



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Heterociclos Inorgánicos Derivados de Ligantes

4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol y Cationes Divalentes de los Grupos 2 y 14.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. JHON ALEXANDER BALANTA DIAZ



TUTOR: **Dr. Raymundo Cea Olivares**

AÑO: 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Resumen

En esta tesis se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de una serie de compuestos conteniendo cationes divalentes del grupo 2 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), y el grupo 14 (Sn^{2+} , Pb^{2+}), con ligantes multidentados poseedores de átomos donadores de diferente naturaleza, duros (N) y blandos (S, Se) como lo son los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ ($E = S$ (**1**), Se (**2**)).

Se sintetizaron y caracterizaron en disolución y en estado sólido 20 nuevos compuestos, los cuales contienen interacciones M-E ($M = Mg^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} ; $E = S$, Se). Estos compuestos fueron caracterizados por análisis elemental (AE) y técnicas espectroscópicas comunes como IR, espectrometría de masas (ESI-Masas), RMN multinuclear en disolución (1H , ^{31}P) y en estado sólido (MAS) (^{31}P , ^{77}Se), y algunos de ellos mediante estudios de difracción de rayos-X de monocristal.

Las reacciones de síntesis empleadas fueron: reacción ácido-base entre los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ ($E = S$ (**1**), Se (**2**)) y Mg^nBuCl en tolueno, obteniendo $[MgCl\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]_2$ ($E = S$ (**3**), Se (**4**)). Estos compuestos son especies diméricas bimetálicas. Asimismo, mediante la inclusión de H_2O al seno de la reacción entre **1** y Mg^nBuCl , se obtuvo el producto de hidrólisis $[Mg_2(\mu-OH)\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_3]_2$ (**5**), por el mismo procedimiento se obtuvo $[Sn\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}]_2$ (**21**), mediante la reacción de **1** y $[Sn\{N(SiMe_3)_2\}]_2$ en ausencia de disolvente, bajo calentamiento lento al vacío hasta llegar a $100\text{ }^\circ C$. El segundo método de síntesis usado fue el de metátesis entre las sales alcalinas (Li, Na, K) de los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ ($E = S$ (**1**), Se (**2**)) con halogenuros metálicos MI_2 ($M = Mg$, Ca , Sr , Ba), y MCl_2 ($M = Ge$, Sn , Pb).

Los compuestos obtenidos por reacciones equimolares exhiben arreglos estructurales diméricos bimetálicos, tipo $[MI\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}]_2$ ($M = Mg$ (**6**), Sr (**10**), Ba (**12**)); $[MI\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}]_2$ ($M = Mg$ (**7**), Ca (**9**), Sr (**11**), Ba (**13**)).

Al realizar la variación molar de 1:1 a 2:1 (ligante : halogenuro metálico), los arreglos estructurales obtenidos son de dos tipos diferentes, el primero $[Mg\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]_2$ ($E = S$ (**14**), Se (**15**), y el segundo $[M\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]_2$ ($M = Ca$ (**8**), Sr (**17**),

Ba (**19**), Pb (**22**) E = S; M = Ca (**16**), Sr (**18**), Ba (**20**), E = Se). La diferencia entre estos dos comportamientos es debida a la variación en el tamaño de los cationes $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$, y teniendo en cuenta que la dureza es inversamente proporcional al tamaño del catión. Es relevante mencionar que cada uno de los arreglos moleculares obtenidos, se estabilizaron con THF, el cual se utilizó como disolvente de reacción; de esta forma se satura la esfera de coordinación del átomo central y se evita la oligomerización de los compuestos. Los arreglos estructurales de baja nuclearidad, contienen sistemas anulares inorgánicos tipo M_2N_4 (M = Cationes divalentes del grupo 2 y grupo 14), y M_2O_2 (M = Mg). Los cuales se lograron estabilizar por la formación de quelatos CP(E)MN a través de enlaces poco usuales M-E.

Abstract

This work presents the results of the synthesis of a series of divalent cations compounds in group 2 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), and group 14 (Sn^{2+} , Pb^{2+}), from multidentate ligands possessing donor atoms of different nature, hard (N) and soft (S, Se) ligands such as 4,5-bis(diphenylchalcogenosfinoil)-1,2,3-triazol [$\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}$] (E = S (**1**), Se (**2**)).

We have synthesized and characterized 20 compounds, which contain M-E interactions (M = Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , E = S, Se). These compounds were characterized by elemental analysis (EA) and common spectroscopic techniques such as IR, mass spectrometry (ESI-Mass), multinuclear NMR in solution (^1H , ^{31}P) and solid state (MAS) (^{31}P , ^{77}Se), and some were studied by single X-ray crystal diffraction.

Two different reactions methods were used, in the first case acid-base reaction between the ligands [$\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}$] (E = S (**1**), Se (**2**)) and Mg^nBuCl in toluene obtaining [$\text{MgCl}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2$] (E = S (**3**), Se (**4**)). These compounds are dimeric bimetallic species. In addition, by adding H_2O to the reaction between **1** and Mg^nBuCl the hydrolysis product [$\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_3$] (**5**) was obtained. Also, we obtained [$\text{Sn}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2$] (**21**), by reaction of **1** and [$\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$] in the absence of solvent under slow heating in vacuum up to 100 °C. The Second synthetic method used was the metathesis reactions between the alkali salts (Li, Na, K) of the ligands [$\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}$] (E = S (**1**), Se (**2**)) with the dihalides MI_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) and MCl_2 (M = Ge, Sn, Pb).

The compounds obtained by equimolar reactions exhibit dimeric bimetallic structural arrangements, which contain two units of ligand coordinated to the central atom type [$\text{MI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2$] (M = Mg(**6**), Sr(**10**), Ba(**12**)), [$\text{MI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2$] (M = Mg (**7**), Ca (**9**), Sr (**11**), Ba (**13**)).

When, the molar ratio was changed from 1:1 to 2:1 (ligand: dihalide). The structural arrangements were obtained of two different types, the first [$\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2$] (E = S (**14**), Se (**15**)), and the second [$\text{M}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2$] (M = Ca (**8**), Sr (**17**), Ba (**19**), Pb (**22**)).

(E = S, M = Ca (**16**), Sr (**18**), Ba (**20**), E = Se). The difference between these two modes of aggregation is due to the difference in the size of the cations $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ and inversely proportional to the hardness of the cation size. It is worth to mention that each of the molecular arrangement obtained were stabilized using THF as reaction solvent, so it saturates the coordination sphere of the central atom and prevents the oligomerization of the compounds. The structural arrangements of low nuclearity contain inorganic ring systems such as M_2N_4 (M = divalent cations in group 2 and 14), and M_2O_2 (M = Mg). These rings were stabilized by the formation of chelates such as CP(E)MN through unusual M–E bonds.

Jurado Asignado

Presidente Dr. Armando Daniel Cabrera Ortíz

Vocal Dr. Jesús Valdés Martínez

Vocal Dra. Erika Martin Arrieta

Vocal Dr. Herberth Hölpfl Bachner

Secretaria Dra. Elizabeth Gómez Pérez

Declaratoria

Este trabajo se realizó en el laboratorio 6 del Instituto de Química bajo la asesoría del Dr. Raymundo Cea Olivares.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en los Encuentros de Química Inorgánica EQI-2009, en Toluca, Edo. de México, en modalidad de presentación oral. Además, se presentaron los resultados en el ACS 239th National Meeting 2010, llevado a cabo en San Francisco, California, EU en modalidad cartel. Asimismo, se presentaron los resultados en el EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (EICC-1) llevado a cabo en la Universidad de Manchester., Manchester, UK. También se presentó en los Simposios Internos (2008, 2009) celebrados en el Instituto de Química y en el QuimiUNAM - 2010. Todas las presentaciones fueron en modalidad de cartel.

La investigación de este trabajo es original, hasta la fecha se ha publicado un artículo derivado de esta investigación y ninguna parte de los resultados aquí presentados pertenecen a otras tesis.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Raymundo Cea Olivares, por el apoyo la guía y confianza depositada para el desarrollo de esta investigación, desde el principio de mis estudios hasta ahora. A la Dra. Mónica M. Moya Cabrera, quien supervisó este proyecto continuamente y ofreció todo el apoyo necesario para que éste llegara a su fin. Tanto al Dr. Cea como a la Dra. Moya y al Dr. Jancik, gracias por las sugerencias, discusiones y motivación recibida. Asimismo, le agradezco a mi comité tutelar conformado por la Dra. Elizabeth Gómez y la Dra. Lena Ruiz por los consejos recibidos en el transcurso de este trabajo, así como a los miembros del Jurado de este examen, por sus observaciones y diligencia. A la coordinación de Posgrado en Ciencias Químicas por el siempre apoyo recibido y las facilidades otorgadas. A todos los miembros de los laboratorio de la Dra. Moya y el Dr. Jancik en el CCISQ (UAEM-UNAM). Este trabajo se culminó también gracias al personal técnico del Instituto Química, por ello agradezco a la M en C. María de las Nieves Zavala Segovia por la determinación de espectros de RMN; al Dr. Jancik, al Dr. Rubén A. Toscano y a la Dra. Marisol Reyes Lezama por la medición y determinación de las estructuras de rayos-X; a la M. En C. Rocío Patiño por las determinaciones de IR. A la Q. Erendira García Ríos y a la M. en C. Carmen Márquez por su apoyo en las mediciones de masa (ESI-MS). Al Ing. Gerardo Cedillo del Instituto de Materiales, a la Dra. María I. Chávez y al M C. Héctor Ríos del Instituto de Química por el apoyo en las mediciones de RMN (MAS) en estado sólido. En general, a los técnicos académicos y a todo el personal administrativo del Instituto de Químico que contribuyó y facilitó la realización de este trabajo.

Agradezco a la UNAM por la oportunidad de crecimiento académico, al CONACYT por la Beca de Doctorado otorgada con número de registro 215008. También, agradezco a DGAPA-PAPIIT IN212310 por el financiamiento para asistir a los congresos de la ACS 239th 2010, EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (EICC-1) y por el apoyo en la compra de reactivos. Mi agradecimiento final a toda la gente que, directa o indirectamente, contribuyó para que esta tesis se encuentre ahora escrita.

Ciudad de México, Agosto 2011

Dedico esta tesis a mis padres Ana Silena Díaz y Javier Balanta por su apoyo incondicional. A Verónica Madrigal y Familia, por estar conmigo apoyándome en esta etapa, a mis amigos en Colombia y México por su apoyo y amistad durante este proceso de formación profesional.

Abuela Alejandra Cruz González (Q.E.P.D) y a tía Cruz Alba Díaz (Q.E.P.D), que donde quieran que se encuentren, se que están conmigo enviándome sus mejores deseos y bendiciones.

Ciudad de México, Agosto 2011

Índice General

	Pág
Lista de Abreviaturas y Símbolos	I
Lista de Compuestos	IV
Lista de Figuras	V
Lista de Esquemas	VIII
Lista de Tablas	XII
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Compuestos de Cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} con enlaces M-E (E = S, Se)	3
2.2 Métodos de Síntesis de los Compuestos de Cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} con enlaces M-E (E = S, Se)	4
2.2.1 Reacciones de Transaminación	5
2.2.2 Reacciones de Metátesis	5
2.2.3 Reacción ácido – base	5
2.2.4 Reacciones de Metalación	6
2.3 Formación de Compuestos de Cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} con enlaces M-E (E = S, Se)	6
2.4 Formación de Compuestos de Cationes Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} con enlaces M-E (E = S, Se)	8
2.5 Formación de Sistemas Anulares Inorgánicos Contenidos en Compuestos de cationes Divalentes del Grupo 2 y 14 con con Enlaces M-E (E = S, Se)	9
2.6 Formación de Sistemas Anulares Inorgánicos Tipo M_2N_4	10
2.7 Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ (E = S, Se)	13
3. Planteamiento	16
4. Objetivos	17

	Pág
5.5.1.1 Síntesis y Caracterización de $[\text{Mg}\{4,5-(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (E = S (14), Se (15))	62
5.5.1.1.1 Caracterización Estructural de $[\text{Mg}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (E = S (14), Se (15))	64
5.5.1.2 Síntesis y Caracterización $[\text{Ca}\{4,5-(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]_2$ (16)	66
5.5.1.3 Síntesis y Caracterización $[\text{Sr}\{4,5-(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]_2$ (E = S (17), Se (18))	69
5.5.1.3.1 Caracterización Estructural de $\text{Sr}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (17)	72
5.5.1.3.2 Caracterización Estructural de $[\text{Sr}\{4,5-(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (18a)	77
5.5.1.4 Síntesis y Caracterización de $[\text{Ba}\{4,5-(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (E = S (19), Se (20))	79
5.5.1.4.1 Caracterización Estructural de $[\text{Ba}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (19)	83
5.6 Análisis de la Caracterización Espectroscópica y Estructural de los Compuestos 14 – 20	85
5.7 Síntesis de los Compuestos de Cationes Sn^{2+} , Pb^{2+} con enlaces M–E (E = S, Se) por Reacciones de Metátesis	89
5.7.1 Síntesis y Caracterización de $[\text{Sn}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]_2$ (21)	89
5.7.1.1 Caracterización Estructural de $[\text{Sn}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]_2$ (21)	90
5.7.2 Síntesis y Caracterización de $[\text{Pb}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (22)	93
5.7.2.1 Caracterización Estructural de $[\text{Pb}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (22)	96
6. Conclusiones	99
7. Sección Experimental	100
Condiciones Generales	
7.1 Síntesis de los Compuestos de Cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} con enlaces M–E (E = S, Se)	101
Relación Molar (1:1)	
7.1.1 Preparación de $[\text{MgCl}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (3)	101

	Pág
7.1.2 Preparación de $[\text{MgCl}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (4)	102
7.1.3 Preparación de $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_3]_2$ (5)	102
7.1.4 Preparación de $[\text{MgI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]_2$ (6)	102
7.1.5 Preparación de $[\text{MgI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (7)	103
7.1.6 Preparación de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (8)	103
7.1.7 Preparación de $[\text{CaI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (9)	104
7.1.8 Preparación de $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3]_2$ (10)	104
7.1.9 Preparación de $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (11)	105
7.1.10 Preparación de $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (12)	106
7.1.10 Preparación de $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (13)	106
7.2 Síntesis de los Compuestos de Cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} con enlaces M–E (E = S, Se)	107
Relación Molar (2:1)	
7.2.1 Preparación de $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (14)	107
7.2.2 Preparación de $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (15)	107
7.2.3 Preparación de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (16)	108
7.2.4 Preparación de $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (17)	108
7.2.5 Preparación de $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (18)	109
7.2.6 Preparación de $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (19)	109
7.2.7 Preparación de $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (20)	110
7.3 Síntesis de los Compuestos de Cationes Sn^{2+} , Pb^{2+} con enlaces M–E (E = S, Se)	110
7.3.1 Preparación de $[\text{Sn}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]$ (21)	111
7.3.2 Preparación de $[\text{Pb}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (22)	111
8. Datos Cristalográficos	112
9. Publicaciones derivadas de este trabajo	116
10. Referencias	117
Apéndice	124

Lista de Abreviaturas y Símbolos

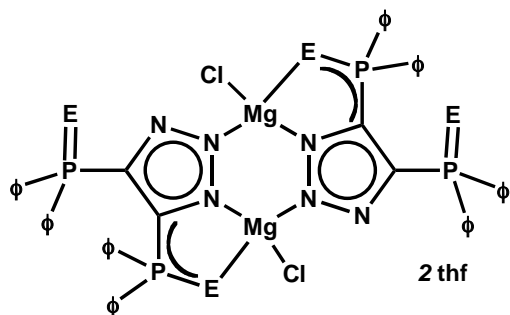
AE	Análisis Elemental
bipi	Bipiridina
bta	N,N-bis[1,(2)-H-tetrazol-5-il] aminato
ⁿ Bu	Grupo <i>n</i> -Butilo
^s Bu	<i>Sec</i> -Butilo
^t Bu	<i>ter</i> -Butilo
Å	Angstrom (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m)
°C	Grados Celsius
Cal	Calculado
Cant.	Cantidad
cm	Centímetros
CSD	Cambridge Structural Database
DQV	Depósito Químico en fase Vapor
d	Doblete en espectros de resonancia magnética nuclear
<i>d</i>	Deuterado
DME	Dimetileter
diox	Dioxano
δ	Desplazamiento químico
desc	Descomposición
Enc	Encontrado
equiv.	Equivalente
ESI	Ionización por Electrospray
Fen	Fenantrolina
φ	Grupo Fenilo
g	Gramos

Lista de Abreviaturas y Símbolos

Hz	Hertz
Hmpa	Hexametilfósforamida
H ₃ pdC	ácido 3,5-pirazol di carboxílico
HBT	5,5-Hidrazin-1,2-diilbis-tetrazolato
Indep	Independiente
IR	Infrarrojo
ⁱ Pr	Grupo Isopropilo
K	Grados Kelvin
λ	Longitud de onda
M	Molar
MAS	Siglas en ingles; Magic –Angle Spinning
MeOH	Metanol
m	Señal múltiple en espectro de resonancia magnética nuclear
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
mmol	Milimol
<i>m/z</i>	Relación masa carga
MHz	Megahertz
No.	Número
Pi	Piridina
ⁿ J _{xy}	Constante de acoplamiento entre los átomos xy a n enlaces
ν	Número de onda en espectroscopia infrarroja
μ	Puente
ORTEP	Siglas en inglés; Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Pf.	Punto de Fusión
ppm	Parte por millón

