



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS ALTERNATIVA DE COMPUESTOS  
DE COORDINACION CON  $S_4N_4$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

GUILLERMO MENDOZA DIAZ

MEXICO, D. F.

1980

M-42468



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	Dra. Lena Ruiz Azuara.
VOCAL	Dra. Noráh Barba Beherens.
SECRETARIO	M. en C. Amelia García Rodríguez.
1 <sup>er</sup> SUPLENTE	Dr. Hugo Torrens Miquel.
2 <sup>do</sup> SUPLENTE	M. en C. Jose Antonio Chamizo.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de Química Inorganica  
División de Estudios de Postgrado  
Facultad de Química. U.N.A.M.

Sustentante:

Guillermo Mendoza Díaz \_\_\_\_\_

Asesor del tema:

M. en C. Amelia García Rodríguez \_\_\_\_\_

A mis Padres.



A mis hermanos.

A todas aquellas personas que  
con sus comentarios y opiniones  
contribuyeron en el trabajo:  
muchas gracias.

---

Deseo expresar mi agradecimiento a la  
Dra Lena Ruiz por su ayuda y amistad brindadas,  
durante el desarrollo de el presente trabajo.

Gracias Lena.

Al Profesor Virgilio Cupich Díaz,  
por darme el gusto por la química.

Gracias.

C O N T E N I D O ;  
= = = = =

	Pag.
Abreviaturas .....	0
Prefacio .....	2
PRIMERA PARTE .....	3
Antecedentes .....	3
I Formación de los iones $S_4N_4^{n-}$ ..	4
II Solvólisis del $S_4N_4$ .....	4
III Formación de los compuestos de coordinación con fragmentos de $S_4N_4$ .....	7
Resultados y Discusión.....	10
I Síntesis y purificación de la materia prima: $S_4N_4$ .....	11
II Método General de Síntesis de	

los compuestos $M(S_2N_2H)_2$ . . . .	23
III Reacciones con $CoCl_2$ , $NiCl_2$ y	
$CuCl_2$ . . . . .	25
i)Reacción con $CoCl_2$ . . . . .	25
ii)Reacción con $NiCl_2$ . . . . .	29
iii)Reacción con $CuCl_2$ . . . . .	35
Parte Experimental . . . . .	44
Instrumentación . . . . .	44
Secado del Etanol . . . . .	45
Secado de los Cloruros Metálicos. . . . .	45
Preparación del Etóxido de Sodio. . . . .	46
Preparación del $S_4N_4$ . . . . .	46
Reacciones con $CoCl_2$ , $NiCl_2$ y	
$CuCl_2$ . . . . .	48
i)Reacción con $CoCl_2$ . . . . .	49
ii)Reacción con $NiCl_2$ . . . . .	50
iii)Reacción con $CuCl_2$ . . . . .	52
SEGUNDA PARTE . . . . .	53
Interacción del $S_4N_4$ con anhídrido <b>maleico</b>	
y piridina. Estudio Teórico. . . . .	53
Introducción. . . . .	53
Resultados y discusión. . . . .	56
i) Monómeros . . . . .	56
ii) Compuestos de Transferencia de	



carga .....	61
Conclusiones .....	66
Referencias .....	69

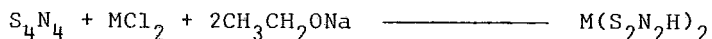
ABREVIATURAS:

Acet	Acetona
A. E.	Afinidad Electrónica
A. M.	Anhidrido Maleico
b	Ancho (a)
CTC	Compuesto de Transferencia de Carga.
D. de Eq.	Distancia de Equilibrio.
EE	Espectro Electrónico
Et-OH	Etanol.
Et-ONa	Etóxido de sodio.
IR	Infrarrojo.
MCl <sub>2</sub>	Cloruro de metal de transi- ción.
m	mediano(a).
O.E.M.	Orden de Enlace en la Mo- lécula
O.E. del CTC	Orden de Enlace del CTC.
P.I.	Potencial de Ionización
PY	Piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
RPE	Resonancia Paramagnética Electrónica.

s	.....	fuerte
sh	.....	hombro
$S_2N_2$	.....	Dinitruro de diazufre.
$S_4N_4$	.....	Tetranitruro de tetra-azu_
		fre.
T	.....	Temperatura (°C)
TC	.....	Transferencia de Carga.
THF	.....	Tetrahidrofurano.
TMS	.....	Tetrametilsilano.
UV	.....	Ultravioleta
Vis	.....	Visible
vs	.....	muy fuerte.
vw	.....	muy débil
w	.....	débil.

PREFACIO:

El presente trabajo consta de dos partes. En la primera se presenta y discute un método alternativo para la síntesis de compuestos de coordinación con  $S_4N_4$ , consistente en la reacción:



Argumentando con base en los antecedentes, las razones por las que se propone dicho método y los resultados obtenidos.

En la segunda parte se explica, usando un método semi-empírico (CNDO), el comportamiento anfotérico del  $S_4N_4$  y una explicación del por que el  $S_4N_4$  se descompone en presencia de un disolvente donador de electrones.

Finalmente reuniendo los resultados de ambas secciones se propone el primer paso de la descomposición del  $S_4N_4$ , siendo los fragmentos que se producen los ligantes que se encuentran en los productos estudiados en la primera parte.

PRIMERA PARTE.

ANTECEDENTES:

La química del  $S_4N_4$  es muy variada y compleja(1,2) existiendo reacciones tales como hidrólisis, reducción del anillo, formación de aductos, reacciones tipo "Diels-Alder" (3,4), formación de aductos con ácidos de Lewis, etc.

Debido a la gama tan amplia de reacciones que presenta dicho compuesto, se describen a continuación únicamente aquellas que tienen interés para el presente trabajo.

I.- Formación de los iones  $S_4N_4^{-n}$ .

En 1962 Chapman y Massey(5), reportan que cuando el  $S_4N_4$  es tratado con potasio metálico en dimetoxietano, se presentan una serie de cambios de color, pasando de una solución rojo claro, diamagnética, a una solución verde, que presenta un débil espectro de RPE. con nueve líneas; los autores consideran que la aparición de dichas líneas, indican la formación de iones negativos altamente cargados, con deslocalización de la carga sobre los cuatro nitrógenos equivalentes. Los iones que identifican son aquellos en los que  $n$  adquiere los valores de -1 a -4.

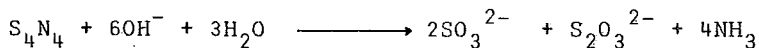
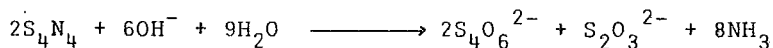
Otra justificación de este hecho es la formación de la sal  $Na_4S_4N_4(2)$ , que se obtiene a partir del  $S_4N_4$  y trifenil-metil-sodio, observándose una serie de cambios de color, antes de aislar la sal mencionada. En la segunda parte se discutirá con más detalle cual es la carga máxima que puede adquirir el  $S_4N_4$ .(pag. 57)

II.- Solvólisis del  $S_4N_4$ .

Muchos compuestos presentan reacciones de descompo\_

sición en diferentes tipos de disolventes, entre ellos podemos encontrar al  $S_4N_4$ , el cual lo hace en disolventes con características de donador de electrones (bases de Lewis) tales como el agua, etanol, piridina, disulfuro de carbono y amoníaco (1,6) entre otros.

La hidrólisis en medio básico se puede presentar por las reacciones (1):



También se reporta la reacción de hidrólisis en medio ácido, cuya cinética es más lenta que la anterior (2).

Cuando se disuelve  $S_4N_4$  en amoníaco líquido o en alcoholes, se encuentra que la molécula de  $S_4N_4$  se fragmenta en dos moléculas  $S_2N_2$  lineales. Ruff y Geisel (1) demostraron que se puede formar un compuesto de composición,  $S_4N_4 \cdot 2NH_3$ . Los mismos autores señalan que el  $S_2N_2$  cíclico forma un compuesto similar con fórmula reducida  $S_2N_2 \cdot NH_3$ ; sin embargo, mediante estudios de rayos X se demostró que ambos compuestos tienen la misma estructura.

Ellos observaron que podían obtener por sublimación el  $S_2N_2$  cíclico a partir de cualquiera de los dos productos mencionados. De lo anterior deducen que el  $S_4N_4$  se rompe en dos entidades  $S_2N_2$ , al reaccionar con el amoníaco. (fig. 1). Los productos de la reacción se descomponen en el medio básico, obteniéndose una mezcla de color amarillo, extremadamente reactiva; dicha reacción se esquematiza en la fig. 2 .

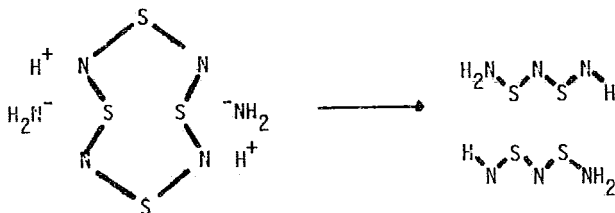


Figura 1.

La reacción anterior se confirmó agregando  $KNH_2$  a la solución final (la amarilla) de la que se aislaron las sales  $K_2(N_2S)$  y  $K(NS)$ .



Figura 2.

Los mismos autores reportan que en soluciones alcohólicas se exhiben reacciones similares a las que pre-



senta el  $S_4N_4$  con el amoniacó, reacción que comprobaron mediante estudios espectroscópicos de las soluciones.

En un trabajo mas reciente (6), se reporta la descomposición del  $S_4N_4$  en etanol, obteniendo sulfato de amonio; así como en piridina y disulfuro de carbono en los que recuperan un producto negro que aún no ha sido identificado.

De la descomposición en piridina, se encontró un producto blanco que se identificó como sulfato de amonio(7).

### III.- Formación de Compuestos de Coordinación con Fragmentos de $S_4N_4$ .

En 1957 Becke-Göehring (2) encontró una serie de compuestos con fórmula general  $M_x(SN)_y$ , a los que denominó complejos de tionitrosilo, que podían formarse con metales del grupo VIII, y metales pesados.

