

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS FOTOQUIMICA DE UN  
POLIMERO DE SNCL.

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

YOLANDA SONIA PLIEGO BRAVO



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.

CLAS. Tesis  
ADQ. 1924  
FECHA 1924  
PROC. 1924

Jurado Asignado Originalmente

Según el Tema

Presidente	Dr. Francisco Esparza Herrada
Vocal	I. Q. Martha Rodríguez Pérez
Secretario	Q. Paulina Sánchez García-Figueroa
1er. Suplente	Q. Emilio Barragán Hernández
2do. Suplente	I. Q. Ignacio Rodríguez Robles

Sitio donde se desarrolló la Tesis

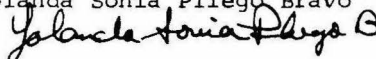
División de Estudios Superiores

Facultad de Química

U.N.A.M.

Sustentante

Yolanda Sonia Pliego Bravo



Asesor del Tema

Dr. Francisco Esparza Herrada



A mis padres  
con gran amor y  
agradecimiento

A mis queridos abuelos

Con profunda gratitud al

Dr. Francisco Esparza H.

A tí con cariño.

## CONTENIDO

- I. INTRODUCCION
- II. GENERALIDADES
  - A) Compuestos Azufre-Nitrógeno-Halógeno
    - Tipos de Unión
  - B) Polimerización Fotoquímica
  - C) Equilibrio Anillo-Cadena y su Desplazamiento por Irradiación.
- III. MATERIAL Y METODOS
- IV. CONCLUSIONES
- V. BIBLIOGRAFIA



## I. INTRODUCCION

El considerable interés actual en los polímeros que presentan un esqueleto inorgánico ha incrementado considerablemente la investigación en este campo, sobre todo por dos razones:

a) El enorme interés que representa la correlación de -- las ideas modernas de unión química con las propiedades físicas y químicas.

b) La necesidad de desarrollar en los plásticos propiedades consideradas imposibles de tener con esqueletos formados por átomos de carbono.

Indudablemente que el campo más desarrollado dentro de la investigación científica y tecnológica de los polímeros inorgánicos está en la familia de los silicones, sin embargo hay --- otros campos como los polifosfocenos, las cadenas boro-nitrógeno, azufre-nitrógeno y algunas otras que en la actualidad han despertado un gran interés y en las cuales se trabaja activamente.

En el campo de los polímeros con esqueleto azufre-nitrógeno en el que se ha tratado con el presente trabajo de lograr algún conocimiento sobre la posibilidad de función de polímeros.

## II. GENERALIDADES

Tradicionalmente la mayoría de las polimerizaciones orgánicas se clasifican en reacciones de adición o reacciones de condensación.

No obstante dos factores tienden a limitar las rutas alternativas de síntesis de polímeros inorgánicos de alto peso molecular (1). Estos son: 1) generalmente las especies monoméricas simples que no han sido aisladas, y 2) la facilidad con la que se forman anillos de bajo peso molecular vía policondensación de los monómeros.

De aquí que la gran mayoría de las reacciones empleadas para preparar polímeros inorgánicos sean frecuentemente polimerizaciones por condensación.

Por lo general factores como calor, presión elevada y -- liberación de productos indeseables se encuentran implicados en estos procesos. Bajo estas condiciones, los productos de policondensaciones son susceptibles a encadenamientos extensivos.

La química estructural de compuestos inorgánicos es generalmente un equilibrio controlado (2), y así las proporciones relativas y clases de productos son datos más fácilmente interpretados en términos de constantes de equilibrio que de mecanismos de reacción empleados para explicar los procesos cinéticamente controlados en química orgánica.

Hay varias características de los polímeros inorgánicos

que los diferencia de las macromoléculas orgánicas, estas características pueden clasificarse bajo dos categorías: la de utilización de orbitales de baja energía en la unión y el control del equilibrio de la estructura molecular.

## IIA. COMPUESTOS AZUFRE-NITROGENO-HALOGENO

Los haluros de azufre-nitrógeno, de los cuales un número - de compuestos se conocen desde casi 100 años, merecen especial - - atención debido a sus propiedades químicas y estructurales.

Compuestos de este tipo pueden ser divididos dentro de dos clases, compuestos acíclicos donde se observan uniones simples, -- dobles ó triples entre el azufre y el nitrógeno, y compuestos cí-- clicos, que pueden tener uniones  $\pi$  localizadas o delocalizadas(6).

### Compuestos Acíclicos:

En los compuestos acíclicos el azufre se puede encontrar - en los estados de oxidación II, IV y VI. Cuando la molécula tiene- varios átomos de azufre o unidades azufre-nitrógeno, los átomos -- de azufre pueden diferir en estado de oxidación.

#### A. Compuestos con azufre en estado de oxidación II

No se han preparado los haluros que tengan al azufre en es- tado divalente dentro de los compuestos azufre-nitrógeno.

#### B. Compuestos con azufre en estado de oxidación IV

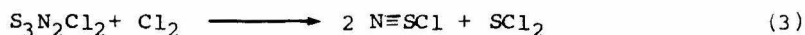
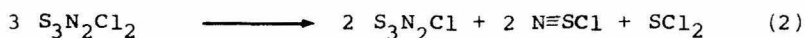
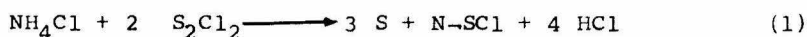
Haluros de azufre-nitrógeno que tienen azufre en estado te- travalente pueden dividirse en tres clases:  $N=S-X_1$   $X=N=S-X_2$  y - -  $X_2N-SX_3$  . Hasta ahora sólo se conocen el fluoruro y cloruro de tía- cilo que corresponden a la primera clase, los dihaluros de imino - azufre son derivados de la segunda y los dihaluros de aminoazufre- de la tercer clase.

## (i) Cloruro de tiacilo

El cloruro de tiacilo  $N\equiv SCl$  se puede obtener por la pirólisis del tricoloruro de tritiacilo  $N_3S_3Cl_3$  en alto vacío a  $100^\circ C$ . El mismo compuesto se obtiene, junto con  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$  y  $S_3N_2Cl_2$  -- cuando vapores de  $S_2Cl_2$  reaccionan con nitrógeno, activado por una descarga de microonda. (14)

Si se refluja cloruro de amonio con  $S_2Cl_2$ , los productos-- volátiles tienen  $N\equiv SCl$  junto con  $HCl$  (reacción 1).

El  $N\equiv SCl$  se encuentra no solo por la pirólisis del dicloruro de tioditiacilo  $S_3N_2Cl_2$  de  $80$  a  $100^\circ C$  (reacción 2), sino también por cloración de este compuesto en ausencia de disolvente -- (reacción 3).



