

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

Facultad de Química



**Estructura cristalina del bis(tetrafenilmetilodifosfito)
18-corona-6 de potasio**

T E S I S

Que para obtener el grado de:
Licenciado en Química
Presenta

Miguel Angel Muñoz Hernández
México D.F., 1992

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

Indice

	Página
Introducción	1
Objetivos	34
Parte experimental	35
Resultados y discusión	38
Conclusiones	56
Bibliografía	57

Introducción

Antes de tratar al compuesto bis (tetrafenil imidodifosfinato) -18-corona-6 de potasio, conviene hacer una revisión de lo publicado acerca de los quelatos derivados de ligantes imidofosfínicos, además de algunos aspectos importantes de la química de anfitrión-huésped. Primero se presenta lo publicado acerca de los quelatos derivados de ligantes imidofosfínicos:

Quelatos derivados de ligantes imidofosfínicos

Los ligantes que se identifican con el nombre genérico de imidodifosfinatos, $[R_2COPNP(YR_2)]^-$, donde R = fenilo o alquilo, y X, Y = S, O, NH, Se; se han hecho reaccionar con iones de metales tanto transicionales como representativos para formar quelatos que son interesantes desde el punto de vista de la química inorgánica por las siguientes razones: por que los quelatos son heterociclos inorgánicos, por la estereoquímica de los anillos quelato, las implicaciones bioinorgánicas de los centros MS_n en el caso de los quelatos derivados de ligantes imidoditiofosfínicos, los derivados oxigenados producen "β-dicetonas inorgánicas" con una situación de poca rigidez en el quelato.

Quelatos derivados de ligantes imídotiofosfínicos.

Los ligantes imídotiofosfínicos presentan las estructuras tautoméricas mostradas en la figura 1. Schmidpeter y Groeger¹ por el análisis del espectro de I.R. del sólido imido tetrafenil ditiofosfinato, $(\phi_2\text{P}(\text{S}))_2\text{NH}$, concluyeron que la molécula presenta preferentemente la estructura imido (II) y no la estructura tío (III)². Estudios de rayos X de un cristal único de $(\phi_2\text{P}(\text{S}))_2\text{NH}$ muestran que si se presenta preferentemente la estructura imido (II), el esqueleto S-P-N-P-S presenta una conformación trans relativa al grupo central -P-N-P-, que contrasta con la conformación cis encontrada en el anión cuando actúa como agente quelante. La distancia P-N en el ligante neutro (1.67 Å) comparada con la distancia de otros sulfuros de fosfinas (1.77 Å) es más corta, lo que indica que el enlace P-N tiene algo de carácter de doble enlace, lo cual concuerda con la observación de que el átomo de hidrógeno enlazado al nitrógeno está solamente 0.17 Å por debajo del plano PNP. El ángulo que forma el grupo PNP es de $132.68(14)^\circ$. Es así como se propone una tendencia a la hibridación sp^2 en el nitrógeno^{2,3}.

Los primeros en preparar quelatos con un ligante imídotiofosfínico fueron Schmidpeter y Groeger⁴. Utilizaron el ligante imidotetrafenilditiofosfinato, $(\phi_2\text{P}(\text{S}))_2\text{NH}$, preparando quelatos de Ni y Cd.

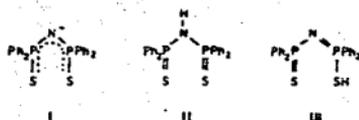


Figura 1. Estructuras tautoméricas de ligantes imidoditiofosfínicos.

En general se espera para los quelatos de Ni(II) una geometría cuadrada, pero en los compuestos bis(imidotetraetilditiofosfinato) de níquel(II) y bis(imido-tetrafenilditiofosfinato) de níquel(II) se encontró que los espectros electrónicos y los momentos magnéticos de ambos compuestos sugieren una geometría tetraédrica⁷. El estudio de rayos X del cristal único de $[(C_6H_5)_2PS_2]_2Ni$ confirma que la estructura del quelato es tetraédrica⁸, esta molécula corresponde al primer ejemplo de un quelato d⁸ de Ni(II) tetraédrico con un centro MS_4 . De la determinación por rayos-X se infirió que la estructura no es el resultado del impedimento estérico. Los análogos con platino(II) y paladio(II) se encontró que son cuadrados⁹, lo que sugiere que el ligante no presenta un campo débil anormal.

Los espectros electrónicos y los momentos magnéticos de los quelatos bis(imidotetrafenilditiofosfinato) y bis(imidotetraetilditiofosfinato) de hierro(II) sugieren una geometría

tetraédrica⁷ para dichos quelatos. La determinación de rayos X de un cristal único de $(\text{CH}_3)_2\text{PS}_2\text{N}_2\text{Fe}$ confirma la estructura tetraédrica⁷. Al igual que los quelatos de Ni(II) los compuestos anteriores fueron los primeros ejemplos de quelatos tetraédricos de Fe(II) con un centro FeS_4 ⁵. Para el mismo quelato Czernuszewicz y colaboradores¹⁰ obtuvieron y analizaron los espectros de infrarrojo y Raman.

Los quelatos bis(imidotetrafenilditiofosfinato) y bis(imidotetrametilditiofosfinato) de cobalto(II) de acuerdo a sus espectros electrónicos y sus momentos magnéticos sugieren una geometría tetraédrica⁵, estos complejos igualmente fueron los primeros compuesto de cobalto(II) con un centro CoS_4 que presentan una geometría tetraédrica. Mcquillan y Upton⁸ informaron y discutieron el espectro vibracional del quelato $(\phi_2\text{PS})_2\text{N}_2\text{Co}$, además de la preparación y espectros vibracionales de los quelatos $(\phi_2\text{PS})_2\text{NHX}_2\text{Co}$ con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ y $(\phi_2\text{PS})_2\text{NH}_2\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$. Czernuszewicz y colaboradores¹⁰ obtuvieron los espectros infrarrojo y Raman del quelato $(\phi_2\text{PS})_2\text{N}_2\text{Co}$.

Los quelatos bis(imidotetrafenilditiofosfinato) de zinc(II) y bis(imidotetrametilditiofosfinato) de zinc(II) se reportan como indudablemente tetraédricos⁵. Mcquillan y Upton⁸ analizaron el espectro vibracional del quelato $(\phi_2\text{PS})_2\text{N}_2\text{Zn}$, además de la preparación y espectro vibracional del compuesto $(\phi_2\text{PS})_2\text{NH} \cdot \text{ZnCl}_2$. Mcquillan y Upton⁸ también sintetizaron los quelatos $(\phi_2\text{PS})_2\text{NHR}_2\text{Cl}$ y $(\phi_2\text{PS})_2\text{NH} \cdot \text{CuBr}$ y discutieron sus espectros vibracionales.

Bereiman y colaboradores⁹ prepararon el quelato bis(imidotetrafenilditiofosfinato) de cobre(II) debido a las

semejanzas que tiene el quelato con un sistema enzimático de cobre tipo I. El quelato se puede utilizar como modelo de las propiedades físicas y químicas del sistema enzimático. El sistema enzimático se piensa que existe en un ambiente pseudotetraédrico. La relación de los parámetros de resonancia paramagnética electrónica (RPE), g y A del quelato, sugieren que el quelato al igual que el sistema enzimático se encuentra en un ambiente pseudotetraédrico. La presencia de una banda intensa en el espectro electrónico en 575 nm que es debida a una transferencia de carga ofrece evidencia de que el color azul de las proteínas "azules" se debe al enlace con azufre.

Hubel y Post¹⁰ informaron la estructura molecular del tris(imidotetrafenilditiofosfinato) de tetracobre(II) solvatoado con tetracloruro de carbono. Los cationes en la estructura cristalina contienen un cúmulo de átomos de cobre(II) coordinados por tres ligandos bidentados imidotetrafenilditiofosfinato, cada uno de los cuales quelata a un átomo de cobre y hace puente con otros dos.

En el trabajo de Siman y Vetuskey¹¹, se ofrecen evidencias de que el quelato $[(\phi_2PS)_2N]_2Cu$ se encuentra preferentemente en una geometría distorsionada cercana a cuadrada más que a tetraédrica. En el mismo trabajo se reporta la síntesis, los espectros vibracionales y Raman de los quelatos $[Cu_4^I L_8]^+ [Cu^I Cl_2]^- [Cl_4]^-$, $[Cu_4^I L_8]^+ [ClO_4]^-$, $Cu_3^I L_3$, $Cu_3^I L_3 \cdot 2L \cdot 2$, CCl_4 , $Cu_3 Cl_4$ y $[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+} [L]_2^-$.

En el espectro electrónico de los quelatos con cobre(II), d^9 , aunque son posibles más de cuatro transiciones d-d solo se

observan una o dos cuando la simetría del átomo donador es alta.¹² Una comparación de las bandas de menor energía para los quelatos de cobre con centros diferentes muestra el siguiente orden: $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4 > \text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2\text{S}_2 > \text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_4$ con los ligantes imidodifosfínicos. En general para cualquier ligante o metal con los mismos átomos donadores se observa la misma tendencia. Lo anterior se apoya en los estudios de RPE de los compuestos.

Los compuestos de cobre(I) de acuerdo a los resultados obtenidos pertenecen a la segunda de tres clases de cumulos cobre-ligante azufre que contienen cobre exclusivamente en su estado de valencia más bajo. La segunda clase de cumulos a la que se hace referencia es la que contiene un centro $\text{Cu}^{\text{I}}\text{S}_4$, que es un tetraedro con 4 Cu^{I} y dos grupos de 4 azufres tetraédricos.

En los cumulos de varios compuestos de cobre se ha citado como una evidencia de enlace metal-metal las distancias cortas $\text{Cu}-\text{Cu}^{\text{I}}$. Las bandas vibracionales relativas a las intensidades Raman de cumulos metálicos dependen de las interacciones metal-metal. La intensificación de las bandas Raman en la región de 200 a 300 cm^{-1} para los cumulos de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_3$ y $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_2$ con $\text{L} =$ imidotetrafenilditiofosfinato en comparación con las intensidades de las bandas Raman en la misma región para los bis quelatos como $\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_2$ se puede atribuir a interacciones de enlace débiles $\text{Cu}-\text{Cu}^{\text{I}}$.

