

UNAM  
POSGRADO



1 00550  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS

“ S Í N T E S I S D E 1,1-DITIO LATOS  
C O O R D I N A D O S C O N U N D E R I V A D O D E L  
T E L U R A N O ”

T E S I S  
P A R A O B T E N E R E L G R A D O D E  
M A E S T R O E N C I E N C I A S  
P R E S E N T A :

Q. R I C A R D O A C O S T A R U I Z

DIRECTOR DE TESIS: DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES

MÉXICO, D.F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

SEPTIEMBRE 2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

# PAGINACION DISCONTINUA

## JURADO ASIGNADO

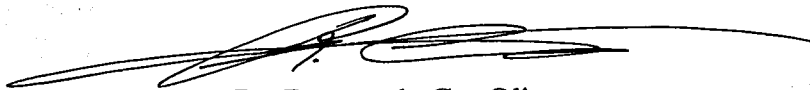
Dra. Lena Ruiz Azuara  
Dr. Juan Manuel Fernández González  
Dr. Jesús Valdés Martínez  
Dr. Rafael Moreno Esparza  
Dra. Erika Martín Arrieta

Presidente  
Vocal  
Secretario  
Primer suplente  
Segundo suplente

La presente tesis de maestría se desarrollo en el  
laboratorio 6 de inorgánica del Instituto de Química,  
Universidad Nacional Autónoma de México.



Q. Ricardo Acosta Ruiz  
Sustentante



Dr. Raymundo Cea Olivares  
Asesor de Tesis

10/10/02

Ricardo Acosta Ruiz



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



# **DEDICADA**

**A MI AMIGO JESUCRISTO POR CREER  
EN MI Y DEPOSITAR  
TU CONFIANZA EN MÍ.**

**A MIS PAPAS, GUILLERMO Y MIREYA  
POR EL APOYO  
BRINDADO DURANTE  
27 AÑOS DE MI VIDA.**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Raymundo Cea Olivares por la confianza y todo el apoyo que me brindó en todo el tiempo que duraron mis estudios de posgrado.

Agradezco a CONACYT por haber otorgado una beca de 1 año para realizar mis estudios de posgrado.

Agradezco al Instituto de Química de la Universidad Autónoma de México por brindar apoyo técnico. Pero muy en especial a mis amigos del laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear; Q. Alejandrina Acosta, Q. Ángeles Peña y M. en C. Héctor Ríos, gracias a todos ustedes por las enseñanzas y el gran apoyo técnico.

Doy gracias a la Dra. Mónica Moya por los comentarios oportunos y las atinadas correcciones hechas a este trabajo.

Agradezco a mi Hermano Alejandro por todo el apoyo que me brindaste en el área de computo.

Gracias al Profesor y amigo Jesús Pastor M. por todos tus consejos y porras que medio y espero me siga dando por mucho tiempo.

Finalmente agradezco al profesor Carlos por la revisión exhaustiva y meticulosa.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....i  
 LISTA DE TABLAS.....ii  
 LISTA DE FIGURAS.....iii

	Página
RESUMEN .....	1
INTRODUCCIÓN .....	2
OBJETIVOS .....	4
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES .....	5
1.1 MODOS DE COORDINACION DE LIGANTES BIDENTADOS .....	5
1.2 ENLACE EN LOS COMPLEJOS DE TELURIO .....	6
1.3 COMPLEJOS DE TELURIO-AZUFRE .....	8
1.4 TELURANOS Y OTROS ANILLOS DE SEIS MIEMBROS .....	10
1.5 LIGANTES 1,1-DITIOLATOS .....	14
1.5.1 DITIOCARBAMATOS .....	14
1.5.2 DITIOFOSFATO .....	18
1.5.3 DITIOXANTATOS .....	22
CAPÍTULO II: RESULTADOS .....	25
2.1 COMPUESTOS BIS(ORGANO) DITIOCARBAMATO-4-OXA TELUROCICLOHEXANO $[O(CH_2CH_2)_2TeS_2CR; R=N(CH_2CH_2)_2, NEt_2]$ .....	26
2.1.1 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO .....	26
2.1.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	28
2.1.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	29
2.1.4 CRISTALOGRAFIA DE RAYOS X .....	31
2.2 COMPUESTOS BIS(ORGANO) DITIOFOSFATO-4-OXA TELUROCICLOHEXANO $[O(CH_2CH_2)_2Te[S_2POR_2]_2 (R= Me, Et)]$ .....	36

2.2.1	ESPECTROSCOPÍA EN EL INFRARROJO .....	36
2.2.2	ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	38
2.2.3	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	38
2.3	COMPUESTOS BIS(ORGANO) DITIOFOSFINATO 4-OXA TELUROCICLOHEXANO $[O(CH_2CH_2)_2Te[S_2PR_2]_2$ (R=Me, Ph)] .....	41
2.3.1	ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO .....	42
2.3.2	ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	43
2.3.3	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	44
2.4	COMPUESTOS BIS(ORGANO) XANTATO-4-OXA TELUROCICLOHEXANO $[O(CH_2CH_2)_2Te[S_2COR]_2$ (R= Me, Et)] .....	46
2.4.1	ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO .....	47
2.4.2	ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	48
2.4.3	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	49
CAPÍTULO III: DISCUSIÓN .....		51
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES .....		54
CAPÍTULO V: PARTE EXPERIMENTAL .....		55
5.1	COMPUESTO PRECURSOR 4,4-diiodo-1-Oxa-4-telurociclohexano $OC_4H_6TeI_2$ .....	55
5.2	DIMETILFOSFINODITIOATO DE SODIO $Na(S_2PMe_2) \cdot 2H_2O$ .....	56
5.3	DIFENILFOSFINODITIOATO DE AMONIO $NH_4S_2P\phi_2$ .....	57
5.4	DIALQUILFOSFORODITIOATO DE POTASIO $KS_2P(OR)_2$ .....	57
5.5	SALES DE POTASIO DE DERIVADOS DEL ÁCIDO CARBAMADITIOICO N,N DISUSTITUIDOS Y DEL ÁCIDO CARBONODITIOICO O-SUSTITUIDOS $KS_2CG$ .....	57
5.6	SÍNTESIS GENERAL DE LOS COMPLEJOS DITIOCARBAMATOS, DITIOFOSFATOS, DITIOFOSFINATOS Y XANTATOS DE 4- OXATELUROCICLOHEXANO.....	58
CAPÍTULO VI: APENDICE .....		61
CAPÍTULO VII: BIBLIOGRAFÍA .....		65

## LISTA DE ABREVIATURAS

Å	Angström ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ )
IR:	Infrarrojo
eV	Electrón-volt
m/z	Relación masa sobre carga
$M^+$	Ion molecular
EM-IE:	Espectrometría de masas por impacto electrónico
R	Diferentes sustituyentes orgánicos
RMN $^1\text{H}$ :	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN $^{13}\text{C}$ :	Resonancia magnética nuclear de carbono
RMN $^{31}\text{P}$ :	Resonancia magnética nuclear de fósforo
$\delta$ :	desplazamiento químico
v:	modo de vibración
$v_s$ :	modo de vibración simétrico
$v_{as}$ :	modo de vibración asimétrico
$\Delta$ :	diferencia aritmética
$J^3\text{P-H}$ :	Constante de acoplamiento fósforo protón a tres enlace de distancia
Cc:	Carbono cuaternario
ph	Sustituyente fenilo
DEPT:	Incremento sin distorsión con transferencia de polarización (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)
HETCOR:	Experimento de RMN en dos dimensiones de correlación heteronuclear (HETeronuclear CORrelation)
MHz:	megaHertz
ppm:	partes por millón
i:	intensa
m:	mediana
d:	débil
$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ :	Espectro de RMN de $^{31}\text{P}$ desacoplado de hidrógeno
p.f.	punto de fusión
$\lambda$	longitud de onda

## LISTA DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 1.</b> Posibles modos de coordinación para ligantes ditioposfatos coordinados a centros metálicos.....	5
<b>Tabla 2.</b> Radios atómicos del telurio y el azufre y distancias correspondientes al enlace telurio-azufre. (Å).....	7
<b>Tabla 3.</b> Complejos de telurio con diferentes modos de coordinación y geometrías moleculares.....	8
<b>Tabla 4.</b> Datos de $^{13}\text{C}$ RMN para los compuestos del 3,4-8.....	12
<b>Tabla 5.</b> Longitudes de enlace (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ) para el compuesto 1,1-diyodo-4-oxateluroidociclohexano.....	13
<b>Tabla 6.</b> Datos de Infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para el compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}(\text{S}_2\text{CR})_2$ .....	28
<b>Tabla 7.</b> EM-IE a 70 eV para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNR}_2]_2$ m/z (% intensidad).....	29
<b>Tabla 8.</b> Datos de desplazamiento químicos de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ (en ppm) de los compuestos, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{TeS}_2\text{CNR}$ .....	30
<b>Tabla 9.</b> Datos de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ para los grupos R de $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNR}_2]_2$ .....	31
<b>Tabla 10.</b> Datos cristalográficos y de solución para el compuesto I.....	32
<b>Tabla 11.</b> Distancias y ángulos de enlace de algunos derivados de telurio (IV).....	34
<b>Tabla 12.</b> Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para el compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ .....	37
<b>Tabla 13.</b> EM-IE a 70 eV para el compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ , m/z (% intensidad).....	38
<b>Tabla 14.</b> Datos de desplazamiento químico de los espectros de RMN de $^1\text{H}$ y de $^{13}\text{C}$ de derivados diorganofosforoditioato de telurociclohexanos.....	39
<b>Tabla 15.</b> Datos de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ para los grupos R del compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ .....	40
<b>Tabla 16.</b> Datos de desplazamiento químico de $^{31}\text{P}$ para el compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ .....	41
<b>Tabla 17.</b> Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para el compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2$ .....	43
<b>Tabla 18.</b> EM-IE a 70 eV para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2$ , m/z (% intensidad).....	43
<b>Tabla 19.</b> Datos de desplazamientos químicos de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ de derivados diorganoditioposfinatos de telurio (IV), ( $\delta$ ppm).....	44
<b>Tabla 20.</b> Datos de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ para los grupos R del compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2$ .....	45

<b>Tabla 21.</b> Datos de desplazamiento químico de $^{31}\text{P}$ para el compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2$ .....	46
<b>Tabla 22.</b> Datos de Infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para el compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$ .....	48
<b>Tabla 23.</b> EM-IE a 70 eV para el compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$ .....	48
<b>Tabla 24.</b> Datos de desplazamiento químico de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de derivados de diorganoditioxantatos de telurio (IV) ( $\delta$ ppm).....	49
<b>Tabla 25.</b> Datos de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ para los grupos R del compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$ .....	50
<b>Tabla 26.</b> Rendimientos y puntos de fusión de los ditiocarbamatos y xantato de potasio.....	57
<b>Tabla 27.</b> Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados $\text{OC}_4\text{H}_8\text{TeL}_2$ con ditiocarbamatos.....	58
<b>Tabla 28.</b> Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados $\text{OC}_4\text{H}_8\text{TeL}_2$ con ditiofosfatos.....	59
<b>Tabla 29.</b> Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados $\text{OC}_4\text{H}_8\text{TeL}_2$ con ditiofosfinatos.....	59
<b>Tabla 30.</b> Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados $\text{OC}_4\text{H}_8\text{TeL}_2$ con xantato.....	60

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.</b> Representación esquemática de ligantes 1,1,ditioatos; mostrados en su forma ácida: fosfinoditioico (a), fosfatoditioico (b), carbamaditioico (c) y carbonoditioico (d). [R=Me, Et, Ph, p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ].	2
<b>Figura 2.</b> Ruta sintética de los 1,1-dihalógeno teluranos y del telurano (1).	10
<b>Figura 3.</b> Esquema numérico para el bromuro de 1-feniltelurano (2).	11
<b>Figura 4.</b> Representación esquemática del telurano y sus calcógenos más ligeros.	11
<b>Figura 5.</b> Síntesis de derivados de tetrahidroteluropiranos.	12
<b>Figura 6.</b> Esquema numérico para el 1,1-diyodo-4-oxatelurociclohexano (12).	13
<b>Figura 7.</b> Estructura molecular en el estado sólido y esquema numérico del yodotrispiperidin-1-carboditioato de telurio(IV).	15
<b>Figura 8.</b> Estructura molecular de la molécula en el estado sólido Ph <sub>2</sub> Te[S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [13].	16
<b>Figura 9.</b> Estructura de la molécula Me <sub>2</sub> Te[S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [14].	17
<b>Figura 10.</b> Estructura molecular en el estado sólido de la molécula (p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Te[S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [15].	18
<b>Figura 11</b> Estructura molecular en el estado sólido del compuesto [p-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeBr <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> P(OMe) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]. [16].	19
<b>Figura 12.</b> Estructura molecular en el estado sólido del compuesto Ph <sub>2</sub> Te[S <sub>2</sub> P(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [17].	20
<b>Figura 13.</b> Estructura molecular en el estado sólido del compuesto Me <sub>2</sub> Te[S <sub>2</sub> POMe <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> O] [18].	21
<b>Figura 14.</b> Estructura molecular en el estado sólido del compuesto Me <sub>2</sub> Te[S <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> . [19].	21
<b>Figura 15.</b> Estructura molecular de los compuestos: (a) Ph <sub>2</sub> Te[S <sub>2</sub> POCMe <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> [20] y (b) 2Ph <sub>2</sub> Te[S <sub>2</sub> POCH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> . 2Ph <sub>2</sub> TeCl <sub>2</sub> .CS <sub>2</sub> [21] en el estado sólido.	22
<b>Figura 16.</b> Estructura molecular en el estado sólido del compuesto Ph <sub>3</sub> Te(μ-S <sub>2</sub> COme) <sub>2</sub> TePh <sub>3</sub> [22].	23
<b>Figura 17.</b> Estructura molecular del compuesto Ph <sub>3</sub> Te(S <sub>2</sub> CO <sup>t</sup> Bu) [23].	23
<b>Figura 18.</b> La estructura del anión [Te(S <sub>2</sub> COEt) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> visto en la dirección perpendicular al plano TeS <sub>5</sub> y algunas distancias importantes.	24
<b>Figura 19.</b> Obtención de ditiocarbamatos de telurociclohexanos.	26
<b>Figura 20.</b> Estructuras resonantes del grupo [S <sub>2</sub> CNR <sub>2</sub> ].	27
<b>Figura 21.</b> Geometría de bipirámide trigonal distorsionada para el	



v

compuesto I.....	33
<b>Figura 22.</b> Enlaces intramoleculares en la estructura del compuesto I.....	33
<b>Figura 23.</b> Estructura dimérica del compuesto I en el estado sólido.....	35
<b>Figura 24.</b> Obtención de diorganofosforoditioatos de 4-oxa-1-telurociclohexano.....	36
<b>Figura 25.</b> Obtención de diorganofosfinoditioatos de telurociclohexanos.....	42
<b>Figura 26.</b> Obtención de diorganoxantatos de telurociclohexanos.....	47

## RESUMEN

En este trabajo se estudió el modo de coordinación de ligantes 1,1-ditioatos tales como ditiocarbamatos, ditiofosfatos, ditiofosfinatos y O-alkilcarbonoditioatos (xantatos), así como su influencia en el número de coordinación al átomo de telurio (IV) del 4-oxa telurociclohexano.

Se realizó la síntesis de los bis(3-pirrolin) y bis(dimetil) ditiocarbamatos-4-oxa-telurociclohexano  $O(CH_2CH_2)_2Te[S_2CNR]_2$  [ $R=(CH_2CH)_2$  (I),  $Me_2$  (II)], a partir de las sales de sodio de los ácidos carbamaditioico y el 1,1-diyodo-4-oxa telurociclohexano (12). Los compuestos se caracterizaron por las técnicas de IR, EM-IE, RMN  $^1H$  y  $^{13}C$  y se obtuvo la estructura molecular y cristalina en estado sólido del compuesto  $O(CH_2CH_2)_2Te[S_2CN(CH_2CH)_2]_2$  (I) a través de la técnica de difracción de rayos X en monocristal; en donde el átomo de telurio exhibió una geometría molecular de bipirámide pentagonal distorsionada, con la posible presencia de un par electrónico libre estereoquímicamente activo.

Los compuestos bis(dimetil) y bis(dietil) ditiofosfatos 4-oxatелurociclohexano  $O(CH_2CH_2)_2Te[S_2P(OR)_2]_2$  [ $R=Me$  (III),  $Et$  (IV)] se sintetizaron a partir de las sales de sodio y potasio de los ácidos ditiofosfínico respectivos y el 1,1-diyodo-4-oxa telurociclohexano  $O(CH_2CH_2)_2TeI_2$  (12). Asimismo, el bis(dimetil) y el bis(difenil) ditiofosfinatos 4-oxatелurociclohexano  $O(CH_2CH_2)_2Te[S_2PR_2]_2$  [ $R=Me$  (V),  $Ph$  (VI)] a partir de la reacción entre las sales de amonio y de potasio de los ácidos ditiofosfórico y la materia prima de telurio diyodado  $O(CH_2CH_2)_2TeI_2$  (12). Todos estos compuestos se identificaron utilizando algunas técnicas espectroscópicas tales como las técnicas de IR, EM-IE, RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$  y  $^{31}P$ .

Por otro lado, el bis(metil) y el bis(etil) xantato 4-oxatелurociclohexano  $O(CH_2CH_2)_2TeS_2(OR)_2$  [ $R=Me$  (VII),  $Et$  (VIII)], se obtuvieron de las sales de sodio de los ácidos carbonoditioico y  $O(CH_2CH_2)_2TeI_2$ . Estos dos compuestos también se identificaron por las técnicas arriba mencionadas.

Este trabajo de investigación se divide en cinco capítulos y un apéndice. En el primer capítulo se hace una revisión de antecedentes y aspectos generales de los modos de coordinación, características generales del enlace Te-S y estudios estructurales de ligantes bidentados 1,1-ditioatos enlazados con el telurio(IV). En el capítulo dos se describen los resultados obtenidos experimentalmente y en el capítulo tres se hace una discusión del trabajo, en donde el átomo central es el telurio que se enlaza con diferentes ligantes bidentados, tales como ditiocarbamatos, ditiofosfatos, ditiofosfinatos y xantatos. En el capítulo cuatro se reúnen las conclusiones alcanzadas con el presente trabajo de tesis, en el capítulo cinco se dan los detalles experimentales de síntesis tanto de las materias primas como de los productos, y por último en el apéndice se listan los espectros de IR, EM-IE y RMN de todos los compuestos [I-VIII].

## INTRODUCCIÓN

El continuo interés en los compuestos de telurio conteniendo ligantes con azufre se debe a su amplia variedad de estructuras.<sup>1</sup> En el caso de los ligantes 1,1-ditiolatos (ditiocarbamatos, xantatos, fosforoditioatos, fosfinoditioatos) su diversidad es causada por la habilidad de estos ligantes a exhibir varios modos de coordinación, a la tendencia del telurio a incrementar su número de coordinación y la posible actividad estereoquímica de los pares libres de electrones del telurio.

En este trabajo de investigación se emplearon ligantes del tipo 1,1-ditiolato provenientes de los ácidos monopróticos tales como: fosfinoditioicos (a), fosforoditioicos (b), carbamaditioicos (c), carbonoditioicos (d), como se muestra en la figura 1.

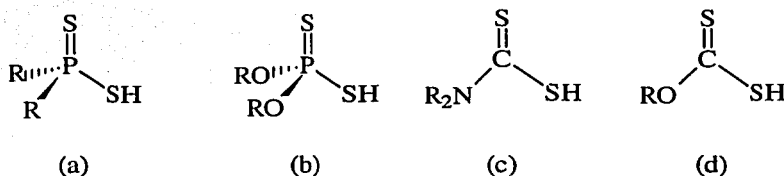


Figura 1. Representación esquemática de ligantes 1,1-ditiolatos; mostrados en su forma ácida: fosfinoditioico (a), fosforoditioico (b), carbamaditioico (c) y carbonoditioico (d). [R= Me, Et, Ph, p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]

La capacidad coordinante de estos ligantes hacia elementos del grupo de los elementos representativos, así como al grupo de los transicionales es bien conocida<sup>1,2</sup> y la riqueza de las interacciones metal-azufre se refleja en una amplia diversidad de modos de coordinación.

Dentro de los posibles factores que afectan la geometría molecular de los complejos del telurio: el número de sitios coordinantes de que disponen los ligantes, la presencia de los pares libres en los compuestos de telurio [Te(II) tiene dos pares libres y el Te(IV) tiene un par libre] los cuales pueden ser estereoquímicamente activos, y al parecer la presencia de anillos con cierta rigidez, provenientes ya sea de las materias primas donde el átomo de telurio forma parte o la formación de quelatos, en otras palabras, anillos de cuatro o más miembros formados entre el átomo de telurio y ligantes bidentados.

En este trabajo se estudió el modo de coordinación de ligantes bidentados tales como: ditiocarbamatos, ditiolfosfatos, ditiolfosfinatos y xantatos. Los modos de coordinación de los ligantes anteriormente citados pueden ser monodentados, isobidentados o anisobidentados, formados a partir de interacciones intramoleculares, además se pueden tener conectividades por medio de enlaces secundarios del tipo intramoleculares.

Asimismo, se observó que la estabilidad de los compuestos del tipo  $R_2Te[S-S]_2$  muestra la siguiente tendencia, según sea el ligante bidentado: xantato < ditiofosfato < ditiocarbamato.

## **OBJETIVOS**

Sintetizar diferentes 4-oxatelurociclohexanos coordinados con ligantes 1,1-ditiolatos.

Estudiar el modo de coordinación de los ligantes 1,1-ditiolatos enlazados con el átomo de telurio del 4-oxa telurociclohexano.

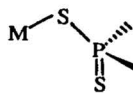
## ANTECEDENTES

## 1.1 MODOS DE COORDINACIÓN DE LIGANTES BIDENTADOS

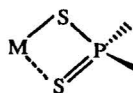
Haiduc<sup>2</sup> establece diferentes modos de coordinación característicos de ligantes ditiolatos bidentados, tales como coordinaciones monodentadas donde el metal tiende a interactuar con un solo átomo de azufre para formar un enlace covalente; o del tipo anisobidentado, en donde el segundo átomo de azufre a través de interacciones secundarias se enlaza al átomo metálico; siendo común la coordinación isobidentada en los metales pesados, donde los enlaces metal ligante tienen distancias equivalentes en longitud. Además de coordinaciones más complejas donde se involucran más de dos ligantes y dos metales enlazados a través de enlaces covalentes o enlaces secundarios S-M, S-M-M-S. Los cuales se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Posibles modos de coordinación para ligantes ditiolatos coordinados a centros metálicos.

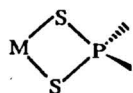
Número de centros Metálicos	Número de interacciones metal ligante	Tipo de coordinación	Representación en la figura
1	1	monometálico monoconectivo	a
2	2	monometálico biconectivo: *Asimétrico *Simétrico	b c
		bimetálico biconectivo Puente abierto(sin enlace metal-metal) *Asimétrico *Simétrico Puente cerrado(con enlace metal-metal)	d e f
	3	bimetálico triconectivo	g



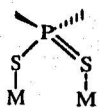
(a)



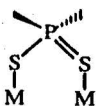
(b)



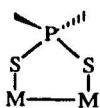
(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La coordinación monodentada con ligantes ditiofosforados al parecer es preferida por los elementos del bloque p de la tabla periódica, y en algunos casos se presenta con metales de transición. Husebye<sup>3</sup> obtuvo la estructura molecular y cristalina de un derivado de telurio (II) el cual mostró este tipo de coordinación,  $\text{Te}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2$ . Molloy y colaboradores<sup>4</sup> sintetizaron un derivado de estaño, el dietilfosforoditioato de trifenil estaño  $\text{Ph}_3\text{SnS}(\text{S})\text{P}(\text{OEt})_2$  que presentó un modo de coordinación monodentado. Algunos metales prefieren conectividades más complejas, tal es el caso de los complejos de zinc y cadmio  $\text{M}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OPri})_2\}_2$  (M=Zn, Cd)<sup>5</sup>, los cuales son dímeros de puente cerrados de coordinación bidentada simétrica. Sin embargo varios complejos de níquel fueron reportados con un modo de coordinación monodentada tales como  $\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_2 \cdot 4\text{BuNH}_2$ .<sup>6</sup>

La clasificación de los modos de coordinación anteriormente citada también puede ser aplicada a los demás ligantes 1,1-ditioato.

## 1.2 ENLACE EN LOS COMPLEJOS DE TELURIO

El telurio tiene diversos estados de oxidación (-2, +2, +4 y +6) y números de coordinación (2 a 8), razón por la que se pueden obtener una gran variedad de compuestos. Con átomos blandos como el azufre, el telurio prefiere estados de oxidación bajos, pero con elementos muy electronegativos y donadores duros, como el oxígeno y el flúor, el telurio exhibe su máximo estado de oxidación (+6).

Los factores que determinan la geometría molecular de complejos de telurio son: el número de sitios donadores de que disponen los ligantes, la presencia de un par libre estereoquímicamente activo como los compuestos de telurio con ligantes de coordinación monodentada, tales como las tioureas y algunos de sus derivados y el ángulo de mordida de ligantes 1,1-ditioato bidentados que poseen mordida pequeña.

En los estados de oxidación y números de coordinación bajos del telurio (II)<sup>1,7</sup> los pares de electrones libres son generalmente activos, pero en compuesto de telurio (IV)<sup>8-16</sup> con números de coordinación altos (número de coordinación 8, que corresponde a la coordinación bisdifenoidal o dodecaedro  $D_{2d}$ ) es difícil localizar el par libre, por lo que parece ser estereoquímicamente inactivo. La inactividad de un par libre puede ser entendida cuando éste no ocupa un lugar en el vértice o algún otro sitio del poliedro, aunque en realidad este par puede ser de un orbital molecular de antienlace y de esta manera debilita un enlace ligante-telurio.

Otra característica de los complejos de telurio es que además de poscer enlaces telurio azufre cuya longitud corresponde a la suma de radios covalentes, se observan enlaces más largos los cuales pueden ser considerados como enlaces de tres centros unidos por cuatro electrones, donde un orbital p del telurio se involucra para la formación de dos enlaces covalentes. En la tabla 2 se muestran los radios atómicos del telurio y del azufre para enlaces covalentes, enlaces de tres centros unidos por cuatro electrones, interacciones de van der Waals y distancias del enlace telurio-azufre y que son descritos por varios autores.<sup>7, 17-21</sup>

Tabla 2. Radios atómicos del telurio y el azufre y distancias correspondientes al enlace telurio-azufre. (Å)

Radio atómico	Elemento		Te-S	Referencia
	Tc	S		
covalente(2c-2e)	1.356	1.020	2.376	17
covalente(2c-2e)	1.37	1.04	2.41	18
tres centros(3c-4e)	1.64	1.04	2.68	7
van der Waals	2.20	1.85	4.05	19, 20
van der Waals	2.06	1.80	3.86	21
van der Waals	1.91	1.68	3.59	7



## 1.3 COMPLEJOS DE TELURIO-AZUFRE

Los complejos octaédricos de telurio con ligantes monodentados del tipo  $\text{TeS}_2\text{X}_4$ , tales como: tetrametilteiourea, 2,3-dihidrobenzotiazolo-2-tiona y 1-H-bencimidazol-1-tiona presentan una geometría octaédrica distorsionada, donde los dos átomos de azufre ocupan posiciones *trans* o *cis*. Estas distorsiones angulares de los ejes octaédricos no se deben a la mordida de los ligantes, como sucede con los ligantes bidentados, se puede atribuir a la presencia de pares libres de electrones ocupando una posición de la estructura. El ángulo S-Te-Cl de  $105.94^\circ$  observado en  $[\text{Te}(\text{S}=\text{C})(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_4]$ <sup>9</sup> puede indicar la presencia de un par libre estereoquímicamente activo.

Haiduc<sup>1</sup> hizo un estudio de diversos complejos de telurio con ligantes bidentados donde el modo de coordinación de los ligantes es de tipo anisobidentada, en los enlaces S-Te-S, S-Te-X o S-Te-R según sea el caso, sus ángulos son menores a los  $90^\circ$  y los  $180^\circ$ , estas distorsiones se pueden atribuir a la influencia que ejerce la mordida del ligante bidentado o con cierta precaución a la actividad estereoquímica del par libre de electrones presentes en el telurio. Además, se hace un análisis de varios compuestos de Te(IV) con diferentes sustituyentes tales como halógenos, grupos arilo o alquilo, de los cuales propone una influencia *trans*, la cual afecta a algunas distancias de los enlaces Te-S [X= Br, I; R= Me, Ph, p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]. En la siguiente Tabla 3 se muestran algunos ejemplos de complejos de telurio con diferentes números de coordinación y diferentes geometrías moleculares.

Tabla 3. Complejos de telurio con diferentes modos de coordinación y geometrías moleculares

Número de coordinación	geometría molecular	Representación gráfica	Derivados Obtenidos
8	Dodecaedro distorsionado		$\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ <sup>10,11</sup> $\text{Te}(\text{S}_2\text{CNPri}_2)_4$ <sup>12</sup> $\text{Te}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\}_4$ <sup>13</sup> $\text{Te}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\}_4$ <sup>14-16,22</sup>
7	bipirámide pentagonal distorsionada		$\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_3(\text{SCN})$ <sup>23</sup>

7	bipirámide pentagonal distorsionada		$\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3\text{Cl}$ . dioxano <sup>24</sup> $\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]_3$ $\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>25</sup> $\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{Me})$ $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]_3\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>26</sup>
7	bipirámide pentagonal distorsionada		$\text{PhTeCS}_2(\text{NEt}_2)_3$ <sup>10,27</sup> $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$ <sup>28</sup>
7	bipirámide pentagonal distorsionada		$\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]_2\text{I}_2$ <sup>29</sup>
6	pirámide pentagonal distorsionada		$\text{Te}(\text{S}_2(\text{NEt}_2)_2(\text{CH}_3)\text{I})$ <sup>30</sup>
6	octaedro distorsionado		$\text{Te}(\text{S}_2\text{CNPr}^i)_2\text{I}_2$ <sup>31</sup> $\text{cis-Te}(\text{S}_2(\text{NEt}_2)_2\text{Br}_2)$ <sup>32</sup> (a)
6	octaedro distorsionado		$\text{Me}_2\text{Te}(\text{S}_2(\text{CMe}_2)_2)$ <sup>33</sup> $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{S}_2(\text{NMe}_2)_2)$ <sup>34</sup>

(a) Distancias de enlace Te-S son similares en este compuesto por lo que su modo de coordinación es isobidentada.

Es interesante destacar que los ligandos bidentados azufrados exhiben una gran diversidad estructural en la química de coordinación del telurio, ligandos ditiolatos con ángulos de mordida pequeños tales como ditiocarbamatos, ditiolfosfatos y xantatos, producen una cercanía entre el átomo de azufre y el átomo de telurio con una coordinación anisobidentada. Sucesivas sustituciones de ligandos bidentados por ligandos monodentados u otros grupos orgánicos reducen el número de coordinación del telurio, de un número de coordinación de ocho hasta un número de coordinación de seis o menos. La geometría de los compuestos parece estar gobernada por la tendencia a reducir la repulsión de los pares de electrones, tal como se mostró en la tabla 3. El par libre de electrones [uno en los compuestos de Te(IV) y dos en los compuestos de Te(II)] parecen ser algunas veces estereoquímicamente activos, particularmente en los estados de oxidación bajos.<sup>1,7</sup>

#### 1.4 TELURANOS Y OTROS ANILLOS DE SEIS MIEMBROS.

La IUPAC define al telurano como un anillo de seis miembros totalmente saturado con el átomo de telurio en la posición 1. Morgan y colaboradores comenzaron sus estudios con los teluranos en 1920,<sup>35,36</sup> y a diferencia de sus análogos ligeros (O, S, Se), los heterociclos que tienen un átomo de telurio pueden formar compuestos de Te(IV), mediante una reacción de adición oxidante de halógenos y pseudohalógenos.

En trabajos iniciales Morgan y Burgues,<sup>36</sup> y Morgan y Burstall<sup>37</sup> describieron algunas reacciones térmicas del telururo de aluminio con 1,5-dihalopentanos, para dar 1,1-dihaloteluranos como se muestra en la siguiente figura 2.

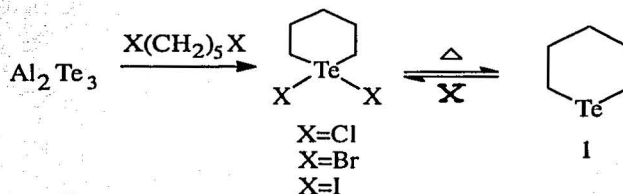


Figura 2. Ruta sintética de los 1,1-dihalogeno teluranos y del telurano (1).

Farrar y Gulland<sup>38</sup> mostraron que la reacción inversa entre el telurano y el yodo da el derivado 1,1-diyodo telurano con rendimientos de 63%. En los 1,1-dihalógeno teluranos con un estado de oxidación en el telurio (IV) se han hecho diferentes reacciones de sustitución con buenos resultados.

