te(II) con ligantes bidentados, tanto neutros como aniónicos, es la cuadrada plana (con y sin distorsiones). En esta geometría, dos orbitales  $p$  participan en un sistema de tres centros, cuatro electrones ( $3c4e^-$ ) con ligantes mutuamente ortogonales. La geometría cuadrada plana con distorsiones presenta la influencia *trans* entre los ligantes, que es cuando un ligante se coordina fuertemente al centro metálico y el enlace del ligante coordinado *trans* a éste se debilita [9].

Desde hace varios años se han sintetizado compuestos en donde un centro de selenio o telurio bivalentes se coordinan con ligantes calcogenados. Ejemplo

de ello son tanto el ion selenopentationato [10] como el ion teluropentationato [11], los cuales se presentan como compuestos angulares no planos. Esto se debe a que el ligante es monodentado y no es muy voluminoso, así como también a la repulsión de los pares libres de electrones que no permite que se formen ángulos de  $180^\circ$  (ver Figura 3).



**Figura 3.-** En *cis*-selenopentationato y *trans*-teluropentationato no se observa planaridad.

Otro ejemplo de sistemas de selenio y telurio bivalentes son los formados con tioureas. Se evidenció la formación de especies de Se

(II) en la reducción de ácido selenoso con tioureas [12]. El estado de oxidación (II) se ve estabilizado por los ligantes azufrados, por lo que ha sido posible sintetizar varios compuestos de Te(II) y diferentes tioureas [4]. Estos complejos tienen una geometría cuadrada plana distorsionada (tipo Clase II), en donde un orbital  $5p$  del telurio puede aceptar a dos ligantes a  $180^\circ$  [13]. Mientras más fuerte sea el enlace de uno de los dos ligantes con el centro de Te(II), el otro se unirá más débilmente [14]. Esto hace que de los cuatro enlaces, los dos fuertes sean *cis* entre ellos, y *trans* con respecto a los débiles [15].

S. Husebye estudió sistemas de telurio y selenio bivalentes coordinados con ligantes dimetilditiofosfatos, los cuales contienen dos átomos donadores de azufre. En estos compuestos se observó que, debido a la tendencia de estos elementos en estado bivalente a tener geometrías centrosimétricas cuadradas planas, se forman capas poliméricas bidimensionales mediante interacciones intermoleculares  $\text{Te}\cdots\text{S}$  entre moléculas vecinas [15]. Así se logra llegar a esta geometría (Clase II), que presenta una distancia de enlace  $\text{S-Te}\cdots\text{S}$  casi perfectamente simétrica ( $5.36 \text{ \AA}$  es la distancia promedio de los enlaces  $\text{S-Te-S}$  de varios complejos cuadrados planos centrosimétricos de Te(II) en que los enlaces  $\text{Te-S}$  se encuentran a  $180^\circ$ ). Para estas moléculas se concluyó, mediante

difracción de Rayos X, que el ligante no se coordinó al centro metálico al mismo tiempo mediante sus dos azufres donadores. Esto se debe a que el ángulo de mordida entre azufres del segmento S-P-S del ligante es muy pequeño en relación al radio covalente del telurio (1.37 Å).

Un sistema análogo se estudió coordinando el ligante mixto bis(dietiltioselenofosfinato) con telurio bivalente. En esta molécula, el ligante se coordina al telurio mediante el selenio, dejando al azufre libre. Esto hace posible que haya interacciones intermoleculares entre vecinos a través del azufre. De esta manera se logra un centro cuadrado plano irregular en el complejo, aunque más irregular que el de bis(dimetilditiofosfinato) de telurio (II). Esto se debe a que el centro de la molécula está conformado por el sistema  $\text{TeSe}_2\text{S}_2$ , en donde los azufres de las moléculas vecinas se encuentran uno por arriba y otro por debajo del plano de simetría, por lo que el enlace es menos simétrico que en el centro  $\text{TeS}_4$  [16].

Cristales isomorfos al bis(dietiltioselenofosfinato) de telurio (II) se obtuvieron para el compuesto bis(dietildiselenofosfinato) de selenio (II). Este sistema está compuesto por un centro de  $\text{SeSe}_4$  (el primero de su tipo), en el cual se revela la misma tendencia a la formación de complejos con geometría cuadrada plana alrededor del átomo central de selenio. Esta configuración se logra mediante interacciones intermoleculares débiles con los átomos de selenio libres de los ligantes vecinos, al igual que en los ejemplos anteriores. En esta estructura se constata que la presencia de interacciones intermoleculares  $\text{Se}\cdots\text{Se}$  *trans* al enlace formal Se-Se hace que este último enlace se debilite, dando lugar a una estructura cuadrada plana muy distorsionada (Clase II). Analizando el fragmento casi lineal (160.8°) de Se-Se-Se del centro de coordinación, se logran apreciar muchas similitudes con el selenio elemental trigonal (tales como las distancias Se-Se y el ángulo entre los tres átomos) [17].

En otro estudio, también realizado con el fin de determinar la configuración alrededor de los átomos de Se(II) y Te(II), Husebye utilizó ligantes bidentados con dos átomos donadores de azufre para comprobar si con ellos se lograba preservar

la tendencia del Te(II) a formar complejos cuadrados planos. Se utilizó como ligante bidentado al etil xantato, el cual se coordinó en una relación dos a uno con el centro metálico. Se presentó una geometría cuadrada plana distorsionada (Clase II), debido a interacciones intermoleculares débiles con un azufre de moléculas vecinas. Sin embargo, algo valioso que se debe rescatar es que no sólo el fragmento  $\text{TeS}_4$  sino toda la molécula conservó la planaridad, con un ángulo máximo de  $2^\circ$  en el plano descrito por los cuatro azufres del mismo fragmento **[18]**.

Se realizaron distintos estudios sobre compuestos con el motivo  $\text{SeSe}_4$ , en los cuales el nuevo objetivo era que el átomo de selenio central estuviera directamente enlazado a los dos átomos donadores de ligantes bidentados calcogenados. Esperás reportó la estructura cristalina del bis(1-pirrolidincarbodiselenoato) de selenio (II), en la cual se aprecia el segmento  $\text{SeSe}_4$  acomodado en una estructura de Clase I, trapecoide planar. En este arreglo se observan enlaces tipo  $3c-4e^-$ , conformados por pares débiles y fuertes de enlaces Se-Se que se encuentran *trans* entre sí. En estos enlaces se obtuvo una distancia promedio de  $5.32 \text{ \AA}$  en el fragmento Se-Se-Se, lo cual corresponde aproximadamente a la distancia en el sistema tricéntrico lineal Se-Se-Se encontrado en los iones triselenocianato y triselenourea. Al analizar este tipo de complejos, se vio que los centros  $\text{SeSe}_4$  se desvían menos de la geometría cuadrada que los centros  $\text{TeS}_4$  y  $\text{SeS}_4$ . Lo anterior es debido a que, al ser mayores los átomos donadores de selenio que los de azufre, hay menores impedimentos estéricos **[6]**.

Estudios posteriores de sistemas análogos han contribuido a confirmar la preponderancia de la geometría cuadrada plana alrededor de centros bivalentes de selenio y telurio. En moléculas como bis(dietilditiofosfato) de selenio (II) se observa una geometría cuadrada plana. Es interesante resaltar con respecto a este sistema el hecho que presenta interacciones supramoleculares debido a que el centro de coordinación es una entidad de baja funcionalidad. Al aumentar su número de coordinación se logra aumentar su estabilidad **[19]**. Como se mencionó

anteriormente, el compuesto análogo bis(dietilditiofosfinato) de selenio (II), mostró una singular geometría trigonal para el selenio bivalente en una red polimérica, perteneciente a la propuesta Clase VI [7].

Devillanova [20] logró la síntesis electroquímica de un compuesto tetracoordinado de selenio que contiene una matriz de cinco selenios. Este compuesto está conformado por cuatro ligantes monodentados neutros que se coordinan alrededor de un átomo central de selenio. En este compuesto se observan valencias mixtas, debido a que el átomo central y los selenios de los ligantes se encuentran en diferentes estados de oxidación. Además, este compuesto presenta una geometría cuadrada plana, siendo el primer compuesto no cíclico con el centro  $\text{SeSe}_4$ . Se conserva la tendencia a formar centros de geometría cuadrada plana a causa de la repulsión de los dos pares libres de electrones del átomo central.

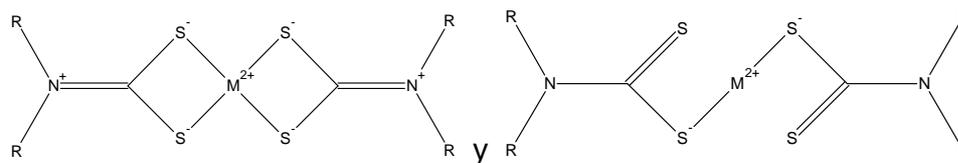
Como se ha visto, la mayoría de los compuestos bivalentes de telurio y selenio tienden a presentar una geometría plana de Clase I ó II y estar tetracoordinados. Al inicio se estudiaron sistemas en los que el átomo central contaba con dos átomos donadores unidos directamente a él, y dos átomos donadores unidos mediante interacciones débiles. La investigación se encaminó hacia sistemas en los que los cuatro calcógenos donadores de los ligantes estuvieran directamente unidos al átomo bivalente central. Como si eso no fuera suficiente, se continuó la búsqueda de complejos en los que se mostrara una estructura cuadrada plana casi sin distorsiones. Este tipo de complejos son los pertenecientes a la Clase V.

Bjørnevåg [21] ideó la síntesis de compuestos tetracoordinados planos con geometría cuadrada casi perfecta mediante el uso de ligantes calcogenados bidentados. A diferencia de ligantes empleados con anterioridad, decidió utilizar el anión imidotetrafenilditiodifosfinato. Esta elección se debió a que este ligante presenta una mordida S-S grande (de 3.67-4.03 Å). Al coordinar dos moléculas de este ligante con telurio bivalente, se obtiene un centro  $\text{TeS}_4$  centrosimétrico plano. Aunque en el centro  $\text{TeS}_4$  se observa una muy ligera asimetría en las distancias

de enlace (dos enlaces largos Te-S de 2.699(3) Å y 2.691(3) Å, y dos enlaces cortos de 2.675(2) Å y 2.673(2) Å, respectivamente), el compuesto tiene ángulos de 87.54(7)° para el segmento S1-Te-S2 (ángulo de mordida) y de 92.46 (7)° para el segmento S1-Te-S1' (ángulo interligantes), lo cual se acerca mucho a la idealidad de 90°.

El compuesto análogo de selenio bivalente, el bis(imidotetrafenilditiodifosfinato) de selenio (II), sintetizado por Husebye [22], no mostró la misma geometría. Aunque es casi plano, los ángulos no eran tan simétricos como en el caso del compuesto de Te(II). El ángulo de mordida en este compuesto fue en promedio de 83.9°, mientras que el ángulo interligantes fue en promedio de 96.5°. Esta estructura se parece más a la de un compuesto de la Clase I. La diferencia con el análogo de telurio se debe principalmente a que el Te(II) es mucho mejor aceptor de la densidad electrónica del ligante que el Se(II). Al aumentar la asimetría, la suma de las distancias de los dos enlaces *trans* colineares se incrementa hasta que el enlace más corto se acerca a valores de distancia de enlace covalente y el más largo a distancia de contacto de van der Waals.

Solamente con ligantes donadores fuertes (como los ditiocarbamatos) es que con ambos centros metálicos se pueden lograr distancias Te-S y Se-S relativamente cortas, siendo más pequeña la distancia entre azufre y telurio que entre azufre y selenio. Incluso, los compuestos de selenio y telurio bivalentes con dos equivalentes de los ligantes dietilditiocarbamato [23] y morfolinditiocarbamato [24] respectivamente, a pesar de tener geometrías cuadradas planas, son asimétricos y presentan distorsiones. Esto se debe a las formas canónicas de coordinación de los tiocarbamatos (Figura 4). Sin embargo, este tipo de ligantes permiten una transferencia de carga, lo cual los convierte en muy buenos donadores y hace que la coordinación se vea favorecida.



**Figura 4.-** Formas canónicas para compuestos de tiocarbamatos con selenio y telurio bivalentes (M= Se, Te; R= alquilo, arilo).

## 2.2.- Los ligantes calcogenados tipo $[\Phi_2P(E)[CNNHNC]P(E)\Phi_2]$ con E=O,S y Se

Los ligantes inorgánicos son aquellos que en su esqueleto se encuentra solamente un carbono o inclusive ninguno. Los ligantes del tipo P-G-P (donde G puede ser nitrógeno, carbono, alquilo, heterociclos, etc.) han adquirido relevancia por ser buenos sistemas para el estudio de la química de coordinación de los elementos representativos del bloque P. La gran variedad de grupos G que pueden emplearse para sintetizar numerosas series de compuestos hacen que estos ligantes cuenten con una gran diversidad de formas de coordinación [25].

Ejemplo de este tipo de ligantes son los ligantes imidodialquilfosfazénicos, mejor conocidos como ligantes tipo PNP. Estos ligantes inorgánicos monoaniónicos son difuncionales, y poseen una gran facilidad para formar anillos inorgánicos de seis miembros al coordinarse con un centro metálico. Estos ligantes son similares al acetilacetonato (ACAC), pero tienen la posibilidad de formar anillos menos rígidos [26].

El carácter de base de Lewis del fósforo (III), así como su fácil oxidación con calcógenos a fósforo (V), modifica sus propiedades de coordinación. En estos ligantes no se pierde la geometría tetraédrica alrededor del fósforo, lo que los hace muy flexibles y con una amplia gama de modos de coordinación y ángulos de mordida. En el caso de ligantes con grupos calcógenofosfinatos, del tipo (E)PGP(E) (E= calcógeno), cuando el ángulo de mordida del quelato es grande, solamente se necesitarían cambiar los alquilos o fenilos enlazados al fósforo para

obtener pequeños ajustes de ángulos mediante efectos estéricos. De esta manera, se puede permitir que se coordinen los ligantes mediante los dos calcógenos [27].

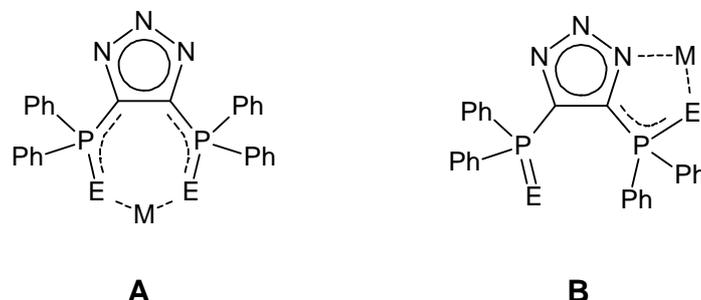
Desde mediados del siglo XX se sintetizaron los bis(difenilcalcógenofosfinoil) acetilenos. Su síntesis se realiza empleando reactivos de Grignard. Si bien esto complica un poco la síntesis (deben realizarse bajo atmósfera inerte), se garantizan rendimientos de entre el 50 y 90%, mejores que con reacciones anteriores. Estos ligantes pueden ser oxidados con fuentes de calcógeno (agua oxigenada, azufre y selenio elementales) para incorporar elementos del grupo 16 a su estructura [28].

Los ligantes del tipo 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, que fueron desarrollados a partir del bis(difenilcalcógenofosfinoil) acetileno, se utilizaron en un principio como ligantes quelatantes para la extracción de metales de sistemas acuosos. Estos versátiles ligantes presentan varias ventajas, mismas que los transforman en componentes muy valiosos para la síntesis de complejos metálicos. Los sitios de posible coordinación del ligante son inorgánicos (los grupos calcógenofosfinatos y el anillo triazólico).

Entre las ventajas que presentan estos ligantes destaca la posibilidad de múltiples modos de coordinación (ya sea mediante los calcógenos o los nitrógenos del anillo triazólico), reactividad nucleofílica del nitrógeno central, deslocalización electrónica y planaridad a lo largo del segmento  $N_3C_2P_2E_2$  (E=calcógeno), así como la fácil formación de la sal sódica o potásica del ligante (lo que permite una amplia gama de disolventes de trabajo). Aunado a todo esto, este tipo de ligantes calcogenados son estables térmica, oxidativa e hidrolíticamente [29].

En la Figura 5 se muestran dos diferentes modos de coordinación del ligante. En **A** se muestra la coordinación simétrica ( $C_{2v}$ ), en la que se forma un anillo de siete miembros mediante la coordinación del metal con los dos calcógenos del ligante. En **B** se muestra la coordinación asimétrica, en la que se forma un anillo de cinco miembros mediante un calcógeno y un nitrógeno del

ligante. Sin importar el modo, siempre quedan disponibles tres átomos donadores. Esto facilita la formación de estructuras oligoméricas o poliméricas.



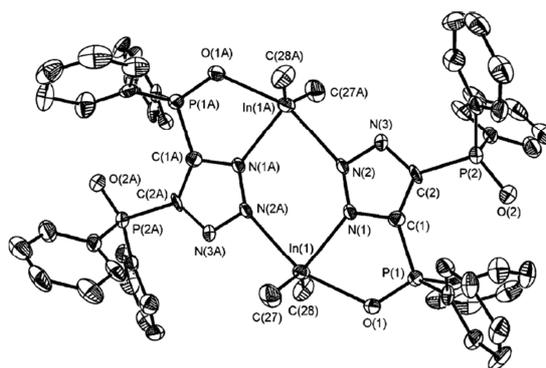
**Figura 5.-** Dos diferentes modos de coordinación (**A** y **B**) del ligante.

En un primer uso del ligante, Trofimenko [29] sintetizó compuestos de coordinación con metales de la primera serie de transición (Fe (II), Co (II), Ni (II) y Cu (II), para ser precisos). Se observó que el ligante era capaz de ser usado como agente extractor de metales en soluciones acuosas. La serie de complejos utilizando el ligante oxigenado presentó una coordinación octaédrica. La estructura determinada mediante Rayos X del complejo de cobalto mostró tener una configuración cuadrada plana con respecto a los ligantes 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (las posiciones apicales estaban ocupadas por piridina, disolvente a partir del cual se recristalizó el compuesto).