Los quelatos de telurio divalentes con ligantes de mordida pequeña son trapezoides planos con átomos centrales altamente simétricos respecto a los enlaces de los ligantes. Sin embargo para los quelatos con ligantes bidentados de mordida larga se ha predicho que la geometría de los quelatos debe ser cuadrada.^{17,18}

Bjornevag y colaboradores¹⁹ prepararon y obtuvieron la estructura cristalina y molecular del bis(imidotetrafenilditiodifosfato) de telurio(II) para probar la hipótesis. El grupo TeS_4 es centrosimétrico en el quelato, y por tanto plano. La molécula como un todo tiene una conformación de silla. En cuanto al empaquetamiento molecular se encontró que no hay contactos intramoleculares especialmente cortos, los contactos de Van der Waals más próximos son fenilo-fenilo con distancias C-C de 3.63 Å o más.

Steinar y Maartmann-Moe con el objetivo de probar si los compuestos divalentes de selenio y telurio forman compuestos planos verdaderos prepararon y obtuvieron la estructura cristalina del bis(imidotetrafenilditiodifosfato) de selenio(II)²⁰. El centro SeS_4 es casi plano. Aunque en los quelatos divalentes de selenio y telurio el tipo de enlace del grupo MS_4 es probablemente de 3 centros y 4 electrones²¹, las esferas de coordinación son diferentes. Las esferas de coordinación son diferentes porque el ion imidotetrafenilditiofosfato es un donador débil en comparación con, por ejemplo, ditiocarbamatos, y además el $Te(II)$ es mejor aceptor de densidad electrónica del ligante que el $Se(II)$, entonces el enlace total Se-S será más débil que el correspondiente Te-S. En cuanto a el empaquetamiento molecular hay contactos especialmente cortos entre las moléculas, además se presentan más contactos cortos de Van der Waals que en el análogo de $Te(II)$, el contacto más corto C-C es de 3.48 Å.

En compuestos del tipo AX_2E , donde A = átomo central, X = ligante y E = par de electrones no enlazado, el par de electrones

parece ser estereoinactivo en estructuras donde X es un donador duro de acuerdo a la definición ácido-base duro-blando o con un átomo donador asociado con un ligante bidentado con una "mordida difusa" como los dialquilditiofosfatos y alquil xantatos. Por otra parte el par solitario es estereoinactivo en compuestos donde X es un donador blando como lo hizo notar por primera vez Wynne²². Williams²³ determinó la estructura cristalina y molecular del tris(imidotetrafenilditiofosfinato) de bismuto(III) que fue el primer ejemplo de un quelato tris de cualquier metal con este ligante. La geometría del quelato $\text{Bi}(\text{SP}_2\text{NP}_2\text{S})_3$ se describe adecuadamente como un octaedro distorsionado, resultado de dos efectos antagonistas: las repulsiones entre pares enlazados con el par solitario y la presencia de ligantes voluminosos que fuerzan una geometría cercana a la octaédrica. El autor concluye que hay apilamiento estérico debido a las repulsiones de Van der Waals entre los anillos fenilo, pero que el efecto en la estereoquímica es incierto.

Cea y colaboradores²⁴ prepararon y obtuvieron la estructura cristalina del tris(imidotetrafenilditiofosfinato) de indio(III), que fue el primer ejemplo de un quelato del grupo 13 con el ion imidotetrafenilditiofosfinato. La molécula es discreta y corresponde a un octaedro distorsionado muy similar al quelato $\text{Bi}(\text{SP}_2\text{NP}_2\text{PS})_3$. Los autores concluyen que de acuerdo a los resultados de ³¹P-RMN y a las estructuras casi idénticas de los quelatos con In(III) y Bi(III), que en estos imidotetrafenilditiofosfinatos el arreglo es el resultado de la presencia de ligantes voluminosos que fuerzan a una estructura casi

octaédrica, y el par libre no juega un papel importante en la geometría del quelato de bismuto(III).

Laguna y colaboradores²⁰ prepararon los compuestos de oro $[\text{AuSP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]_2$ el cual es binuclear y el complejo mononuclear $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AuSP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$.

Quelatos derivados de ligantes imidodifosfínicos.

La estructura de los ligantes imidodifosfínato la podemos discutir a través de la estructura molecular del ligante bis(difenilfosfinil)amina. Las estructuras tautoméricas posibles son las mostradas en la figura 2.

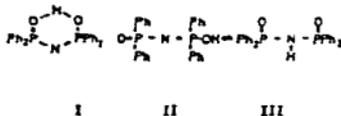


Figura 2. Estructuras tautoméricas del ligante Bis(difenilfosfinil)amina.

La estructura cristalina y molecular del ligante fue determinada por Noth²⁵. Encontró que en el estado sólido el ligante se encuentra presente como el tautomero II, de esta manera el ligante es un ácido imidodifosfínico. Sorprendentemente el grupo PNP es lineal en contraste con el análogo que contiene átomos

donadores de azufre, este compuesto como ya se discutió presenta una tendencia a la hibridación sp^2 en el átomo de nitrógeno. La distancia corta de enlace PN sugiere un orden de enlace alto que se aproxima a 2. Una consecuencia de los átomos de oxígeno enlazados por enlace de hidrógeno son las distancias largas PO. Las moléculas del ligante en el estado cristalino se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno $OH\cdots H$ formando cadenas infinitas.

Schmidpeter y Groeger⁴ fueron los primeros en preparar un quelato con el ligante bis(difenilfosfinil)amina, obteniendo el quelato bis(imidodifosfinato) de zinc(II):

Paciorek y Kratzer²⁷ prepararon y caracterizaron los compuestos de berilio $Be(C_9H_7O_2)NP(\phi)_2O$ y $Be(OP(C_9H_7)_2NP(\phi)_2O)_2$, para estos quelatos se proponen dos arreglos estructurales: (I). El átomo de berilio enlazado a la cadena fosfazénica a través de enlaces con los átomos de oxígeno, como se ve en la estructura propuesta para el quelato I en la figura 3.

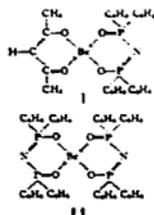


Figura 3. Estructuras de los quelatos

I y II de berilio.

Por calentamiento el quelato I dismuta al quelato II y acetilacetona.

(2). El átomo de berilio se une a la cadena a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno tal y como se muestra en la representación III de la figura 4.

Por investigaciones de RMN de ^{31}P del quelato $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{XOP}_2\text{NP}_2\text{O})$ y $\text{Be}(\text{OP}_2\text{NP}_2\text{O})_2$ se encontró la presencia de un solo tipo de fósforo, lo que prueba que I y II son estructuras correctas para los quelatos con el ácido difenilfosfínico. Por calentamiento de I se comprobó que se puede formar el dímero IV mostrado en la figura 5.

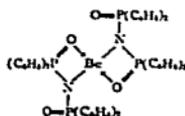


Figura 4. Estructura del quelato III de berilio.

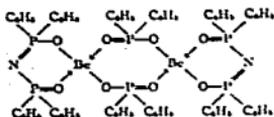


Figura 5. Dimero IV formado por calentamiento de I.

El dimero se puede pensar que se forma porque el ácido difenilfosfínico genera sistemas poliméricos con acetilacetato de berilio(II).

Roesky y colaboradores²⁸ en un intento de probar la reactividad y estabilidad de $[\text{Mo}(\text{NP}\phi_2\text{NP}\phi_2\text{N})\text{Cl}_3]$ por medio de reacciones de sustitución nucleofílica con alcoholes voluminosos, encontraron productos de reacción inesperados con $\phi_3\text{SiOH}$ y BuOH. Con $\phi_3\text{SiOH}$ y THF obtuvieron $[\text{Mo}(\text{OP}\phi_2\text{NHP}\phi_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, con t-BuOH y THF obtuvieron $[\text{Mo}(\text{P}\phi_2\text{NP}\phi_2\text{O})_2(\text{O})\text{Cl}]$ que se oxida con THF en caliente o con dimetilformamida para dar lugar a $[\text{Mo}(\text{OP}\phi_2\text{NP}\phi_2\text{O})_2\text{O}_2]$. Los quelatos fueron caracterizados con las técnicas espectroscópicas comunes, además se informan las estructuras moleculares de los tres compuestos.

Roesi y sus colaboradores²⁹ prepararon y obtuvieron las

estructuras cristalinas de los quelatos $[\text{ReOCl}_2(\text{N}(\text{OPh}_2)_2(\text{PPh}_2))]$, $[\text{ReOCl}_2(\text{N}(\text{SPh}_2)_2)(\text{PPh}_2)]$, $[\text{ReO}(\text{OEt})(\text{N}(\text{SPh}_2)_2)_2]$. A pesar de que los dos primeros quelatos son similares en su composición química, la estructura molecular de los quelatos difiere. Si los átomos donadores de ligantes bidentados se considera que están en el plano ecuatorial, los átomos de cloro están trans y apicales en el quelato con oxígeno, pero están cis en el quelato con azufre donde O y Cl(1) son los átomos apicales. En el tercer quelato los ligantes bidentados se enlazan al átomo de Re para dar lugar a dos metalociclos de seis miembros no planos en los cuales los enlaces P-N son químicamente equivalentes, con distancias de enlace significativamente más cortas que las normales para un enlace covalente sencillo (1.59 en lugar de 1.75 - 1.80 Å) que es indicativo del carácter de doble enlace resultado de la densidad electrónica π .

Cea y colaboradores⁴⁹ prepararon quelatos imidotetrafenil difosfinatos con La, Pr, Nd y Eu. Propusieron el uso de estos quelatos como reactivos de desplazamiento químico en RMN para ácidos carboxílicos, determinaron la estructura molecular del aducto de lantano tris(imidotetrafenil difosfinato) acetato de etilo. Es interesante hacer notar que de acuerdo a la estructura molecular el La(III) tiene un número de coordinación de 7. Los quelatos de los iones metálicos utilizados mostraron que el desplazamiento químico a campo alto al agregar diferentes compuestos con distintos grupos funcionales decrece en el orden ácidos carboxílicos > fenoles, alcoholes > aminas > ésteres >> cetonas. La efectividad de los quelatos a los desplazamientos

químicos inducidos depende en el orden $Pb > Nd > Eu$.