Las estructuras del telurano y compuestos similares han sido elucidadas por difracción de rayos X<sup>39</sup> y estudios de RMN.<sup>40-44</sup> Por ejemplo, el anillo de seis miembros del bromuro de 1-fenil telurano (**2**) tiene una conformación de silla como se muestra en la figura 3.<sup>39</sup> El ángulo de enlace C<sub>1</sub>-Te-C<sub>5</sub> es de 91.6° y las longitudes de enlace Te-C de 2.15(1) Å distorsionan la geometría del anillo de seis miembros. Como consecuencia, el ángulo diedro de los planos definidos por C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> o por C<sub>1</sub>, Te y C<sub>5</sub> con los átomos base C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> son totalmente diferentes con valores de 119.9° y 140.5° respectivamente.

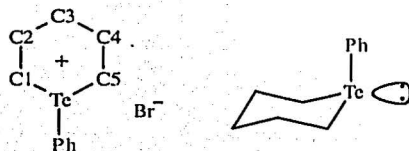


Figura 3. Esquema numérico para el bromuro de 1-feniltelurano (**2**).

Los estudios de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del telurano muestran que tiene una conformación silla en disolución.<sup>40-44</sup> En la figura 4 se presenta la estructura del telurano y sus calcógenos más ligeros.

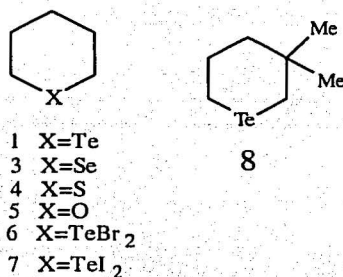


Figura 4. Representación esquemática del telurano y sus calcógenos más ligeros.

Se han obtenido los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para una serie de compuestos análogos al telurano. En los espectros de RMN <sup>13</sup>C del telurano (**1**), selenano (**3**), tiano (**4**) y oxano (**5**), los átomos de carbono son muy sensibles al cambio del heteroátomo, estos datos son resumidos en la tabla 4. No es de sorprender que las posiciones más afectadas por efectos electrónicos de estos heteroátomos sean los átomos de carbono que están en posición C<sub>1</sub> y C<sub>5</sub>.

El telurio es el elemento menos electronegativo de estos elementos por lo que revierte la polaridad del enlace sigma entre el carbono y el telurio, desplazando los átomos de carbono unidos a él a campos altos. Comparando al átomo de telurio con el átomo de oxígeno este último desplaza a los dos carbonos unidos a él a campos bajos con desplazamientos químicos cercanos a las 70 ppm.

Tabla 4. Datos de  $^{13}\text{C}$  RMN para compuestos del 1,3-8.

Compuesto	Desplazamiento químico ( $\delta$ , ppm)				
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
1	-2.1	29.9	30.9	29.9	-2.1
3	20.2	29.1	28.4	29.1	20.2
4	29.3	28.2	26.9	28.2	29.3
5	68.0	36.6	23.6	26.6	68.0
6	36.9	20.3	25.9	20.3	36.9
7	33.2	21.4	25.5	21.4	33.2
8	11.35	28.96	42.09	25.06	-4.03

Al hacer reaccionar al telururo de disodio con el 2-cloroetil éter se obtiene el compuesto 4-oxatetrahidroteluropirano [9] como se muestra en la figura 5. Además, al hacer reaccionar el compuesto [9] con algún halógeno se logra la oxidación del átomo de telurio a Te(IV) [10-12]. Una manera alternativa para obtener el compuesto diyodado es haciendo reaccionar al 2-cloroetil éter con telurio metálico y yoduro de sodio.<sup>45</sup>

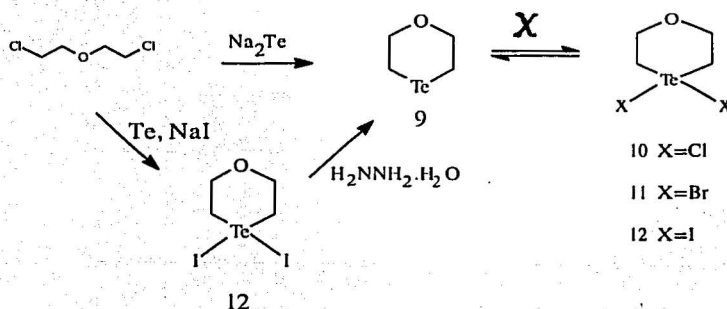


Figura 5. Síntesis de derivados de tetrahidroteluropiranos.

La estructura del derivado 1,1-diiodo telurano [12] ha sido determinada inequívocamente por la técnica de difracción de rayos-X.<sup>46</sup> El anillo heterocíclico tiene una conformación de silla, el átomo de telurio esta desplazado 0.682 Å del plano de los carbonos, mientras que el átomo de oxígeno esta desplazado -0.725 Å. Esta conformación describe ángulos diedros de 27.5° y 70°, respectivamente. Algunas longitudes de enlace se resumen en la Tabla 5, de acuerdo con el esquema numérico mostrado en la figura 6. El ángulo C-Te-C de 94.1° es típico de ángulos C-Te-C. El ángulo I-Te-I es cercano a la linealidad (177.1°) y la longitud del enlace se representa por un enlace de tres centros unido por cuatro electrones. (3c-4e).

Tabla 5. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) para el compuesto 1,1-diiodo-4-oxatetrahidroteluropiranos.

Enlace	(Å)	Ángulo	(°)
Te <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	2.15	Te <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	112.8
Te-I <sub>1</sub>	2.86	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	113.5
Te-I <sub>2</sub>	2.938	C <sub>3</sub> -O <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	114.2
Te-C <sub>6</sub>	2.17	O <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	114.0
		C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -Te <sub>1</sub>	113.5
		C <sub>2</sub> -Te <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	94.1
		I <sub>1</sub> -Te <sub>1</sub> -I <sub>2</sub>	177.1

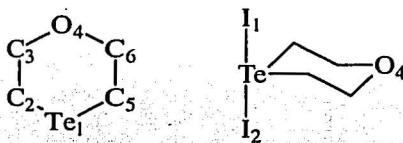


Figura 6. Esquema numérico para el 1,1-diiodo-4-oxatetrahidroteluropiranos (12).

En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto [12] se observa un multiplete con un desplazamiento de δ= 3.25 ppm que corresponde a los protones metilenos adyacentes al telurio y un multiplete con un desplazamiento de δ= 4.42 ppm de los que corresponde a los

protones de los metilenos adyacentes al oxígeno. Es importante tener en mente tales desplazamientos químicos, debido a que el compuesto [12] es la materia prima de nuestro trabajo.

## 1.5 LIGANTES 1,1-DITIOLATOS

La estabilidad de los compuestos de telurio del tipo  $R_2Te[S-S]_2$  es diferente según sea el grupo R (arilo o alquilo) y se incrementa en el siguiente orden:  $Ph < MeOPh < Me$ , y cuando se cambia la naturaleza del grupo [S-S] la estabilidad de los complejos es: xantato < ditiiofosfato < ditiocarbamato. Recientemente se han sintetizado una variedad de compuestos de organoteluros (IV) con diferentes 1,1-ditioligantes, tales como N, N-dialquil ditiocarbamatos,<sup>47-59</sup> O-alquil ditiocarbonatos (xantatos)<sup>35, 52, 54-56</sup> y O, O-dialquilditiiofosfatos.<sup>24, 33, 50, 54-59</sup>

### 1.5.1 DITIOCARBAMATOS

Se sintetizaron diferentes complejos de Te(IV) coordinados con ditiocarbamatos del tipo  $Te(S_2CNR_2)_4$ ,<sup>60-63</sup> pero sus análogos con xantatos o ditiiofosfatos son desconocidos, esto puede ser porque estos compuestos de telurio sus ligantes 1,1-ditiolatos sufren una reacción de eliminación-reductiva lo cual se corrobora generando compuestos de Te (II) y el correspondiente disulfuro, los compuestos de (IV) pueden ser estabilizados con la incorporación de sustituyentes orgánicos en la esfera de coordinación del átomo de telurio.

El anión ditiocarbamato ( $R^1R^2NCS_2^-$ ) se conoce por ser un nucleófilo fuerte, el cual forma complejos estables con la mayoría de los metales post-transicionales. Estos complejos involucran a los elementos Te<sup>IV</sup>, Te<sup>II</sup> y Se<sup>II</sup>, sus estudios estructurales muestran la presencia de quelatos bidentados, con una coordinación de los ligantes de modo asimétrico, formando enlaces A-S desiguales, la propiedad quelatante de estos ligantes también depende de la naturaleza de los sustituyentes  $R^1$  y  $R^2$ .

Chimdambaram obtuvo la estructura cristalina del yodotris(piperidin-1-carboditioato) de telurio (IV).<sup>64</sup> Donde el átomo de telurio tiene una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada, con el plano pentagonal definido por los átomos S(2), S(3), S(4), S(5) y S(6), como se muestra en la figura 7. La mordida del ligante bidentado provoca una desviación del ángulo I-Te-S(1) del valor ideal (180°) a un valor de 161.6(3)°, aun cuando la configuración electrónica del átomo de Te (IV) en este compuesto implica la presencia de un par libre de electrones con posibilidad de ser esteroequímicamente activo, los ángulos de enlace en el plano hexagonal de la estructura cristalina muestran lo contrario, los ángulos entre el telurio y los cinco átomos de azufre que definen el plano, tienen valores con intervalos de 65.9(3)° a 78.2(3)°, donde el valor promedio de éstos ángulos se acerca a un pentágono regular (72°).

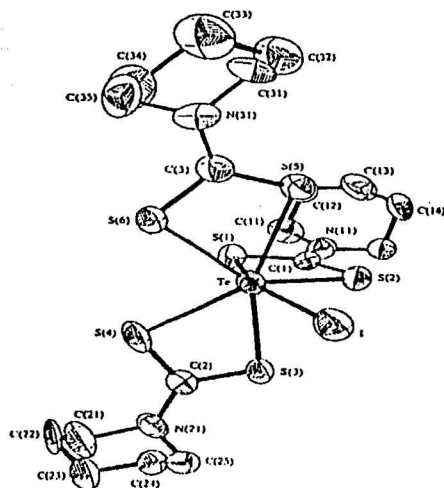


Figura 7. Estructura molecular en el estado sólido y esquema numérico del yodotrispiperidina-1-carbodiitioato de telurio(IV).

Bailey describe la estructura cristalina del siguiente ditiocarbamato  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$ <sup>34</sup> [13], la geometría alrededor del telurio puede ser como una bipirámide trigonal distorsionada en la cual un par de electrones ocupa una posición ecuatorial, como se muestra en la estructura de la figura 8. La estructura del compuesto [13] tiene un gran parecido al compuesto  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$ <sup>55</sup>, en donde los ligantes tienen un modo de coordinación monodentado con los átomos de azufre en posiciones axiales. El ángulo  $\text{S}^1\text{-Te-S}^1$  en [13] es de  $172.0(1)^\circ$  y es similar al valor del derivado de ditioposfato  $171.8(1)^\circ$ . Los átomos de carbono de los fenilos unidos al telurio ocupan dos de las posiciones ecuatoriales, con un ángulo de  $99.4(1)^\circ$  y una distancia del enlace  $\text{Te-C}$  de  $2.14(5) \text{ \AA}$  en [13], comparable al ángulo de  $98.5(2)^\circ$  y una longitud de  $2.13(5)$  y  $2.14(5) \text{ \AA}$  en el ditioposfato.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



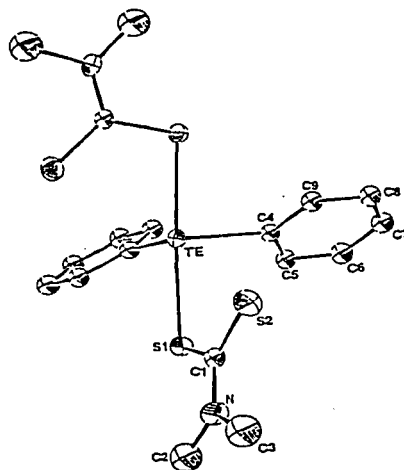


Figura 8. Estructura molecular de la molécula en el estado sólido  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$  [13].

Los dos átomos de azufre restantes, pertenecientes a los ditiocarbamatos, están a una distancia del telurio de 3.186(2) Å, esta distancia es más corta que algunas distancias Te-S de otros derivados de telurio, tales como:  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$ <sup>55</sup> con valores de 3.383(2) Å y 3.362(2) Å,  $(\text{PhN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ <sup>65</sup> con un valor de 3.223(3) Å y en el  $\text{PhTe}[\text{S}_2\text{CNET}_2]_3$ <sup>21</sup> con un valor de 3.228(4) Å, también es más corta que la suma de radios de Van der Waals: 4.05 Å. El modo de coordinación de este tipo de ligantes se describe mejor como anisobidentados. Sin embargo, en el compuesto  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$  no es tan clara la asignación de un octaedro distorsionado, debido a que los átomos de azufre están alejados del plano formado por los dos átomos de carbono y el telurio, a una distancia de aproximadamente 1.86(1) Å. Además, los enlaces secundarios se forman a distancias tales que evitan algún par libre estereoquímicamente activo.

Cuando comparamos las distancias del enlace Te-S del compuesto [13] con un compuesto de telurio con ligantes ditiocarbamatos coordinados de modo bidentado del tipo  $\text{PhTe}[\text{S}_2\text{CNET}_2]_3$ , estos tienen similitudes en los valores de las longitudes de enlace, con una distancia Te-S de 3.228(4) Å para el átomo que se encuentra en la posición axial del compuesto  $\text{PhTe}[\text{S}_2\text{CNET}_2]_3$  y una distancia de un enlace secundario Te-S(2) de 3.186(2) Å del compuesto [13]. Otra similitud interesante entre un compuesto de telurio (II)  $(\text{PhN}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Te}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$ <sup>65</sup> y el compuesto [13], es el ángulo de mordida S-Te-S, con valor de 60.9(1)° para el ligante anisobidentado del telurio (II) y 61.0(1)° para el compuesto sintetizado por Bailey, [13].

Otras estructuras obtenidas en estado sólido por Bailey son el dimetilbis(N,N,dimetilditiocarbamato) de telurio (IV)  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$  [14] y el para-dimetoxifenilbis(N,N-dimetilditiocarbamato) de telurio (IV)  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$  [15],<sup>34</sup> en ambos compuestos estableció geometrías donde el par libre del telurio es estereoquímicamente activo y éste ocupa una posición ecuatorial en una bipiramide trigonal distorsionada, los dos grupos orgánicos ocupan las posiciones ecuatoriales y las posiciones axiales están ocupadas por un átomo de azufre de cada uno de los ligantes ditiocarbamatos, como se muestra en las figuras 9 y 10.

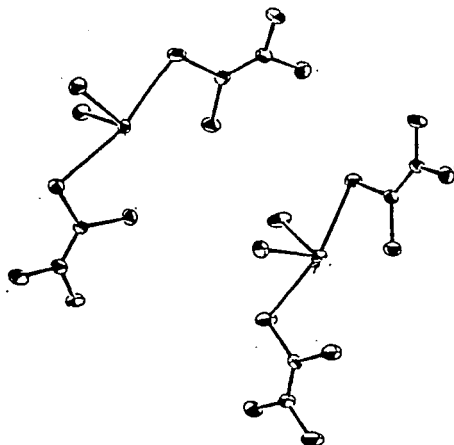


Figura 9. Estructura de la molécula  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$  [14].

Algunas distancias interatómicas y ángulos de enlace indican modo de coordinación bidentado del ligante en ambos compuestos [14] y [15]. Las distancias del enlace Te-S de los compuestos [14] y [15], tienen un valor promedio de 2.63(1) Å y 2.62(1) Å, respectivamente, las cuales son similares a otras distancias de enlace de otros compuestos de telurio, tales como,  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$ <sup>34</sup>,  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_2$ <sup>51</sup> y  $\text{Ph}_2[\text{S}_2\text{CNBu}_2]_2$ <sup>47</sup> con valores de 2.621(1) Å, 2.617(-4) Å -2.6303(9) Å y 2.622(2) Å respectivamente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

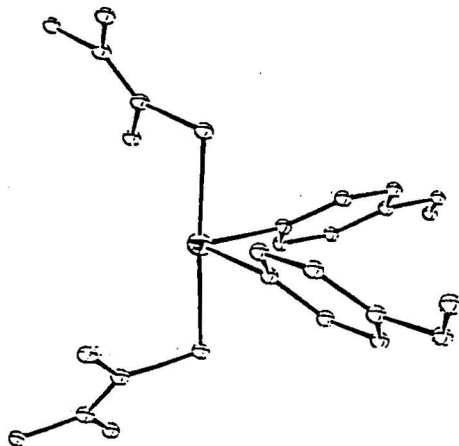


Figura 10. Estructura molecular en el estado sólido de la molécula  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$  [15]

Por otra parte, la desviación de los ángulos S-Te-S de  $180^\circ$  se incrementa a lo largo de la siguiente serie de derivados de compuestos de telurio,  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$   $177.8(1)^\circ$ ,  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$   $172.0(1)^\circ$  y  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$   $167.6(7)^\circ$  y  $165.4(7)^\circ$ , lo cual sugiere que el grupo orgánico unido al átomo de telurio influye en las distancias de enlace Te-S en estos derivados. En los tres dimetilditiocarbamatos arriba mencionados, los átomos de azufre restantes se encuentran unidos al telurio de manera anisobidentada con distancias de enlace Te-S de  $3.107(2) \text{ \AA}$  a  $3.244(2) \text{ \AA}$  en  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$ ,  $3.183(3) \text{ \AA}$  a  $3.258(3) \text{ \AA}$  en  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$  y  $3.186(2) \text{ \AA}$  en  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$ , y los ángulos de mordida tienen promedios de  $60.8(3)^\circ$  en  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$  y  $60.8(7)^\circ$  en  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$  comparable a  $61.0(1)^\circ$  en  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$ .

De manera general se observó que en los compuestos de telurio (IV), los ligantes con ditiocarbamatos su modo de coordinación es anisobidentada con distancias de enlace Te-S cercanas a  $3.2 \text{ \AA}$  y ángulos de mordida cercanos a  $61^\circ$ .<sup>34,47,51</sup>

### 1.5.2 LIGANTES DITIOFOSFATO

Chadha<sup>55</sup> y colaboradores obtuvieron las estructuras moleculares y cristalinas por difracción de rayos-X en el estado sólido de algunos diorganoteluro ditioposfatos, tales como; el  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeBr}_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]$  [16] y el  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$ . [17] La estructura molecular del compuesto [16] muestra una geometría de pirámide cuadrada para el átomo de telurio,

donde el plano que se encuentra formado por los átomos de azufre de los ligantes ditiofosfatos y los átomos de bromo, estos últimos colocados en posición *cis*, el sustituyente aromático se encuentra en la posición axial. Sin embargo, en la celda unitaria se observa la presencia de un dímero, el cual se forma a través de puentes de bromo debidos a interacciones secundarias Te...Br, como se muestra en la figura 11. El modo de coordinación del ligante ditiofosfato es anisobidentada con un ángulo de mordida S-Te-S de  $75.8(1)^\circ$  y distancias de enlace Te-S de  $2.631(3) \text{ \AA}$  y de  $2.728(2) \text{ \AA}$ . El promedio de las distancias Te-S en el compuesto [16] es de  $2.679(3) \text{ \AA}$  y es más larga que las distancias Te-S promedio de algunos otros compuestos de Te(II), tales como;  $\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$  y  $\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$  con valores de  $2.440(5) \text{ \AA}$  y de  $2.410 \text{ \AA}(1)$ , respectivamente. Lo anterior se debe a los diferentes estados de oxidación y números de coordinación del átomo de telurio que tiene cada uno de estos complejos. En derivados de ditiocarbamatos de Te(II) y Te(IV) es notoria la misma diferencia, donde el valor promedio de las distancias del enlace Te-S en  $\text{Te}[\text{S}_2\text{CNET}_2]_2$ <sup>66</sup> y  $\text{PhTe}[\text{S}_2\text{CNET}_2]_3$ <sup>27</sup> son de  $2.518(4) \text{ \AA}$  y  $2.743(3) \text{ \AA}$  respectivamente.

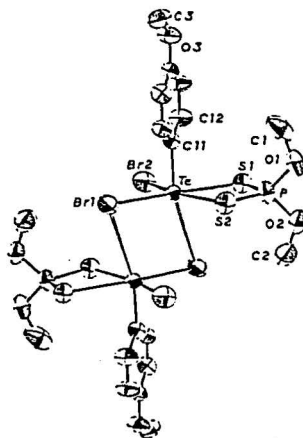


Figura 11 Estructura molecular en el estado sólido de  $[\text{p-MeOC}_6\text{H}_4\text{TeBr}_2(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2)_2]_2$ . [16]

La estructura molecular del  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$  [17] describe una geometría bipirámide trigonal distorsionada, con un par libre estereoquímicamente activo ocupando una posición ecuatorial, tal como se muestra en la figura 12. Los ligandos ditiofosfatos tienen una coordinación monodentada con los átomos de azufre ocupando las dos posiciones axiales, y los átomos de carbono de los grupos fenilo están unidos al telurio ocupando dos posiciones ecuatoriales, el ángulo formado entre ellos C-Te-C es de  $98.5(2)^\circ$ .

La asignación del modo de coordinación de los ligandos ditiofosfatos en el compuesto [17] no es clara. Al hacer una comparación entre algunas distancias de enlace secundario Te...Cl ( $3.4\text{-}3.7 \text{ \AA}$ )<sup>67-70</sup> con distancias telurio-azufre del compuesto [17], donde los átomos de azufre los cuales no están enlazados con el telurio, los valores son Te...S(2)  $3.383(2) \text{ \AA}$  y Te...S(4)  $3.362(2) \text{ \AA}$  sugieren la existencia de interacciones secundarias Te...S en el

compuesto [17]; en este caso, los átomos de azufre parecen completar una geometría octaédrica distorsionada por lo que ésta parece ser su geometría.

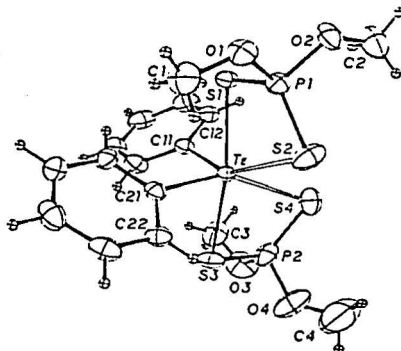


Figura 12. Estructura molecular en el estado sólido de  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$  [17].

Las longitudes del enlace P-S (2.045 Å y 2.022 Å) y P=S (1.934 Å y 1.928 Å) son similares a las observadas en el compuesto  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ <sup>71</sup> en el cual los grupos ditiofosfato presentan un modo de coordinación bidentado. Pero también, son similares a algunos compuestos donde el grupo ditiofosfato es monodentado, tales como:  $\text{Ph}_3\text{Ge}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]$ <sup>72</sup> (2.060(2) Å) y 1.923(2) Å y  $\text{Ph}_3\text{Sn}[\text{P}(\text{OEt})_2]$ <sup>73</sup> (2.054(1) Å) y (1.931(1) Å).

Drake<sup>74</sup> y colaboradores reportaron las estructuras cristalinas de los compuestos  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]_2$  [18] y  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{POCH}_2\text{CEtCH}_2\text{O}]_2$  [19], en ambos compuestos se observa una geometría bipirámide trigonal distorsionada, con un par libre estereoquímicamente activo ocupando una posición ecuatorial, como se muestra en las figuras 13 y 14. Los dos grupos metilo ocupan las otras dos posiciones ecuatoriales y las posiciones axiales están ocupadas por un átomo de azufre de cada uno de los grupos ditiofosfato.

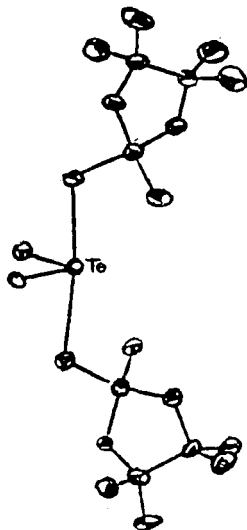
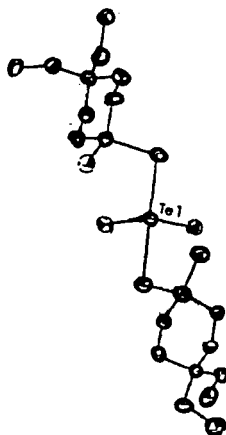


Figura 13. Estructura molecular en el estado sólido de  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{POMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]$  [18].

Así como los derivados ditioposfosatos no cíclicos, los compuestos [18] y [19] presentan distancias intramoleculares de enlaces secundarios Te-S, con valores de 3.3341(2) Å y 3.349(3) Å para el compuesto [18] y 3.490(3) y 3.5516(2) Å para el compuesto [19], las cuales son menores a los radios de van der Waals. Por tanto estos compuestos se pueden representar con geometrías de un octaedro distorsionado.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 14. Estructura molecular en el estado sólido del  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CH}_2\text{Et}_2\text{CH}_2\text{O}]_2$ . [19]

Drake<sup>75</sup> obtuvo dos compuestos del tipo  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]_2$  [20] y  $2\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{POCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{Ph}_2\text{TeCl}_2 \cdot \text{CS}_2$  [21], como se muestra en la figura 15, en ambos compuestos el átomo de telurio tiene un par libre que es aparentemente activo y ocupa una posición ecuatorial en una bipirámide trigonal distorsionada, y los grupos fenilo ocupan las otras posiciones ecuatoriales.

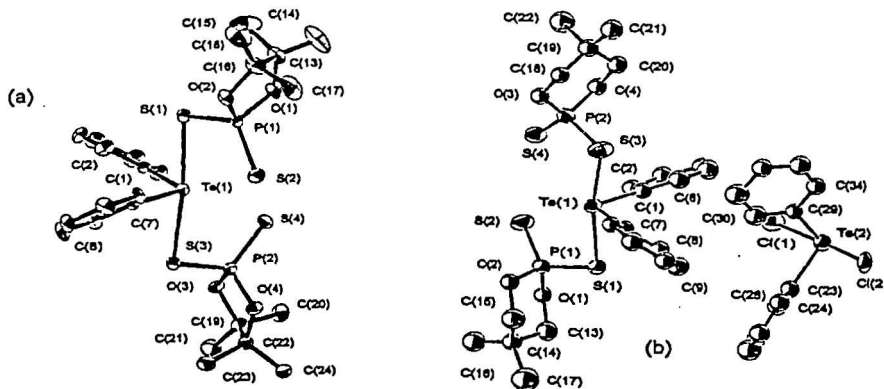


Figura 15. Estructura molecular de a)  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]_2$  [20] y (a)  $2\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{POCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{Ph}_2\text{TeCl}_2 \cdot \text{CS}_2$  [21]

Sin embargo, debido a posibles interacciones secundarias entre el telurio y los átomos de azufre no enlazados en las moléculas, con valores de 3.322(2) Å y 3.402(3) c en el compuesto [20], y 3.637(7) Å y 3.479(7) Å en el compuesto [21], cambian la geometría molecular de los compuestos a un octaedro distorsionado para el compuesto [20] y una pirámide pentagonal distorsionada para el compuesto [21].

Por lo anterior se puede concluir que en los compuestos con ditioposfosatos, su modo de coordinación es anisobidentado con distancias Te-S (3.3 Å) mayores a las distancias observadas en los derivados con ligantes ditiocarbamatos (valores cercanos a los 3.2 Å). Además con este tipo de ligandos el átomo de telurio tiende a formar dímeros en el estado sólido.

### 1.5.3 DITIOXANTATOS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Singh<sup>50</sup> sintetizó al metilxantato de trifeníl telurio (IV) [28], y en su estructura molecular se observa la formación de un dímero, como se muestra en la figura 16. En este

compuesto los dos átomos de telurio tienen una geometría de un octaedro distorsionado, donde los átomos de carbono de los grupos fenilo ligados al telurio forman una cara y dos átomos de azufre con el par libre forman la otra cara.

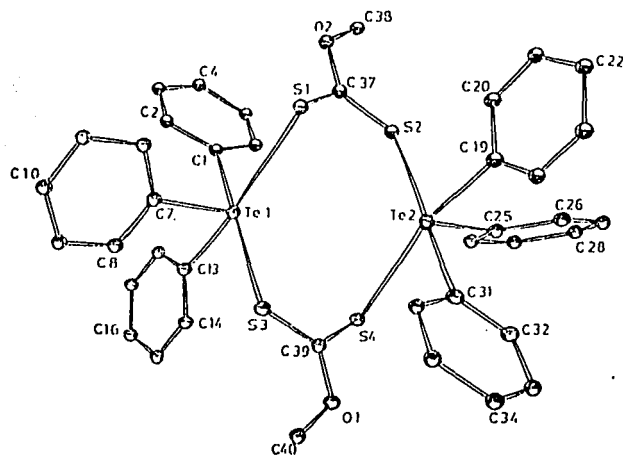


Figura 16. Estructura molecular en el estado sólido de  $\text{Ph}_3\text{Te}(\mu\text{-S}_2\text{COMe})_2\text{TePh}_3$  [22].

Además sintetizó al isobutilxantato de trifeniltelurio(IV) [23], su estructura molecular se muestra en la figura 17, el ligante  $\text{Bu}^i\text{CS}_2^-$  está quelatado asimétricamente con el telurio. El átomo de telurio en el compuesto [23] tiene una geometría molecular de un octaedro distorsionado, con tres átomos de carbono de los grupos fenilo en una cara, y dos átomos de azufre y un par electrónico libre en la otra.

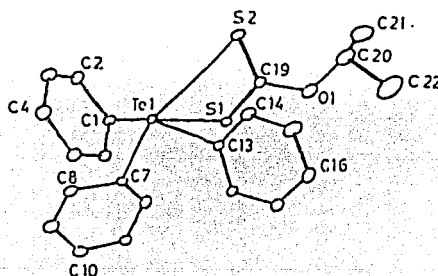


Figura 17. Estructura molecular de  $\text{Ph}_3\text{Te}(\text{S}_2\text{CO}^i\text{Bu})$  [23]

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Los xantatos de alquilo del ion trifeniltelurio muestran una variación progresiva en la estructura cuando el grupo alquilo de los ligantes de azufre cambia de metilo a isobutilo. El metilxantato forma un dímero con especies  $\text{Ph}_3\text{Te}^+$ , en el cual ambos ligantes están coordinados a través de puentes, como se muestra en la figura 16, el etilxantato también tiene una estructura dimérica, pero los dos átomos de los ligantes se coordinan formando un puente y una coordinación de modo  $\eta^2$ , resultando la presencia de dos telurios con un número de coordinación 6 en la misma molécula. En el isobutilxantato, el azufre donador es quelatado asimétricamente en vez de formar la molécula dimérica. Esto es probablemente debido al impedimento estérico del grupo isobutilo para dimerizarse, el efecto estérico del grupo etilo es más pequeño que el grupo *i*Bu, pero más grande que el de Me, por lo que una estructura intermedia se encontró para el etilxantato de  $\text{Ph}_3\text{Te}^+$ .

Un análisis estructural muestra que el anión  $[\text{Te}(\text{S}_2\text{COEt})_3]^-$  tiene un número de coordinación 5, <sup>76</sup> con solamente cinco de los seis átomos de azufre potencialmente donadores enlazados al átomo de telurio, como se muestra en la figura 18. Esta geometría parecer ser resultado de la actividad estérica de dos pares libres, y aparentemente asumen posiciones axiales de una pirámide pentagonal ordenada por siete pares de electrones en la capa de valencia del átomo de telurio. Sin embargo, el ambiente del átomo de telurio es asimétrico con cada grupo xantato bidentado formando un enlace largo (3.051(4) Å y 3.059(4) Å) y uno corto (2.647(4) Å y 2.679(4) Å) de Te-S y hay arreglos de tal manera que dos enlaces largos ocupan posiciones adyacentes en el plano pentagonal. El quinto enlace Te-S es el más corto de los enlaces (2.503(3) Å) el cual pertenece a un ligante con un modo de coordinación monodentada. Por lo que se puede resumir que los ligantes ditiocarbamatos, ditioposfatos y xantatos influyen en el modo de coordinación de los ligantes 1,1-ditiolatos, así como en la geometría molecular del átomo de telurio en cada uno de este tipo de derivados.

En general el átomo de telurio coordinado con xantatos puede presentar dos modos de coordinación en la misma molécula: el monodentado y el anisobidentado, además según el sustituyente de estos ligantes 1,1-ditiolato forman dímeros, a través de un puente entre el átomo de telurio y el ligante o mediante la formación de quelatos.

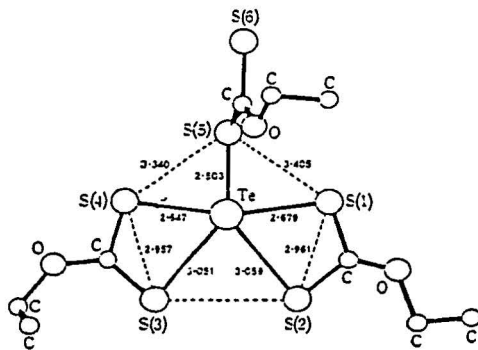


Figura 18. La estructura del anión  $[\text{Te}(\text{S}_2\text{COEt})_3]^-$  visto en la dirección perpendicular al plano  $\text{TeS}_5$  y algunas distancias importantes

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## RESULTADOS

Dentro del grupo de investigación de Cea se sintetizaron compuestos de telurio coordinados con ligantes ditiocarbamatos y ligantes de mordida grande como lo es el imidotetrafenilditiofosfinato, tales como:  $C_8H_8Te(L)[SPh_2]_2N$  ( $L=S_2CNEt_2$ ,  $S_2CNC_5H_{10}$  y  $S_2CNC_4H_8S$ )<sup>77</sup> y  $(C_4H_8Te(L)[(SPh_2)_2N])$  ( $L=S_2CNEt_2$ ,  $S_2CNC_5H_{10}$  y  $S_2CNC_4H_8S$ ).<sup>78</sup> En todos estos compuestos se observó una geometría de bipirámide trigonal distorsionada con la presencia del par libre estereoquímicamente activo en una de las posiciones ecuatoriales, así como también un modo de coordinación anisobidentado en ambos ligantes bidentados.