En los complejos con los metales de transición anteriormente mencionados, los ligantes se coordinaron al metal mediante un oxígeno y un nitrógeno del anillo triazólico. El enlace entre fósforo y oxígeno coordinado mostró ser más largo que el enlace entre fósforo y oxígeno no coordinado. Trofimenko decidió realizar complejos con metales más oxofílicos para lograr una coordinación del ligante simultáneamente mediante sus dos calcógenos. En compuestos con centros de magnesio, uranio y lantano se logró este tipo de coordinación. Esto se dio aun a pesar de que la formación del anillo de siete miembros está más desfavorecida estéricamente que la formación del anillo de cinco miembros, lo cual ocurre mediante el otro modo de coordinación.

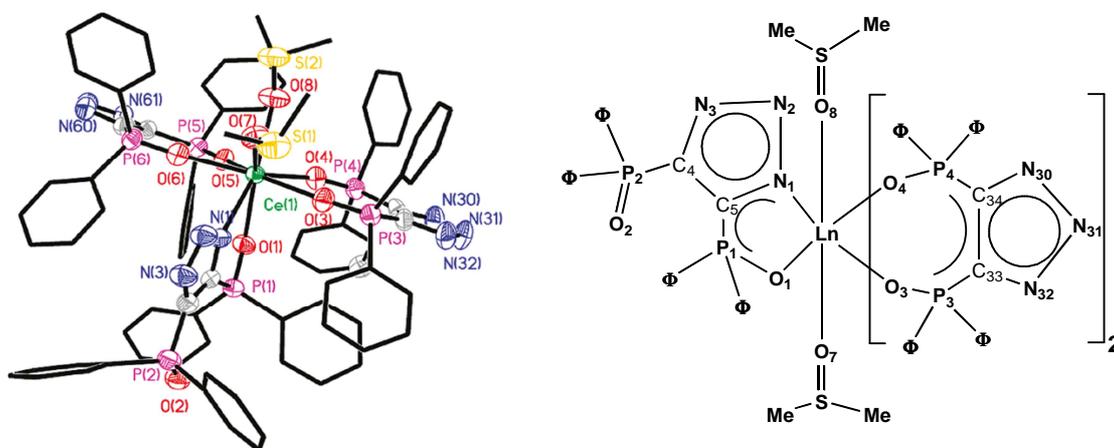
Aunado a estos dos modos de coordinación, el ligante ha mostrado otras formas de unirse a centros metálicos. En compuestos de estaño y plomo bivalentes complejados con ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol se pudo observar que el ligante consigue unirse al metal mediante el nitrógeno central del anillo triazólico, dejando a los calcógenos libres formando cadenas poliméricas a través de uniones intermoleculares con los metales. Este tipo de coordinación se dio aun a pesar de la gran tiofilicidad del estaño. Aunque el nitrógeno central se encontraba formando un enlace fuerte con el centro metálico, el segmento del anillo triazólico no perdió su planaridad. Además, en este compuesto el ligante no presentó quelatación [30].

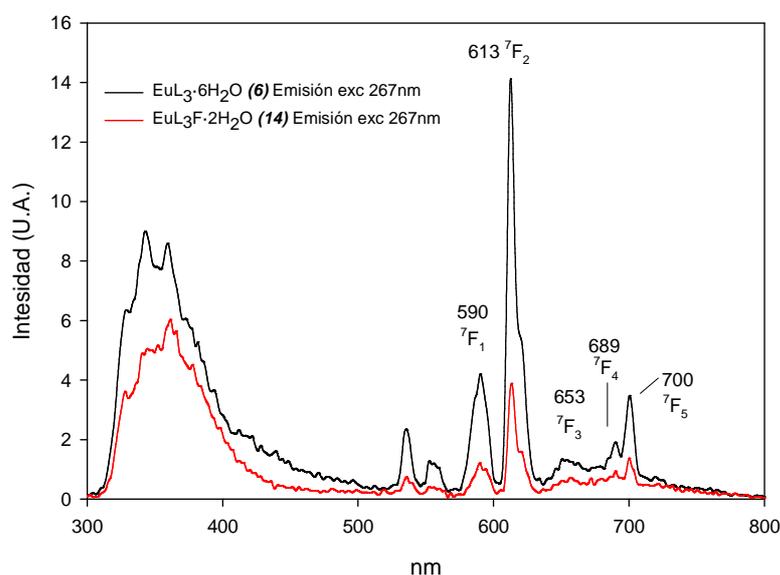
Al hacer reaccionar este ligante oxigenado con dimetil indio se logró obtener el compuesto  $\{k^3\text{-N,N',O-[4,5-(P(O)Ph}_2)_2(\mu\text{-tz})]\text{InMe}_2\}_2$  (Figura 6). Este compuesto, en el cual el ligante se coordina a dos átomos de indio mediante dos nitrógenos del anillo triazólico y un oxígeno del grupo fosfato, formando un anillo inorgánico de seis miembros en su parte central. El centro  $\text{C}_4\text{In}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_4$  de la molécula (conformada por dos moléculas de  $\text{InMe}_2$  y dos del ligante) exhibe un arreglo casi plano, con una desviación de 0.019 y 0.042 Å. Esta estructura también mostró deslocalización de la densidad electrónica. El segmento terminal  $\text{P}=\text{E}$  queda libre, dejando esta posición disponible para transformaciones o reacciones de complejación posteriores [25].



**Figura 6.-** Estructura de Rayos X del compuesto  $\{k^3\text{-N,N',O-[4,5-(P(O)Ph}_2)_2(\mu\text{-tz})]\text{InMe}_2\}_2$ .

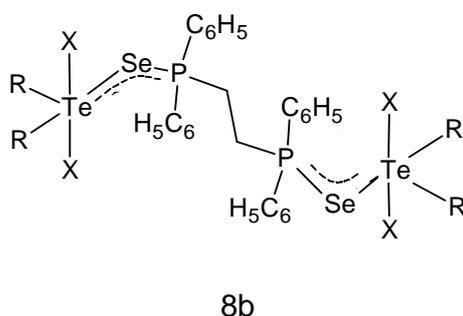
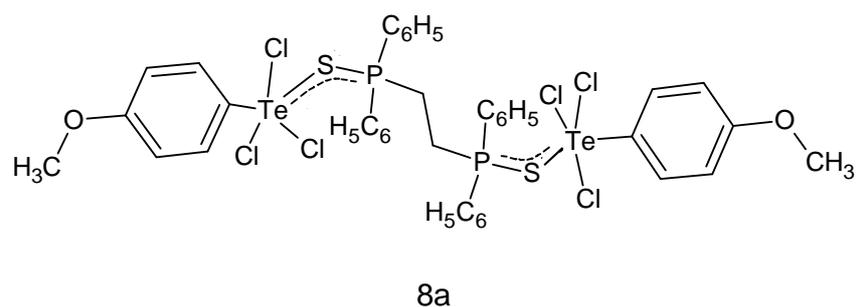
Estudios recientes con series de lantánidos y el ligante en cuestión corroboraron que el ligante mantiene planaridad en el segmento  $N_3P_2O_2$  del ligante, como se aprecia en la Figura 7. Gracias a esta planaridad y a la alta conjugación de enlaces, lo que a su vez permite la deslocalización electrónica, los compuestos de Eu (III), Tb (III) y Nd (III) coordinados con tres moléculas del ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol mostraron bandas de emisión (Figura 7), al ser excitados con luz de 267 nm. La emisión se dio por el efecto antena que presenta el ligante, en el cual se da una transferencia de energía del ligante al metal. El ligante es una buena antena, ya que es capaz de absorber luz y transferirla de manera rápida y eficiente [31]. El cambio en la simetría de los complejos lantánidos provoca un aumento en el número de transiciones electrónicas permitidas, favoreciendo así las propiedades luminiscentes de estos complejos.





**Figura 7.-** Estructura obtenida mediante difracción de Rayos X del complejo  $\text{CeL}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = 4,5\text{-bis}(\text{difenilfosfinoil})\text{-}1,2,3\text{-triazol}$ ), estructura general para estos complejos lantánidos y espectro de emisión de los complejos de  $\text{EuL}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{EuL}_3\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{F} = 1,10\text{-fenantrolina}$ ) excitando a  $\lambda_{\text{exc}} 267 \text{ nm}$ .

Anteriormente ya se habían sintetizado compuestos de coordinación complejando telurio bivalente con los ligantes bis(difeniltiofosfinoil) etano (Figura 8a) [32] y bis(difenilselenofosfinoil) etano (Figura 8b) [33], cuya estructura es muy similar al segmento (E)PCCP(E) de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol. En estos compuestos se esperaba que el ligante bidentado  $\Phi_2\text{P}(\text{E})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{E}) \Phi_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) se coordinara mediante sus dos calcógenos al telurio debido a su gran ángulo de mordida. Sin embargo, no se logró la quelatación de un centro de telurio, sino que el ligante fungió como puente entre dos centros de telurio. Los ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, al ser más rígidos en su estructura y tener mayor impedimento estérico, no podrían servir de puente mediante sus dos calcógenos entre dos centros metálicos.



**Figura 8.-** Representación de los compuestos de telurio (II) con los ligantes bis(difeniltiofosfinoil) etano (8a) [32] y bis(difenilselenofosfinoil) etano (8b) [33]. Para 8b R= CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> o p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> y X= Cl o OCOF<sub>3</sub>.

### 2.3.- Perspectivas futuras de la investigación

Los semiconductores siguen siendo un área de gran interés científico debido a sus numerosas aplicaciones, tanto en desarrollos tecnológicos de uso común como en sistemas de estudio de propiedades físicas y químicas. Los calcógenos muestran interesantes propiedades electrónicas, ya que los electrones de los elementos de esta familia son susceptibles a ser excitados a bandas de conducción mediante luz de alta energía. La conductividad intrínseca del selenio es baja; sin embargo, al ser expuesto a una fuente de luz su conductividad se incrementa notablemente. Esto ha hecho que el selenio sea ampliamente utilizado, entre otras aplicaciones, en sistemas como celdas solares y rectificadores [2]. De ahí que la investigación en nuevas rutas sintéticas de semiconductores basados en calcógenos sea relevante.

Por otro lado, el desarrollo de materiales moleculares ha recibido mucha atención debido a sus propiedades eléctricas tan características, las cuales pueden ser de naturaleza aislante, conductora o semiconductor [34 y 35]. Estos materiales son formados al organizar y condensar unidades moleculares, las cuales pueden ser orgánicas o metalorgánicas. Resalta la importancia del estudio de la microestructura de los materiales moleculares, ya que generalmente están formados por moléculas que tienen rutas preferentes para la conductividad [36 y 37]. Las moléculas elegidas para formar el sólido conductor deben favorecer arreglos en los que los solapamientos de los orbitales  $\pi$  se maximicen. De esta forma las bandas de energía adecuadas son generadas, garantizando así la movilidad de los transportadores de carga. Asimismo, estas moléculas deben ser capaces de dar o recibir electrones, sin que ello implique un alto costo energético. De este modo, las bandas energéticas pueden ser parcialmente ocupadas. La naturaleza covalente de las estructuras de calcogenuros metálicos promete buenos índices de movilidad electrónica y anchos de banda adecuados.

En un inicio sólo se consideraba relevante el estudio y desarrollo de materiales inorgánicos. Sin embargo, esto cambió de manera radical cuando se descubrió el gran potencial de derivados orgánicos y metalorgánicos (se logró con el descubrimiento de que el cloruro de tetratiofulvaleno conduce la electricidad a temperaturas entre los 50 y 60 K [38], así como con el empleo de compuestos de organoaluminio en películas delgadas usadas en sistemas microelectrónicos [39]). Esto ha llevado a orientar la investigación a la formación y caracterización de películas delgadas de materiales moleculares, con miras al desarrollo de dispositivos basados en compuestos orgánicos [40].

O'Brien [41] desarrolló compuestos de coordinación con ligantes del tipo  $R_2P(E)NH(E)PR'_2$  ( $R, R' = Me, \Phi; E = O, S, NH$ ) y dialquilselenofosfatos ( $[(R_2PSe_2)_2M]$ ,  $M = Ni, Co, Cd, Zn, Hg; R = Pr, \Phi$ ) para usarlos como precursores unimoleculares (o también llamados precursores de una sola fuente) en la formación de películas delgadas de materiales semiconductores. El uso de precursores unimoleculares en la síntesis de películas delgadas presenta varias

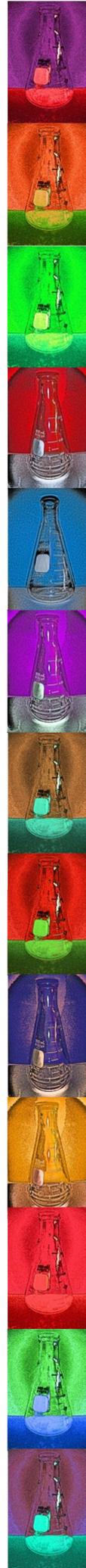
ventajas. Al utilizar compuestos con estructuras prefabricadas, con estereoquímica controlada desde el inicio, se limita la variabilidad y mayor incidencia de defectos en la formación de películas delgadas. Asimismo, las condiciones de flujo y temperatura para la deposición son mucho más suaves al utilizar estos precursores, permitiendo el uso de equipos más sencillos.

Las películas delgadas de semiconductores amorfos de calcógenos han mostrado tener diversas e importantes aplicaciones tecnológicas. Debido a la cualidad de estos materiales de cambiar sus propiedades ópticas al hacerles incidir luz, los semiconductores de calcógenos en películas delgadas se vislumbran como muy buenos medios para registro holográfico, procesamiento y almacenamiento de gran densidad de información. Otra de las aplicaciones de este tipo de materiales es la litografía, así como para el desarrollo de celdas solares de nueva generación **[42]**.

En la actualidad se siguen buscando compuestos que presenten atractivas características semiconductoras y que puedan ser procesados como películas delgadas. Además se busca que estos compuestos puedan ser depositados mediante procedimientos de bajo costo, tales como la Deposición Física por Vapor (PVD), para hacerlos competitivos en comparación con los sistemas semiconductores basados en silicio **[43]**.

Idealmente, los compuestos que se pueden utilizar para el crecimiento de películas delgadas deben tener alta volatilidad y buena estabilidad térmica durante la evaporación y transporte en la fase gaseosa. Asimismo, se deben descomponer limpiamente en un solo paso durante la pirólisis y tener alta pureza, para así evitar contaminaciones en el material final. Económicamente es importante que los precursores sean de fácil adquisición, bajo costo, y que sean estables por periodos prolongados de tiempo **[44]**.

# OBJETIVOS



### **3.1.- Objetivo General**

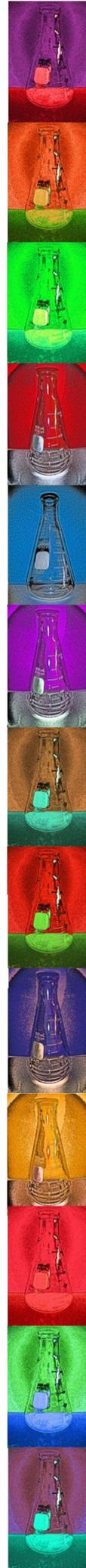
- Estudiar las interacciones y la geometría del centro metálico de compuestos con elementos representativos del grupo 16 como centro metálico y ligantes bidentados calcogenados.

### **3.2.- Objetivos Particulares**

-Sintetizar y caracterizar (mediante espectroscopias de IR, Raman y RMN) compuestos de selenio y telurio (ambos centros metálicos en estado de oxidación II) con ligantes del tipo 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol (siendo los calcógenos oxígenos, azufre y selenio).

-Realizar análisis termogravimétricos para realizar la evaluación de la estabilidad térmica de los compuestos para la formación de películas delgadas mediante depositación física de vapor.

# SECCIÓN EXPERIMENTAL



#### 4.1.- Consideraciones Generales

Los reactivos utilizados fueron de tipo comercial, de la marca Sigma-Aldrich, y se utilizaron sin purificaciones posteriores.

Varias de las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de argón mediante técnicas estándar de Schlenk para la manipulación de compuestos sensibles. Se utilizaron disolventes anhidros, secados previamente a su uso utilizando técnicas convencionales.

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Mel-Temp II con termorregistrador digital Fluke 51 K/J y no están corregidos.

La espectroscopia de IR fue realizada en un aparato FT-Bruker Tensor-27, modelo 282-B, en pastillas de Csl en el intervalo de 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de RMN en solución de  $^1\text{H}$  (300.000 MHz),  $^{13}\text{C}$  (75.432 MHz),  $^{31}\text{P}$  (121.442 MHz),  $^{77}\text{Se}$  (57.203 MHz) y  $^{125}\text{Te}$  (94.790 MHz) fueron determinados en un Jeol Eclipse+GX300, a 20 °C; la referencia de los desplazamientos químicos fue  $\text{SiMe}_4$  para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% para  $^{31}\text{P}$ ;  $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$  para  $^{77}\text{Se}$ ; y  $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$  para  $^{125}\text{Te}$ . Los espectros de RMN en fase sólida de  $^{13}\text{C}$  (75.432 MHz) y  $^{77}\text{Se}$  (57.203 MHz) fueron determinados en un Varian Unity 300 mediante la técnica de Cross Polarization Magic Angle Spinning (CP\_MAS).

La espectroscopia Raman fue llevada a cabo a temperatura ambiente en un micro espectrómetro Dilor Lab Ram utilizando un láser He-Ne de 632.8 nm.

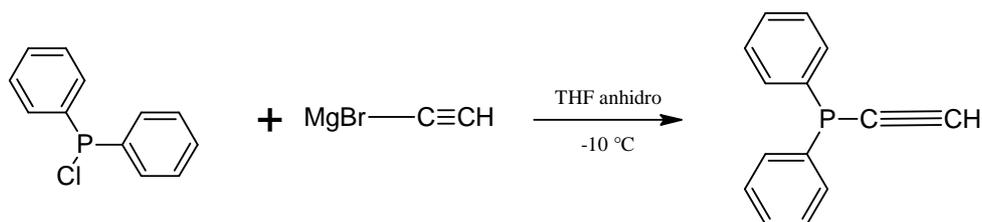
Los análisis termogravimétricos se realizaron en un instrumento Mettler-Toledo TGA/SDT Q600 V8.2 Build 100 utilizando el método DSC Heatflow, bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  y una relación de calentamiento de 10  $^\circ\text{C} \text{min}^{-1}$ .