En cloruro de tiacilo  $N\equiv SCl$  es un gas verde que trimeriza rápidamente a temperatura ambiente para formar el  $S_3N_3Cl_3$ . Su espectro de infrarrojo es muy similar al de  $N\equiv SF$ , así que los dos gases deben tener la misma estructura. (16')

## C. Compuestos con azufre en estado de oxidación VI

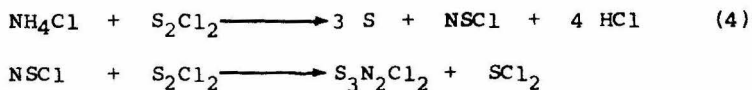
Todos los haluros de azufre-nitrógeno conocidos que tienen azufre hexavalente son fluoruros. En principio son posibles tres tipos:  $N\equiv SX_3$ ,  $X-N\equiv SX_4$  y  $X_2N-SX_5$ . Hasta ahora sólo el primero y el-

tercero se han preparado. En los tres la sustitución de fluor es - posible ya sea sobre el azufre o el nitrógeno. Recientemente se -- trabajó en la preparación de un polímero con el  $\text{NSF}_3$ . (18)

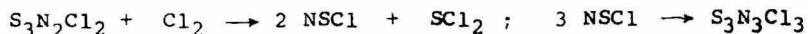
#### D. Otros haluros de tiacilo acíclicos.

Entre los compuestos que tienen varios grupos de azufre--- nitrógeno están los dihaluros de tioditiacilo.

Se han preparado el difluoruro y el dicloruro de tioditiaci lo. La preparación del cloruro se puede hacer a partir del tricloruro de tritiacilo  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  disolviéndolo en  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  con calentamiento cuidadoso, por enfriamiento se separan cristales de color rojizo de  $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ , estos cristales son estables por poco tiempo aún en ausencia de humedad. Una suspensión de este compuesto en tetracloruro de carbono reacciona con cloro para formar el compuesto de -- que se partió. Una indicación del curso de la reacción se puede tener a partir de la reacción de cloruro de amonio con dicloruro de diazufre (9). Si hay suficiente cantidad de cloruro de amonio la - reacción procede a la formación de dicloruro de tioditiacilo pre-- sumiblemente vía el monómero de cloruro de tiacilo  $\text{N}=\text{SCl}$ .



La reformación del tricloruro de tritiacilo se puede explicar de la siguiente forma.



### Compuestos Cíclicos:

El compuesto en el cual se basa esta serie se puede considerar sea el  $S_4N_4$ . La molécula es un sistema alternante de átomos de azufre y nitrógeno.

El tetranitruro de tetrazufre  $S_4N_4$  fue preparado en 1835 - por Gregory A. en una reacción de monocloruro de azufre con amoníaco. La estructura del tetranitruro de tetrazufre fue materia de muchas controversias, pero la estructura cíclica fue confirmada por difracción de rayos X.

Los métodos más convenientes para su preparación se basan en la reacción de los cloruros de azufre, principalmente de  $S_2Cl_2$  con amoníaco, en disolventes orgánicos. (22)

El ciclotetratiaceno es un compuesto cristalino anaranjado, que funde a  $178^\circ C$ . Es insoluble en agua, pero fácilmente soluble en varios disolventes orgánicos como dioxano, benceno.

Lu y Donohue (13) fueron los primeros en establecer la estructura correcta del  $S_4N_4$ , en base a estudios de difracción electrónica. El modelo estructural propuesto por estos autores se puede describir como sigue:



Fig. 1 Estructura molecular del  $S_4N_4$

Los cuatro átomos de nitrógeno que están en los vértices -

de un cuadrado y los átomos de azufre que están en los vértices de un tetrahedro, interpenetrando el cuadrado de los átomos de nitrógeno. La molécula es un sistema cíclico de átomos de nitrógeno y azufre alternados.

La estructura fue confirmada más recientemente por estudios de difracción de rayos X (2, 19). Los datos moleculares del cristal son:

	Datos del cristal	Datos moleculares	Referencia.
	Grupo espacial: $P2_1/n$ (monoclinico)	S-N 1.60 Å $\widehat{SNS}$ 115° $\widehat{NSN}$ 102°	(13)
a = 8.75 Å	$\beta = 87.5^\circ$		
b = 7.16 Å	Z = 4		
c = 8.65 Å			

La distancia entre los átomos de azufre no unidos es más corta que la suma de radios de Van der Waals. Una explicación dada por Lindquist (12): la unión S-S es aproximadamente perpendicular al plano de unión N-S-N, lo que sugiere un carácter p puro de los orbitales usados en la formación de la unión S-S fig. 2

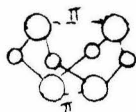


Fig. 2 Uniones  $\pi$  S-S en  $S_4N_4$

Esto significa que entre los átomos de azufre hay sólo una



unión  $\pi$  pura y una no unión  $\sigma$ . La conclusión está de acuerdo con la dependencia de la longitud de la unión en el carácter  $s$  de los orbitales híbridos implicados en la unión.

Los pares solos de electrones del nitrógeno están probablemente delocalizados dentro del anillo. Esta idea es consistente con la igualdad de todas las uniones S-N en el anillo, con la más corta de las uniones S-N como comparación con la suma del radio covalente de azufre y nitrógeno.

La molécula de  $S_4N_4$  se puede considerar como aromática, a pesar de su no planaridad en la estructura, implicando la conjugación  $d_{\pi} - p_{\pi}$ , que no requiere planaridad.

#### A. Ciclotiacenos

Los ciclotiacenos sustituidos son anillos de seis u ocho miembros figs. 3 y 4 que tienen igual número de azufres tetravalentes y átomos de nitrógeno trivalentes, alternados en el anillo. Una alternación formal de ligaduras dobles y sencillas alrededor del anillo es otra característica que distingue a estos compuestos. Solo se han reportado haluros, referidos como haluros de tiacilos.

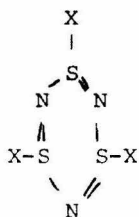


Fig. 3 Ciclotritiaceno

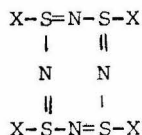


Fig. 4 Ciclotetratiaceno

## Ciclotritiacenos

Se conocen dos ciclotritiacenos el trifluorciclotritiaceno y el triclorciclotritiaceno.

El triclorciclotritiaceno se ha obtenido por la acción de cloro gaseoso sobre una solución de  $S_4N_4$  en cloroformo, de la que se forma un compuesto cristalino amarillo de composición  $SNCl$ . Este compuesto se consideró era un tetrámero, pero una determinación más precisa de peso molecular estableció que el grado de polimerización es tres.

La cloración del  $S_4N_4$  es aparentemente una contracción del anillo, en la que el anillo original de ocho miembros es convertido a un anillo de seis miembros. El mecanismo de esta reacción no ha sido todavía elucidado; probablemente ocurre a través de especies monoméricas de  $SN$  y  $SNCl$ . Esta opinión se sostiene en vista a las observaciones obtenidas sobre la especie monomérica  $SNCl$  por una ruta diferente, rápidamente polimeriza al trímero cíclico (9). La cloración del  $S_3N_2Cl_2$  también produce  $S_3N_3Cl_3$  probablemente a través de la formación de un intermediario, la especie monomérica  $SNCl$  (14)

Algunos datos de trabajos estructurales de rayos X muestran claramente la conformación de silla del anillo de seis miembros del triclorciclotritiaceno, con unidades  $S-N$  de igual longitud. Todos los átomos de cloro están orientados axialmente.

El trifluorciclotritiaceno se ha obtenido por la acción --

del fluoruro de plata en una suspensión de  $(\text{ClSN})_3$  en tetracloruro de carbono ó por la acción de una polimerización de NSF, formado al reaccionar  $\text{AgF}_2$  o  $\text{HgF}_2$  sobre  $\text{S}_4\text{N}_4$ .