En este trabajo se usaron diferentes ligantes 1,1-ditioalatos tales como: ditiocarbamatos, ditiofosfatos, ditiofosfinatos y xantatos, los cuales son considerados como ligantes de mordida pequeña. Aquí se propone que la distorsión en la geometría molecular de bipirámide trigonal del átomo de telurio en estos compuestos se debe, tanto al modo de coordinación de los ligantes 1,1-ditioalatos y a su ángulo de mordida, como al efecto que tiene el par libre del átomo de telurio.

## 2.1 Compuestos $O(CH_2CH_2)_2TeS_2CR$ [ $R=N(CH_2CH_2)_2, NEt_2$ ]

Los compuestos ditiocarbamato de telurio se prepararon a partir de una reacción de sustitución entre el 1,1-diyodo-4-oxa-1-telurociclohexano y las sales de sodio de los ditiocarbamatos correspondientes de acuerdo con la figura 19. Estos compuestos de Te (IV) son estables al aire pero inestables en disolución de  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , de tal manera que al paso del tiempo comienza su descomposición hasta telurio elemental ( $Te^0$ ) y dímeros del ligante.

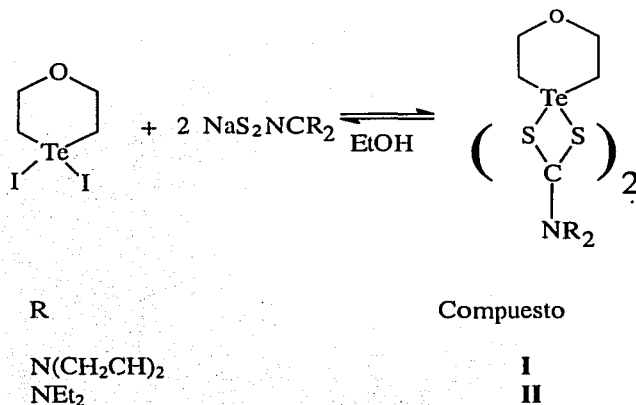


Figura 19. Obtención de ditiocarbamatos de telurociclohexanos.

Los compuestos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos: IR, RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ , así como por EM-IE y a través de la técnica de difracción de rayos-X se elucidó la estructura molecular del compuesto **I**, utilizando el método de difusión de capas por contacto líquido-líquido.

### 2.1.1 Espectroscopia de infrarrojo.

Las bandas relevantes de los compuestos **I** y **II** mostradas en la tabla 6 fueron asignadas por comparación con tablas de IR de compuestos análogos. En los compuestos que contienen al grupo  $S_2CNR_2$  existe la posibilidad de estructuras resonantes que manifiestan la distribución electrónica y que están relacionadas con el modo de coordinación hacia el átomo central<sup>79</sup>. Estos se representan en la figura 20.

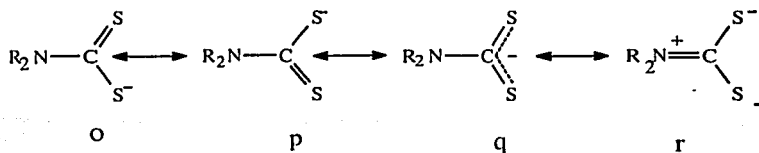


Figura 20. Estructuras resonantes del grupo  $[S_2CNR_2]^-$ .

Se ha observado que la frecuencia vibracional  $\nu(C-NR_2)$  para enlaces dobles  $\nu(C=N)$  es aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$  y para enlace sencillo  $\nu(C-N)$  es aproximadamente  $1000\text{ cm}^{-1}$ , lo cual refleja un significativo carácter  $\pi$  en los enlaces para valores intermedios. Las bandas en la región de  $1690$  a  $1640\text{ cm}^{-1}$  y  $1350$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a las frecuencias de elongación  $\nu(C=N)$  y  $\nu(C-N)$  en compuestos que contienen la estructura r y o (igual a p) respectivamente. La aparición de bandas entre estas dos regiones es generalmente asignada a una estructura intermedia en la cual el átomo de nitrógeno participa en una donación hacia el fragmento  $CS_2$ , cuya frecuencia de elongación también se ve incrementada, apareciendo generalmente en la región de  $1020$  a  $970\text{ cm}^{-1}$ .<sup>80</sup>

Bonati<sup>81</sup> y Srivastava<sup>82</sup> propusieron que en esta región el número de bandas podría ser indicativo del modo de coordinación de ligantes ditiocarbamato; esto es, una banda intensa sugiere una coordinación bidentada, mientras que dos bandas sugieren una coordinación monodentada. La asignación convencional de la vibración  $\nu(C-S)$  en ditiocarbamatos sintetizados por Bailey tiene intervalos de  $963-982\text{ cm}^{-1}$ <sup>33</sup> y  $946-973\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>34</sup> donde sus estructuras moleculares en el estado sólido mencionadas en antecedentes en la sección 1.5.1, muestran un modo de coordinación anisobidentado.

El compuesto I presenta una banda con un valor de  $1425\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración  $\nu(CN)$ , lo que sugiere la deslocalización de la densidad electrónica hacia el fragmento  $CS_2$ . Además este compuesto presenta dos bandas con valores  $932$  y  $1002\text{ cm}^{-1}$  las cuales son similares a las listadas para los compuestos de Bailey antes mencionados, por lo anterior sugerimos un modo de coordinación anisobidentado para el compuesto I. El compuesto II presenta una banda con un valor de  $1263\text{ cm}^{-1}$  y dos bandas con valores de  $1016\text{ cm}^{-1}$  y  $1091\text{ cm}^{-1}$  y éste compuesto sugiere la misma coordinación que el compuesto I. La banda  $\nu(Te-S)$  es muy distintiva, además de ser típica para muchos enlaces metal-azufre con intervalos de  $360-390\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente;<sup>64</sup> una banda en  $315\text{ cm}^{-1}$  se asignó a esta vibración para el compuesto I y de  $325\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto II.

Tabla 6. Datos de Infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}(\text{S}_2\text{CR})_2$ .<sup>a</sup>

R	$\nu(\text{CN})^a$	$\nu(\text{CS})^a$	$\nu(\text{TeS})^b$	$\nu(\text{TeC})^a$
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$	1425 i	1002 m 913 m	315 i	551 d
$\text{N}(\text{Et}_2)$	1263 i	1091 i 1016 i	375 i	565 d

a) Espectros de vibración 1 y 6 ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a los compuestos I y II.

b) Espectros de vibración 2 y 7 ( $600\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a los compuestos I y II.

### 2.1.2 Espectrometría de masas.

Los fragmentos más importantes observados en los espectros de masas obtenidos por impacto electrónico son listados en la Tabla 7. En ninguno de estos dos compuestos fueron observados los iones moleculares, lo cual confirma su inestabilidad al incrementar la temperatura, esto habla de interacciones débiles entre el telurio y los ligantes bidentados conteniendo azufre.

En ambos compuestos se observa el fragmento  $m/z=200$  que corresponde al ciclo inorgánico del telurio. Además existe un fragmento que representa la formación de un enlace S-S, correspondiente al dímero del ligante.

Bailey<sup>34</sup> planteó en sus resultados por esta técnica una descomposición, a través de una eliminación reductiva de  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNR}_2]_2$  generando un compuesto de Te(II),  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$  y su dímero correspondiente  $[\text{S}_2\text{CNR}_2]_2$ .

Tabla 7. EM-IE a 70 eV para  $O(CH_2CH_2)_2Te[S_2CNR_2]_2$   
m/z (% intensidad) <sup>a</sup>

Fragmento	NEt <sub>2</sub> (II)	N(CH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (I)
M <sup>+</sup>	b	b
[S <sub>2</sub> CNR <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> <sub>2</sub>	296(45)	288(16)
[O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Te] <sup>+</sup>	200(23)	200(5)
[S <sub>2</sub> CNR <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	148(37)	144(15)
[SCNR <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	116(100)	112(100)
[SCNR] <sup>+</sup>	88(52)	-
[NR <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	72(13)	68(26)

a) Espectros de EM-IE número 3 y 8 de los compuestos I y II.  
b) No se observó el ion molecular.

### 2.1.3 Resonancia magnética nuclear.

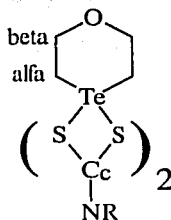
Estudios previos reportados sobre análogos de difenil telurio  $Ph_2Te[S_2CNR_2]_2$ , indican que en disolución existe un intercambio rápido de tales especies y es a través reacciones de eliminación-reductiva de los grupos alquilo en ligantes diaquil ditiocarbamatos.

Drake y colaboradores <sup>34, 83</sup> describieron en algunos artículos la descomposición de complejos del tipo  $R_2Te[S_2CNR'_2]_2$  [R= Ph, Me, p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R'=Me, Et, i-Pr, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>], donde al paso del tiempo a través de reacciones de eliminación reductiva se tienen las siguientes especies  $Ph_2Te$  y un dímero del ligante  $[S_2CNR_2]_2$ . En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de todos estos compuestos, las señales de los metilos y metilenos provenientes de los ditiocarbamatos (R') presentan equivalencia magnética, por ejemplo: en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del compuesto  $Ph_2Te[S_2CNMe_2]_2$  solamente se da un valor del desplazamiento químico para los protones y carbonos de los metilos con un valor de 3.5 ppm y 43.9 ppm respectivamente. Por otro lado el modo de coordinación en el estado sólido de estos compuestos sintetizados por Drake,  $R_2Te[S_2CNR'_2]_2$  <sup>34</sup> es de tipo anisobidentado.

Los compuestos I y II son solubles en CDCl<sub>3</sub>, existe un alto grado de descomposición en disolución de este tipo de compuestos debido a que los espectros fueron obtenidos después

de sintetizar cada uno de ellos. El grupo de espines correspondiente al anillo de telurio de ambos derivados de ditiocarbamatos se describe como un sistema AX, la asignación y el valor de los desplazamientos químicos de los protones y carbonos del anillo 4-oxatelerano se muestra en la tabla 8. El valor de integración de los espectros define una doble sustitución de los yodos procedentes de la materia prima por dos ligantes ditiocarbamatos.

Tabla 8. Datos de desplazamiento químicos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  <sup>a</sup>(en ppm) de los compuestos  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{TeS}_2\text{CNR}$ .



R	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>c</sub>
Et (II)	3.13	4.26	27.95	66.73	198.15
(CH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (I)	3.16	4.25	28.22	66.62	195.98

a) Espectros 4 y 9 de RMN de  $^1\text{H}$  y espectros 5 y 10 de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos I y II respectivamente.

Para el compuesto I en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  los protones pertenecientes al sustituyente 3-pirrolin son químicamente equivalentes, en el espectro se observan dos señales anchas; en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , los carbonos de los ditiocarbamatos son equivalentes, pues se observan en los espectros de  $^{13}\text{C}$  una señal para cuatro carbonos metilenos, la cual se encuentra en la región de metilenos cíclicos y otra señal corresponde a cuatro metinos, la cual se encuentra en la región de carbonos vinílicos. La asignación y el valor de los desplazamientos químicos de los protones y carbonos del grupo R pertenecientes a los ligantes 1,1-ditiocarbamatos se listan en la tabla 9. El carbono cuaternario del fragmento CS<sub>2</sub> tiene un desplazamiento químico de 196.0 ppm.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto II se puede definir como un espectro de primer orden con señales y multipletes bien definidos con dos tripletes que pertenecen a la 4-oxatelerociclohexano, donde el valor de la integral corresponde a cuatro protones por cada

multiplete, por lo que estos protones son químicamente equivalentes, en la tabla 8 se muestran la asignación en ppm de los protones y carbonos del anillo 4-oxatetrahidropiridino. El valor de la integral del espectro correspondiente a los protones de los ligantes ditiocarbamatos del compuesto **II**, sugiere una doble sustitución del halógeno por dos ligantes ditioposfatos donde un triplete corresponde a cuatro metilos pertenecientes al ligante y un cuarteto corresponde a cuatro metilenos que pertenecen al dietilditiocarbamato del compuesto **II**. En la tabla 9 se listan los valores en ppm de las señales de protón y carbono de estos 1,1-ditiocarbamatos.

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto **II**, se observan cuatro señales de carbono, dos corresponden a los carbonos del anillo inorgánico y existen otras dos que corresponden a los carbonos de los ligantes. La señal con un desplazamiento químico de 48.31 ppm equivale a cuatro carbonos metilenos y otra señal con un desplazamiento químico de 12.1 ppm corresponde a cuatro carbonos metilos, los cuales son magnéticamente equivalentes. Además se observa una señal de un carbono cuaternario que corresponde al carbono del fragmento  $\text{CS}_2$  con un desplazamiento químico de 198.15 ppm.

Tabla 9. Datos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los grupos R de  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNR}_2]_2$ <sup>a</sup>

R	Núcleo	$\delta(\text{ppm})$	Multiplicidad	Integración	Asignación
NEt <sub>2</sub>	$^1\text{H}$	1.29	Triplete	12H	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
		3.93	Cuarteto	8H	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>(II)</b>	$^{13}\text{C}$	12.1	Singulete	4C	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
		48.32	Singulete	4C	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
N(CH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub>	$^1\text{H}$	4.49	Singulete	8H	N(CH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub>
		5.88	Singulete	4H	N(CH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub>
<b>(I)</b>	$^{13}\text{C}$	59.67	Singulete	4C	N(CH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub>
		125.68	Singulete	4C	N(CH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub>

a) Espectros 4 y 9 de RMN de  $^1\text{H}$  y espectros 5 y 10 de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **I** y **II**.

### 2.1.4 Cristalografía de rayos X

Estructura cristalina y molecular de  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]_2$  (**I**)

Los datos cristalográficos para el compuesto **I** se muestran en la tabla 10.



Tabla 10. Datos cristalográficos y de solución para el compuesto I.

Fórmula	$C_{14}H_{20}N_2OS_4Te$
M	488.16
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda	$a = 11.424(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.285(1) \text{ \AA}$ $\beta = 110.83(1)^\circ$ $c = 12.604(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1922.4(3) \text{ \AA}^3$
Densidad calculada	$1.687 \text{ mg/cm}^3$
Coefficiente de absorción	$1.984 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	968
Tamaño de cristal	$0.60 \times 0.42 \times 0.34 \text{ mm}$
Color	amarillo
Intervalo para $2\theta$ ( $^\circ$ )	1.50 a 25.00
Reflexiones	3549
Reflexiones observadas	3375 ( $R_{int} = 0.0203$ )
Transmisiones (máximos y mínimos)	0.0634 y 0.506
Datos/ restricciones / parámetros	3375 / 0 / 200
Bondad de ajuste ( $F^2$ )	1.149
R final [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0407$ $wR2 = 0.1284$
Indíces R (datos colectados)	$R1 = 0.0567$ $wR2 = 0.1604$
Coefficiente de extinción	0.0130(14)

El átomo de telurio en el compuesto I tiene una geometría molecular de una bipirámide trigonal distorsionada, formada por los átomos S(3), Te(4), C(3), C(5) S(1) con los átomos de azufre en las posiciones axiales [Te-S(3)  $2.07(2) \text{ \AA}$ , Te-S(1)  $2.66(2) \text{ \AA}$ ] y dos átomos de carbono en el plano ecuatorial [C(3)-Te(4)-C(5)  $96.1(4)^\circ$ ], la quinta posición en el plano ecuatorial esta aparentemente ocupada por un par de electrones libre estereoquímicamente activo, como se muestra en la figura 21. Como se mencionó en el capítulo de antecedentes en la sección 1.5.1, Bailey sintetizó algunos derivados de Te(IV) coordinados con ditiocarbamatos tales como:  $Ph_2Te[S_2CNMe_2]_2$ <sup>34</sup>,  $Me_2Te[S_2CNMe_2]_2$  y  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2Te[S_2CNMe_2]_2$ <sup>33</sup>, de los cuales describió sus geometrías moleculares como bipirámides trigonales distorsionadas.



Como anteriormente se mencionó; Dakternieks, Drake y Bailie sintetizaron algunos ditiocarbamatos de telurio (IV), compuestos en donde los ligantes ditiocarbamatos tienen una coordinación anisobidentada. En la tabla 11 se comparan algunas distancias y ángulos de enlace de algunos derivados de telurio con el compuesto I obtenido en este trabajo.

Tabla 11. Distancias y ángulos de enlace de algunos derivados de telurio (IV).

Compuesto	Te-S(1) Å	Te-S(3) Å	Te-S(2) Å	Te-S(4) Å	S3-Te-S1 (°)	S2-Te-S1 (°)	S4-Te-S3 (°)
I	2.66(2)	2.60(2)	3.21(2)	3.28(4)	163.53(6)	60.49(6)	60.23(5)
$C_8H_8Te(Et\ dtc)_2$ <sup>(80)</sup>	2.60(1)	2.62(1)	3.22(1)	3.27(1)	168.55(4)	(a)	(a)
$Ph_2Te[S_2C\ NMe_2]_2$ <sup>(33)</sup>	2.62(1)	(a)	3.19(2)	(a)	172.0(1)	61.0(1)	(a)
$Me_2Te[S_2\ CNMe_2]_2$ <sup>(32)</sup>	2.65(1)	2.62(2)	3.17(2)	3.17(2)	167.58(7)	61.0(3)	61.1(3)
(p- $MeOC_6H_4$ ) $_2Te[S_2Cn\ Me_2]_2$ <sup>(32)</sup>	2.63(3)	2.61(3)	3.26(3)	3.18(3)	177.8(1)	60.1(4)	61.5(4)
$Me_2Te[S_2\ CN(CH_2)_3\ CH_2]_2$ <sup>(81)</sup>	2.61(9)	2.65(8)	3.18(1)	3.33(1)	162.2(3)	61.3(3)	58.8(2)
$Me_2Te[S_2\ CN(CH_2)_4\ CH_2]_2$ <sup>(81)</sup>	2.63(4)	2.59(4)	3.16(4)	3.18(4)	173.1(1)	61.2(1)	61.3(1)

a) no están listados en los artículos correspondientes.

Es interesante notar que en la tabla anteriormente citada, todas las distancias Te-S son menores a los radios de van der Waals (3.59 Å), por tanto las distancias Te-S(2) y Te-S(4) se pueden considerar como interacciones secundarias intramoleculares. Distancias cercanas a 3.2 Å y ángulos de mordida de 61° parecen ser característicos de los ditiocarbamatos anisobidentados enlazados al telurio,<sup>15,16,24</sup> mientras que el ángulo de mordida en ligantes completamente bidentados es mayor de 64°.<sup>84</sup>

En la celda unitaria se observa la formación de dímeros, debido a interacciones intermoleculares entre dos átomos de telurio y dos átomos de azufre, tal como se muestra en la figura 23.



## 2.2 Compuestos $O(CH_2CH_2)_2Te[S_2POR_2]_2$ (R= Me, Et)

Los compuestos diorganofosforoditioato de 4-oxa-1-teluropirano se prepararon a partir de la reacción de una doble eliminación-sustitución entre el 1-oxa-4,4-diyodo-1-telurociclohexano y la sal de potasio del ácido fosforoditioico correspondiente en etanol de acuerdo con la figura 24. La caracterización fue basada en puntos de fusión y análisis elemental de H y C. Todos los compuestos son inestables al aire, solubles en  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$  y benceno. Se presenta en el capítulo V los detalles experimentales y propiedades físicas.

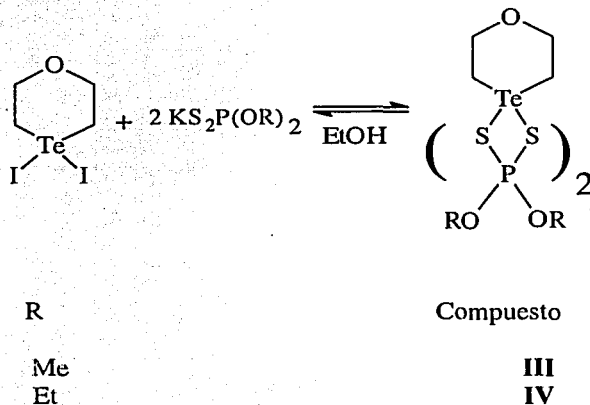


Figura 24. Obtención de diorganofosforoditioatos de 4-oxa-1-telurociclohexano.

Estos compuestos fueron caracterizados por los métodos espectroscópicos de IR, RMN  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ , así como por EM-IE, no se obtuvieron monocristales debido a su gran inestabilidad en disolución.

### 2.2.1 Espectroscopia en el infrarrojo

Las bandas relevantes de los compuestos fueron asignadas por comparación con los espectros de compuestos análogos descritos en la literatura y son listadas en la tabla 12.

En recientes publicaciones de ditiofosfatos de germanio se asignaron las bandas  $\nu(POR)$  con valores que se esperan en regiones de  $1015$  a  $965\text{ cm}^{-1}$  y la vibración  $\nu(PO_2)$  en la región  $875-730\text{ cm}^{-1}$ .<sup>72</sup> Mientras que Chadha<sup>55</sup> y colaboradores en comparación con estas bandas de vibración, asignaron los modos de vibración  $\nu(POR)$ ,  $\nu(POS_2)$  y  $\nu(PS_2)$  en los derivados  $RTeX_2[S_2P(OR')_2]_2$  (R=Ph,  $p\text{-CH}_3OC_6H_4$ ; X=Br, Cl; R'=Me, Et, Pr<sup>i</sup>) de

coordinación bidentada con los intervalos 1049-99  $\text{cm}^{-1}$ , 819-778  $\text{cm}^{-1}$  y 792-598  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Además para los derivados del tipo  $\text{R}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR}')_2]_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Pr}^i$ ) con modo de coordinación monodentada se asignaron las vibraciones  $\nu(\text{POR})$ ,  $\nu(\text{PO}_2)$  y  $\nu(\text{PS}_2)$  con intervalos de 1063-989  $\text{cm}^{-1}$ , 823-770  $\text{cm}^{-1}$  y 649-510  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

La asignación de las vibraciones P-S en los ácidos libres  $\text{HS}_2\text{P}(\text{OR})_2$  y sus ésteres  $\text{R}'\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2$  corresponden a dos regiones: 670-630  $\text{cm}^{-1}$  asignado a  $\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$  o  $\nu(\text{P}=\text{S})$  y 520-540  $\text{cm}^{-1}$  asignado a  $\nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$  o  $\nu(\text{P}-\text{S})$ .<sup>85</sup> Lo mismo es encontrado para el compuesto de germanio  $\text{PH}_2\text{Ge}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$ <sup>72</sup> donde el ligante es monodentado.

En 1987 Haiduc hace un análisis donde las diferencias entre  $\nu(\text{P}=\text{S})$  y  $\nu(\text{P}-\text{S})$  o  $\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$ ,<sup>86</sup> ( $\Delta$ ), se pueden usar para determinar el comportamiento del modo de coordinación del ligante, diferencias que en los intervalos 60-70  $\text{cm}^{-1}$  y 70-90  $\text{cm}^{-1}$  son indicativos de coordinación isobidentada y anisobidentada respectivamente, valores mayores de 95  $\text{cm}^{-1}$  implican una coordinación monodentada.<sup>87</sup>

De acuerdo con lo anterior los compuestos **III** y **IV** se asignaron dos bandas correspondientes al modo vibracional  $\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$  donde los valores se listan en la Tabla 12. Haciendo un análisis similar al de Haiduc, el valor de la diferencia de las bandas, los azufres de los ligantes ditioposfatos denotan un modo de coordinación monodentado para los compuestos **III** y **IV**. Tal afirmación se corrobora con los derivados de  $\text{Te}(\text{IV})$  del tipo  $\text{R}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR}')_2]_2$  [ $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Pr}^i$ ] sintetizados por Chadha y que son monodentados.

Tabla 12. Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ <sup>a</sup>

R	$\Delta^b$	$\nu_{\text{as}}(\text{POR})$	$\nu_{\text{s}}(\text{POR})$	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$	$\nu(\text{Te}-\text{S})$
Et (IV)	106	1087 i	1008 i	887 m	794 d	648 m	541 d	-
Me (III)	134	1083 m	1013 i	879 d	798 i	672 i	537 m	351 m

a) Espectros vibracionales 11 y 18 en la región (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) y espectro 12 en la región (600-100  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos **III** y **IV** respectivamente.

b)  $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{PS}_2) - \nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$

## 2.2.2 Espectrometría de masas

Los fragmentos más importantes observados en los espectros de masas son listados en la tabla 13. En estos compuestos el ion molecular no se observa, pero sí el fragmento que corresponde al ciclo inorgánico y algunos fragmentos de los ligantes ditiofosfatos.

Tabla 13. EM-IE a 70 eV para  $O(CH_2CH_2)_2Te[S_2P(OR)_2]_2$ , m/z (% intensidad) <sup>a</sup>

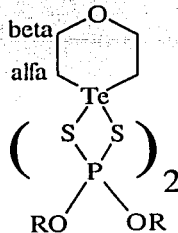
Fragmento	R	
	Me	Et
$[R_2PS_2]_2^+$	314(100)	370(62)
$O(CH_2CH_2)_2Te$	200(14)	200(16)
$[R_2PS_2]^+$	157(31)	185(58)
$[R_2PS]^+$	125(76)	153(74)
$[R_2P]^+$	93(76)	121(94)
$PS^+$	63(10)	63(5)

a) Espectros 13 y 19 de EM-IE de los compuestos **III** y **IV**.

## 2.2.3 Resonancia magnética nuclear

En las tablas 14 y tabla 15, se resumen los datos obtenidos de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  para los compuestos **III** y **IV**. La asignación de las señales se realizó por comparación con la materia prima.

Tabla 14. Datos de desplazamiento químico de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  de derivados diorganofosforoditioato de telurociclohexanos. "



R	H $\alpha$	H $\beta$	C $\alpha$	C $\beta$
Me (III)	3.28	4.27	29.19	65.29
Et (IV)	3.28	4.32	28.35	65.01

a) Espectros 14 y 20 de RMN de  $^1\text{H}$  y espectros 15 y 21 de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos III y IV.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos III y IV el valor de la integral que corresponde a los protones de los ligantes ditiofosfatos de los compuestos de Te (IV), muestran una doble sustitución de los átomos de yodo procedentes del 1,1-diyodo-4-oxatellurociclohexano.

En el compuesto IV fue necesario el uso de un experimento de dos dimensiones, HETCOR (espectro número 23) para poder asignar los metilenos del ligante ditiofosfato, estos carbonos metilénicos tienen un desplazamiento químico que es en valor similar (63.66 y 63.57 ppm) a la señal de los metilenos del anillo inorgánico, los cuales están en posición beta al átomo de telurio (65.01 ppm).



Tabla 15. Datos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los grupos R de  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ <sup>a</sup>

R	Núcleo	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
Me	$^1\text{H}$	3.74	Singulete	6H	MeOPOMe
		3.82	Singulete	6H	Me'OPOMe'
(III)	$^{13}\text{C}$	53.88	Singulete	2C	MeOPOMe
		53.75	Singulete	2C	Me'OPOMe'
Et	$^1\text{H}$	1.37	Triplete	6H	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OPOCH}_2\text{CH}_3$
		1.37	Triplete	6H	$\text{CH}_3'\text{CH}_2'\text{OPOCH}_2'\text{CH}_3'$
		4.17	Cuarteto	4H	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OPOCH}_2\text{CH}_3$
		4.14	Cuarteto	4H	$\text{CH}_3'\text{CH}_2'\text{OPOCH}_2'\text{CH}_3'$
(IV)	$^{13}\text{C}$	15.86	Singulete	2C	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OPOPCH}_2\text{CH}_3$
		15.75	Singulete	2C	$\text{CH}_3'\text{CH}_2'\text{OPOCH}_2'\text{CH}_3'$
		63.66	Singulete	2C	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OPOCH}_2\text{CH}_3$
		63.57	Singulete	2C	$\text{CH}_3'\text{CH}_2'\text{OPOCH}_2'\text{CH}_3'$

a) Espectros 14 y 20 de RMN de  $^1\text{H}$  y espectros 15 y 21 de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos III y IV.

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos III y IV se observan señales magnéticamente no equivalentes para los metilos y metilenos de los ligantes ditioposfosatos de estos compuestos de Te (IV). En los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  del compuesto III se observan dos señales de fósforo, los valores de los desplazamientos químicos se listan en la tabla 16. Al hacer un experimento con el desacoplador encendido se siguieron observando las mismas señales, por tanto se tratan de dos átomos de fósforo magnéticamente no equivalentes. Sin embargo, para el compuesto IV se observa solamente una señal, por lo que estos dos átomos de fósforo son equivalentes.

Como antes se mencionó en el capítulo de antecedentes (sección 1.5.2) Chadha<sup>55</sup> obtuvo las estructuras cristalinas en el estado sólido de algunos compuestos de Te (IV) coordinados con ditioposfosatos del tipo  $\text{R}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $i\text{-Pr}$ ), en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  lista señales equivalentes para los metilos, metilenos y metinos de estos ligantes ditioposfosatos. En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos obtenidos por Drake,<sup>74</sup> se observan señales magnéticamente equivalentes para los metilos y para los metilenos pertenecientes a los ligantes ditioposfosatos cíclicos,  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{POCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}]_2$  y  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{POCH}_2\text{CEt}_2\text{CH}_2\text{O}]_2$ . Además los desplazamientos químicos de las señales de  $^{31}\text{P}$  para los dos compuestos sintetizados por Drake tienen un valor de 105.0 ppm y 92.5 ppm, respectivamente. Por lo anteriormente citado al parecer en estado líquido los ditioposfosatos en espectroscopía RMN presenta cierta equivalencia.

Dakternieks<sup>84</sup> sintetizó un compuesto de Te (IV) coordinado con un ditioposfato,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{O}i\text{-Pr})_2]_2$  para el cual los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  mostraron

equivalencia para los dos ligantes ditiolatos, sin embargo observó mediante experimentos a diferentes temperaturas (desde 30 °C hasta -90 °C) que esta equivalencia en este tipo de ligantes ditiolatos se debe a un rápido intercambio intramolecular en el estado líquido entre el modo de coordinación monodentado y el modo de coordinación bidentado. Por otro lado para el compuesto sintetizado por Dakternieks anteriormente citado, en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  se observa una sola señal de fósforo y tiene un valor del desplazamiento químico de 93.1 ppm, por lo que en solución a temperatura ambiente los átomos de fósforo son equivalentes. Y es similar a los desplazamientos químicos de los compuestos **III** y **IV** obtenidos en este trabajo.

Glidewell<sup>88</sup> propuso una regla empírica que predice los modos de coordinación en disolución para compuestos del tipo  $[(\text{Pr}^{\text{O}})_2\text{PS}_2]\text{M}$  en función de los valores de  $\delta^{31}\text{P}$  para algunos compuestos de Te (**IV**): los modos de coordinación isobidentado (iónico), isobidentado (covalente) y monodentado corresponden a los intervalos de  $\delta^{31}\text{P} > 107$  ppm,  $101 \text{ ppm} > \delta^{31}\text{P} > 87$  ppm y  $\delta^{31}\text{P} < 82$  ppm. De acuerdo con esta propuesta los compuestos **III** y **IV** presentan una coordinación del tipo isobidentada.

Tabla 16. Datos de desplazamiento químico de  $^{31}\text{P}$  para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ <sup>a</sup>

R	Me ( <b>III</b> )	Et ( <b>IV</b> )
$\delta(\text{ppm})^b$	99.9, 99.6	94.6

- a) Espectros 16 y 22 de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los compuestos **III** y **IV**.  
 b) En  $\text{CDCl}_3$ .

## 2.3 Compuestos $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2$ (R=Me, Ph)

Los compuestos diorganofosfinoditioato de telurociclohexano se prepararon a partir de la reacción de metátesis entre el 4,4-diyodo-1-oxa-4-telurociclohexano y la sal de sodio o potasio del ácido fosfinoditioico correspondiente en etanol de acuerdo con la figura 25. Los compuestos no son estables al aire, son de color amarillo, solubles en  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y benceno. Los detalles experimentales y propiedades físicas se detallan en el capítulo V.

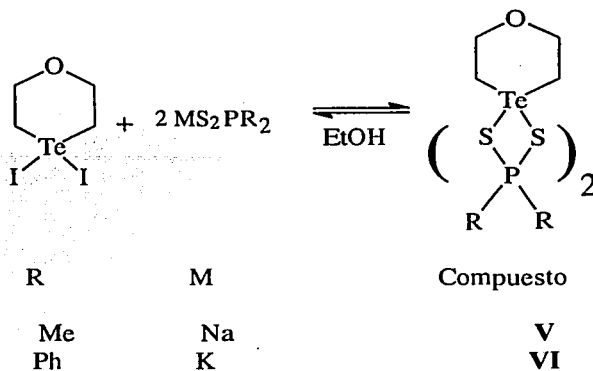


Figura 25. Obtención de diorganofosfinoditioatos de telurociclohexanos.