## 4.2- Síntesis de Reactivos Iniciales

Se siguió el procedimiento reportado en las referencias [29, 30 y 45], con algunas modificaciones, para la síntesis de los ligantes empleados. Por ello, y debido al tiempo invertido en esta etapa, es que se consideró pertinente reportar dicho procedimiento experimental en este trabajo. Se incluye de manera resumida y esquemática el desarrollo experimental para la obtención de los ligantes (4,5-bis(difenil)calcógenofosforanil)-1,2,3-triazol [ $\Phi_2\text{P}(\text{E})[\text{CNNHNC}]\text{P}(\text{E}) \Phi_2$ ] (con E=O, S y Se). Por otra parte, de manera muy breve se describe la preparación del cloruro de tetrakis(tiocarbamido)-telurio (II), que fue empleado para la síntesis posterior de los compuestos de telurio.

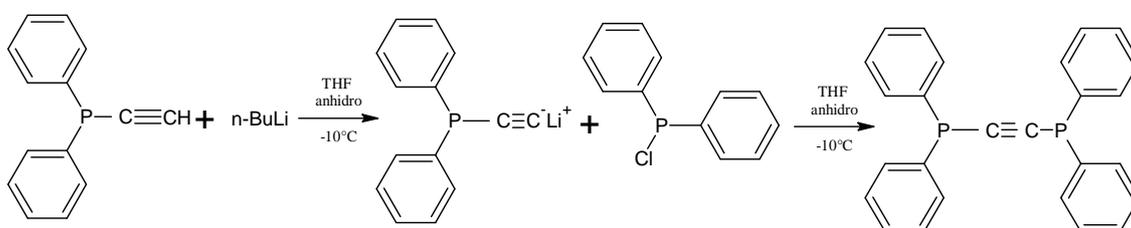
### 4.2.1 Síntesis de los ligantes (4,5-bis(difenil)calcógenofosforanil)-1,2,3-triazol [ $\Phi_2\text{P}(\text{E})[\text{CNNHNC}]\text{P}(\text{E}) \Phi_2$ ] (con E=O,S y Se)

A continuación se describe la síntesis de los ligantes empleados. Para la primera parte se hace reaccionar en THF anhidro un mol de clorodifenilfosfina con un mol de bromuro de etinilmagnesio, bajo atmósfera inerte de argón y con baño de hielo y sal (para asegurar que el medio esté a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ) (ver Figura 9). La adición de la clorodifenilfosfina se hace gota a gota. La mezcla se mantiene durante 2 horas en agitación. Pasado este tiempo, se lleva a cabo la hidrólisis con ácido acético glacial al 10% y luego se neutraliza con una solución saturada de bicarbonato de sodio. Posteriormente, se hacen cuatro extracciones consecutivas con hexano, el cual se elimina mediante evaporación usando la línea de vacío. Finalmente, se añaden unas gotas de etanol y se almacena a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  para que se forme el precipitado.



**Figura 9.-** Síntesis de difenilfosfiacetileno.

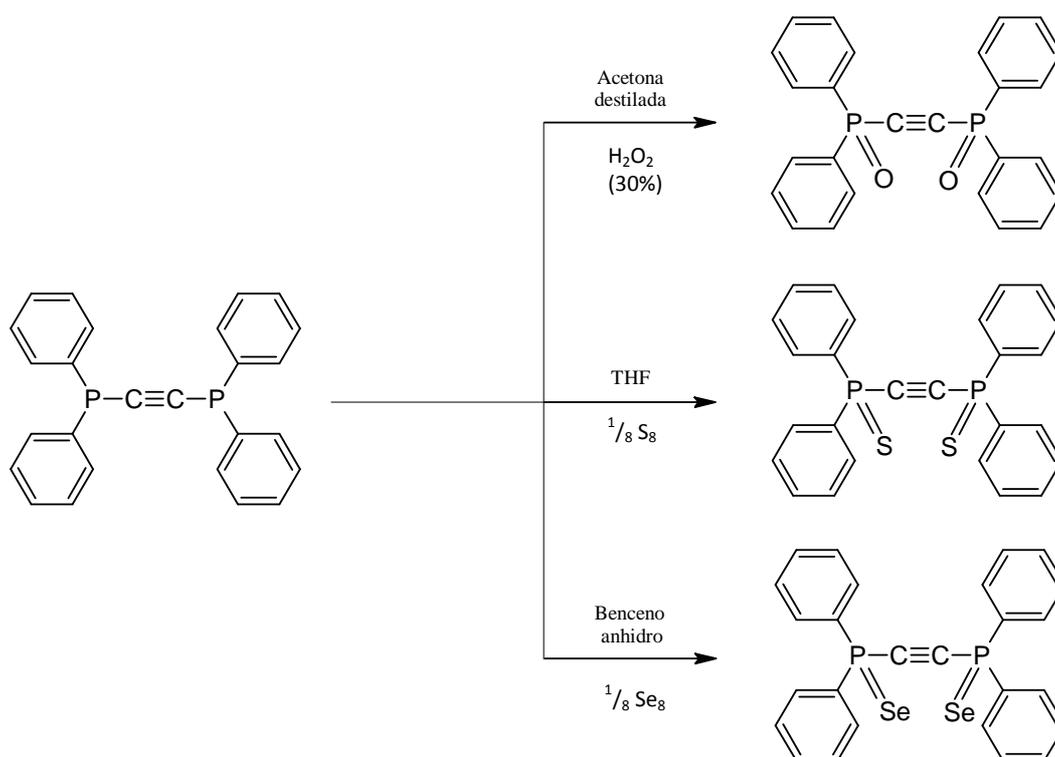
El precipitado, difenilfosfiacetileno, se disuelve en THF anhidro bajo atmósfera inerte de argón y con baño de hielo y sal (para asegurar que el medio esté a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Se adiciona gota a gota un equivalente de n-butillitio. Terminada la adición, se agita durante una hora permitiendo que llegue a temperatura ambiente. Posteriormente, se añade un equivalente de clorodifenilfosfina y se hace reaccionar por tres horas (ver Figura 10). A continuación, se hace una hidrólisis y neutralización semejante a la de la formación del difenilfosfiacetileno. Se llevan a cabo cuatro extracciones consecutivas con éter de petróleo, que posteriormente se evapora en un rotavapor. Se añaden unas gotas de etanol y se almacena en congelación a  $-20^{\circ}\text{C}$  para que se forme el precipitado.



**Figura 10.-** Síntesis de bis(difenilfosfino)acetileno.

El bis(difenilfosfino)acetileno puede ser oxidado de diversas formas (ver Figura 11) para incorporar calcógenos en su estructura. Una de ellas es disolviéndolo en acetona destilada, se le adiciona gota a gota y en baño de hielo dos equivalentes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% y se calienta a reflujo durante 30 minutos. Al finalizar, se evapora el disolvente en la línea de vacío. Queda un residuo altamente viscoso, por lo cual se deja en agitación con éter etílico para facilitar la formación del precipitado, el bis(difenilfosfinoil)acetileno. Asimismo, el bis(difenilfosfino)acetileno puede disolverse en THF y añadirsele dos equivalentes

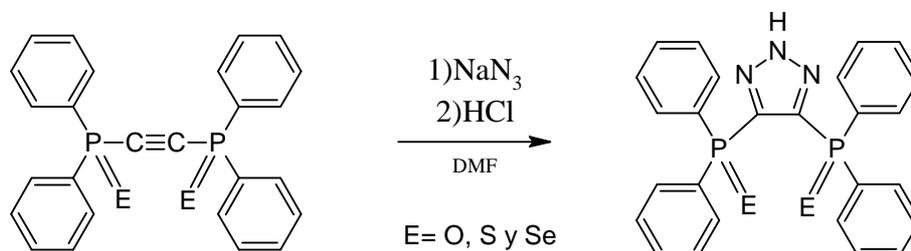
de azufre elemental. Esta mezcla se calienta ligeramente (sin llegar a reflujo) durante una hora y media, tras lo cual se quita el disolvente para obtener el precipitado bis(difeniltiofosfinoil)acetileno. Al bis(difenilfosfino)acetileno, disuelto en benceno anhidro, se le adicionan dos equivalentes de selenio elemental y se calienta a reflujo durante doce horas. Pasado este tiempo, se filtra en caliente para remover el selenio metálico que no hubiera reaccionado. Se elimina el disolvente por evaporación al vacío y se obtiene el bis(difenilselenofosfinoil)acetileno.



**Figura 11.-** Síntesis de bis(difenilcalcógenofosfinoil)acetileno, donde el calcógeno puede ser O, S o Se.

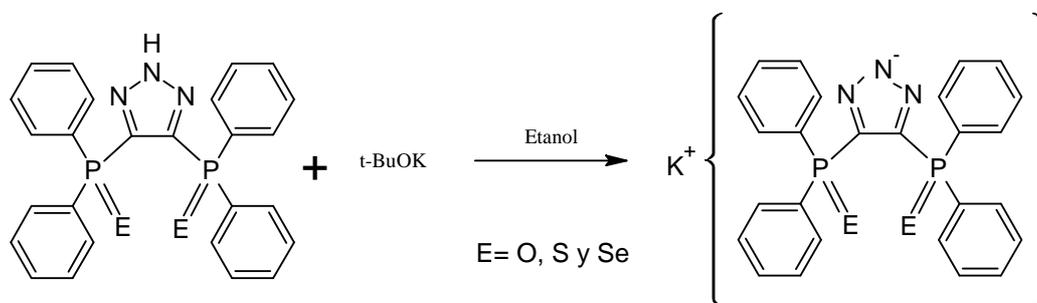
Una vez que el bis(difenilfosfino)acetileno fue oxidado con el calcógeno correspondiente, se procede a incorporar el anillo triazólico a la estructura (ver Figura 12). Se disuelve el bis(difenilcalcógenofosfinoil)acetileno en DMF y se le añade un mol de azida de sodio. Se deja calentando a 80 °C aproximadamente, sin llegar a reflujo, durante dos horas. Al terminar el calentamiento, se le añaden

un equivalente de HCl para formar el 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol. El precipitado se filtra y seca al vacío.



**Figura 12.-** Síntesis de 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, donde E puede ser O, S o Se.

Para formar la sal potásica del ligante, el 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol se suspende en etanol. Se disuelve por separado en la mínima cantidad posible de etanol un equivalente de *tert*-butóxido de potasio (ver Figura 13). Se adiciona la solución a la suspensión y se dejan agitando durante media hora. La sal potásica del ligante es soluble en el etanol, por lo cual no debe quedar ningún residuo del ligante suspendido. Pasado este tiempo se extrae el disolvente en un rotavapor para obtener la sal del compuesto.



**Figura 13.-** Síntesis de la sal potásica del ligante 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, donde E puede ser O, S o Se.

#### 4.2.2.- Síntesis de cloruro de tetrakis(tiocarbamido) de telurio(II)

La síntesis se realizó según lo reportado en la literatura (ver Figura 14) [46]. Se disolvió óxido de telurio (IV) en ácido clorhídrico al 50%. A la solución anterior se le agregó una solución acuosa de tiourea. Esta reacción se lleva a cabo con

una estequiometría de cuatro moles de tiourea por cada mol de óxido de telurio (II). Se deja la mezcla en agitación a temperatura ambiente durante media hora. Terminado este tiempo, se filtra el precipitado amarillo formado y se deja secando al vacío. Se guarda el producto en el desecador.



**Figura 14.-** Síntesis de cloruro de tetrakis(tiocarbamido) de telurio(II).

### 4.3.-Síntesis de los compuestos de Se(II) y Te(II)

#### 4.3.1.- Método A

Un mol de ácido selenioso ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) es disuelto con cuatro equivalentes molares de ácido clorhídrico (HCl) 2N. Esta mezcla se coloca en un baño de hielo a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  y se deja en agitación. Por separado, dos equivalentes molares de la sal de potasio del 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol se disuelven en un volumen mínimo de agua destilada. Se hace la adición gota a gota de la disolución de la sal del ligante a la disolución del ácido selenioso. Terminada la adición se quita el baño de hielo y se deja agitando durante 6 horas. Se forma un precipitado, el cual es filtrado y posteriormente secado *in vacuo*.

#### 4.3.2.- Método B

La reacción se lleva a cabo bajo atmósfera inerte de argón utilizando técnicas estándares Schlenk. Se disuelve un equivalente molar de tetrakis(tiocarbamido) de telurio(II) en 100 mL de THF anhidro. En seguida, se agregan dos equivalentes molares de 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol. Se deja la mezcla en agitación durante 8 horas. Pasado el tiempo de reacción, se filtra el precipitado formado y se deja secando *in vacuo*.

#### 4.3.3.- Síntesis de bis(4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II)... 1

Se siguió el método A (ver la Figura 15). Se utilizaron 0.0589 g (0.4569 mmol) de ácido selenioso y 0.4130 g (0.9076 mmol) de la sal de potasio de 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol. Se formó un precipitado blanco. Pasado este tiempo, se filtró el compuesto y se dejó secando *in vacuo*. Se obtuvieron 0.2792 g (0.2750 mmol) de bis(4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II), que equivale a un rendimiento del 60.62 %. El punto de fusión del compuesto fue 339.12 °C. IR (Csl)/cm<sup>-1</sup>: 3419.58  $\nu_{st}$  (N-H), 3063.10  $\nu_{st}$  (arom. C-H), 1591.63  $\nu_{st}$  (C=C *ipso*), 1484.77  $\nu_{st}$  (N=N), 1195.41  $\nu_{st}$  (P=O), 1073.52  $\nu_{st}$  (P-O), 696.91  $\nu_{st}$  (P-arom. C), 589.13  $\nu_{st}$  (Se-N). Raman (cm<sup>-1</sup>): 424.77  $\nu_{st\ sym}$  (Se-O). <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  (ppm)= 7.7488-7.3239 (C-H arom.). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  (ppm)= . <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  (ppm)= 23.2412; 22.3407; 18.1813 .

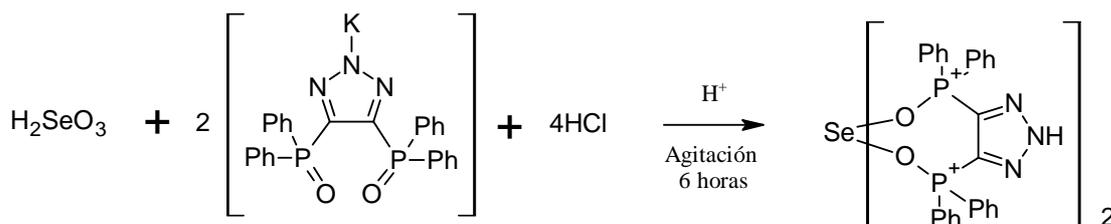


Figura 15.- Síntesis del compuesto 1.

#### 4.3.4.-Síntesis de bis(4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II)...2

Se siguió el método A (ver la Figura 16). Se utilizaron 0.6664 g (1.2326 mmol) de la sal de potasio de 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol y 0.0828 g (0.6418 mmol) de ácido selenioso. Se formó un precipitado blanco. Se obtuvieron 0.5373 g (0.4970 mmol) de bis(4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II) que equivalen a un rendimiento del 80.65 %. El punto de fusión del compuesto fue 298.17 °C. IR (Csl)/cm<sup>-1</sup>: 3052.56  $\nu_{st}$  (arom. C-H), 1584.45  $\nu_{st}$  (C=C *ipso*), 1457.53  $\nu_{st}$  (N=N), 1102.84  $\nu_{st}$  (P=S), 716.52  $\nu_{st}$  (P-arom. C), 530.45  $\nu_{st}$  (P-S). Raman (cm<sup>-1</sup>): 358.32  $\nu_{st}$  (Se-S). <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm)= 7.6728-7.2498 (C-H arom.). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm)= 132.204 *ipso*. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (DMSO-d<sub>6</sub>): $\delta$  (ppm)= 31.7315 . <sup>77</sup>Se {<sup>1</sup>H} (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm)= -191.9117.

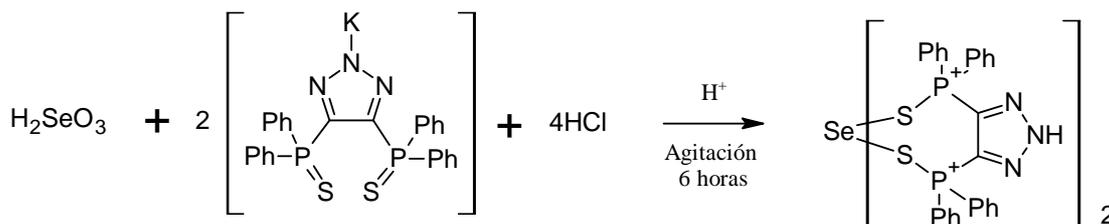


Figura 16.- Síntesis del compuesto 2.

#### 4.3.5.- Síntesis de bis(4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II)... 3

Se siguió el método A (ver la Figura 17). Se utilizaron 0.6891 g (1.0879 mmol) de la sal de potasio de 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol y 0.0701 g (0.5440 mmol) de ácido selenioso. Se formó un precipitado anaranjado. Se obtuvieron 0.5466 g (0.4305 mmol) de bis(4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol) de selenio (II), lo que equivale a un rendimiento del 79.14 %. El punto de fusión del compuesto fue 275.44 °C. IR (CsI)/cm<sup>-1</sup>: 3052.31  $\nu_{st}$  (arom. C-H), 1589.74  $\nu_{st}$  (C=C *ipso*), 1098.30  $\nu_{st}$  (P=Se), 691.46  $\nu_{st}$  (P-arom. C), 589.86  $\nu_{st}$  (Se-N), 563.69 y 524.52  $\nu_{st}$  (P-Se), 354.92  $\nu_{st}$  (Se-Se). Raman (cm<sup>-1</sup>): 250.53  $\nu_{st}$  (Se-Se). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (estado sólido):  $\delta$  (ppm)= 196.346 (arom.); 130.994 (*ipso*). <sup>77</sup>Se {<sup>1</sup>H} (estado sólido):  $\delta$  (ppm)= -47.532; -334.08; -351.545.

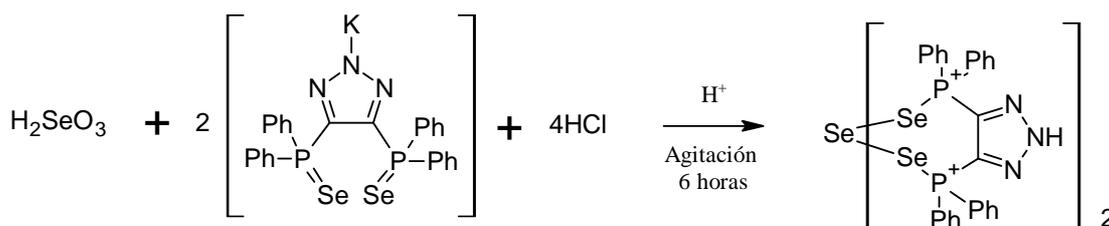


Figura 17.- Síntesis del compuesto 3.