Schmidpeter y Stoll³¹ reportaron por primera vez la preparación de halogenuros de imidofosfinatos de estaño. Los compuestos formados son:

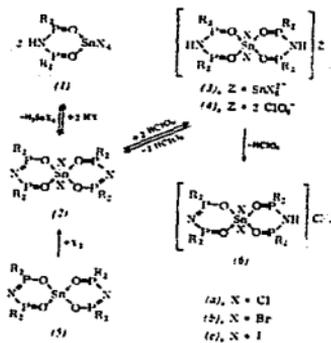


Figura 6. Halogenuros de imidofosfinatos de estaño.

La estructura 3 mostrada anteriormente, no concuerda con el espectro de Mossbauer³¹. Schmidpeter y colaboradores³² informaron

la estructura cristalina y molecular además de la caracterización de los quelatos bis(imidotetrafenildifosfinato) de estaño, y el divoduro de bis(imidotetrafenildifosfinato) de estaño, así como la caracterización de los halogenuros con cloro y bromo.

El espectro de RMN de ^{31}P del quelato bis(imidotetrafenildifosfinato) de estaño a temperatura ambiente y a -80°C muestra que los cuatro átomos de fósforo son equivalentes ($\delta = 17.9$ ppm), lo que sugiere una estructura de bipirámide trigonal alrededor del átomo de estaño donde existe un intercambio rápido de los anillos entre las posiciones axial y ecuatorial.

El análisis de rayos X muestra que la estructura del quelato corresponde a la que se infiere por la resonancia magnética de ^{31}P . La geometría alrededor del átomo de estaño sugiere que existe un par de electrones no enlazados en el sitio vacante ecuatorial. Los espectros de resonancia magnética de ^{119}Sn , ^{31}P y ^{13}C del divoduro de bis(imidotetrafenildifosfinato) de estaño sugieren que el quelato tiene una estructura cis.

La estructura molecular del quelato indica que el número de coordinación alrededor del átomo de estaño es octaédrica con los dos átomos de yodo en posiciones cis.

Schmidpeter y Stoll³³ reportaron la síntesis de los quelatos tris(imidotetrafenildifosfinato) de estaño, silicio y germanio.

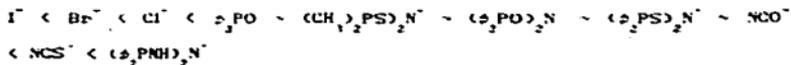
Quelatos derivados de ligantes iminoaminodifosfínicos.

Por estudios de difracción de rayos X de un cristal único Cox y Corey³⁴ determinaron la estructura cristalina y molecular del cloruro de iminobis(aminodifenilfosforo). El compuesto es iónico, el sistema P-I-N del catión $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNH}_2)_2\text{N}^+$ es angular con un ángulo de 136°. Cada uno de los átomos de fósforo tienen una coordinación tetraédrica distorsionada. La distancia más corta con un átomo diferente a hidrógeno es de 3.28 Å.

Las longitudes de enlace P-N caen dentro de dos categorías: Las distancias de los enlaces centrales P-N que son 1.58 y 1.57 Å y las correspondientes a los enlaces terminales que son 1.64 y 1.66 Å. El valor aceptado de un enlace σ P-N es 1.78 Å, y el valor calculado de la distancia de enlace P-N con un máximo traslape $p_\pi-d_\pi$ con la consecuente formación de un enlace $p_\pi-d_\pi$ además del enlace σ es de 1.64 Å. Lo anterior sugiere que los enlaces centrales P-N en este compuesto contienen más de un enlace $p_\pi-d_\pi$, mientras que los enlaces terminales contienen solamente un enlace $p_\pi-d_\pi$. Las distancias de enlace C(ϕ)-P son las esperadas para un enlace σ P-C.

Davison y Switkes⁵ prepararon los quelatos bis(imido)tetraendilidiminodifosfínato de cobalto(II) y el análogo con níquel(II). El momento magnético del quelato con cobalto determinado en disolución y en sólido, al igual que el espectro electrónico es consistente con una geometría tetraédrica, en base a los valores de μ_e de diversos quelatos de Co(II) aportados por los autores y con valores de otros autores se propone la siguiente

serie espectroquímica.



El compuesto con Ni(II) es un sólido diamagnético presumiblemente plano, del espectro electrónico se infiere que a temperatura ambiente el quelato se encuentra en disolución en un equilibrio entre la forma plana y tetraédrica.

Clipsham y Whitehead²⁵ prepararon y caracterizaron por los quelatos $[NH_2)_2PNP_2NH_2]_2[CoCl_4]$ y $[NH_2)_2PNP_2NH_2]_2[CoCl_4] \cdot 2Cl_2$. Los autores prepararon otros tres quelatos de cobre con el mismo ligante, a dos de ellos por semejanza con los quelatos de cobalto se les asignaron las fórmulas condensadas $[NH_2)_2PNP_2NH_2]_2[Cu_2Cl_4]$ y $[NH_2)_2PNP_2NH_2]_2[Cu_2Cl_4] \cdot 2CH_3OH$.

Aspectos importantes de la química de anfitrión-huésped

La química que involucra a los éteres corona y sus analogos suele llamarse química anfitrión-huésped, química supramolecular o química molecular de reconocimiento. En este trabajo la llamaremos química anfitrión-huésped ya que históricamente inicialmente fue así llamada. Pedersen fue el que acuñó este término, adicionalmente, el término se liga al campo de la química sintética molecular de acomplejamiento.

Podemos definir un anfitrión como una molécula que puede interactuar en forma no covalente con un huésped enlazado. Los anfitriones pueden ser acíclicos, macrocíclicos u oligoméricos. Poseen cavidades o endiduras en las cuales los huéspedes pueden acomodarse. El término "epitopo" se utiliza para referirse a la parte del huésped que se acompleja con el anfitrión. Los sitios de enlace de los anfitriones pueden interactuar con el huésped por la combinación de todas las interacciones no covalentes disponibles como son: enlaces de hidrógeno, ion-dipolo, ion-ion, π , Van der Waals, donador-aceptor de electrones e interacciones hidrofóbicas.

Los huéspedes son moléculas o átomos que pueden tener carga o pueden ser neutros cuyos epitopos presentan diversos sitios de enlace complementarios en carga y requerimientos estéricos al anfitrión.

Algunos de los anfitriones más representativos se presentan en la figura 7.

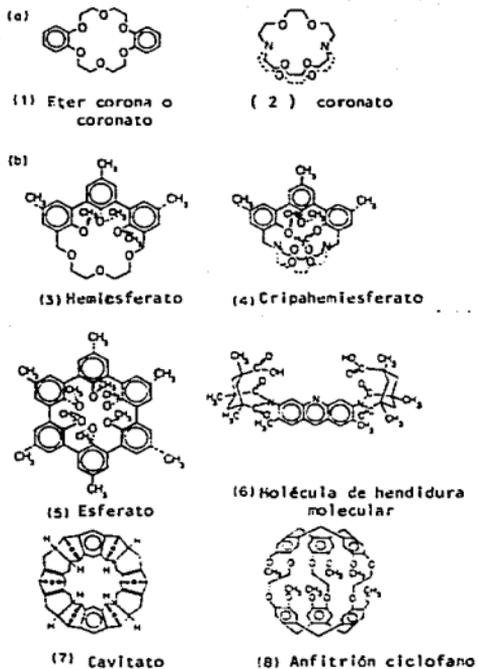


Figura 7. Tipos de anfitriones y miembros representativos.

a) Anfitriones conformacionalmente móviles. b) Huéspedes conformacionalmente restringidos.

Los anfitriones los podemos clasificar como conformacionalmente no restringidos, figura 7, que incluyen a los coronatos y criptatos. los criptatos son versiones bicíclicas de los coronatos con nítrogenos como cabeza puente. Existe una variedad de anfitriones conformacionalmente restringidos, de los cuales se muestran algunos en la figura 7. Los hemiesferatos se pueden definir como anfitriones macrocíclicos con tres o más grupos contiguos estructurales rígidos, como pueden ser las unidades anillo que forman una parte del macrociclo. Las unidades rígidas tienen grupos que pueden formar parte del enlace, estos grupos se proyectan hacia la cavidad. Los criptahemiesferatos estrictamente hablando son ter-hemiesferatos. Sin embargo, sus peculiaridades como agentes acomplejantes, en términos de sus altas energías libres negativas para la acomplejación y su selectividad hacen que se les trate en un conjunto aparte. Como el nombre lo implica los criptahemiesferatos los podemos pensar como el resultado de unir un criptato y un hemiesferato. Los esferatos son anfitriones que están compuestos completamente de unidades rígidas. Los grupos de enlace se encuentran unidos a las unidades rígidas y convergen en los sitios de enlace. Los cavitatos han sido definidos como moléculas con cavidades que se amoldan de tal forma que tienen al menos las dimensiones de iones pequeños, átomos o moléculas.

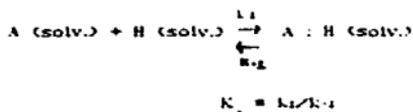
Los huéspedes típicos incluyen a los iones metálicos, iones amonio, especies polares neutras como el acetonitrilo, compuestos enlazados por hidrógeno, sustratos aromáticos, sales de diazonio, halógenuros y muchos otros. La interacción entre anfitrión y

huesped produce un complejo:

La nomenclatura en la química de anfitrión-huesped puede ser sistemática o trivial. Es más sencillo utilizar la nomenclatura trivial, por ejemplo en el polieter dibenzo-18-corona-6, el prefijo denota los sustituyentes mayores en el anfitrión macrocíclico, el primer número denota el tamaño del macrociclo la palabra "corona" identifica al compuesto como un eter corona y el último número especifica el número total de heteroátomos en el macrociclo. Otra forma de llamar el tipo de compuesto puede ser "coronato".

El propósito central en la síntesis de anfitriones es determinar como se asocian con los huéspedes. Consecuentemente la cuantificación de las interacciones anfitrión-huesped cinéticas y termodinámicas es necesaria en esta disciplina de la química.

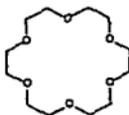
La expresión de equilibrio para el acomplejamiento de un anfitrión (F) y un huesped (H) es engañosamente simple, ya que es necesario tomar en cuenta muchos factores que la influyen:



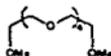
Los factores que influyen en la constante de estabilización incluyen los cambios conformacionales que afectan tanto a anfitriones como a huéspedes antes y durante el evento de acomplejación, así como la reorganización del disolvente durante el proceso de enlace.