Todos los compuestos fueron caracterizados por los métodos espectroscópicos de IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  así como por EM-IE. Para estos compuestos no se obtuvieron cristales debido a su gran inestabilidad en disolución.

### 2.3.1 Espectroscopia en el infrarrojo

Para la asignación de las bandas correspondientes a los enlaces fósforo azufre, se ha informado que en el caso del enlace  $\text{P}=\text{S}$  dos bandas características, variables en intensidad, han sido encontradas y tienen intervalos de  $862$  a  $685\text{ cm}^{-1}$  y  $730$  a  $550\text{ cm}^{-1}$ , mientras que para el enlace  $\text{P}-\text{S}$  se han encontrado en la mayoría de las veces, dos bandas en los intervalos de  $613$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  y  $574$  a  $460\text{ cm}^{-1}$ .<sup>85</sup> Sin embargo, en compuestos tales como fosforoditioatos, fosfinoditioatos y fosfonoditioatos se ha encontrado un notable acoplamiento entre las vibraciones  $\text{P}=\text{S}$  y  $\text{P}-\text{S}$  del grupo  $\text{PS}_2$  denominados  $\nu_{\text{as}}$  y  $\nu_{\text{s}}$ , además de los acoplamientos con los grupos R unidos al fósforo.<sup>89</sup> La diferencia  $\Delta$  de estas dos vibraciones en complejos fosfinoditioatos ha sido empleada como parámetro para proponer el modo de coordinación isobidentada o anisobidentada, cuando las diferencias  $\Delta$  están respectivamente dentro de los intervalos de  $60$  a  $70\text{ cm}^{-1}$  o  $70$  a  $90\text{ cm}^{-1}$  y monodentada cuando la diferencia es mayor a  $95\text{ cm}^{-1}$ .<sup>87</sup>

De acuerdo con lo anterior, en los compuestos V y VI esto supone un modo de coordinación monodentada. Además de que la presencia de bandas arriba de los  $3000\text{ cm}^{-1}$ , da evidencia de los grupos alquilo pertenecientes a los anillos aromáticos en el compuesto VI. En la tabla 17 se dan los modos representativos de vibración para estos compuestos.

Tabla 17. Datos de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2^a$ 

R	$\nu(\text{COC})$	$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$	$\Delta^b$	$\nu(\text{TeS})$
Me	1004 m	726 i	586 i	139	329 m 297 m
Ph	1010 m	696 i	533 i	163	351 m

a) Espectros de vibración 24 y 31 en la región ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) y espectros de vibración 25 y 32 en la región ( $600\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ ) de los compuestos V y VI.

b)  $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{PS}_2) - \nu_{\text{s}}(\text{PS}_2)$

La vibración  $\nu(\text{C-O-C})$  reportado por Ali<sup>45</sup> para varios 1-oxa-4-telurociclohexanos, asignó estas bandas de vibración en regiones de  $1090\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.2 Espectrometría de masas

Los fragmentos más importantes observados en los espectros de masas obtenidos por impacto electrónico son listados en la tabla 18.

No se observó el ion molecular para estos compuestos y se detectaron fragmentos correspondientes a especies diméricas procedentes de los ligantes. Es notable la presencia del fragmento correspondiente al anillo inorgánico, además de fragmentos propios de los ligantes y un fragmento que corresponde a un dímero del ligante.

Tabla 18. EM-IE a 70 eV para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2$ , m/z (% intensidad)<sup>a</sup>

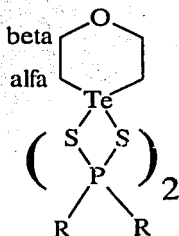
Fragmento	Ph	Me
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}^+$	199(22)	199(32)
$[\text{S}_2\text{PR}_2]^+$	250(35)	125(47)
$[\text{SPR}_2]^+$	217(100)	93(100)
$[\text{PR}_2]^+$	183(16)	61(14)
$[\text{R}]^+$	77(21)	15(2)

a) Espectros 26 y 33 de EM-IE de los compuestos V y VI.

### 2.3.3 Resonancia magnética nuclear

En las tablas 19, 20 y 21 se resumen los datos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  para los compuestos **V** y **VI**. La asignación de las señales fue realizada mediante la comparación con datos informados en la literatura para el anillo inorgánico. Los espectros de hidrógeno en el compuesto **V**, presentan tres grupos de señales con áreas bajo la curva de proporciones 1:1:3, de tal resultado se observa una doble sustitución de los yodos por dos ligantes ditiofosfinatos. Además se observaron para las señales de metilos, dos singuletes con desplazamientos químicos de 2.17 y 2.10 ppm, los cuales no son magnéticamente equivalentes. Cabe mencionar que los espectros de estos compuestos no sólo presentan las señales de los complejos obtenidos sino que también, se observan las señales que corresponden a las materias primas del compuesto.

Tabla 19. Datos de desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  de derivados diorganoditiofosfinatos de telurio (IV), ( $\delta$  ppm).<sup>a</sup>



R	H $\alpha$	H $\beta$	C $\alpha$	C $\beta$
Me ( <b>V</b> )	3.29-3.26	4.32	27.16	65.11
Ph ( <b>VI</b> )	3.04-2.96	4.03	34.44	63.68

a) Espectros 27 y 34 de RMN de  $^1\text{H}$  y espectros 28 y 35 de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **V** y **VI**.

En RMN de  $^{13}\text{C}$  se observaron las señales de los metilos magnéticamente no equivalentes, con desplazamientos químicos diferentes, 30.65 y 29.55 ppm. Debido a la semejanza entre el desplazamiento químico de los metilos y los metilenos  $\alpha$  al telurio, la asignación se hizo mediante la secuencia de pulsos DEPT. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observaron señales en la región de los aromáticos con una multiplicidad que corresponde a un espectro de orden mayor de 1, hay dos multipletes con intervalos de desplazamientos químicos de 7.39-7.44 ppm y 7.62-7.74 ppm, los cuales corresponde a los protones aromáticos del compuesto VI. En RMN de  $^{13}\text{C}$  para los carbonos aromáticos sólo se observaron cinco tipos de carbonos con desplazamientos químicos de 131.19, 130.97 y 130.76 ppm, los cuales corresponde a los carbonos  $\alpha$  y  $\gamma$  al carbono cuaternario unido al fósforo y los carbonos  $\beta$  tienen un desplazamiento de 128.49 y 128.24 ppm.

Las señales de los protones de los anillos inorgánicos son muy anchas, mostrado en algunos casos intervalos de más de 0.1 ppm.

Tabla 20. Datos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los grupos R de  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2^a$

R	Núcleo	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
Me	$^1\text{H}$	2.16	singulete	6H	$\text{CH}_3\text{PCH}_3$
		2.10	singulete	6H	$\text{CH}_3\text{PCH}_3$
	$^{13}\text{C}$	30.65	singulete	2C	$\text{CH}_3\text{PCH}_3$
		29.55	singulete	2C	$\text{CH}_3\text{PCH}_3$
Ph	$^1\text{H}$	7.73-7.63	multiplete	8H	$(\text{m}, \text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{m}, \text{C}_6\text{H}_5)$
		7.45-7.39	multiplete	12H	$(\text{o}, \text{p}, \text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{o}, \text{p}, \text{C}_6\text{H}_5)$
	$^{13}\text{C}$	128.49	singulete	2C	$(\text{m}, \text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{m}, \text{C}_6\text{H}_5)$
		128.24	singulete	2C	
		131.18	singulete	2C	$(\text{o}, \text{p}, \text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{o}, \text{p}, \text{C}_6\text{H}_5)$
		130.97	singulete	2C	
130.76	singulete	2C			

a) Espectros 27 y 34 de RMN de  $^1\text{H}$  y espectros 28 y 35 de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos V y VI.

En RMN de  $^{31}\text{P}$  para ambos compuestos se observó una señal de fósforo, por tanto los dos fósforos son magnéticamente equivalente, con un desplazamiento químico de 55.06 ppm y de 58.76 ppm para los compuestos V y VI respectivamente.

Tabla 21. Datos de desplazamiento químico de  $^{31}\text{P}$  para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2$ <sup>a</sup>

R	Me (V)	Ph (VI)
$\delta(\text{ppm})^a$	55.09	58.75

a) Espectros 30 y 36 de RMN de  $^{31}\text{P}$  de los compuestos V y VI.

Silvestru y Haiduc<sup>90</sup> sintetizaron algunos derivados de Te (IV) coordinados con ditionofosfinatos,  $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{S}_2\text{PR}_2)_2$  [R=Ph, Me, Et]. En los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  las señales que corresponden a los metilos, metilenos y metinos de los ligantes ditionofosfinatos de estos complejos de telurio se llega a predecir cierta equivalencia magnética en las señales para los protones, carbonos y fósforos. Los valores de los desplazamientos químicos del fósforo de dos de estos compuestos;  $\text{PH}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PMe}_2]_2$  54.5 ppm y  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PPh}_2]_2$  56.7 ppm, son similares a los desplazamientos químicos de  $^{31}\text{P}$  de los derivados ditionofosfinatos sintetizados en este trabajo, los cuales tienen desplazamientos químicos de 55.09 y 58.75 ppm para el metil y el fenil ditionofosfinatos respectivamente. Además, ellos observaron un proceso de descomposición de estos ditionofosfinatos de telurio (IV), lo cual corroboraron por espectroscopia de RMN, mediante la presencia de un compuesto de Te (II) [ $\text{Ph}_2\text{Te}$ ] y la formación de un dímero del ligante,  $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{S}-(\text{S})\text{PR}_2]$  [R=Me, Et, Ph]<sup>90</sup>. Tal comportamiento de descomposición parece estar presente en nuestros compuestos V y VI.

## 2.4 Compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$ (R= Me, Et)

Los compuestos O-alkilcarbonoditioato de telurociclohexano se prepararon a partir de la reacción de metátesis entre el 1,1-diyodo-4-oxa-1-telurociclohexano y la sal de sodio del ácido carbonoditioico (xántico) correspondiente, en etanol, de acuerdo a la figura 26. Los detalles experimentales y propiedades físicas se describen en el capítulo V.

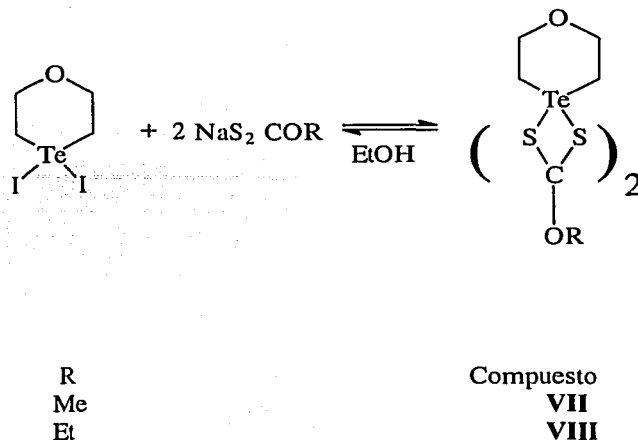


Figura 26. Obtención de organoxantatos de telurociclohexanos.

### 2.4.1 Espectroscopia de infrarrojo

Las bandas de xantato de trifeniltelurio (IV)<sup>50</sup> características son  $\nu(\text{COC})$ ,  $\nu(\text{CO})$  y  $\nu(\text{CS})$  las cuales aparecen en los intervalos  $1500\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$ ,  $1075\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$  y  $1035\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, sugiriendo que los átomos de azufre tienen un modo de coordinación monodentado. Las bandas entre  $280\text{-}330\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración  $\nu(\text{TeS})$ .<sup>50</sup>

En complejos de xantato metálicos se tiene preferencia por el modo de coordinación bidentado de los ligantes, tal es el caso de derivados férricos con ligantes xantato. Morgan<sup>91</sup> sintetizó compuestos tales como  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{SC}(\text{S})\text{OEt})]$  y  $[\text{Fe}(\text{CO})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{S}_2\text{COEt})]$ , y asigna las bandas características en la región de  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . La banda asignada al modo de vibración  $\nu(\text{C-OEt})$  aparece como la más alta de las frecuencias en los complejos con el ligante bidentado  $\nu(\text{COC})$   $1233\text{ cm}^{-1}$ . En ambos compuestos  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{S}_2\text{COEt})]$  y  $[\text{Fe}(\text{CO})(\eta\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{S}_2\text{COEt})]$  el modo de vibración del fragmento  $(\text{C}=\text{S})$  aparece en  $1040\text{ cm}^{-1}$ , los valores del modo de vibración  $\nu(\text{CS})$  son más altos para el compuesto  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{SC}(\text{S})\text{OEt}\}]$  que para  $[\text{Fe}(\text{CO})(\eta\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{S}_2\text{COEt})]$  debido a que en el último complejo con el xantato el enlace C-S tiene menos carácter de doble enlace.

En la tabla 22 se muestra la asignación de los modos de vibración más importantes en los compuestos **VII** y **VIII**. Por lo anteriormente citado podemos decir que nuestros xantatos



derivados tienen un modo de coordinación anisobidentado. Las estructuras moleculares en el estado sólido sintetizadas por Singh <sup>50</sup> y citadas en el capítulo de antecedentes (sección 1.5.3), muestran el tipo de coordinación preferido por este tipo de ligantes 1,1-ditioatos, siendo anisobidentada como antes se mencionó, por lo que se predice que los ditioxantatos tienen una preferencia por este modo de coordinación.

Tabla 22. Datos de Infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$  <sup>a</sup>

R	$\nu$ (COC)	$\nu$ (CO)	$\nu$ (CS)	$\nu$ (Te-S)
Me (VII)	1201 i	1144 i	1060 i	351 m
Et (VIII)	1181 i	1102 i	1026 i	309 m

a) Espectros de vibración 37 y 42 de la región ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) y espectros de vibración 38 y 43 de la región ( $600\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ ) de los compuestos VII y VIII.

## 2.4.2 Espectrometría de masas

Los fragmentos más importantes observados en los espectros de masas obtenidos por impacto electrónico para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$  son listados en la tabla 23. No se observó el ion molecular en estos compuestos, pero si se detectó la presencia de un dímero, debido a la formación del enlace S-S entre dos de los ligantes xantato.

Tabla 23. EM-IE a 70 eV para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$  <sup>a</sup>

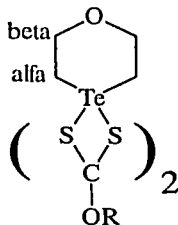
Fragmento	Et	Me
$[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}]^+$	199(46)	199(18)
$[\text{S}_2\text{COR}]_2^+$	242(27)	214(13)
$[\text{S}_2\text{COR}]^+$	121(10)	107(12)
$[\text{SCOR}]^+$	89(100)	75(100)
$\text{R}^+$	29(96)	15(16)

a) Espectros número 39 y 44 de EM-IE de los compuestos VII y VIII.

### 2.4.3 Resonancia magnética nuclear

En las tablas 24 y 25 se dan los resultados obtenidos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los compuestos **VII** y **VIII**. La asignación de las señales fue realizada mediante la comparación con los espectros de la materia prima.

Tabla 24. Datos de desplazamiento químico de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de derivados de diorganoditioxantatos de telurio (IV) ( $\delta$  ppm)<sup>a</sup>



R	H $\alpha$	H $\beta$	C $\alpha$	C $\beta$
Me ( <b>VII</b> )	3.11	4.23	26.96	66.33
Et ( <b>VIII</b> )	3.1190	4.2365	26.69	66.176

a) Espectros 40 y 45 de RMN de  $^1\text{H}$  y espectros 41 y 47 de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **VII** y **VIII**.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  los valores de las integrales denotan una doble sustitución del yodo por los correspondientes xantatos, tal relación se obtiene en los compuestos **VII** y **VIII**. Para el xantato de metilo se observa una sola señal para todos los metilos, por lo que son magnéticamente equivalentes, así como también para el xantato de etilo se observa un cuarteto que integra para cuatro protones y un triplete que integra para seis protones, los valores de los desplazamientos químicos de estos grupos R pertenecientes a los xantatos se listan en la tabla 25.

Estos compuestos presentan una descomposición instantánea al estar en disolución, para el xantato de etilo se hizo un experimento de RMN de  $^1\text{H}$ , el cual se dejó un lapso de 12 h disuelto en  $\text{CDCl}_3$ , lapso en el que aparecen dos nuevas señales con intervalos 4.09-4.16 ppm y 2.72-2.8 ppm, los cuales corresponden a los metilenos del anillo inorgánico de la materia prima, por lo que se podría pensar en una posible descomposición del compuesto.

De la misma manera que sucedió en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  los metilos del compuesto **VII** son equivalentes, y para el xantato de etilo, se obtiene una señal de carbono que corresponde a los dos metilenos que son equivalentes, y una señal que corresponde a los dos metilos. Los valores de los desplazamientos químicos de las señales de  $^{13}\text{C}$  de los grupos R están en la tabla 25.

Tabla 25. Datos de  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$  para los grupos R de  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$  <sup>a</sup>

R	Núcleo	d(ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
Me (VII)	$^1\text{H}$	4.14	Singulete	6H	$[\text{S}_2\text{COMe}]_2$ <sup>b</sup>
	$^{13}\text{C}$	71.07	Singulete	2C	$[\text{S}_2\text{COMe}]_2$ <sup>b</sup>
Et (VIII)	$^1\text{H}$	1.44	triplete	6H	$[\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3]_2$ <sup>b</sup>
		4.61	cuarteto	4H	$[\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3]_2$ <sup>c</sup>
	$^{13}\text{C}$	13.88	singulete	2C	$[\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3]_2$ <sup>c</sup>
		70.66	singulete	2C	$[\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3]_2$ <sup>c</sup>

a) Espectros 40 y 45 de RMN de  $^1\text{H}$  y espectros 41 y 47 de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **VII** y **VIII**.

b) Metilos magnéticamente equivalentes.

c) Metilenos magnéticamente equivalentes.

Dakternieks <sup>84</sup> sintetizó un xantato de telurio (IV),  $\text{C}_2\text{H}_8\text{Te}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ , para los carbonos metilénicos y metílicos del xantato, observó señales magnéticamente equivalentes, como anteriormente se mencionó, tal fenómeno se puede explicar, debido a la existencia de un proceso dinámico que genera tales señales en este compuesto. Bailey y Drake <sup>92</sup> sintetizaron una serie de derivados de xantato de dimetil y difenil telurio (IV),  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$  y  $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$  [R=Me, Et, i-Pr, n-Pr, n-Bu]. Todos estos derivados sufren una reacción de eliminación reductiva dando lugar a un compuesto de Te (II)  $[\text{R}_2\text{Te}]$  y el dimero del ditioxantato  $\text{ROCS}_2\text{S}_2\text{COR}$ . Lo anterior se corroboró haciendo experimentos a diferentes temperaturas (295°K y 318°K) y a diferentes tiempos después de haber disuelto las muestras en  $\text{CDCl}_3$ . Por otro lado los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  las señales que corresponden a los xantatos de los compuestos **VII** y **VIII** son espectros de primer orden.

## DISCUSIÓN

Como se mencionó en el capítulo de resultados en la sección 2.1.1, Bonati y Srivastava propusieron para el fragmento  $\text{CS}_2$  en ditiocarbamatos dos modos de coordinación: monodentado o bidentado según el número de bandas. Para el caso bidentado, proponen la presencia de una banda de gran intensidad y por tanto correspondería a un modo de coordinación isobidentado de acuerdo con la clasificación de ligantes 1,1-ditioalatos propuesta por Haiduc,<sup>2</sup> sin embargo, no sintetizó algún ejemplo que represente el modo de coordinación anisobidentado, para lo cual corresponderían dos bandas de vibración que representan el fragmento  $\nu\text{CS}_2$ , siendo el caso de nuestros compuestos de Te (IV) **I** y **II**. Además la asignación de los picos del fragmento antes mencionado se corrobora por comparación con otros compuestos de Te (IV) sintetizados por Bailey<sup>34</sup> y los cuales presentan una coordinación anisobidentada en el estado sólido.

Haiduc y Silvestru<sup>87</sup> hicieron un análisis similar para los modos de vibración del fragmento  $\nu\text{PS}_2$  de algunos ditiolfosfatos y ditiolfosfinatos de Te (IV). Los resultados obtenidos para nuestros compuestos del **III** al **VI** al analizar las diferencias entre las bandas asignadas a los modos de vibración del fragmento  $\text{PS}_2$ , denotan que los ligantes presentan un modo de coordinación de tipo monodentado. Además, Chada<sup>55</sup> sintetizó derivados de Te(IV), tales como: como  $\text{R}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR}')_2]$  ( $\text{R}=\text{pCH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ , Ph;  $\text{R}'=\text{Me}$ , Et, Pr<sup>t</sup>) de los cuales estableció un modo de coordinación monodentada, soportamos tal afirmación por los datos experimentales de algunos derivados de Te(IV) de ditiolfosfatos y ditiolfosfinatos mencionados en el capítulo de antecedentes, donde al parecer la presencia de un par libre esteroquímicamente activo induce un modo de coordinación monodentado en este tipo de compuestos.

Comparando los valores del modo de vibración  $\nu\text{CS}_2$  reportado por Singh<sup>50</sup>, con los valores obtenidos en los espectros de IR para los compuestos **VII** y **VIII**, podemos establecer que tienen un modo de coordinación anisobidentado. Además en el capítulo de antecedentes (sección 1.5.3) se muestran las estructuras moleculares en el estado sólido de algunos xantato derivados de telurio, donde al parecer, se observa una preferencia de los ditióxantatos con el átomo de telurio por este modo de coordinación.

Al parecer los ocho derivados de Te(IV) aquí sintetizados, sufren de una reacción de descomposición hasta compuesto de Te(II)  $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}]$  y la formación de dímeros. Drake<sup>93</sup> y Dakternieks<sup>84</sup> en recientes artículos observaron el mismo comportamiento para varios derivados de telurio (IV).

En los espectros de masas de los ocho compuestos se denota la presencia de fragmentos que evidencian el ciclo del telurio y otros que corresponden al de los ligantes bidentados, el ion molecular de todos los compuestos no se observa en los espectros.

La RMN es capaz de reflejar un cierto grado de simetría en los compuestos analizados.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  las señales de metilo, metilenos y metinos que pertenecen a los ditiocarbamatos o xantatos, según sea el caso de los compuestos **I**, **II** y **VII**, **VIII**, se observan señales magnéticamente equivalentes, corroborando tal evidencia por el valor de integración de cada una de las señales; por ejemplo: para el compuesto **II**  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_2$ , en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observó una señal que integra para cuatro metilos y otra que integra para cuatro metilenos, los cuales pertenecen al ditiocarbamato de etilo.

Sin embargo, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  las señales de protón para los metilos, metilenos y metinos procedentes de los ligantes ditioposfatos y ditioposfinatos de los compuestos del **III** al **VI**, no presentan una equivalencia magnética como sucede con los otros compuestos anteriormente mencionados, tal es el caso del compuesto **III**  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$  donde en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  las señales que corresponden a los metilos se observaron dos señales con desplazamientos químicos diferentes, las cuales integran para dos metilos cada una.

En los compuestos aquí sintetizados que contienen fósforo al parecer, la no-equivalencia magnética en los grupos R, es una evidencia de la presencia de diferentes isómeros espaciales. Tal equivalencia magnética se puede explicar en estos ocho compuestos por la presencia de diferentes isómeros en solución, donde en los espectros sólo se observa un valor promedio de tales especies, así como los describe Dakternieks en derivados de Te(IV) con carbamatos, ditioposfatos y xantatos.

Analizando los compuestos de la tabla 11 todos presentan un ángulo de mordida que corresponden a valores característicos de ditiocarbamatos coordinados de modo anisobidentado, con una geometría octaédrica distorsionada, donde los átomos de azufre S3 y S1 se encuentran en las posiciones axiales. Al parecer la formación de anillos entre el átomo de telurio y alguno de los ligantes ditiocarbamatos, tiene su contribución en la rigidez de toda la molécula y esto podría afectar al ángulo S3-Te-S1, tal como se observa en la tabla 11. Tal es el caso del compuesto  $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNMe}_2]_2$  en el cual se forma un anillo de 4 miembros entre el átomo de telurio y el dimetil ditiocarbamato, el cual es un anillo demasiado tensado. En el compuesto **I** los ligantes ditiocarbamatos, que son de mordida pequeña influyen en la geometría molecular del átomo de telurio. Tal tensión se puede disminuir si se emplearan ligantes bidentados con ángulos de mordida más amplios y se formarían anillos más flexibles. Cea<sup>78</sup> y colaboradores trabajaron en la síntesis de algunos derivados de telurio (IV) utilizando ligantes con las características antes mencionadas, tales como los imidotetrafenilditioposfinatos,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{L})[(\text{SPPH}_2)_2\text{N}]$  [ $\text{L} = \text{S}_2\text{CNEt}_2, \text{S}_2\text{CNC}_2\text{H}_{10}, \text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{S}$ ] con un ángulo S3-Te-S1 de  $172.99^\circ$  (6),  $169.47^\circ$  (5) y  $171.12^\circ$  (5) respectivamente, los cuales son cercanos a los  $180^\circ$ .

Por otro lado es posible que el anillo de seis miembros que existe en el compuesto **I** donde el átomo de telurio participa, tenga contribución en la distorsión de la geometría que tendría el telurio. Además el par libre del telurio pareciera ser estereoquímicamente activo, este se encuentra colocado en una de las posiciones axiales, donde el plano pentagonal esta

formado por los átomos S1, S2, C5, S3 y S4, dando como resultado una geometría para el átomo de telurio del compuesto **I** de una bipirámide pentagonal.

Para corroborar lo antes mencionado, experimentalmente se podrían sintetizar compuestos de telurio coordinados con ligantes que tuvieran ángulos de mordida más grandes, como las imidotetrafenilditiofosfinatos, el objetivo de estos experimentos sería eliminar las posibles distorsiones en la geometría del átomo de telurio por la formación de anillos y de esta manera se podría observar si la presencia del par libre esterequímicamente activo contribuye a tal distorsión. Además se podrían utilizar ligantes bidentados pero con la restricción de que uno de los átomos de azufre del ligante estuviera protegido químicamente, de tal manera que el ligante tenga sólo la posibilidad de coordinarse a través de un átomo de azufre, de esta manera se eliminaría la contribución que se da a la distorsión en la geometría de los compuestos por la formación de anillos entre los ligantes 1,1-ditioalatos y el átomo de telurio.

## CONCLUSIONES

Para los compuestos sintetizados se encontró que a través de sus modos de vibración de los grupos funcionales ( $\nu\text{CS}_2$ ,  $\nu\text{CN}$ ) pertenecientes a los ditiocarbamatos y xantatos, se propone un modo de coordinación anisobidentado. Sin embargo, el modo de coordinación propuesto por IR en los compuestos que contienen ligantes ditiolfosfatos y ditiolfosfinatos es monodentado.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  obtenidos a temperatura ambiente se concluye que los metinos, metilenos y metilos los cuales forman parte de los ligantes ditiocarbamatos o xantatos de los compuestos **I**, **II** y **VII**, **VIII** son equivalentes. Pero para los compuestos del **III** al **VI** que contienen ligantes ditiolfosfatos y ditiolfosfinatos en los espectros de RMN, sus metilos, metilenos y metinos no muestran una equivalentes como los cuatro compuestos anteriormente mencionados. Tal equivalencia magnética de los grupos R de los ligantes 1,1 ditiolatos al parecer se debe a la presencia de un proceso dinámico en el estado líquido, el cual involucra dos modos de coordinación, el monodentado y el anisobidentado.

En la estructura cristalina para el compuesto **I** se observa un modo de coordinación anisobidentada, con interacciones intermoleculares formando dímeros dentro de la celda unitaria, tal resultado se puede deber a un enlace de coordinación entre un átomo de telurio y un átomo de azufre de diferentes moléculas.

Las distorsiones que tiene la geometría molecular el compuesto **I**  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH})_2]_2$ , se deben principalmente al ángulo de mordida del ligante bidentado y a la formación de un anillo de cuatro miembros entre el átomo de telurio y el ditiocarbamato. Es probable que el ciclo de seis miembros contribuya a estas distorsiones. Además la presencia del par libre del átomo del telurio (**IV**) manifiesta actividad estereoquímica, por lo que la geometría molecular del átomo del telurio es de una bipirámide pentagonal distorsionada con el par libre colocado en una de las posiciones axiales.

## PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos utilizados fueron comerciales, los disolventes usados únicamente se destilaron sin ser previamente secados. Para la preparación de los compuestos  $MS_2PR_2$  y  $MS_2P(OR)_2$  se emplearon tal y como fueron recibidos, tricloro de aluminio, pentasulfuro de difósforo, yoduro de metilo, magnesio, tricloruro de tiofosforilo, sulfuro de sodio no hidratado, así como los alcoholes ROH (R= Me, Et). Para el caso de los compuestos ditiocarbamatos y ditiioxantatos las aminas secundarias, los alcoholes y el disulfuro de carbono fueron empleados sin purificación previa.

Los puntos de fusión fueron determinados con un aparato "Melt Temp" y se informan sin corregir.

Los espectros de infrarrojo fueron determinados en la región de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  y  $600-200\text{ cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro Perkin- Elmer 282-B y Nicolet FT-IR Magna 750, utilizando la técnica de pastilla de KBr y CsI. Las intensidades de las bandas de infrarrojo están abreviadas de la siguiente manera i= intensa, m= mediana, d= débil y los datos se expresan en número de onda  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

La espectrometría de masas fue realizada en los equipos Hewlett-Packard MS-598 y JEOL JMS-AX505HA usando la técnica de impacto electrónico.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  fueron obtenidos en los equipos VARIAN, modelo VXR y UNITY 300 MHz, VARIAN, modelo GEMINI 200 MHz y JEOL, modelo ECLIPSE 300 MHz a temperatura ambiente en cloroformo deuterado, usando como referencias internas y externas TMS y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%). Los desplazamientos químicos están dados en ppm con respecto a las referencias internas.

Los datos fueron colectados a temperatura ambiente en un difractómetro P4/PC con monocromador de Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$ ). Detalles de colección y refinamiento son resumidos en la tabla 10. La estructura molecular y cristalina del compuesto (I) fue elucidada por métodos directos y el refinamiento por diagonalización de mínimos cuadrados, utilizando el programa SHELXS-97. Los átomos de hidrógeno fueron calculados en sus posiciones ideales, con factores de temperaturas fijos.

Los análisis elementales (C, H) fueron realizados por Galbraith Laboratories, Inc. en Knoxville, TN.

### 5.1 Compuesto precursor 4,4-diiodo-1-Oxa-4-telurociclohexano $\text{OC}_4\text{H}_6\text{TeI}_2$ .<sup>45</sup>

Una mezcla del bis(cloroetil)éter (5.72g; 0.04 mol), telurio en polvo (5.1g; 0.04 mol) y yoduro de sodio (23.9 g; 0.16 mol) en 2-butoxietanol fue calentada por 5 h, después se



enfrió y se adicionó agua destilada. El precipitado se filtró, se lavó con agua, la recristalización con etanol da unos cristales anaranjados con un punto de fusión de 154-6° C.

### 5.2 Dialquilfosfinoditioato de sodio $\text{Na}(\text{S}_2\text{PMe}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>94</sup>

Se preparo este dialquilfosfinoditioato de sodio de acuerdo al método descrito a continuación.

A una disolución de yoduro de alquilmagnesio en dietiléter enfriada por medio de un baño de hielo, se adiciona gota a gota una cantidad estequiométrica equivalente de tricloruro de tiosforilo disuelto en dietiléter, cuidando que la temperatura no rebase los 25° C. Al término de la adición se evapora la mezcla de reacción durante 4h. Transcurrido este lapso se enfría e hidroliza con hielo y ácido sulfúrico 2N, separando la fase etérea y extrayendo la fase acuosa con tres porciones de dietiléter. Se juntan las porciones etéreas, las cuales se secan sobre sulfato de sodio anhidro y se concentran por medio de un rotavapor, obteniéndose cristales blancos verduzcos de sulfuro de tetraalquildifosfina,  $\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ , que al ser recristalizados de etanol dan lugar a cristales blancos. Con rendimientos de 93%, p.f.228-9° C.

Para la obtención del dialquilfosfinoditioato se refluyen cantidades estequiométricas de sulfuro de tetraalquilfosfina, sulfuro de sodio, y azufre en acetonitrilo durante una noche. La mezcla de reacción se filtra en caliente, obteniéndose cristales de la disolución filtrada con un rendimiento cuantitativo.

### 5.3 Difenilfosfinoditioato de amonio $\text{NH}_4\text{S}_2\text{PPh}_2$ <sup>95</sup>

En una campana de extracción, bajo nitrógeno y agitando vigorosamente por medio de agitación mecánica, a una mezcla de 88.8 g (0.2 mol) de pentasulfuro de difósforo en 750 ml de benceno seco se agregaron poco a poco 150 g (1.13 mol) de tricloruro de aluminio anhidro. La mezcla de reacción se calentó a reflujo hasta que el sólido desapareció en su totalidad. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla se adicionó lentamente a una mezcla de hielo y agua, agitándose durante una hora. Se separó la fase bencénica, extrayéndose la fase acuosa con tres porciones de benceno; las porciones orgánicas se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y concentradas por medio de un rotavapor. El aceite verde oscuro obtenido se purificó tratándolo con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 20%. Esta disolución fue extraída con tres porciones de benceno; posteriormente se acidificó con ácido clorhídrico al 10% hasta alcanzar un pH 3-4. El aceite verde que se separó fue tratado con 2-propanol y carbón activado obteniéndose cristales blancos-verduzcos del ácido difenilfosfinoditioico con un rendimiento de 82% y punto de fusión 54-55° C.