#### 4.3.6.- Síntesis de bis(4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II) ... 4

Se llevó a cabo la reacción siguiendo el método B (ver la Figura 18). Se disolvieron 1.2299 g (2.3027 mmol) de tetrakis(tiocarbamido) de telurio(II) y se agregaron 2.1600 g (4.6055 mmol) de 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol. Se precipitó un sólido amarillo claro. Se obtuvieron 2.2069 g (2.0722 mmol) de

bis(4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II), lo que equivale a un rendimiento del 89.99%. Se tomó el punto de fusión del compuesto, el cual fue de 171.4 °C. IR (Csl)/cm<sup>-1</sup>: 3346.62  $\nu_{st}$  (N-H), 3129.23  $\nu_{st}$  (arom. C-H), 1643.70  $\nu_{st}$  (arom. C-C), 1188.79  $\nu_{st}$  (P=O), 1044.66  $\nu_{st}$  (P-O), 687.47  $\nu_{st}$  (P-arom. C). Raman (cm<sup>-1</sup>): 260.72 y 274.27  $\nu_{st}$ (Te-S). <sup>1</sup>H (Acetona-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm)=7.9429-7.4146. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Acetona-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm)= . <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Acetona-d<sub>6</sub>): $\delta$  (ppm)= 16.8949, 15.78 . <sup>125</sup>Te {<sup>1</sup>H} (Acetona-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm)= 597.3909.

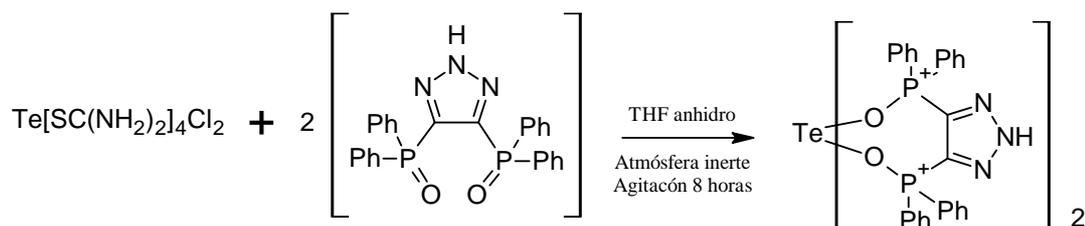


Figura 18.- Síntesis del compuesto 4.

#### 4.3.7.-Síntesis de bis(4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II) ... 5

Se siguió el método B (ver la Figura 19). Se utilizaron 0.8792 g (1.6461 mmol) de tetrakis(tiocarbamido) de telurio(II) y se agregaron 1.6400 g (3.2708 mmol) de 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol. Se precipitó un sólido amarillo. Se obtuvieron 0.6611 g (0.5846 mmol) de bis(4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II), lo que equivale a un rendimiento del 35.74 %. El punto de descomposición del compuesto fue 187.91 °C. IR (Csl)/cm<sup>-1</sup>: 3376.64  $\nu_{st}$  (N-H), 3186.63  $\nu_{st}$  (arom. C-H), 1629.16  $\nu_{st}$  (arom. C-C), 1513.12  $\nu_{st}$  (C=C *ipso*), 1102.52  $\nu_{st}$  (P=S), 707.28  $\nu_{st}$  (P-arom. C), 564.10  $\nu_{st}$  (P-S). Raman (cm<sup>-1</sup>):260.72 y 275.40 260.72 y 274.27  $\nu_{st}$ (Te-S). <sup>1</sup>H (CH<sub>3</sub>OD):  $\delta$  (ppm) =7.6975-7.2900. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CH<sub>3</sub>OD):  $\delta$  (ppm)= 132.563 (*ipso*) ; 172.064 (arom.). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CH<sub>3</sub>OD): $\delta$  (ppm)= 30.8739; 30.1878; 29.7590. <sup>125</sup>Te {<sup>1</sup>H} (CH<sub>3</sub>OD):  $\delta$  (ppm)= 653.1801, 640.4558, 603.6779.

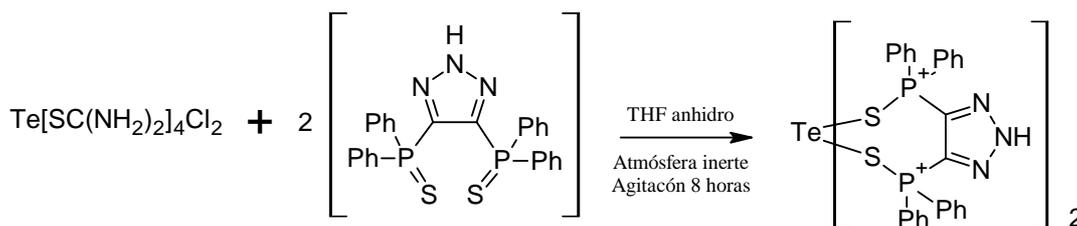


Figura 19.- Síntesis del compuesto 5.

#### 4.3.8.- Síntesis de bis(4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II) ... 6

Se siguió el método B (ver la Figura 20). Se utilizaron 0.4043 g (0.7569 mmol) de tetrakis(tiocarbamido) de telurio(II) y se agregaron 0.8929 g (1.5010 mmol) de 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol. Se precipitó un sólido amarillo ocre, con un dejo de verdor. Se obtuvieron 0.2396 g (0.1818 mmol) de bis(4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol) de telurio (II), lo que equivale a un rendimiento del 24.25 %. El punto de descomposición del compuesto fue 170.02 °C. IR (Csl)/cm<sup>-1</sup>: 3346.16  $\nu_{st}$  (N-H), 3126.49  $\nu_{st}$  (arom. C-H), 1641.31  $\nu_{st}$  (arom. C-C), 1529.73  $\nu_{st}$  (C=C *ipso*), 1106.18  $\nu_{st}$  (P=Se), 683.73  $\nu_{st}$  (P-arom. C), 576.83  $\nu_{st}$  (P-Se). Raman (cm<sup>-1</sup>): 261.85 y 275.40 260.72 y 274.27  $\nu_{st}$ (Te-S). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (estado sólido):  $\delta$  (ppm) =133.897 (*ipso*); 172.064 (C arom.). <sup>77</sup>Se {<sup>1</sup>H} (estado sólido):  $\delta$  (ppm)= -312.809; -325.606.

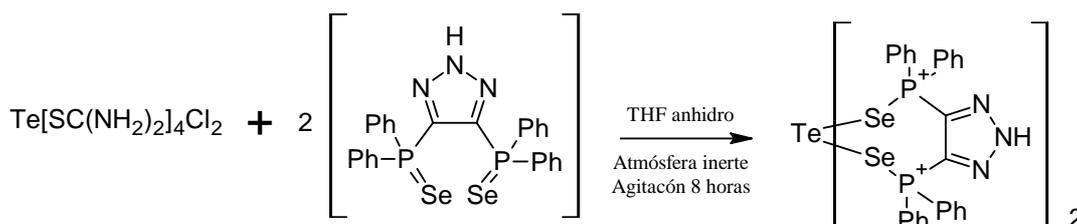
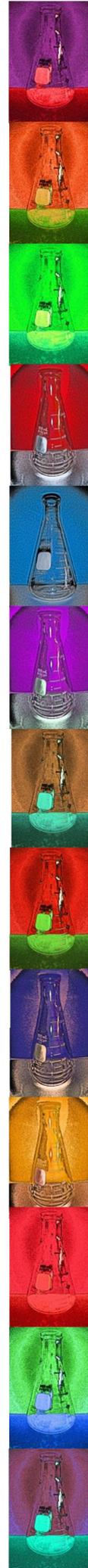


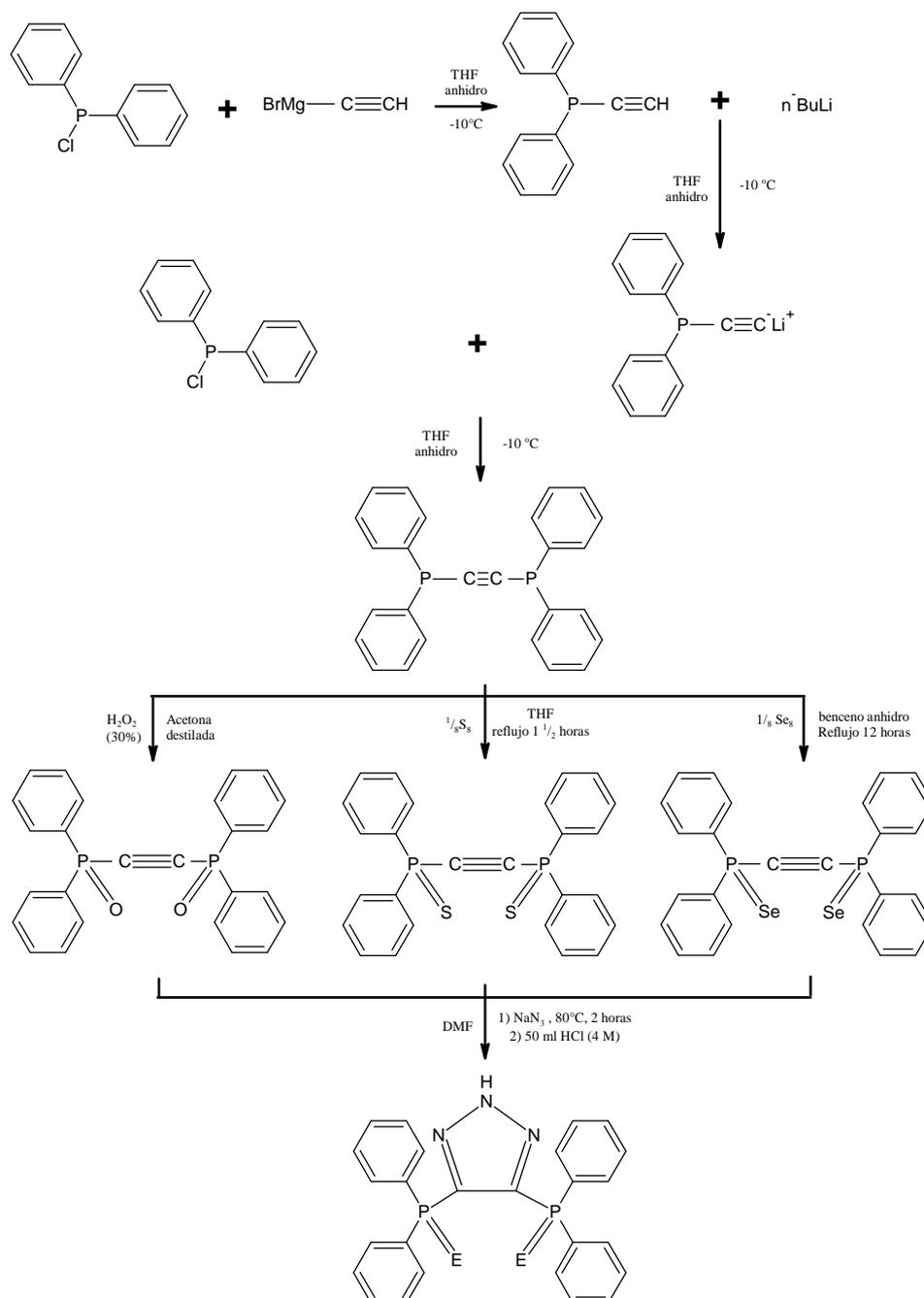
Figura 20.- Síntesis del compuesto 6.

# DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## 5.1.- Ligantes

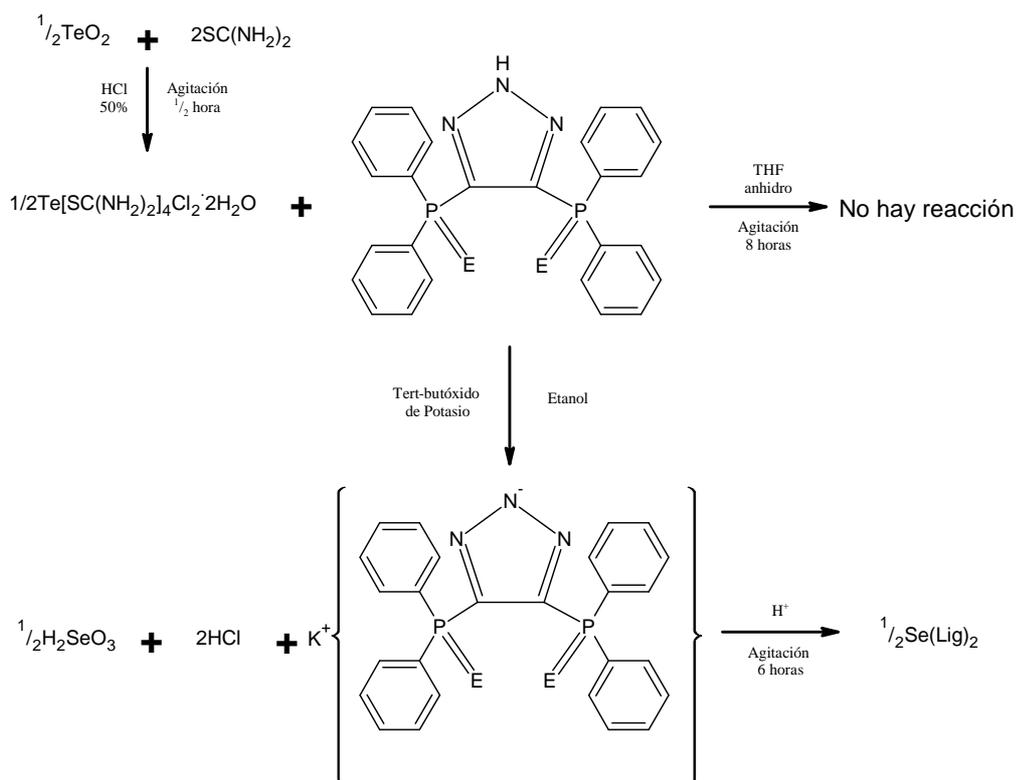
Los ligantes se obtienen con buenos rendimientos de acuerdo al esquema de síntesis general que se ilustra a continuación.



**Figura 21.-** Diagrama general de la síntesis de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, donde E puede ser O, S o Se.

## 5.2.- Compuestos de Se y Te en estado de oxidación II

Con la finalidad de sintetizar los compuestos deseados se hizo reaccionar, respectivamente,  $\text{Te}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  con la serie de ligantes (en forma libre y como sal de potasio) (4,5-bis(difenil)calcógenofosforanil)-1,2,3-triazol  $[\Phi_2\text{P}(\text{E})[\text{CNNHNC}]\text{P}(\text{E})\Phi_2]$  (con  $\text{E}=\text{O}, \text{S}$  y  $\text{Se}$ ). Esto se llevó a cabo en una razón molar de un equivalente de centro metálico por dos equivalentes del ligante, siguiendo los procedimientos reportados en el capítulo 4. Las reacciones efectuadas para conseguir los compuestos de telurio bivalente se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte, tratando así evitar la descomposición a telurio elemental. Para obtener los compuestos de selenio bivalente se utilizaron los ligantes desprotonados, lo cual se logró empleando terbutóxido de potasio (para lograr la formación de la sal de potasio de dichos ligantes).



**Figura 22.-** Diagrama general de la síntesis de los compuestos de selenio y telurio, así como de la sal de potasio de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol, donde E puede ser O, S o Se.

Los precipitados de los compuestos se obtuvieron en un buen rendimiento para la serie de selenio. Las apariencias fueron muy similares para los tres compuestos de telurio. En el caso de los compuestos de selenio, el único de apariencia diferente fue el compuesto **3** (ver Tabla 1).

**Tabla 1.-** Apariencia y valores de rendimiento para la formación de los compuestos **1-6**.

Compuesto	Rendimiento (%)	Apariencia
<b>1</b>	60.62	Sólido blanco
<b>2</b>	80.65	Sólido blanco
<b>3</b>	79.14	Sólido anaranjado

De manera general, los compuestos mostraron ser insolubles o pobremente solubles en varios disolventes (ver Tabla 2). Este hecho hizo que la caracterización se tornara un cuanto difícil, en especial para la resonancia magnética nuclear y el crecimiento de cristales. Los compuestos **3** y **6** tuvieron los mayores problemas para solubilizarse.

Los intentos de recristalización (mediante técnicas de recristalización por evaporación lenta de disolvente o difusión lenta de disolventes) de los compuestos resultaron en la descomposición de los compuestos o fallaron en dar monocristales adecuados para realizar análisis de difracción de Rayos X. Esto ya se había observado en sistemas análogos [29]. Desafortunadamente en los casos en los que sí se logró hacer crecer cristales estos fueron solamente cristales del ligante. Esto se debió a que estos ligantes son muy fáciles de recristalizar por ser muy estables y poco oxidables [45].

**Tabla 2.-** Solubilidad de complejos en diferentes disolventes.

Disolventes	1	2	3
Acetona	I	I	I
Acetonitrilo	I	I	I
Agua	I	I	I
Benceno	I	I	I, D
Cloroformo	S	P	I, P
Diclorometano	S	P	I, D
Dietil éter	P	S	I
DMF	S	S	I, D
DMSO	S	S	I
Etanol	I	I	I
Metanol	I	I	I
THF	P	S	I, D
Tolueno	I	P	I
Acetato de Etilo	I	I	I, D
Hexano	I	I	I

Se hicieron pruebas de solubilidad para los compuestos **1-3** con varios disolventes. En la mayoría de los casos mostraron ser insolubles (I) o parcialmente solubles (P), aunque en algunos casos se llegaron a descomponer (D) los compuestos. Se realizaron los análisis de RMN y los intentos de recristalización, utilizando aquellos disolventes en los que los compuestos fueron solubles (S).

Los compuestos no resultaron ser estables en solución, por lo cual se les almacenó en estado sólido. Al mantenerlos en condiciones ambientales normales gradualmente se fueron descomponiendo, dando como consecuencia la presencia de selenio rojo y telurio metálico, respectivamente. En especial, los compuestos de telurio bivalente son muy susceptibles a la hidrólisis y a altas

temperaturas. Fue por ello que se decidió guardarlos en refrigeración a 2°C o en desecador, con lo cual duraron en buenas condiciones por meses.