El ligante encontrado en dichos compuestos es bidentado (-S-N-S-N-), encontrando posteriormente que el ligante tiene por fórmula (-S-N-S-NH-) (8).

Los compuestos mencionados se obtienen de la siguiente manera(9):

- i) Calentamiento a reflujo del halogenuro del metal en estado anhidro en solución etanólica.
- ii) El mismo método anterior pero usando el carbonilo del metal en vez del halogenuro.
- iii) El metal finamente dividido se agita en una solución de  $S_2N_2$  en THF.

En un estudio posterior realizado por Piper(8) se encontró que la reacción de cloruro de níquel con  $S_4N_4$  en etanol no produce un solo compuesto, sino una serie que puede separarse por cromatografía en columna. Los compuestos se caracterizaron con métodos espectroscópicos y en un trabajo posterior (9) se presentan los datos de la espectroscopía de masas.

En 1977 Haworth(10) siguiendo el procedimiento de Piper para níquel, encontró los compuestos análogos para el platino.

Se ha reportado una serie de compuestos con metales que no pertenecen al grupo VIII, incluyendo tanto metales de transición como representativos. Dichos compuestos se han agrupado bajo el nombre de aductos; como ejemplos de

estos tenemos:  $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$  (11),  $\text{BF}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$  (12) y otros (13, 14,15,16) y finalmente dos trabajos de Banister en 1976 y 1977 (17,18) que muestran una gran cantidad de dichos compuestos.

RESULTADOS Y DISCUSION.

INTRODUCCION:

Los resultados que se discutirán a continuación se dividirán en:

- I) Síntesis y purificación de la materia prima:  $S_4N_4$
- II) Método general de síntesis
- III) Reacciones con  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$  y  $CuCl_2$

I) Síntesis y purificación de la materia prima:  $S_4N_4$ .

El  $S_4N_4$  se puede obtener mediante diferentes métodos; a continuación se mencionan los caminos de síntesis reportados en la literatura, y únicamente se discutirán y describirán aquellos que fueron utilizados en la elaboración del trabajo que se presenta.

- i) Amonólisis de halogenuros de Azufre (19,20,21).
- ii) Desproporcionación de azufre elemental en amoníaco líquido. (1,2)
- iii) Reacción de Nitrógeno activo con azufre o derivados. (2)
- iv) Reacción del cloruro de amonio con halogenuros de azufre (22).

De los métodos enunciados se emplearon la amonólisis de  $S_2Cl_2$  (i) y la reacción del cloruro de amonio con  $S_2Cl_2$  (iv).

- i) Amonólisis del  $S_2Cl_2$ .

En general la reacción se lleva a cabo entre amoníaco

co y algún halogenuro de azufre ( $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$ ,  $S_2Br_2$ ), en el trabajo se usó  $S_2Cl_2$  por ser el que se encuentra comercialmente con mas facilidad.

La reacción se lleva a cabo de la siguiente manera: se disuelve el  $S_2Cl_2$  en tetracloruro de carbono (19,21), se coloca en un matraz de tres bocas en las cuales se adaptan un agitador mecánico, un refrigerante y un tubo para burbujear el amoniaco.

Al comenzar la reacción se recomienda enfriar el matraz de reacción y cuidar durante el transcurso de la misma, que la temperatura no sea superior a  $50^{\circ}C$ .

El tiempo de reacción depende de la rapidez del flujo de amoniaco y de la eficiencia de la agitación. Con condiciones de trabajo adecuadas la reacción finaliza en aproximadamente 3:00 hrs.

Conforme se burbujea el amoniaco, la solución naranja-claro cambia de color paulatinamente del café-rojizo al amarillo-naranja (se encuentra reportado como rojo-salmon o amarillo Kodak); dichos cambios de color pueden deberse a diferentes productos intermedarios de la reacción. Terminado el tiempo de reacción, se pasa

una corriente de nitrógeno seco y libre de oxígeno, para arrastrar el exceso de amoníaco y evitar que éste reaccione con el  $S_4N_4$  formado, disminuyendo por ende la eficiencia de la síntesis, como se menciona en los antecedentes, (1), (pag. 5).

Cuando el nitrógeno que se desprende presenta un pH menor a 8 (usando papel indicador humedecido), se detiene el flujo.

Las condiciones durante el proceso anterior deben ser anhidras por lo que es recomendable secar y destilar previamente los disolventes empleados, así como pasar el amoníaco gaseoso por una trampa de sosa o potasa anhidra o secarlo previamente con sodio metálico a reflujo. En caso de que las condiciones no fuesen anhidras el  $S_2Cl_2$  reaccionaría con el agua, así como con el  $S_4N_4$  formado, lo que reduciría el rendimiento de la reacción.

Una vez que se termina la reacción se filtra, y el precipitado se lava con tetracloruro de carbono, y posteriormente con éter etílico para eliminar la sulfimida formada; se deja secar al aire, y una vez seco se extrae con dioxano en Soxhlet hasta que la coloración sea naranja-claro.

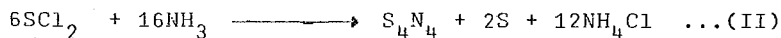
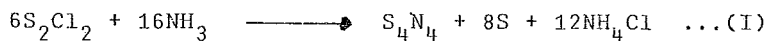
Algunos autores (21) recomiendan antes de la extracción lavar con agua para eliminar el cloruro de amonio, pero considerando la hidrólisis del  $S_4N_4$  (pag. 5) dicho paso se evitó.

La solución naranja se evapora lentamente al vacío, obteniéndose unos cristales naranja que se recrystalizan de benceno; el producto obtenido se sublima a una presión entre 0.1 y 0.075 mm de Hg a una temperatura de 50°C a 60°C(24), bajo dichas condiciones se logra separar casi totalmente el  $S_4N_4$  del azufre. A pesar de que la sublimación resulta muy lenta, no es conveniente elevar la temperatura pues co-sublimarían el azufre y el  $S_4N_4$ , por tener puntos de sublimación semejantes.

El rendimiento reportado para la síntesis es del 60% debido a que existen varios subproductos que se pueden aislar. En las síntesis efectuadas para el presente trabajo se obtuvo un rendimiento del 49.5%.

En la síntesis reportada por Villena-Blanco y Jolly (21) se indica que antes de iniciar la reacción se pase una corriente de cloro gaseoso por la solución de  $S_2Cl_2$  en tetracloruro de carbono, con lo que se mejora apreciablemente la eficiencia de la reacción, por la formación de  $SCl_2$ . Comparando las reacciones:





Observandose una apreciable disminución de la cantidad de azufre formado en la reacción (II).

iv) Reacción del cloruro de amonio con halogenuros de azufre.

El método fue desarrollado por Jolly y Becke-Göehring en 1962 (22) y modificado por Chapela et. al.(23) para trabajar con pequeñas cantidades.

El método consiste en la reacción:



El método reportado por Jolly y Becke-Goehring consiste en pasar una corriente de aire seco para arrastrar el  $S_2Cl_2$  a través de perlas de cloruro de amonio calientes, los gases salen a través de un matraz condensador y de una columna Vigreux (ver fig. 3) en los

que se deposita un sólido púrpura, formado principalmente por  $S_4N_4$ ,  $S_3N_2O_2$  y azufre. El  $S_4N_4$  se extrae de la mezcla con dioxano y despues se siguen los pasos del método anterior.

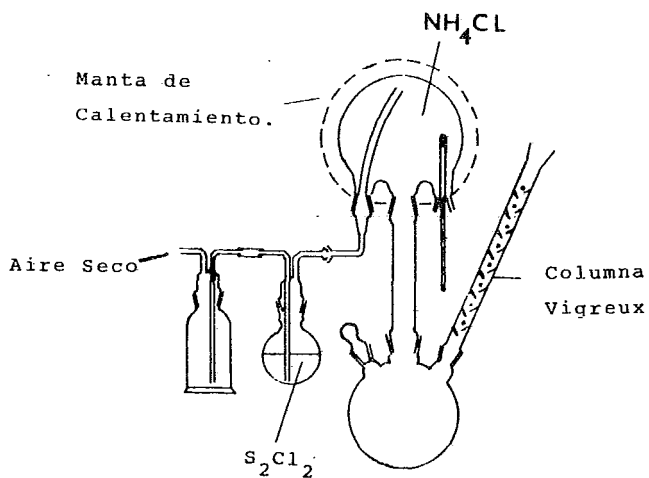


Figura 3.

Las modificaciones propuestas por Chapela et. al.

(23) consisten en: a) Cambiar el gas de arraste por argón con el fin de evitar lo más posible la presencia de oxígeno y por ende la formación de  $S_3N_2O_2$ . b) Usar un tubo de vidrio con un disco de vidrio sinterizado poroso como soporte del cloruro de amonio. Dicho tubo se coloca en el interior de un horno tubular con el fin de mantener una temperatura constante y uniforme en el cloruro de amonio. El aparato utilizado se presenta en la fig 4.

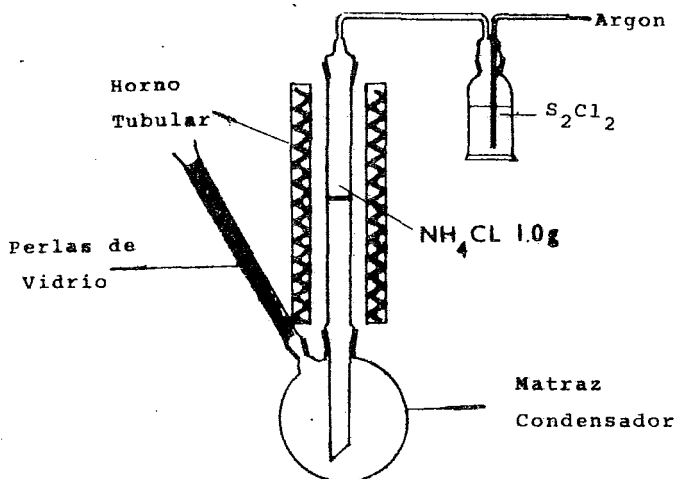


Figura 4.