## TIPOS DE UNION

El problema de explicar los arreglos de la unión ha ocupado la atención de un número de investigadores (2-6).

En moléculas cíclicas planas  $(AB)_n$  en las cuales A es un átomo del primer período y B un átomo del segundo período.

Craig y Paddock han considerado sus estructuras electrónicas en detalle, y sus ideas han sido desarrolladas por Craig quien concluye que estos compuestos son aromáticos, la interacción de los orbitales p del átomo A y los orbitales d del B darán una unión  $\pi$  continúa alrededor del anillo. También hace notar ciertas diferencias entre los orbitales  $\pi$  anulares en heterociclos inorgánicos y los sistemas aromáticos convencionales con uniones-

$$\pi \quad p_{\pi} - p_{\pi} \quad .$$

Concluye que el carácter aromático no depende críticamente del tamaño del anillo, en contraste con los sistemas aromáticos convencionales donde se aplican las reglas de Huckel.

Por otra parte la configuración plana rigurosa en un sistema de orbitales de electrones  $\pi$  en los ciclos orgánicos aromáticos, no es indispensable en los hetrociclos inorgánicos.

Los ángulos de unión que presentan son consistentes con una hibridación  $sp^2$  para A y  $sp^3$  para B.

Los orbitales disponibles para la unión  $\pi$  en estos anillos son  $p_z$  para A y los  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  para B Fig. 5 y 6

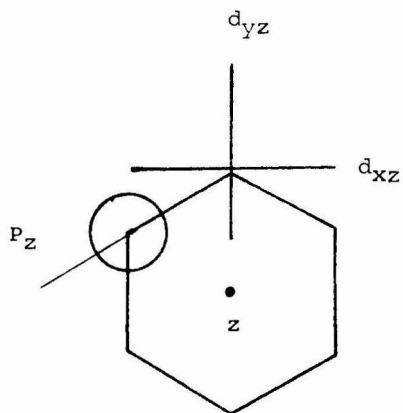


Fig. 5 Convención usada para la orientación de los orbitales  $d$  en B.

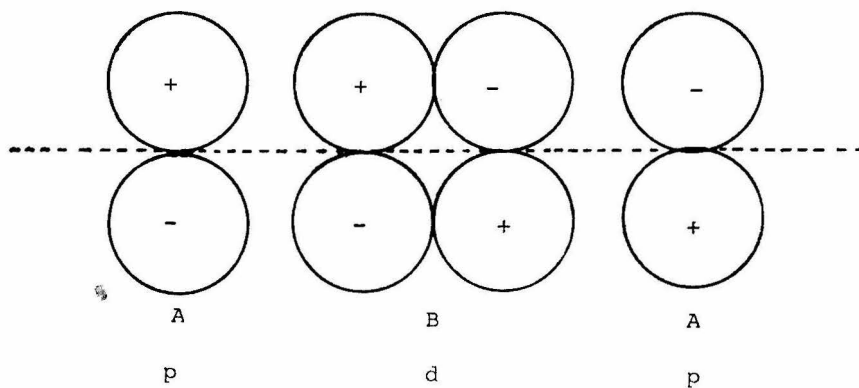


Fig. 6 Simetría de los orbitales  $p(A)$  y  $d(B)$  en la formación de uniones.

Craig hace en su tratamiento mucho más importantes las alteraciones entre el orbital  $d_{xz}$  y los orbitales p de los átomos A adyacentes, que las correspondientes interacciones del orbital  $d_{yz}$ . Pero como resultado de la simetría gerade del orbital d, se tiene una inevitable unión mal hecha del signo de la función de onda Fig. 7. Este nodo reduce la estabilidad de la delocalización de orbital molecular.

Los requerimientos de simetría favorecen la interacción del orbital  $d_{yz}$  con el orbital  $p_z$  por lo que el orbital  $d_{xz}$  no puede interaccionar con el orbital  $p_z$  en el estado totalmente simétrico. Donde dicha omisión conduce a que el sistema no sería continuo alrededor del anillo.

Dewar y sus colaboradores (6) siguen un procedimiento donde los dos orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  participan en la unión  $\pi$ . Hibrida estos dos orbitales para formar los híbridos  $d_{\pi}^a$  y  $d_{\pi}^b$  dirigidos hacia los átomos adyacentes Fig. 8

Las combinaciones lineales del par de orbitales d del átomo B son:

$$d_{\pi}^a = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xz} + d_{yz}) \quad ; \quad d_{\pi}^b = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xz} - d_{yz})$$

En la figura 8 se indica como cada uno de estos orbitales se traslaparía eficientemente con los orbitales 2p de los átomos A adyacentes. En otras palabras, los electrones  $\pi$  de estos sistemas están efectivamente localizados en definidas uniones  $\pi$  de -

tres centros.

En cada unión  $\pi$  de tres centros hay una analogía con la -- unión  $\pi$  en el catión alilo; en ambos casos hay sólo dos electrones que acomodar. La energía total de estos es menor que la del - par de electrones que ocupan un centro análogo de una unión  $\pi$  de dos centros, en este sentido los sistemas  $(AB)_n$  serán fuertemente estabilizados por resonancia aún cuando no son aromáticos, así co mo el catión alílico es estabilizado por resonancia.

La estabilización por resonancia será directamente proporcional al número de uniones  $\pi$  de tres centros.

En la misma forma los polímeros lineales mostrarán la misma estabilización, además de los efectos de los grupos terminales.

La ruptura en la conjugación en cada átomo B implica que - las uniones  $\pi$  de tres centros adyacentes necesitan no ser coplanares; el plegamiento de la molécula tendrá poco efecto sobre la energía de resonancia.

Como en la figura 8 se ve cada átomo está unido por unio-- nes igualmente fuertes a ambos átomos B. Entonces los tres átomos están unidos por una unión  $\pi$  de tres centros. Todas las uniones- A-B tendrán la misma longitud, intermedia entre la longitud de -- una unión simple y una doble unión.

Al mismo tiempo las moléculas son no aromáticas, la conju- gación se rompe alrededor del anillo y se rompe en cada átomo B - por lo que no hay necesidad de coplanaridad, el átomo B sirve co- mo bisagra, permitiendo que haya doblamiento de la molécula con -

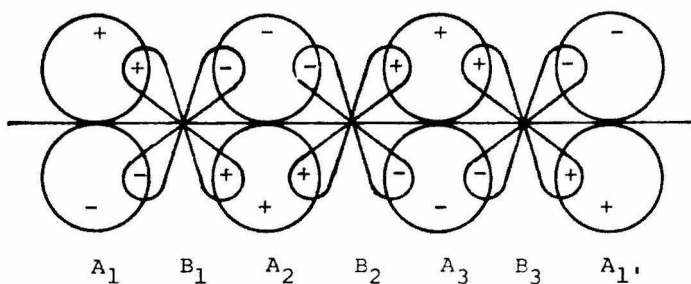


Fig. 7 Traslape de orbitales  $\pi$  p-d en un sistema  $(AB)_n$ , notándose el error de la unión mal hecha de la simetría del orbital.