Para los cationes de los metales alcalinos y amonio, la tendencia en el incremento de la capacidad de complejación entre anfitriones es coronatos < hemiesferatos < criptatos < < criptahemiesferatos < esferatos³⁶.

La fuerza del enlace en un macrociclo es comparativamente mayor que la de su análogo acíclico. A este fenómeno se le llama efecto macrocíclico³⁷ o efecto quelato, que junto con la complementariedad y la preorganización es una de las pistas para entender los factores que contribuyen en determinar la capacidad total de enlace de un anfitrión. La figura 8 compara las energías libres y entalpías relativas de enlace de tres cationes con 18-corona-6 y su análogo acíclico pentaglirina en MeOH³⁸.



18-corona-6



pentaglirina

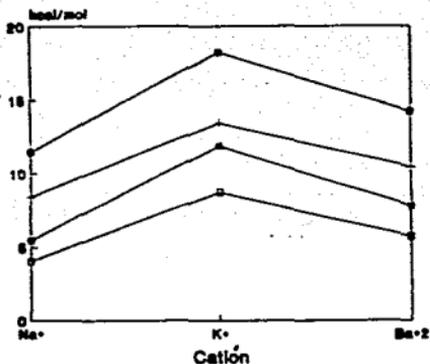


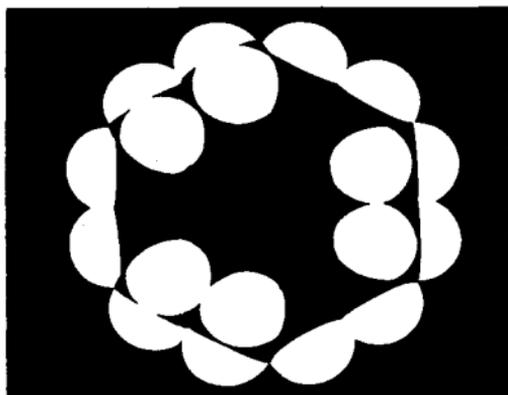
Figura 8. Comparación del enlace del catión en 18-corona-6 y pentaglicima. \square , $\Delta G(\text{corona})$; \circ , $\Delta G(\text{aciclico})$; $+$, $\Delta H(\text{corona})$; \square , $\Delta H(\text{aciclico})$.

Una conclusión general que se puede extraer de estos datos y otros es que mientras no haya serias discrepancias entre el tamaño de la cavidad del anfitrión y el del huésped, la entalpía juega el papel más importante en el efecto macrocíclico, y consecuentemente la entropía contribuye en menor grado.

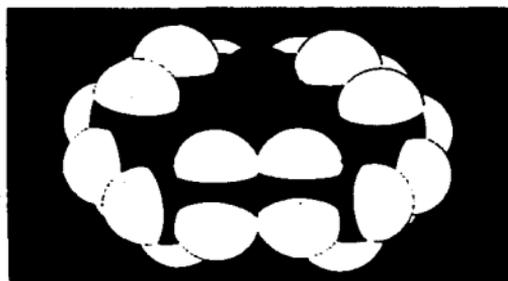
Se ha sugerido que el origen de las contribuciones entálpicas al carácter macrocíclico incluyen: la mayor repulsión

dipolo-dipolo en el macrociclo en comparación con su análogo acíclico. La mayor solvatación y la disponibilidad de conformaciones de baja energía en el análogo acíclico que no están disponibles en el macrociclo. Cada factor juega un papel diferente dependiendo del anfitrión y el disolvente. Todos los factores contribuyen a una energía relativa mayor para el macrociclo que puede eliminarse parcialmente por la complejación.

El concepto de complementariedad se refiere al enlace óptimo. el epitopo del huésped debe acomodarse en el sitio de reconocimiento de su anfitrión tan exacto como pueda ser posible en términos de tamaño, complementariedad electrónica y compatibilidad estérica con grupos vecinos. El anfitrión debe proveer al huésped con el número correcto y tipo de sitios de enlace. La figura 9 muestra las vistas lateral y superior de la estructura molecular determinada por rayos X del 18-corona-6 con su huésped ideal K^+ . La figura 10 es una vista lateral del 18-corona-6 complejado con Cs^+ . Es claro que el Cs^+ no ejemplifica el principio de complementariedad debido a su gran tamaño respecto a las dimensiones de la cavidad de enlace. El catión todavía se puede enlazar pero debe "posarse" en el anfitrión más que "anidarse" en su cavidad. Las diferencias de compatibilidad entre K^+ y Cs^+ para la complejación 1:1 por el 18-corona-6 se refleja en las energías libres de enlace en MeOH de -8.2 y -6.5 $Kcalmol^{-1}$ respectivamente.



(a)



(b)

Figura 9. Vistas superior (a) y lateral (b) de la estructura cristalina del complejo de 18-corona-6K⁺.

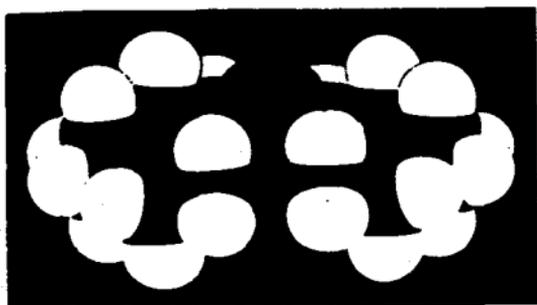


Figura 10. Vista lateral de la estructura de rayos X del complejo de 18-corona-6-Cs⁺. Llenado de espacio a 0.63 x el radio de Van der Waals.

La superficie de potencial electrostático mostrada en la figura 11⁴⁰ de una manera estética hace visualizar la complementariedad electrónica entre un anfitrión y un huésped para el complejo de 18-corona-6 con K⁺.



Figura 11. Dibujo de la superficie de potencial electrostático del complejo de 18-corona-6: K^+ . La carga se presenta de oscuro para la negativa a blanco para la positiva.

En la figura 11 las cargas parciales negativas se muestran en oscuro y las cargas parciales positivas en blanco. La importancia de las interacciones electrostáticas entre anfitrión y huésped se puede ilustrar de mejor manera por el cambio de la contribución electrostática a la energía total de tensión en cálculos de mecánica molecular del 18-corona-6 K^+ de -35.2 a 86.0 $Kcalmol^{-1}$ si la carga del huésped se cambia arbitrariamente de $+1$ a -1 .

La idea de compatibilidad estérica de un huésped con los grupos que rodean la cavidad de enlace de un anfitrión se puede elucidar por el análisis del enantiomero aminoácido por el anfitrión quiral 1 para dar el complejo 2 de la figura 12. El

enlace si están disponibles, debido a la necesidad de vencer sus enormes energías de hidratación. Es claro que para que un anfitrión sea complementario con su huésped debe proveerlo con sus tipos apropiados de sitios de enlace. Por ejemplo la acomplejación de 18-corona-6 con sus átomos de oxígeno duros en forma relativa es 2 Kcalmol^{-1} más favorable para K^+ que para Mg^{2+} . Sucede lo contrario con ditio-18-corona-6 que con Ag^+ $-\Delta G = 13.1 \text{ Kcalmol}^{-1}$ en agua y con K^+ $-\Delta G = 1.6 \text{ Kcalmol}^{-1}$ en MeOH.



ditio-18-corona-6

En general los anfitriones neutros son acomplejantes más pobres de cationes en agua que en el disolvente menos polar MeOH. El anfitrión de la figura 12 es mejor acomplejante para Ag^+ por la interacción favorable entre el ion metálico y los azufres "blandos".

Se ha sugerido que un anfitrión está preorganizado si sus conformaciones enlazadas y no enlazadas se asemejan mucho entre sí⁴¹. La figura 13 muestra representaciones de llenado de espacio de las conformaciones del 18-corona-6 acomplejado y no acomplejado obtenidas de estudios cristalográficos por rayos X. En el ligante

libre los etilenos están dispuestos en forma inversa interna con los hidrógenos ocupando las cavidades de enlace en el estado cristalino. Para acomplejarse el anfitrión debe reorganizarse en una conformación mas alta energeticamente para adquirir la conformación de enlace.

El grado de preorganización en algunos anfitriones estudiados es esferatos >> criptahemiesferatos = hemiesferatos > coronatos > criptatos.

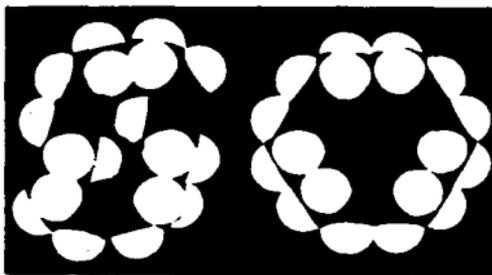


Figura 13. Modelos de llenado de espacio de las conformaciones de 18-corona-6. La estructura de la izquierda es un conformero no acomplejado C_2 . La estructura de la derecha es la conformación del anfitrión D_{3d} del complejo con K^+ .

Las evidencias experimentales y los cálculos sugieren que el 18-corona-0 modifica su conformación en disolventes polares del conformero C_2 encontrado en la estructura cristalina al conformero D_{3d} presente en el complejo con K^+ . En disolventes no polares se encuentra el conformero C_2 , en esta situación en disolventes polares el 18-corona-0 está preorganizado con una cavidad de enlace intacta. El conformero D_{3d} que es intrínsecamente mayor en energía que el C_2 y se forma porque aparentemente se solvata mejor en disolventes polares.

Complejos con éteres corona.

Dobler y colaboradores⁴³ determinaron la estructura cristalina y molecular del complejo 1,4,7,10,13,16-hexaoxociclooctadecano tiocianato de sodio hidratado. El ion sodio está coordinado a seis átomos de oxígeno del hexaéter a distancias de 2.45-2.62 Å y a una molécula de agua a 2.32 Å. El poliedro resultado de la coordinación es una bipirámide pentagonal distorsionada.