Una vez colocados de uno a dos gramos de cloruro de amonio en el interior del tubo se calienta en el horno a

una temperatura de 170-175°C y se comienza a pasar el gas de arrastre; observándose que a partir de una temperatura de 120°C comienza a depositarse un sólido púrpura en las paredes del matraz condensador.

Comparando ambos métodos se observa que en el primero se requiere un manejo excesivo de disolventes, mientras que en el segundo el problema de disolventes es mínimo.

Además el segundo método requiere de menores cuidados, teniendo como único inconveniente la cantidad de producto obtenido. Los rendimientos de la reacción, en base a la cantidad de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fue de 47.8%.

Para determinar la pureza del producto, se obtuvieron: el punto de fusión, el espectro de infrarrojo, espectro electrónico y el espectro de masas. El último también se obtuvo para el compuesto marcado con nitrógeno-15, con el fin de asignar claramente los picos de m/e obtenidos, (fig. 5). Dicho estudio se encuentra en su fase inicial.

El punto de fusión del  $\text{S}_4\text{N}_4$  fue de 182-183°C, encontrando publicados valores en el intervalo de 178°C(1) a 187°C(21).

Las bandas que aparecen en el infrarrojo se presentan en la tabla I, en donde se comparan las obtenidas en el trabajo con las publicadas en la literatura.

En el espectro electrónico se usaron como disolventes etanol y benceno, encontrando los siguientes valores:

Etanol	Benceno
434 nm	411 nm
254 nm	282 nm

Los resultados de la espectrometría de masas se encuentran en la tabla II, siendo los resultados parte de un trabajo paralelo(23). Se encontró que la cantidad de azufre que contiene el  $S_4N_4$  como impureza es despreciable y que el patrón de fragmentación propuesto es similar al reportado en la literatura (9) (fig. 5 y 6). En la figura 5 se eliminaron los picos de azufre para mayor claridad. En el presente trabajo se encontró un pico que no se encuentra reportado en la literatura, que se asigna al ion  $S_4N_2^+$ , lo que hace suponer la existencia de los iones  $S_4N_3^+$  y  $S_4N_2^+$ .

Tabla I : Infrarrojo del S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>.

Ref(25)	Ref(5)	Ref(25)	Presente Trabajo.
1040(w)	1061(w)	1067(w)	1058(w)
1025(w)		1046(w)	1035(w)
1000(w)	1005(w)	1007(w)	1000(w)
925(s)	925(s)	925(s)	925(s)
792(w)		798(w)	792(w)
762(w)	765(w)	766(w)	759(w)
	757(w)	760(w)	750(w)
719(s)	725(s)	726(s)	719(s)
696(s)	697(s)	701(vs)	696(vs)
557(s)	625(w)		615(w)
552(s)	550(s)	552(s)	547(s) 542(vs)
531(w)	528(w)		
519(w)	518(w)	519(w)	520(w)
412(w)			508(w)
397(w)			409(w)
347(w)		347(s)	338(s)

ESPECTRO DE MASAS DEL  $(SN)_4^{14}$

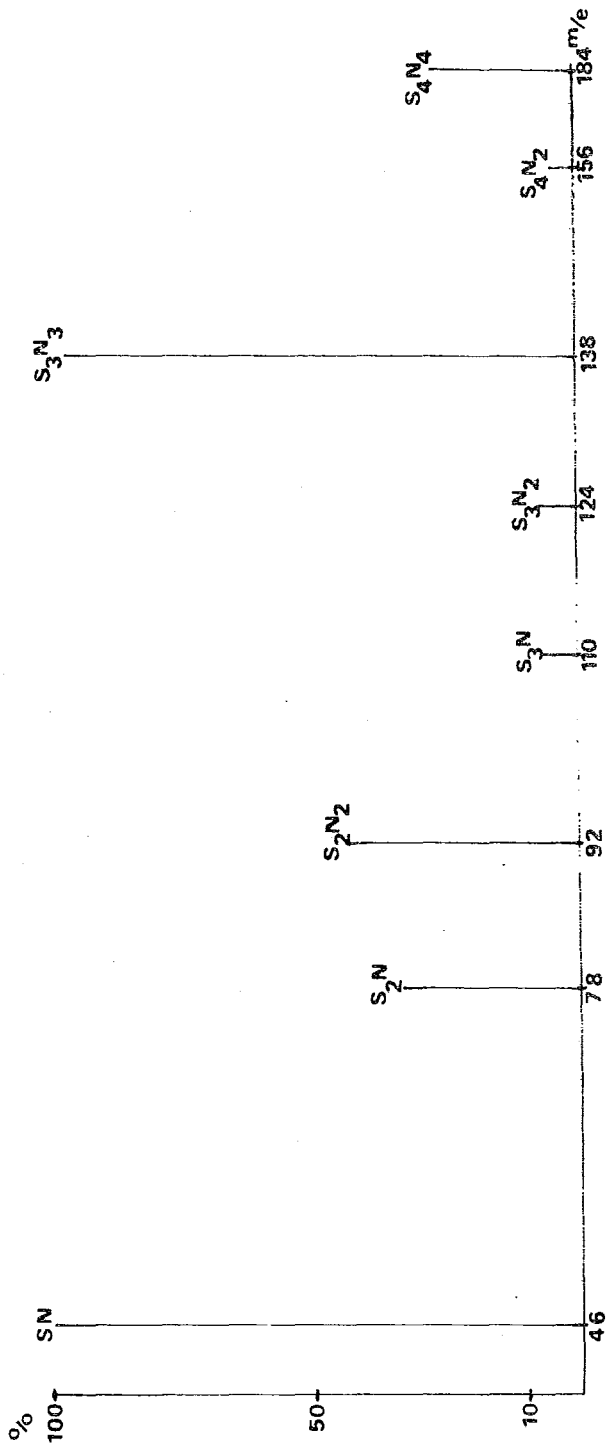


Tabla II: Datos obtenidos de la espectroscopía de masas.

Num. de masa	Ion molecular	Num. de masa	Ion molecular
28	$N_2^+$	110	$S_3N^+$
32	$S^+$	124	$S_3N_2^+$
46	$SN^+$	138	$S_3N_3^+$
78	$S_2N^+$	156	$S_4N_2^+$
92	$S_2N_2^+$	184	$S_4N_4^+$

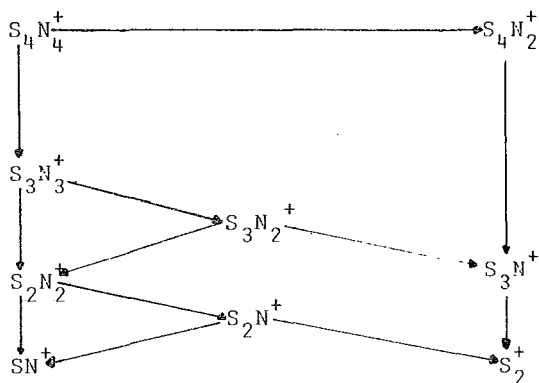


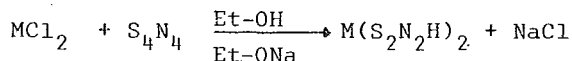
Diagrama de Fragmentación

Figura 6.



II) Método general de síntesis de los compuestos  $M(S_2N_2H)_2$

Con base en los argumentos presentados en los antecedentes, se propone como vía alternativa de síntesis la siguiente reacción:



Recordandolo mencionado en los antecedentes, (pag. 4) el  $S_4N_4$  se descompone en presencia de disolventes donadores de electrones, por lo que es de esperarse que si se incrementan las propiedades donadoras del disolvente, el  $S_4N_4$  se descompondrá mas rápidamente.

Lo anterior se puede lograr agregando la base conjugada del disolvente, es decir, el par etanol/etóxido de sodio.

Si ahora se agrega a la solución un metal de transición, los fragmentos, producto de la descomposición del  $S_4N_4$ , podrán estabilizarse uniendose al metal, obteniéndose finalmente compuestos que deben de ser similares a los sintetizados anteriormente (2,8)(pag. 7).

La ventaja que se espera conseguir con el método propuesto es la de tener una velocidad de reacción mayor, así como probar la hipótesis de que el  $S_4N_4$  produce como primeros fragmentos de descomposición entidades lineales (-S-N-S-N-).

Considerando lo anterior los pasos a seguir para efectuar la síntesis son:

- a) Secado del etanol y cloruro del metal.
- b) Disolución por separado del  $S_4N_4$  (I) y  $MCl_2$  (II).
- c) Mezcla de las soluciones (I) y (II) con agitación.
- d) Adición, gota a gota, de la solución de etóxido de sodio en etanol a la mezcla anterior, hasta tener una relación 1:2 entre el metal y el etóxido de sodio. (ver parte experimental).

Es importante notar que en los métodos mencionados en los antecedentes (pag. 8), el tiempo de reacción es de 8 a 36 hrs. a reflujo, mientras que con el método propuesto el tiempo de reacción fue de 5-30 min. a temperatura ambiente.

III) Reacciones con  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{CuCl}_2$ .

i) Reacción con  $\text{CoCl}_2$ .

Siguiendo el procedimiento mencionado en la pag. 24, se llevaron a cabo dos pruebas; la primera (A) con un volumen de 50 ml de etanol y la segunda (B) con un volumen de 600 ml.

En ambas reacciones se observó que la reacción comienza aún antes de agregar la solución de Et-ONa.

Para la prueba (A) se observaron los siguientes cambios de color, conforme se agregaba la solución del etóxido: la solución que inicialmente presentaba un color verde-amarillo fue pasando lentamente a un verde esmeralda intenso que posteriormente pasó a un amarillo oscuro que presentó un precipitado, hasta que finalmente la solución presentaba un color café.