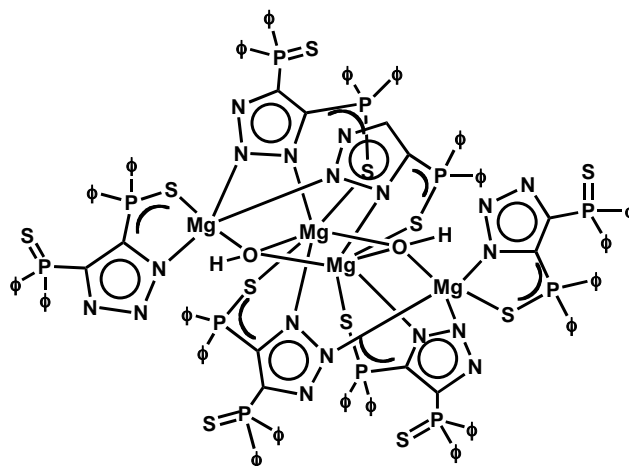
Prom	Promedio
refls.	Reflexiones
pz	Pirazol
R	Grupo orgánico sustituyente
r_{cov}	Radio covalente
r_{vdW}	Radio de van der Waals
RMN ^1H	Resonancia magnética nuclear de ^1H
RMN ^{31}P	Resonancia magnética nuclear de ^{31}P
RMN ^{77}Se	Resonancia magnética nuclear de ^{77}Se
SSP	Precursor en una sola fuente
TMEDA	N, N, N', N' - Tetrametilendiamina
Tmeda	N, N, N', N' - Tetrametilendiamina coordinada
Ttz	Tetrazol
THF	Tetrahidrofurano
thf	Tetrahidrofurano coordinado
τ	Parámetro de trigonalidad
Σ	Sumatoria
$^{\circ}$	Grados decimales
η	Hapticidad
θ	Ángulo
ρ	Densidad
Δ	Diferencia
V	Volumen
X	Elemento halógeno
Z	Número de moléculas por celda unitaria

Lista de Compuestos

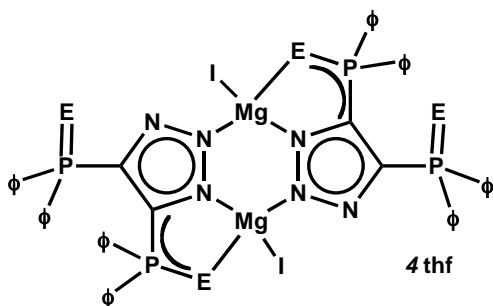


E = S (3), Se (4)

[MgCl{4,5-(P(E)φ₂)₂tz}(thf)₂] (E = S (3), Se (4))

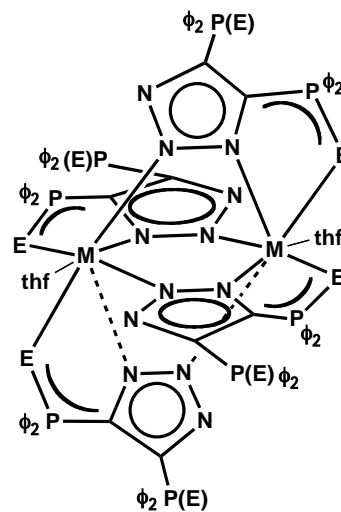


[Mg₂(μ-OH){4,5-(P(S)φ₂)₂tz}₃]₂ (5)



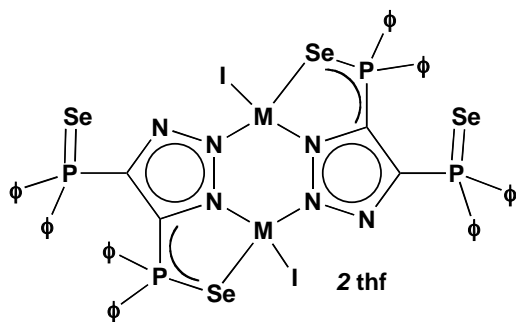
E = S (6), Se (7)

[MgI{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}(thf)₄]₂ (E = S (6), Se (7))



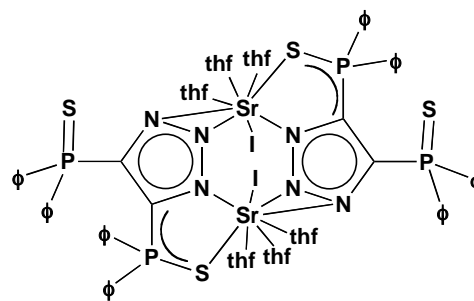
M = Ca (8), Sr (17), Ba (19), Pb (22); E = S
M = Ca (16), Sr (18), Ba (20); E = Se

[M{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}₂(thf)₂]₂



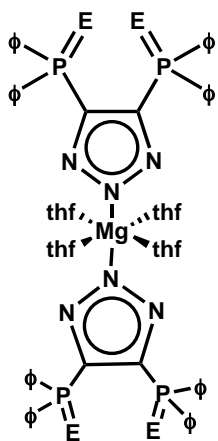
M = Ca (9), Sr (11)

[MI{4,5-(P(Se)φ₂)₂tz}(thf)₂]₂ (M = Ca (9), Sr (11))



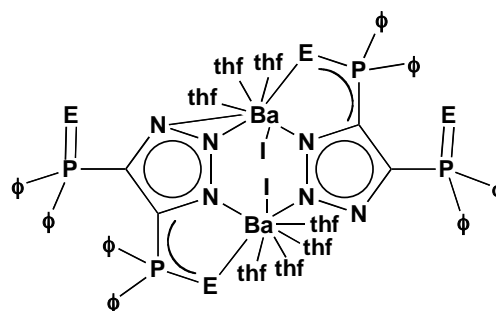
(10)

[SrI{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}(thf)₃]₂ (10)

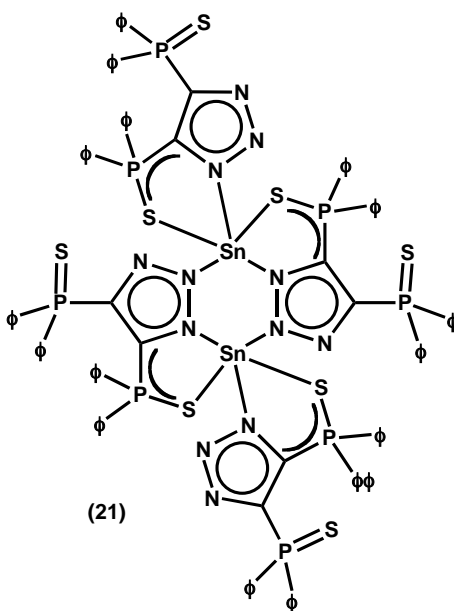


E = S (14), Se (15)

[Mg{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}(thf)₄]₂ (E = S (14), Se (15))



[{BaI{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}(thf)₇}]₂ (E = (12), Se(13))



(21)

[Sn{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}2]₂ (21)

Lista de Figuras

	Pág
Figura 1. Ligantes monodentados Strip, HSMes*, HSC ₆ F ₅	7
Figura 2. Estructura molecular de 2a) [Ca(SMes*) ₂ (18-corona-6)], 2b) [Ba(SMes*)(THF) ₄] (Mes* = 2,4,6- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₂)	7
Figura 3. Estructura molecular del compuesto [Ba{N(P(S)φ ₂) ₂ }	8
Figura 4. Estructura molecular del compuesto [Ca{(PyCH)(Se)Pφ ₂) ₂ }	8
Figura 5. a) Estructura molecular del compuesto [Sn{N(P(Se)Pr ₂) ₂ }, b) Arreglo molecular del compuesto [Pb{N(P(Se)φ ₂) ₂ }	9
Figura 6. a) Estructura molecular del compuesto [Ca ₂ {N(P(O)φ ₂) ₂ } ₄]·H ₂ O, b) Arreglo molecular del compuesto [Sr ₂ {N(P(O)φ ₂) ₂ } ₄]·C ₃ H ₆ O ₃	10
Figura 7. Sistemas 1,2-azoles	10
Figura 8. Compuestos derivados de elementos del bloque “s” y “p” con los Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol	11
Figura 9. Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol; [H{4,5-(P(E)φ ₂) ₂ tz}] (E = S, Se)	13
Figura 10. Estructuras canónicas propuestas para el sistema aniónico [H{4,5-(P(E)φ ₂) ₂ tz}] ⁻	14
Figura 11. Modos de coordinación descritos para los ligantes [H{4,5-(P(E)φ ₂) ₂ tz}] (E = S, Se)	14
Figura 12. Espectro de masas para los compuestos 3 y 4	20
Figura 13. Fragmentación de las especies diméricas de los compuestos 3 y 4	21
Figura 14. Estructura molecular de [Mg ₂ (μ-OH){4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₃] (5)	23
Figura 15. Definición del parámetro de trigonalidad t, definido por α y β	24
Figura 16. Espectro de masas (ESI-MS) para 6 y 7	27
Figura 17. Fragmento del espectro de masas (ESI-MS) para 8 y 9	30
Figura 18. Fragmentación del espectro de masas (ESI-MS) para 8	31

	Pág
Figura 19. Formación de iones separados en disolución para 8	32
Figura 20. Posibles especies existentes en disolución para 9	33
Figura 21. Estructura molecular de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (8)	36
Figura 22. Caja Inorgánica tipo rueda de aspa del compuesto $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\}_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (8)	36
Figura 23. Estructura molecular de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})]_2^{2+}[\text{2I}]^-$ (9a)	39
Figura 24. Conformación anular de Ca_2N_4 en $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})]_2^{2+}[\text{2I}]^-$ (9a)	39
Figura 25. Fragmentos de los espectros de masas (ESI-MS) para 10 y 11	41
Figura 26. Fragmentación de 10 en THF/MeOH	42
Figura 27. Iones separados en disolución en $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$ para 10	43
Figura 28. Estudio de RMN ^{31}P a temperatura variable en $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$ para 10	44
Figura 29. Equilibrio dinámico en disolución de 10	44
Figura 30. Estructura molecular de $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_3]_2$ (10)	46
Figura 31. Conformación anular de Sr_2N_4 en $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_3]_2$ (10)	47
Figura 32a. Fragmento del espectro de masas (ESI-MS) para 13	49
Figura 32b. Fragmento del espectro de masas (ESI-MS) para 12	50
Figura 33. Fragmentación de 12 y 13 en THF/MeOH	50
Figura 34. Estructura molecular de $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz})_2\}_2(\text{thf})_7]$ (12)	55
Figura 35. Estructura molecular de $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz})_2\}_2(\text{thf})_7]$ (12)	55
Figura 36. Conformación anular de Ba_2N_4 en $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz})_2\}_2(\text{thf})_7]$ (E = S (12), Se (13))	56
Figura 37. Modos de coordinación para los compuestos 8 , 10 y 12	60
Figura 38. Modos de coordinación para los compuestos 8 y 9	60

	Pág
Figura 39. Modos de coordinación para los compuestos 10 y 12	61
Figura 40. Estructura molecular de $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (14)	65
Figura 41. Estructura molecular de $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (15)	65
Figura 42. Fragmento del espectro de masas (ESI-MS) para 16	68
Figura 43. Espectro de masas (ESI-MS) para 17	70
Figura 44. Fragmentos del espectro de masas (ESI-MS) para 17	71
Figura 45. Estructura molecular de $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (17)	74
Figura 46. Estructura molecular de $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (17a)	74
Figura 47. Caja Inorgánica tipo rueda de aspa del compuesto $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (17)	76
Figura 48. Puentes de hidrógeno formados a través de las moléculas de CHCl_3 en la unidad asimétrica del compuesto $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (17)	76
Figura 49. Estructura molecular de $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (18a)	78
Figura 50. Caja Inorgánica tipo rueda de aspa del compuesto $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (18a)	79
Figura 51. Espectro de masas (ESI-MS) para 19	81
Figura 52. Fragmento del espectro de masas (ESI-MS) para 19	82
Figura 53. Modelo de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (19)	84
Figura 54. Arreglos moleculares de los compuestos 16 , 17 , 19 y 20	86
Figura 55. Modos de coordinación de los compuestos 16 – 20, obtenidos mediante iguales condiciones de síntesis	88
Figura 56. Estructura molecular de $[\text{Sn}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]$ (21)	91
Figura 57. Conformación anular de Sn_2N_4 en $[\text{Sn}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]$ (21)	92
Figura 58. Espectro de masas (ESI-MS) para 22	94

	Pág
Figura 59. Fragmento del espectro de masas (ESI-MS) para 22	95
Figura 60. Estructura molecular de $[\text{Pb}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\}_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (22)	97
Figura 61. Caja Inorgánica tipo rueda de aspa del compuesto $[\text{Pb}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\}_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (22)	97

Lista de Esquemas

	Pág
Esquema 1. Modos de asociación descritos para los calcogenuros de los metales alcalino-térreos, M = Centro metálico, [EL] = Ligante aniónico con calcógenos, B = Base con átomos donadores duros	4
Esquema 2. Reacción de transaminación, M = Metal, HEL = Ligantes neutros con calcógenos e hidrógenos ácidos	5
Esquema 3. Reacción de metatésis, M = Metal, ME'L = Sal alcalina de los ligantes M' = Li, Na o K	5
Esquema 4. Reacción de eliminación de alcanos, HEL = Ligantes neutros con calcógenos e hidrógenos ácidos, RH = alcano	5
Esquema 5. Reacción de metalación, HEL = Ligantes neutros con calcógeno e hidrógenos ácidos	6
Esquema 6. Metodología de síntesis $[MgI\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}(thf)_2]_2$ (E = S (6), Se(7)) $[Mg_2(\mu-OH)\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_3]_2$ (5)	19
Esquema 7. Síntesis de los compuestos de magnesio mediante reacciones de Eliminación de alcanos	19
Esquema 8. Síntesis de $[MgI\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}(thf)_2]_2$ (E = S (6), Se(7))	26
Esquema 9. Síntesis de $[Ca\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_2]_2$ (8), $[CaI\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}(thf)_2]_2$ (9)	29
Esquema 10. Variación de las condiciones de síntesis para la obtención del compuesto 8	34
Esquema 11. Síntesis de $[SrI\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}(thf)_3]_2$ (10), $[SrI\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}(thf)_2]_2$ (11)	40
Esquema 12. Síntesis de $[BaI(4,5-(P(S)\phi_2)_2tz)_2(thf)_7]$ (E = S (12), Se(13))	48
Esquema 13. Síntesis de $[Mg\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_4]$ (E = S (14), Se (15))	62
Esquema 14. Síntesis $[Ca\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_2]_2$ (16)	67
Esquema 15. Síntesis de $[Sr\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_2]_2$ (E = S (17), Se (18))	69

	Pág
Esquema 16. Síntesis de $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (E = S (17), Se (18))	80
Esquema 17. Síntesis de $[\text{Sn}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]$	89
Esquema 18. Síntesis de $[\text{Pb}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$	93

Lista de Tablas

	Pág
Tabla 1. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_3]$ (5)	23
Tabla 2. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para 6 y 7	27
Tabla 3. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para 8 y 9	29
Tabla 4. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\}_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (8)	35
Tabla 5. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\}_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})]_2^{2+}[\text{2I}]^-$ (9a)	38
Tabla 6. Ángulos de torsión del anillo Ca_2N_4 en $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\}_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})]_2^{2+}[\text{2I}]^-$ (9a)	39
Tabla 7. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para 10 y 11	41
Tabla 8. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_3]_2$ (10)	45
Tabla 9. Ángulos de torsión del anillo Sr_2N_4 en $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_3]_2$ (10)	47
Tabla 10. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para 12 y 13	49
Tabla 11. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (E = S (12), Se (13))	53
Tabla 12. Ángulos de torsión del anillo Ba_2N_4 en $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (E = S (12), Se (13))	56
Tabla 13. Bandas principales observadas en los espectros de IR para los compuestos 3 – 13	57
Tabla 14. Datos espectroscópicos de RMN para 8 , 10 , 12	58
Tabla 15. Distancias de enlace P=E y P-E para 5 , 8 , 10 , 12 – 13	59
Tabla 16. Distancias de enlace para 12 y 13 y comparación con los enlaces covalentes teóricos Ba – E (E = S, Se)	59

	Pág
Tabla 17. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para 10 y 11	63
Tabla 18. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para [Mg{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf) ₄] (E S (14), Se (15))	64
Tabla 19. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para 17 y 18	70
Tabla 20. Datos de RMN ⁷⁷ Se RMN (MAS)	72
Tabla 21. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para [Sr{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf) ₂] (17), [Sr{4,5-(P(Se)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf)(H ₂ O)] ₂ (17a)	73
Tabla 22. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para [Sr{4,5-(P(Se)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf)(H ₂ O)] ₂ (18a)	77
Tabla 23. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para 19 y 20	80
Tabla 24. Bandas principales observadas en los espectros de IR para los compuestos 14 – 20	85
Tabla 25. Distancias de enlace P=E y P–E para 17 , 17a , 18a	86
Tabla 26. Distancias de enlace M – E para los compuestos 17 y 17a	87
Tabla 27. Distancias de enlace para 17a y 18a y comparación con los enlaces covalentes teóricos Ba – E (E = S, Se)	87
Tabla 28. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para [Sn{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₂] (21)	91
Tabla 29. Ángulos de torsión del anillo Sn ₂ N ₄ en [Sn{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₂] (21)	92
Tabla 30. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para [Pb{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf)] ₂ (22)	96

1. Introducción

La química de coordinación de los compuestos discretos y de baja nuclearidad de cationes divalentes de los metales alcalino-térreos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), y del grupo 14 (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}) con los calcógenos más pesados (S, Se), ha recibido atención en los últimos años. Esto debido a la importancia de los compuestos como precursores en aplicaciones tecnológicas y procesos de polimerización. No obstante, se puede decir que ha sido poco explorada, frente a la química de coordinación de compuestos que presentan enlace M-O. Esto es debido a la fácil oligomerización, a la baja solubilidad y a la esperada menor estabilidad que presentan los compuestos que presentan este tipo de enlace. Estos factores dificultan la caracterización estructural de los mismos. Se han informado relativamente pocos compuestos estructuralmente caracterizados que contienen enlaces M-E (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Ge(II), Sn(II), Pb(II); E = S, Se), algunos ejemplos corresponden a los trabajos de Ruhlandt-Senge, Rees, Stalke y Cea-Olivares.