La estructura cristalina está constituida por unidades dimericas formadas por enlace de hidrógeno entre las moléculas de agua y los átomos de nitrógeno de los aniones tiocianato (O-H...N, 2.91, 3.09 Å) Seiler y colaboradores⁴⁴ determinaron la estructura molecular y cristalina del complejo 1,4,7,10,13,16-hexaoxociclooctadecano tiocianato de potasio, en este compuesto, los seis átomos de oxígeno en la estructura molecular se encuentran 0.19 Å arriba y abajo del plano

principal, así que el poliedro formado por la coordinación alrededor del K^+ es un octaedro muy plano. Los grupos tiocianato que ocupan formalmente centros de simetría cristalográficos están desordenados. Los dos átomos terminales (estadísticamente N o S) están ambos a 3.19 Å del K^+ . La estructura cristalina consta de capas en los planos que contienen mallas cuadradas que se interpenetran por cationes hexaéter- K^+ y aniones tiocianato. Todo el arreglo se puede pensar como una estructura muy distorsionada del tipo sal de roca.

Dobler y colaboradores⁴⁵ determinaron la estructura molecular del complejo 1,4,7,10,13,16-hexaioxaciclooctadecano tiocianato de cesio. El catión de cesio se localiza en el eje local ternario a 1.44 Å del plano principal del anillo presentando distancias Cs---O de 3.04-3.27 Å. Se completa una coordinación de ocho por dos átomos de nitrógeno que provienen de los aniones tiocianato.

Nagano⁴⁶ determinó la estructura molecular del complejo 1,4,7,10,13,16-hexaioxaciclooctadecano molibdato de potasio. Un ion potasio está coordinado a una molécula de 18-corona-6 y a dos moléculas de agua. El otro ion potasio está coordinado a otra molécula de 18-corona-6, una molécula de agua y a un anión molibdato. Los dos iones potasio están desplazados de los planos principales de oxígeno de las correspondientes moléculas de 18-corona-6 por 0.92 y 0.78 Å respectivamente.

Riche y Pascard-Billy⁴⁷ determinaron la estructura molecular del complejo 18-corona-6-potasio-etil enolato de acetoacetato. El catión está coordinado a ocho átomos de oxígeno y el enolato es bastante plano, tiene una forma de U ligeramente abierta. La

conformación es del coronato es bastante similar a la observada en los complejos con KNCS , RbNCS y CsNCS . Los seis átomos de oxígeno caen de forma alterna 0.25 Å arriba y abajo del plano principal del coronato. El átomo de K^+ está desplazado 0.9 Å hacia afuera del plano formado por el anión fuertemente quelante de etil acetatoacetato. Es interesante que en el complejo con el anión monodentado SCN^- el catión está situado exactamente en el plano principal del coronato. El plano del enolato hace un ángulo de 52° con el plano principal del coronato, el K^+ está fuera de este plano a 0.9 Å.

Cea y Noth⁴⁸ determinaron la estructura cristalina y molecular del tetraenitioimidoditiosinato-18 corona-6 de potasio. La celda unitaria contiene cuatro moléculas de complejo. El anión posee una simetría cristalográfica C_2 . La longitud de enlace PN del anión es más corta y el enlace PS más largo que en la molécula neutra $(\text{S}_2\text{P}(\text{S}))_2\text{NH}$, mientras que los ángulos PNP son esencialmente los mismos.

Objetivos

1) Estudiar el complejo $[K(18\text{-corona-6})K_2P(O)NP(O)_2]_1$ que es un derivado alcalino del ligante bis(difenilfosfinollamina), para aportar información acerca de los derivados alcalinos de los ligantes imidofosfínicos que es escasa.

2) Investigar si en el complejo $[K(18\text{-corona-6})K_2P(O)NP(O)_2]_1$ la porción PNP es lineal como en el ligante libre²⁵ o no lineal. El compuesto homólogo con átomos donadores de azufre⁴⁸ no presenta interacción de los átomos de azufre con el ion K^+ , además la porción PNP es similar a la del ligante libre.

3) Conocer si en el complejo con átomos donadores de oxígeno existe interacción de los átomos de oxígeno con el ion K^+ , y si el compuesto es molecular con un anillo quelato.

Parte experimental

La síntesis de los compuestos se llevó a cabo con material de vidrio seco. Los espectros de infrarrojo se corrieron en un equipo Perkin Elmer 283B. Los espectros de RMN de ^1H se corrieron en un espectrómetro FT80A, los de RMN de ^{31}P en un espectrometro VXR-300S a una frecuencia de 300 MHz. Los puntos de fusión se tomaron sin hacer correcciones en un aparato Fischer Jones.

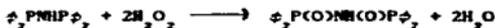
Síntesis del ácido imidotetrafenildifosfínico,



Para sintetizar el ácido imidotetrafenildifosfínico es necesario sintetizar primero la bis(difenilfosfino)imina, $\text{P}_2\text{O}_5\text{NH}_2\text{P}$. Una disolución de $\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (11.5 g, 52 mmol) en 20 ml de tolueno se agregó con agitación por un periodo de 30 min a una disolución de $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ (4.2 g, 27 mmol) en 10 ml de tolueno caliente (80 a 90°C). El aparato se diseñó de tal forma que se destila, agita y se calienta al mismo tiempo durante tres horas para remover el clorotrimetilsilano. La disolución se calentó posteriormente a 110°C y se removió de la disolución por destilación aproximadamente 30 ml de tolueno. Una vez enfríada la disolución a 0°C , se formó un sólido blanco, el cual se filtró y se lavó con tolueno y después con éter de petróleo ($30-60^\circ\text{C}$) y se secó en el aire. Se recrystallizó de 12 ml de tolueno caliente obteniéndose 6 g de producto (58%) el cual es un polvo blanco con punto de fusión de

149-151°C.

A una disolución enfriada en hielo de $\phi_2\text{PNHP}\phi_2$ (5.0 g, 13 mmol) en 50 ml de THF se agregó peróxido de hidrógeno (3 ml 30%) gota a gota precipitando un sólido blanco, el cual se filtró, se lavó con THF y se secó al aire. La purificación se hizo como sigue: El producto crudo se disolvió en una disolución de 10 ml de metanol y 2 ml de hidróxido de amonio concentrado. El material insoluble se filtró. El producto se precipitó por la adición lenta de 5 ml de ácido clorhídrico concentrado al filtrado. El sólido se filtró y se lavó con agua, etanol absoluto y éter. El material seco en el aire pesó 4.6 g (85%) con un punto de fusión de 268 a 269 °C. La reacción general es:



Síntesis de la sal de potasio de bis(difenilfosfinoil amina), $\text{K}\phi_2\text{P(O)NP(O)}\phi_2$

Se disolvió en 10 ml de metanol 0.5 g (1.2 mmol) de ligante y se agregó a una disolución de hidróxido de potasio (0.07 g, 1.2 mmol) en 10 ml de metanol. Se agitó por media hora y se filtró el ligante que no reaccionó. Se procedió a evaporar el disolvente. No se intentó purificar la sal, utilizándose como tal para la próxima reacción. La reacción es:



Síntesis del monohidratado imidotetrafenildifosfato- 18-corona-6 de potasio, $[K(18\text{-corona-6})K_2P(O)NP(O)_2] \cdot H_2O$.

La sal de potasio del ligante (0.455 g, 1 mmol) se disolvió en 25 ml de metanol y se agregó a una disolución del éter 18-corona-6 (0.264 g, 1 mmol) en 10 ml de metanol. Se agitó por una hora, a continuación se retiró el disolvente al vacío a temperatura ambiente, y se extrajo el ligante que no reaccionó con diclorometano. El sólido obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente. El rendimiento del sólido seco fue del 85%. El compuesto funde de 147-149 °C. El complejo es muy soluble en disolventes tales como EtOH, $CHCl_3$ y acetona, pero es insoluble en agua y hexano. La reacción es:



Resultados y discusión

Se realizó la síntesis del ácido imidotetrafenildifosfínico, $(\phi_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\phi_2)_2$; la sal de potasio de bis(difenildifosfínolamina), $\text{K}[\phi_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\phi_2]$ y el monohidratado imidotetrafenildifosfínato-18-corona-6 de potasio, $[\text{K}(18\text{-corona-6})][\phi_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\phi_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los espectros de infrarrojo, RMN de ^1H y ^{31}P y de rayos X se discuten a continuación.

Espectroscopia infrarroja.

En la figura 14 se muestra el espectro de I.R. del ligante bis(difenildifosfínolamina). Las bandas prominentes son: una banda ancha en 810 cm^{-1} , dos bandas debidas a la vibración de alargamiento fósforo oxígeno en 1000 y 1020 cm^{-1} , dos bandas intensas debidas a la vibración P-C en 720 y 690 cm^{-1} y la banda de vibración fosfazénica PNP en 1215 cm^{-1} .



Figura 14. Espectro de I.R. del ligante bis(difenilostilino)amina

En la figura 15 se muestra la sal de potasio del ligante



Figura 15. Espectro de I.R. de la sal de potasio del ligante

En la figura 16 se presenta el espectro de I.R. del complejo imidotetrafenilfosfinito-18-corona-6 de potasio. Las bandas prominentes son: una banda ancha en 3300 cm^{-1} debida probablemente a la vibración normal de la molécula de agua que indica que el complejo se encuentra hidratado, la banda intensa en 1100 cm^{-1} característica de la vibración de alargamiento C-O de éteres y la banda en 1215 cm^{-1} de la vibración fosfónica.

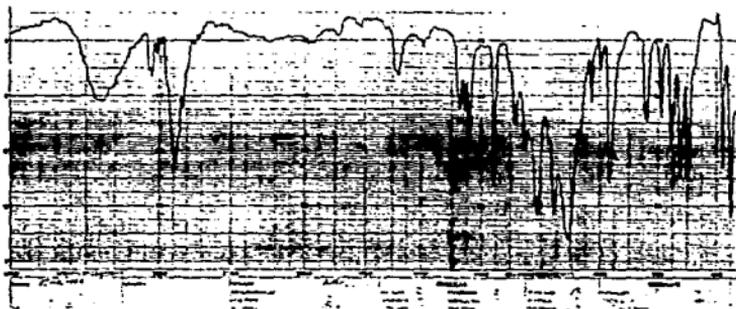


Figura 16. Espectro de I.R. del complejo imidotetrafenil-18-corona-6 de potasio.

Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{31}P

En la figura 17 se presenta el espectro de RMN de ^1H la sal de potasio del ligante. En el espectro se observan dos señales complejas debidas a los hidrógenos aromáticos a campo bajo, una en 7.8 y otra en 7.18 ppm. La integración de las dos señales corresponde a una relación 2 :3 indicativa de los dos átomos de hidrógeno del fenilo en posición orto y los tres del mismo anillo en posición meta y para.

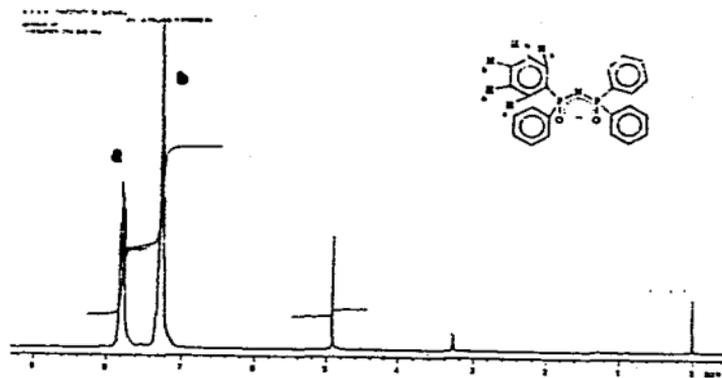


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H de la sal de potasio del ligante.

La figura 18 muestra el espectro de RMN de ^1H del complejo imidotetrafenildifosfinato-18-corona-6 de potasio. El espectro muestra a campo bajo las mismas señales debidas a los hidrógenos aromáticos discutidas más arriba. En el espectro aparece un triplete en 3.5 ppm debido a los metilenos del éter corona.

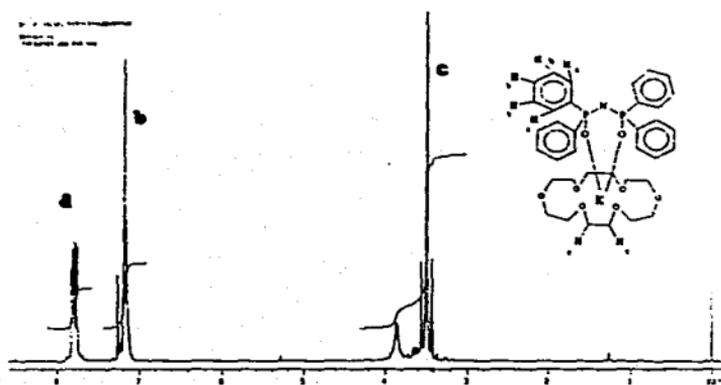


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H del complejo imidotetrafenil-18-corona-6 de potasio.

En la figura 19 se muestra el espectro de ^{31}P de la sal de potasio del ligante. En el espectro se observa un singlete a -13.13 ppm que es indicativo de que solamente hay un tipo de fósforo en la molécula.

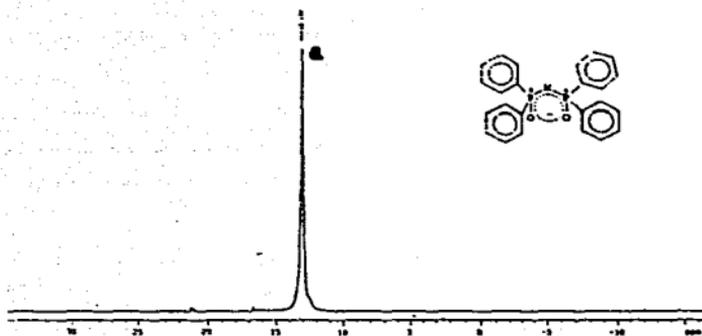


Figura 19. Espectro de RMN de ^{31}P de la sal de potasio del ligante.

En la figura 20 se presenta el espectro de ^{31}P del complejo imidotetrafenil-18-corona-6 de potasio. En el espectro se observa un singlete en -12.2 ppm indicativo de que sólo hay un tipo de fósforo en la molécula.

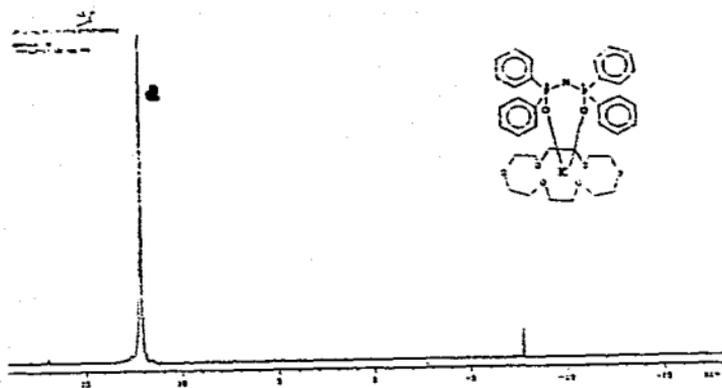


Figura 20. Espectro de RMN de ^{31}P del complejo imidotetrafenil-18-corona-6 de potasio.

Espectroscopia de rayos X

Datos cristalográficos: $K_1 P_1 N_1 O_1 C_1 H_1$, $M_r = 737.81$, orto-
 rómbico, $P2_12_12_1$, $a = 10.130(3)$, $b = 15.492(5)$, $c = 24.092(7)$ Å,
 $V = 3781(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.296$ g cm⁻³, MoK_{α} , $\lambda = 0.71060$, $\mu = 2.7$ cm⁻¹,
 $F(000) = 1560.0$, $T = 295$ K, $R = 0.030$ para 2111 reflexiones únicas
 observadas.

Un cristal incoloro de $0.28 \times 0.31 \times 0.34$ mm se utilizó para las
 mediciones con un difractómetro Enraf-Nonius CAD-4, un
 monocromador de grafito de radiación MoK_{α} , una técnica de
 monitoreo ω/θ y 2θ max de 60° . Los parámetros de celda se
 determinaron por un ajuste de mínimos cuadrados de 24 reflexiones,
 $24 < 2\theta < 28^\circ$. La estabilidad del cristal y del instrumental se
 monitoreó a través de otra medición de dos reflexiones cada 2
 horas: $2\ 0\ 2$ y $0\ 2\ 15$. El intervalo de hkl fue: h de 0 a 14, k de
 0 a 21 y l de 0 a 33. Se midieron 5834 reflexiones, 2111
 reflexiones independientes con $I > 2\sigma(I)$ usadas para el
 refinamiento. No se aplicó corrección de absorción debido al valor
 pequeño de μ .

La posición de los átomos de K y P fueron revelados por el
 método de Patterson, las posiciones de los otros átomos distintos
 de H se determinaron en tres mapas diferentes. Los átomos de H se
 posicionaron de acuerdo a la geometría idealizada con $d(C-H) = 0.96$
 Å y una $U = 0.10$ Å isotrópica. Todos los átomos diferentes a H se
 refinaron anisotrópicamente usando un método de diagonalización de
 mínimos cuadrados con 442 variables en total, $R = 0.030$ (con unidad
 de peso), $S = 1.21$. Los átomos de H para la molécula de agua no se

localizaron. Los factores de búsqueda se tomaron de las tablas de cristalografía de rayos X (1974). La solución de la estructura se hizo con SHELXTL PC.

La figura 21 muestra la estructura del complejo y su esquema de numeración. La figura 22 muestra la estructura del anión $\phi_2\text{P(O)NP(O)}\phi_2^-$. La figura 23 muestra los alrededores del K⁺. Las distancias de enlace y los ángulos se dan en las tablas 1 y 2 respectivamente.

El ion potasio está coordinado directamente por los seis átomos de O del éter corona, los dos átomos de oxígeno del anión bidentado $\phi_2\text{P(O)NP(O)}\phi_2^-$ y el átomo de O de la molécula de agua. Los seis átomos de oxígeno del macrociclo están muy coplanares formando un plano de mínimos cuadrados (i.s.p.) con una desviación media de 0.20 Å y una desviación máxima de 0.27 Å para el O(5). El ion potasio descansa 1.05 Å arriba del plano de los átomos O del éter corona. Los átomos de oxígeno O(7), O(8), y O(9) del plano están prácticamente paralelos a el i.s.p. del éter corona (con un ángulo diedro de 2°).

El ángulo P(1)-N-P(2) es 129°. El ángulo de torsión O(7)-P(1)-N-P(2) es -45.3°, O(8)-P(2)-N-P(1) es 51.3°. El fragmento O(7), P(1), P(2), O(8) es coplanar con una desviación media de 0.03 Å.

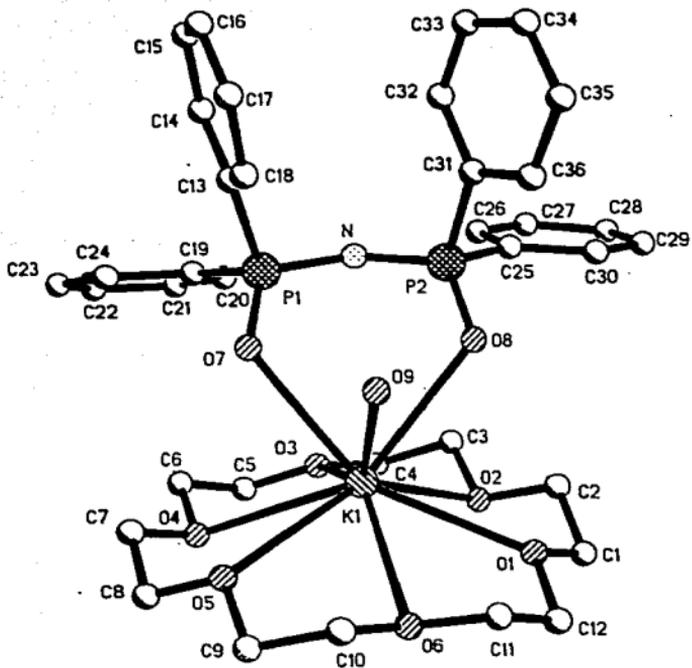


Figura 21. Estructura del complejo con su esquema de numeración.