De dicha solución se obtuvo un sólido negro (Co-A-1) que no funde antes de los  $250^\circ\text{C}$ .

La solución que se obtiene después de separar el pro\_

ducto (Co-A-1) presentó una coloración roja, que después de 24 hrs. cambió a azul-verde. Dicho producto (Co-A-2) fue soluble en acetona y cloroformo. La cantidad aislada de producto fue tan pequeña que no se pudieron obtener datos de la muestra.

En la prueba (B) se observaron los mismos cambios, sin pasar por el verde-esmeralda, obteniéndose un sólido negro (Co-B-1) que al igual que el producto (Co-A-1) resultó insoluble en todos los disolventes comunes probados.

De la solución residual se obtuvo por precipitación fraccionada un producto de color pardo (Co-B-2), soluble en agua, siendo inestable en solución, pasando de una solución amarilla a una de color rosa pálido.

Al lavar el producto (Co-B-1) con acetona se obtuvo una solución azul. Al evaporar el disolvente se obtiene un sólido de color azul-oscuro. Dicho producto no se pudo obtener en cantidad suficiente, por lo que se trabajó con su solución en acetona, para obtener datos espectroscópicos del mismo. (Co-B-3).

Los puntos de fusión que se encontraron son:

Co-B-1	Sin cambio aparente a T 250°C
Co-B-2	Descompone a T Superior a 120°C

Para la muestra disuelta en acet.(el producto Co-B-3) se obtuvo el espectro electrónico siguiente:

Co-B-3	331	384	588	675	(nm)
--------	-----	-----	-----	-----	------

En la tabla III se presentan las bandas de IR de los compuestos anteriores.

Si analizamos la tabla III puede verse que los compuestos (Co-A-1) y (Co-B-1) son muy similares, y dadas sus características físicas, (isolubilidad, color y punto de fusión) es posible que se trate del mismo compuesto.

Es de suponerse que el subproducto (Co-B-2), por las características que presenta, sea un compuesto de Co(III); puesto que existen compuestos de cobalto con las mismas propiedades, siendo ellos compuestos pentacoordinados(26).

El producto (Co-B-3) dado su espectro electrónico es de suponerse sea un complejo tetraédrico de Co(II),(26).

Tabla III: Bandas de infrarrojo de los compuestos con Co.

Reacción (A)		Reacción (B)	
(Co-A-1)	(Co-B-1)	(Co-B-2)	(Co-B-3)
3460	3300(s,b)	3400(s,b)	
3267 (s,b)	3180(s,b)	3210(s,b)	3210(s,b)
3240			
1625(m,b)	1620(m,b)	1620(m,b)	1630(w)
1400(m)	1395(m)	1395(m)	1410(s)
1250 (s)		1245(vs)	
1230		1220(vs)	
1183		1180(w)	
1125 (m)			
1123	1100(s,b)	1110(sh)	1105(vw)
1050(s)	1040(s,b)	1035(s)	1060(m)
1015(s)		1020(s)	1040(w)
			1015(s)
	950(s)	950(vw)	920(s)
			780(m)
			755(sh)
	712(w)		
648(s,b)	630(s)	625(s)	610(s)
595(s,b)			580(m)
		538(w)	530(w)

Tabla III: Continuación.

Reacción (A)		Reacción (B)	
(Co-A-1)	(Co-B-1)	(Co-B-2)	(Co-B-3)
	410(w)		415(w)
348-285 (vw)	270(vw)	295(vw)	

ii) Reacción con NiCl<sub>2</sub>.

Al igual que la reacción con cobalto se siguió el procedimiento mencionado en la pag. 24. Teniendo dos pruebas a diferentes diluciones, la primera con 50 ml de etanol (A) y la segunda con 600 ml(B).

En ambas reacciones se observó lo siguiente: la solución inicialmente de un color amarillo, se fue oscureciendo hasta presentar un color rojo-intenso muy oscuro, finalmente se observó un precipitado en el seno de la reacción.

Los pasos de purificación de las reacciones se siguieron con base en lo publicado por Piper(8), evitándose la cromatografía en columna por encontrarse que los productos obtenidos se descomponían al irse efectuando la misma.

Terminada la reacción se aislaron dos productos en ambas reacciones. Para la reacción (A) se obtuvieron: un producto soluble en acetona que presenta un color rojo-vino (Ni-A-1) y otro, que resulta soluble en benceno, con una coloración verde (Ni-A-2).

Para la reacción (B) se obtuvieron productos semejantes que denominaremos (Ni-B-1) y (Ni-B-2) para el producto rojo y el producto verde, respectivamente.

Los puntos de fusión encontrados son:

Ni-A-1	.....	153-154°C
Ni-A-2	.....	159-160°C
Ni-B-1	.....	152-153°C
Ni-B-2	.....	148-149°C

El punto de fusión reportado para el compuesto  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})_2$  es de 154.7-155°C (8).

Los datos obtenidos en el espectro electrónico se encuentran concentrados en la tabla IV, y en la tabla VI se agrupan los valores obtenidos para el infrarrojo.

Al producto Ni-B-1 se le hizo RMN, usando como disolvente acetona deuterada; apareciendo una señal ancha



a 10.33 p.p.m. con referencia a TMS. En la literatura se encuentra reportado un valor de -4.6 p.p.m. de desplazamiento referidos al agua y con la muestra disuelta en THF, para el producto  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})_2$  (8).

Tabla IV: Espectro electrónico para los compuestos de Ni.

Producto	Ni-A-1	Ni-A-2	Ni-B-1	Ni-B-2	Ni-B-2
Disolvente	Etanol	Benceno	Etanol	Benceno	Etanol
(nm)	215	---	212	---	213
	277	280	278	279	279
	310	315	305	310	310
	380	355	390	(350)	(350)*
	---	410	---	408	408
	560	576	560	578	562

\* Valores aproximados.

Las bandas presentes en el espectro electrónico son comparables con las reportadas por Piper(8). A continuación se presenta una tabla comparativa (Tabla V) para los compuestos (Ni-A-1), (Ni-B-1) y  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})_2$  disueltos en etanol.

Tabla V: Datos comparativos de los productos de níquel.

Producto:	Ni-A-1	Ni-B-1	Ni(S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>
	215	212	---
	277	278	277
	310 sh	305 sh	310 sh
	380	390	404
	560	560	563

Analizando los datos de las tablas IV, V y VI, se puede casi asegurar que los compuestos obtenidos por la vía de síntesis aquí propuesta son los mismos que reporta Piper, aunque por los puntos de fusión obtenidos y las discrepancias que existen en el IR y EE, se puede pensar en que los compuestos no se encuentran puros.

Los compuestos Ni-A-1 y Ni-B-1 son los que resultan con datos mas similares a los publicados, siendo probable que tengan por fórmula: Ni(S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

Por medio del estudio de RMN se confirmó que los grupos etóxido no se encontraran coordinados al metal.

Los productos Ni-A-2 y Ni-B-2 presentan caracte\_

rísticas similares al compuesto  $\text{Ni}(\text{S}_3\text{N})_2$ , que es el que se reporta de color verde(8). A partir de los datos obtenidos se considera que debe de ser una mezcla de dicho compuesto con el producto con fórmula  $\text{Ni}(\text{S}_3\text{N})(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})$ , ya que se muestra la banda para N-H en el IR a 3260 y 3170  $\text{cm}^{-1}$ .

Sí efectivamente se tienen los productos antes mencionados, surge ahora la pregunta: ¿Se encontrarán los N-H de los fragmentos en posición trans- o en posición cis-? para el caso de  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})_2$ . Dicha pregunta se la han hecho varios investigadores(8,9) y aparentemente la posición cis- es la que se forma(9); se cree que mientras no se obtengan datos cristaligráficos por rayos X, cualquier tipo de estudio al respecto quedará a nivel de elucubración.

En el presente trabajo se comprobó por RMN que los hidrógenos que tiene la molécula poseen características ácidas, al poderse llevar a cabo un intercambio de protones con agua deuterada.

Tabla VI: Bandas de infrarrojo de los compuestos con Ni.

Reacción (A)		Reacción (B)	
(Ni-A-1)	(Ni-A-2)	(Ni-B-1)	(Ni-B-2)
3140(s,b)	3170(s,b)	3150(s,b)	3164(s)
3260(s,b)	3260(s,b)	3275(s,b)	3242(s)
	2920(sh)	2915(sh)	
	2845(sh)	2840(sh)	
1395(m)	1400(m)	1395(m)	1390(m)
		1230(vs,b)	1220(m,b)
1137(m)	1160(m)		1150(m)
1098(m)		1060(m)	
1030(s)	1025(vs)	1015(s)	1015(s)
		918(m)	915(m)
880(m)	882(m)		878(m)
		783(m)	780(vw)
710(vs)	700(vs)	708(m)	705(vs)
693(vs)			698(vs)
610(m)	615(m,b)	619(m)	618(vw)
	580(m,b)	580(m)	550(s)
	515(m,b)		
309(m)	305(m)	320(m)	310(m)

iii) Reacción con  $\text{CuCl}_2$ .

Siguiendo el procedimiento de la pag. 24, se hicieron dos pruebas: la primera (a) usando un volumen de 50 ml de etanol y la segunda (B) con un volumen de 600 ml de etanol.

En ambas reacciones se observó lo siguiente: la solución que inicialmente presentaba un color amarillo-verde fue pasando paulatinamente a un café-rojizo que se fue oscureciendo. Al terminar de agregar el etóxido se dejó reposar la solución y se observó un precipitado coloidal, en forma de filamentos, que al recuperarse por filtración presentó un color negro (Cu-A) y (Cu-B).

Se determinó el punto de fusión para ambos productos encontrándose que se descomponen, las temperaturas encontradas son:

(Cu-A)	200-220°C <sup>d</sup>
(Cu-B)	210-220°C <sup>d</sup>

Al compuesto (Cu-B) se le determinó un análisis calorimétrico diferencial de barrido, encontrándose dos temperaturas de transición: la primera a 89°C que posi\_

blemente se deba a pérdida de disolvente, siendo estable después de ella hasta una temperatura de 193°C donde se presenta la descomposición del producto.