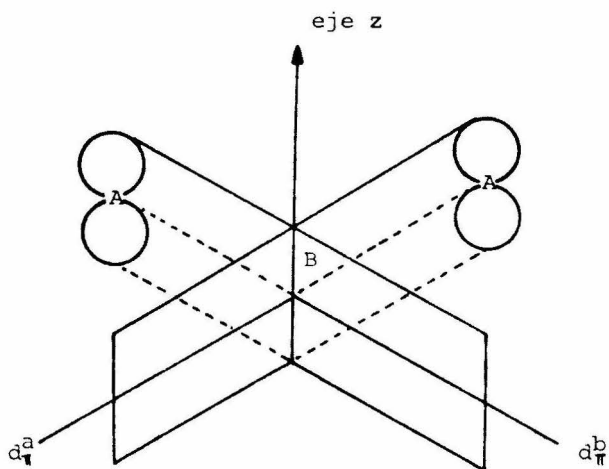


Fig. 8 Relación de los orbitales ortogonales  $d_{\pi}^a$  y  $d_{\pi}^b$  a los orbitales  $p_z$  de A



poca pérdida de la energía de resonancia.

En conclusión: se podría enfatizar que los argumentos desarrollados pueden ser aplicados a cualquier ejemplo de unión  $\pi$

$$d_{\pi} - p_{\pi} \quad .$$

## IIB. POLIMERIZACION FOTOQUIMICA

Química de Radiaciones.

Existen algunos procedimientos que estimulan las reacciones químicas o los procesos de disociación, por la interacción de las moléculas con radiaciones de alta energía. De particular interés en este campo son las radiaciones fotoquímicas, o procesos en los que se inician las reacciones por la acción de radiaciones visibles y ultravioletas.

En las reacciones químicas ordinarias la energía de activación se aporta por la adquisición en una molécula o un par de moléculas de una gran cantidad de energía térmica. Otro camino por el que también es posible la adquisición de energía de activación, es a través de la absorción de cuantos de las radiaciones visible y ultravioleta. Las reacciones que se producen como resultado de la energía así adquirida se denominan reacciones fotoquímicas. (1)

El estudio de las reacciones fotoquímicas fué resultado -- accidental de efectuar reacciones que no se han logrado con los -- métodos convencionales y en los últimos 50 años los fisicoquímicos han manifestado su interés en este aspecto de la investiga--- ción.

Stark, Planck y Einstein fueron quienes explicaron teórica mente el proceso que se efectúa cuando los compuestos químicos -- reaccionan por fotoirradiación.

La fotoquímica se encarga del estudio detallado de una molé

cula que se irradia, desde que el fotón la lleva a un estado excitado, hasta que la molécula regresa a su estado inicial, o bien - hasta que se formen productos estables derivados de ella.

Naturalmente para que una reacción se efectúe, es impres--cindible que la molécula absorba luz.

La absorción de un fotón de luz puede excitar específica--mente una ligadura o grupo funcional de una molécula. La radia---ción es usada, para activar una molécula o partes de moléculas, - tiene una longitud de onda específica para cada sistema.

En cuanto a velocidad de reacciones fotoquímicas, esta pue--de ser controlada variando la intensidad de la luz usada para la--irradiación, en estas reacciones el número de moléculas activadas va a ser proporcional a la intensidad de la luz a la que se expu--sieron los reactivos.

Además, no solo reacciones espontáneas se puede hacer proce--der fotoquímicamente, sino también muchas reacciones son acompaña--das por un incremento de la energía libre. En reacciones no espon--táneas la luz actúa para acelerar las reacciones térmicas. En ---reacciones no espontáneas, la energía proporcionada al sistema --puede incrementar la energía libre lo suficiente para hacer nega--tica la  $\Delta G$

#### Absorción de Luz.

La primera ley de la fotoquímica parte de que "sólo las ra--diaciones que son absorbidas por el sistema reactante pueden ser-

efectivas en producir cambios químicos". Grotthus 1817; Draper -- 1841.

Sin embargo esto no quiere decir que necesariamente des---pués de la absorción de luz ocurra una reacción.

Para la aplicación de la ley de Grotthus - Draper en procesos donde la absorción de luz conduce a un cambio químico es necesario conocer la cantidad de luz absorbida, donde:

$$I_a = I_o - I_t$$

$I_a$  = intensidad de luz absorbida

$I_o$  = luz incidente

$I_t$  = luz transmitida

Otro principio de importancia es la ley de equivalencia fotoquímica propuesta por Einstein. Propone que "cualquier molécula o átomo activado por la luz absorbida sólo requiere la absorción-de un cuanto para que cause la activación".

La energía adquirida por un átomo o una molécula en la ab-sorción de un cuanto depende de la frecuencia de la luz irradiada y está dada por la relación de Planck.

$$E = h\nu$$

$h$  = constante de Planck

la energía absorbida por mol será:

$$E = Nh\nu$$

$N$  = número de Avogadro

la cantidad de energía definida en la ecuación anterior se llama -un einstein.

La ley de equivalencia fotoquímica se aplica sólo a la ab-sorción o procesos fotoquímicos primarios. Cuando como resultado-

de la absorción primaria sólo una molécula se descompone, los productos no pasan a una reacción posterior, el número de moléculas que reaccionan será igual al número de energía absorbida en cuanta. Frecuentemente una molécula activada fotoquímicamente inicia una secuencia de reacciones térmicas, como resultado de estas se tiene que muchas moléculas pueden sufrir cambios químicos.

Bajo estas condiciones no habrá la relación 1:1 entre las moléculas reaccionantes y la cantidad de energía absorbida en --- cuanta.

En procesos donde ocurre la desactivación, menos de una pue de reaccionar por cuanto. Para expresar la relación entre el número de moléculas que sufren la reacción y el número absorbido de - cuanta, el rendimiento cuántico o eficiencia del proceso, es:

$$\Phi = \frac{\text{Número de moléculas que reaccionan en un tiempo dado}}{\text{Número de cuanta de luz absorbida en el mismo tiempo}}$$

$$\Phi = \frac{\text{Número de moléculas que reaccionan en un tiempo dado}}{\text{Número de einsteins de luz absorbidos en el mismo tiempo}}$$

esta cantidad así definida da el número de moléculas que sufrieron la transformación química por cuanto de energía absorbida.

No importa que tan grande o pequeña pueda ser. Se acepta - generalmente que la ley de equivalencia de Einstein es válida y - que el paso principal para iniciar un cambio fotoquímico es la ab sorción de un simple cuanto de energía por un átomo o por una molécula.

### Consecuencias de la absorción de luz por los átomos.

Cuando un átomo absorbe energía radiante, la energía depende de la cantidad, puede causar que el átomo se ionice o producir una excitación electrónica. Considerando la última posibilidad; un átomo excitado electrónicamente tiene un periodo de vida de aproximadamente de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  segundos. Si durante este periodo el átomo no sufre colisión con otra partícula a la cual parte o toda la energía en exceso pueda ser pasada, el átomo reemitirá parte de toda esta energía como radiación. La emisión de la radiación por un átomo o molécula excitado se llama fluorescencia. --- Cuando el electrón excitado regresa a su estado inicial y emite una radiación de la misma frecuencia que la absorbida se tiene la resonancia fluorescente. Comúnmente la emisión fluorescente cesan pronto como la radiación incidente es removida. Sin embargo en algunas ocasiones la fluorescencia puede persistir por algún tiempo después que se ha suspendido la luz, se tiene entonces la fosforescencia. Fosforescencia y fluorescencia surgen en la misma forma excepto que la forma de emisión de la radiación tiene lugar mucho más lentamente.