La síntesis de compuestos discretos de los cationes divalentes del bloque *s* y *p* de los grupos 2 y 14, respectivamente, se ha explorado con ligantes imidotetrafenildicalcogenofosfinatos -PNP-. Se han realizado estudios estructurales con el ligante $[\text{HN}\{\text{P}(\text{O})\phi_2\}]_2$ y metales alcalino-térreos (Mg, Ca, Sr, Ba). Debido a las propiedades de dureza de los centros metálicos, y a la presencia de átomos donadores duros como el nitrógeno y oxígeno en el ligante, se han logrado estabilizar arreglos moleculares de baja nuclearidad. Estos compuestos han demostrado tener aplicaciones en la α -peroxidación de THF y en la degradación oxidativa de éteres cíclicos y acíclicos.^[1-2]

En el caso de los ligantes -PNP- con los calcógenos más pesados (E = S, Se), existe un solo ejemplo derivado de metales alcalino-térreos. Rees y colaboradores obtuvieron el compuesto $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\}_2(\text{DME})_2]$ (DME = Dimetil éter) mediante la síntesis directa entre el ligante y bario metálico en presencia de amoniaco.^[3] Asimismo, con los ligantes $[\text{H}\{\text{N}(\text{P}(\text{Se})\text{R}_2)_2\}]$ (R = ⁱPr, ϕ), se ha logrado estabilizar arreglos estructurales poco usuales de Sn(II), los cuales presentan una geometría plana cuadrada.^[4] Es importante resaltar la escasa información estructural que existe en la literatura sobre sistemas anulares inorgánicos con unidades M-E-P (M = metales divalentes del grupo 2 y 14, E = S, Se).

Ruhland-Senge y colaboradores han desarrollado algunas estrategias de síntesis para la obtención de compuestos con enlaces M-E (M = Mg, Ca, Sr, Ba; E = S, Se) utilizando ligantes monodentados como HSMes* (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) y HSC₆F₅. Algunos ejemplos de este tipo de compuestos incluyen [Mg(SC₆F₅)₂(Pi)₃] (Pi = piridina), [Ca(18-C6)(SMes*)₂(thf)],^[5] y [Ba(SeMes*)₂(thf)₄].^[6] Esta estrategia se basa en el empleo de bases con átomos donadores duros, como los son los éteres corona y piridinas, para estabilizar especies discretas y de baja nuclearidad, evitando la oligomerización de los compuestos, lo cual se ve favorecido por la dureza que presentan los centros metálicos. El uso de estas bases influye de manera determinante en la estabilización de los enlaces entre el catión y el calcógeno.

El presente trabajo de investigación tiene como fin realizar un estudio sistemático y comparativo tanto en disolución como en estado sólido. Asimismo, contribuir al conocimiento del comportamiento estructural de los mismo. Se presenta la síntesis y caracterización espectroscópica de una serie de compuestos derivados de los cationes divalentes del grupo 2 y 14, los cuales contienen enlaces M-E (E = S, Se), y con el fin de evitar procesos de oligomerización y obtener compuestos de baja nuclearidad se emplean los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [H{4,5-(P(E)φ₂)₂tz}] (E = S(**1**), Se(**2**)) que poseen átomos donadores de diferente naturaleza duros (N) y blandos como los calcógenos (S, Se). Estos ligantes pueden actuar como quelatos formando sistemas anulares de cinco miembros tipo -CP(E)MN, a través de la coordinación de la unidad P=E a los cationes. Del mismo modo, formar anillos de seis miembros a través del sistema triazólico tipo M₂N₄. Finalmente, el empleo de THF como disolvente de reacción puede favorecer la saturación de la esfera de coordinación del átomo central.

2. Antecedentes

La química de coordinación de los elementos del bloque *s* y *p*, se ha desarrollado recientemente debido principalmente al potencial tecnológico que los compuestos derivados de los mismos poseen. Los calcogenuros de los elementos divalentes del grupo 14 (Ge, Sn, Pb) se utilizan como precursores moleculares en una sola fuente (SSPs, *Single Source Precursors*) para la obtención de semiconductores nanocristalinos.^[7] Asimismo, los calcogenuros de metales alcalinotérreos son importantes precursores en una gran variedad de procesos tecnológicos (Sr, Ba)^[8] y en el estudio de sistemas biológicos, tales como la biomineralización (Mg, Ca).^[9] También, se ha demostrado que la inclusión de Mg a las fases ZnS/ZnSe (ZnMgSSe) puede ampliar el “gap” de superconductores.^[10 - 11]

El estudio estructural de los compuestos discretos y de baja nuclearidad que contienen enlaces M-E (E = S, Se) con cationes divalentes del grupo 14 (Ge²⁺, Sn²⁺ y Pb²⁺) es más extenso en comparación a la química de coordinación de los cationes del grupo 2 (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ y Ba²⁺). Esto se debe en gran medida a la tendencia que poseen los cationes del grupo 2 a formar compuestos oligoméricos de alta complejidad y con baja solubilidad; cada uno de estos factores dificultan los procesos de caracterización espectroscópica y estructural.^[12, 13]

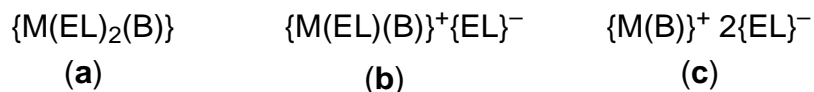
2.1 Compuestos de Cationes Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ con enlaces M-E (E = S, Se)

La importancia hacia la síntesis de los calcogenuros de metales alcalino-térreos radica en el empleo de estos en procesos tecnológicos como DQV (depósito químico en fase vapor),^[14] materiales superconductores de alta temperatura en procesos de polimerización y también han sido empleados en la síntesis de compuestos heterobimetálicos.^[15] A pesar de lo anterior, la química de estos metales se ha basado principalmente en la formación de enlaces M-O, prestando poca atención a los enlaces con calcógenos más pesados (S, Se, Te).^[16]

Se han empleado diversas estrategias de síntesis en busca de compuestos que presenten arreglos estructurales discretos conteniendo enlaces M-E (M = Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺; E = S, Se). Entre estas estrategias se encuentra el uso de ligantes estéricamente impedidos y ligantes multidentados, con los cuales se permite la formación de sistemas con bajo número

de átomos metálicos. Además, se han empleado bases con átomos donadores duros para propiciar la saturación de la esfera de coordinación y estabilizar de esta forma especies de bajo número de agregación.^[13]

Se han descrito tres modos de asociación para los compuestos con enlaces M-E derivados de ligantes monoanionicos y metales alcalino-térreos,^[13] que son: a) Contacto triple, donde existe la coordinación del metal a dos ligantes a través de los calcógenos y existe interacción con una base con átomos donadores duros; b) Iones semiseparados, donde existe solo la coordinación de un ligante hacia el catión a través del calcógeno y la base, y se observa que el segundo ligante no se coordina al catión, finalmente c) iones separados donde las dos ligantes no se encuentran coordinados al catión debido a la fuerza de la interacción entre el catión y la base. (Esquema 1).



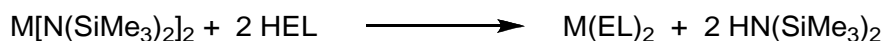
Esquema 1. Modos de asociación descritos para los calcogenuros de los metales alcalino-térreos, M = Centro metálico, [EL] = Ligante aniónico con calcógenos, B = Base con átomos donadores duros.

2.2 Métodos de Síntesis de Compuestos de Cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} con enlaces M-E (E = S, Se)

La estrategia de síntesis es muy importante para la obtención de este tipo de compuestos.^[13] Se han empleado como disolventes de reacción bases con átomos donadores duros como THF, DME, éteres corona, éteres alicíclicos, para evitar la oligomerización de los compuestos y obtener arreglos estructurales discretos. Entre las reacciones más empleadas para la obtención de estos compuestos se encuentran:

2.2.1 Reacciones de Transaminación

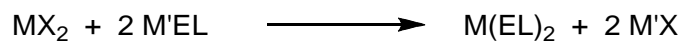
La reacción involucra el tratamiento de las aminas de metales alcalino-térreos $[M(N(SiMe_3)_2)_2]$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) con ligantes poseedores de hidrógenos ácidos. Esta ruta sintética se usa en reacciones con un alto porcentaje de rendimiento y de pureza, aquí la formación de una amina volátil de fácil separación es la fuerza directriz de la reacción. (Esquema 2).



Esquema 2. Reacción de transaminación, $M = \text{Metal}$; $\text{HEL} = \text{Ligantes con calcógenos e hidrógenos ácidos}$.

2.2.2 Reacciones de Metátesis

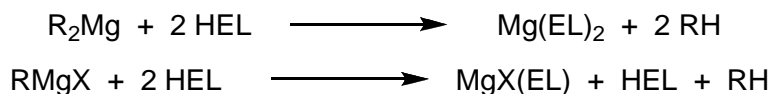
En esta síntesis se emplean los dihalogenuros de metales alcalino-térreos (MX_2 $M = Mg, Ca, Sr, Ba$; $X = I$) con las sales alcalinas (Li, Na o K) de los ligantes, donde la fuerza directriz es la formacisal. (Esquema 3).



Esquema 3. Reacción de metátesis, $M = \text{Metal}$; $\text{M'EL} = \text{Sal alcalina de los ligantes}$ $M' = Li, Na$ o K .

2.2.3 Reacción ácido - base.

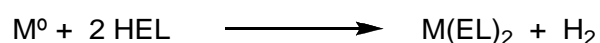
Este tipo de reacción se emplea en la síntesis de los compuestos de magnesio debido a la disposición comercial de diversos reactivos de Grignard, considerada como un tipo de reacción limpia, dando excelentes rendimientos en el proceso de reacción, donde la fuerza directriz es la formación de un alcano. (Esquema 4).



Esquema 4. Reacción de eliminación de alcanos, $\text{HEL} = \text{Ligantes neutros con calcógenos e hidrógenos ácidos}$, $\text{RH} = \text{alcano}$.

2.2.4 Reacciones de Metalación

En esta reacción se emplean metales en su estado elemental con ligantes neutros que contengan unidades con átomos donadores blandos (S, Se) y duros (O), procediendo a liberar H₂ proveniente del ligante (Esquema 5).



Esquema 5. Reacción de metalación, HEL = Ligantes neutros con calcógenos e hidrógenos ácidos, la activación de los metales se realiza por solvatación de amonio líquido y seco.

2.3 Formación de Compuestos de Cationes Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ con enlaces M-E (E = S, Se)

En el proceso de síntesis de compuestos discretos con enlace M-E, existe un número relativamente reducido de ligantes bidentados que forman quelatos totalmente inorgánicos, a través de los átomos donadores enlazados a los centros metálicos. Los enlaces M-E se pueden describir como enlaces secundarios debido a que la distancia del enlace suele encontrarse entre la suma de los radios covalentes y la suma de los radios de van der Waals. Estudios teóricos realizados por Papas y colaboradores han revelado que este tipo de enlace posee un alto grado de polarización.^[17] El carácter iónico del enlace aumenta con la electronegatividad del calcógeno (Te < Se < S). Del mismo modo, la covalencia del enlace está determinada por el tamaño de la esfera de coordinación del átomo central (Mg > Ca > Sr > Ba). La fuerza de este enlace disminuye al descender en el grupo 16 (S > Se > Te).^[18]

Las metodologías de síntesis empleadas para la formación de los compuestos que presentan enlaces M-E (M = Mg, Ca, Sr, Ba; E = S, Se), han sido exploradas principalmente por el grupo de investigación de Ruhlandt-Senge. Este grupo de investigación ha empleado ligantes monodentados como HSTrip (Trip = 2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂), HSMes* (Mes* = 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂) y HSC₆F₅ (Figura 1).^[19] Con el fin de estabilizar la esfera de coordinación del centro metálico, y obtener arreglos estructurales de baja agregación se usan bases con átomos donadores duros como piridinas, éteres corona, éteres acíclicos (triglima, tetraglima, etc), donde la fuerza de enlace entre el centro metálico y las bases son factores

determinantes en la estabilización de los enlaces M–E en arreglos moleculares discretos (Figura 2).

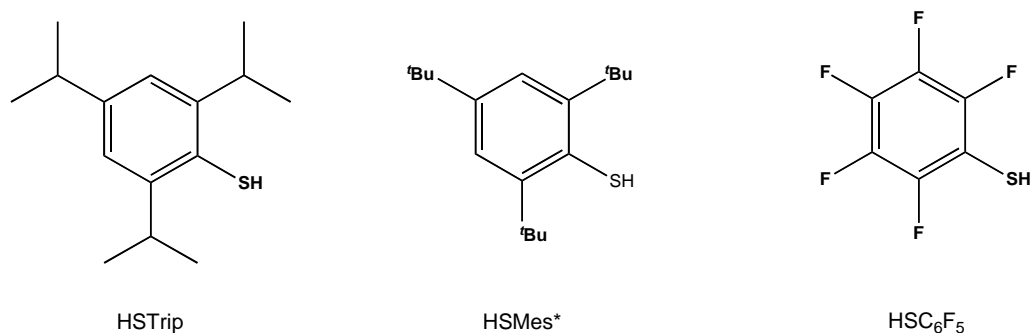


Figura 1. Ligantes monodentados HStrip, HSMes*, HSC₆F₅ utilizados en la obtención de interacciones M–S

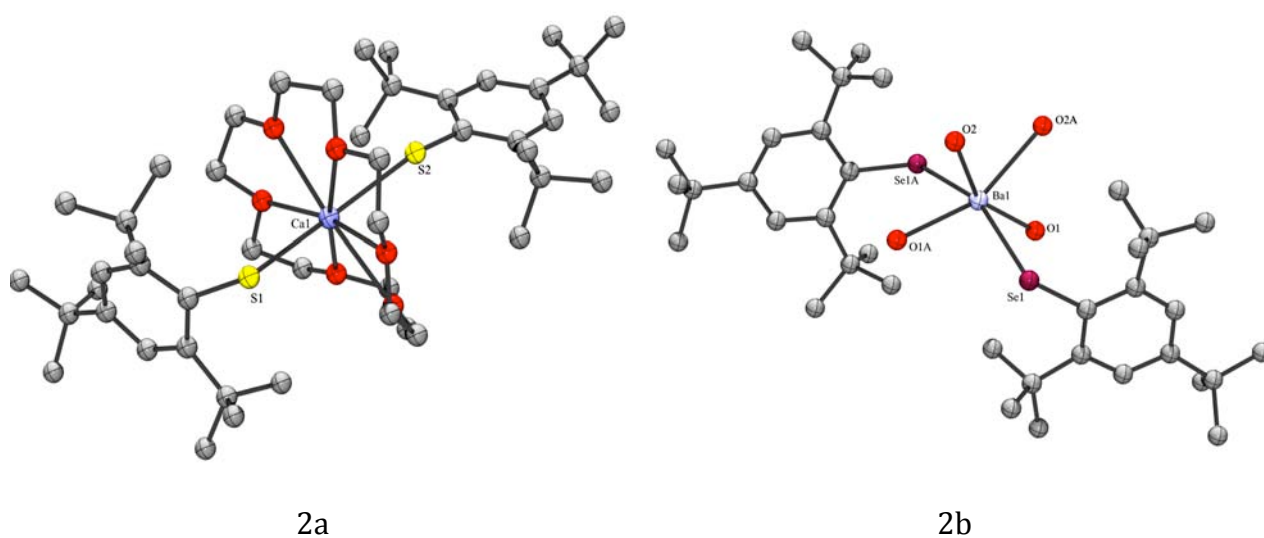


Figura 2. Estructura molecular de 2a) [Ca(SMes*)₂(18-corona-6)], 2b) [Ba(SMes*)(THF)₄] (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₂C₆H₂), los átomos de carbono del THF se han omitido para mayor claridad.