#### 5.4 Dialquifosforoditioato de potasio $KS_2P(OR)_2$ <sup>96</sup>

Se prepararon los derivados del ácido fosforoditioico con R igual a metilo y etilo de acuerdo al siguiente método.

Una mezcla de pentasulfuro de difósforo con un exceso del alcohol correspondiente (relación molar 1:12) en benceno seco es puesta a reflujo con agitación vigorosa hasta homogeneización de la mezcla (aproximadamente 3-5 h) formándose el ácido dialquilditiofosfórico correspondiente. A esta mezcla se le agregan cantidades estequiométricas de carbonato de potasio en porciones pequeñas, continuándose el calentamiento por una hora más. Se enfría a temperatura ambiente y se filtran por succión los cristales blancos obtenidos, lavándose con hexano y etanol.

#### 5.5 Sales de potasio de derivados del ácido carbamaditioico N, N disustituídos y del ácido carbonoditioico -O-sustituídos $KS_2CG$

A una disolución de un equivalente de amina secundaria o alcohol en cloruro de metileno anhidro se le adiciona lentamente 1.1 equivalentes de disulfuro de carbono controlando que la temperatura no rebase los 20° C, enseguida se le agrega la cantidad equivalente de hidróxido de potasio sólido cuidando que la temperatura no sobrepase los 30° C; la mezcla se agita durante 5 h a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo se filtra, se lava con cloruro de metileno y se seca por succión. En la siguiente tabla 26 se resumen los rendimientos y puntos de fusión para los ditiocarbamatos y xantatos preparados.

Tabla 26. Rendimientos y puntos de fusión de los ditiocarbamatos y xantato de potasio preparados.

G	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)
$N(CH_2CH)_2$	29	319-20
$N(CH_2CH_3)_2$	30	322-4
OMe	80	270-6 (a)
OEt	75	215-6 (a)

a) Descompone

### 5.6 Síntesis general de los complejos ditiocarbamatos, ditioposfatos, ditioposfinatos y xantatos de 4-oxateluociclohexano.

El procedimiento general de la síntesis de los complejos de telurio se mostró en las figuras 20, 25, 26 y 27.

Una mezcla de 4,4-diyodo-1-Oxa-4-teluociclohexano (1 equivalente) y la sal de los correspondientes ligantes bidentados (2 equivalentes) a temperatura ambiente en etanol, con agitación durante 5-7 h. La mezcla de reacción se filtra a través de una columna de sulfato de sodio anhidro y se concentra a sequedad por medio de un rotavapor a presión reducida. En las siguientes Tablas 27 a la 30 se resumen los datos preparativos, analíticos y físicos de los compuestos.

Debido a la inestabilidad de los compuestos muchos de los resultados de los análisis elementales no corresponden al valor teórico.

Tabla 27. Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{TeL}_2$  con ditiocarbamatos.

Materia prima	Ligantes	Producto	Rend. (%)	p.f. (°C)	Análisis elemental (%) <sup>b</sup>	
					C	H
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{TeI}_2$ (g, mmol)	MRNCS <sub>2</sub> (g, mmol)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{TeR}_2$ (peso fórmula)				
(0.15, 0.33)	$\text{Na}[(\text{C}_4\text{H}_6)\text{NCS}_2]$ (0.116g,0.6)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_6)]_2$ <b>(I)</b> (487)	31.05	154-8	35.89 (34.45)	4.55 (4.13)
(0.15, 0.33)	$\text{Na}[(\text{Et})_2\text{NCS}_2]$ (0.149,0.6)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})_2]_2$ <b>(II)</b> (495.6)	30.5	a	-	-

a) aceite

b) valores teóricos esperados entre parentesis.

Tabla 28. Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{TeL}_2$  con ditionfosfatos.

Materia prima	Ligantes	Producto	Rend. (%)	p.f. (°C)	Análisis elemental (%) <sup>b</sup>	
					C	H
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{TeI}_2$ (g,mmol)	$\text{MS}_2\text{P}(\text{OR})_2$ (g,mmol)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ (peso fórmula)			C	H
(0.15, 0.33)	$\text{NaS}_2\text{P}(\text{OMe})_2$ (0.12, 0.6)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$ <b>(III)</b> (549)	45.5	70-75	18.21 (23.39)	3.98 (3.89)
(0.15, 0.33)	$\text{NH}_4\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ (0.134, 0.6)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ <b>(IV)</b> (513)	47.9	a		

a) aceite

b) valores teóricos esperados entre paréntesis

Tabla 29. Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{TeL}_2$  con ditionfosfinatos.

Materia prima	Ligantes	Producto	Rend. (%)	p.f. (°C)	Análisis elemental (%) <sup>a</sup>	
					C	H
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{TeI}_2$ (g, mmol)	$\text{MS}_2\text{PR}_2$ (g, mmol)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PR}_2]_2$ (peso fórmula)			C	H
(0.158,0.34)	$\text{NaS}_2\text{PMe}_2$ (0.107,0.66)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PMe}_2]_2$ <b>(V)</b> (449)	93.58	123-8	11.75 (21.38)	3.33 (4.45)
(0.110, 0.24)	$\text{KS}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (0.127,0.44)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ <b>(VI)</b> (697)	74.51	133-9	13.93 (48.2)	2.46 (4.01)

a) valores teóricos esperados entre paréntesis

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

Tabla 30. Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{TeL}_2$  con xantatos.

Materia prima	Ligantes	Producto	Rend. (%)	p.f. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Análisis elemental (%) <sup>a</sup>	
					C	H
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{TeI}_2$ (g, mmol)	$\text{MS}_2\text{COR}$ (g, mmol)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COR}]_2$ (peso fórmula)			C	H
(0.15, 0.33)	$\text{NaS}_2\text{COMe}$ (0.086, 0.66)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COMe}]_2$ <b>(VII)</b> (413)	37.03	69-71	22.36 (23.24)	2.86 (3.38)
(0.15, 0.33)	$\text{NaS}_2\text{CEt}$ (0.11, 0.76)	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COEt}]_2$ <b>(VIII)</b> (441)	58.21	88-91	27.17 (27.39)	4.07 (4.23)

a) valores teóricos entre paréntesis.

## APENDICE

## DITIOCARBAMATOS

ESPECTROS IR, EM-IE, RMN  $^1\text{H}$  Y  $^{13}\text{C}$  DE LOS COMPUESTOS I Y II.Bis(3-pirrolin) ditiocarbamato-4-oxa telurociclohexano

$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH})_2]_2$ , compuesto I.

Espectro número 1: Espectro vibracional del compuesto I en pastilla de KBr (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 2: Espectro vibracional del compuesto I en mezcla con CsI (600-100  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 3: Espectro de EM-IE a 70 eV del compuesto I.

Espectro número 4: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto I, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 5: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto I, en  $\text{CDCl}_3$ .

Bis(dietil) ditiocarbamato-4-oxa telurociclohexano

$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_2$ , compuesto II.

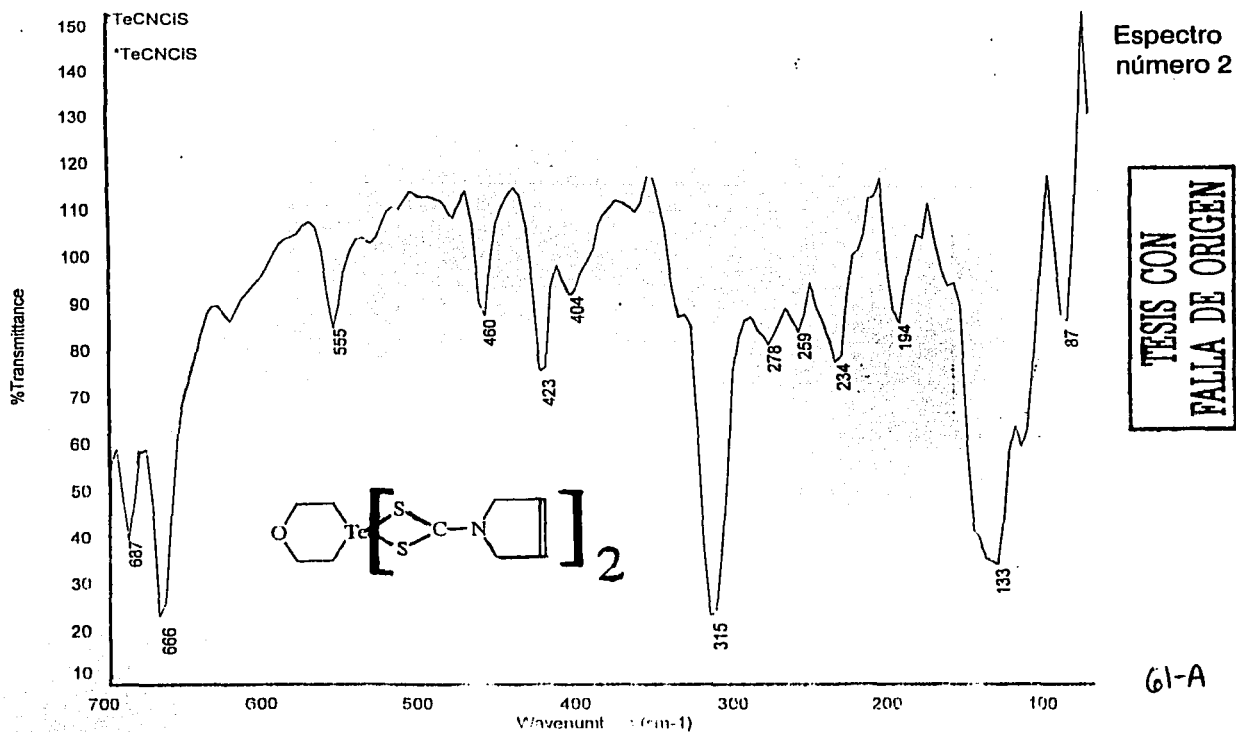
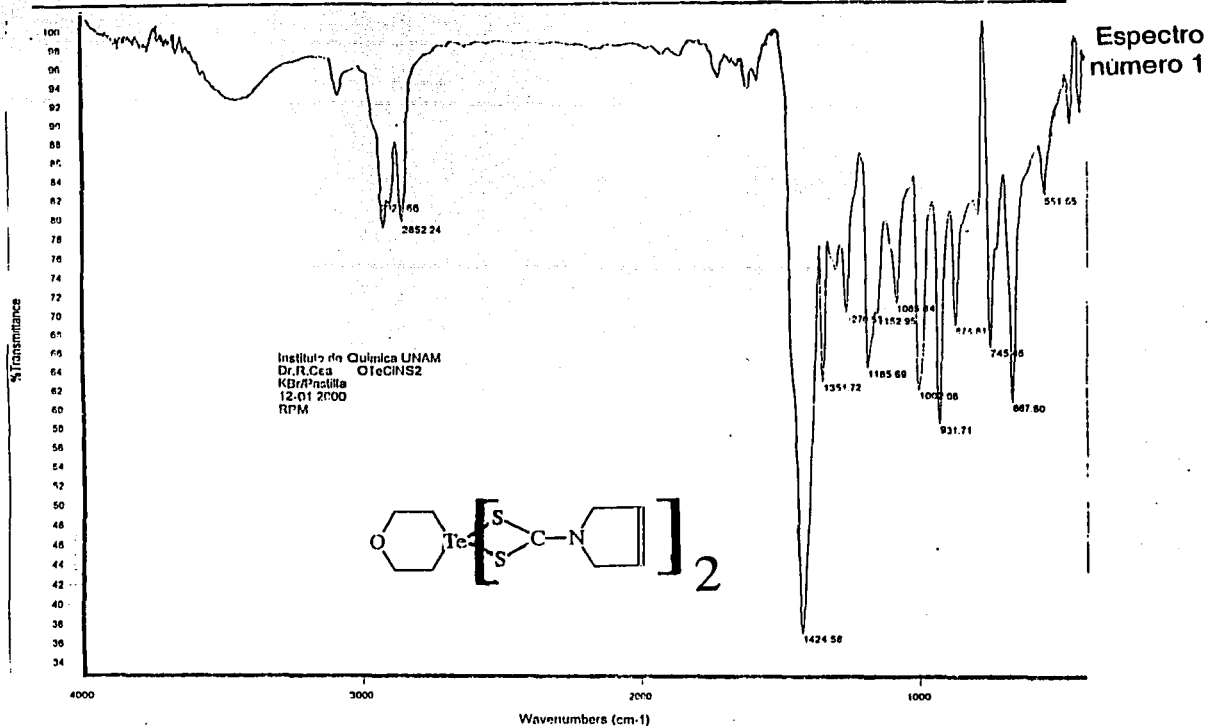
Espectro número 6: Espectro vibracional del compuesto II en pastilla de KBr (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 7: Espectro vibracional del compuesto II en mezcla con CsI (600-100  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 8: Espectro de EM-IE a 70 eV del compuesto II.

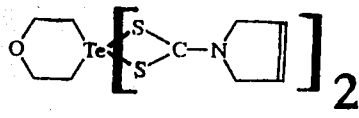
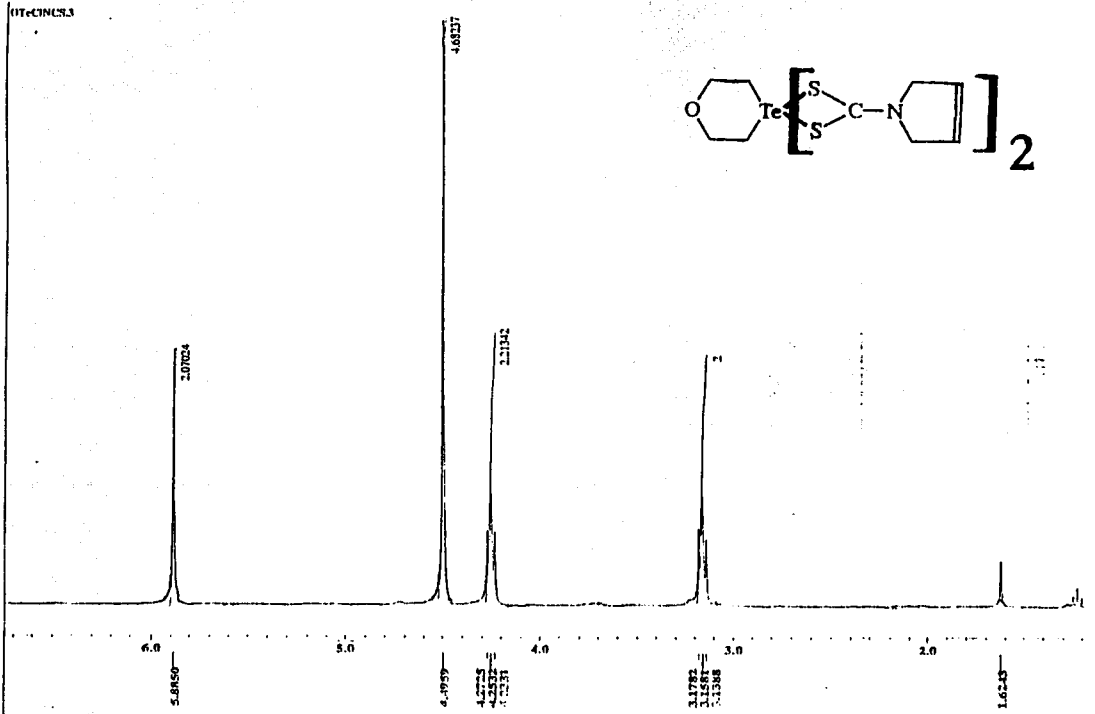
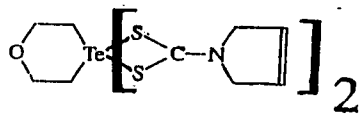
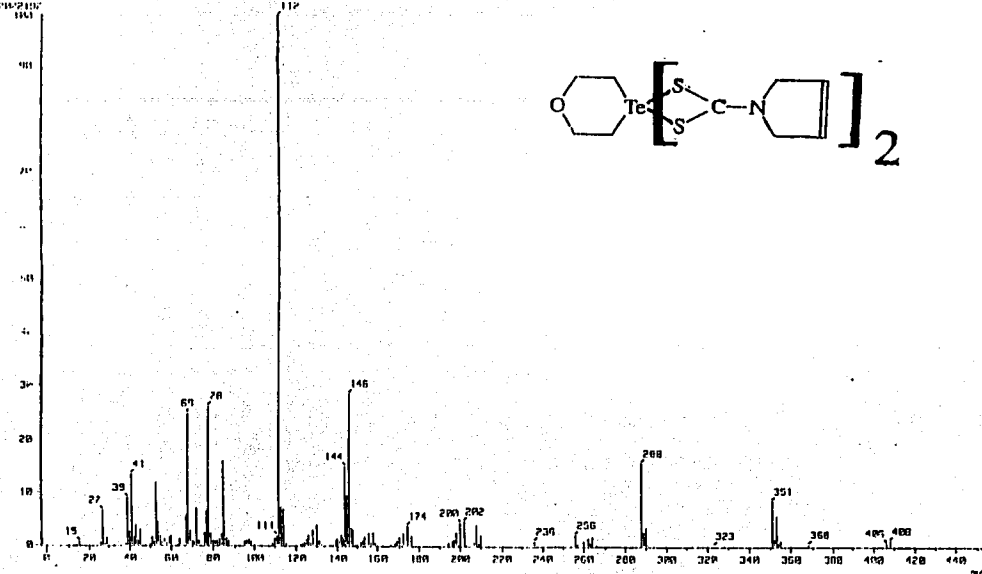
Espectro número 9: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto II, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 10: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto II, en  $\text{CDCl}_3$ .



Espectro número 3

1. Mass Spec Scan 1  
 Date: 10/03/2004 10:00  
 Sample: D10C022  
 Data 1  
 Inlet: Direct Inlet Mode: 111  
 Acquisition Type: Normal Ion 129 Channel  
 SE: 1.00 mm Scan: 100.000 (10.24)  
 Temp: 111.0 deg.C  
 MS: m/z 112.04581 Int: 1492.00  
 Output: m/z range: 0.0000 to 455.2054  
 Cut Level: 0.100 %



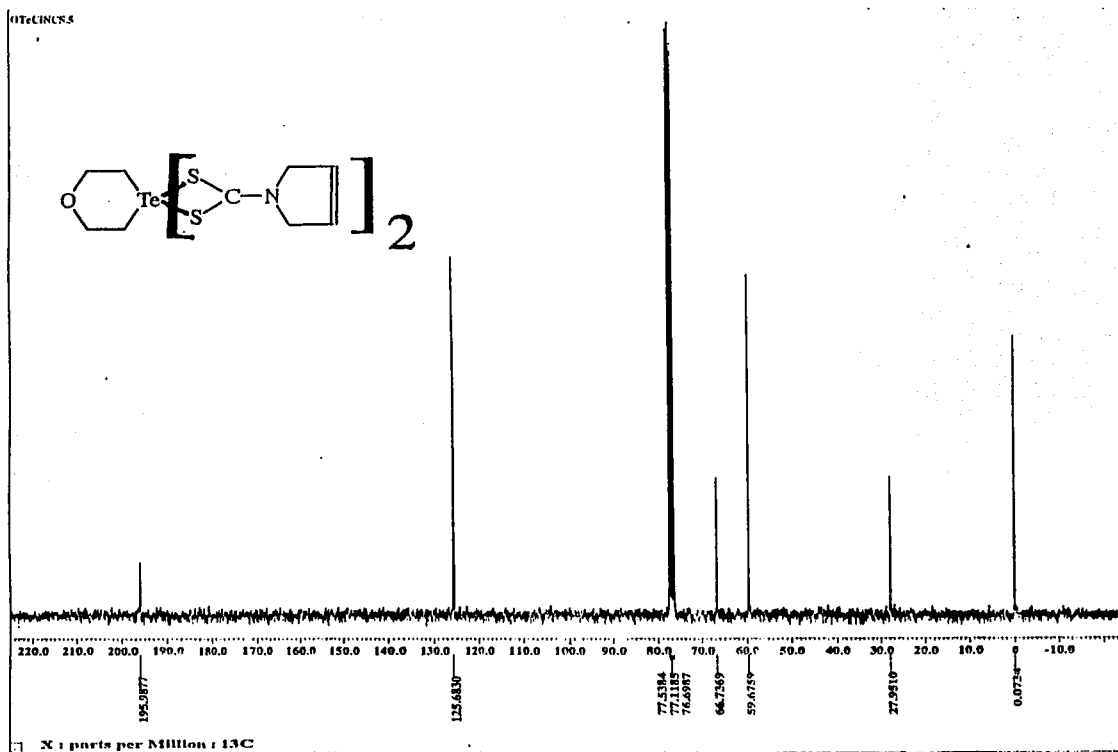
Espectro número 4

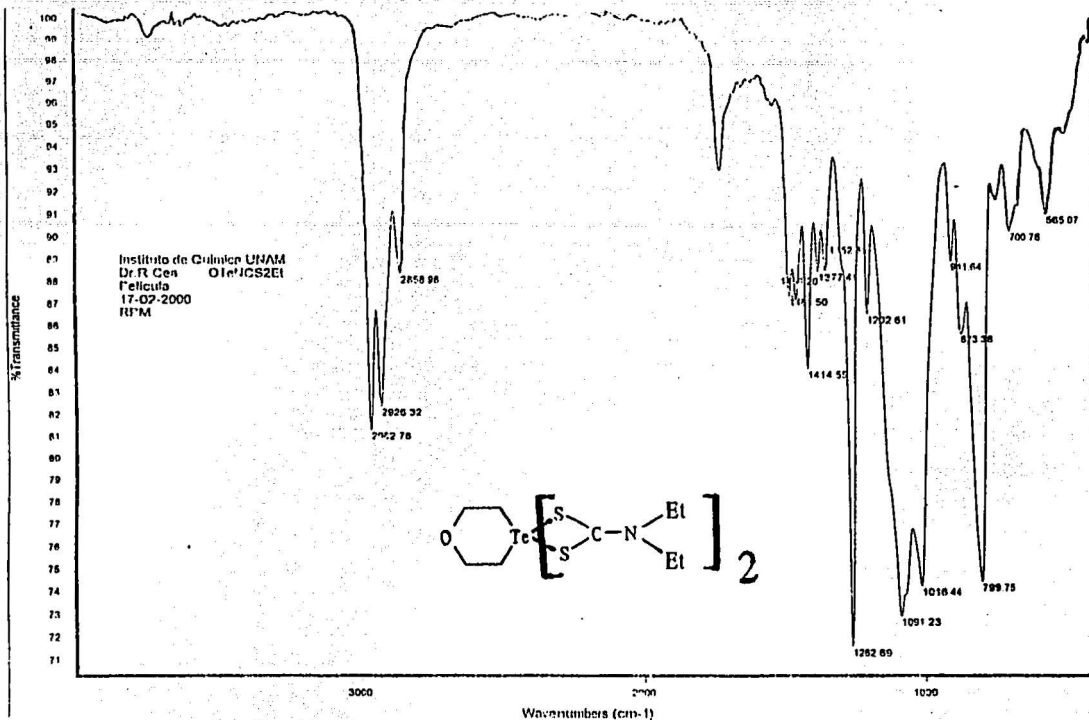
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

61-B

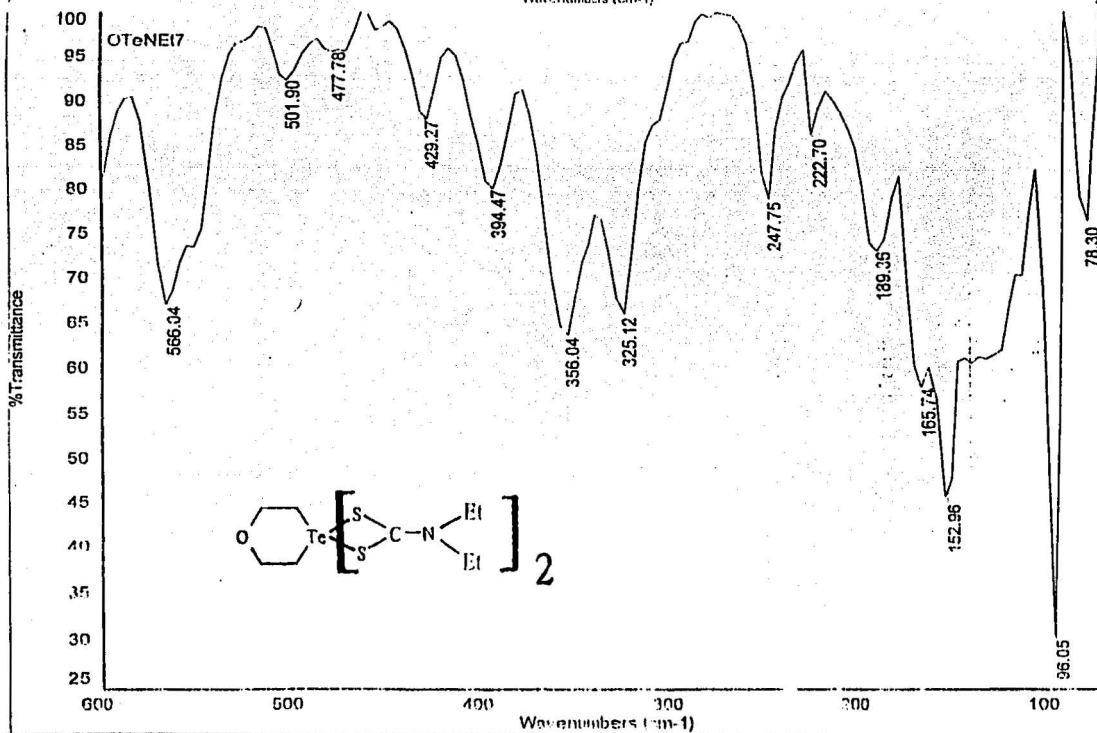


## Espectro número 5

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Espectro número 6

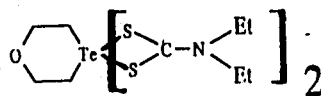
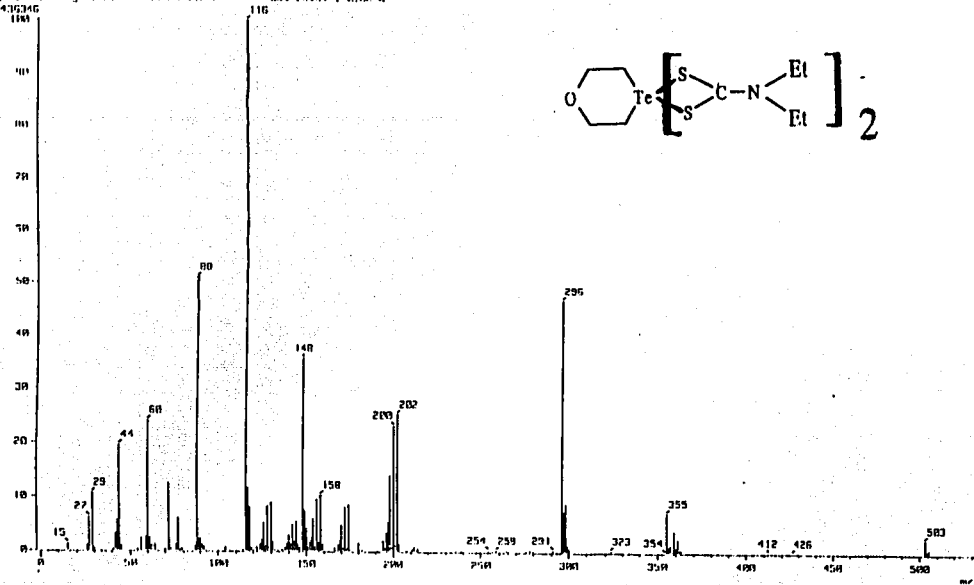


Espectro número 7

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

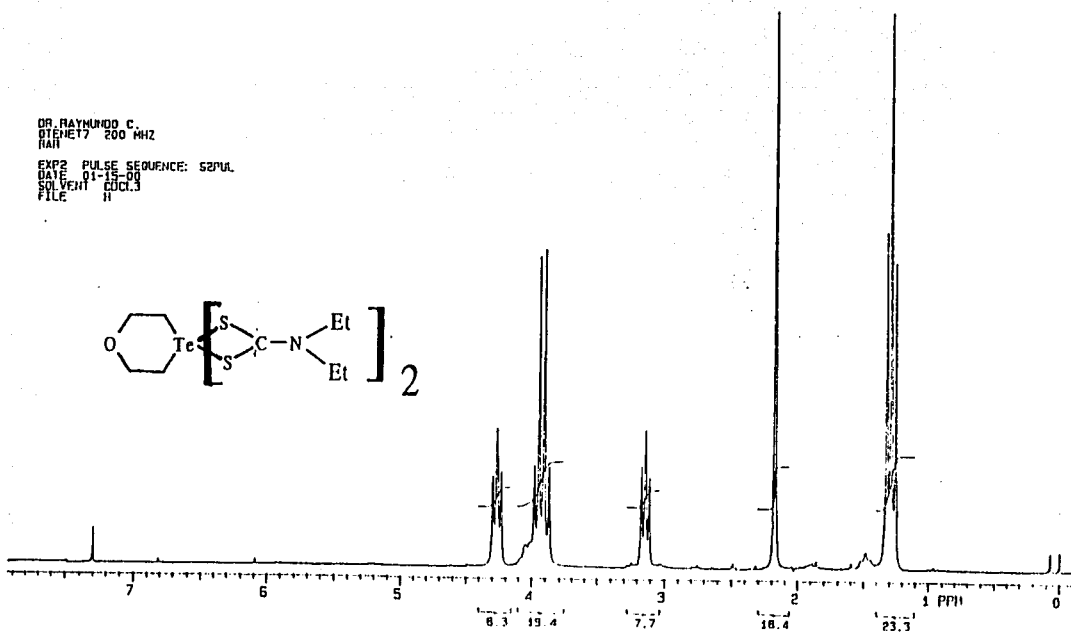
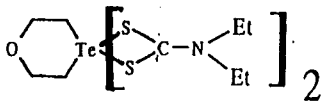
61-D

Date: 01 Jun 1983 07:12  
 Operator: 01032 LP  
 Title:  
 Inlet: Direct  
 Spectrum Type: Normal [m] [m-Linear] [m] Mode: FID  
 RT: 0.23 min. Scan: (14,36)-(14,10)  
 Temp: 90.4 deg.C  
 W: 102.15880 Vol: 0.12.05  
 Output: range: 0.0000 to 574.1246 Cut Level: 0.00 k



Espectro número 8

DR. RAYMUNDO C.  
 QIENET? 200 MHZ  
 EXP2 PULSE SEQUENCE: S2PUL  
 DATE: 01-01-83  
 SOLVENT: CCl3  
 FILE: II



Espectro número 9

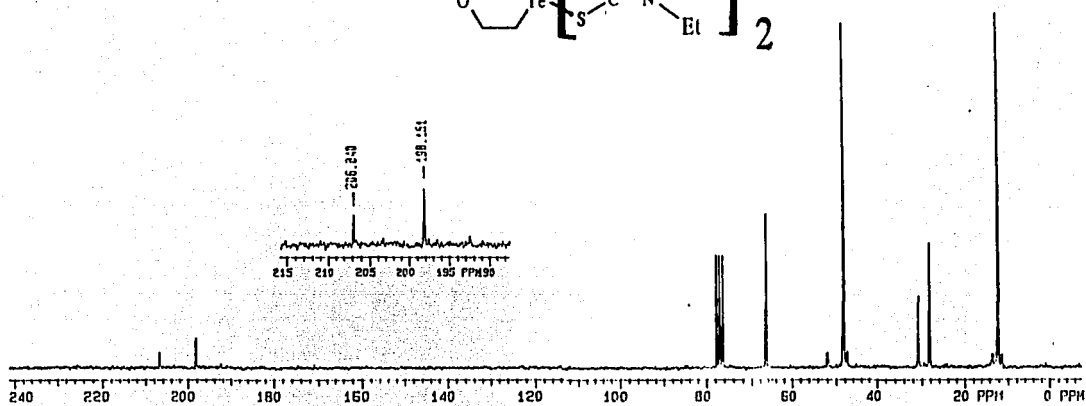
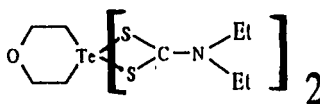
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

61-E

## Espectro número 10

DR. HAYMENDO S.  
P.P. 1172 50.3 MHz

SECUENCIA: 52PUL.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## DITIOFOSFATOS

### ESPECTROS DE IR, EM-IE, RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{31}\text{P}$ DE LOS COMPUESTOS III y IV

#### Bis(dimetil) ditiofosfato-4-oxa telurociclohexano

$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_2$ , compuesto III.

Espectro número 11: Espectro vibracional del compuesto III en pastilla de KBr (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 12: Espectro vibracional del compuesto III en mezcla con CsI (600-100  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 13: Espectro de EM-IE a 70 eV del compuesto III.

Espectro número 14: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto III, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 15: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto III, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 16: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  para el compuesto III, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 17: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto III, en  $\text{CDCl}_3$ , con el desacoplador encendido.