### Consecuencia de la absorción de luz por las moléculas.

Cuando una molécula absorbe la radiación incidente, esta puede activar la molécula o disociarla. Cualquiera de estas cosas ocurren dependiendo de la cantidad de luz absorbida y esto a su vez depende de la frecuencia de la energía radiante. Una molécula

activada fotoquímicamente emitirá la energía como fluorescencia a menos que colisione con otro átomo o molécula a quienes pueda pasar la energía de excitación. De donde el producto de la reacción puede ser también una molécula o partícula activada, una nueva molécula o una reacción fotosensibilizada en la que la molécula terminal está disociada. Los productos del proceso de terminación pueden terminar la secuencia de cambios por una combinación posterior con átomos o moléculas, la extensión de la terminación varía con la concentración o con la presión y depende también de la naturaleza de las sustancias implicadas.

La absorción de energía radiante puede conducir también a la disociación de la molécula absorbente. En resumen, en la mayoría de las reacciones fotoquímicas que implican moléculas en el paso primario es común la disociación de la molécula en sus átomos, moléculas simples o radicales libres, los que por una interacción posterior ya sea uno con otro o con moléculas diferentes continúa la secuencia de la reacción.

Cuando las moléculas absorben o emiten radiación ocurre simultáneamente un cambio en su energía interna. Mientras la emisión va acompañada de un descenso de energía interna, la absorción de radiación va seguida de un aumento de dicha energía. El tipo de cambio energético depende de la energía de la radiación, si es muy energética, es decir, si está dentro de la zona vacío ultravioleta hasta el visible (10-10000 Å) ocurre el desplazamiento de un electrón de valencia desde un orbital hasta otro, con lo que se produ-

ce una transición electrónica.

En fotoquímica las transiciones de mayor importancia son las electrónicas; en las moléculas, las transiciones más corrientes son las  $\pi - \pi^*$  y las  $n - \pi^*$ . Las transiciones dependen de cuales sean los orbitales ocupados, inicial y final por el electrón que sufre la transición (11).

#### Polimerización en fase gaseosa.

Este término se refiere a las reacciones de polímeros iniciados, con vapores de monómeros, generalmente por proceso fotoquímico. Los polímeros de gran peso molecular no son volátiles, las partículas se forman muy rápidamente y la porción mayor de la polimerización ocurre en estado condensado. Esta polimerización por fase gaseosa es muy similar en mecanismo, a los polímeros por emulsión y precipitación, porque las partículas del polímero en la nube gaseosa puede contener solamente un radical creciente y monómeros difusos dentro de la partícula de la fase gaseosa. La velocidad de polimerización es frecuentemente controlada por la velocidad de absorción del monómero de la fase gaseosa, un incremento en la temperatura de reacción podrá causar un decrecimiento en la velocidad de reacción. El sistema puede mostrar una aparente energía de activación negativa.

Obviamente los fotones deben poseer suficiente energía para llevar a cabo el proceso deseado, por lo tanto, es importante reconocer la relación entre la energía del fotón y la longitud de onda, como se expresa en la siguiente equivalencia:



$$1 \text{ kcal/mol} = 2.86 \times 10^5 \frac{\text{Å}}{\text{Å}}$$

la tabla de energías correspondientes a diferentes longitudes de onda en Å:

Å	kcal/mol	Å	kcal/mol
2000	143	5000	57
3000	96	7000	41
4000	72	10000	29

Una reacción de disociación requiere en su paso inicial 100 kcal y no podrán efectuarse con luz visible, es necesaria una longitud de onda ultravioleta más corta que 3000 Å.

Debe hacerse notar que para que la luz sea efectiva, debe ser absorbida por las especies reactantes o por alguna especie que pueda transferir la energía a otras especies reactantes.

#### Fuentes luminosas.

A.- Lámparas de mercurio a baja presión.

Estas lámparas funcionan por descargas eléctricas a través de vapor de mercurio y algunos milímetros de presión de un gas raro, como neón o argón. La mayoría de las radiaciones de estas lámparas se concentran en longitudes de onda de 1849 a 2537 Å, llamadas líneas de resonancia. (10)

Estas lámparas se utilizan cuando son necesarias longitudes de onda cortas y para reacciones sensibilizadas por mercurio.

B.- Lámparas de mercurio de presión media.

Estas lámparas funcionan también por descargas eléctricas a

través de vapor de mercurio y una atmósfera de presión o más de un gas raro.

El espectro de emisión consiste de muchas líneas de alta intensidad, con aproximadamente 30% de la energía total en la por---ción ultravioleta del espectro, el 18% en el visible y el resto en el infrarrojo.

## IIC. EQUILIBRIO ANILLO-CADENA Y SU DESPLAZAMIENTO POR IRRADIACION

Un problema que surge en la consideración de polímeros inorgánicos es la diferencia química entre ellos y los polímeros orgánicos más aceptados. Esto se debe a que el carbón difiere de los elementos capaces de formar sistemas anillados inorgánicos en dos aspectos importantes como es su incapacidad de usar orbitales d y su electronegatividad intermedia, dando lugar a una baja tendencia a donar y aceptar electrones favoreciendo la formación de uniones covalentes.

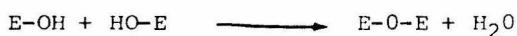
En química inorgánica los elementos que tienen diferentes electronegatividades están frecuentemente unidos, resultando una unión más o menos polar, estos compuestos inorgánicos tienen átomos ya sea con orbitales vacíos o con pares electrónicos, energéticamente disponibles para posteriores interacciones. (17)

Así entre los elementos del primer período, aquellos con una electronegatividad mayor a la del carbón (nitrógeno, oxígeno, fluor) tienen pares electrónicos solos que pueden ser donados para unión intramolecular o unión intermolecular de aceptor-donador. El segundo, tercero y cuarto período de elementos de los grupos principales tienen orbitales disponibles, y en algunos casos pares electrónicos libres, no compartidos.

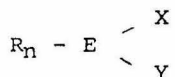
Por lo tanto, debido a la presencia de estos sitios reactivos, los compuestos inorgánicos pueden fácilmente llevar a cabo varias reacciones químicas con rompimiento y formación de uniones.

La naturaleza de las moléculas formadas dependerá de la proporción y funcionalidad de los componentes; para alcanzar la máxima producción de la estructura deseada se deben encontrar las condiciones para cambiar hacia el equilibrio.

El tipo más común de polimerización es el de condensación - homofuncional o heterofuncional, según las siguientes ecuaciones.