Rees y colaboradores informaron la síntesis del primer compuesto de bario derivado del ligante [HN{P(S)φ₂}₂] que presenta enlaces Ba–S. El compuesto [Ba{N(P(S)φ₂)₂}₂(DME)₂] (Figura 3) se obtuvo mediante la síntesis directa entre el ligante y el metal en presencia de amoníaco. Este compuesto presenta un anillo inorgánico de seis miembros BaNS₂P₂, donde se observan enlaces Ba–S estabilizados por la presencia de dos moléculas de DME coordinadas al centro metálico.^[3]

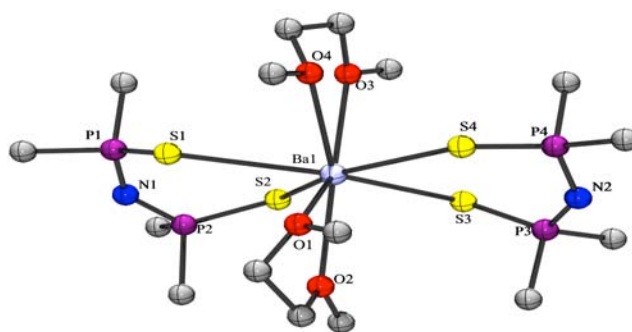


Figura 3. Estructura molecular del compuesto $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2(\text{DME})\}]$

Recientemente Stalke y colaboradores informaron la síntesis y caracterización del segundo compuesto derivado de calcio que presenta enlaces Ca–Se, $[\text{Ca}\{(\text{CHPi})(\text{Se})\text{P}\phi_2\}_2]$ (Figura 4), donde se utilizó el ligante hemilábil $[\phi_2\text{P}(\text{Se})(\text{CH}_2\text{Pi})]$ (Pi = 2-piridina). Este arreglo mononuclear se estabilizó con moléculas de THF.^[20]

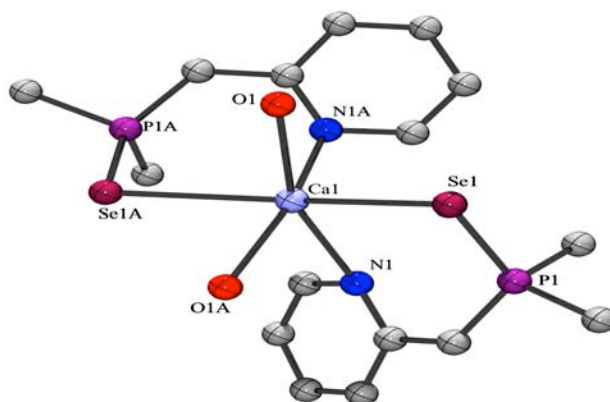


Figura 4. Estructura molecular del compuesto $[\text{Ca}\{(\text{CHPi})(\text{Se})\text{P}\phi_2\}_2]$, los átomos de carbono de las moléculas de THF se han omitido para mayor claridad.

2.4 Formación de Compuestos de Cationes Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} con enlaces M–E (E = S, Se)

La química de coordinación de los cationes divalentes del grupo 14 (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}) se ha explorado ampliamente con ligantes β -dicetiminato^[21] para la formación de arreglos estructurales discretos, y con ligantes análogos tales como los tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos $[\text{N}(\text{P}(\text{E})\text{R}_2)_2]^{2-}$ (E = S, Se)^[4]. Por ejemplo, el ligante $[\text{HN}\{\text{P}(\text{Se})\phi_2\}_2]$, se ha podido obtener el compuesto de Sn(II) $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\}]$,^[4] donde el

cación presenta una geometría plana cuadrada (Figura 5a). Del mismo modo, se informó la caracterización estructural de los compuestos $[M\{N(P(E)^iPr_2)_2\}]$ ($M = Sn, Pb$; $E = S, Se$),^[22] donde el par electrónico del átomo central en el compuesto $[Pb\{N(P(E)^iPr_2)_2\}]$ influye en la descripción geométrica no estabilizando la geometría plana cuadrada (Figura 5b).

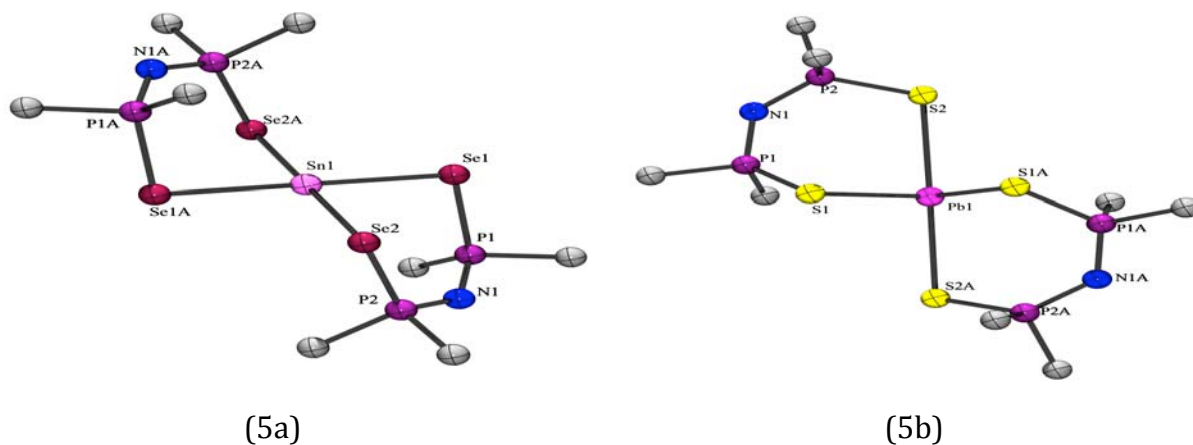


Figura 5. a) Estructura molecular del compuesto $[Sn\{N(P(Se)^iPr_2)_2\}]$, b) Estructura molecular del compuesto $[Pb\{N(P(Se)\phi_2)_2\}]$.

2.5 Formación de Sistemas Anulares Inorgánicos Contenidos en Compuestos de Cationes Divalentes del Grupo 2 y 14 con Enlace M-E (E = S, Se)

Los sistemas anulares centrales totalmente inorgánicos, contenidos en arreglos moleculares de baja agregación derivados de ligantes libres de carbono y cationes de los metales alcalino-térreos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) y del grupo 14 (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}), se ha explorado de igual forma con ligantes tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos $[H\{P(E)R_2N\}_2]$ ($E = O$) (Figura 6).^[22] Aunque los informes son escasos para los compuestos derivados de los calcógenos más pesados (S, Se). Para los elementos alcalino-térreos existe solo un compuesto de bario estructuralmente caracterizado que presenta enlaces Ba-S, y contiene un sistema anular central totalmente inorgánico informado por Rees y colaboradores derivado del ligante $[HN\{P(S)\phi_2\}_2]$.^[3] En el caso de los cationes del grupo 14 (Sn^{2+} , Pb^{2+}), los arreglos estructurales se han obtenido a partir de los ligantes $[HN\{P(E)R_2\}_2]$ ($R = ^iPr, \phi$; $E = S, Se$).^[4,22]

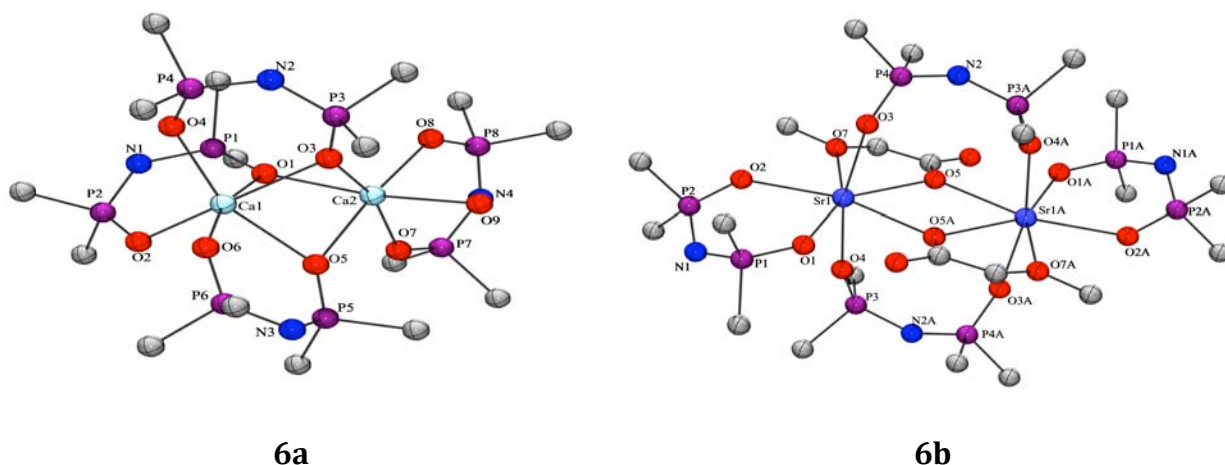


Figura 6. a) Estructura molecular del compuesto $[Ca_2\{N(P(O)\phi_2)_2\}_4]\cdot H_2O$ b) Estructura molecular del compuesto $[Sr_2\{N(P(O)\phi_2)_2\}_4]\cdot C_3H_6O_3$

2.6 Formación de Sistemas Anulares Inorgánicos Tipo M_2N_4

La química de los compuestos ricos en nitrógeno se ha explorado debido a la importancia de éstos en procesos de síntesis de materiales empleados como generadores de gas,^[23] agentes espumantes,^[24] y explosivos.^[25] Los anillos bimetálicos M_2N_4 , se han sintetizado empleando ligantes tipo 1,2-azol, los cuales son aquellos que poseen al menos dos átomos de nitrógeno vecinos, y tienden a formar este tipo de anillos (Figura 7).^[26] Estos anillos bimetálicos se logran obtener debido a la dureza que presentan tanto los centros metálicos como los átomos de nitrógeno del sistema azólico.

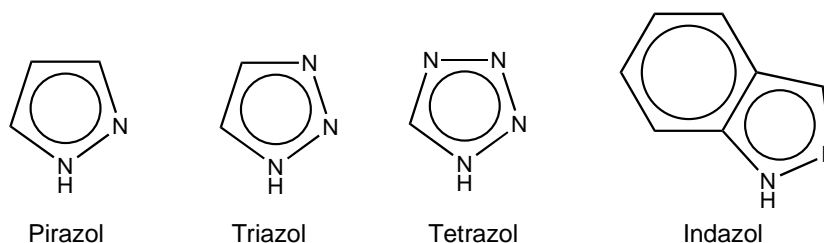


Figura 7. Sistemas 1,2-azoles

La importancia de estos ligantes en la química de coordinación de los metales alcalino-térreos y elementos divalentes del grupo 14, radica en la saturación de la esfera de coordinación a través de interacciones secundarias tales como donador-aceptor, apilamiento π favorecido por la densidad electrónica de los sistemas anulares o la hapticidad por parte del sistema azólico hacia los centros metálicos. Todos estos factores

reducen la posibilidad de oligomerización de los productos y mejoran en algunos casos la solubilidad de los mismos.

La formación de sistemas anulares de seis miembros tipo M_2N_4 ha permitido estabilizar compuestos moleculares de elementos representativos del bloque *s* (Li, Na), [27] y del bloque *p* (Al, Ga, In)[28, 29] (Figura 8). Los estudios estructurales de compuestos de bajo número de agregación se han realizado a partir de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol, y empleado THF como disolvente de reacción en el caso de los metales alcalinos para evitar procesos de autoasociación de los compuestos debido a la acidez y al gran tamaño.

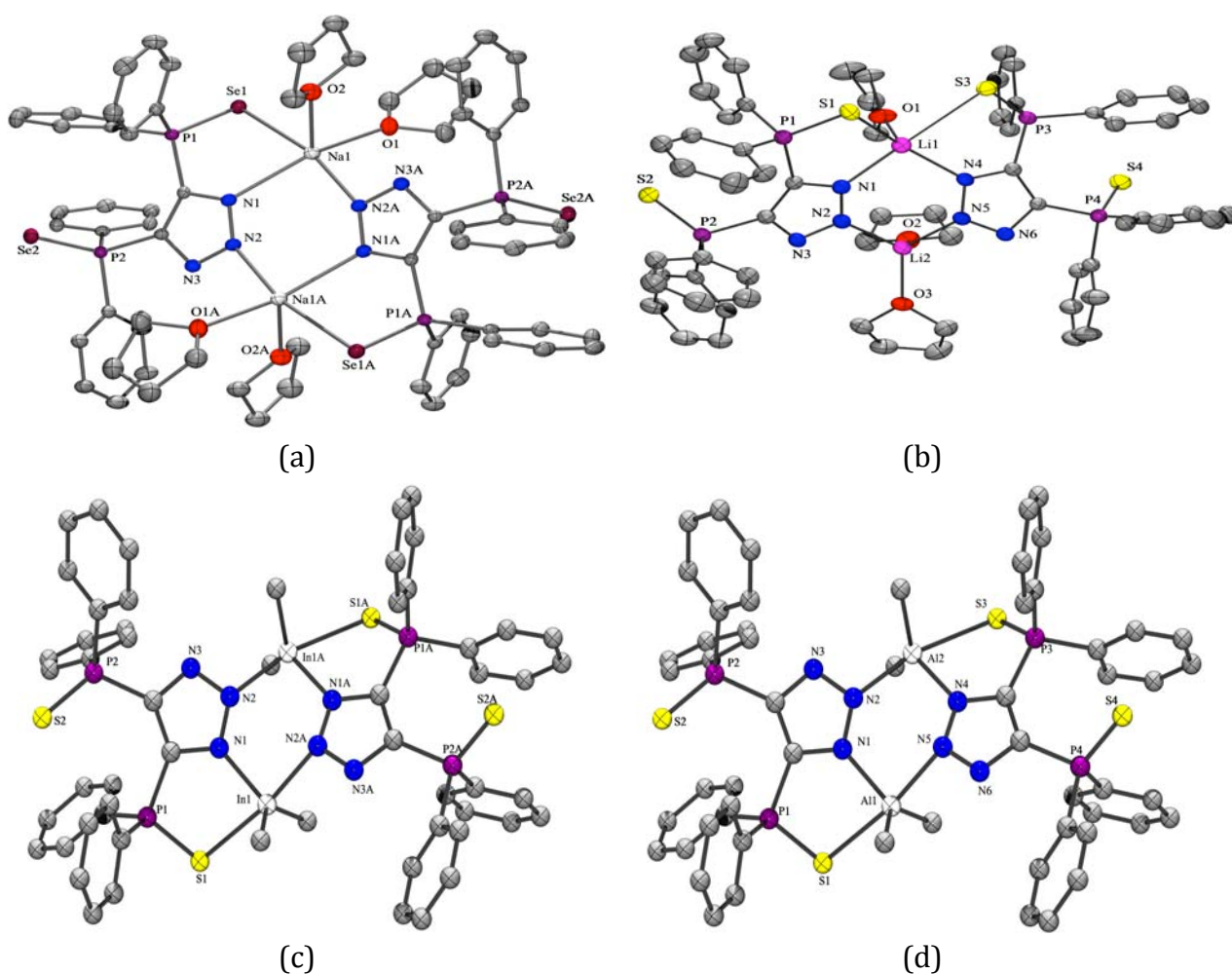


Figura 8. Compuestos derivados de elementos del bloque *s* y *p* con los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol.

Existen pocos informes acerca de la formación de los sistemas anulares M_2N_4 con metales alcalino-térreos y elementos divalentes del grupo 14. La formación de estos anillos se ha explorado principalmente con pirazoles. Se ha observado una diversidad en la coordinación del grupo azólico hacia el átomo central tipo η^2 y η^5 . Este tipo de azoles en algunos casos generan arreglos estructurales bimetalicos diméricos $[Ge(3,5-RR'pz)_2]_2$ (pz = Pirazol-1-il) (R = R' = CF₃; R = Me, R' = CF₃), $[Ge(\mu_2-3,5-RR'pz)_3Ge]^+[OTf]^-$ (R = R' = CF₃; R = Me, R' = CF₃),^[30] y $[Sn(3,5-(CF_3)_2pz)_2]_2$ (pz = Pirazol-1-il).^[31] Del mismo modo, se ha logrado obtener especies diméricas bimetalicas para los metales alcalino-térreos, pero en este caso estabilizadas con moléculas que contienen átomos donadores duros coordinados a los centros metálicos como THF $[M(3,5-^tBu_2pz)_2(thf)_2]_2$ (M = Sr, Ba; pz = Pirazol-1-il),^[32] $[Ba(Rpz)_2(pmdta)_2]_2$ (R = Me, ϕ , ϕ , tBu),^[33] y piridina $[Ca(^iPr_2pz)_2(^iPr_2pzH)_2]_2$, $[Ba(^iPr_2pz)_2(pi)_3]_2$ (iPr_2pzH = 3,5-diisopropilpirazol, pi = Piridina),^[34] No obstante, se observó que en ausencia de estas bases, se obtienen arreglos estructurales oligoméricos de alta complejidad como $[Ca_3(^tBu_2pz)_6]$, $[Sr_4(^tBu_2pz)_8]$, $[Ba_6(^tBu_2pz)_{12}]$ (pz = Pirazol), y $[Sr(3,5-^tBu_2pz)_2]_n$ (pz = Pirazol).^[35]

Se han obtenido arreglos moleculares que contienen anillos M_2N_4 con ligantes 1,2,4-diazafosfol y cationes divalentes del grupo 14 $[{\eta^1:\eta^1(N,N)-^tBu_2dp}\{\eta^1(N)-^tBu_2dp\}_2(\mu^{\beta}-Sn)_2(\mu^{\alpha}-N)(\mu^{\beta}-Sn)_2\{\eta^1:\eta^2(N,N)-^tBu_2dp\}_2]$ (tBu_2dp = 1,2,4-diazafosfol $[H\{3,5-^tBu_2dp\}]$).^[36] En el caso de los sistemas anulares M_2N_4 derivados de ligantes tetrazólicos y cationes de los metales alcalino-térreos solo se han caracterizado estructuralmente cuatro compuestos $[M(HBT)]$ (M = Ca, Sr, Ba; HBT = 5,5-hidrazin-1,2-diilbis(tetrazolato)), y $[Sr(Tz)\cdot 5H_2O]$ (Tz = Tetrazol).^[37] Para los elementos del grupo 14 solo existen dos compuestos de Pb(II) caracterizados estructuralmente $[Pb_2(bta)_2(Fen)_2]\cdot 2H_2O$, $[Pb_2(bta)_2(bpy)_2]$ (bta = *N,N*-bis[1(2)*H*-tetrazol-5-yl]aminato; Fen = Fenantrolina; bipi = Bipyridina).^[38] A la fecha no se ha informado la obtención de sistemas anulares inorgánicos tipo M_2N_4 derivados de ligantes triazólicos con metales alcalino-térreos, aunque con Pb²⁺ existe el polímero $[Pb_2(trz)_2(CH_3COO)(NO_2)]_n$ (trz = 1,2,4-triazol).^[39]

2.7 Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [H{(P(E)φ₂)₂tz}] (E = S (**1**), Se(**2**))

Los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol (Figura 3), son ligantes que generan sistemas con un ambiente estérico y electrónico adecuado para formar sistemas discretos. La presencia de átomos donadores de distinta dureza, el tamaño de la “mordida” de los grupos E··E y N··E, así como la protección estérica que ofrecen los anillos aromáticos son propiedades sobresalientes en estos ligantes. Los ligantes **1** y **2** son térmica, oxidativa e hidrolíticamente estables, factores que permiten la deslocalización electrónica catión-ligante de manera efectiva. Asimismo, el átomo de hidrógeno del anillo triazólico de estos ligantes (Figura 9), posee una acidez que varía de acuerdo con la dureza del calcógeno (S > Se).^[40]

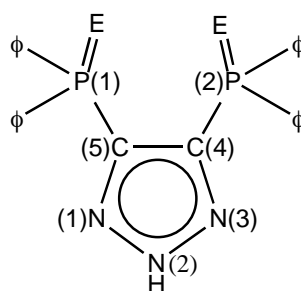


Figura 9. Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol; [H{(4,5-(P(E)φ₂)₂tz}] (E = S (**1**), Se (**2**)).