#### Bis(dietil) ditiofosfato-4-oxa telurociclohexano

$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ , compuesto IV.

Espectro número 18: Espectro vibracional del compuesto IV en pastilla de KBr (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 19: Espectro de EM-IE a 70 eV del compuesto IV.

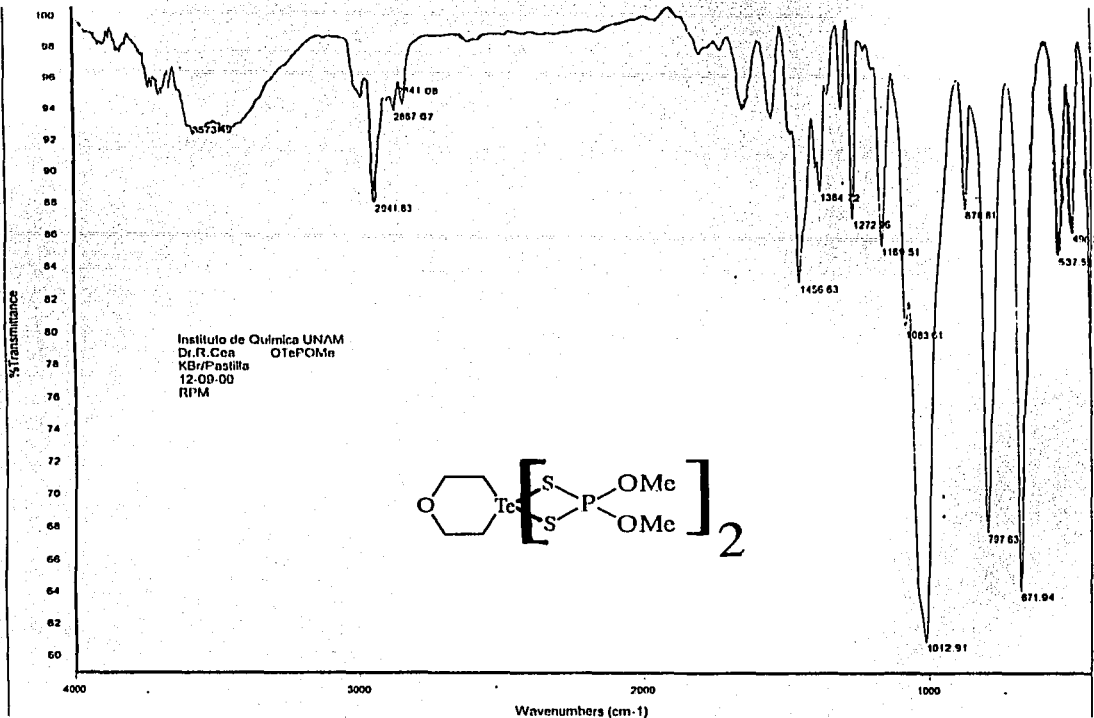
Espectro número 20: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto IV, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 21: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto IV, en  $\text{CDCl}_3$ .

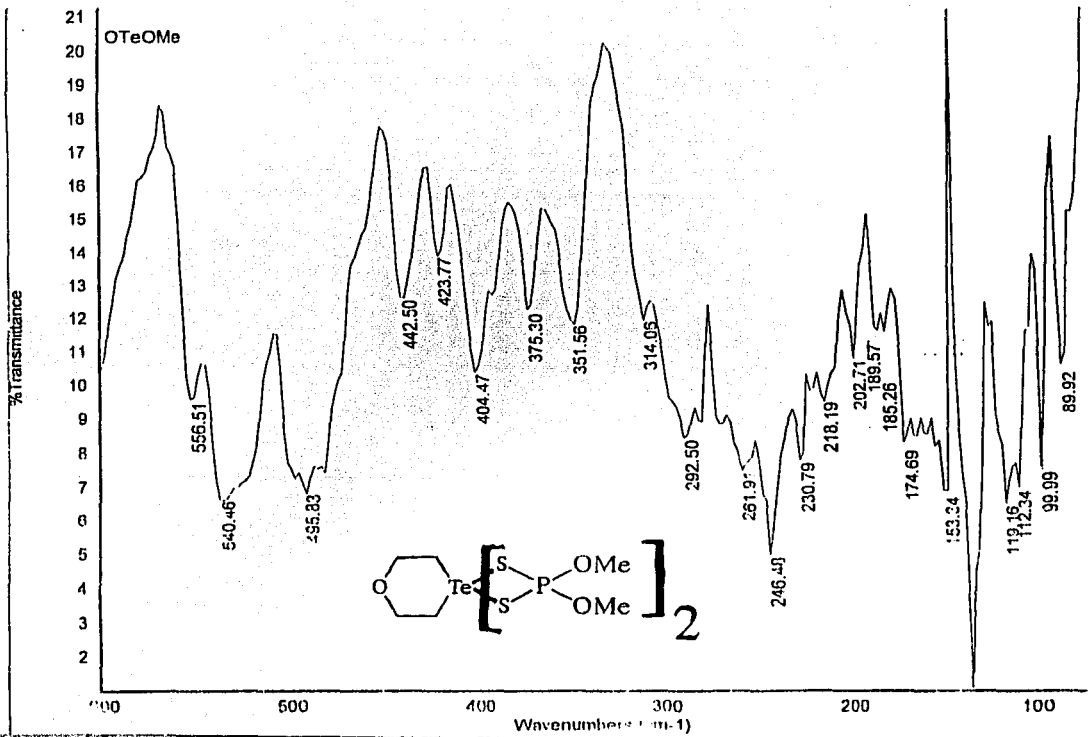
Espectro número 22: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  para el compuesto IV, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 23: Espectro de dos dimensiones, HETCOR.

Espectro número 11



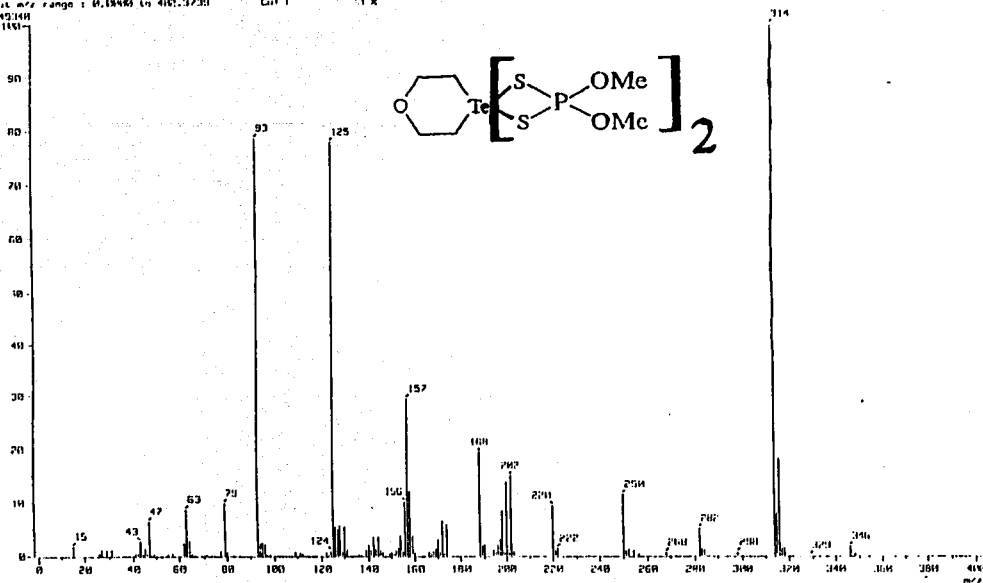
Espectro número 12



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

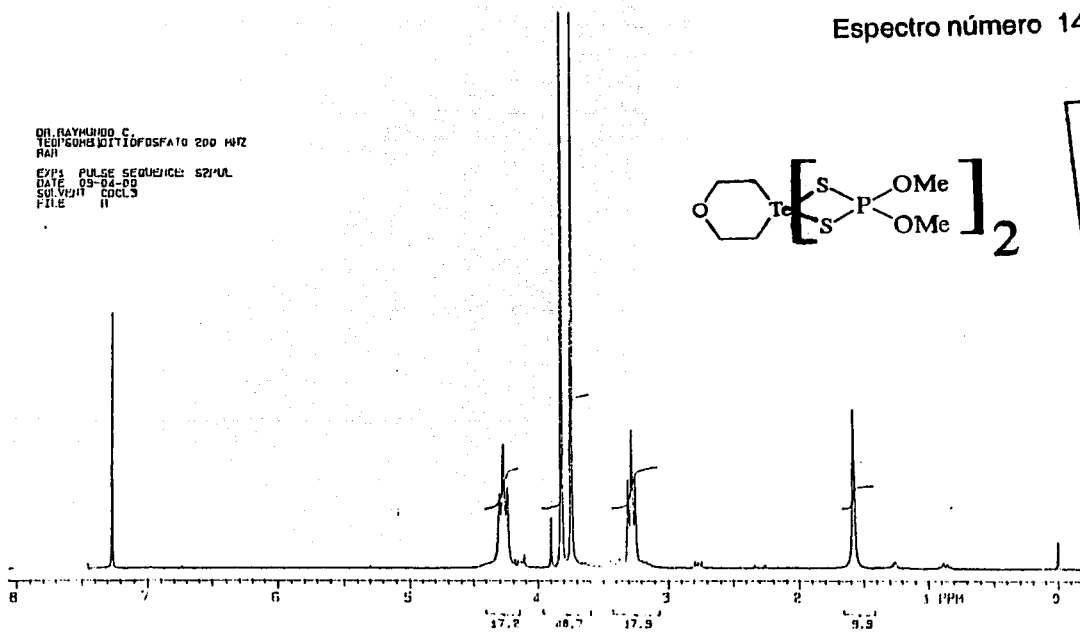
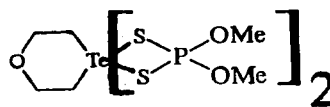
## Espectro número 13

( Mass Spectrom )  
 Date : Dr-Cea-Raymundo-BIB Date : 09-Jan-1982 11:21  
 Operator: 0104924  
 Instr : Direct Ion Mode : ESI  
 Spectrum Type : Normal Ion (S-L) Mode :  
 M1 : 0.40 min Scan : (9.25) : (2)  
 M2 : 0.40 min Scan : (9.25) : (2)  
 IP : m/z 214.9856 Int. : 346.61  
 Output m/z range : 0.18466 to 400.1230  
 30000000



## Espectro número 14

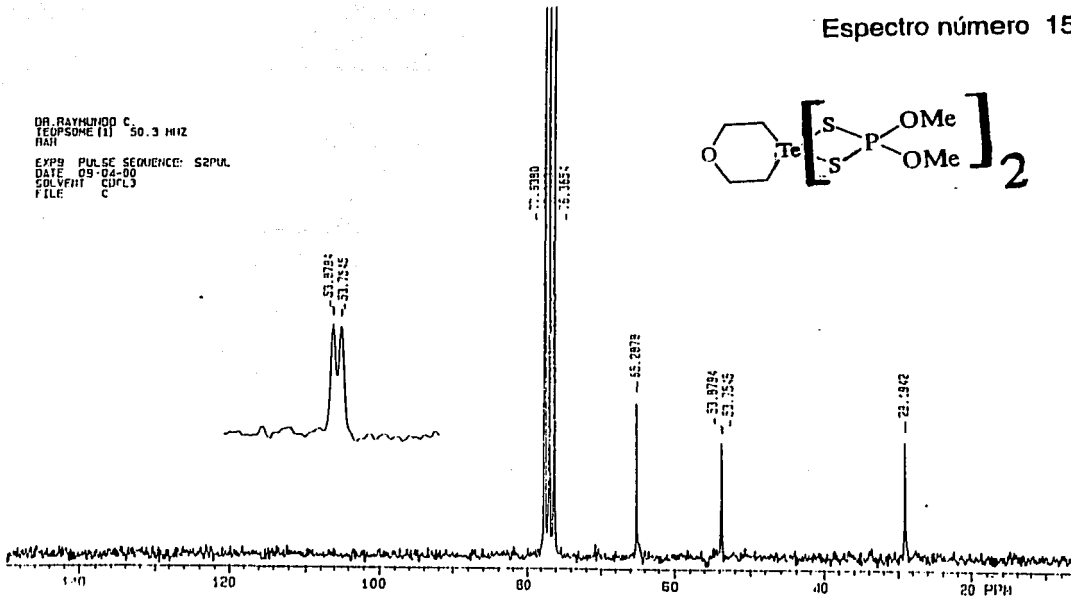
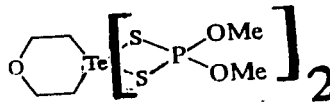
DR. RAYMUNDO C.  
 TENDI'GOMBODITIDFOSFATO 200 MHz  
 RAN  
 CY'S PULSE SEQUENCE: S2MUL  
 DATE 09-04-80  
 SOLVENT CDCL3  
 FILE 11



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

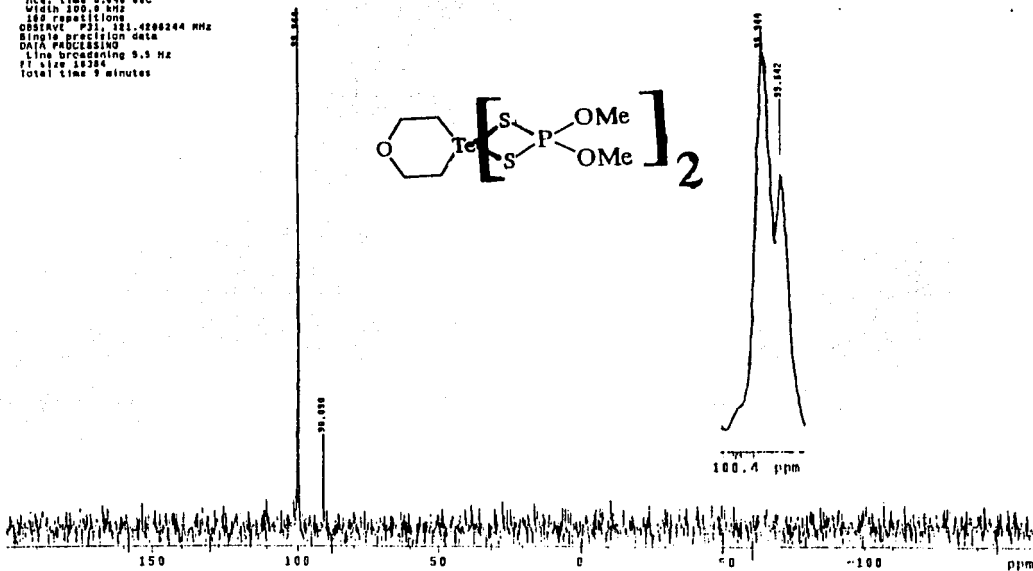
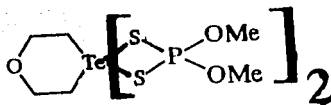
## Espectro número 15

DR. RAYMUNDO C.  
TEOPSONE (I) 50.3 MHz  
RAM  
EXPB PULSE SEQUENCE: SRPUL  
DATE 09-04-00  
SOLVENT CDCl3  
FILE C



icPOMe  
Dr. R. Cca- Ricardo A.  
8-ix-00  
RAM  
Solvent: CDCl3  
Temp: 25.0 C / 298.1 K  
Unit: 100 "mm"  
PULSE SEQUENCE  
Relax. delay 2.000 sec  
Pulse 20.0 degree  
Acq. time 0.619 sec  
Width 200.0 kHz  
100 repetitions  
Observed F2: 121.400244 MHz  
Single precision data  
DATA PROCESSING  
Line broadening 9.3 Hz  
FT size 10204  
Total time 9 minutes

## Espectro número 16

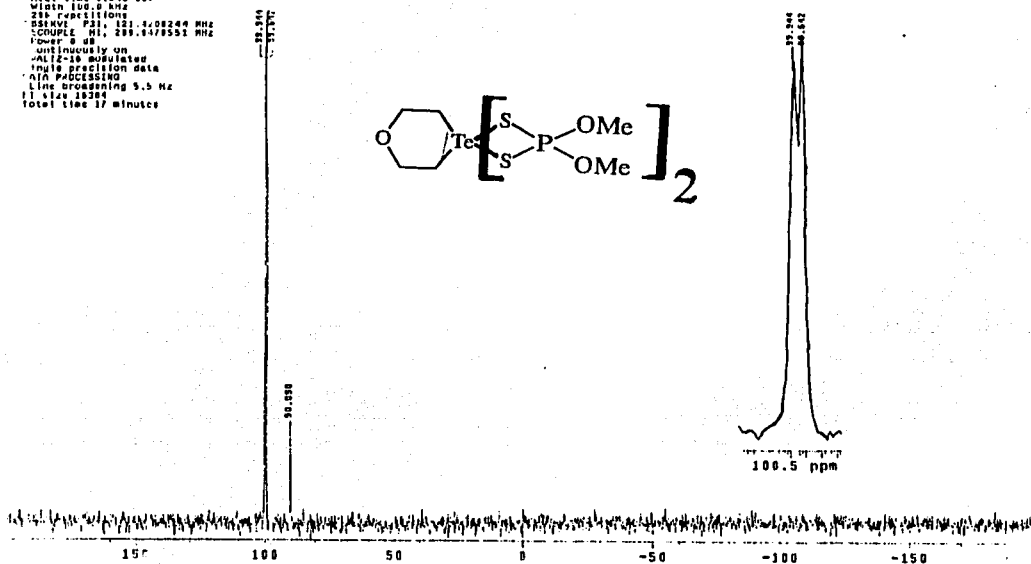


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

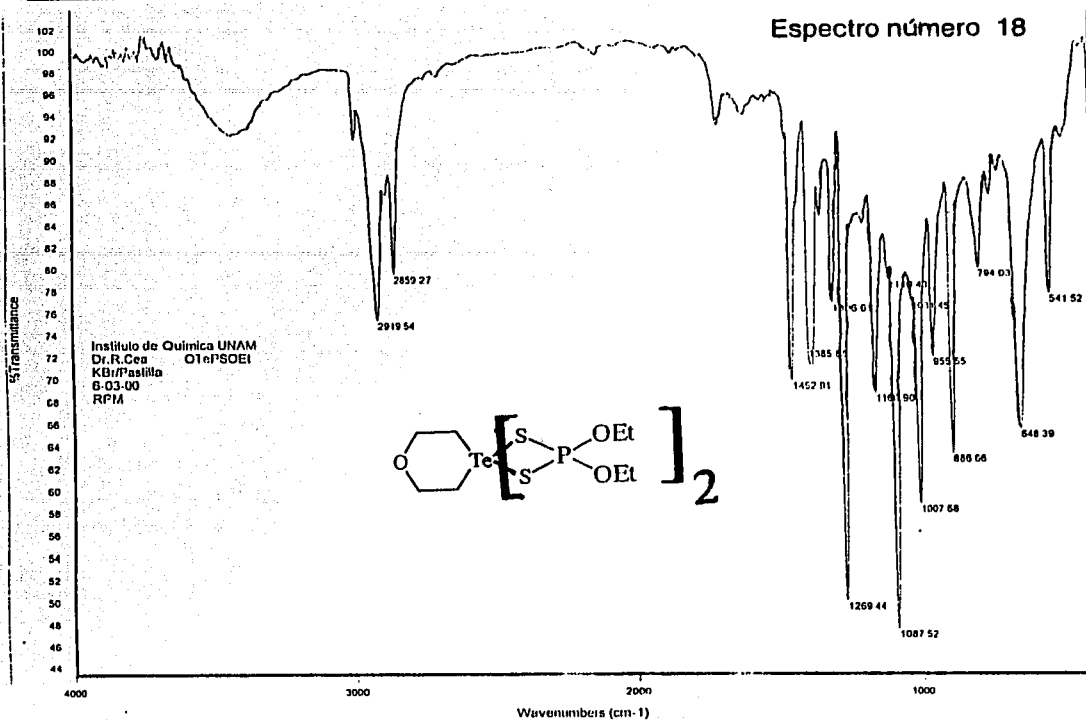


## Espectro número 17

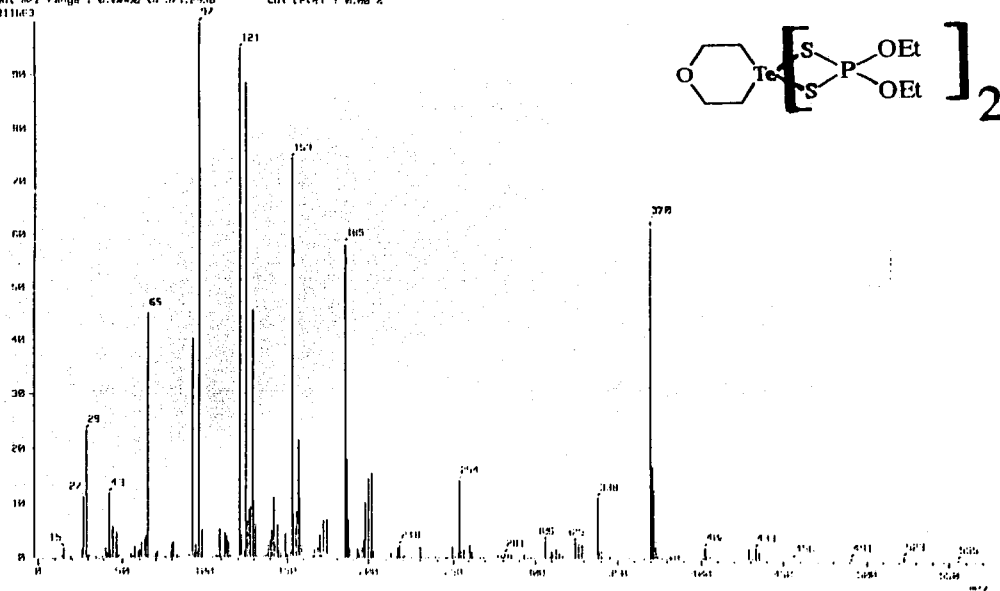
J.P.M.  
 Dr. R. Cár- Ricardo A.  
 D-17-00  
 P.M.  
 Solvent: c6d6  
 Temp: 25.0 C / 298.1 K  
 UNITY-J00 "rnm"  
 PULSE SEQUENCE  
 Relax: delay 2.000 sec  
 Pulse: 20.0 degrees  
 Acq. time 0.210 hr  
 Width: 100.0 kHz  
 256 Repetitions  
 FREQ: F2: 125.132344 MHz  
 COUPLE: M1: 289.1478532 MHz  
 Power: 8 dB  
 Continuously on  
 AL2-10 simulated  
 Inule precision data  
 N/A PROCESSING  
 Line broadening 3.5 Hz  
 F1 size 10288  
 total time 17 minutes



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



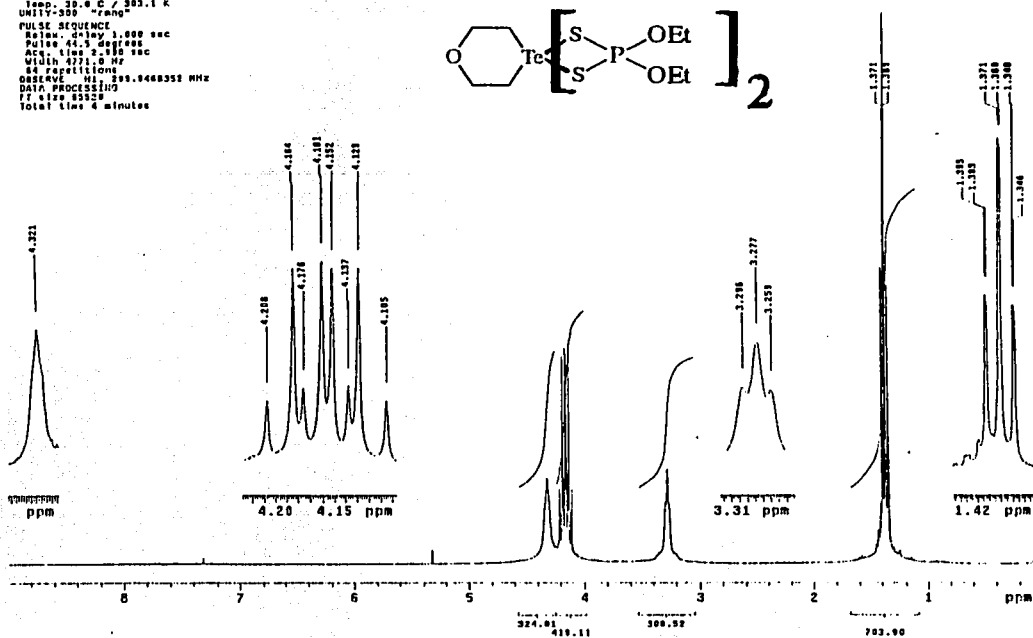
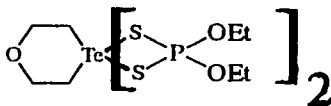
1 Mass Spectrum 1  
Data : Dr-Cera-Raymundo-032 Date : 31-Jan-1994 07:40  
Sample: OTePSOEI P  
Name :  
Inlet : Direct Ion Mode : ESI  
Spectrum Type : Normal Ion [9-Linear]  
RF : 0.43 Min Scan# : (11,20)-(11,12) Temp : 120.4 deg.C  
ID : m/z 57.9998 Int. : 508.03  
Output m/z range : 0.0000 to 571.2000 Cut Level : 0.00 %  
53111e3

**Espectro número 19**

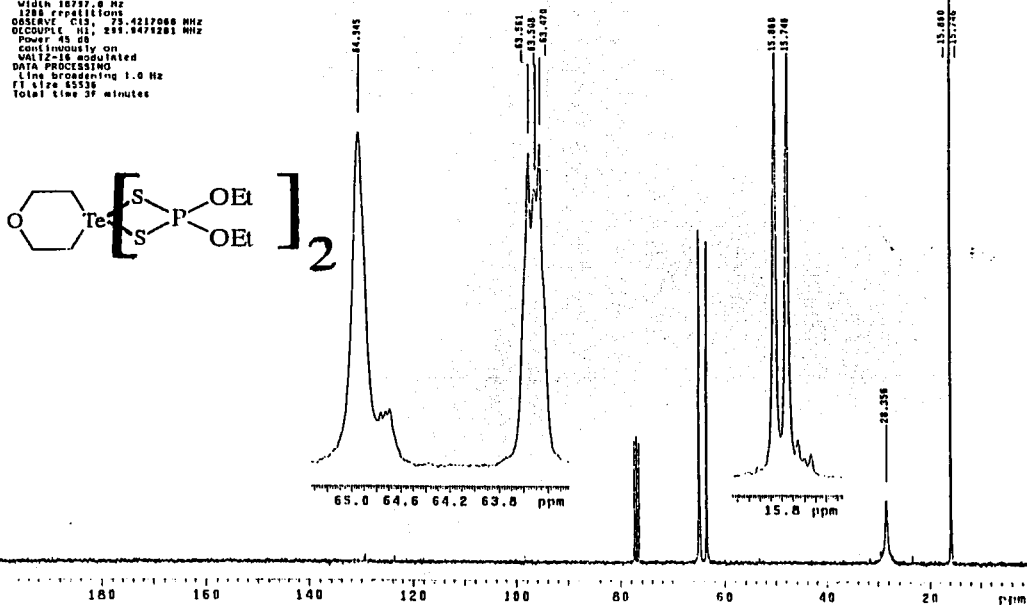
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

## Espectro número 20

HR-IV-87 + 020  
 Dr. E. Casco-A. Artao  
 3-VII-80  
 ANH  
 Solvent: cdcl3  
 Temp: 30.0 C / 303.1 K  
 UNITV-300 "Fmg"  
 PULSE SEQUENCE  
 Relax. delay 1.000 sec  
 Pulse 25.0 degrees  
 Acq. time 2.500 sec  
 Width 2711.0 Hz  
 64 repetitions  
 OBSERVE H1: 299.946858 MHz  
 DATA PROCESSING  
 FI size 85528  
 Total time 4 minutes



01eP061  
 Dr. E. Casco-Ricardo A.  
 3-VII-80  
 ANH  
 Solvent: cdcl3  
 Temp: 30.0 C / 303.1 K  
 UNITV-300 "Fmg"  
 PULSE SEQUENCE  
 Relax. delay 1.100 sec  
 Pulse 25.0 degrees  
 Acq. time 0.500 sec  
 Width 18797.0 Hz  
 1281 repetitions  
 OBSERVE C13: 75.4217068 MHz  
 DECOUPLE H1: 299.9474281 MHz  
 Power 45 dB  
 Cont. frequency on  
 WALTZ-16 modulated  
 DATA PROCESSING  
 Line broadening 1.0 Hz  
 FI size 65538  
 Total time 37 minutes

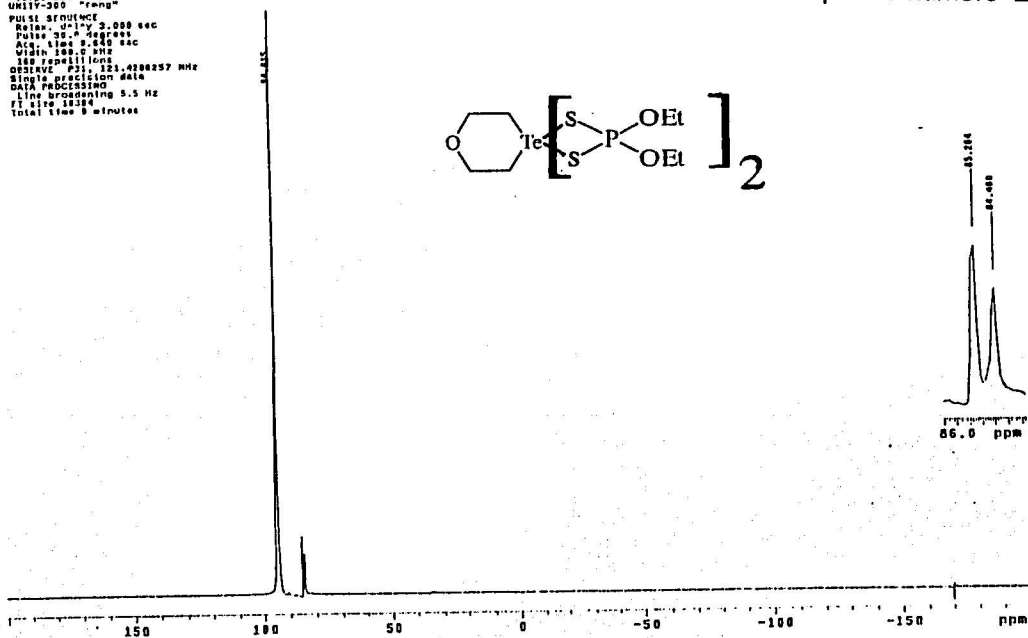


## Espectro número 21

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

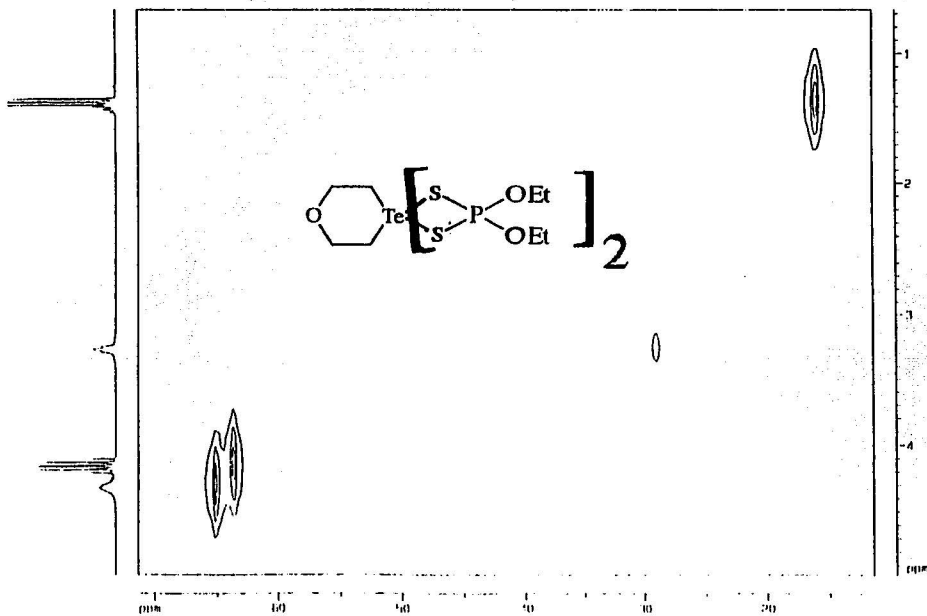
014PS001  
 Dr. E. Cna-Ricardo A.  
 25-VI-00 g-Jh: 9 e  
 ANU  
 Solvent: CDCl<sub>3</sub>  
 Temp: 30.0 C / 285.1 K  
 UMSY-300 "prog"  
 PULS1 SEQUENCE  
 Relax: delay 2.000 sec  
 Pulse 30.0 degrees  
 Acq. time 2.000 sec  
 Q1ch 100.0 MHz  
 100 repeats done  
 OBSERVE F1: 121.0280257 MHz  
 Single precision data  
 DATA PROCESSING  
 Line broadening 5.5 Hz  
 FI line 10.004  
 Total time 8 minutes

Espectro número 22



SIDE 12 hr  
 Experimento. METCOR

Espectro número 23



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

62-G

## DITIOFOSFINATOS

### ESPECTROS DE IR, EM-IE, RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{31}\text{P}$ DE LOS COMPUESTOS V y VI.