Los seis compuestos presentaron puntos de fusión y descomposición por encima de los 150°C (ver Tabla 3). Los datos fueron corroborados con la información obtenida de los análisis termogravimétricos (sección 5.4). Si en la coordinación de los compuestos predomina la formación del anillo de cinco miembros por la parte azólica del ligante, queda un calcógeno libre que puede formar polímeros. Los puntos de fusión altos y la baja solubilidad de los compuestos pudieron deberse a la polimerización del compuesto.

**Tabla 3.-** Puntos de fusión de los compuestos **1-6**, y su descripción cualitativa.

Compuesto	Punto de fusión o descomposición (°C)
<b>1</b>	337.6-338.7 fundió
<b>2</b>	296.8-298.9 una parte fundió y otra sublimó
<b>3</b>	270-271.4 fusión
<b>4</b>	215.7 fusión de una parte, y queda un residuo negro
<b>5</b>	215.7 fusión de una parte, y queda un residuo negro
<b>6</b>	215.7 fusión de una parte, y queda un residuo negro

Desgraciadamente no se pudieron realizar estudios de espectrometría de masas adecuados para ninguno de los compuestos. Se intentaron realizar diversos estudios mediante diferentes técnicas de ionización (como FAB<sup>+</sup>, EI y ESI), sin embargo, con ninguna de ellas se lograron obtener señales congruentes con lo esperado para el compuesto. Esto pudo deberse al hecho de que para llevar a cabo los estudios mediante esas técnicas se hace uso tanto de disolventes como de altas temperaturas, factores que propician la descomposición de los compuestos.

### 5.3.- Espectroscopias de IR y Raman

Se realizaron análisis de infrarrojo para los compuestos **1-6**. Los estudios se llevaron a cabo utilizando pastillas de CsI ( $4000-200\text{ cm}^{-1}$ ), para así lograr abrir más la ventana espectral con respecto a KBr ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ). Se compararon las señales obtenidas con señales reportadas en la literatura **[22, 30, 47-51]**. Los espectros de IR de los seis compuestos mostraron de manera general las señales características de los ligantes. Se observaron las vibraciones de C-H aromáticos y de C=C alifáticos *ipso*. Estos últimos generalmente aparecen en  $1690-1660\text{ cm}^{-1}$  como señales de baja intensidad, aunque al estar unidos a nitrógenos su frecuencia baja a  $1590\text{ cm}^{-1}$  **[47]**.

Las vibraciones de C=C aromáticos no fueron distinguibles en los espectros de ninguno de los compuestos. Las señales de P-C (aromático), P-E y P=E salieron ligeramente desplazadas con respecto a las señales de los ligantes libres. Es importante recalcar que para todos los compuestos se pueden observar las señales tanto de calcogenofosforilo coordinado como no coordinado, lo que nos sugiere una coordinación asimétrica del ligante para todos los casos. Las principales señales se encuentran resumidas en la Tabla 4.

**Tabla 4.-** Principales señales de IR para los compuestos 1-6. Los valores de las frecuencias se dan en ( $\text{cm}^{-1}$ ). ND se refiere a que la señal no fue distinguible, ya sea por no tener suficiente intensidad como para distinguirla del ruido del espectro o por quedar sobrepuesta con otras señales más intensas.

	1	2	3	4	5	6
N-H st	3419.58	ND	ND	3346.62	3376.64	3346.16
C-H arom. (ar C-H st)	3063.10	3052.56	3052.31	3129.23	3186.63	3126.49
C=C alifáticos <i>ipso</i> st	1591.63	1584.45	1589.74	ND	1513.12	1529.73
C=C arom.	ND	ND	ND	1643.70	1629.16	1641.31
N=N st	1484.77	1457.53	1436.96	ND	ND	ND
P=E st (E= O, S, Se)	1195.41	1102.84	1098.30	1188.79	1102.52	1106.18
P-E st (E= O, S, Se)	1073.52	530.45	563.69 y 524.52	1044.66	564.10	576.83
P- arom. C st	696.91	716.52	691.46	687.47	707.28	683.73

Debido a que las señales que se presentan en el lejano IR para los enlaces entre calcógenos y el centro metálico son muy débiles, se realizaron estudios de espectroscopia Raman. Por ejemplo, el enlace entre telurio y azufre es generalmente muy débil en IR; sin embargo, se espera una señal más intensa en Raman debido a que el enlace Te-S es poco polar [52].

Se verificó la presencia de las señales para el ligante sustituido con oxígeno en el compuesto **1**. Además de las señales características del ligante, se logró corroborar la presencia de señales tanto para el enlace P-O ( $1073.52\text{ cm}^{-1}$ ) como para P=O ( $1195.41\text{ cm}^{-1}$ ). Asimismo, se observa en  $589.13\text{ cm}^{-1}$  una banda que puede ser atribuida a la frecuencia de vibración del enlace Se-N. Estos dos hechos nos hacen pensar que el ligante se encuentra coordinado de manera asimétrica al centro metálico. Se ven unas señales muy débiles en  $927.73$  y  $851.30$  ( $\nu\text{Se-O st asym}$ ) y  $423.18$  ( $\nu\text{Se-O st sym}$ ). En el espectro de Raman se observa una señal a  $424.77\text{ cm}^{-1}$ , la cual también se atribuye a la vibración de estiramiento simétrico del enlace entre selenio y oxígeno. El espectro de Raman no está bien resuelto, lo que no permitió que se distinguieran los picos correspondientes a otras señales.

El compuesto **2** presentó señales múltiples en IR en el intervalo entre  $394.11$  y  $241.28\text{ cm}^{-1}$ . En esta región se había reportado [22] con anterioridad la presencia de señales múltiples atribuibles a la vibración del enlace entre selenio y azufre. El espectro de Raman arrojó señales más intensas en el intervalo comprendido entre  $358.32$  y  $242.60\text{ cm}^{-1}$ . De ellas, la de  $358.32\text{ cm}^{-1}$  puede ser asociada a la vibración del enlace entre el selenio y el azufre del ligante. Al igual que para el compuesto **1**, se observan en IR señales correspondientes a los enlaces sencillos y dobles entre el fósforo y azufre. Esto nos permite pensar que el ligante se encuentra coordinado al centro de selenio de manera asimétrica, coordinado tanto mediante un azufre como por un nitrógeno.

Para el compuesto **3** se repite un escenario similar. Se observan señales de enlaces sencillos y dobles entre fósforo y selenio, así como en  $589.86\text{ cm}^{-1}$  se distingue una banda que corresponde al enlace entre selenio y nitrógeno. La señal del enlace entre selenio del ligante y selenio del centro metálico se corrobora en el espectro de Raman a  $250.53\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, el compuesto **3** muestra una señal en IR a  $354.92\text{ cm}^{-1}$ , la cual es atribuible al estiramiento del enlace Se-Se. La coordinación asimétrica del ligante al centro metálico es también la sugerida para este compuesto.

No se presenta un panorama similar para los compuestos **4-6**. En IR se logró apreciar lo que parecería ser las señales correspondientes a enlaces sencillos y dobles entre el respectivo calcógeno y el fósforo de los ligantes. A diferencia de los compuestos **1-3**, en los compuestos con centros de telurio bivalente se observaron las señales de estiramiento de los enlaces entre nitrógeno e hidrógeno, así como entre carbonos del grupo fenilo. Sin embargo, para estos compuestos no se observaron las señales correspondientes al estiramiento entre nitrógenos del anillo triazólico.

Comparando los espectros obtenidos para los compuestos **4-6** con el espectro de IR de la materia prima, se observó que los patrones eran prácticamente los mismos. Para corroborar este hecho, se analizaron los espectros de Raman, en donde también se notó que las señales eran prácticamente iguales para los tres compuestos. Los tres compuestos presentaron señales cercanas a 260 y 275  $\text{cm}^{-1}$ . Estas señales fueron reportadas anteriormente [52] como aquellas de  $\nu\text{Te-Cl}$  y  $\nu\text{Te-S}$ , respectivamente. Esto conduce a concluir que la coordinación de los ligantes con el centro de telurio no fue nunca exitosa.

#### **5.4.- Resonancia Magnética Nuclear**

Se realizaron diversos estudios de RMN de diferentes núcleos ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$  y  $^{125}\text{Te}$ , según correspondía). Los experimentos rápidos (protón y fósforo) se realizaron en solución preferentemente, ya que concluían antes de que los compuestos comenzaran a descomponerse. No así para los otros núcleos, cuyos experimentos requirieron de mayor tiempo, para los cuales se utilizaron también estudios en fase sólida. Para los compuestos **3** y **6** no pudieron llevarse a cabo los experimentos de todos los núcleos debido a su pobre solubilidad, rápida descomposición, y a limitaciones del equipo utilizado para resonancia de sólidos.

Tanto las resonancias de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$  permiten corroborar la presencia de algún otro compuesto además del deseado (debido a que sólo se esperarían ver hidrógenos y carbonos en los respectivos intervalos para aromáticos). En los

compuestos **1-3** sólo se vieron las señales tanto de protones aromáticos como de carbonos aromáticos e *ipso* para ambos núcleos. Asimismo, no se presenta ninguna señal para el protón del anillo triazólico, lo cual nos corrobora una vez más que la coordinación se da de manera asimétrica mediante algún nitrógeno del anillo. Sin embargo, en los espectros de los compuestos 4-6 se observan señales en las regiones de protones y carbonos alifáticos, cosa que no debería ocurrir con las estructuras esperadas para estos compuestos. Los datos de las resonancias de protón y carbono se observan en la tabla 5.

**Tabla 5.-** Desplazamientos químicos en ppm obtenidos de las resonancias de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Compuesto	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
<b>1</b>	7.7488-7.3239	132.6432; 132.1852 y 132.0325; 128.5819 y 128.4139
<b>2</b>	7.6728-7.2498	132.204
<b>3</b>	ND	196.346; 130.994; 65.542
<b>4</b>	7.9429-7.4146; 2.4820	132.82; 131.36 y 131.22; 128.18 y 128.00
<b>5</b>	7.6975-7.2900; 1.5645;1.2431	172.064;132.563; 74.284; 30.575
<b>6</b>	ND	172.064;133.897; 89.178; 74.932; 37.374

Una de las técnicas espectroscópicas que más información contribuyó para la caracterización fue la resonancia de fósforo. De esos datos corroboramos una vez más que los compuestos de telurio **4** y **5** no se formaron. Los desplazamientos químicos obtenidos para ambos compuestos resultaron ser casi idénticos a los reportados [30] para los ligantes libres correspondientes.

Para el compuesto que más información brindó esta resonancia fue para el **1**. El compuesto de selenio con el ligante de oxígeno presentó dos señales diferentes. Este hecho se puede relacionar con que el compuesto presenta una coordinación asimétrica del centro metálico con el ligante. La señal de 18.18 ppm se asemeja a aquella de la sal de ligante, lo que permite pensar en que se trata de la señal del fósforo de doble enlace con el oxígeno, mientras que la señal de 23.24

ppm se trata de la señal para el fósforo de enlace sencillo al oxígeno. La tabla 6 proporciona un resumen de las señales obtenidas.

**Tabla 6.-** Desplazamientos químicos en ppm obtenidos de las resonancias de  $^{31}\text{P}$ .

Compuesto	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
<b>1</b>	23.2412; 22.3407; 18.1813
<b>2</b>	29.90; 29.51; 29.14
<b>3</b>	ND
<b>4</b>	16.8949; 15.7800
<b>5</b>	30.8739; 30.1878; 29.7590
<b>6</b>	ND

La resonancia de selenio fue difícil de realizar, debido a que este núcleo tiene poca abundancia del isótopo  $^{77}\text{Se}$  y a que en los compuestos la presencia de selenio es mínima. Sin embargo, en el compuestos **3** se logró observar una señal doble, la cual podemos relacionar con el acoplamiento entre fósforo y selenio (los valores, aunque desplazados, se encuentran en una región cercana al desplazamiento de ligante libre, el cual presenta una señal doble en -313.66 y -325.60 ppm). Asimismo, el compuesto **3** presentó una señal triple, probablemente debida al acoplamiento entre selenios.

Con respecto al compuesto **1**, notamos un cambio de 600 ppm en el desplazamiento de la señal con respecto a aquella de la materia prima (1288.1 ppm para  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) **[53]**. Este cambio con respecto a la materia prima no se observó para el compuesto **6**, el cual presentó prácticamente el mismo desplazamiento que para el ligante libre. Este hecho vuelve a confirmar que no tuvo lugar la coordinación del ligante de selenio con el centro metálico de telurio. La Tabla 7 contiene la información correspondiente a la resonancia de selenio.

**Tabla 7.-** Valores de los desplazamientos químicos en ppm para  $^{77}\text{Se}$ .

Compuesto	$\delta^{77}\text{Se}$ (ppm)
<b>1</b>	687.976 y 687.757
<b>2</b>	-191.9117
<b>3</b>	-50.570, -55.94 y -60.82; -332.513 y -346.790
<b>6</b>	-312.809; -325.606

Los desplazamientos obtenidos para la resonancia de  $^{125}\text{Te}$  se ubican muy próximos a los obtenidos y reportados anteriormente para compuestos de telurio bivalente con diversas tioureas[54]. No se pudo hacer la resonancia de  $^{125}\text{Te}$  para el compuesto **6** debido a que no se logró solubilizar, como se vio anteriormente. Tampoco fue posible hacer la resonancia en estado sólido de este mismo compuesto, debido a limitaciones del equipo en que se registraron las demás resonancias de sólidos. En la Tabla 8 se reportan los desplazamientos químicos para  $^{125}\text{Te}$ .

**Tabla 8.**- Valores de los desplazamientos químicos en ppm para  $^{125}\text{Te}$ .

Compuesto	$\delta^{125}\text{Te}$ (ppm)
<b>4</b>	597.3909
<b>5</b>	653.1801, 640.4558, 603.6779
<b>6</b>	ND

### 5.5.- Análisis Termogravimétricos

Se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (TGA) de los compuestos sintetizados con el fin de evaluar la estabilidad térmica de los mismos, así como determinar un posible intervalo de trabajo para el crecimiento de películas delgadas. En todos los casos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y se evaluaron desde temperatura ambiente hasta 400 °C (compuestos **1-3**).

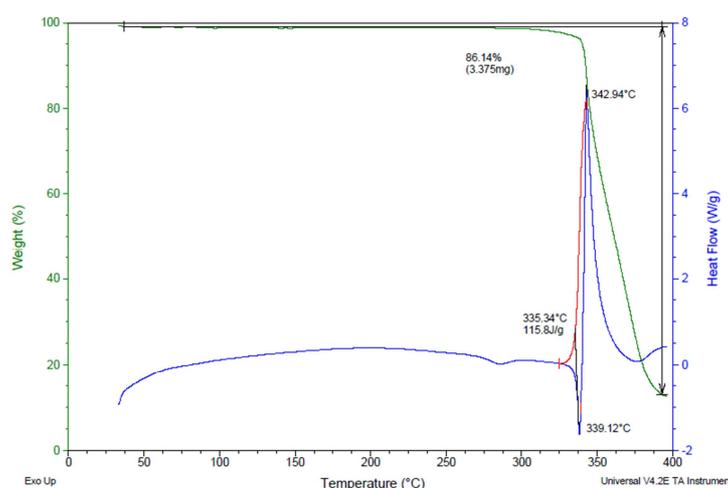
Con estos análisis se corroboraron patrones de descomposición para casi todos los compuestos, siendo para los compuestos de selenio procesos de descomposición en un solo paso, mientras que para los compuestos de telurio se dan procesos de descomposición en varios pasos. A continuación se muestran los diferentes diagramas obtenidos a partir de los estudios realizados.

Los compuestos **4** a **6** mostraron patrones de descomposición progresiva. En la introducción se señaló que para formar películas delgadas lo más

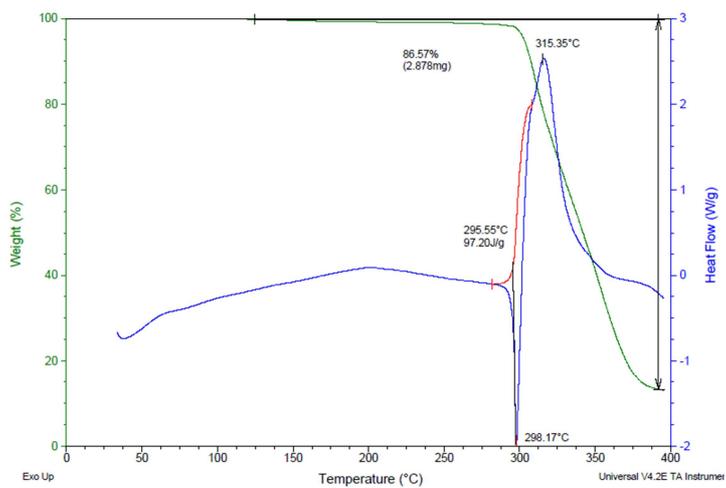
recomendable era una descomposición en un solo paso. Es por ello que, aunado al hecho de que la coordinación no se logró para esos compuestos, no se pueden utilizar como precursores unimoleculares.

Por otro lado, los compuestos **1** y **2** sí mostraron patrones de descomposición de un solo paso (ver Figuras 23 y 24). Si bien el compuesto **3** presentó dos pasos de descomposición (ver la Figura 25), el segundo paso se produce al aumentar 70°C después de la primera descomposición. Es por ello que al momento de crecer las películas delgadas esta segunda descomposición puede ser evitada mediante un control térmico. Asimismo, los tres compuestos mostraron estabilidad hasta altas temperaturas (el compuesto **1** hasta 339.12°C; el **2** hasta 298.17°C; y el **3** hasta 275.44°C). No se observaron tampoco patrones por pérdida de moléculas de agua de la esfera de coordinación. El compuesto con el ligante sustituido con oxígeno mostró la mayor estabilidad térmica, mientras que el sustituido con selenio tuvo la menor.