Debido a que los productos resultaron insolubles en todos los disolventes comunes, no se pudo obtener mas que los espectros de infrarrojo. (Tabla VII).

Aunque aparentemente la reacción con cobre sea la mas sencilla, dado que solo se aisla un solo producto de la reacción, es la que presenta mayores diferencias de una reacción a otra, pues las bandas de IR son muy diferentes, y los datos que se tienen de los productos son muy pocos.

Dados los datos que se tienen, es de pensarse que en la reacción con cobre sea de gran importancia la dilución a la que se lleva a cabo la reacción, ya que ambos experimentos fueron hechos a volúmenes diferentes (pag 35).

Otro punto de discusión es que Haworth(10) reporta un compuesto con fórmula  $(\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4)$  y el estudio cristalográfico por rayos X del mismo, mostrando que dicho compuesto es un polímero, con puentes de  $\text{S}_4\text{N}_4$ . (fig 7).

La posibilidad de comparar dicho compuesto con los productos (Cu-A) y (Cu-B) resulta inadecuada, dado que las reacciones hechas en el trabajo con los otros metales y la técnica aquí presentada, muestran que el  $S_4N_4$  no puede permanecer como tal en el medio de reacción, por ser un ambiente donador de electrones, y como ya se mencionó (pag. 4) el  $S_4N_4$  en dichos medios se descompone.

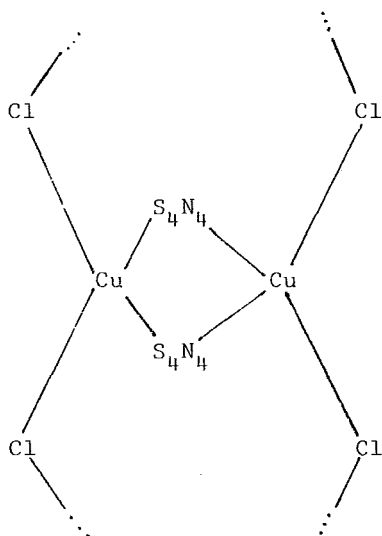


Figura 7.

Tabla VII: Bandas de infrarrojo de los compuestos con Cu.

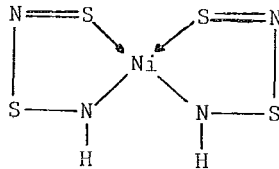
Reacción (A)	Reacción (B)
(Cu-A)	(Cu-B)
3443(s,b)	3390(s,vb)
3360(s,b)	
3178(s,b)	
1400 (s)	1460(m,b)
	1385(m,b)
1190(m)	1115(m)
1105(vs)	
1010(w)	1010(s)
911(m)	890(vw)
701(s)	750(vw,b)
611 (s)	622(s)
535 (m)	
	420(w)
	400(w)
356(vw)	280(w)
331(w)	



Resumiendo, los datos encontrados para los productos obtenidos se presentan en la tabla VIII para las bandas de infrarrojo y en la tabla IX para los datos de la espectroscopía electrónica.

Resulta evidente de comparar los datos mencionados en las tablas VIII y IX que los productos obtenidos son similares entre sí.

Como se mencionó en la pag. 32 el producto obtenido con níquel (Ni-A-1) y (Ni-B-1) resulta ser el mismo reportado por Piper(8) con la estructura:



.....(a)

Es posible, dadas las semejanzas de los otros productos (los compuestos de cobre y cobalto), que presenten estructuras similares, aunque lo dicho no sea concluyente. Para poder asegurar lo anterior, hace falta tener un análisis elemental de los compuestos obtenidos, lo cual no se hizo por tenerse conocimiento de que los productos aquí obtenidos no estaban en forma pura.

Tabla VIII: Resumen de bandas de infrarrojo.

Producto	Posible Asignación						
	N-H	N-H	S-N	S-N	S-S-N	S-S-N	S-S-N
S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>			925(vs)	719(vs)	615(w)	542(vs)	338(s)
				696(vs)		547(vs)	
Ni-A-1	3260(s,b)	1395(m)	1030(s)	710(vs)	610(m)		309(m)
	3140(s,b)	1137(m)	880(m)	693(vs)			
		1098(m)					
Ni-B-1	3275(s,b)	1395(m)	1015(s)	783(m)	619(m)	580(m)	320(m)
	3150(s,b)	1230(vs,b)	1060(m)	708(m)			
			918(m)				
Ni-A-2	3260(s,b)	1400(m)	1025(vs)	700(vs)	615(m,b)		305(m)
	3170(s,b)	1160(m)	882(m)		580(m,b)		
					515(m,b)		
Ni-B-2	3242(s)	1390(m)	1015(s)	780(vw)	618(vw)	550(s)	310(m)
	3164(s)	1220(m,b)	915(m)	705(vs)			
			878(m)	698(vs)			

Tabla VIII: Continuación.

Producto	Posible asignación						
	N-H	N-H	S-N	S-N	S-S-N	S-S-N	S-S-N
Cu-A	3443(s,b)	1400(s)	1010(w)	701(s)	611(s)	535(m)	331(w)
	3360(s,b)	1190(m)	911(m)				356(vw)
	3178(s,b)	1105(vs)					
Cu-B	3390(s,vb)	1460(m,b)	1010(s)	750(vw,b)	622(s)		420(w)
		1385(m,b)	890(vw)				400(w)
		1115(m)					
Co-A-1	3460(s,b)	1625(m,b)	1050(s)		648(s,b)		348-285vw
	3267(s,b)	1400(m)	1015(s)		595(s,b)		
	3240(s,b)	1123(m)					
Co-B-1	3300(s,b)	1620(m,b)	1040(s,b)	712(w)	630(s)		410(w)
	3180(s,b)	1395(m)	950(s)				270(vw)
		1100(s,b)					

Tabla VIII: Continuación

Producto	Posible Asignación						
	N-H	N-H	S-N	S-N	S-S-N	S-S-N	S-S-N
Co-B-2	3400(s,b)	1620(m,b)	1045(s)		625(s)	538(w)	380(m)
	3210(s,b)	1395(m)	1035(s)				295(vw)
		1180(w)	1020(s)				
		1110(sh)	950(vw)				
Co-B-3	3210(s,b)	1630(w)	1060(m)	780(m)	610(s)	415(w)	
		1410(s)	1040(w)	755(sh)	580(m)		
		1225(vs,b)	1015(s)		530(w)		
		1105(vw)	920(s)				

Por último, si fuese posible tener un estudio de rayos X de los productos podríamos saber si las estructuras de los compuestos son en forma cis (a) o en la forma trans.

Tabla IX: Espectroscopía Electrónica.

Compuesto							Disolvente
<u>S<sub>4</sub>N<sub>4</sub></u>	253			370		434	Etanol.
Ni-A-1	215	277	310	380		560	Etanol.
Ni-B-1	212	278	305	390		560	Etanol.
Ni-A-2		280	315	355		410 576	Benceno
Ni-B-2		279	310	350		408 578	Benceno
Ni-B-2	213	279	310	350		408 562	Etanol
Co-B-3				332	386	592 675	Acetona

PARTE EXPERIMENTAL:

Instrumentación:

Los aparatos usados para la determinación de propiedades de los productos son:

- i) Para puntos de fusión: Fisher
- ii) Para los espectros de infrarrojo: Beckman 4240 de la región de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , las muestras se trabajaron como pastillas de KBr de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  y en suspensión de Nujol en celda de CsI de  $400$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ .
- iii) Los espectros electrónicos : un aparato Perkin-Elmer # 202 de la región de  $200$ - $750\text{ nm}$ ; las muestras se trabajaron en solución ,usando como disolventes etanol, benceno y acetona. Todas las lecturas se hicieron en forma cualitativa.
- iv) La RMN se efectuó en un Varian EM390 de  $100\text{ MHz}$ , usando como disolvente acetona deuterada.
- v) Los espectros de Masas en: Du-Pont 21-490-B con las condiciones siguientes: potencial de

aceleración de 70eV. y una temperatura de 180°C.

Secado del Etanol:

Se utilizó etanol anhidro, agregándose un tamiz molecular específico para agua(A-4), activado previamente a 150-160°C durante 48hrs. en un horno al vacío.

El etanol así tratado se utilizó inmediatamente.

Secado de Los Cloruros Metálicos:

La forma de secado de los cloruros metálicos depende del metal con que se trabaje.

Existen varias formas de secar una sal, las más utilizadas son:

- a) calentamiento de la sal a una temperatura de 120-150°C.
- b) Por tratamiento de la sal con  $\text{SOCl}_2$  (27).

Los cloruros de metales tales como cobalto, níquel y cobre, se pueden secar fácilmente por el método a); el tiempo de secado fue de 8-12hrs.

### Preparación del etóxido de sodio.

Se agregan 0.125 gr. de sodio metálico, lavado previamente con benceno y hexano secos, para eliminar los aceites e hidrocarburos con los que se protege, a un volumen mayor que el estequiométrico de etanol (20 ml) anhidro (ver pag. 45).

Una vez que termina de disolverse el sodio en el etanol, se usa inmediatamente.

La preparación del Et-ONa se efectúa justo antes de usarse en cada reacción.

### Preparación del $S_4N_4$ .

Se disuelve 32.4 gr. (densidad=1.62 gr/ml) de  $S_2Cl_2$  en 800 ml de tetracloruro de carbono; la solución se coloca en un matraz de 1 lt. con tres bocas, al que se le colocan: un refrigerante, un sistema de burbujeo y un agitador mecánico.

Una vez montado el aparato, se pasa por la solu\_



ción una corriente de amoniaco anhidro (secado previamente haciéndolo pasar por una trampa con NaOH) durante 3:00 hrs; cuando se termina el flujo de amoniaco se continua la agitación de la suspensión a la que se le pasa una corriente de nitrógeno anhidro durante 60 min.