La reactividad de los ligantes [H{4,5-(P(E)φ₂)₂tz}] (E = S, Se) se exploró con elementos representativos del bloque *s* (Li, Na, K),^[27] y del bloque *p* (Al, Ga, In),^[28, 29] donde se observó la formación sistemas anulares M₂N₄, esta característica es típica de los 1,2-azoles. Así, en gran medida la presencia del sistema anular M₂N₄ en estos compuestos es determinante en la estabilización de enlaces poco usuales como el enlace M–Se(P). Todo lo anterior, hace de los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [H{4,5-(P(E)φ₂)₂tz}] (E = S, Se) ligantes adecuados para la formación de anillos inorgánicos con enlaces M–E(P).

Estos ligantes presentan sitios múltiples de coordinación, por lo que pueden actuar como ligantes monodentados a través del átomo de nitrógeno N(2), de manera bidentada a través de la coordinación del átomo de nitrógeno N(1) y la unidad P=E o por las dos unidades P=E. Adicionalmente, existe la posibilidad de que los centros metálicos se

coordinen utilizando la densidad electrónica π del anillo triazólico, generando coordinación η^5 o una hapticidad menor del anillo triazólico hacia el centro metálico.

Para los aniones $[4,5-(P(E)\phi)_2tz]^-$ los cuales exhiben una extensa deslocalización electrónica alrededor de su estructura, se proponen las formas canónicas a – d (Figura 10).

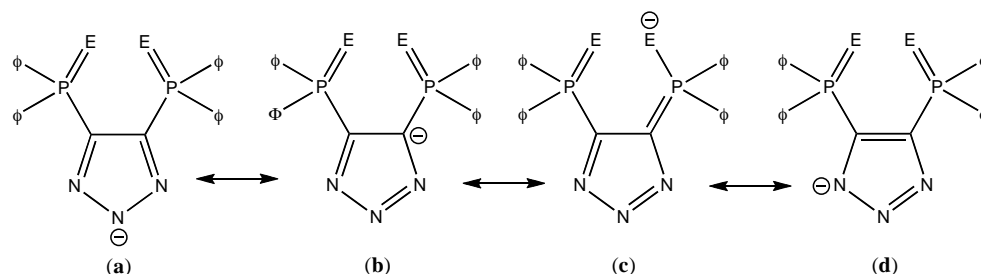


Figura 10. Estructuras canónicas propuestas para el sistema aniónico $[4,5-(P(E)\phi)_2tz]^-$

Los modos de coordinación informados para los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi)_2tz\}]$ ($E = S, Se$) son tres: a) la coordinación asimétrica del ligante al metal a través de un átomo de N del anillo triazólico y un calcógeno (tipo I),^[40] b) la coordinación simétrica del ligante al centro metálico a través de los calcógenos (tipo II),^[40]) y c) la coordinación asimétrica con la formación de arreglos diméricos y anillos centrales M_2N_4 (tipo III) (Figura 11).^[27 - 29]

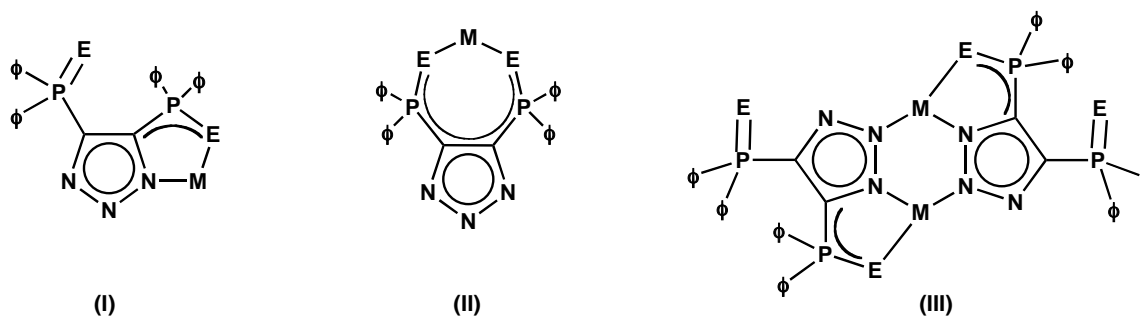
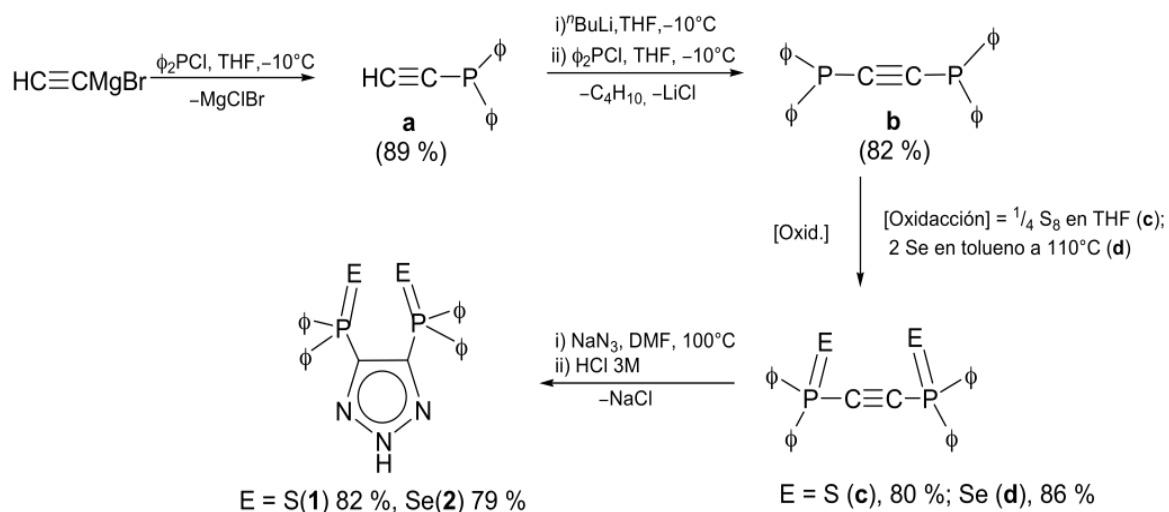


Figura 11. Modos de coordinación descritos para los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi)_2tz\}]$ ($E = S, Se$)

El método de síntesis utilizado para la síntesis de los ligandos **1** y **2** se muestra en el esquema 6.



Esquema 6. Metodología de síntesis de los ligandos $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)\text{ztz}\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**))

La espectroscopia de RMN ^{31}P , es de gran utilidad en la caracterización de los compuestos derivados de estos ligandos, ya que en los espectros de RMN ^{31}P se observa una señal única en δ 32 y 18 ppm para los ligandos **1** y **2**, respectivamente. Por lo que variaciones en el entorno de coordinación del átomo de fósforo, se pueden evidenciar mediante esta técnica espectroscópica. Del mismo modo, en IR los ligandos **1** y **2** exhiben las bandas de elongación N-H en el intervalo de 3100 y 3200 cm^{-1} . Además, las bandas de elongación de los enlaces P=S, P=Se en 661 ($\nu_{\text{P=S}}$), 614 ($\nu_{\text{P=Se}}$) cm^{-1} y 587 ($\nu_{\text{P=Se}}$), 562 ($\nu_{\text{P=Se}}$) cm^{-1} .^[40-43]

3. Planteamiento

Los cationes divalentes del grupo 2 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) son ácidos duros que tienden a formar compuestos con un alto número de coordinación. Los compuestos tienden a oligomerizarse y por lo tanto suelen tener baja solubilidad. Asimismo, tienden a formar compuestos especialmente con ligantes que contienen átomos donadores duros (O, N). Los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [$H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2\}$] ($E = S(1), Se(2)$) poseen átomos donadores duros como nitrógeno y blandos como azufre y selenio (Figura 3). Recientemente estudios con los ligantes [$H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2\}$] ($E = S(1), Se(2)$) con elementos representativos han exhibido el modo de coordinación tipo III, el cual es un modo de coordinación asimétrico del ligante que muestra una especie dimérica con un sistema anular tipo M_2N_4 (ver figura 8, 11).^[28, 29] Por lo que se pretende obtener arreglos estructurales discretos de baja nuclearidad, ya que debido al tamaño de los cationes se puede ver favorecida la coordinación de los átomos de nitrógeno del anillo azólico formando sistemas anulares tipo M_2N_4 , estabilizados a través de la formación de quelatos tipo $-CP(E)MN$ por la coordinación de las unidades $-P(E)$ ($E = S, Se$) contenidas en los ligantes hacia los cationes. Finalmente la saturación de la esfera de coordinación de los cationes y evitar la oligomerización en los compuestos se puede favorecer al emplear como disolvente de reacción THF el cual es un disolvente coordinante.

4. Objetivos

Establecer un estudio comparativo de los patrones de reactividad de los ligantes [H{4,5-(P(E)Φ₂)₂tz}] (E = S (**1**), Se (**2**)) hacia elementos representativos divalentes de los bloques s (Mg, Ca, Sr, Ba) y p (Ge, Sn, Pb) en la formación de sistemas anulares inorgánicos con presencia de enlaces M-E.

Realizar estudios estructurales y sistemáticos del comportamiento de los compuestos obtenidos tanto en disolución, a través de RMN (¹H, ³¹P, ⁷⁷Se, ¹¹⁹Sn), como en estado sólido a través de IR, estudios de difracción de rayos-X de monocristal, y RMN (MAS) (³¹P, ⁷⁷Se, ¹¹⁹Sn).

Correlacionar los comportamientos de los compuestos tanto en disolución como en estado sólido de acuerdo a la naturaleza del metal, medio de reacción, relación molar y tipo de ligante [H{4,5-(P(E)Φ₂)₂tz}] (E = S (**1**), Se (**2**))

5. Resultados y Discusión

Las reacciones entre los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [H{4,5-(P(E) ϕ_2)₂tz}] (E = S (**1**), Se (**2**)), y los halogenuros metálicos MX₂ (M = Mg, Ca, Sr, Ba, X = I; M = Sn, Pb; X = Cl), condujeron a la síntesis de una serie de compuestos que manifiestan diversas formas de coordinación, los cuales se caracterizaron plenamente por las técnicas comunes tales como espectroscopia de IR, RMN en disolución y en estado sólido (MAS), espectrometría de masas (ESI-MS), y en algunos casos por estudios de rayos-X y análisis elemental (AE).

5.1 Estudios de RMN de los ligantes [H{4,5-(P(E) ϕ_2)₂tz}] (E = S (**1**), Se (**2**))

La RMN ³¹P es una técnica muy importante para determinar el posible modo de coordinación de los compuestos obtenidos, tanto en disolución como en estado sólido. Los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [H{4,5-(P(E) ϕ_2)₂tz}] (E = S (**1**), Se (**2**)), en solución de CDCl₃ muestran señales sencillas en δ 32 y 19, respectivamente. Adicionalmente, se realizó la caracterización de los ligantes en estados sólido por medio de RMN ³¹P (MAS) de [H{4,5-(P(E) ϕ_2)₂tz}] (E = S (**1**), Se (**2**)), donde se observó una señal fina en δ 29.9 y 20.6, respectivamente. De igual forma, el espectro de RMN ⁷⁷Se (MAS) del ligante **2** muestra una señal doble en - 319.7 ppm ($^1J_{\text{Se}-^{31}\text{P}} = 683$ Hz). Las señales de RMN ³¹P permiten evidenciar los cambios en los entornos de coordinación de los átomos de fósforos sobre la unidad P=E (S, Se) (Figura 11). Todo esto con el fin de tener patrones de comparación entre los ligantes y los compuestos sintetizados.

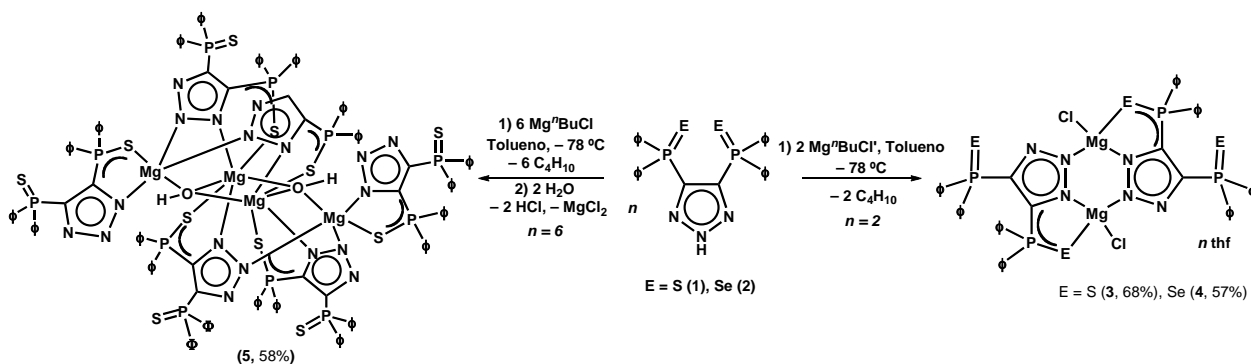
5.2 Síntesis de Compuestos de Magnesio con enlaces Mg-E (S, Se)

Para la obtención de los compuestos de magnesio con los ligantes [H{4,5-(P(E) ϕ_2)₂tz}] (E = S (**1**), Se (**2**)), se emplearon dos rutas de síntesis. La primera consistió en realizar reacciones ácido-base, y reacciones de metátesis.

5.2.1 Síntesis y Caracterización de Compuestos de Magnesio

5.2.1.1 Síntesis y Caracterización de $[\text{MgCl}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})]_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (3), Se (4)) , $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_3]_2$ (5)

Se estudió la reactividad de los ligantes $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}]$ ($\text{E} = \text{S}$ (1), Se (2)) con Mg^nBuCl . Mediante reacciones ácido - base, obteniendo los compuestos $[\text{MgCl}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})]_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (3), Se (4)) y $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_3]_2$ (5) (Esquema 7). El compuesto 5, fue un producto de hidrólisis obtenido por medio de la inclusión de H_2O al seno de reacción en la obtención del compuesto 3.



Esquema 7. Síntesis de $[\text{MgCl}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})]_2$ ($\text{E} = \text{S}$ (3), Se (4)) , $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_3]_2$ (5).

Los compuestos 3 y 4, presentaron buena solubilidad en THF, tolueno y diclorometano y fueron insolubles en hexano. En el caso de 5, solo se observó una ligera solubilidad en tolueno lo cual dificultó la caracterización del mismo en disolución. Los compuestos fueron obtenidos con un rendimiento para 3 (68 %), 4 (57 %) y 5 (58 %).

El espectro de IR de 3 muestra bandas de vibración para el enlace $\text{P}=\text{S}$ en 668 cm^{-1} ($\nu_{\text{P}=\text{S}}$) y 614 cm^{-1} ($\nu_{\text{P}-\text{S}}$). En el caso de 4, se observaron las bandas de vibración correspondientes al enlace $\text{P}=\text{Se}$ en 579 cm^{-1} ($\nu_{\text{P}=\text{Se}}$) y 545 cm^{-1} ($\nu_{\text{P}-\text{Se}}$). Del mismo modo, el espectro de IR para el compuesto 5, exhibe las bandas de vibración asignadas al enlace $\text{P}=\text{S}$ en 660 cm^{-1} ($\nu_{\text{P}=\text{S}}$) y 638 cm^{-1} ($\nu_{\text{P}-\text{S}}$), así como también se observa una banda de vibración ancha en 3378 cm^{-1} , la cual corresponde al grupo ($-\text{OH}$).