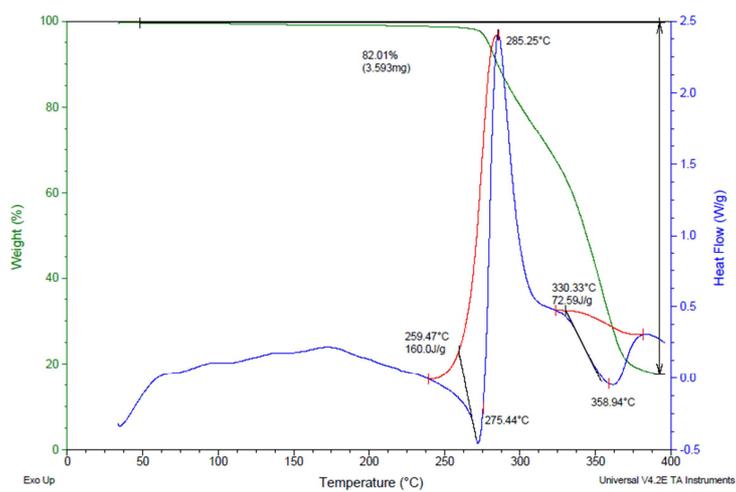
Es importante resaltar que, al momento de registrar los puntos de descomposición, se apreció una sublimación de los compuestos. Es por ello, y con la finalidad de conservar íntegra la molécula, que lo más conveniente sería hacer crecer las películas mediante una PVD. Lo ideal sería realizar el procedimiento a temperaturas menores a las de descomposición y en vacío.



**Figura 23.-** Diagrama de TGA del compuesto **1**.

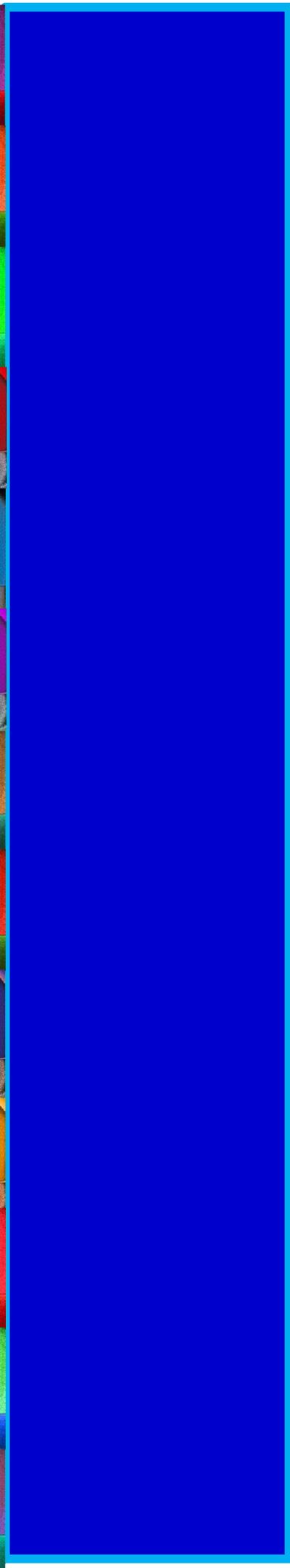
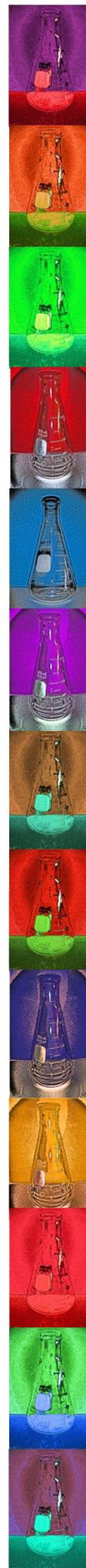


**Figura 24.-** Diagrama de TGA del compuesto 2.



**Figura 25.-** Diagrama de TGA del compuesto 3.

# CONCLUSIONES



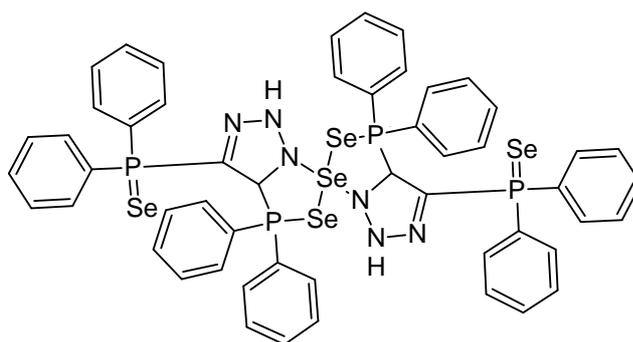
De manera general se puede concluir lo siguiente:

- Se logró sintetizar, con rendimientos moderadamente buenos, tres compuestos (**1-3**) de selenio (II) con la serie de ligantes (4,5-bis(difenil)calcógenofosforanil)-1,2,3-triazol, donde el calcógeno fue oxígeno, azufre o selenio.
- No se logró sintetizar los tres compuestos (**4-6**) de telurio (II) con la serie de ligantes (4,5-bis(difenil)calcógenofosforanil)-1,2,3-triazol. Esto pudo deberse a la ruta sintética empleada, por lo cual se debería intentar otra forma de síntesis.
- De manera general, la caracterización de estos compuestos en disolución se tornó difícil debido a su pobre solubilidad. En especial para la espectrometría de masas y las resonancias magnéticas nucleares hubo problemas para caracterizar.
- No se obtuvieron monocristales adecuados de ninguno de los compuestos, por lo cual no se pudieron hacer estudios de difracción de Rayos X.
- La espectroscopia Raman arrojó señales que confirmaron la coordinación de los calcógenos del ligante con el selenio. Esta espectroscopia es recomendable para estudiar este tipo de sistemas.
- Las señales en el espectro de IR correspondientes a los enlaces dobles y sencillos entre el fósforo y el calcógeno, así como los picos observados en la resonancia magnética nuclear de fósforo, nos permiten pensar que la coordinación asimétrica del ligante fue la predominante para los compuestos **1-3** (ver Figura 26).
- Los espectros de infrarrojo, los de Raman y los de resonancia magnética nuclear (de todos los núcleos en general) de los

supuestos compuestos **4-6** mostraron las mismas señales y desplazamientos que la materia prima.

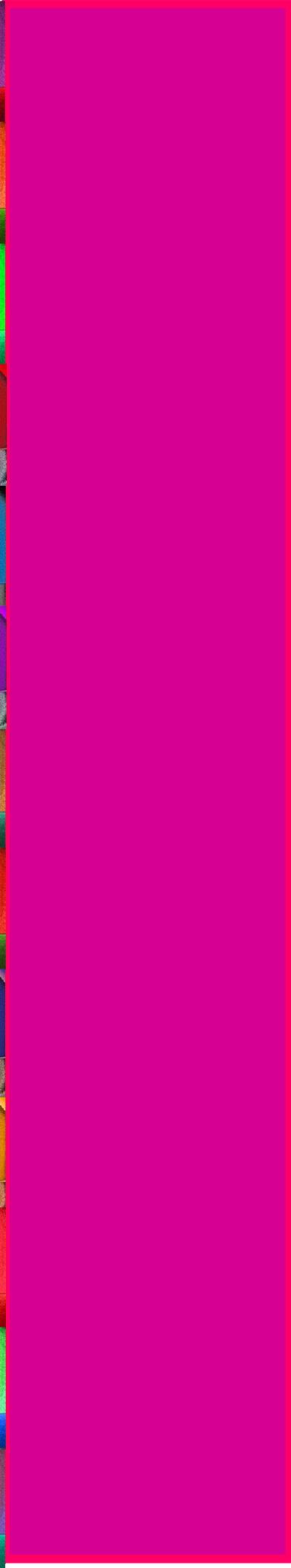
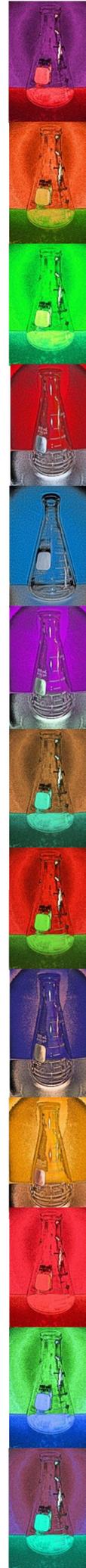
- Los análisis termogravimétricos mostraron que los compuestos de selenio muestran una descomposición en un solo paso, así como estabilidad térmica por arriba de los 275°C, o incluso 339°C, dependiendo del compuesto.
- Se confirmó que los compuestos de selenio sintetizados son buenos candidatos para crecer películas delgadas con ellos. Sin embargo, más que mediante CVD, es recomendable hacerlo mediante PVD, lo cual garantiza que la estructura del compuesto se mantiene sin modificaciones.

Cabe destacar que esto es sólo el comienzo de este proyecto. Hasta este punto se realizó la síntesis de los compuestos y su caracterización. Se descartaron tres compuestos como candidatos a precursores unimoleculares. Este proyecto proseguirá, eventualmente, con el crecimiento de películas delgadas con los tres compuestos de selenio sintetizados, para así poder evaluar algunas de sus propiedades ópticas y electrónicas.



**Figura 26.-** Representación gráfica de la posible estructura para el compuesto **3**.

# REFERENCIAS



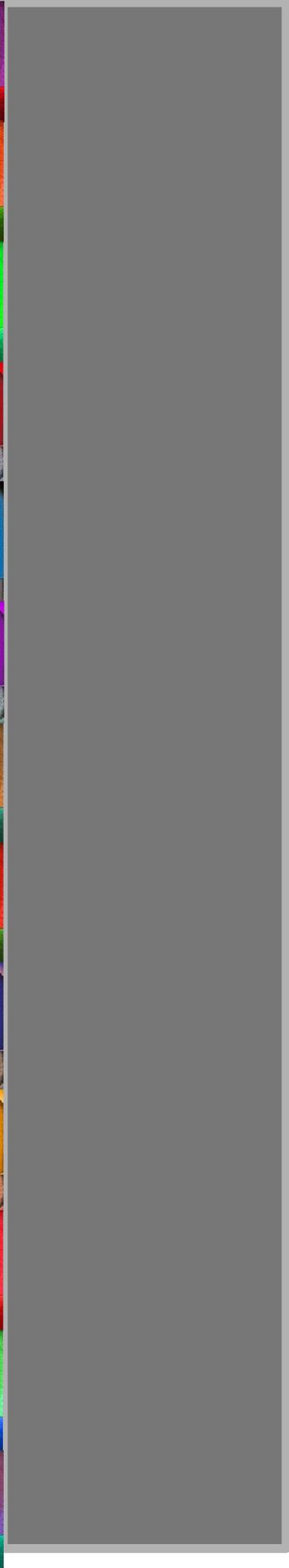
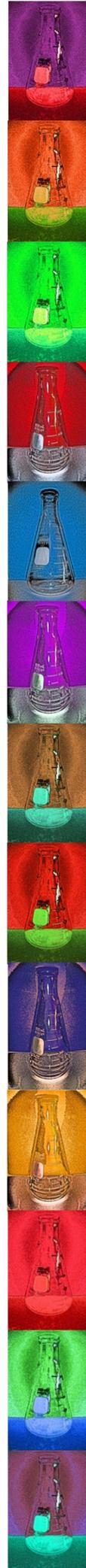
- [1] Cotton, F.A.; Wilkinson, G. (1981). *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa: México.
- [2] Brasted, R. C. (1961). *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 8: Sulfur, Tellurium, Polonium and Oxygen*. D.Van Nostrand Company Inc.: USA.
- [3] Lide, D.R. (2001). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81<sup>st</sup> Edition*. Grupo Patria Cultural: México.
- [4] Bangall, K.W. (1973). *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2: Selenium, Tellurium and Polonium*. Pergamon Press: United Kingdom.
- [5] Brøndmo, N.J.; Esperås, S.; Husebye, S., *Acta Chem. Scand.*, **A29** (1975) 93.
- [6] Esperås, S.; Husebye, S.; Rolandsen, Å., *Acta Chem. Scand.*, **A29** (1975) 608.
- [7] Canseco-Melchor, G.; García-Montalvo, V.; Toscano, R. A.; Cea-Olivares, R., *Acta Chem. Scand.*, **53** (1999) 100.
- [8] Cea-Olivares, R.; Canseco-Melchor, G.; García-Montalvo, V.; Hernández-Ortega, S.; Novosadb, J., *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1573.
- [9] Rudd, M.D.; lindeman, S.V.; Husebye S., *Acta Chem. Scand.*, **50** (1996) 759.
- [10] Foss, O.; Jahr, J., *Acta Chem. Scand.*, **4** (1950) 1560.
- [11] Foss, O., *Acta Chem. Scand.*, **7** (1953) 1221.
- [12] Tronev, V.G.; Grigorovich, A.N., *Zhur. Neorg. Khim.*, **2** (1957) 2400. E.N. Ovsepyan; G.N. Shaposhnikova; N.G. Galfayan, *Zhur. Neorg. Khim.***12** (1967) 2411
- [13] Foss, O., *Acta Chem. Scand.*, **16** (1962) 779.
- [14] Foss, O.; Husebye, S.; Maroy, K., *Acta Chem. Scand.*, **17** (1963) 1806.
- [15] Husebye, S., *Acta Chem. Scand.*, **20** (1966) 24.
- [16] Husebye, S., *Acta Chem. Scand.*, **23** (1969) 1389.

- [17] Husebye, S., *Acta Chem. Scand.*, **23** (1969) 1398.
- [18] S. Husebye, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 42.
- [19] Canseco Melchor, G. (1997). Estudio Espectroscópico de Ditiolfosfatos y Ditiolfosfinatos de Selenio (II). Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM.
- [20] Adamo, C.; Demartin, F.; Deplano, P.; Devillanova, F. A.; Isaia, F.; Lelj, F.; Lippolis, V.; Lukes, P.; Mercuri, M. L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1996) 873.
- [21] Bjørnevåg, S.; Husebye, S.; Maartmann-Moe, K., *Acta Chem. Scand.*, **A36** (1982) 195.
- [22] Husebye, S.; Maartmann-Moe, K., *Acta Chem. Scand.*, **A37** (1983) 219.
- [23] Husebye, S., *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 2273.
- [24] Husebye, S., *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 2198.
- [25] Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Castro, R. A.; Herbst-Irmer, R.; Roesky, H. W., *Inorg. Chem.*, **45** (2006) 5167.
- [26] [25.1] Zamora Rosete, M. K. (1999). Formación de Heterocícllos Inorgánicos a partir de Benzotelurofenos y Telurofenos Dihalogenados con Ligantes Imidofosfazénicos. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.
- [27] Husebye, S., *Acta Chem. Scand.*, **19** (1965) 1045.
- [28] Charrier, C.; Chodkiewicz, W.; Cadiot, P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1002.
- [29] Rheingold, A.L.; Liable-Sands, L.M.; Trofimenko, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000), No. 18, 3321.
- [30] Gomora-Figueroa, P. (2005). *Estudio sobre la periodicidad en compuestos metálicos coordinados con ligantes de tipo 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol [calcógeno= O, S, Se]*. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM.

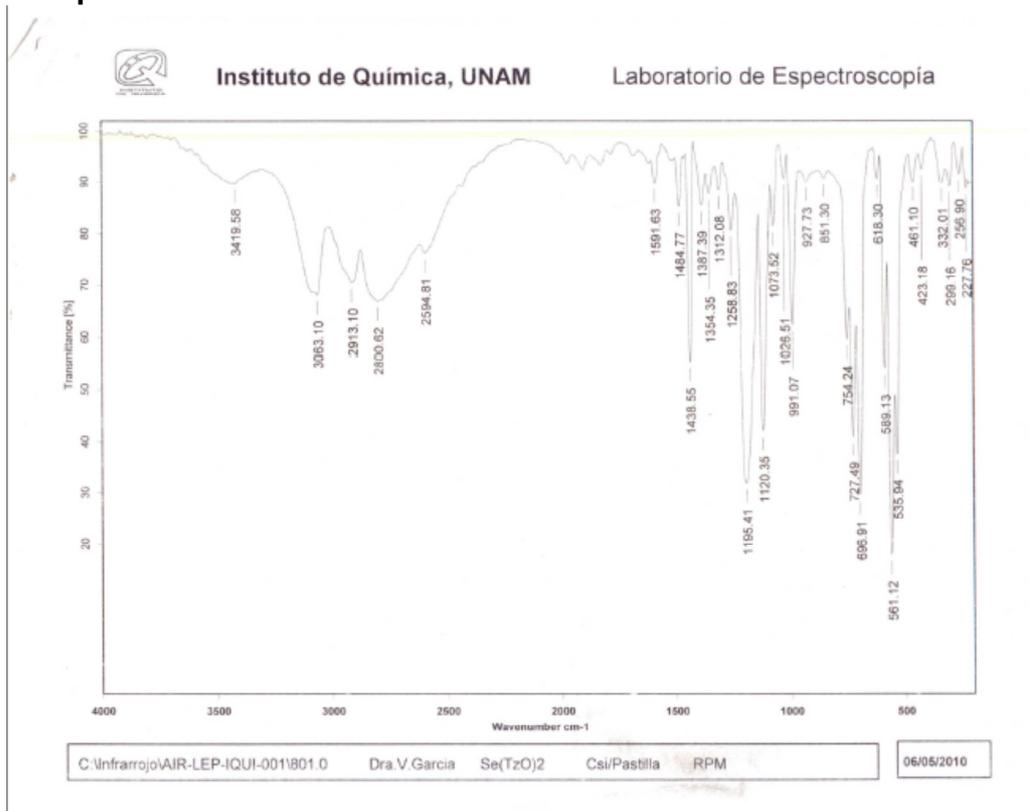
- [31] Correa-Ascencio, M.; Galván-Miranda, E. K.; Rascón-Cruz, F.; Jiménez-Sandoval, O.; Jiménez-Sandoval, S. J.; Cea-Olivares, R.; Jancik, V.; Toscano, R. A.; García-Montalvo, V., *Inorg. Chem.*, **49** (2010) 4109.
- [32] Novosad, J.; Törnroos, K. W.; Necas, M.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D.; Husebye, S., *Polyhedron*, **18** (1999) 2861.
- [33] Srivastava, T. N.; Singh, J. D.; Srivastava, S. K., *Polyhedron*, **6** (1987) 219.
- [34] (a) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 227; (b) J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, London, 1987.
- [35] M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 589.
- [36] G. Saito, J. P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **26** (1980) 2141.
- [37] D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **30** (1997) 383.
- [38] (a) F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 671; (b) J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 948.
- [39] G. B. Stringfellow, *Organometallics Chemical Vapor Epitaxy: Theory and Practice*. New York: Academic Press, 1989.
- [40] (a) R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist, *J. Cryst. Growth* **187** (1998) 449; (b) J. Caro, S. Garelik, A. Figeras, *Chem. Vap. Deposition* **2** (1996) 251; (c) A. Figueras, S. Garelik, J. Caro, J. Cifré, J. Veciana, C. Rovira, E. Ribera, E. Canadell, A. Seffar, J. Fontcuberta, *J. Cryst. Growth* **166**, (1996) 798; (d) S. Molas, J. Caro, J. Santiso, A. Figueras, J. Fraxedas, C. Méziere, M. Fourmigue, P. Batail, *J. Cryst. Growth* **218** (2000) 399.
- [41] Fan, D.; Afzaal, M.; Mallik, M. A.; Nguyen, C. Q.; O'Brien, P.; Thomas, P. J., *Coord. Chem. Rev.*, **251** (2007) 1878.