Hay varios factores que intervienen en la cinética de la reacción de polimerización: si se considera como unidad estructural:



en la cual E es el átomo central, generalmente de baja electronegatividad X y Y, grupos activos cuyos átomos unidos directamente a E normalmente son elementos de electronegatividad alta y R algún radical también unido al átomo central, los factores determinantes de la cinética de la reacción serán:

a) La funcionalidad de la unidad estructural (el número de centros reactivos), de ella dependerá el tipo de polímero que se-

forme, sea únicamente dímero, lineal, ramificado, etc., considerando por supuesto que en el caso de la formación de polímeros lineales existirá siempre la posibilidad de formación de polímeros-anulares.

b) La funcionalidad de los grupos activos; que debe ser mayor que uno cuando menos en uno de los copolímeros si hay dos, ya que si todos los grupos son monofuncionales, como los halógenos, al ser sustituidos darían lugar a cadenas o anillos homotómicos que presentan baja estabilidad para elementos diferentes del carbono.

c) La tendencia del átomo central para cambiar sustituyentes, dependerá de varios factores tales como: su electronegatividad comparada con la de los sustituyentes, la existencia de uniones  $\pi$  ya sea entre orbitales p-p o d-p, los posibles impedimentos estéricos para la sustitución, los sitios de ataque disponibles en el átomo central etc.

La forma en que se llevan a cabo las reacciones de polimerización, se les puede considerar como formadas por dos procesos consecutivos, el primero en el cual se lleva a cabo la unión de unidades estructurales y el segundo el establecimiento del equilibrio entre las cadenas de diferente longitud y los anillos todos ellos formados en la primera parte de la reacción.

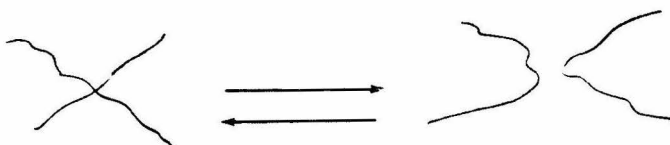
#### Clases de posibles reacciones.

En un caso sencillo donde todas las estructuras están compuestas solamente de unidades estructurales mono y difuncionales,

los productos resultantes deben ser cadenas lineales o simples anillos, se podría simplificar el caso a las siguientes interacciones entre pares de moléculas. (21)

- 1) Intercambio de segmentos entre cadenas
- 2) Intercambio entre un anillo y una cadena
- 3) Interacción entre anillos para dar uno mayor

1) El caso del intercambio de segmentos entre dos cadenas, se puede representar:



y para esta reacción, la ecuación sería:



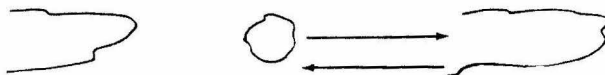
donde se representa el hecho de cortar un segmento de longitud  $l$  de la cadena "x" y adicionársele a la cadena "y", al mismo tiempo cortar un segmento de la cadena "y" para adicionárselo a la cadena "x"; si se tiene  $j = (l-k)$  la ecuación anterior se reduce a:



esta ecuación se puede tratar como un sistema en equilibrio dado que tanto la reacción hacia la derecha como la reacción hacia la izquierda se basan en el mismo tipo de interacción molecular: donde se ve claro que ambas estarían controladas entrópicamente, al menos como una primera aproximación.

2) La reacción entre un anillo y una cadena, esta interac--

ción se puede representar en la siguiente forma:

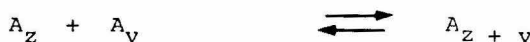
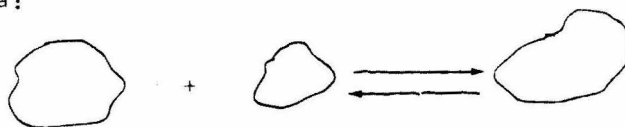


la ecuación que la representaría es:



en este caso se implica la apertura del anillo con inclusión de sus unidades dentro de la cadena, en la reacción inversa se tiene la -- formación de un anillo a expensas de una cadena que se tuerce sobre sí misma. En cualquier caso, la interacción anillo-cadena involucra-- dos moléculas en un lado de la ecuación y una sola en el otro, de -- ahí que la constante de equilibrio dependerá del volúmen.

3) Interacción entre anillos para dar uno mayor; su repre-- sentación gráfica:



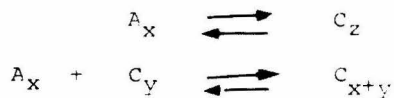
similarmente, este tipo de interacción es también dependiente del -- volúmen; donde hacia la derecha se tiene colisión de dos anillos pa-- ra dar uno mayor y hacia la izquierda la formación de dos anillos -- a expensas de uno por torcimiento sobre sí mismo; es posible pensar en éste último caso como la posibilidad de torcimiento de un anillo muy grande para que dé lugar a tres o más anillos pequeños lo cual complicaría la ecuación de la constante de equilibrio. Sin embargo,

se puede hacer el tratamiento de ese caso como una serie sucesiva de torcimientos, cada uno de los cuales de lugar a dos anillos.

No siempre se tienen presentes los tres tipos de equilibrios, ya que frecuentemente en el medio existen solamente unidades estructurales difuncionales, en este caso, el equilibrio será únicamente entre anillos ya que no tendrá ninguna unidad funcional capaz de limitar cadenas lineales; es frecuente sin embargo, que alguna impureza actúe limitando las cadenas lineales e impidiendo así la formación de anillos cuando se encuentran en suficiente cantidad.

En cuanto a sistemas inorgánicos la mayor tendencia es hacia la formación de anillos de cuatro, seis y ocho miembros a costa de cadenas lineales o anillos muy grandes, así como a partir del monómero.

De los factores que determinan termodinámicamente el equilibrio anillo-cadena y haciendo la consideración del estado de equilibrio del sistema en términos de dos procesos tenemos:



el primero representa una reacción en la cual un anillo se abre para formar una cadena corta. el segundo representa una apertura de anillo con adición simultánea al final de una cadena ya existente. Para definir completamente el estado de equilibrio de un sistema -



se requiere deducir: a) la fracción peso,  $\theta$ , que está en forma de cadenas, y b) el grado de polimerización de las cadenas.

Una solución en términos de constantes de equilibrio, considerando las ecuaciones anteriores las que difieren marcadamente en propiedades termodinámicas,  $K_1$  y  $K_2$ , asumiendo que  $K_2$  es independiente de  $y$ . La primera reacción implica la apertura de un anillo por ruptura de éste, y se tiene  $H_1 \gg 0$ ;  $\Delta S_1 \gg 0$ . La reacción siguiente implica la ruptura de una unión y la formación de otra, tal que  $H_2 \approx 0$ . Por otra parte, el incremento del desorden producido por la apertura del anillo es compensado por la combinación de las dos cadenas, así no se puede hacer una predicción clara concerniente al signo de  $\Delta S_2$ . Examinando la segunda reacción más detalladamente. Si se considera un proceso donde se toma una molécula de un volumen de material donde solo hay de este material y agregándola al final de una cadena, la condición para que sea un proceso espontáneo es  $\Delta G_2 < 0$  ó  $\Delta H_2 < T \Delta S_2$ .