En los espectros de masas (ESI-MS) de los compuestos **3** y **4** es posible observar un cúmulo de picos en 560 m/z para el compuesto **3** y para el compuesto **4** en 656 m/z . Los cuales corresponden a especies monometálicas definida por los átomos $C_{26}H_{20}MgClN_3P_2E_2$ ($E = S, Se$) (Figura 12).

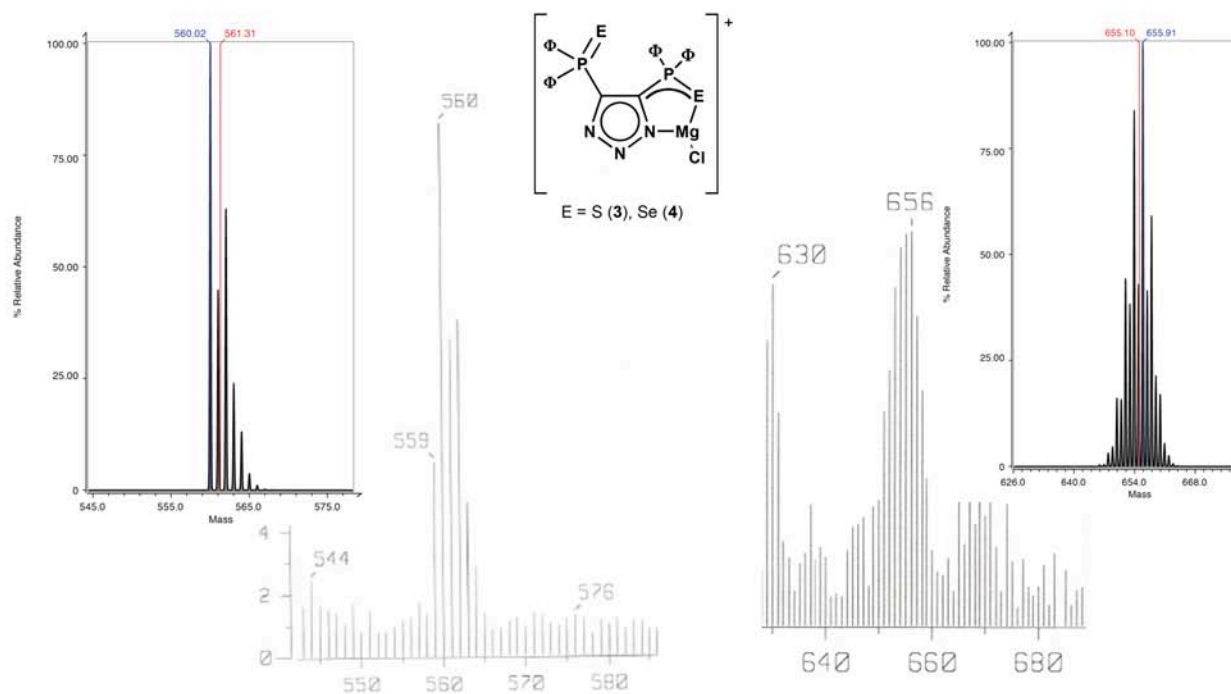


Figura 12. Espectro de masas para los compuestos **3** y **4**.

Los espectros de masas sugieren que tanto **3** como **4** se presentan como especies monoméricas. Aunque debido a la baja intensidad del cúmulo de picos observado y al comportamiento de los ligantes con elementos representativos, se propone la existencia de especies diméricas (Esquema 7). Fundamentando que la fragmentación de las especies diméricas, dan paso a las especies monometálicas encontradas (Figura 13). Los compuestos comúnmente en presencia de MEOH, el cual es el disolvente que se emplea para ionizar la muestra en ESI-MS, han mostrado fragmentación o formación de aductos tanto con el mismo MEOH, o iones tales como Na^+ , K^+ . En el caso de **5**, mediante esta técnica no fue posible identificar algún fragmento significativo debido a que el compuesto presenta descomposición en los disolventes de medición empleados en esta técnica.

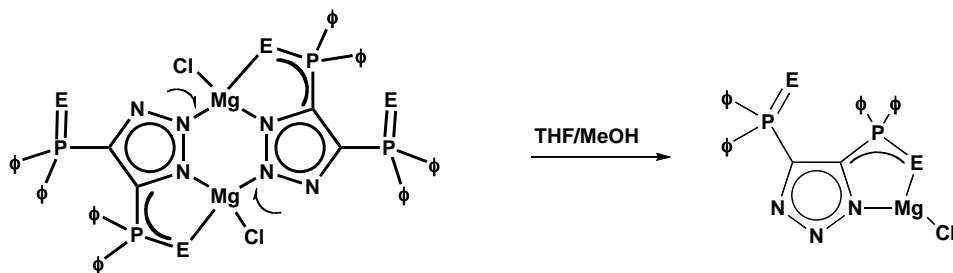


Figura 13. Fragmentación de las especies diméricas de los compuestos **3** y **4**.

Los espectros de RMN ^1H de **3** – **5** muestran las señales correspondientes al ligante desprotonado. En el caso de **3**, se observan dos multipletes en la región aromática entre δ 7.58 – 7.32 asignado a los protones *orto* de los grupos fenilo que integran para 8H y un segundo multiplete entre δ 7.24 – 7.13 asignado a los protones *meta* y *para* de los grupos fenilo que integran para 12H. Además, se observaron dos señales en δ 3.74 y 1.63, las cuales integraron para 4H cada una, lo cual sugiere la presencia de una molécula de THF por cada unidad de ligante. Para el compuesto **4**, el espectro exhibe el multiplete correspondiente a los protones *orto* entre δ 7.73 – 7.54 y un segundo multiplete entre δ 7.24 – 7.16, el cual es asignado a los protones *meta* y *para* de los grupo fenilo. De igual forma, se observó la presencia de THF en δ 3.72 y 1.55, estas señales integran para 4H cada una evidenciando la presencia de una molécula de THF por unidad de ligante. En el caso de **5**, el multiplete asignado a los protones *orto* de los grupos fenilo se observó entre δ 7.90 – 7.36 (8H) y el segundo multiplete correspondiente a los protones *meta* y *para* fue observado entre δ 6.99 – 7.22 (12H), debido a la baja solubilidad que presentó en C_6D_6 no fue posible identificar la señal correspondiente al grupo –OH.

En los espectros de RMN ^{31}P de los compuestos **3** – **5**, se observaron dos señales sencillas en δ 29.4 (P=S), 35.5 (P–S(Mg)) (**3**) en δ 18.7 (P=Se), 22.2 (P–Se(Mg)) (**4**) y en δ 29.5 (P=S), 36.5 (P–S(Mg)) (**5**). Estos datos espectroscópicos dan evidencia de los dos entornos químicos diferentes que presentan los átomos de fósforo en los arreglos estructurales.

5.2.1.1.1 Caracterización Estructural de $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_3]_2$ (**5**)

Fue posible obtener monocristales del compuesto $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_3]_2$ (**5**) a partir de una solución saturada de tolueno a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 14). El compuesto **5** cristalizó en un sistema triclinico con grupo espacial $P\bar{1}$. La estructura molecular de **5**, es una especie tetra-metálica, donde los átomos de magnesio, se encuentran penta- y hexacoordinados. El átomo de Mg (1), se encuentra coordinado a dos unidades de ligante a través de los átomos de N y S, formando sistemas anulares de cinco miembros definidos por los átomos CPSMgN. La quinta- y sexta posición, se encuentran ocupadas por átomos de O, pertenecientes a los grupos -OH .

El átomo de Mg(1), presenta una geometría octaédrica, ligeramente distorsionada, descrita por los ángulos S(1A)-Mg(1)-O(1A) ($165.3(1)^\circ$), O(1)-Mg(1)-S(5) ($163.3(1)^\circ$), y N(7)-Mg(1)-N(1A) ($157.2(1)^\circ$), y donde la posición ecuatorial se encuentra definida por los átomos de N(1A), N(7), S(5) y O(1), presentando una desviación del plano de 0.310 \AA . La posición apical, está definida por los átomos de O(1A) y S(1A).

En el caso del Mg (2), se observa la coordinación a los átomos de N(4) y S(3A) de una unidad de ligante, formando el sistema anular de cinco miembro CPSMgN, mientras que dos átomos de nitrógeno N(2) y N(8), que pertenecen a dos unidades de ligante diferentes, se encuentran coordinadas al mismo centro metálico. La quinta posición se encuentra ocupada por un átomo de O de un grupo -OH , el cual se encuentra formando un puente entre los átomos Mg(1) y Mg(2). Las distancias de enlace y ángulos más representativos se enlistan en la tabla 1.

Tabla 1. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz}\}_3]_2$ (**5**).

Mg(1)-S(1)	2.667(1)	Mg(2)-O(1)	2.048(3)
Mg(1)-S(5)	2.580(1)	Mg(2)-N(2)	2.101(3)
Mg(1)-O(1)	2.046(3)	Mg(2)-N(8)	2.105(3)
Mg(1)-N(7)	2.149(3)	O(1)-Mg(2)-S(3A)	170.4(1)
Mg(1)-N(1A)	2.157(3)	N(4)-Mg(2)-N(8)	134.3(1)
O(1)-H(1)	0.830(3)	O(1)-Mg(1)-O(1A)	82.3(1)
P(2)-S(2)	1.945(1)	S(1A)-Mg(1)-O(1A)	165.3(1)
P(1)-S(1)	1.968(1)	P(3)-S(3A)-Mg(2)	98.7(1)
N(1)-N(3)	1.326(4)	P(1A)-S(1A)-Mg(1)	100.7(1)
Mg(2)-S(3B)	2.533(4)		

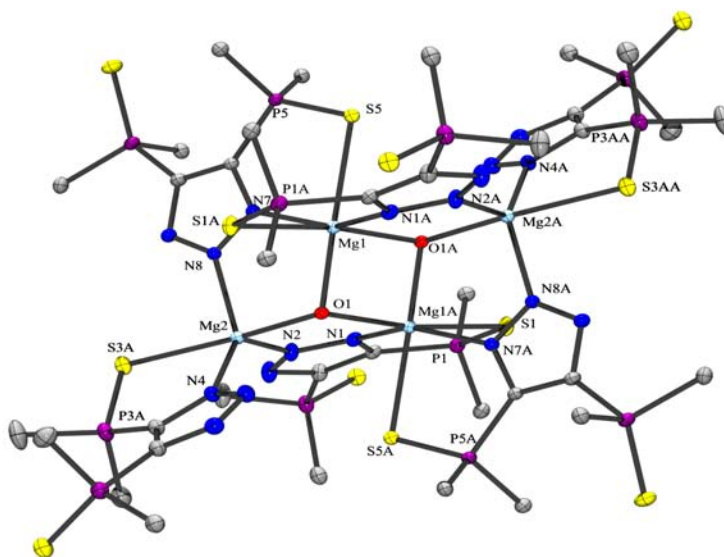


Figura 14. Estructura molecular de $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz}\}_3]_2$ (**5**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

La geometría propuesta para el Mg(2), la cual es de bipirámide de base triangular, se confirmó mediante el método propuesto por Addison y colaboradores, donde se define un parámetro τ , denominado *índice de trigonalidad* (Figura 15). La fórmula está dada por $\tau = (\alpha - \beta)/60^\circ$. Para la molécula ideal de pirámide de base cuadrada, $\alpha = \beta = 180^\circ$ y por lo tanto $\tau = 0$, mientras que para una geometría de bipirámide de base triangular $\alpha = 180^\circ$, $\beta = 120^\circ$, y en cuyo caso $\tau = 1$.^[44]

Las distancias de los enlaces Mg-S, son mayores que la suma de radios covalentes entre Mg y S [$\sum_{\text{radcov}}(\text{Mg}, \text{S}) = 2.01 \text{ \AA}$] en un 26 % (2.530(1) y 2.580(1) \AA) y un 33 % (2.667(2) y 2.687(2) \AA), y menores que la suma de radios de van der Waals [$\sum_{\text{radvdW}}(\text{Mg}, \text{S}) = 3.80 \text{ \AA}$],^[49] con lo que se pueden definir este tipo de enlaces como enlaces secundarios. Las distancias de enlace Mg-S en **5** se encuentra en los intervalos de distancia informados para compuestos de magnesio con enlaces Mg-S (ver apéndice Figura 1A)

El anillo inorgánico central de cuatro miembros, está definido por los átomos Mg(μ -OH)₂Mg localizado sobre un centro de inversión, en donde los dos átomos de magnesio del sistema anular se encuentran formando un puente con los dos grupos -OH. Debido a la baja solubilidad que frecuentemente presentan los compuestos de magnesio con enlaces Mg-OH, sólo existen cuatro ejemplos de compuestos caracterizados estructuralmente de sistemas anulares inorgánicos tipo M₂O₂, [{Tp^{Ar,Me}}Mg(μ -OH)] (Tp = tris-[3-metoxi-1,1-dimetil]pirazolil]hidroborato, Ar = *p*-Bu^tC₆H₄),^[50] [Mg{HC(MeCNC₆H₃Prⁱ₂-2,6)₂}(μ -OH)(thf)]₂(THF)₄,^[51] donde las distancias de enlace Mg-OH (1.955(5), 1.951(6) y (1.988(2) \AA), no obstante, son más cortas que las observadas en **5** (2.047(1), 2.072(1) \AA). Aunque las distancias M-OH (2.047(1), 2.072(1) \AA) en unidad Mg₃(μ^3 -OH) de **5**, donde el átomo de magnesio presenta dos modos de coordinación diferente son comparables a fragmentos idénticos presentes en los compuestos [(MgOH)(μ -S)(μ -N^tBu)P(NH^tBu)₂]₆ (prom. 2.050(2) \AA),^[52] [Mg₆(μ^3 -OH)₂(μ^3 -Br)₂(μ -Br)₈(THF)₈] (prom. 2.030(8) \AA),^[53] [Mg₆(μ_3 -OH)₂(μ_3 -Br)₂(μ_2 -Br)₈(OEt₂)₈] (prom. 2.020(6) \AA), [Mg₆(μ_3 -OH)₂(μ_3 -Br)₂(μ_2 -Br)₈(OEt₂)₈] (prom. 2.030(4) \AA),^[54] pero significativamente más cortas que en [Mg₂(OMes)(*m*OMes)₂(OH)(THF)₂]₂·2THF (prom. 2.150(2) \AA),^[55] y [Mg₆(μ^4 -OH)₂(μ^3 -OCH₃)₄(OCH₃)₄(CH₃OH)₁₂]₂·2CH₃OH (prom. 2.170(2) \AA).^[56] Es relevante mencionar que los grupos -OH no presentan puentes de hidrógeno con otros átomos en el arreglo estructural del compuesto **5**.

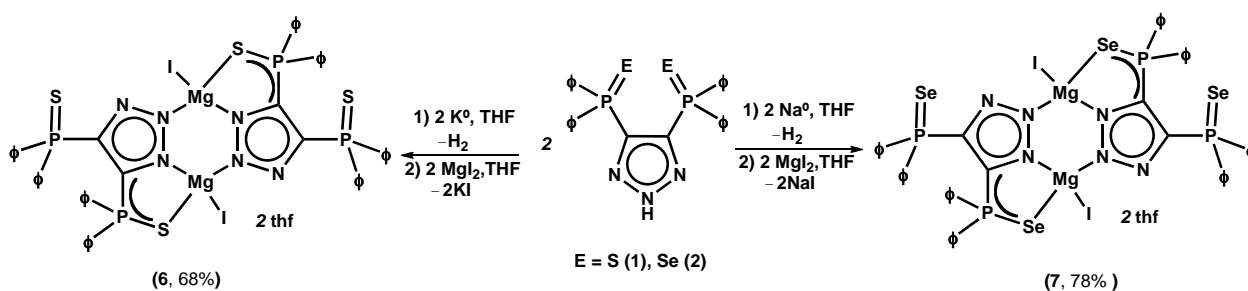
5.3 Síntesis de los Compuestos de Cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} con enlaces M-E (E = S, Se) por Reacciones de Metátesis

5.3.1 Reacciones Equimolares

Los compuestos **6** – **13**, se obtuvieron a partir de reacciones de metátesis en proporciones equimolares entre las sales alcalinas (Li, Na, K) de los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**)) y los halogenuros metálicos tipo MI_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba).

5.3.1.1 Síntesis y Caracterización de $[MgI\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}(thf)]$ (E = S (**6**), Se (**7**))

Los compuestos $[MgI\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}(thf)_2]_2$ (E = S(**6**), Se(**7**)), se prepararon a través de reacciones de metátesis, entre las sales alcalinas de los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**)) y MgI_2 , en THF (Esquema 8). Los compuestos presentan baja solubilidad en THF, por lo que se realizó una extracción de los mismos en CH_2Cl_2 , posteriormente se recrystalizan en una mezcla de THF- CH_2Cl_2 . Los compuestos **6** y **7**, son sólidos de color amarillo, con rendimientos del 66 y 78 %, respectivamente.