La solución/suspensión que se obtiene se filtra y se lava con 200 ml de tetracloruro de carbono, seguido por cinco lavados de 100 ml cada uno de éter etílico, se deja secar al aire y al residuo sólido se le hace una extracción con dioxano (125 ml) en un Soxleth. Se cristaliza de la solución de dioxano y se recrystaliza de benceno.

En este punto se obtuvieron 3.6415gr de  $S_4N_4$  (49.5%) de rendimiento.

Antes de usar el  $S_4N_4$  se sublimó a una temperatura de 50-60°C y una presión de 0.1-0.075 mm.Hg. El punto de fusión obtenido después de sublimar es de 182°C.

Reacciones del  $S_4N_4$  con  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$  y  $CuCl_2$ .

Se disuelve por separado el cloruro metálico y el  $S_4N_4$  en etanol, se mezclan con agitación magnética e inmediatamente se comienza a agregar gota a gota el Et-ONa preparado como se indica en la pag.46.

A continuación se presenta en una tabla, en forma resumida, las cantidades empleadas para cada síntesis:

Substancia	Reacción (A)	Reacción (B)
$CoCl_2$	0.12 gr.	0.3523 gr.
$S_4N_4$	0.184 "	0.5 "
$NiCl_2$	0.3538 "	0.3517 "
$S_4N_4$	0.5022 "	0.5 "
$CuCl_2$	0.3650 "	0.3648 "
$S_4N_4$	0.5 "	0.5 "
Volumen	50 ml	600 ml.

i) Reacción con  $\text{CoCl}_2$ .

Reacción (A):

Conforme la reacción transcurre se observa que la solución se va obscureciendo paulatinamente, pasando por un verde esmeralda intenso, hasta que finalmente se observa un precipitado de color negro

Terminada la reacción se filtra y se obtiene un solido negro (Co-A-1) y una solución roja, que 24 hrs des\_pués presenta un color azul-verde.

El producto negro (Co-A-1) se lava con etanol, ben\_ ceno agua, acetona y cloroformo, aprovechando el hecho de que el producto resulta ser insoluble en todos ellos.

El punto de fusión para el producto (Co-A-1) es superior a los  $250^\circ\text{C}$ , siendo probable su descomposición.

Reacción (B):

La reacción presenta las mismas características que la reacción (A), excepto el paso por la coloración ver\_ de esmeralda.

Se filtra y se obtiene un producto (Co-B-1) de color negro, la solución residual presentó un color azul, que al concentrarse dió un precipitado de color pardo, se lavó el producto obtenido con acetona dejando el producto pardo (Co-B-2) y una solución azul; cuando al producto (Co-B-1) se lavó también con acetona se obtuvo la misma coloración azul, (Co-B-3). Dicho producto disuelto en acetona no se pudo aislar.

Los puntos de fusión encontrados son:

Co-B-1	.....	sin cambio aparente a T mayor de 250°C.
Co-B-2	.....	descompone a T mayor de 120°C.

ii) Reacción con NiCl<sub>2</sub>.

Las dos reacciones presentaron los mismos cambios aparentes: la solución, inicialmente amarilla pasó a un color café-rojizo que fue oscureciéndose hasta ser casi negro.

Al finalizar la reacción se siguió el procedimiento propuesto por Piper(8) para purificar los productos.

Eliminándose el etanol que se usó como medio de reacción en un rotavapor, se agregó benceno al residuo sólido, obteniéndose una solución verde que al evaporarse dió un precipitado negro (Ni-A-2 y Ni-B-2) en ambas reacciones. Lo que no se extrajo con benceno se disuelve en acetona, dando una solución roja que al evaporarse da un producto de color negro (Ni-A-1 y Ni-B-1).

Se pretendió seguir con la técnica de Piper(8), pero la cromatografía en alumina ácida no se logró llevar a cabo , puesto que los productos se descomponen.

Los puntos de fusión obtenidos son:

Ni-A-1.....153-4°C

Ni-B-1 .....152-3°C

Ni-A-2.....145-149°C

Ni-B-2 .....147-148°C

iii) Reacción Con  $\text{CuCl}_2$ .

Conforme transcurre la reacción se observa un cambio de color del amarillo verde a un café oscuro, con aparición de un precipitado.

La mezcla se filtra y se obtiene un producto negro, (Cu-A y Cu-B) y una solución amarillo claro que se identifica como  $\text{S}_4\text{N}_4$  sin reaccionar.

Los puntos de fusión son:

Cu-A	200-220 descompone	(°C)
Cu-B	210-220	" "

SEGUNDA PARTE.

Interacción del  $S_4N_4$  con anhídrido maleico y piridina.

Estudio Teórico.

Introducción:

En la sección de antecedentes se presentaron una serie de evidencias experimentales, que justifican la formación de iones negativos y positivos del  $S_4N_4$ , (1,2,28).

Dicha información dio pie a que se pensara en el  $S_4N_4$  como un posible anfótero, es decir, un compuesto capaz de donar o aceptar carga.

Lo anterior se confirma por el tipo de compuestos

que puede formar el  $S_4N_4$ , que se encuentran reportados en la literatura, como son los aductos del  $S_4N_4$  con halogenuros de metales(18), donde el  $S_4N_4$  actúa como donador y compuestos con bromo, ICl, etc.(29,30) donde el  $S_4N_4$  actúa como un aceptor de carga.

Basándose en dichas evidencias se consideró de interés el calcular la interacción del  $S_4N_4$  con un aceptor y un donador de carga típicos; las especies que se eligieron para esto fueron el anhídrido maleico como aceptor y la piridina como donador. Dicha elección se hizo por las siguientes razones: a) existe evidencia experimental de que el  $S_4N_4$  reacciona con la piridina (6,7)(ver pag 7), b) en un trabajo paralelo(31) se está trabajando con el anhídrido maleico, como un aceptor de carga, teniéndose caracterizado perfectamente su comportamiento.

Para el presente trabajo se utilizó un CNDO parametrizado para la interacción entre moléculas por D.R. Amstrong (32) y que se uso en simulación de sistemas catalíticos(33). Los parámetros empleados en el trabajo se encuentran en la tabla X.

Cabe mencionar que el método CNDO es un método se



mi-empírico que exagera la energía de enlace y acorta las distancias de equilibrio, usándose únicamente como método de comparación de las tendencias ó características de una familia o grupo de moléculas.

Tabla X: Parámetros usados en los cálculos.

Atomo	Exponente del orbital			Potencial de Ionización del orbital (eV)			
	s	p	d	s	p	d	$\gamma^*$
H	1.0			13.06			17.0
C	1.55	1.325		19.44	10.67		15.601
N	1.875	1.65		25.58	13.19		18.873
O	2.2	1.975		32.38	15.85		22.144
S	1.967	1.517	0.833	20.52	10.78	1.8	18.812

\* Valor de la integral de un centro , dos electrones.

Las restricciones empleadas en los cálculos fueron considerar a las moléculas como si fuesen rígidas al interactuar entre sí, facilitando los cálculos al obtener únicamente los valores de potencial de ionización en forma vertical.

Resultados y Discusión:

El estudio se dividió en dos partes: i) monómeros y ii) compuestos de transferencia de carga (CTC).

Los monómeros estudiados fueron: el  $S_4N_4$ , el anhídrido maleico (AM) y la piridina (PY).

Los CTC estudiados fueron  $S_4N_4$ -AM,  $S_4N_4$ -PY y PY-AM.

---

En el presente trabajo solo se analizarán los dos primeros CTC; mientras que el tercero se presentara en otro trabajo paralelo(31).

i) Monómeros:

Para el cálculo de los monómeros se tomaron las distancias y ángulos reportados en la literatura, para el  $S_4N_4$  (34), para el anhídrido maleico(35) y para la piridina (36).

Se obtuvieron resultados para las especies neutras, negativas y positivas, calculándose tanto los potenciales de

ionización y afinidades electrónicas de las moléculas; así como las energías del HOMO (orbital molecular mas alto ocupado) y LEMO (orbital molecular mas bajo desocupado) de cada entidad. (ver tabla XI).

Tabla X: Valores para los monómeros.

Molécula	HOMO	LEMO	P.I.	A.E.
AM	-8.265	3.291	10.88	5.26
$S_4N_4$	-5.975	2.503*	7,7	4,3
PY	-6.686	5.203	8.09	7.09

\*doblemente degenerado.

Si se analizan los niveles del HOMO y el LEMO y se comparan con las otras entidades (ver figura 8), se encuentra que comparativamente el  $S_4N_4$  es el mejor aceptor y el mejor donador de todos, confirmándose esto con los valores de P.I. y A.E. siendo más bajos en ambos casos para la molécula de  $S_4N_4$ .

Por el método empleado se encuentra que el  $S_4N_4$  tiene la siguiente estructura electrónica:  $1\sigma^2 2\pi^4 3\sigma^2 4\sigma^2 5\pi^4 6\sigma^2 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 10\pi^4 11\pi^4 12\pi^4 13\sigma^2 14\sigma^2 15\sigma^2 16\sigma^2 17\sigma^2 18\pi^0$ ; existiendo trabajos donde se tienen estructuras electrónicas semejantes (37,38,39,40).