- [42] Teteris, J.; Kuzmina, I.; Reinfelde, M., *Phys. Stat. Sol.*, **2** (2005) 677.
- [43] D.B. Mitzi, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 2355
- [44] Rojas Montoya, I. D. (2011). Síntesis de Precursores Unimoleculares Tipo PNC para Películas Delgadas de Calcogenuros Metálicos del Grupo 12. Tesis de Maestría, Instituto de Química, UNAM.
- [45] Trofimenko, S.; Rheingold, A.L.; Incarvito, C.D., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42** (2000) 3506.
- [46] Floss, O.; Hauge, S., *Acta Chem. Scand.*, **13** (1959)no. 10, 2155.
- [47] Pretsch, S.Seibl (1989). Tables of Spectral Data for Structure Determination of organic Compounds, 2a Edición. Springer-Verlag: Alemania
- [48] Emsley. The Chemistry of Phosphorus; Harper & Row Ltd 1976
- [49] Nyquist, R.A.; Kagel R.O. (1971). Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salt, Vol. 4: infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm<sup>-1</sup>). Academic Press: USA
- [50] S. Husebye, *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 774
- [51] S. Husebye, *Acta Chem. Scand.* **20**(1966) 2007
- [52] P.J. Hendra; Z. Jovic. *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 735
- [53] T.F. Kemp; A. Wong; M.E. Smith. *Solid State NMR*, **34**(4) (2008) 224
- [54] W. Mazurek; G. Moritz. *Inorg. Chim. Acta*, **154** (1988) 71

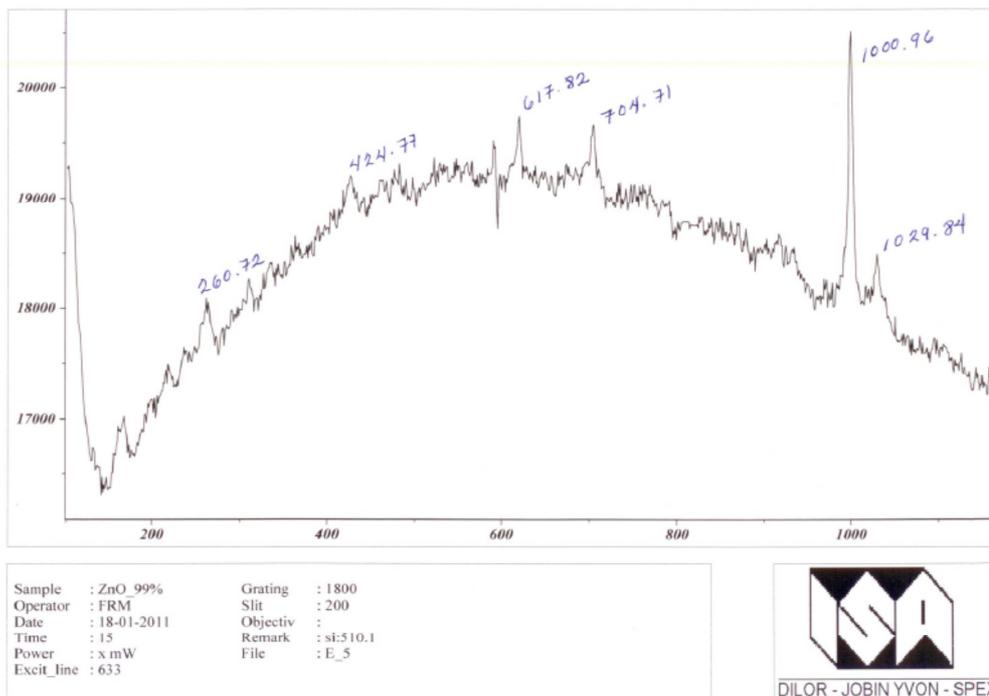
# ANEXOS



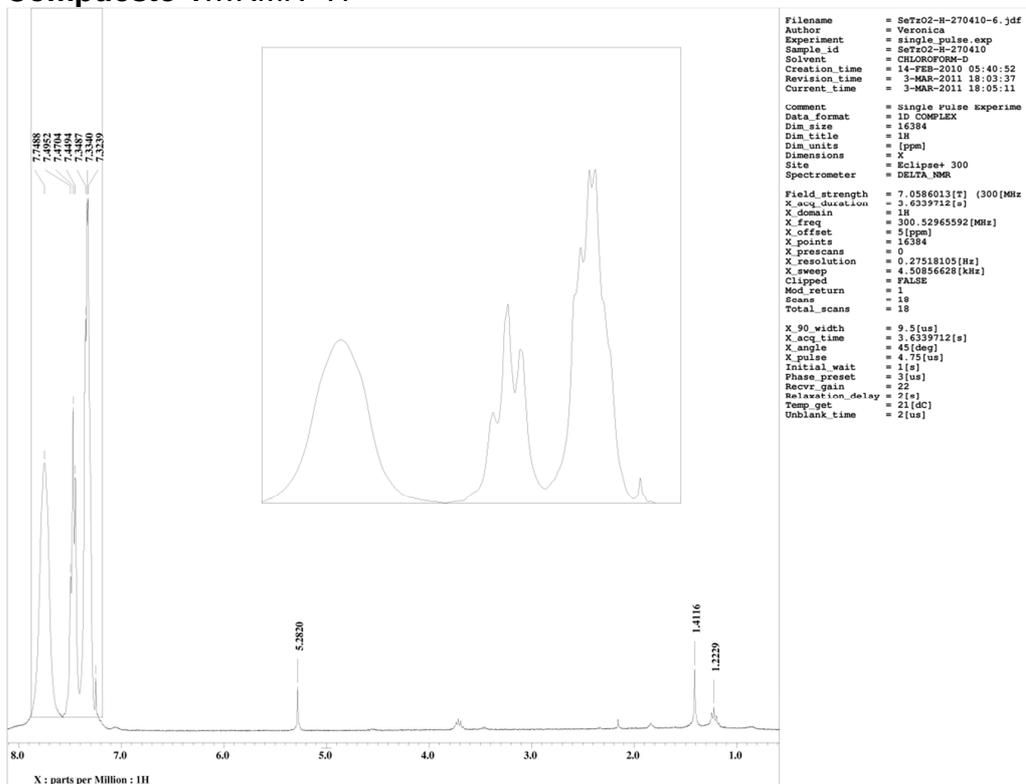
Compuesto 1--- IR



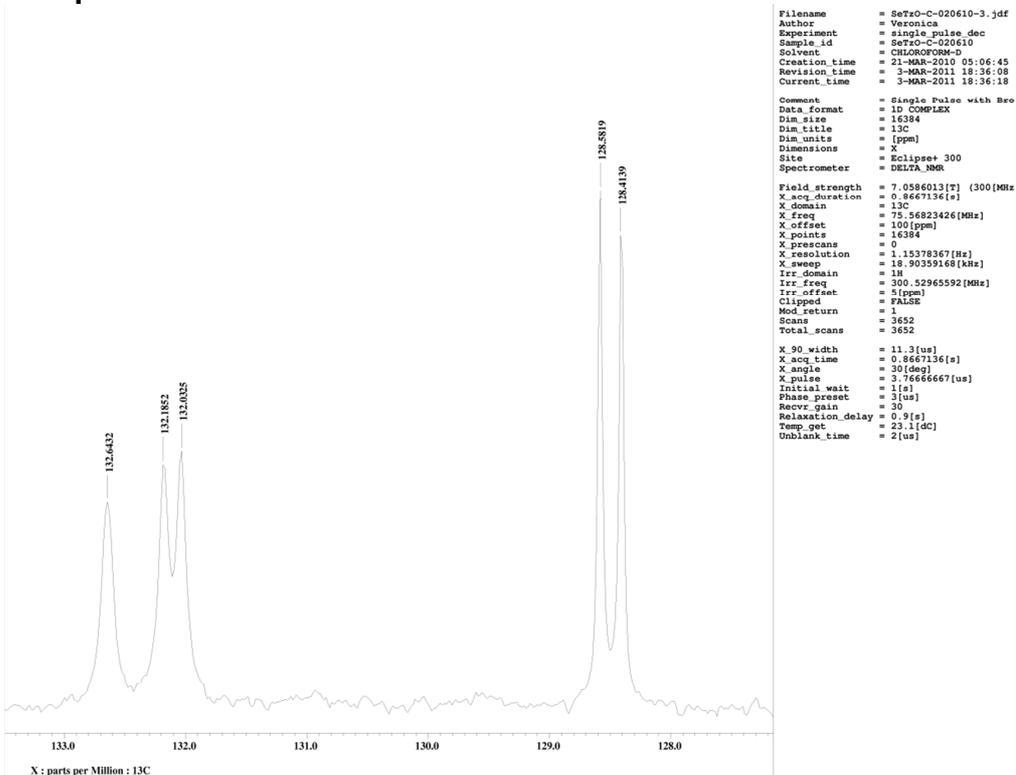
Compuesto 1...Raman



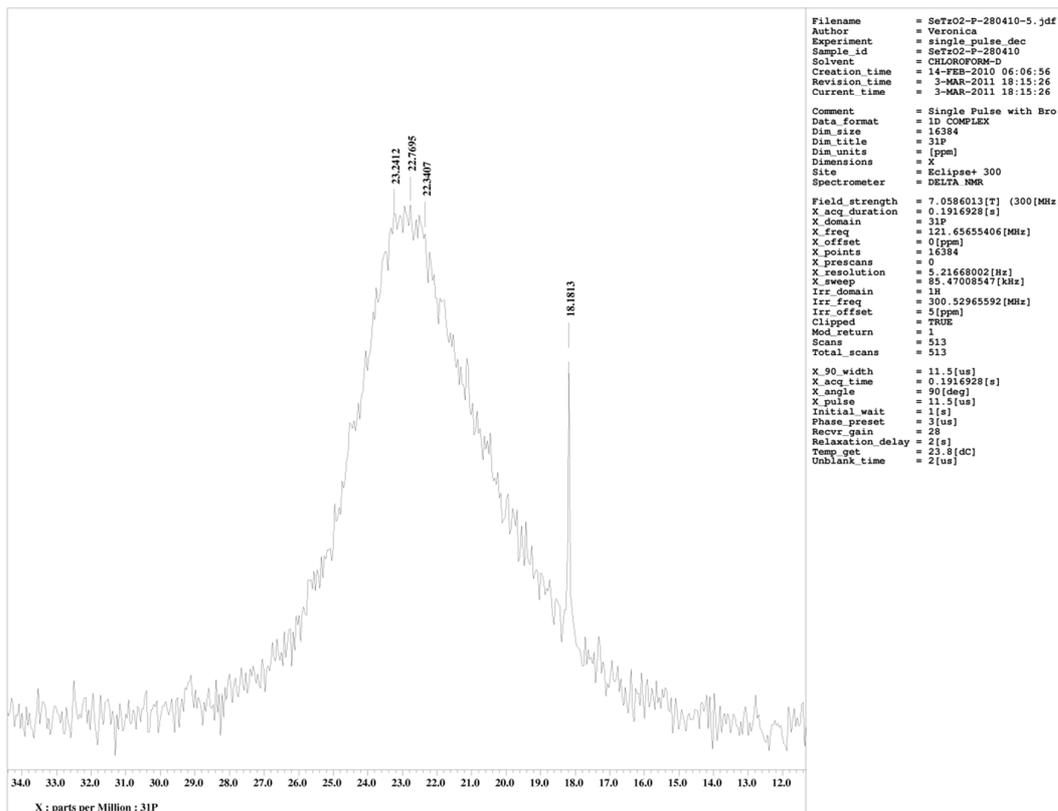
### Compuesto 1...RMN $^1\text{H}$



### Compuesto 1...RMN $^{13}\text{C}$

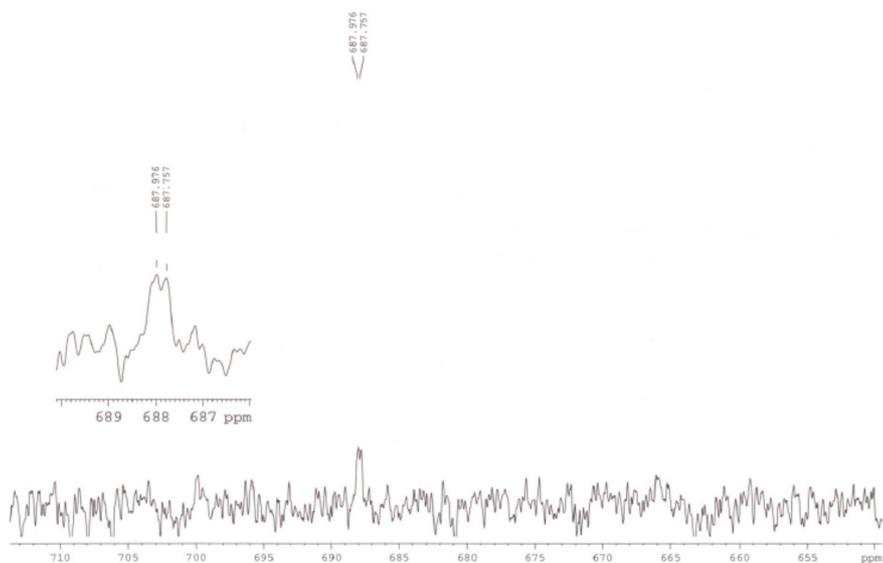


## Compuesto 1...RMN <sup>31</sup>P

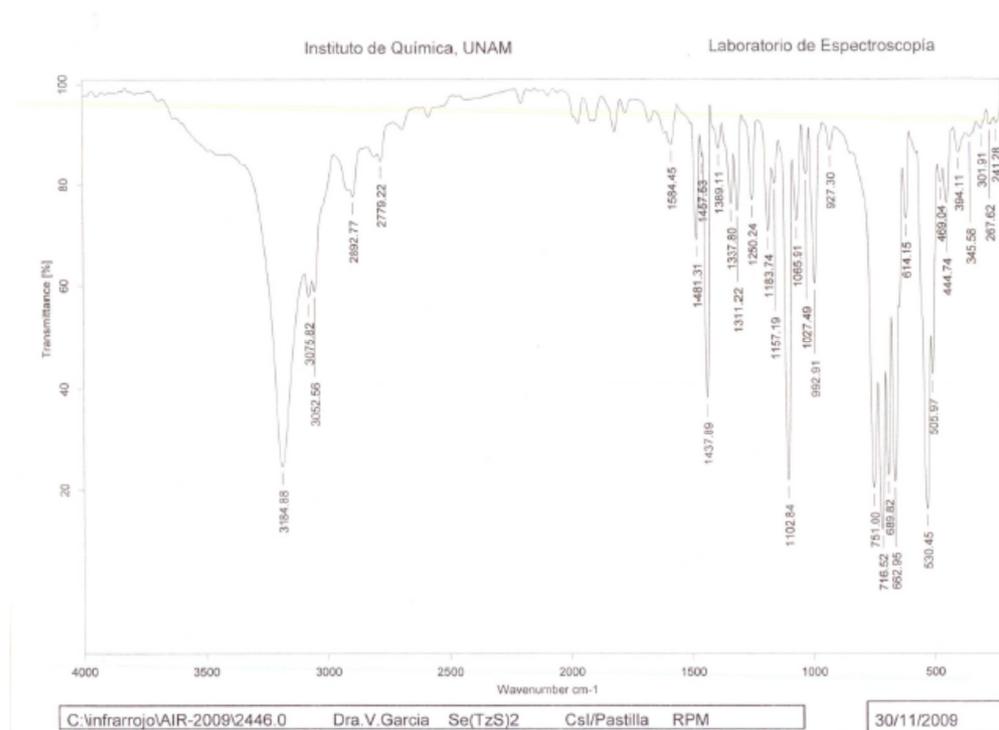


## Compuesto 1...RMN <sup>77</sup>Se

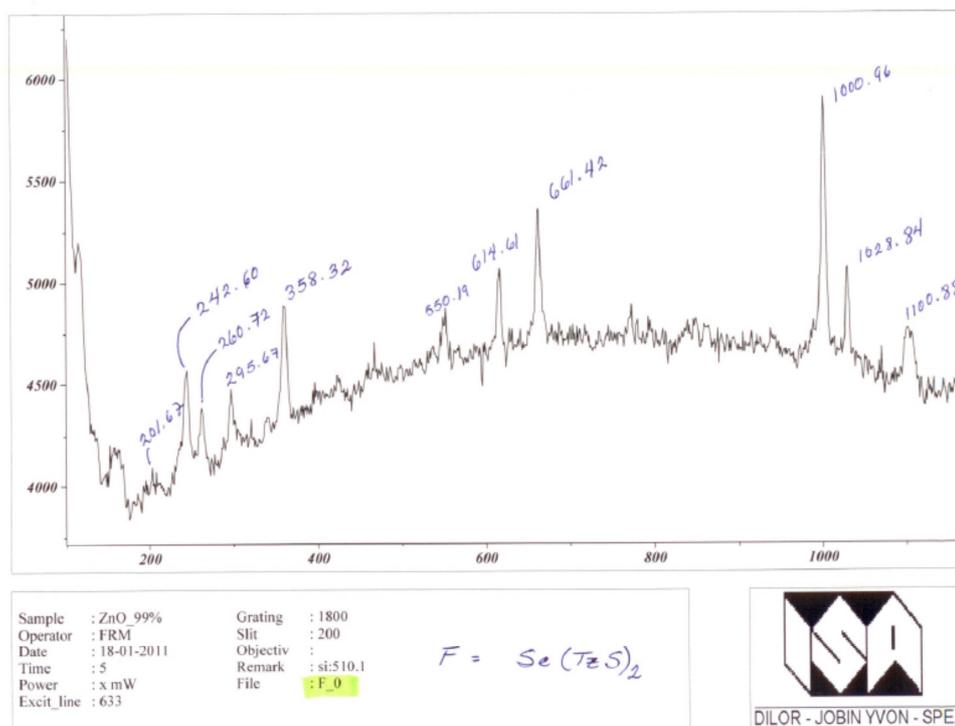
UNAM Instituto de Química ICH  
 Dra. Veronica Garcia / D. Ocampo  
 Clave:Se(Tz)2  
 Disolvente:CDCl3  
 Experimento 77Se  
 Bruker Avance III 76. MHz (H)  
 No. de registro 1983  
 08-09-10