Si se considera una situación de equilibrio donde los anillos han sido parcialmente convertidos en cadenas se puede dar una constante de equilibrio de la segunda ecuación:

$$K_2 = \frac{[C_{x+y}]}{[C_y][A_x]} \dots\dots\dots (i)$$

por otra parte, si el polímero en cadena está en equilibrio con respecto a la distribución de peso molecular se tiene, una buena aproximación de la longitud del polímero en cadena  $[C_y] \approx [C_{x+y}]$  de don

de:

$$K_2 = [A_x]^{-1} \quad \dots\dots (ii)$$

la constante de equilibrio está relacionada con el cambio de energía libre estandar para la reacción  $\Delta G_2^\circ$

$$G_2^\circ = -RT \ln K_2 = RT \ln [A_x] \quad \dots\dots (iii)$$

si  $[A_x]_0$  es la concentración de anillos en el material puro, se puede relacionar  $\Delta G_2^\circ$  a  $\Delta G_2$  aproximadamente por la relación --

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^\circ - RT \ln [A_x]_0 \quad \dots\dots (iv)$$

de donde:

$$\Delta G_2 = RT \ln [A_x] / [A_x]_0 \quad \dots\dots (v)$$

en ausencia de disolvente se tiene  $[A_x] / [A_x]_0 = 1 - \phi$ , donde  $\phi$  es la fracción peso del polímero en cadena en la mezcla en equilibrio, poniendo  $\Delta G_2 = \Delta H_2 - T \Delta S_2$ , se obtiene finalmente:

$$-R \ln(1 - \phi) = \Delta S_2 - \Delta H_2 / T \quad \dots\dots (vi)$$

esta ecuación aunque aproximada dará valores razonablemente adecuados para  $\phi$  tanto que los valores se tienen entre 0 y 1; fuera de este rango el tratamiento fracasa.

Los tipos de comportamiento del equilibrio predichos por esta ecuación:

a) si  $\Delta H_2 < 0$  (reacción exotérmica), la concentración del polímero cae con elevación de la temperatura. Si  $\Delta S_2$  es negativa,

el polímero no puede existir sobre una temperatura tope - - - -  
 $T_{\phi} = \Delta H_2 / \Delta S_2$  si  $\Delta S_2$  es cero o positiva, el polímero puede existir a cualquier temperatura.

b) si  $\Delta H_2 = 0$  la concentración del polímero es independiente de la temperatura  $T$ , y dando por  $-R \ln(1-\phi) = \Delta S_2$ . Esto únicamente da valores significativos de  $\phi$  si  $\Delta S_2 > 0$ . Si  $\Delta S_2 \leq 0$  - el polímero será inestable con respecto a los anillos.

c) cuando  $\Delta H_2 > 0$ , la concentración del polímero se incrementa con la elevación de la temperatura  $T$ . Si  $\Delta S_2 > 0$  no puede existir el polímero bajo una temperatura  $T_{\phi} = \Delta H_2 / \Delta S_2$ , ecuación - que se puede escribir:

$$-\ln(1-\phi) = \frac{\Delta H_2}{R} \left( \frac{1}{T_{\phi}} - \frac{1}{T} \right)$$

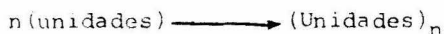
si  $\Delta S_2 \ll 0$  el polímero no puede existir a ninguna temperatura.

Qué determina la estabilidad relativa de una serie de anillos?

Anillos muy pequeños son inestables por razones de torción implicadas y esta tendencia tiene bases termodinámicas definidas.

La entropía del sistema es mayor si este consiste de muchas moléculas pequeñas en lugar de unas cuantas moléculas hechas de la misma cantidad de material.

Entonces para el cambio:



$S$  es negativa y mayor por unidad cuando  $n$  es más grande. De -

la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

la energía libre estará más cerca de ser negativa, y por lo cual -- más favorable, para la formación de cadenas en lugar de anillos.

Los anillos muy grandes es poco probable tenerlos porque -- la entropía de la clausura del anillo viene a ser progresivamente -- más negativa, conforme aumenta el número de miembros del anillo se incrementa. Las formas geométricas favorecidas generalmente están -- en la región de cinco y ocho. Donde la estabilización por resonancia ocurre y es comunmente importante que el anillo sea plano.

Cuando se está considerando la polimerización de un anillo -- a cada cadena las desviaciones de  $\Delta H$  de cero reflejan:

- a) el cambio de forma del anillo
- b) diferencias en las posibilidades de resonancia

La energía de resonancia por unidad en el circuito cerrado -- de un anillo puede esperarse exceda a la de una cadena, haciendo así -- la polimerización endotérmica.

La conclusión más directa de un análisis termodinámico con -- cierne a la posibilidad de convertir un compuesto anular en un polí -- mero en cadena.

## III. MATERIAL Y METODOS

## A. MATERIAL:

Los reactivos utilizados fueron grado analítico.

Los disolventes fueron purificados de acuerdo a las técnicas indicadas por Jolly (9)

La identificación y pureza de los sólidos se determinó por espectrometría de I.R., en un espectrofotómetro Perkin Elmer 337, y por puntos de fusión en capilar sellado en un aparato Thomas --- Hoover.

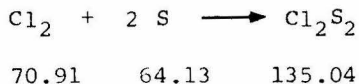
Para la determinación de pesos moleculares se utilizó un osmómetro de fase vapor Mechrolab modelo 301.

Como fuente luminosa para las irradiaciones una lámpara de mercurio tipo NK6/20 Quarzlampen Gesellschaft MBH.

Todas las manipulaciones se hicieron en caja de guantes -- con atmósfera de nitrógeno seco.

## B. METODOS

## a) Preparación de dicloruro de diazufre

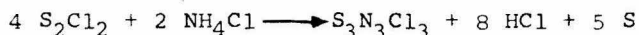


Se utiliza un matraz en baño de aceite, a 125°C temperatura a la que tiene el azufre su mínima viscosidad, con agitación -- constante. De este matraz sale un tubo de desprendimiento de gases por donde se introduce una corriente de cloro. Se aumenta la tempe

ratura hasta 165°C a la que se tiene una destilación continua.

El producto es de color rojo anaranjado, en contacto con el aire humea y tiene olor picante.

b) Preparación del dicloruro de tioditiacilo



Se colocaron 1.87 moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1.24 moles de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  0.63 moles de S en un matraz de 500 ml., colocandose un tubo secador con cloruro de calcio anhidro. Fig. 9A

El sistema se colocó en la campana y se calentó con una canasta hasta que el  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  alcanzó la temperatura de ebullición. El calentamiento se gradúa de tal manera que el reflujo del  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  se localice en la parte media del refrigerante, empezándose a formar cristales de color naranja de dicloruro de tioditiacilo  $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$  en las paredes del refrigerante; se continúa el calentamiento hasta que se ha consumido el  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  casi totalmente (26 horas). Es importante que el matraz no quede completamente seco, puesto que el cloruro de amonio que no hubiese reaccionado, sublimaría y contaminaría el producto. Posteriormente se separa el condensador de aire del matraz de reacción, colocandose otro matraz en la parte inferior del refrigerante y se conecta por la parte superior con la línea de vacío utilizando una trampa de aire líquido. Fig. 9B. Después de 30 min. se hace pasar una corriente de  $\text{N}_2$  seco.