También es importante notar que el  $S_4N_4$  tiene su -

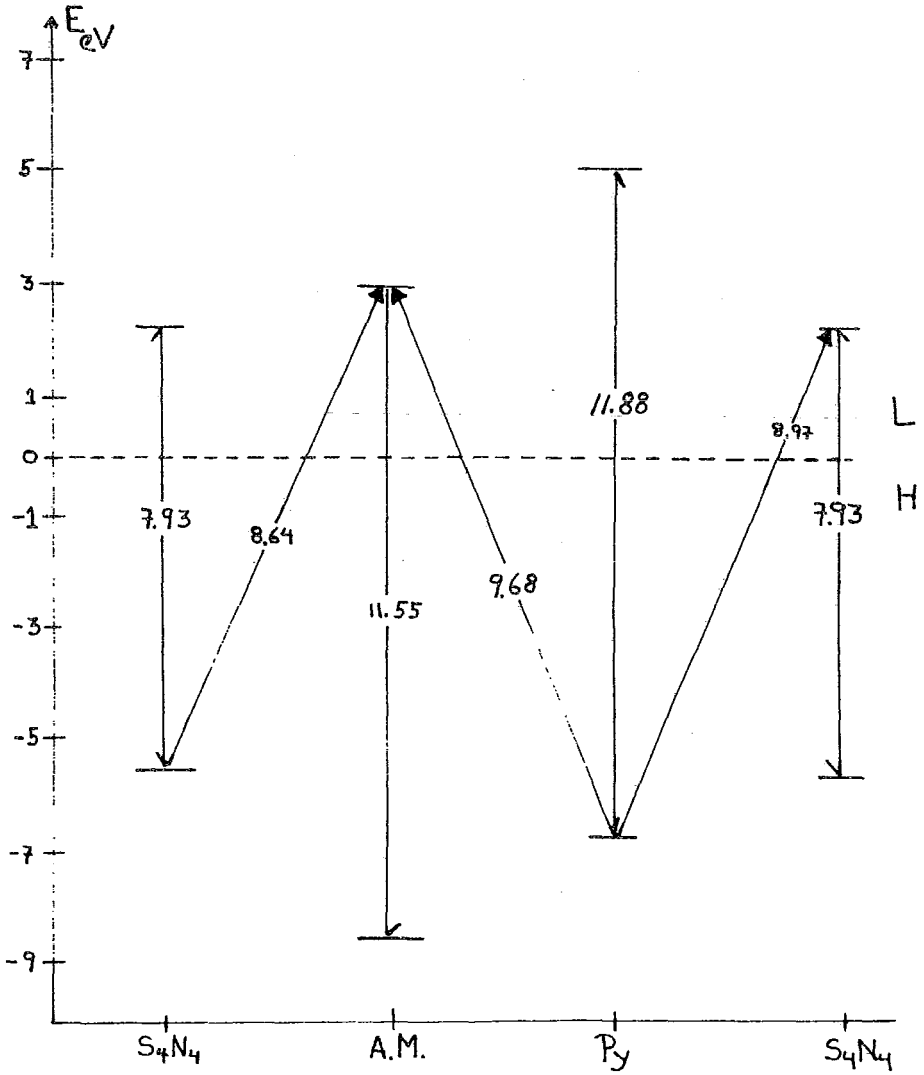


Figura 8.

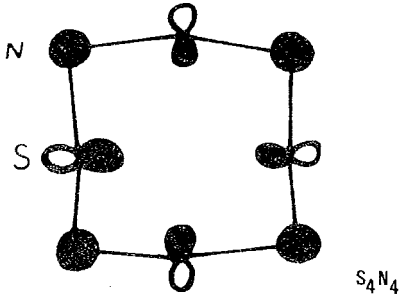
primer orbital desocupado y doblemente degenerado, lo que indica, al menos teóricamente, que el  $S_4N_4$  puede adquirir una carga máxima de 4 electrones. En un trabajo publicado previamente (5)(pag.4) se menciona que por estudios de -- RPE se confirma experimentalmente este hecho.

En la siguiente figura 9 se representa la contribución por átomo al último orbital ocupado y al primero desocupado ( HOMO y LEMO), en el cual es importante observar - que en el  $S_4N_4$  existe un enlace azufre-azufre en el HOMO - y que en LEMO dicho enlace se debilita, desestabilizando - así la molécula cuando adquiere carga (41).

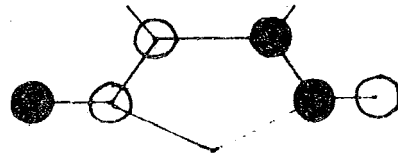
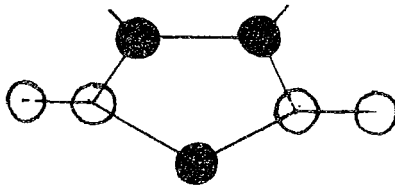
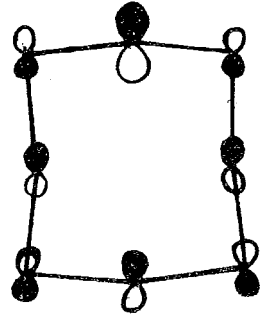
De dichos resultados podemos suponer, en principio que efectivamente el  $S_4N_4$  posee características anfotéricas y que cuando el  $S_4N_4$  acepta carga se desestabiliza, descomponiéndose.

Asimismo es de esperarse que la piridina ceda carga al  $S_4N_4$  y el anhídrido maléico acepte carga del  $S_4N_4$ .

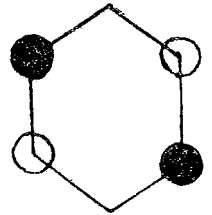
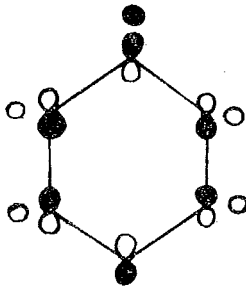
HOMO



LEMO



ANHIDRIDO MALEICO



PIRIDINA

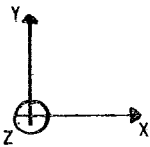
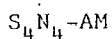


Figura 9.

ii) Compuestos de transferencia de carga.

Para los cálculos de las interacciones se eligieron dos diferentes configuraciones por cada par, las que se consideraron como las más probables.



Las conformaciones elegidas para este par se presentan en la figura 10, denominada 1, que sitúa al AM sobre el centro del enlace S-S del  $S_4N_4$  y otra, denominada 2, que sitúa el doble enlace del AM sobre el enlace S-S en forma paralela.

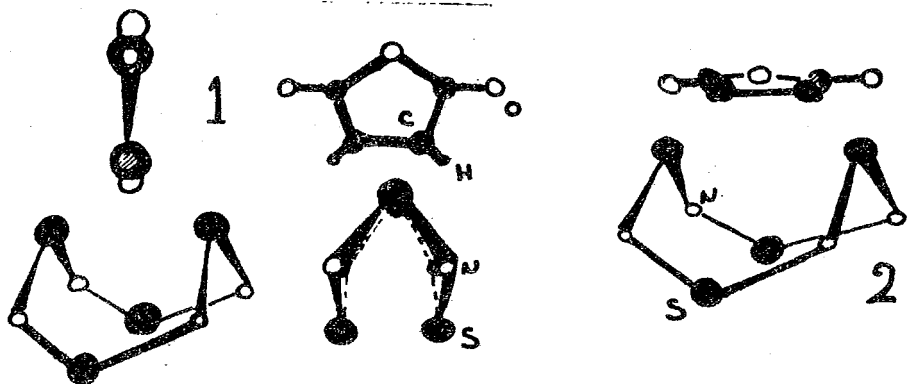
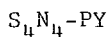


Figura 10



Se eligieron en tal forma que el nitrógeno de la piridina estuviera dirigido en una, al centro del enlace S-S denominada 3, y otra en la que el mismo átomo se dirige sobre un átomo de S, denominada 4, (ver figura 11). Dicha elección fue hecha basándose en que los átomos de azufre poseen una carga parcial positiva, siendo la parte de la molécula donde más fácilmente se puede aceptar carga.

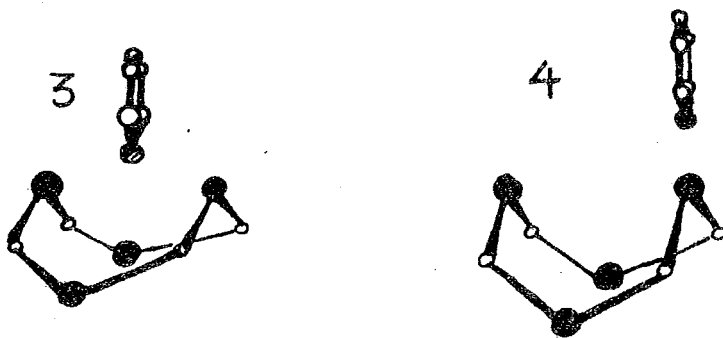


Figura 11

Los resultados mas importantes para cada una de dichas interacciones se recopilan en las tablas XI, XII y XIII.

Si se observan los valores del orden de enlace (tabla XI) se ve que el enlace S-S del  $S_4N_4$  en todos los casos se debilita, al ocurrir la interacción, mientras que los otros enlaces se debilitan en menor grado.



Tabla XI: Ordenes de enlace.

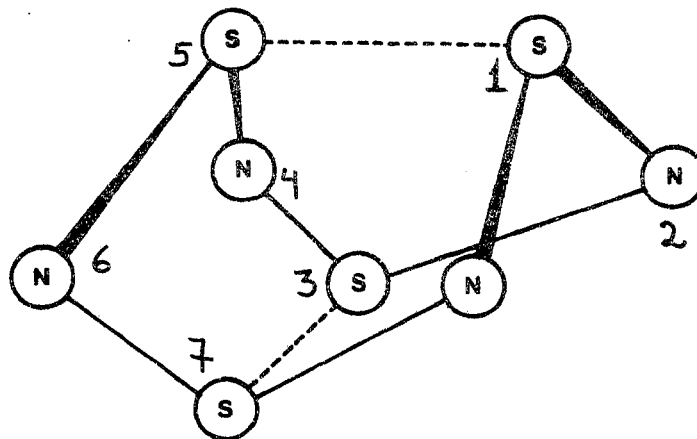
Monómero	enlace	O.E.M.		O.E. del CTC		
				1	2	3
AM	C=C	1.843	0.621	1.106	-	-
	C=O	1.841	1.588	1.604	-	-
PY	C=N	1.415	-	-	0.808	1.106
	C=C	1.433	-	-	1.546	1.5
S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	S-S	0.459	0.016	0.014	0.010	0.030
	S-N	1.033	0.882	1.070	0.879	0.863
CTC	C-S	-	0.379	0.292	-	-
	N-S	-	-	-	0.883	0.959

Tabla XII: Transferencias de carga.