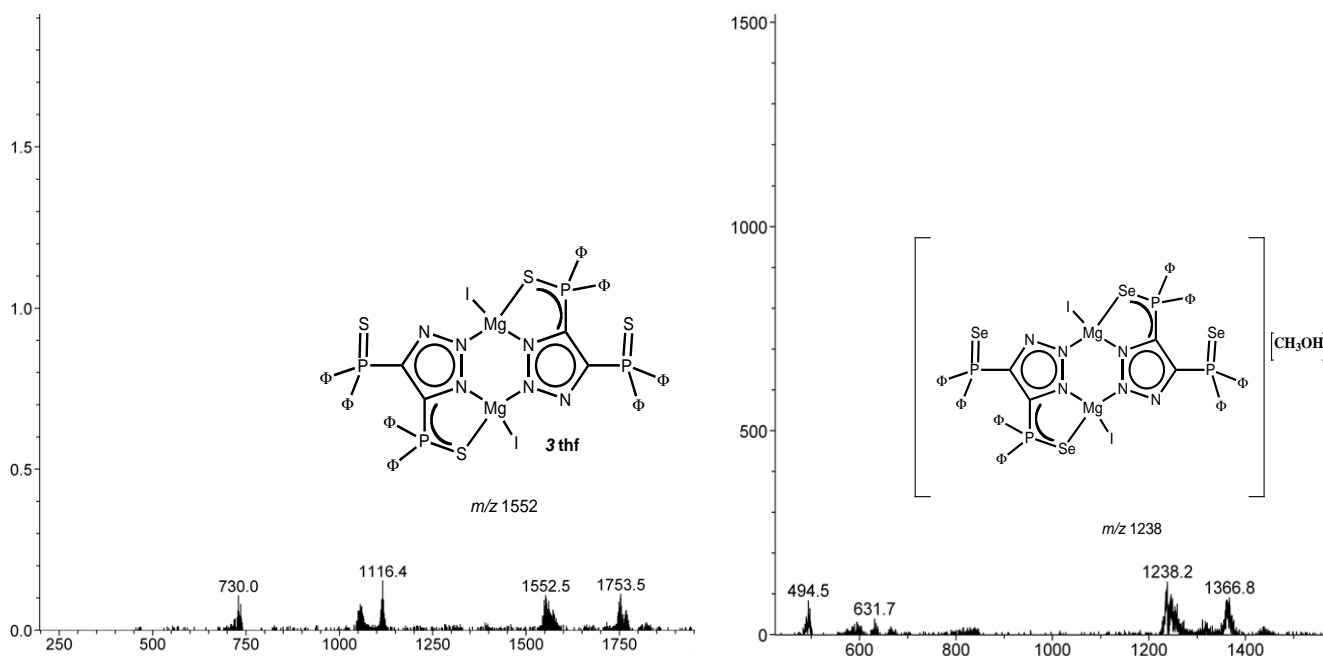
Esquema 8. Síntesis de $[MgI\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}(thf)_2]_2$ (E = S (**6**), Se (**7**)).

Por medio de los espectros IR es posible identificar la ausencia de la señal correspondiente al enlace N-H, perteneciente al ligante lo cual indica la desprotonación del mismo. Asimismo, observar la coordinación de las unidades $P=E$ (E = S, Se) de los ligantes hacia los centro metálicos, por la presencia de las bandas de vibración de los enlaces $P=E$ (E = S, Se) (Tabla 2).

Tabla 2. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para **6** y **7**.

Compuesto	P=E (cm ⁻¹)	
	$\nu_{(P=E)}$	$\nu_{(P-E)}$
[MgI{4,5-(P(S) ϕ_2) ₂ tz}(thf) ₂] ₂	659	634
[MgI{4,5-(P(Se) ϕ_2) ₂ tz}(thf) ₂] ₂	586	562

Los compuestos **6** y **7** presentaron poca ionización en la solución de medición (THF/MEOH), aunque en los espectros de masas (ESI-MS) se pudo identificar con baja intensidad un cúmulo de picos de naturaleza bimetálica en 1552 *m/z* (**6**) y 1238 *m/z* (**7**). Los cúmulos se pueden asignar a los fragmentos [C₆₄H₆₄Mg₂I₂N₆O₃P₄S₄][CH₃OH] y [C₅₂H₄₀Mg₂I₂N₆P₄Se₄], respectivamente (Figura 16).

**Figura 16.** Espectro de masas (ESI-MS) para **6** y **7**.

En RMN ¹H, los espectros de **6** y **7** muestran las señales correspondientes a los ligantes desprotonados, mediante dos multipletes en la región aromática. En el caso de **6**, se identificó un multiplete entre δ 7.40 – 7.60 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y el segundo multiplete entre δ 7.24 – 7.15 que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF en δ 3.73 y 1.69. Estas señales integran para 8H cada una, evidenciando la existencia de

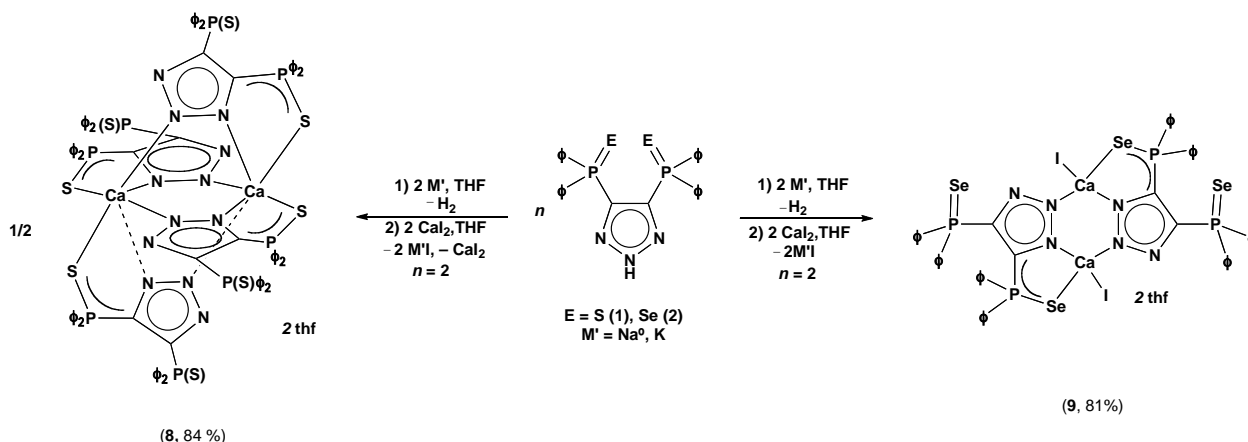
dos moléculas de THF por unidad de ligante coordinadas al centro metálico. El espectro del compuesto **7**, exhibe un multiplete entre δ 7.72 – 7.54 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y un segundo multiplete entre δ 7.34 – 7.28 que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Del mismo modo, se identificó la presencia de THF en δ 3.86 y 1.78. Estas señales integran para 8H, por lo que se confirma la presencia de dos moléculas de THF coordinadas al centro metálico por unidad de ligante.

Los espectros de RMN ^{31}P de los compuestos **6** y **7**, exhiben dos señales en δ 30.7 (P=S), 35.7 (P-S(Mg)) y δ 20.2 (P=Se), 22.6 (P-Se(Mg)), respectivamente. Con los datos espectroscópicos de masas y RMN ^{31}P se puede sugerir la existencia en disolución de una especie dimérica con la coordinación que se muestra en el esquema 8.

5.3.1.2 Síntesis y Caracterización de $[\text{Ca}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**8**), $[\text{CaI}\{4,5\text{-(P(Se)}\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (**9**)

Los compuestos $[\text{Ca}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**8**), $[\text{CaI}\{4,5\text{-(P(Se)}\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (**9**), se prepararon a través de reacciones de metátesis, entre las sales alcalinas de los ligantes $[\text{H}\{4,5\text{-(P(E)}\phi_2)_2\text{tz}\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**)) y CaI_2 , en THF (Esquema 9). Debido a la diferencia de solubilidad que presentaron los subproductos M'I (M = Na, K) en THF, se realizaron diferentes métodos de separación de los productos. En el caso de **8**, el KI precipitó de manera inmediata pasada 1 h de reacción, por lo que al cabo del tiempo total de reacción (48 h), se realizó una filtración de la suspensión. La solución obtenida se llevó a sequedad obteniendo un sólido de color ligeramente amarillo, con un rendimiento del 84 %. Durante la síntesis de **9**, al ser NaI considerablemente soluble en THF, la mezcla de reacción se llevó a sequedad, y se realizó una extracción con CH_2Cl_2 . La solución obtenida se llevó a sequedad nuevamente, y el sólido obtenido se recristalizó en THF. El sólido microcristalino obtenido es de color blanco, con un rendimiento de 81 %.

El compuesto **8** es soluble en metanol, e insoluble en THF después de ser aislado. El compuesto **9** es soluble en THF y CH_2Cl_2 . Asimismo, ambos compuestos fueron insolubles en tolueno y hexano.



Esquema 9. Síntesis de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**8**), $[\text{CaI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]_2$ (**9**).

La coordinación del ligante al centro metálico, se puede identificar mediante IR, por la ausencia de la banda asociada a la vibración del enlace N–H del ligante. Del mismo modo, se puede identificar la coordinación de una de las unidades P=E (E = S, Se) al centro metálico, por la presencia de las bandas de vibración de los enlaces P=E (E = S, Se) (Tabla 3).

Tabla 3. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para **8** – **9**.

Compuesto	P=E (cm ⁻¹)	
	$\nu_{(\text{P}=\text{E})}$	$\nu_{(\text{P}-\text{E})}$
$[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$	660	638
$[\text{CaI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]_2$	587	565

Los espectros de masas (ESI-MS) de los compuestos **8** y **9**, exhiben un cúmulo de picos de naturaleza monometálica en 540 m/z (**8**), el cual corresponde al fragmento $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{CaN}_3\text{P}_2\text{S}_2$ (Figura 17) y un segundo cúmulo de picos en 1580 m/z de naturaleza bimetalica el cual se asigna al fragmento $\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{Ca}_2\text{N}_9\text{P}_6\text{S}_6$. La existencia de esta segunda especie bimetalica confirma la fragmentación del compuesto **8** en solución (THF/MeOH) donde pierde una unidad de ligante (Figura 18).

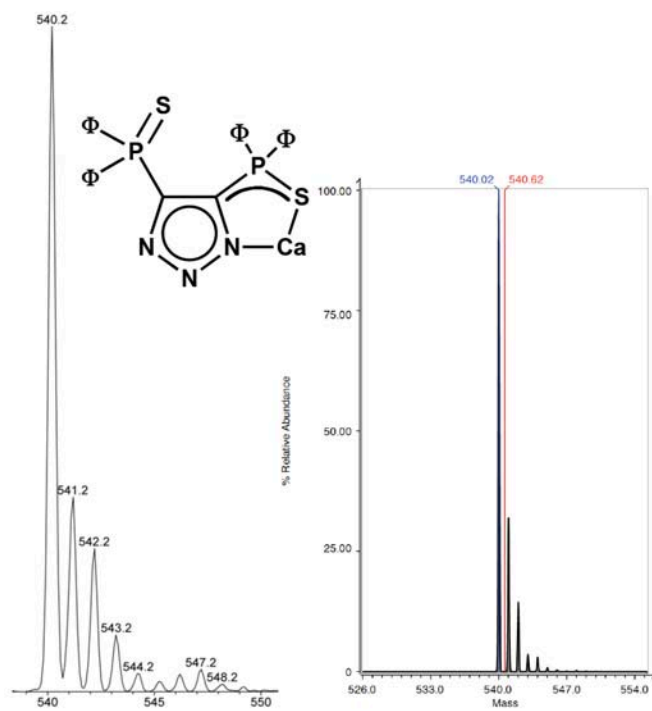


Figura 17. Fragmento de espectro de masas (ESI-MS) para **8** y **9**.

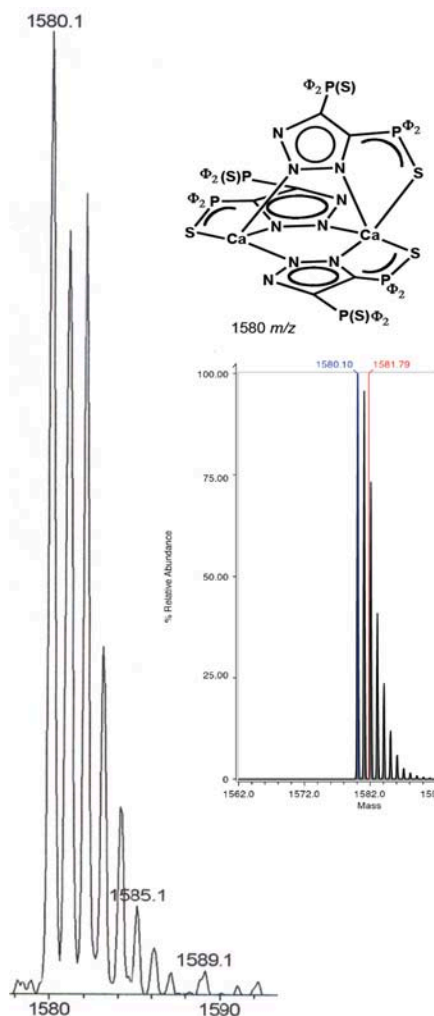


Figura 18. Fragmentación del espectro de masas (ESI-MS) para **8**.

El compuesto **9** presentó poca ionización dificultando obtener la identificación precisa de algún fragmento derivado del compuesto. Aunque se observó un cúmulo de picos en $784\ m/z$ de muy poca intensidad el cual se puede asignar al aducto $[C_{26}H_{20}CaIN_3P_2Se_2][Na]$.

Los espectros de RMN 1H de **8** y **9**, exhiben las señales correspondientes a los ligantes desprotonados, mediante dos multipletes en la región aromática. En el caso de **8**, se identificó un multiplete entre $\delta\ 7.76 - 7.68$ el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y el segundo multiplete en $\delta\ 7.20 - 6.90$ que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF en $\delta\ 3.69$ y 1.10 . Estas señales integran para 4H cada una, con lo cual se confirma la presencia de una molécula de THF por unidad de ligante. El espectro del compuesto **9**,

exhibe un multiplete entre δ 7.60 – 7.40 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y entre δ 7.22 – 7.31 se observó un segundo multiplete que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF en δ 3.64 y 1.65, donde la señales integran para 4H evidenciando la existencia de una molécula de THF por unidad de ligante coordinada al centro metálico.

El compuesto **8** es soluble en metanol, e insoluble en THF y CHCl_3 , lo cual limitó la medición de RMN en disolución de este compuesto. En el espectro de RMN ^{31}P en $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$ se observó una señal muy fina en δ 31.9, con base en esto y por antecedentes previos con este disolvente,^[27] se sugiere la existencia de iones separados en disolución (Figura 19). Para estudiar este comportamiento en disolución, se realizaron estudios de RMN ^{31}P a baja temperatura ($-80\text{ }^\circ\text{C}$), donde no se observó una separación de la señal inicial de δ 31.9, con lo cual se confirmó la presencia de iones separados.

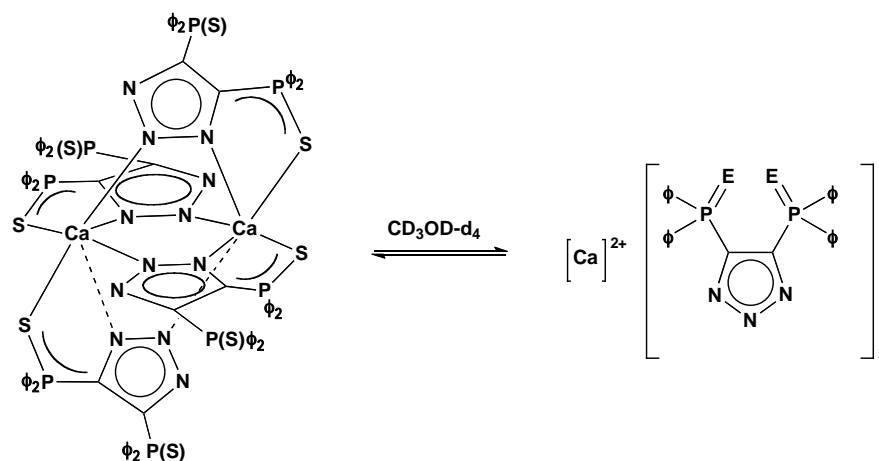


Figura 19. Formación de iones separados en disolución para **8**.

Se analizó el sólido microcristalino obtenido, realizando un estudio de RMN ^{31}P (MAS) en estado sólido. El espectro de RMN ^{31}P (MAS) muestra dos señales en δ 30.0 (P=S) y 35.2 (P-S(Ca)), lo cual permite constatar la presencia de dos ambientes químicos diferentes para los átomos de fósforo en estado sólido. Asimismo, como se pudo obtener la estructura molecular para **8** (ver sección 5.3.1.2.1) y se determinó por análisis elemental (AE) la formación de la especie $\text{C}_{120}\text{H}_{112}\text{Ca}_2\text{N}_{12}\text{O}_4\text{P}_8\text{S}_8$ (ver sección 7.1.6).