#### Bis(dimetil) ditiofosfinato-4-oxa telurociclohexano

##### $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PMe}_2]_2$ , compuesto V.

Espectro número 24: Espectro vibracional del compuesto V en pastilla de KBr (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 25: Espectro vibracional del compuesto V en mezcla con CsI (600-100  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 26: Espectro de EM-IE a 70 eV del compuesto V.

Espectro número 27: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto V, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 28: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto V, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 29: Espectro DEPT del compuesto V.

Espectro número 30: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  para el compuesto V, en  $\text{CDCl}_3$ .

#### Bis(difenil) ditiofosfinato-4-oxa telurociclohexano

##### $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{PPh}_2]_2$ , compuesto VI.

Espectro número 31: Espectro vibracional del compuesto VI en pastilla de KBr (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

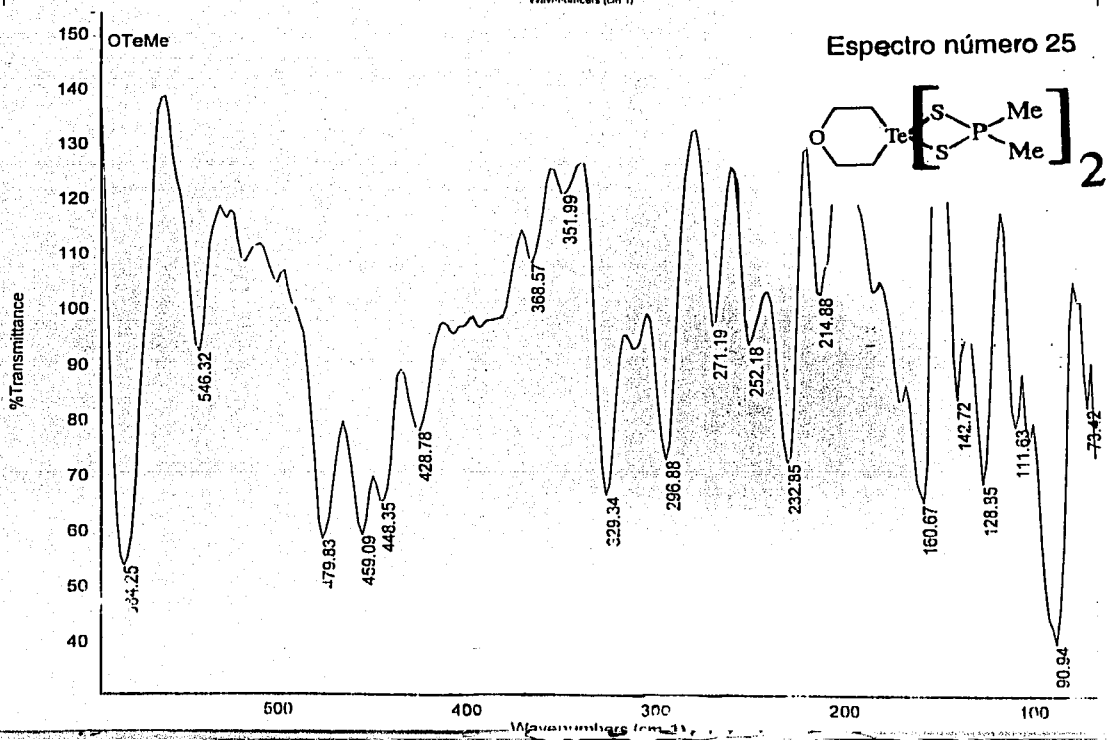
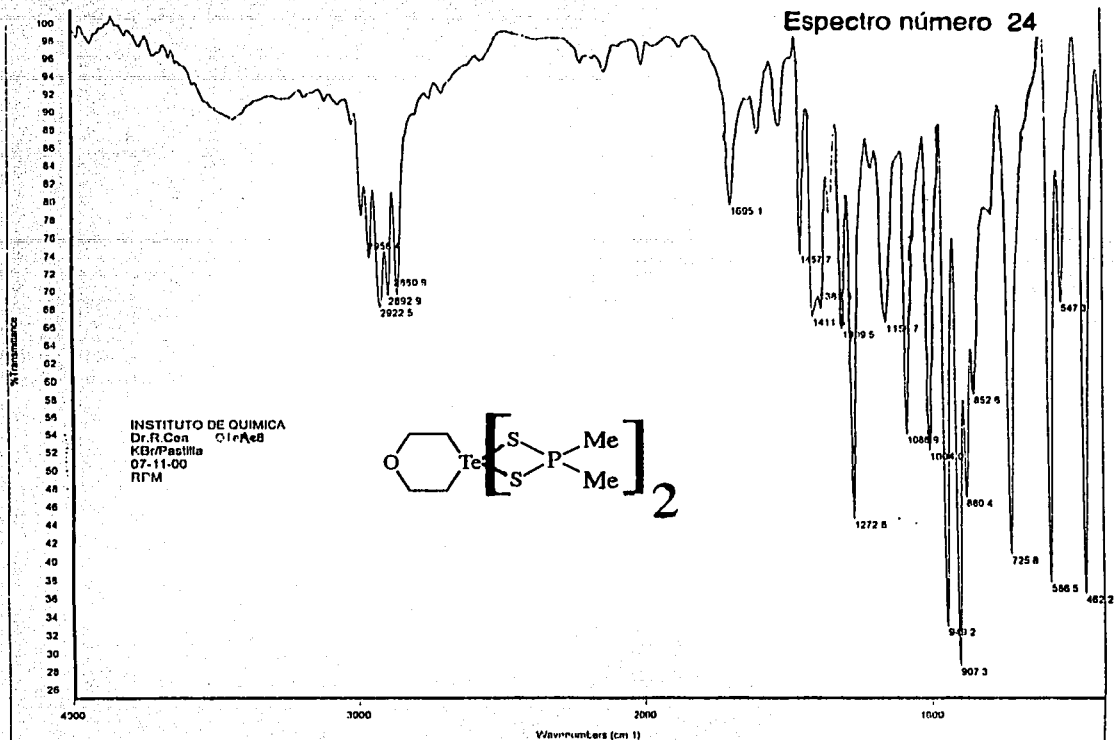
Espectro número 32: Espectro vibracional del compuesto VI en mezcla con CsI (600-100  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 33: Espectro de EM-IE a 70 eV del compuesto VI.

Espectro número 34: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto VI, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 35: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto VI, en  $\text{CDCl}_3$ .

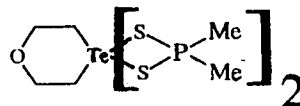
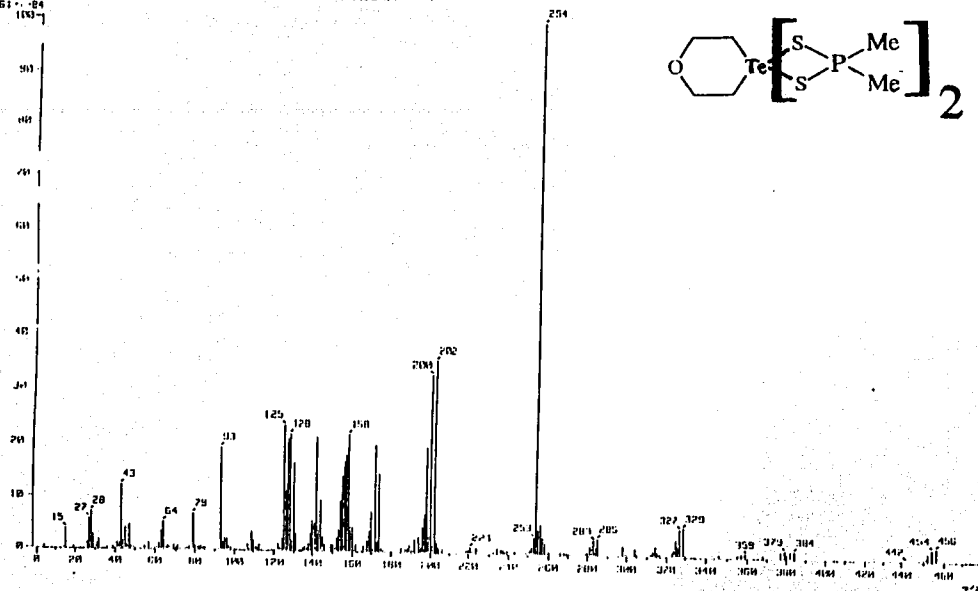
Espectro número 36: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  para el compuesto VI, en  $\text{CDCl}_3$ .



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

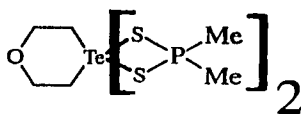
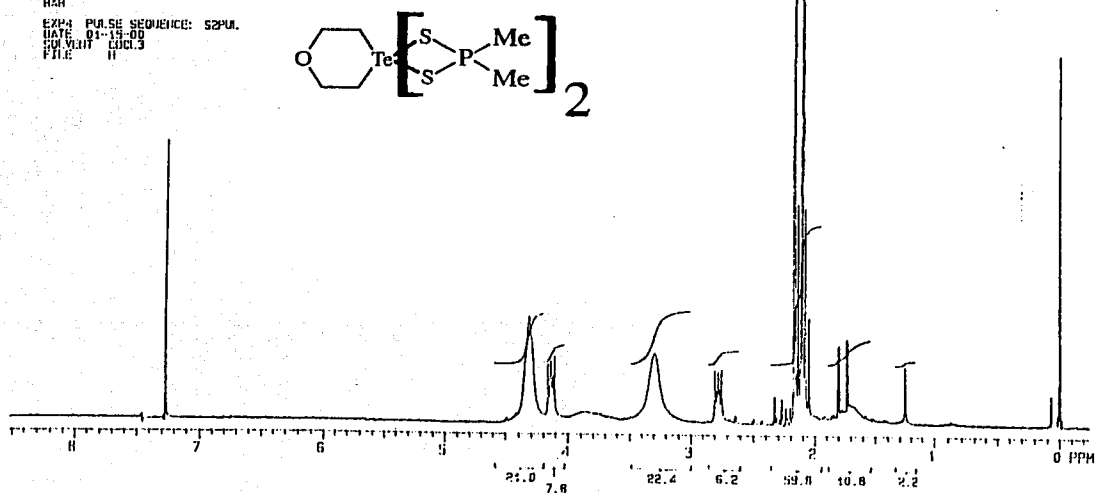
1 Mass Spectrum 1  
 Date : De Garcia Verónica 07/11/01  
 Sample: 168295  
 Name :  
 Intox : Dose 4  
 Ion Mode : 111  
 Spectrum Type : Thermal Ion (PI-Linarr)  
 RT : 0.00 min Scan# : 117,483-117,777 Temp : 180.9 deg.C  
 BP : m/z 254.0000 Int. : 587.42  
 Output m/z range : 0.0000 to 429.5252 Cut Level : 0.00 X  
 51 - 84

Espectro número 26



DR. RAYNARD C.  
 DT-465 200 MHz  
 NMR  
 EXP-4 PULSE SEQUENCE: zgpg30  
 DATE: 01-19-00  
 PULPROG: zgpg30  
 F2: 11

Espectro número 27

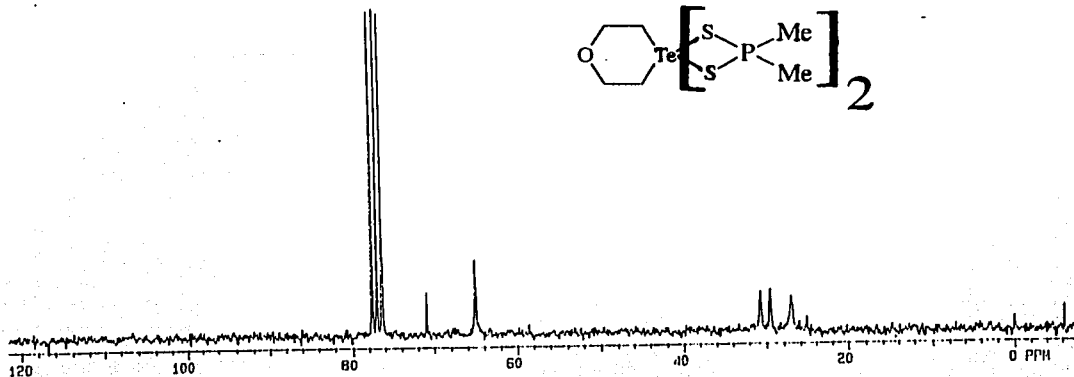
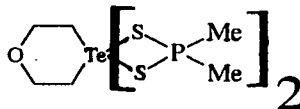


TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

63-B

## Espectro número 28

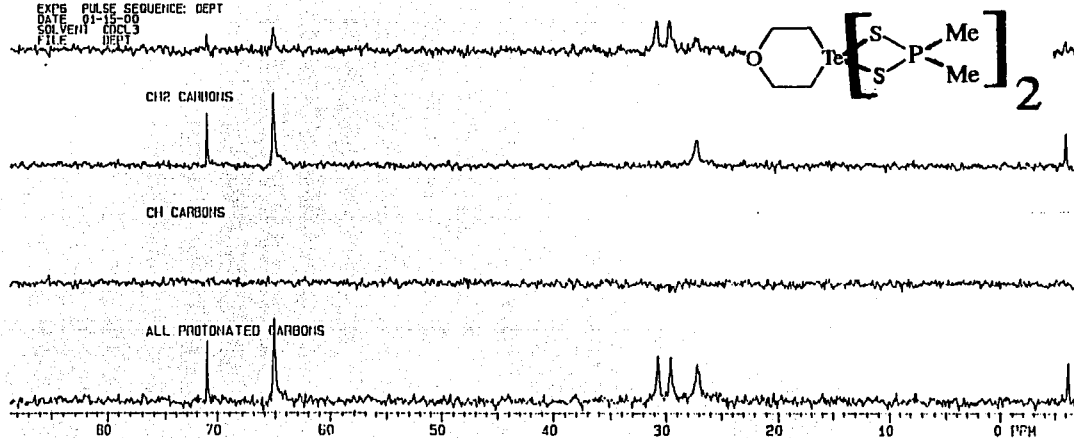
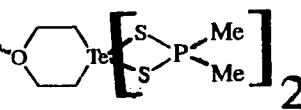
DR. RAYMUNDO C.  
 OTEMEG 50.3 MHz  
 RAR  
 EXP7 PULSE SEQUENCE: S2PUL  
 DATE 01-15-90  
 SOLVENT CCl4  
 FILE C



## Espectro número 29

DR. RAYMUNDO C.  
 OTEMEG 50.3 MHz 13 CARBONS  
 RAR

EXP5 PULSE SEQUENCE: DEPT  
 DATE 01-15-90  
 SOLVENT CCl4  
 FILE DEPT

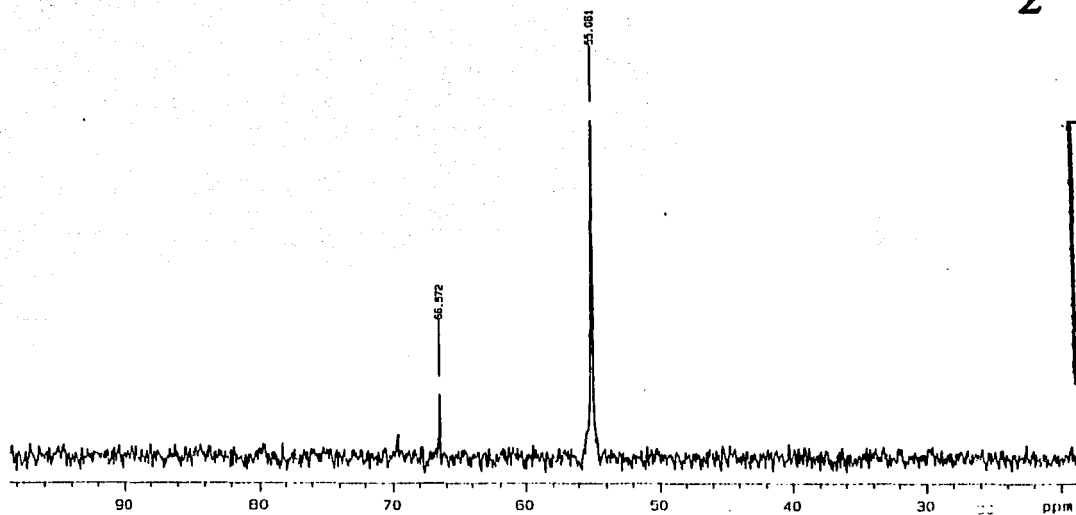
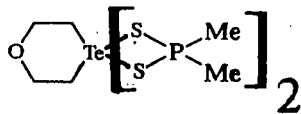


TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

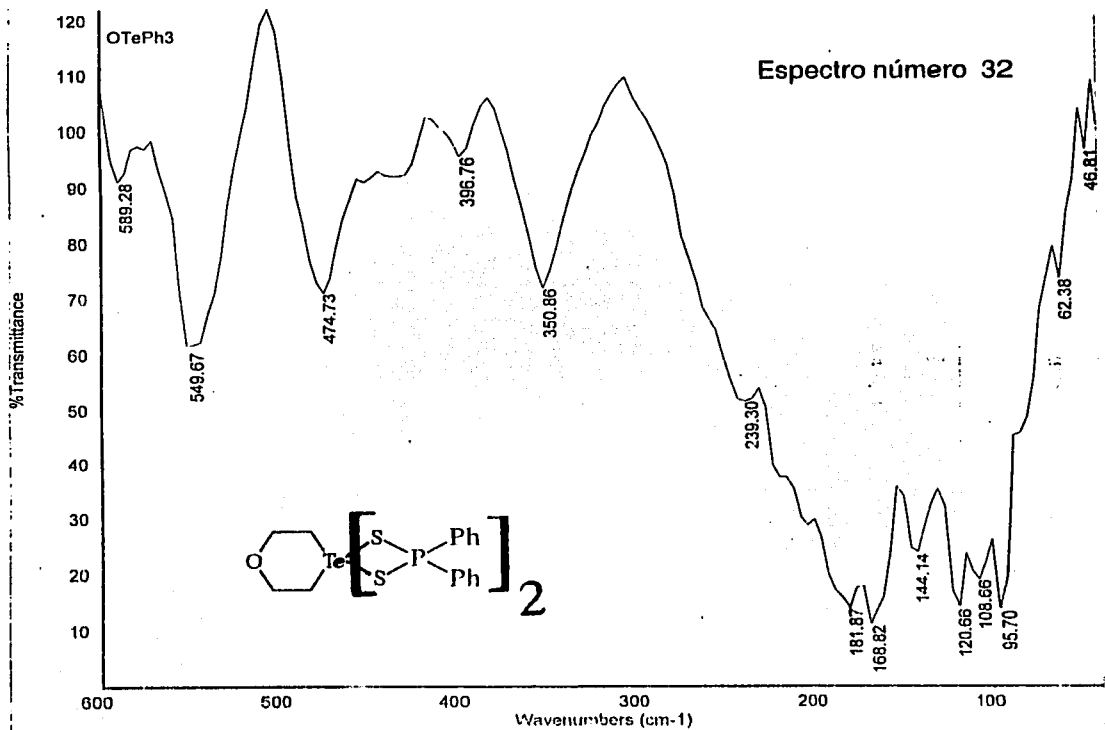
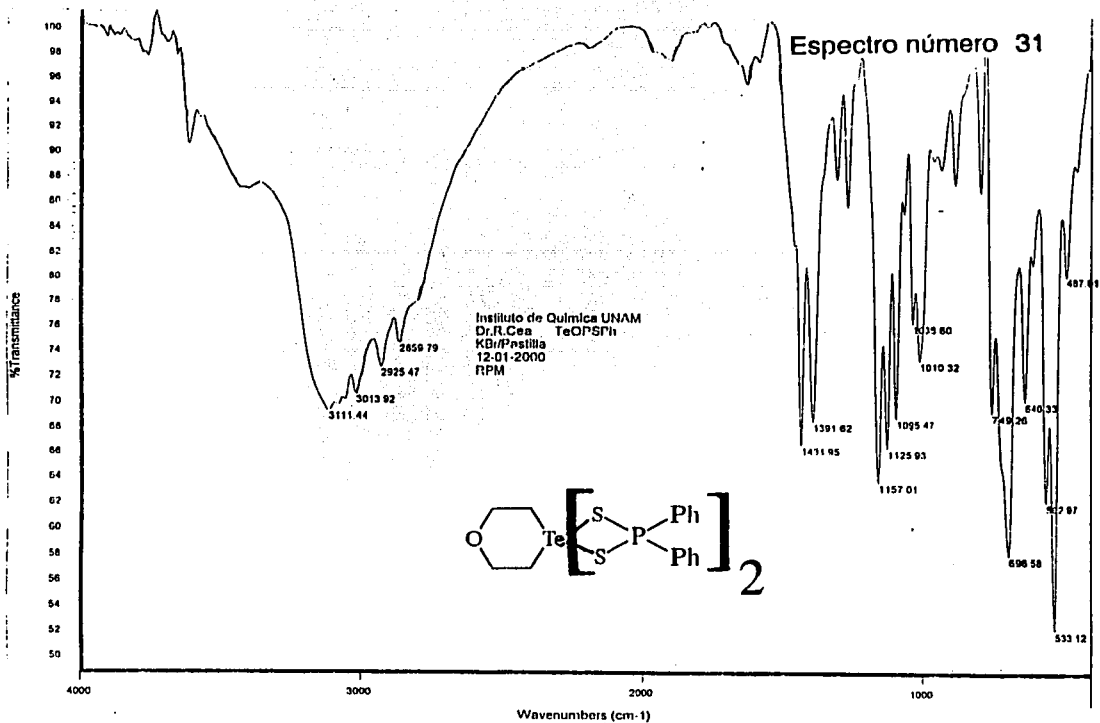


## Espectro número 30

U.N.A.M. Instituto de Química ICI  
Dr. R. Cea Otero  
31P  
121 MHz  
disolvente: CDCl<sub>3</sub>



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

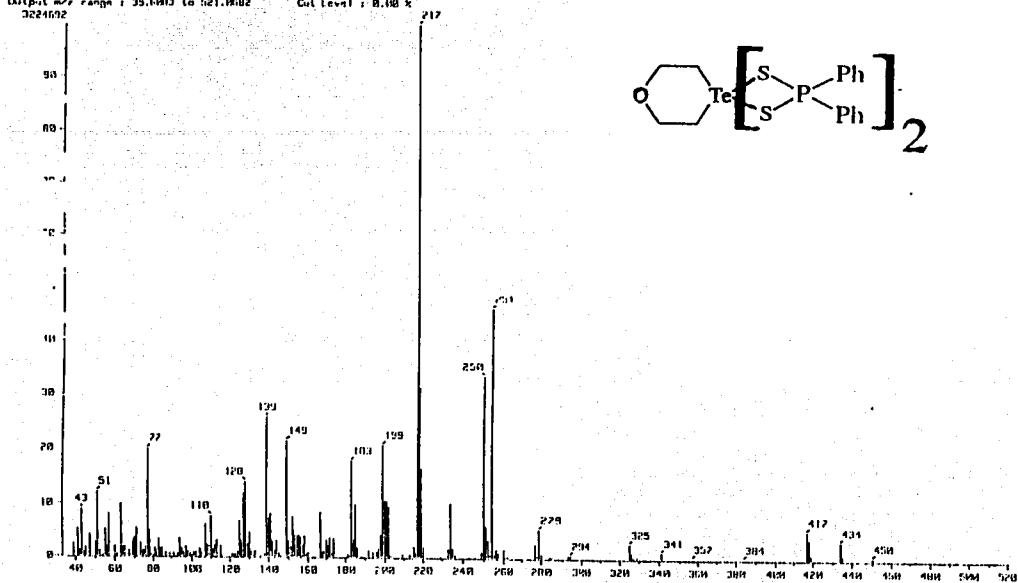


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

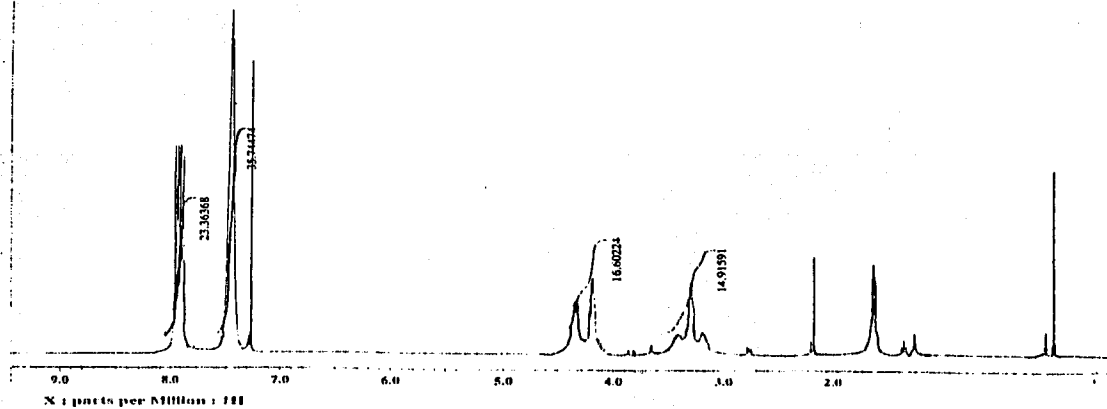
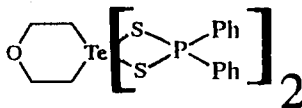
63-E

[ Mass Spectrum ]  
 Data : Br-Cas-Raymond-103 Date : 14-Nov-97 16:50  
 Sample: TeCl520  
 Purity :  
 Method : Direct Ion Mode : 111  
 Spectrum Type : Normal Ion IM Linear  
 RI : 1.27 mm Scan# : (31,35)  
 RT : msz 217.1630 Int. : 300.42 Temp : 100.4 deg.C  
 Output m/z range : 35.0000 to 521.0002 Cut Level : 0.100 x  
 3224092

Espectro número 33



Espectro número 34

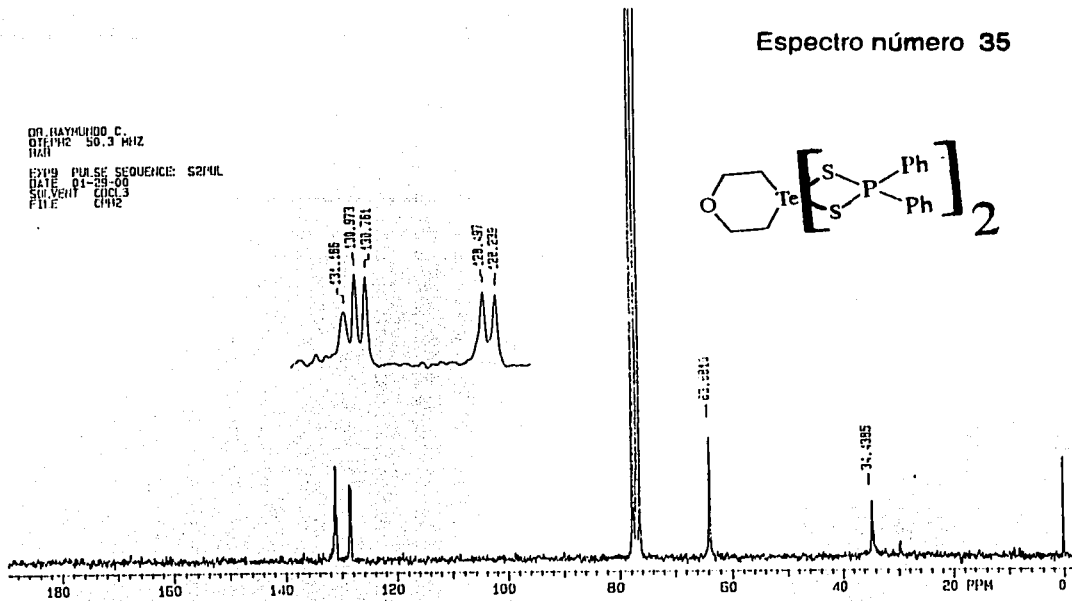
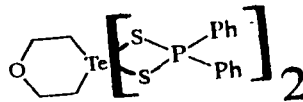


TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

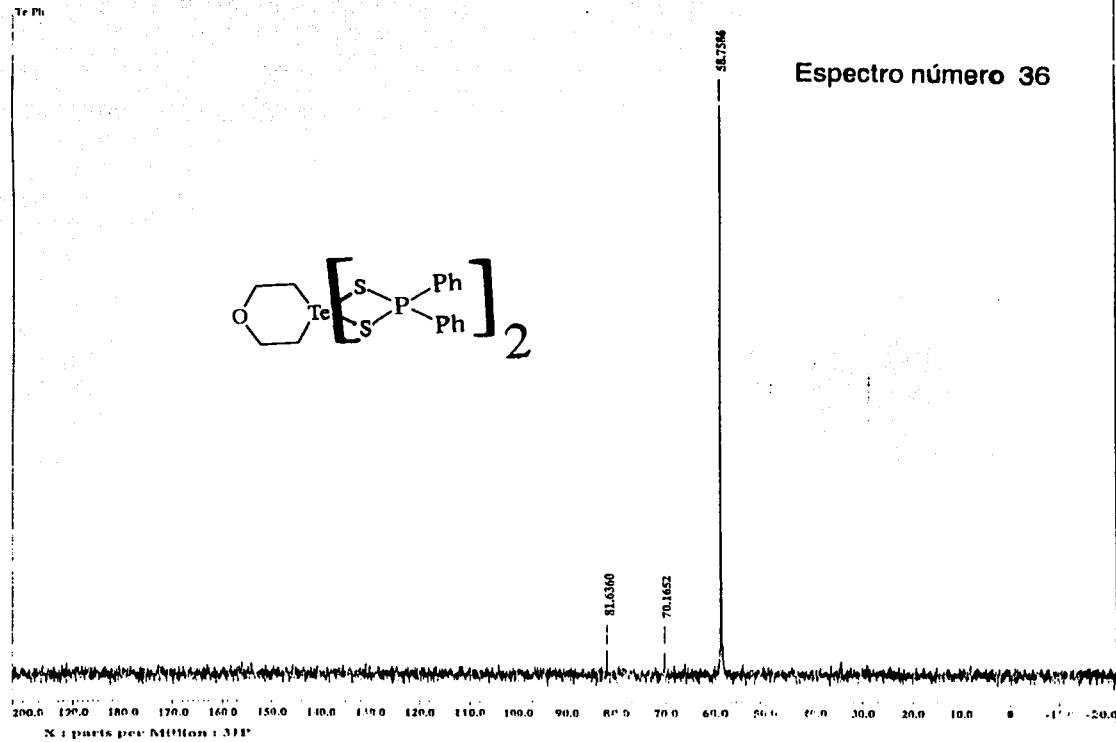
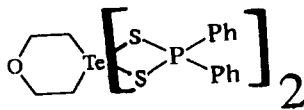
63-F

Espectro número 35

DR. HAYMURDO C.  
 OTE 1412 50.3 MHz  
 NMR  
 EX19 PULSE SEQUENCE: S2MUL  
 DATE 01-29-00  
 SOLVENT CCl<sub>4</sub>  
 FILE C1412



Espectro número 36



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

## XANTATOS

### ESPECTROS DE IR, EM-IE, RMN $^1\text{H}$ , y $^{13}\text{C}$ DE LOS COMPUESTOS VII y VIII.

#### Bis(O-metil) ditioxantatos-4-oxa telurociclohexano

##### $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COMe}]_2$ , compuesto VII.

Espectro número 37: Espectro vibracional del compuesto VII en pastilla de KBr (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 38: Espectro vibracional del compuesto VII en mezcla con CsI (600-100  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 39: Espectro de EM-IE a 70 eV del compuesto VII.

Espectro número 40: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto VII, en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 41: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto VII, en  $\text{CDCl}_3$ .

#### Bis(O-etil) ditioxantato-4-oxa telurociclohexano

##### $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Te}[\text{S}_2\text{COEt}]_2$ , compuesto VIII.

Espectro número 42: Espectro vibracional del compuesto VIII en pastilla de KBr (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 43: Espectro vibracional del compuesto VIII en mezcla con CsI (600-100  $\text{cm}^{-1}$ ).

Espectro número 44: Espectro de EM-IE a 70 eV del compuesto VIII.

Espectro número 45: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto VIII, en  $\text{CDCl}_3$ .