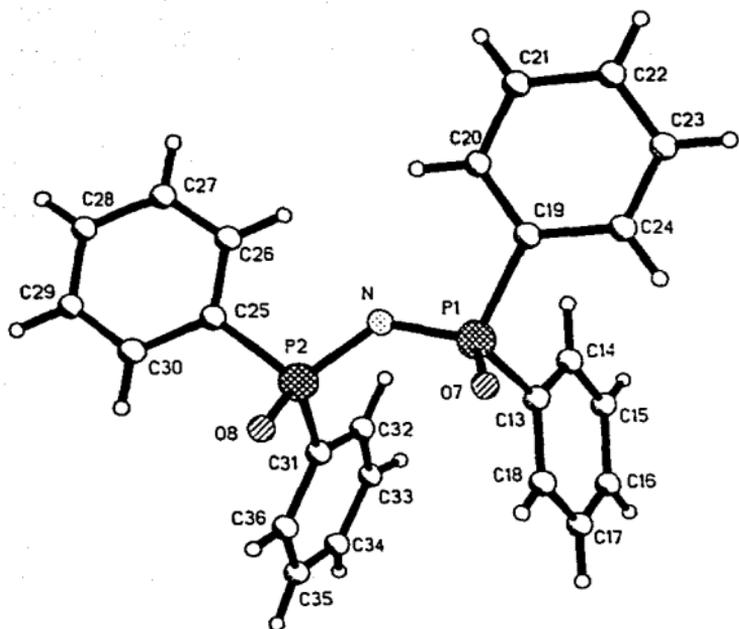


Figura 22. Estructura del anion $[P_2(CO)_2N(CO)_2]^{2+}$.

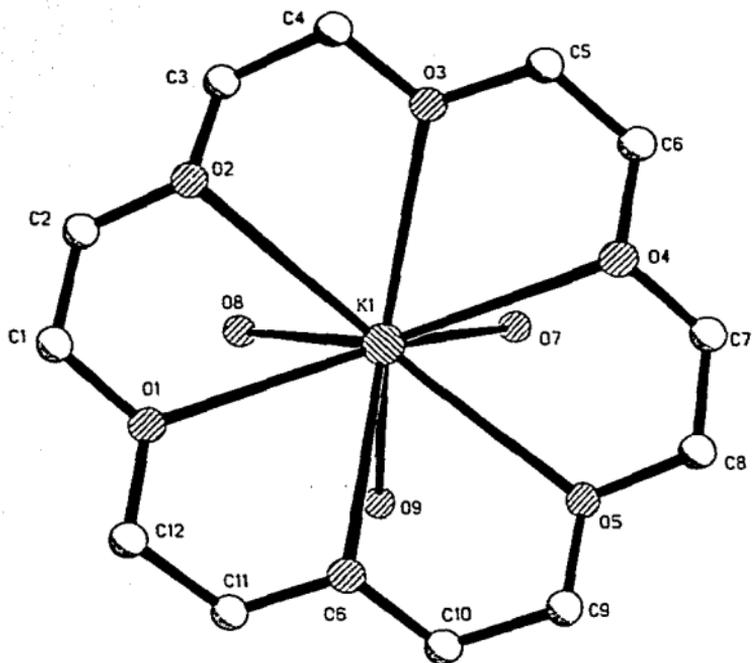


Figura 23. Estructura de los alrededores del ion potasio.

Distancias de enlace del complejo.

K(1)-O(1)	2.985(4)	K(1)-O(2)	3.037(5)
K(1)-O(3)	2.921(4)	K(1)-O(2)	2.991(5)
K(1)-O(5)	2.950(5)	K(1)-O(6)	2.983(5)
K(1)-O(7)	2.832(3)	K(1)-O(8)	2.925(4)
K(1)-O(9)	3.118(5)	O(1)C-(1)	1.488(9)
O(1)C-(12)	1.416(9)	O(2)C-(2)	1.489(9)
O(2)C-(3)	1.482(9)	O(3)C-(4)	1.488(1)
O(3)C-(5)	1.399(9)	O(4)C-(6)	1.480(1)
O(4)C-(7)	1.418(1)	O(5)C-(8)	1.418(1)
O(5)C-(9)	1.388(1)	O(6)C-(10)	1.438(1)
O(6)C-(11)	1.488(1)	C(1)-C(2)	1.488(1)
C(3)-C(4)	1.488(1)	C(5)-C(6)	1.468(1)
C(7)-C(8)	1.458(2)	C(9)-C(10)	1.468(1)
C(11)-C(12)	1.488(1)	P(1)-N	1.592(4)
P(1)-O(7)	1.583(3)	P(1)-C(13)	1.819(5)
P(1)-C(19)	1.828(5)	P(2)-N	1.585(4)
P(2)-O(8)	1.496(4)	P(2)-C(25)	1.819(5)
P(2)-C(31)	1.819(6)	C(13)-C(14)	1.387(7)
C-(13)-C(18)	1.381(7)	C-(14)-C(15)	1.408(8)
C-(15)-C(16)	1.376(9)	C-(16)-C(17)	1.372(8)
C-(17)-C(18)	1.397(8)	C-(19)-C(20)	1.368(8)
C-(19)-C(24)	1.392(7)	C-(20)-C(21)	1.385(8)
C-(21)-C(22)	1.379(9)	C-(22)-C(23)	1.373(9)
C-(23)-C(24)	1.385(8)	C-(25)-C(26)	1.379(8)
C-(25)-C(30)	1.388(7)	C-(26)-C(27)	1.392(9)
C-(27)-C(28)	1.388(9)	C-(28)-C(29)	1.372(9)

C-(29)-C(30)	1.383(8)	C-(31)-C(32)	1.379(8)
C-(31)-C(36)	1.378(9)	C-(32)-C(33)	1.378(1)
C-(33)-C(34)	1.368(1)	C-(34)-C(35)	1.348(1)
C-(35)-C(36)	1.428(1)		

Tabla 1. Longitudes de enlace (Å).

Ángulos de enlace del complejo.

O(1)-K(1)-O(1)	56.7(1)	O(1)-K(1)-O(3)	111.3(1)
O(1)-K(1)-O(4)	136.3(1)	O(1)-K(1)-O(5)	112.1(1)
O(1)-K(1)-O(6)	56.3(1)	O(1)-K(1)-O(7)	144.2(1)
O(1)-K(1)-O(8)	74.7(1)	O(1)-K(1)-O(9)	98.9(1)
O(2)-K(1)-O(3)	55.7(1)	O(2)-K(1)-O(4)	183.7(1)
O(2)-K(1)-O(5)	142.8(1)	O(2)-K(1)-O(6)	185.5(1)
O(2)-K(1)-O(7)	131.9(1)	O(2)-K(1)-O(8)	81.0(1)
O(2)-K(1)-O(9)	133.0(1)	O(3)-K(1)-O(4)	56.8(1)
O(3)-K(1)-O(5)	112.7(1)	O(3)-K(1)-O(6)	137.7(1)
O(3)-K(1)-O(7)	92.5(1)	O(3)-K(1)-O(8)	185.1(1)
O(3)-K(1)-O(9)	147.1(1)	O(4)-K(1)-O(5)	56.9(1)
O(4)-K(1)-O(6)	182.6(1)	O(4)-K(1)-O(7)	79.1(1)
O(4)-K(1)-O(8)	146.8(1)	O(4)-K(1)-O(9)	122.4(1)
O(5)-K(1)-O(6)	56.2(1)	O(5)-K(1)-O(7)	88.1(1)
O(5)-K(1)-O(8)	134.4(1)	O(5)-K(1)-O(9)	78.2(1)
O(6)-K(1)-O(7)	120.9(1)	O(6)-K(1)-O(8)	188.6(1)
O(6)-K(1)-O(9)	74.7(1)	O(7)-K(1)-O(8)	73.5(1)
O(7)-K(1)-O(9)	57.7(1)	O(8)-K(1)-O(9)	56.3(1)
K(1)-O(1)-C(1)	119.6(4)	K(1)-O(1)-C(12)	121.4(4)

C(1)-O(1)-C(12)	112.2(6)	K(1)-O(2)-C(2)	104.4(4)
K(1)-O(2)-C(3)	102.4(4)	C(2)-O(2)-C(3)	113.5(6)
K(1)-O(3)-C(4)	121.0(4)	K(1)-O(3)-C(5)	121.2(4)
C(4)-O(3)-C(5)	113.2(6)	K(1)-O(4)-C(6)	109.2(4)
K(1)-O(4)-C(7)	106.7(5)	C(6)-O(5)-C(7)	111.0(6)
K(1)-O(5)-C(8)	116.9(5)	K(1)-O(5)-C(9)	119.7(5)
C(8)-O(5)-C(9)	110.9(7)	K(1)-O(6)-C(10)	108.4(4)
K(1)-O(6)-C(11)	108.7(5)	C(10)-O(6)-C(11)	113.4(6)
O(1)-C(1)-C(2)	109.6(6)	O(2)-C(2)-C(1)	108.4(6)
O(2)-C(3)-C(4)	109.1(6)	O(3)-C(4)-C(3)	108.2(6)
O(3)-C(5)-C(6)	109.7(7)	O(4)-C(6)-C(5)	110.3(7)
O(4)-C(7)-C(8)	108.8(8)	O(5)-C(8)-C(7)	111.3(8)
O(5)-C(9)-C(10)	109.5(8)	O(6)-C(10)-C(9)	109.4(7)
O(6)-C(11)-C(12)	109.2(7)	O(1)-C(12)-C(11)	108.5(7)
N-P(1)-O(7)	118.8(2)	N-P(1)-C(13)	126.1(2)
N-P(1)-C(19)	104.1(2)	O(7)-F(1)-C(13)	109.0(2)
O(7)-P(1)-C(19)	109.9(2)	C(13)-F(1)-C(19)	106.2(2)
N-P(2)-O(8)	119.3(2)	N-P(2)-C(25)	104.9(2)
N-P(2)-C(31)	110.3(2)	O(8)-P(2)-C(25)	109.5(2)
O(8)-P(2)-C(31)	109.2(3)	C(25)-P(2)-C(31)	102.1(2)
P(1)-N-P(2)	129.3(3)	K(1)-O(7)-F(1)	117.1(2)
K(1)-O(8)-P(2)	116.8(2)	P(1)-C(13)-C(14)	121.8(4)
P(1)-C(13)-C(18)	119.1(4)	C(14)-C(13)-C(18)	118.9(5)
C(13)-C(14)-C(15)	120.4(5)	C(14)-C(15)-C(16)	120.1(5)
C(15)-C(16)-C(17)	119.8(6)	C(16)-C(17)-C(18)	120.4(6)
C(13)-C(18)-C(17)	120.5(5)	F(1)-C(19)-C(20)	121.6(4)
P(1)-C(19)-C(24)	118.9(4)	C(20)-C(19)-C(24)	119.2(5)

C(19)-C(20)-C(21)	120.7(5)	C(20)-C(21)-C(22)	120.3(6)
C(21)-C(22)-C(23)	119.3(6)	C(22)-C(23)-C(24)	120.6(6)
C(19)-C(24)-C(23)	119.8(5)	P(2)-C(25)-C(26)	122.3(4)
P(2)-C(25)-C(30)	118.4(4)	C(25)-C(26)-C(30)	119.2(5)
C(25)-C(26)-C(27)	119.2(5)	C(26)-C(27)-C(28)	121.7(6)
C(27)-C(28)-C(29)	118.4(6)	C(28)-C(29)-C(30)	120.8(6)
C(25)-C(30)-C(29)	120.6(5)	P(2)-C(31)-C(32)	120.0(4)
P(2)-C(31)-C(36)	120.3(5)	C(31)-C(32)-C(36)	119.6(6)
C(31)-C(32)-C(33)	120.3(6)	C(32)-C(33)-C(34)	120.0(7)
C(33)-C(34)-C(35)	121.3(9)	C(34)-C(35)-C(36)	119.8(8)
C(31)-C(36)-C(35)	119.0(7)		

Tabla 2. Angulos de enlace ($^{\circ}$).