El producto se remueve dentro de una bolsa de guantes con -

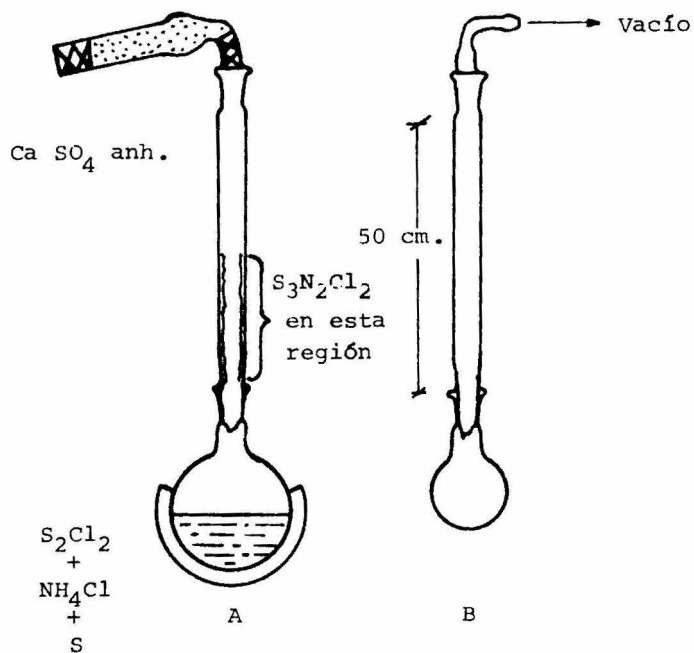


Fig. 9.- Aparato para la preparación de  $S_3N_2Cl_2$

atmósfera de  $N_2$  seco.

El rendimiento de la reacción es de 20-25% basado en el -- dicloruro de diazofre.

El  $S_3N_2Cl_2$  es un sólido cristalino, muy sensible a la -- humedad cambiando a rojo oscuro, insoluble en disolventes orgánicos anhidros, funde con descomposición en capilar sellado de - - 90-92°C.

Análisis	N	S	Cl
Calculado	14.36	49.29	36.30
Encontrado	14.60	49.00	36.81

c) Preparación del polímero lineal.

En un primer matraz se coloca el  $S_3N_2Cl_2$  para preparar - el cloruro de tiacilo  $NSCl$  según el procedimiento de Maguire (14), en un baño de aceite de 80-100°C con vacío y agitación constante - se vaporiza el  $NSCl$  el que se hace pasar gracias al vacío al reactor Fig. 10 enfriado con aire líquido donde se encuentra la lámpara de mercurio donde se lleva a cabo la irradiación con luz ultravioleta. El producto irradiado se deposita en las paredes del reactor.

La recuperación del producto se hace bajo atmósfera de  $N_2$ . Es un sólido de color rojo oscuro con p.f. de 135°C de peso molecular aproximadamente de 21000.

Análisis	N	S	Cl
Encontrado	19.34	39.63	33.04



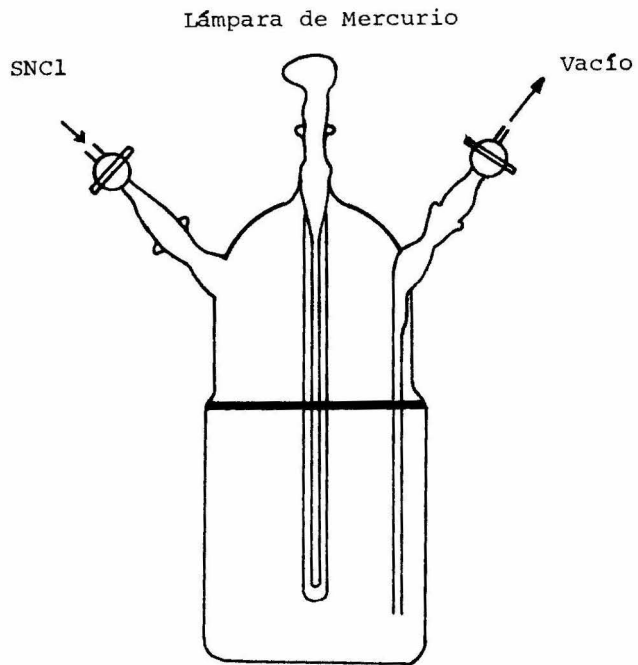


Fig. 10.- Reactor donde se lleva a cabo la irradiación con luz Ultravioleta.

#### IV.- CONCLUSIONES

- 1.- Se examinó por medio de la síntesis y caracterización de un polímero lineal de cloruro de tiacilo - la posibilidad de desplazar el equilibrio anillo - polímero de un sistema heteroatómico bajo condiciones de irradiación con luz ultravioleta con resultados que pueden considerar satisfactorios.
- 2.- El polímero obtenido era de peso molecular relativamente bajo y se plantea la necesidad de una modificación en la técnica fin de prolongar el tiempo de irradiación con el fin de aumentar la magnitud de la cadena polimerizada.
- 3.- El polímero es demasiado sensible a la atmósfera - (humedad, oxígeno) y quizás se lograra su estabilización partiendo de un tiacilo sustituido; con lo cual quizá se aumentaría su solubilidad facilitando más su caracterización.

## V. B I B L I O G R A F I A

- 1 .- Barrow, M. G., Química Física, Reverté, Barcelona (1968)
- 2 .- Clark, D., J. Chem. Soc., 1615 (1952)
- 2' .- Craig, D. y N. L. Paddock, J. Chem. Soc., 4118 (1962)
- 3 .- Craig, D. y K.R. Mitchell, J. Chem. Soc., 4682 (1965)
- 4 .- Craig, D., Chem. Ind. (London), 3 (1958)
- 5 .- Craig, D. y N.L. Paddock, Nature (London), 181, 1052 (1958)
- 6 .- Dewar, M.N. y E.A. Lucken, J.Chem. Soc. 2423 (1960)
- 7 .- Glemser, O. y M. Fild, Halogen Chemistry Band 2  
Academis Press, N. Y.
- 8 .- Haiduc, I., The Chemistry of Inorganic Ring Systems (I,II)  
Wiley-Interscience, London (1970)
- 9 .- Jolly, W.L. y K.D. Maguire, Inorg. Syn., 9, 107 (1967)
- 10.- Jolly, W.L., The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice Hall, N.J. (1970)
- 11.- Leermakers, P.A. y Vesley, Educación Química, 2, 16 (1967)
- 12.- Lidquist, I., J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 159 (1958)
- 13.- Lu, C.S. y J. Donohue, J. Am.Chem. Soc., 66, 818 (1944)
- 14.- Maguire, K.D., J.J. Smith y W.L. Jolly, Chem.Ind. (London).  
1589 (1963).
- 15.- Mitchel, K. R., J. Chem. Soc. A, 2683 (1968)
- 16.- Mitchel, K.R., Chem. Rev., 69, 157 (1969)
- 16' .- Midler, A. y O. Glemser, Spectrochimica Acta, 23, 2683 (1967)
- 17.- Riebling, F. E., Polymer Preprints (1968)

- 18 .- Segui, K.B., Polimerización Fotoquímica del Trifluoruro de Tiacilo. Tesis de Licenciatura (1972)
- 19 .- Sharma, B. y J. Donohue, Acta Cryst., 16, 891 (1963)
- 20 .- Van Waser, J.R., J. Macromol. Sci. (Chem.)., AI 29-55 (1967)
- 21 .- Van Waser, J.R., Inorg.Macromol. Rev., 1, 88 (1970)
- 22 .- Villela-Blanco, M. y W.L. Jolly, Inorg. Syn., 9, 98 (1967)