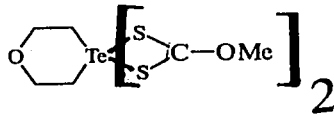
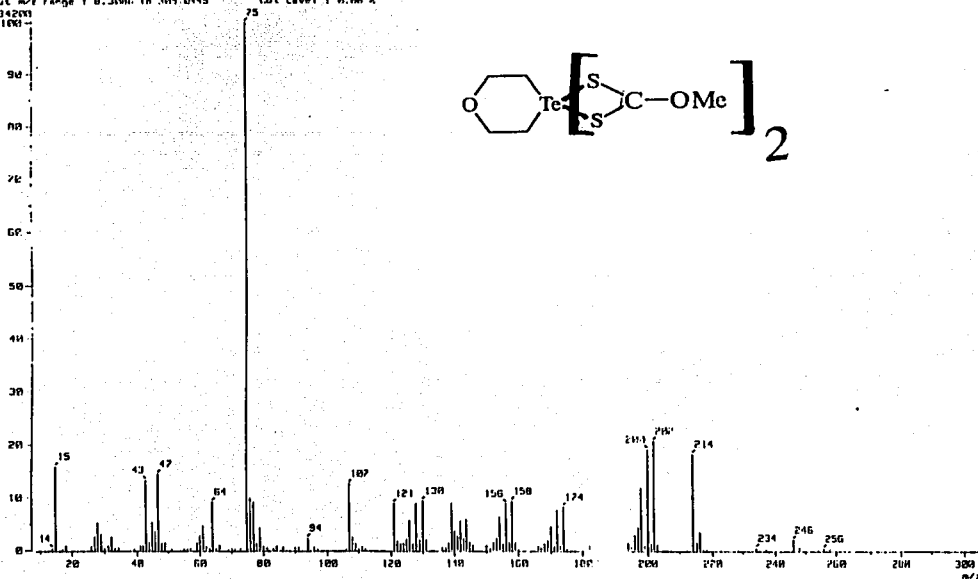
Espectro número 46: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto VIII después de 12 h de haberlo disuelto en  $\text{CDCl}_3$ .

Espectro número 47: Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto VIII, en  $\text{CDCl}_3$ .

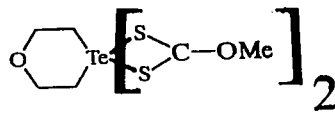
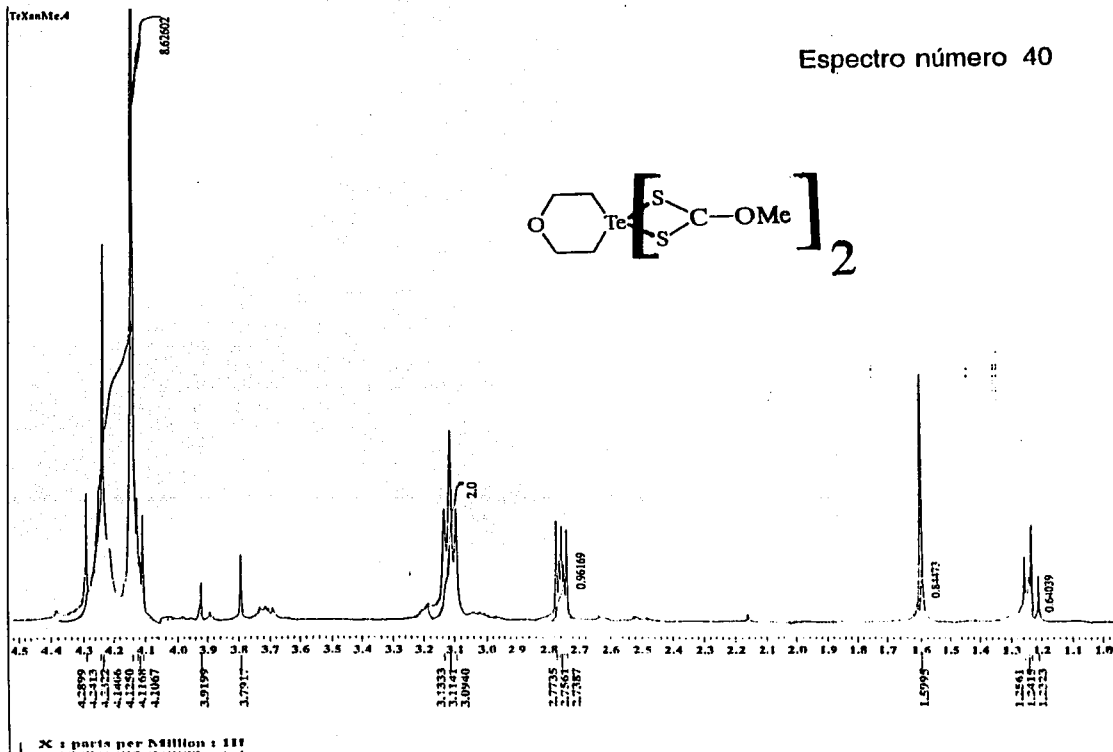


## Espectro número 39

( Mass Spectrum )  
 Date : Dr-Garcia-Veronica-020 Date : 04-Nov-99 23:20  
 Sample: TeXan Me  
 Name :  
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
 Spectrum Type : Normal Ion (M<sup>+</sup>-Linear)  
 RT : 0.67 min Scan : 114,233-114,201 Temp : 65.3 deg.C  
 BV : m/z 20-8000 Int. : 345.50  
 Output m/z range : 0.3000 to 309.0145 Cut Level : 0.00 x  
 3634299



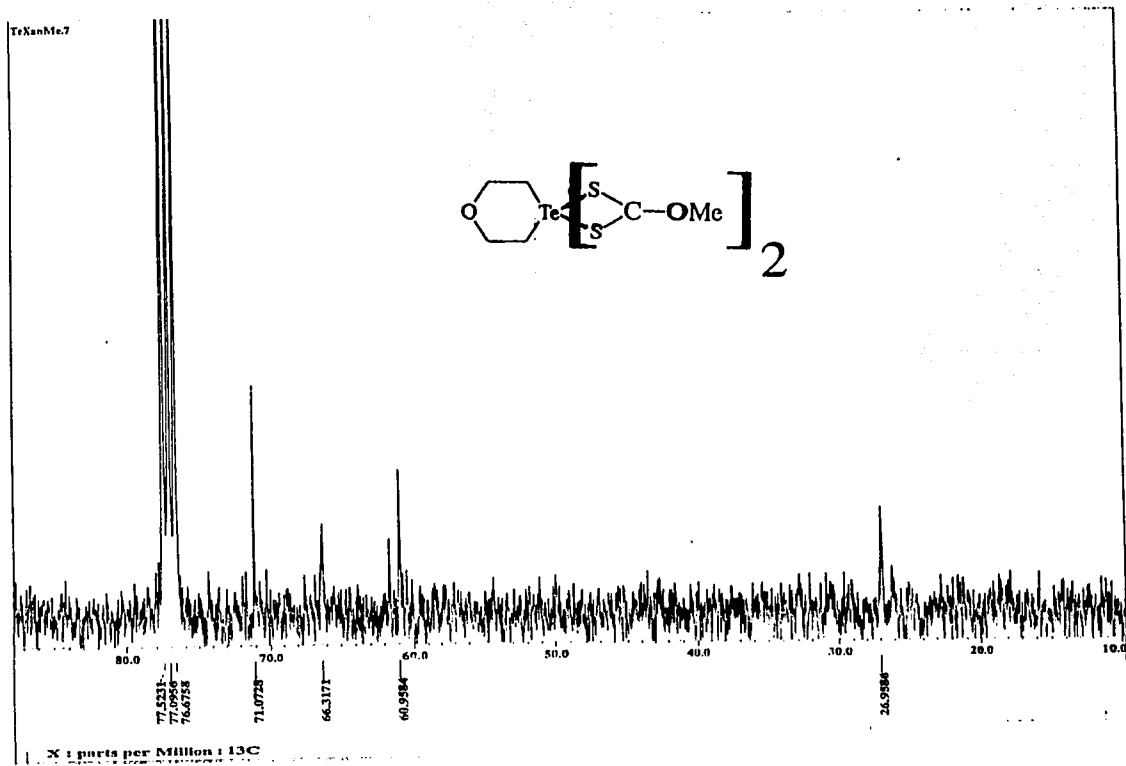
## Espectro número 40



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

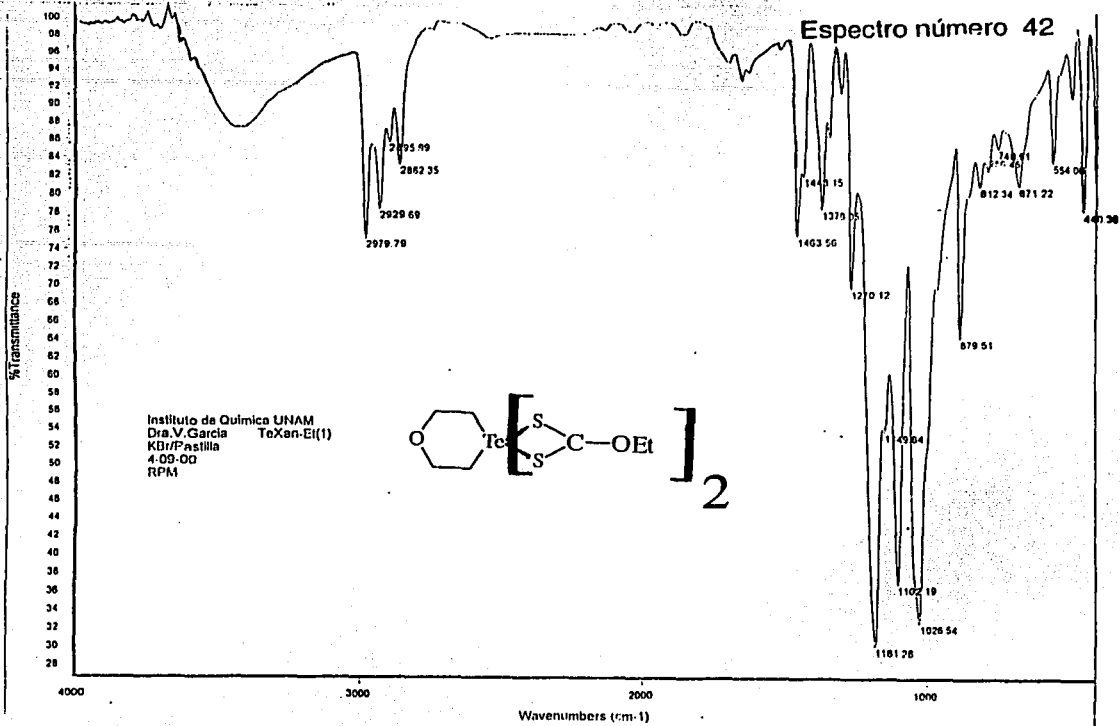
64-B

Espectro número 41

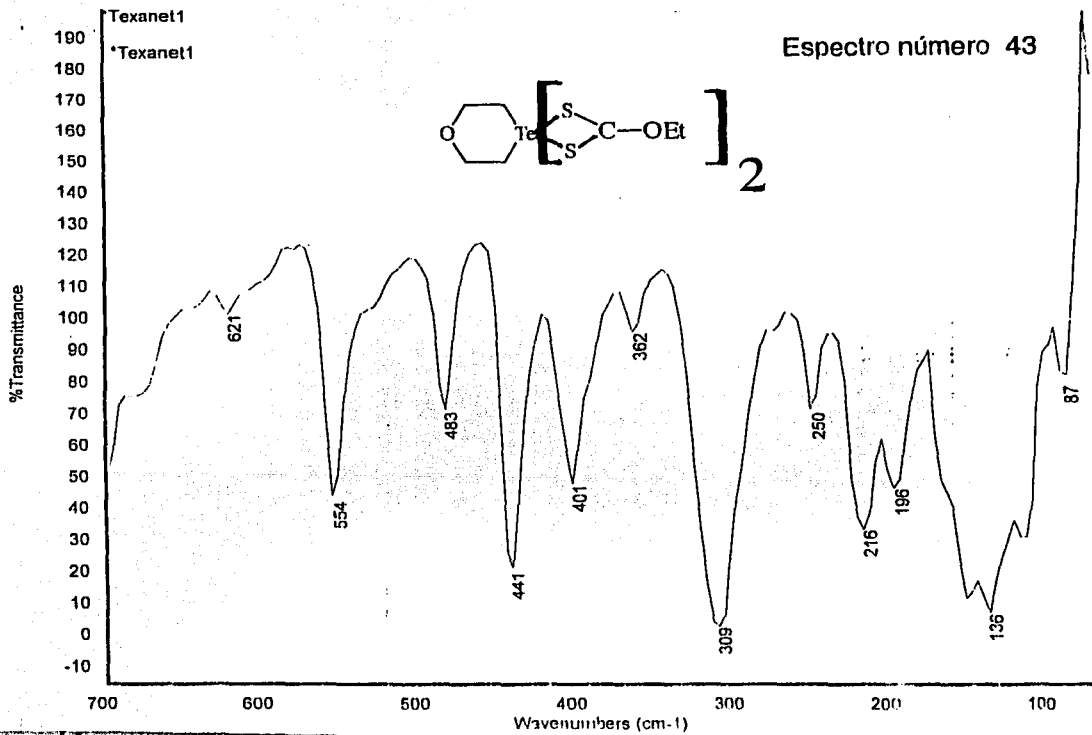




Espectro número 42



Espectro número 43

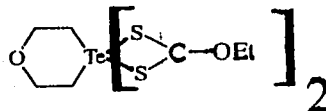
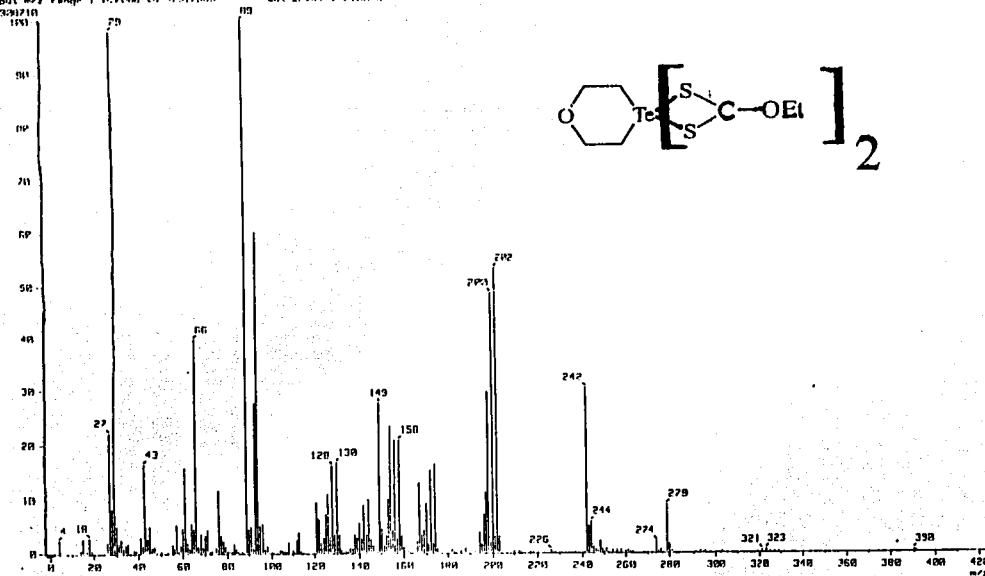


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

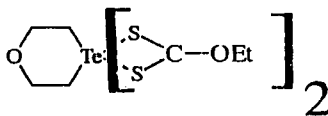
64-D

Mass Spectrum 1  
 Date: 18-Nov-88 23:15  
 Sample: TeXan Et  
 Note: 1  
 [Inlet: Direct] Ion Mode: EI  
 Spectrum Type: Normal Ion [M Linear]  
 RI: 0.55 min Scan# : 113,263-(11,10) Temp: 82.1 deg.C  
 RI: m/z 01.05941 Int.: 101.00  
 Output m/z range: 0.0000 to 421.2000 Cut Level: 0.000 X

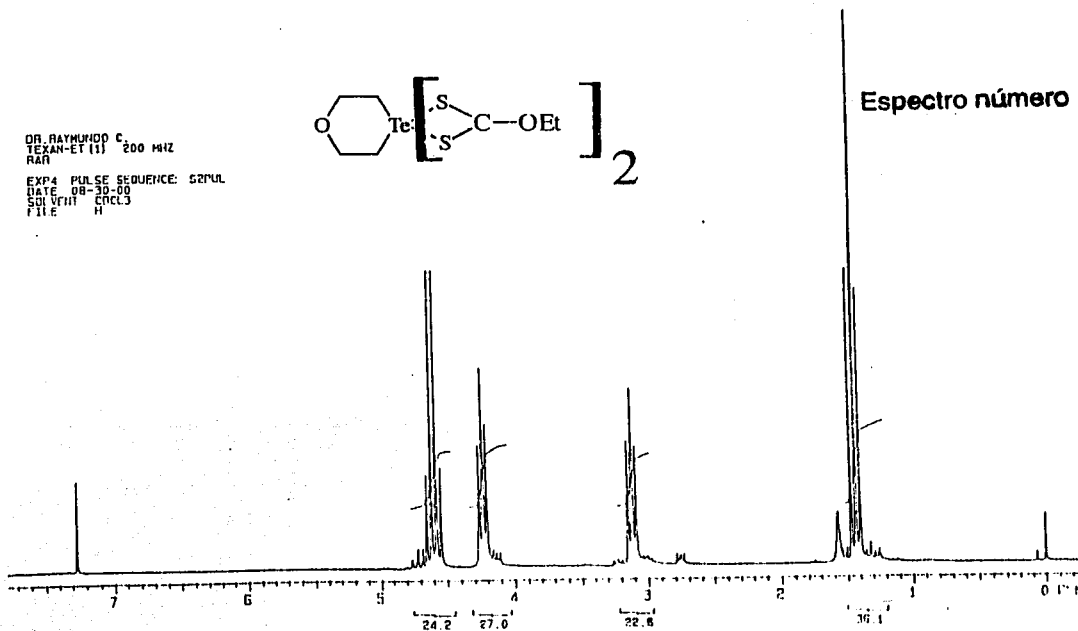
Espectro número 44



DR. RAYMUNDO C.  
 TEXAN-ET (1) 200 MHZ  
 RAB  
 EXP4 PULSE SEQUENCE: S2PUL  
 DATE 08-30-00  
 SOLVENT CCL4  
 FILE H



Espectro número 45

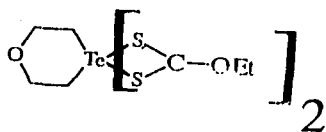


TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

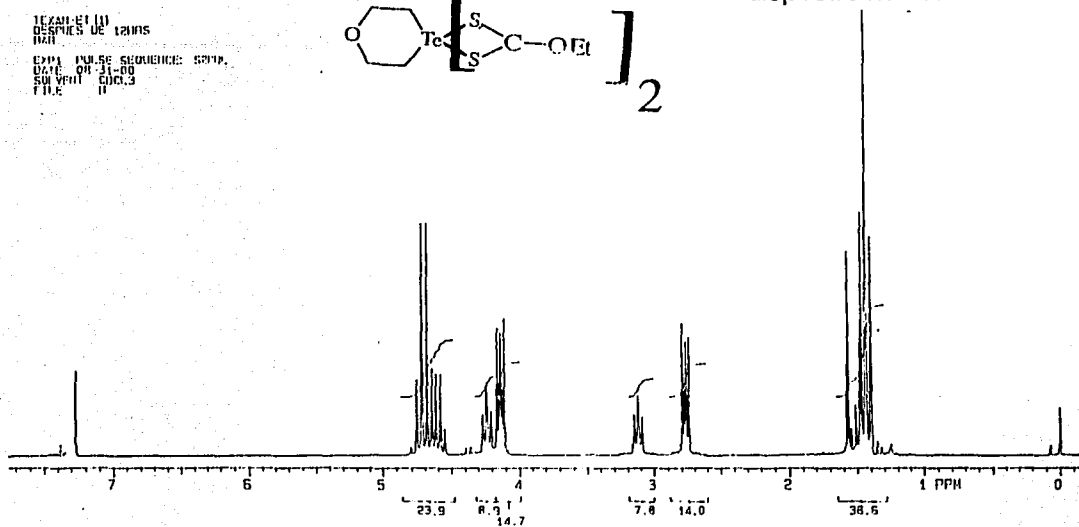
64-E

TEXAN-ET (1)  
DESPUES DE 120MS

EXPT PULSE SEQUENCE: SPPF.  
DATE: 08-31-80  
SOLVENT: CDCl<sub>3</sub>  
FILE: 11

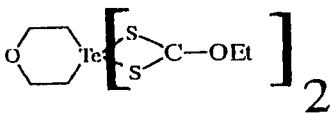


Espectro número 46

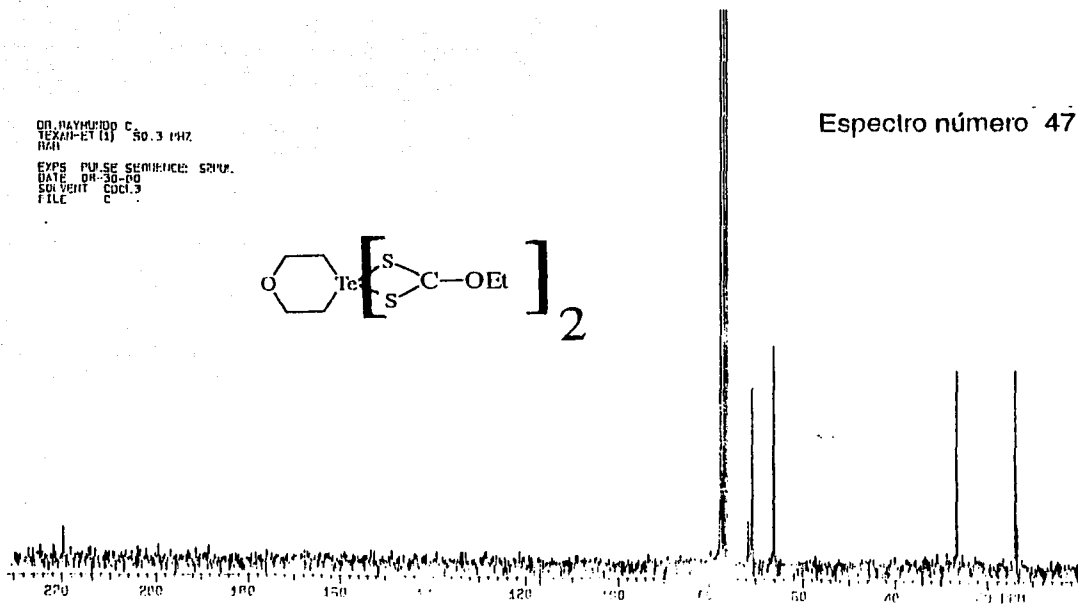


DR. RAFAEL C.  
TEXAN-ET (1) 50.3 MHz

EXPT PULSE SEQUENCE: SPPF.  
DATE: 08-30-80  
SOLVENT: CDCl<sub>3</sub>  
FILE: C



Espectro número 47



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

64-F

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Haiduc I., King B. R. y Newton G. M.; *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 301-26.
- (2) Haiduc I.; *Revs. Inorg. Chem.*, 1981, **3**, 353.
- (3) Husebye S. *Acta Chem. Scand.*, 1966, **20**, 24.
- (4) Molloy K.C., Hssain B.M., Van der Helm D., Zuckerman J.J. y Haiduc I., *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3507.
- (5) Lawton S. L. Y Kokotailo G.T.; *Inorg Chem.*, 1969, **8**, 2410.
- (6) Ciullo G., Fulani C., Sestili L. Y Sgamellotti A.; *Inorg. Chim. Acta.*, 1971, **5**, 489.
- (7) Foss, O. *Acta Chem. Scand.*, 1962, **16**, 779.
- (8) Gillespie, R. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1967, **6**, 819.
- (9) Esperas, S; *Acta Chem Scand.*, 1975, **A29**, 141.
- (10) Esperas, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, 3539.
- (11) Husebye S., *Acta Chem Scand.*, 1973, **27**, 763.
- (12) Kumar V, Aravamudan G., Geshasayee M., Selvam P. e Yvon. K. *Acta Crystallogr.*, 1990, **C46**, 2100.
- (13) Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* 1979, **A33**, 485
- (14) Rout, G.C., Seshasaye, M., Aravamudan, G., Radha K., *Acta Cristallogr.*, 1984, **140**, 1142.
- (15) Esperas, S.; Husebye, S.; *Acta Chem. Scand.*, 1973, **27**, 706.
- (16) Esperas, S.; Husebye, S.; *Acta Chem. Scand.*, 1975, **A29**, 185.
- (17) Glidewell C.; *Inorg. Chim. Acta*; 1976, **20**, 113.
- (18) Saethre L. J.; Groppen, O. *Can. J. Chem.*; 1992, **70**, 348.
- (19) Glidewell C.; *Inorg. Chim. Acta*; 1979, **36**, 135.
- (20) Pauling L.; *The Nature of Chemical Bond, Cornell University Press*; Ithaca, New York, 1960, 224.
- (21) Bondi A.; *J. Phys. Chem.*; 1964, **68**, 441.
- (22) Chidambaram S., Aravamudam G., Seshasayee M., Shibanova T.A., Simonov V.I., *Polyhedron*, 1988, **7**, 1267.
- (23) Husebye S., Thowsen W. A, *Acta Chem. Scand.*, 1981, **A35**, 386.
- (24) Von Deuten, K.; Schabel, W.; Klar G.; *Phosphorus Sulfur*, 1980, **9**, 93.
- (25) Appa Rao G.V.N., Seshasayee M., Aravamudam G., Radhak K., *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2590.
- (26) Husebye S., Thowsen A., *Acta Chem. Scand.*, 1981, **A35**, 443.
- (27) Esperas S., Husebye S., *Acta Chem. Scand.* 1972, **26**, 3293.
- (28) Husebye S., Maartman-Moe K., Steffensen W., *Acta Chem. Scand.* 1990, **44**, 579.
- (29) Appa Rao, G. V.; Seshasayee M.; Aravmudan G., Radha K. *Acta Crystallogr.* 1983, **C39**, 1018.
- (30) Dakternieks D., Di Giacomo R., Gable R.W., Hoskins B.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 6762.
- (31) Kumar, V.; Aravamudam G., Seshasayee M.J.; *Crystallogr. Spectroscop. Res.*, 1991, **21**, 65.
- (32) Schnabel W., Von Deuten K., Klar G., *Cryst. Struct. Commun*, 1981, **13**, 345.
- (33) Bailey, J. H. E.; Drake, J. E.; *Can. J. Chem.*, 1993, **71**, 42.
- (34) Bailey J. H. E., Drake J. E., Sarkar A. B.; Wong M. L H, *Can. J. Chem.* 1989, **67**, 1735.

- (35) Morgan G. T., Drew H. D. K., *J. Chem. Soc.* 1920, **117**, 1456.  
(36) Morgan G. T., Burgess, H.; *J. Chem. Soc.* 1928, **133**, 321.  
(37) Morgan G. T., Burstall F. H.; *J. Chem. Soc.* 1931, **145**, 180.  
(38) Farrar W. V., Gulland J.M., *J. Chem. Soc.*, 1945, 11.  
(39) Smith M R., Thomas J. W. Jr., Meyers E. A. *Cryst. Struct. Commun.* 1979, **8**, 351.  
(40) Lambert J. B.; Keske R. G., *Tetrahedron Lett.* 1967, 4755.  
(41) Lambert, J. B., Keske, R.G., Weary D. K., *J. Am. Chem. Soc.* 1967, **89**, 5921.  
(42) Lambert J. B., Mixan C. E.; Johnson D. H., *J. Am. Chem. Soc.* 1973, **95**, 4634.  
(43) Lambert, J. B.; Sun H. N. *Org. Mag. Reson.* 1977, **9**, 621.  
(44) Forest, T. P.; *J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**, 2628.  
(45) Ali-Rubaie, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, **134**, 139.  
(46) Hope H., Knoble C., McCullough J.D., *Inorg. Chem.*; 1973, **12**, 2665.  
(47) J.H.E. Bailey, J.E. Drake, y M.L.Y. Wong; *Can. J. Chem.*, 1991, **69**, 1948.  
(48) J.E. Drake y M.L.Y. Wong; *J. Organomet. Chem.*, 1989, **377**, 43.  
(49) S. Husebye K. Martmann-Moe y W. Steffensen; *Acta Chem. Scand.*; 1990, **44**, 139  
(50) A.K. Singh y J.K. Basumatary; *J. Organomet. Chem.* 1989, **364**, 73.  
(51) Dakternieks R. Di Giacomo R.W. Gable y B. F. Hoskins; *J. Organomet. Chem.*; 1988, **349**, 305.  
(52) M. Wieber, E. Schmidt, y C. Burschka; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 1985, **525**, 127.  
(53) A.K. Singh, J.K. Basumatary, T.P. Singh, y B. Padmanabhan; *J. Organomet. Chem.*; 1992, **424**, 33.  
(54) S. Husebye, K. Maartmann-Moe, y O. Mikalsen. *Acta Chem. Scand.*; 1990, **44**, 464.  
(55) R.K. Chadha, J.E. Drake, N.T. McManus, B.A. Quinlan y A.B. Sarkar; *Organometallics* 1987, **6**, 813.  
(56) D. Dakternieks, R. Di Giacomo R.W. Gable y B.F. Hoskins; *J. Am. Chem. Soc.*; 1988, **110**, 6541.  
(57) S. Husebye K. Maartmann-Moe O. Mikalsen; *Acta Chem. Scand.*; 1989, **43**, 868.  
(58) T.N. Srivastava, J.D. Singh, y S.K. Srivastava; *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Chem.*; 1990, **20**, 503.  
(59) T.N. Srivastava, J.D. Singh y S.K. Srivastava; *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*; 1991, **55**, 117.  
(60) M.A.K. Anmed, W.R. McWhinnie y P. Granger, *Polyhedron*, 1986, **5**, 859.  
(61) N. Zumbolyadis y H. J. Gysling, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 564.  
(62) M.A.K. Ahmed, H.E. McCarthy, W.R. McWhinnie y F.J. Berry, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, 771.  
(63) A.M. Bond, D. Dakternieks R. Di Giacomo y A. F. Hollenkamp, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1510.  
(64) Chidambaran S.P., Aravamudam G., Seshasayee M.; Snow R.M., Tieknik R.T.E.; *Aust. J. Chem.*, 1989, **42**, 969.  
(65) M. A. K. Ahmed, A. E. McCarthy y W.R. McWhinnie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 771.  
(66) Fabiani C., Spagna R., Viciago A., Zambonelli L.; *Acta Crystallogr. Sect B: Struct. Crystallogr. Cryst Chem.* 1971, **B27**, 1499.  
(67) Bird P.H., Kumar V., Pant, B., *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2487.  
(68) Chadha R. K., Drake J. E., Khan M., *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 32.  
(69) Chadha R. K., Drake J. E., *J. Organometall. Chem.*, 1985, 293, 37.  
(70) Chadha R. K., Drake J. E., *J. Organomet Chem.*, 1986, **299**, 331.

- (71) Molloy K. C., Hossain M. B., Van der Helm D.; Zuckermann J. J., Haiduc I. *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 204.
- (72) Chadha R.K., Drake J.E., Sarkar A. B. *Inorg. Chem.*; 1985, **24**, 3156.
- (73) Molloy K.C., Hassain M.B., Van der Helm D.; Zuckermann J., Haiduc I., *Inorg. Chem.*; 1979, **18**, 3507
- (74) J. Drake, Khasrou L. N., G. A. Mislancar y Ratnani R.; *Can. J. Chem.* , 1994, **72**, 1328.
- (75) Drake E. J., Khasrou N.L., Mislancar G. Anil y Raju R., *Polyhedron*, 2000, **19**, 407-12.
- (76) Hoskins B.F. y Panna C.D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1975, 408
- (77) Canseco M. G., García M. V., Toscano A.R., Cea O. R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, **627**, 2391-6
- (78) Canseco M. G., García M. V., Toscano A.R., Cea O.R.; *J. Organomet. Chem.*, 2001, 631, 99-104.
- (79) Paolo Z., *Polyhedron*, 1986, **5(3)**, 871.
- (80) Carlo Petri, Fabrizia Forghieri, Lorenzo Tassi y Giuseppe Tosi , *Polyhedron*, 1988, **7(14)**, 1231.
- (81) F. Bonati y R. Ugo, *J. Organomet Chem*, 1967, **10**, 257.
- (82) Srivstava T. N., Kumar V., *J. Organomet. Chem.*, 1976, **107**, 55.
- (83) Drake E. J. Y Yang J., *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 1890.
- (84) D. Dakternieks, R. DiGiacomo, R. W. Gable, y B. F. Hoskins. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 6753.
- (85) Chittenden R.A., Thomas L.C. *Spectrochim. Acta*, 1964, **20**, 1679.
- (86) Haiduc I. Silaghi-Dumitrescu, Grecu R., Constantinescu R, y Silaghi-Dumitrescu L., *J. Mol. Struct.*, 1984, **114**, 467.
- (87) Silvestru C., Silaghi-Dumitrescu L., Haiduc I., Begle M.J., Nunn M. y Sowerby D.B.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1986, 1031.
- (88) C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta*; 1977, **25**, 159.
- (89) I. Haiduc y I. Silaghi-Dumitrescu *Rev. Roum. Chim.*, 1980, **25(6)**, 823;
- (90) Silvestru A, Haiduc I. Breuning H.J. y Ebert K. H., *Polyhedron*, 1995, **14(9)**, 1175.
- (91) Moisés M., Isabel C., Cristina M R., José R. M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1988 149.
- (92) Bailey H. E., Drake E.J., Kharson N. L. Y Yang J., *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 124.
- (93) Drake E. J. Y Yang J., *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 1890.
- (94) D. Reinhart, D. Bianchi y D. Molle. *Chem. Ber.*, 1957, **90**, 1656.
- (95) W. Higgins, P. Vogel y W. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 1864.
- (96) J. Fletcher, J. Hamilton, I. Hechenbleikner, E. Hoeborg, B. Sertl y J. Cassaday *J. Am. Chem. Soc.* 1950, **72**, 2461.