El ángulo PNP de $129.3(3)^\circ$ de la porción $\phi_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\phi_2$ del complejo es distinto del ligante libre que es casi de 180.0^{25} , sin embargo, es similar al que se encuentra en otros quelatos con el mismo ligante^{20,30,40,28}. Las dos distancias P-N son idénticas, y las dos distancias P-O son ligeramente diferentes. Los ángulos alrededor del átomo de fósforo indican un arreglo tetraédrico. Las distancias P-C en la porción $\text{P}\phi_2$ son más grandes que las encontradas en otros quelatos²⁰ y en ligante libre.

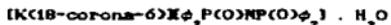
En la introducción se hizo mención de un complejo similar al quelato estudiado en este trabajo, el etilacetoacetato enolato-18-corona-6 de potasio⁴⁷ en este compuesto también el ion potasio está enlazado a ambos átomos de oxígeno del enolato y a los seis átomos de oxígeno del coronato. Las distancias de enlace K-O en el complejo estudiado son ligeramente más largas (2.832(3) y 2.925(4) Å) que las del derivado etilacetoacetato (2.651 y 2.733 Å).

Es interesante que el $[\text{K}(18\text{-corona-6})\text{IP}\phi_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\phi_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ presenta una estructura totalmente diferente a la del derivado de azufre, existe interacción entre los dos oxígenos de la porción $\phi_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\phi_2$ y el átomo de K^+ (2.832(3)(7) y 2.925(4)), los seis enlaces K-O (éter corona) no son equivalentes (2.905(4)-3.037(5) Å), el ión K^+ se encuentra separado 1.05 Å arriba del plano del éter corona. Lo anterior muestra que existe una interacción fuerte anión-cation, ya que si comparamos la interacción del complejo similar con el ion tiocianato⁴⁴ donde estadísticamente interacciona N o S con el ion K^+ (3.19 Å), la distancia es mayor que la del sistema estudiado en este trabajo.

Podemos atribuir la diferencia de comportamiento de los complejos $K(18\text{-corona-6})K(\phi_2\text{PCONPCO})_2$ con $X = O$, S a el enlace más fuerte K-O y al efecto quelato, al formarse un heterociclo inorgánico con el compuesto con $X = O$.

Conclusiones

1) Se sintetizo el complejo nuevo:



2) La estructura molecular del complejo muestra que en el ligante la porción PNP no es lineal como en el ligante libre (129.3°).

3) Los estudios de rayos X mostraron que el complejo obtenido es molecular, existe interacción entre el ion potasio y los atomos de oxigeno del ligante y es claro de la estructura molecular que hay un heterociclo inorgánico (libre de carbono) formado por el ligante y el ion potasio.

Bibliografía

- 1.- A. Schaidpeter y H. Groeger, Z. anorg. allgem. Chem., 106, 343 (1966).
- 2.- H. Nöth, Z. Naturforsch., 37B, 1431 (1982).
- 3.- S. Husebye y K. Maartmann-Moe, Acta Chem. Scand. A37, 5 (1983).
- 4.- A. Schaidpeter y H. Groeger, Angew. Chem., 3, 704 (1964).
- 5.- A. Davidson y E. Switkes, Inorg. Chem., 10, 4 (1971).
- 6.- M.R. Churchill, J. Cooke, J.P. Fennessey y J. Wormald, Inorg. Chem., 10, 5 (1971).
- 7.- M.R. Churchill, y J. Wormald, Chem. Commun., 703 (1970).
- 8.- G.P. McQuillan y I. A. Oxtan, Inorg. Chem. Acta, 29, 69 (1978).
- 9.- R.D. Bereman, F. T. Wang, J.Najdzionek y D.M. Braltach, J.A.C.S., 98, 23, 7266 (1976).
- 10.- C.P. Huber y M.L. Post, Acta Cryst., B34, 2629 (1978).

- 11.- O. Silman y J. Veluskey, *Inorg. Chem.*, 19, 1672 (1980).
- 12.- J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, 40, 3406 (1964).
- 13.- R. D. Willet, O. L. Liles, y C. Michelson, *Inorg. Chem.*, 6, 1985 (1967).
- 14.- Fackler, J. P., Jr. *Prog. Inorg. Chem.*, 21, 55 (1967).
- 15.- O. Silman, *Inorg. Chem.* 20, 2285 (1981).
- 16.- R. Czarneszewicz, E. Maslowsky, Jr., y K. Nakamoto, *Inorg. Chem. Acta*, 40, 199 (1980).
- 17.- N. J. Brondino, S. Esperas, y S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, A 29, 93 (1975).
- 18.- H. Graver, y S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, A 29, 14 (1975).
- 19.- S. Bjornevag, S. Husebye, y K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand.*, A 36, 195 (1982).
- 20.- S. Husebye y K. Maartmann Moe, *Acta Chem. Scand.*, A 37, 219 (1983).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 21.- S. Husebye . Compounds of divalent Selenium y Tellurium
with Bidentate ligands. Their Preparation, Structure
and Bonding. Diss., University of Bergen, Bergen 1969.
- 22.- K. J. Wynne. J. Chem. Educ., 50, 328 (1973).
- 23.- D. J. Williams. Inorg. Chem. 21, 3097 (1982).
- 24.- R. Cea-Olivares. R. A. Toscano, G. Carreón,
J. Valdes-Martinez. Monats. Chem., 123, 391 (1992).
- 25.- H. Noth, Z. Naturforsch. , 37b, 1491 (1982).
- 26.- A. Laguna, M. Laguna . A. Rojas y M. N. Fraile,
J. of Organometallic Chem., 315, 269 (1986).
- 27.- K. L. Paciorek, R. H. Kratzer, Inorg. Chem., 5, 538 (1966).
- 28.- M. Rietzel, H. Roesky, K. V. Katti, H. G. Schmidt, R. H.
Irmer, M. Noltemeyer, y G. M. Scheldrick,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2387 (1990).
- 29.- R. Rossi, A. Marchi, L. Magon, J. Calieto, S. Tamoutini, R.
Graziani, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 263 (1991).
- 30.- A. Schmidpeter y K. Stoll, Angew. Chem. internat. Edit. Eng.,
6, 252 (1967).

- 31.- N. N. Greenwood y J. N. R. Ruddick, J. Chem. Soc. (A), 1679 (1967).
- 32.- Day R.O., Holmes R.R., Schmidpeter A., Stoll K. y L. Howe, Chem. Ber., 124, 2443 (1991).
- 33.- A. Schmidpeter y K. Stoll; Angew. Chem. Internat. Edit., 7, 549(1968).
- 34.- J. W. Cox y E.R. Corey, Chem. Comm., 205 (1969).
- 35.- R.M. Clipsham y M.A. Whitehead, Canadian Journal of Chem. 50, 75 (1972).
- 36.- J.M. y F. Montavon, Helv. Chim. Acta, 61, 67 (1978).
- 37.- B.C. Cox, H. Schneider y J. Stroba, J. Am. Chem. Soc., 100, 4746 (1978).
- 38.- D.K. Cabbiness y D.W. Maugerum, J. Am. Chem. Soc., 91, 6540 (1969).
- 39.- F.H. Allen, S. Bellard, M.D. Briggs, B.A. Cartwright, A. Doubledierre, H. Higgs, T. Hummelink, B.G. Hummelink-Peters, O. Kennerd, W.D.S., J.R. Rogers y D.G. Watson, Acta Crystallogr., Sect. B, 35, 2331 (1979).

- 40.- B.L. Haymore, J.D. Lamb, R.O. Izatty, J.J. Christensen,
Inorg. Chem., 21, 1598 (1982).
- 41.- D.J. Cram. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 25, 1039 (1986).
- 42.- E. Weber, J.L. Toner, I. Goldberg, F. Vögtk, D.A. Laidber,
J.F. Stoddart, R.A. Bartse y C.L. Liotta, Crown ethers and
Analog, John Wiley and Sons, 1989.
- 43.- M. Dobler, J. D. Dunitz y D. Sella, Acta Cryst., B30, 2741
(1974).
- 44.- P. Sella, M. Dobler, y J. D. Dunitz, Acta Cryst. B30, 2744
(1974).
- 45.- M. Dobler, y R. P. Phizackerley, Acta Cryst. B30, 2741
(1974).
- 46.- O. Nagano, Acta Cryst., B35, 465 (1979).
- 47.- C. Riche y C. Pascard-Billy, J. C. S. Chem. Comm., 183
(1977).
- 48.- R. Gea y H. Nöth, Z. Naturforsch., 42b, 1507 (1978).

- 49.- I. Rodriguez, C. Alvarez, J. Gómez-Lara, R. A. Toscano, N. Platzner, C. Mulheim, H. Rudler, R. Cea, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1502 (1987).
- 50.- J. E. Huheey, Inorganic Chemistry, 2a ed, Harper and Row, Publishers, 1978.