CTC	Monómero	D.de Eq.	T.C.	E <sub>u</sub>
1	S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	2.3	+0.371	-11.29
	AM		-0.371	
2	S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	2.1	+0.226	-12.22
	AM		-0.226	
3	S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	1.526	+0.269	-18.27
	PY		-0.269	
4	S <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	1.62	-0.197	-11.06
	PY		+0.197	

Tabla XIII: Densidad de carga por átomo en el  $S_4N_4$  y en los CTC.

	$S_1$	$N_2$	$S_3$	$N_4$	$S_5$	$N_6$	$S_7$	$N_8$
$S_4N_4$	+0.277	-0.277	+0.277	-0.277	+0.277	-0.277	+0.277	-0.277
1	+0.277	-0.318	+0.544	-0.318	+0.277	-0.318	+0.548	-0.318
2	+0.368	-0.287	+0.319	-0.287	+0.368	-0.287	+0.319	-0.287
3	+0.269	-0.315	+0.496	-0.315	+0.269	-0.315	+0.496	-0.315
4	+0.190	-0.245	+0.076	-0.245	+0.190	-0.327	+0.491	-0.327



El valor del orden de enlace de la doble ligadura - del anhídrido maléico pierde sus características, lo que - nos hace pensar que a partir de él se forma el enlace inter- molecular C-S; sin embargo, por el hecho de que el  $S_4N_4$  en general se debilita, es también probable que el sistema - sea inestable, actuando únicamente como un intermediario - en alguna reacción. Esto mismo se observó en el caso de la piridina, en la cual se sabe que no es posible aislar un - producto que contenga al  $S_4N_4$  como tal; en vez de ello se - aísla, después de una serie de cambios de color un polvo - blanco cuyo análisis cualitativo indica que se trata de -- sulfato de amonio. Esto también se comprueba mediante el - espectro de infrarrojo.

Con base en lo anterior, es de suponerse que los CTC estudiados correspondan a probables intermediarios en la - reacción de descomposición del  $S_4N_4$  en piridina.

Los valores encontrados para la transferencia de car- ga confirman que el  $S_4N_4$  puede comportarse como un anfótero, ver tabla XII, dependiendo de frente a qué molécula se encuen- tre. Confirmando lo que se esperaba cuando se calcularon -- los monómeros ; con excepción del CTC número 3 que presenta un - comportamiento contrario al esperado.

CONCLUSIONES:

1.- Todos los compuestos de Ni, Co y Cu obtenidos por medio de la técnica expuesta, parecen presentar estructuras similares entre sí.

2.- El compuesto de níquel (Ni-A-1 y Ni-B-1), es en principio, el mismo informado en la literatura(8), con fórmula  $Ni(S_2N_2H)_2$ .

3.- El hecho de obtener compuestos como el mencionado en el párrafo anterior proporciona evidencia de que efectivamente el  $S_4N_4$  se fraccionó en disolventes donadores de electrones, para dar como producto intermediario, las entidades lineales mencionadas en los antecedentes.(pag. 6 y 7).

4.-El etóxido de sodio acelera la reacción de descomposición, confirmando lo mencionado en el inciso 3, obteniéndose los productos en forma casi inmediata, dicha diferencia es fundamental con lo que aparece en la literatura, pues recordando lo mencionado en la pag 24, dichos métodos exigen de 8 a 36 hrs. a reflujo.

5.- La caracterización de los productos aislados no ha podido ser definitiva, debido a que dichos compuestos no han sido purificados completamente, al momento de la escritura de la presente tesis.

6.- De los resultados teóricos, comparados con los experimentales, vemos que el enlace S-S, que los cálculos predicen que se debilita, realmente debe de romperse al encontrar que se forman las entidades lineales (S-N-S-N).

7.- Del estudio teórico se puede concluir que los aductos propuestos presentan una energía de estabilización similar (recuérdese que se habla de energías comparativas), así como transferencias de carga del mismo orden, por lo que es de esperarse que el aducto con anhídrido maleico/S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> se pueda formar, aunque solo sea como un intermediario de alguna otra reacción.

8.- Las modificaciones hechas a la técnica de síntesis del S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, fueron con base en las propiedades que presenta el S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> en diferentes disolventes, por lo que se debe de presentar un mayor rendimiento, así como mayor pureza con dichas modificaciones.

9.- Dentro de la misma purificación, es posible que se requiera cambiar el dioxano, que se utiliza en la extrac\_

ción, por algún otro disolvente, dado que el dioxano presenta las características de un disolvente donador de electrones; lo que hace pensar en una posible descomposición del  $S_4N_4$  en dicho disolvente. Lo anterior aún no ha sido probado.

10.- Para poder generalizar completamente el modelo propuesto, resulta necesario efectuar pruebas en diferentes disolventes, ya sean donadores de electrones de diferente grado o disolventes tales como benceno y hexano. Analizando si los productos obtenidos son los mismos o presentan diferencias. Así mismo, es necesario realizar pruebas con diferentes alcoholes y estudiar su cinética de descomposición.

REFERENCIAS

- 1.- M. Becke-Goehring, Quart. rev., 437, (1956).
- 2.- Ch. W. Allen, J. Chem. Ed., 44, 38, (1967).
- 3.- M. R. Brinkman y L.H. Sutcliffe, J. Mag. Res., 28, 271,  
(1977).
- 4.- Y. Sasaki y F.G. Olsen, Chem. Comm., 1424, (1969).
- 5.- D. Chapman y A. G. Massey, Trans. Farad. Soc., 58, 1291,  
(1962)
- 6.- Sh. Hamada, Y. Kudo y M. Kawano, Bull. Chem. Soc. Jap.,  
48, 719, (1975).
- 7.- Dicha prueba se efectuó por nosotros, en presencia de  
aire, por lo que es probable que la piridina tuviera  
agua y/o oxígeno disueltos.
- 8.- T. S. Piper, J. Am. Chem. Soc., 80, 30, (1958).
- 9.- I. S. Buttler y T. Sawai, Can. J. Chem., 55, 3838, (1977).
- 10.- D.T. Haworth y G. Y. Lin, J. Inorg. Nucl. Chem., 39,  
1838, (1977).
- 11.- U. Thewalt, Angew. Chem Int. Ed. Engl., 15, 765, (1976).
- 12.- a) M.G.B. Drew, D.H. Templenton y A Zalkin, Inorg. Chem.,  
6, 1906, (1967).  
b) K. J. Wynne y W. L. Jolly, Inorg. Chem., 6, 107, (1967).  
c) C.H. Chan y F. P. Olsen, Inorg. Chem., 11, 2836, (1972).
- 13.- O.Ch.M. Davis, J. Chem. Soc., 89, 1975, (1906).
- 14.- B.J. McCormick y B.M. Anderson, Inorg. Nucl. Chem., 32,  
3414, (1970).

- 15.- E.E. Aynsley y W.A. Campbell, J. Chem. Soc., 832, (1957).
- 16.- P.J. Ashley y E.G. Torrible, Can. J. Chem., 47, 2587, (1969).
- 17.- A.J. Banister, J.A. Durrant, I. Rayment y H.M.M Shearer, J. Chem.Soc., D., 10, 928, (1976).
- 18.- G.G. Alange y A. J. Banister, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 203, (1977).
- 19.- M. Becke-Goehring, Inorg. Synth., 6, 123, (1960).
- 20.- D.K. Padma et. al., Inorg. Chem. Acta, 20, L53, (1976).
- 21.- M. Villena-Blanco et. al., Inorg. Synth, 9, 98, (1967).
- 22.- W.L. Jolly et. al., Inorg. Chem., 1, 76, (1962).
- 23.- a) V.M. Chapela, Tesis Doctoral, Imperial College, London University, (1979).  
b) V.M. Chapela, G. Mendoza-Díaz y G.S. Parry, por publicar.
- 24.- S. Hamada, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 3598, (1973).
- 25.- J. Bragin y M.V. Evans, J. Chem. Phys, 51, 268, (1969).
- 26.- F.A. Cotton y G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada", ed. Limusa-Wiley, (1973), México.
- 27.- Inorg. Synth., 5, 153, (1957).
- 28.- a) S.A. Lipp et. al., Inorg. Chem., 10, 33, (1971).  
b) R.J. Gillespie et. al., J. Chem. Soc. Chem Comm., 253, (1977).
- 29.- D.H.R. Barton et. al., J. Chem. Soc. Perkin I, 916, (1977).
- 30.- G. Wolmershauser et. al., Inorg. Chem., 17, 2685, (1978).
- 31.- J.A. Chamizo, Tesis de M. en C., UNAM, en preparación.



- 32.- D.R. Amstrong, P.G. Perkins y J.J.P. Stewart, J. Chem. Soc. (A),  
3674, (1971).
- 33.- D.R. Amstrong, O. Novaro, M.E. Ruiz-Vizcaya y R. Linarte,  
J. Catalys, 48, 8, (1977).
- 34.- J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 1<sup>st</sup> edition, (1975),  
Ed. Harper & Row, London.
- 35.- W.C. Herdon y L.H. Hall, Theor Chim. Acta, (Berlin), 7,  
4, (1967).
- 36.- H.J.M. Bowen, "Interatomic Distances", special publication,  
(1958), No.-11, ed. The Chem. Soc., London.
- 37.- K. Tanaka, T. Yamabe, A. Tachibana, H. Kato y K. Fukui,  
J. Phys. Chem., 82, 2121, (1978).
- 38.- M.S. Gopinathan y M.A. Whitehead, Can. J. Chem., 53,  
1344, (1975).
- 39.- A.G. Turner y F.S. Mortimer, Inorg. Chem., 5, 906, (1966).
- 40.- W.R. Salaneck, J.W.P. Lin, A. Paton, C.B. Duke y G.P.  
Ceasar, Phys. Rev. B., 13, 4517, (1976).
- 41.- J.M. Mason, J. Chem. Soc. (A), 1567, (1969).