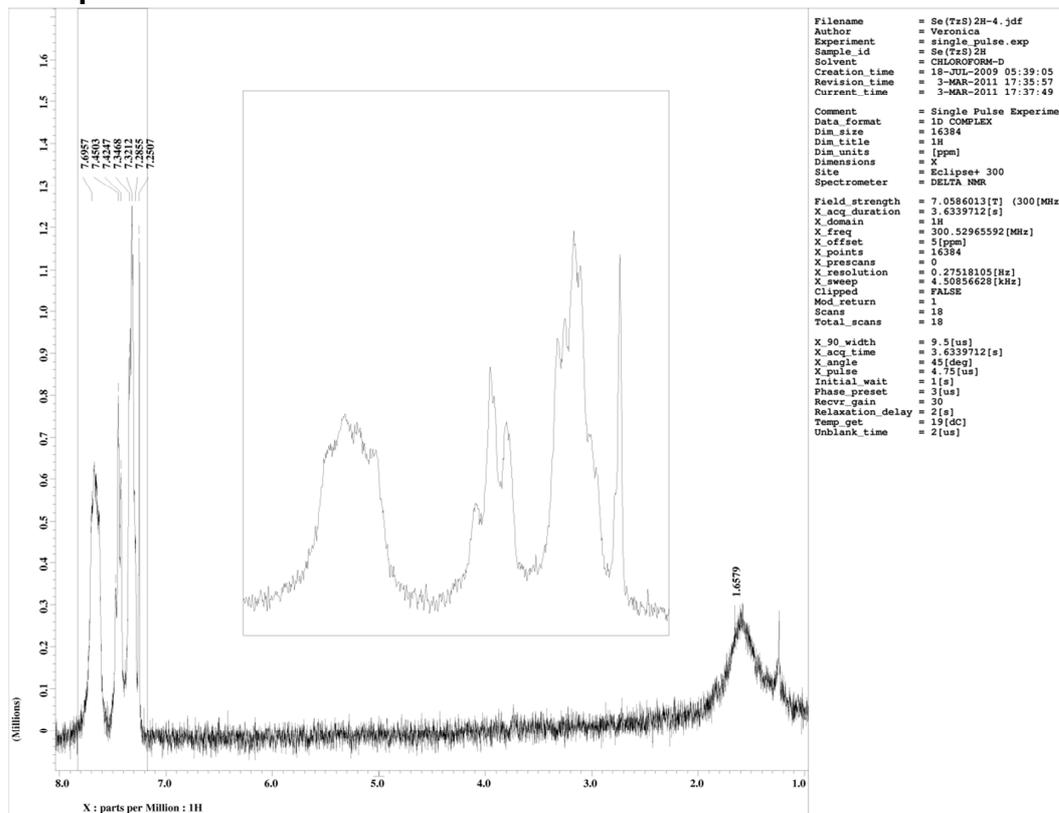
## Compuesto 2--- IR



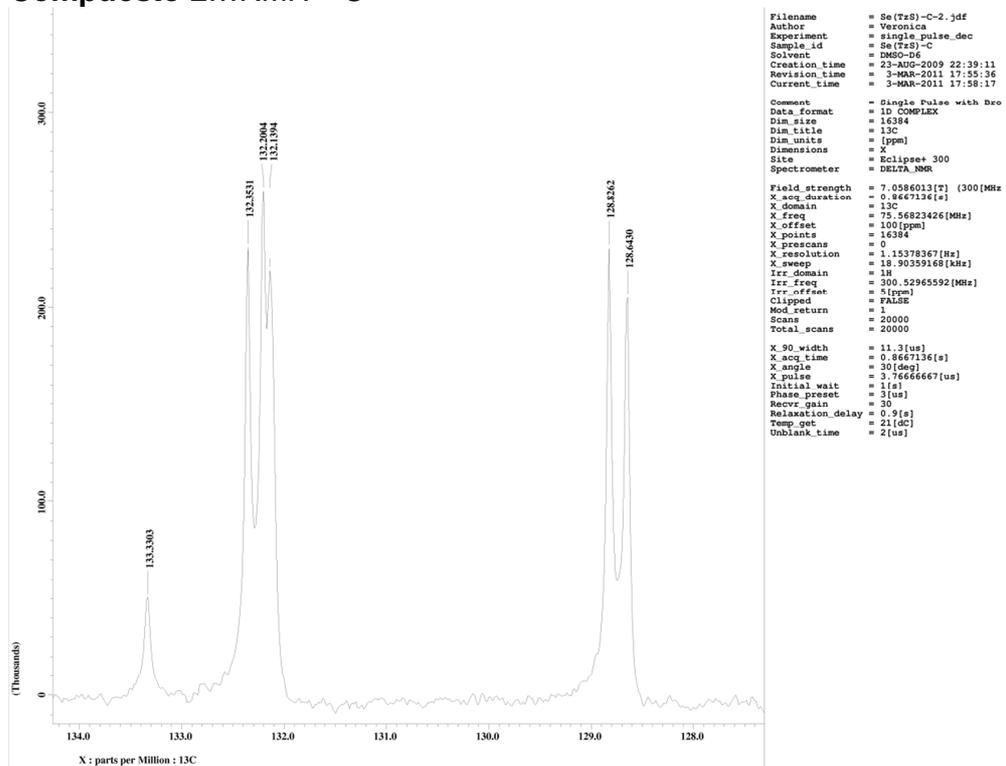
## Compuesto 2...Raman



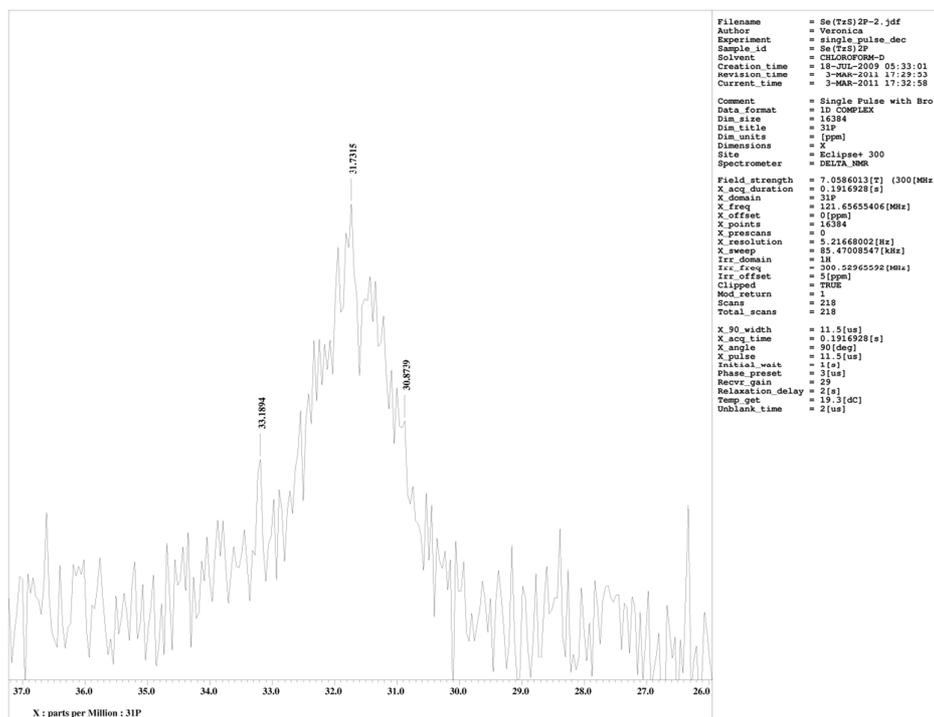
## Compuesto 2...RMN <sup>1</sup>H



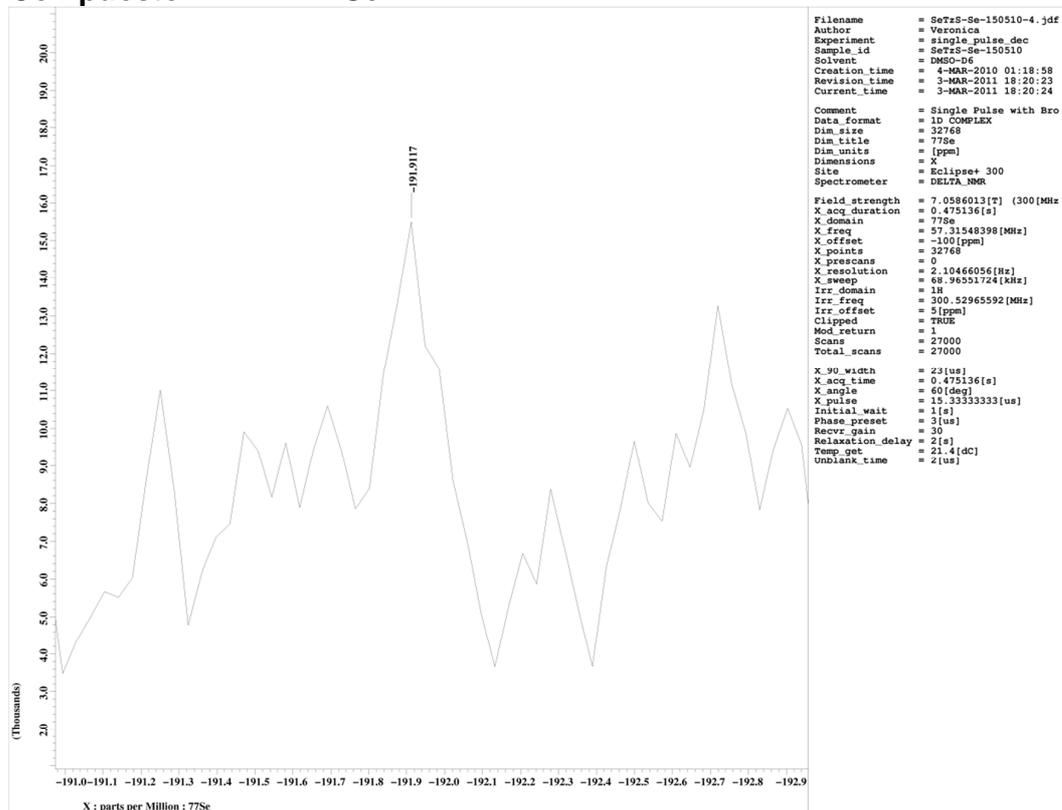
## Compuesto 2...RMN <sup>13</sup>C



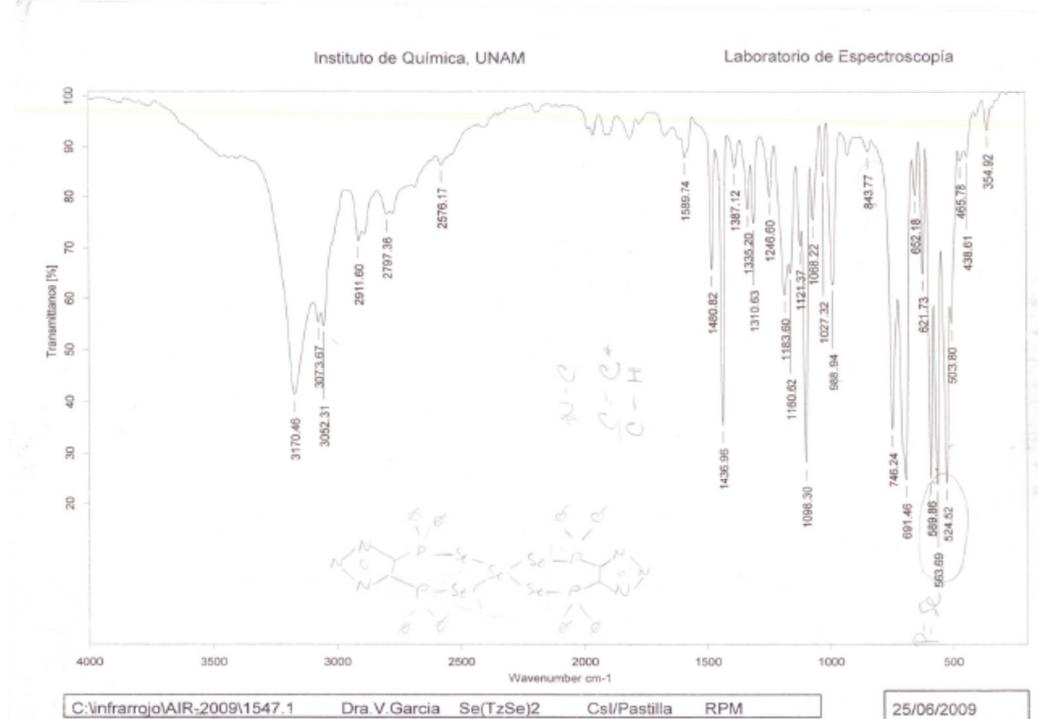
## Compuesto 2...RMN <sup>31</sup>P



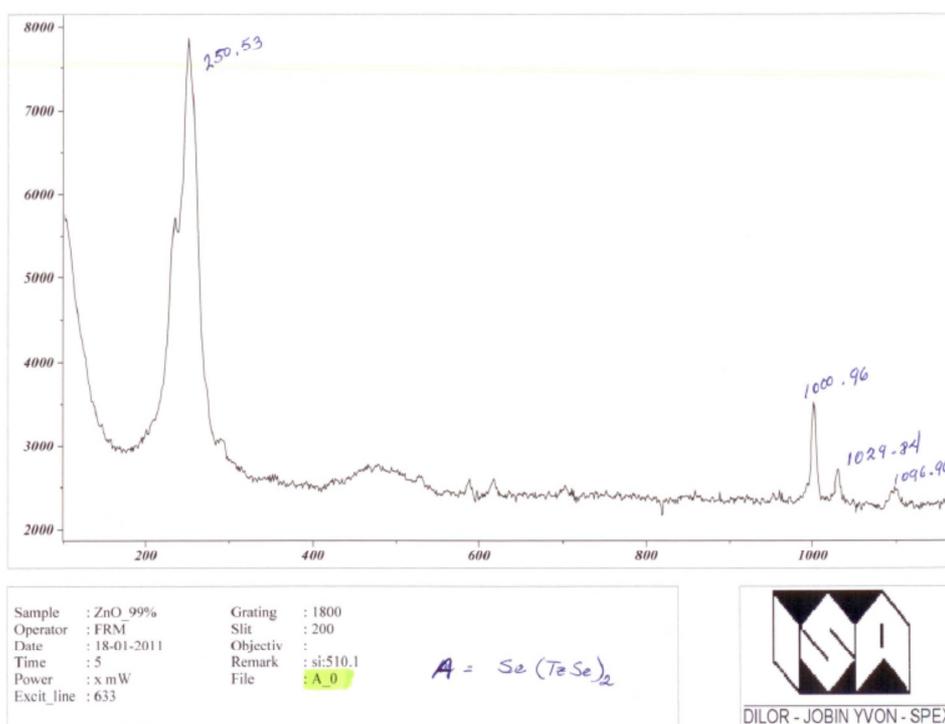
## Compuesto 2...RMN <sup>77</sup>Se



### Compuesto 3--- IR

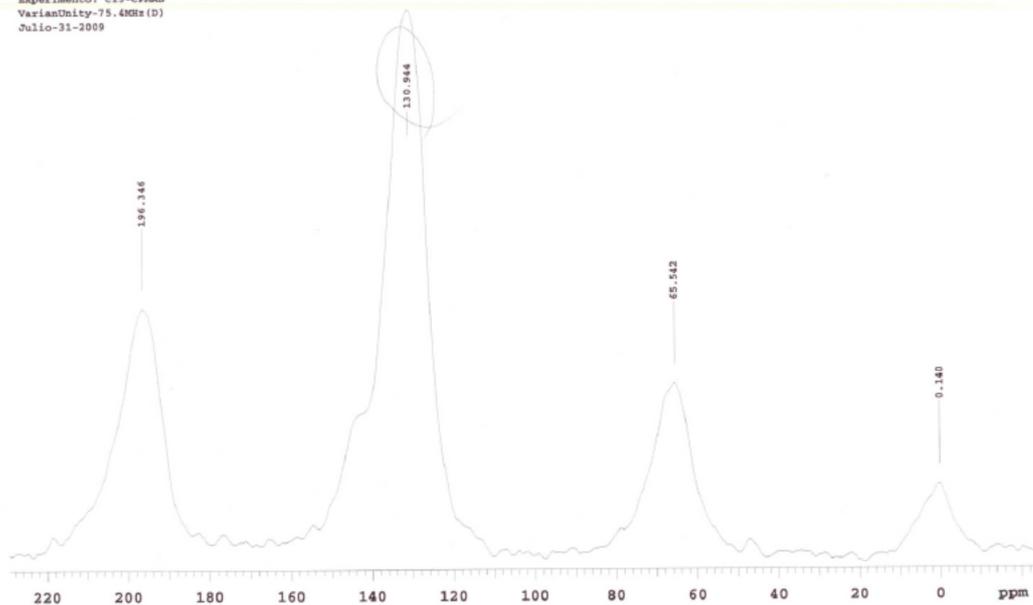


### Compuesto 3...Raman



### Compuesto 3...RMN $^{13}\text{C}$

Instituto de Quimica. UNAM (H. Rios)  
 Dra-V-Garcia/D-Ocampo  
 Clave: Se(TzSe)2  
 No-Registro: 1530  
 Experimento: C13-CPMAS  
 VarianUnity-75.4MHz(D)  
 Julio-31-2009



### Compuesto 3...RMN $^{77}\text{Se}$

U.N.A.M Instituto de Quimica ICH  
 Dra. V. Garcia/D. Ocampo  
 Clave:Se(TzSe)2  
 Experimento Se77\_MAS  
 Varian Unity 57 MHz (D)  
 No. de Registro 1865  
 23-09-09