En el caso de **9** que fue soluble en CDCl_3 , el espectro de RMN ^{31}P exhibe dos señales en δ 20.9 (P=Se), 23.1 (P-Se(Ca)). Asimismo, fue posible realizar mediciones de RMN (MAS) ^{77}Se en estado sólido. El espectro exhibió dos señales dobles en δ - 366.6 (P=Se(Ca)) y - 388.6 (P=Se), con constantes de acoplamiento, y $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = 759$ Hz y $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = 685$ Hz, respectivamente. Mediante RMN ^{31}P se pudo identificar la existencia de dos entornos diferentes de coordinación para el átomo de fósforo y la presencia un cúmulo de picos de baja intensidad en 784 m/z, sugieren la existencia de algunas de las especies que se muestran en la figura 20. Aunque los estudios de difracción de rayos -X mostraron la existencias en estado sólido de la especie dimérica b.

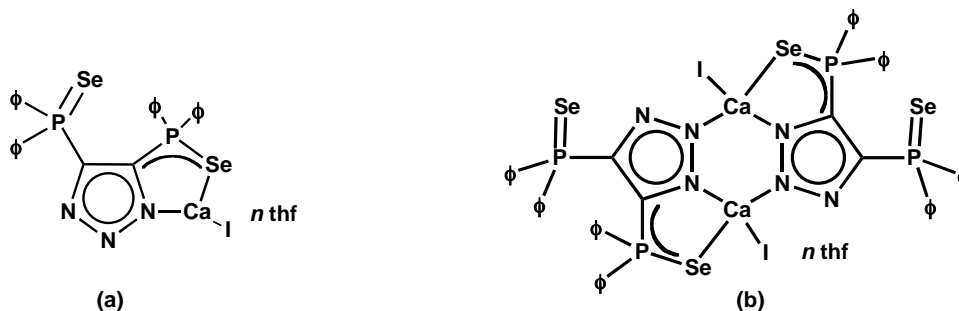
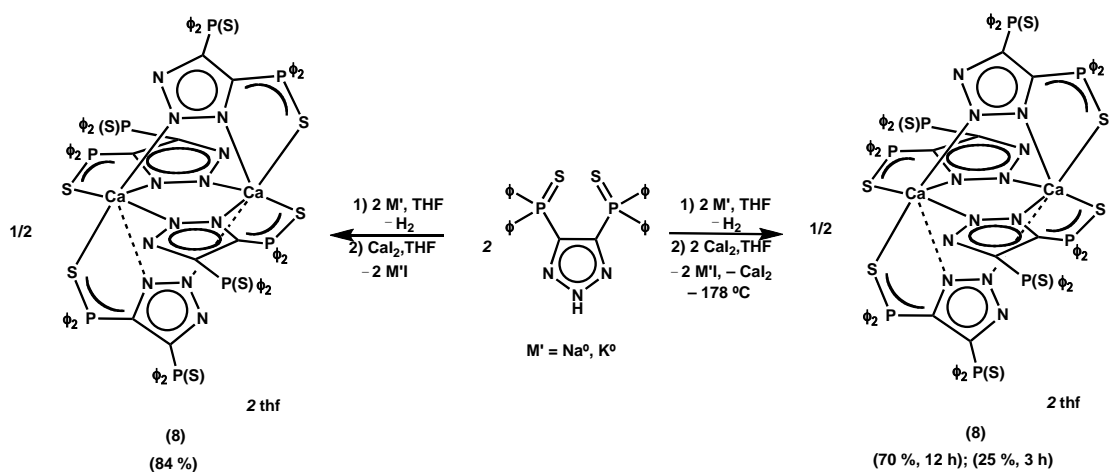


Figura 20. Posibles especies existentes en disolución para **9**.

Estructuralmente se observó la formación de las dos especies diméricas, bi-metálicas con un diferente número de ligantes coordinados al centro metálico (*Ver sección 5.3.1.2.1*). El arreglo molecular de **9**, se ve favorecido por el mayor carácter covalente que posee el enlace Ca-Se cuya distancia de enlace se encuentra más cercana a la suma de los radios covalentes formado entre estos dos átomos en comparación al enlace Ca-S. Por lo que la mayor fuerza en el Ca-Se, limita la coordinación a otros átomos por interacciones electrostáticas.^[27] En el caso de **8** se observa la preferencia del átomo de calcio por una mayor cantidad de átomos donadores duros como lo son los N (ligante) y O (THF),^[18] debido a la menor covalencia que presenta el enlace Ca-S.

Por otro lado, con el fin de determinar si la formación del compuesto **8** se debió a las propiedades del centro metálico o las condiciones de reacción. Se realizó la variación de temperatura de reacción de temperatura ambiente a - 178 °C y se dejó alcanzar lentamente temperatura ambiente a la reacción. Asimismo, se redujo el tiempo de reacción de 48 h. (75

%, temperatura ambiente) a 12 y 3 h. En ambos casos, el producto de cristalización fue la misma especie inicial (Compuesto **8**). La consecuencia al variar las condiciones de reacción sólo produjo un cambio en el porcentaje de rendimiento de 70 y 25 % para 12 y 3 h, respectivamente. Debido a la formación de ésta especie (**8**), se procedió a variar la relación molar (Sal del ligante : Ml_2) (1:1) a (2:1) en busca de obtener un mayor rendimiento de **8**, y el resultado fue satisfactorio (Esquema 10).



Esquema 10. Variación de las condiciones de síntesis para la obtención del compuesto **8**.

5.3.1.2.1 Caracterización Estructural de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**8**)

Se obtuvieron monocristales del compuesto $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**8**), a partir de una solución saturada de THF a -30 °C. El compuesto **8** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial $P\bar{1}$ con media de **8** y dos moléculas y media de THF en la unidad asimétrica (Figura 21). La estructura molecular de **8** es una especie centrosimétrica con un sistema bimetalico, donde los centros metálicos se encuentran heptacoordinados. El átomo de Ca(1) se encuentra coordinado a cuatro unidades de ligante, dos unidades de ligantes se encuentran coordinadas al átomo de Ca(1) a través de los átomos de N(1) y S(1), y N(3) y S(3), respectivamente. Las otras dos unidades de ligante se encuentran coordinadas al átomo de Ca(1) por medio de los átomos de N(5A) y N(2A). La séptima posición se encuentra ocupada por la coordinación del átomo O(1), perteneciente a una molécula de THF. El átomo de Ca(1) presenta una geometría aproximada a un antiprisma de

base trigonal. Las distancias de enlace y ángulos más representativos se enlistan en la tabla 4.

Tabla 4. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para [Ca{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}₂(thf)₂ (**8**).

Ca(1)–S(1)	2.921(1)	P(1)–S(1)–Ca(1)	101.0(4)
Ca(1)–S(3)	2.965(1)	N(5A)–Ca(1)–S(1)	163.9(1)
P(1)–S(1)	1.970(1)	N(4)–Ca(1)–S(1)	131.5(1)
P(2)–S(2)	1.950(1)	N(2A)–Ca(1)–S(1)	157.3(1)
Ca(1)–N(5A)	2.482(2)	N(1)–Ca(1)–S(1)	73.8(5)
Ca(1)–N(4)	2.461(2)	N(4)–Ca(1)–S(3)	70.1(1)
Ca(1)–N(1)	2.542(2)	O(1)–Ca(1)–N(5A)	97.2(1)
Ca(1)–N(2A)	2.566(2)	O(1)–Ca(1)–N(4)	132.6(1)
Ca(1)–O(1)	2.390(2)	O(1)–Ca(1)–S(3)	90.0(1)
N(1)–N(2)	1.344(3)	N(4)–Ca(1)–N(5A)	113.8(1)
N(1)–Ca(1)–N(4)	78.8(1)	N(1)–Ca(1)–N(2A)	116.6(1)

Se conocen dos compuestos de calcio heptacoordinados con enlaces Ca–S estructuralmente caracterizados. El primero es [Ca{S₂CN(H)(CH₂)₃NMe₂}₂·H₂O] con distancias Ca–S (prom. 2.923(1) y 2.951(1) Å).^[57] y [{Ca(S₂COPrⁱ)₂(PrⁱOH)₃}(2PrⁱOH)],^[58] con distancias Ca–S (prom. 2.886(1) y 2.969(1) Å). En ambos casos las distancias de enlace Ca–S son comparables con las observadas en el compuesto **8** (2.921(1) y 2.965(1) Å). Asimismo, las distancias de enlace Ca–S en **8** son más largas que en [Ca(SMes*)₂(thf)₄] (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₂C₆H₂) (2.818(1) Å).^[19c]

Las distancias de enlace Ca–S en **8**, son más largas que la suma de los radios covalentes entre los átomos de Ca y S [$\sum_{\text{radcov}}(\text{Ca,S}) = 2.01 \text{ Å}$] en un 45 % (2.921(1) Å) y 48 % (2.965(1) Å) y menor que la suma de los radios de van der Waals [$\sum_{\text{radvdW}}(\text{Ca, S}) = 3.01 \text{ Å}$]. Estos enlaces se pueden definir como enlaces secundarios.

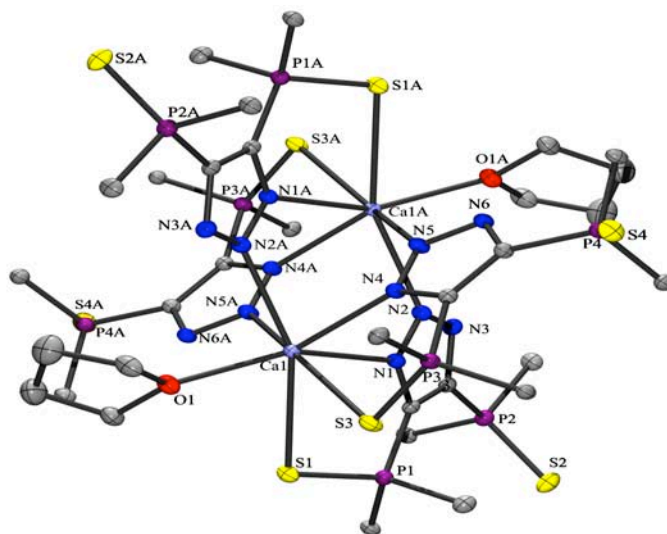


Figura 21. Estructura molecular de $[\text{Ca}\{4,5\text{-(P(S)}\phi)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})]_2$ (**8**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

El sistema anular inorgánico central en el compuesto **8**, está definido por la fusión de dos sistemas anulares de seis miembros tipo Ca_2N_4 , este sistema multicíclico se define como rueda de aspa. El primer sistema anular comprende a $\text{Ca}(1\text{A})$, $\text{N}(4\text{A})$, $\text{N}(5\text{A})$, $\text{Ca}(1)$, $\text{N}(4)$ y $\text{N}(5)$ los cuales presentan una desviación del plano de 0.01 \AA . El segundo sistema anular está definido por los átomos de $\text{Ca}(1\text{A})$, $\text{N}(1\text{A})$, $\text{N}(2\text{A})$, $\text{Ca}(1)$, $\text{N}(1)$ y $\text{N}(2)$ con una desviación del plano de 0.02 \AA . Los sistemas cíclicos forman un ángulo diedro entre los planos $\text{Ca}(1)$, $\text{N}(4)$, $\text{N}(5)$, $\text{Ca}(1\text{A})$ y $\text{Ca}(1)$, $\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$, $\text{Ca}(1\text{A})$ de 83.9° (Figura 22).

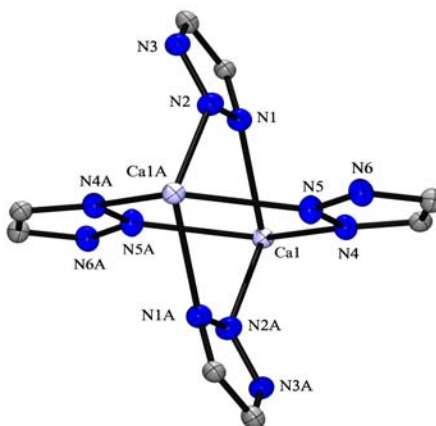


Figura 22. Caja Inorgánica tipo rueda de aspa del compuesto $[\text{Ca}\{4,5\text{-(P(S)}\phi)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})]_2$ (**8**).

Las distancias de enlace Ca–N en **8** se encuentran en un intervalo de (2.461(2) – 2.566(2) Å), las cuales son comparables con otros sistemas anulares tipo Ca₂N₄, pero los valores de los ángulos N–Ca–N (113.8 – 116.6°) formados en el sistema anular son notablemente mayores que los informados para sistemas con anillos Ca₂N₄ derivados de 1,2-azoles. Esto se debe a la conformación que presenta el anillo central Ca₂N₄ en **8**, donde los sistemas anulares son planos, a diferencia de los informados a la fecha, [Ca₂(η²-^tBu₂Pz)(μ-η¹:η²-^tBu₂Pz)(μ-η²:η⁴-^tBu₂Pz)-(OH)(thf)₂] (2.279(4) Å), (91.0 (1)°)^[55] y (2.655(2) Å), (92.9(1)°) en [(η²-^tBu₂pz)Ca(μ-η⁵:η²-^tBu₂pz)(μ-η²:η²-^tBu₂pz)Ca(η⁵-L^tBu)],^[59] [Ca(Hpdc)(H₂O)₄]·H₂O (H₃pdc = ácido 3,5- pirazol dicarboxílico).^[60] De manera general, las distancias de Ca–N en **8** se encuentran dentro de los valores promedio informados en CSD para compuestos de calcio heptacoordinados (*ver apéndice Figura 2A*).

5.3.1.2.2 Caracterización Estructural de [Ca{4,5-(P(Se)φ₂)₂tz}(thf)₂(H₂O)]₂²⁺[2I]⁻ (**9a**)

En el proceso de cristalización del compuesto **9**, se observó la hidratación del mismo obteniéndose monocristales de la especie catiónica [Ca{4,5-(P(Se)φ₂)₂tz}(thf)₂(H₂O)]₂²⁺[2I]⁻ (**9a**). Los monocristales se obtuvieron a partir de una solución saturada de THF a –30 °C. El compuesto **9a** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial P2₁/n con una molécula y media de **9a**, y media molécula de THF en la unidad asimétrica (Figura 23). La estructura molecular de **9a** está definida por un sistema bimetalico dimérico. Además, es una especie centrosimétrica donde los átomos de calcio se encuentran hexacoordinados. El átomo de Ca(1) se encuentra coordinado a dos unidades de ligante diferente, una unidad de ligante se encuentra coordinada por los átomos N(1) y el O(1) formando un sistema anular de cinco miembros tipo CPOCaN, la tercera posición esta definida por la coordinación del átomo de nitrógeno central N(2A) de la segunda unidad de ligante. Posteriormente, la cuarta y quinta posición la definen la coordinación de dos moléculas de THF por parte de los átomos O(3) y O(4) y la sexta posición corresponde a la coordinación del átomo O(2) perteneciente a una molécula de H₂O. Es relevante mencionar que esta especie catiónica (**9a**) se ve favorecida por la coordinación de dos las moléculas de H₂O, las cuales desplazan los átomos de Iodo.

Asimismo, se observa que la hidratación favorece la oxidación de los átomos de selenio inicialmente coordinados a los átomos de calcio por átomos de oxígeno. Las distancias de enlace y ángulos más representativos se enlistan en la tabla 5.

Tabla 5. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos en [Ca{4,5-(P(Se)φ₂)₂tz}₂(thf)₂(H₂O)]₂²⁺[2I]⁻ (**9a**)

Ca(1)-O(1)	2.328(2)	P(1)-O(1)-Ca(1)	122.2(1)
Ca(1)-Se(1)	2.791(2)	P(1)-Se(1)-Ca(1)	87.3(1)
P(1)-Se(1)	2.081(2)	O(1)-Ca(1)-O(2)	99.7(1)
P(1)-O(1)	1.530(2)	O(2)-Ca(1)-O(4)	90.7(1)
P(2)-Se(2)	2.110(1)	O(2)-Ca(1)-O(3)	165.9(4)
Ca(1)-N(1)	2.501(2)	O(1)-Ca(1)-N(2A)	162.8(1)
Ca(1)-N(2A)	2.256(2)	O(4)-Ca(1)-N(2A)	109.2(1)
Ca(1)-O(3)	2.350(2)	O(2)-Ca(1)-N(2A)	84.4(1)
Ca(1)-O(4)	2.339(2)	O(2)-Ca(1)-N(1)	93.5(1)
Ca(1)-O(2)	2.286(2)	O(1)-Ca(1)-O(4)	87.6(1)
N(1)-N(2)	1.336(3)		
N(1)-Ca-N(2A)	91.7(1)		

El núcleo central del arreglo estructural de **9a** comprende el sistema anular Ca₂N₄. De manera general, las distancias de enlace promedio Ca-N (2.482(2) Å) y Ca-O (2.328(2) Å) se encuentran dentro de los valores promedio informados en CSD para compuestos que presentan este enlace (Ver apéndice Figura 2A). Los valores de los ángulos N-Ca-N en el sistema anular Ca₂N₄ (91.7(2)°) son significativamente menores a los ángulos formados por 1,2-azoles.^[55, 59-60] El anillo inorgánico posee una conformación tipo silla (Figura 24) y los valores de los ángulos de torsión se enlistan en la tabla 4. Asimismo, el anillo inorgánico Ca₂N₄ se encuentra fusionado con dos anillos de cinco miembros definidos por los átomos CPOCaN. Es relevante mencionar que existe un 13 % de selenio ocupado en las posiciones de los oxígenos O(1) y O1(A).

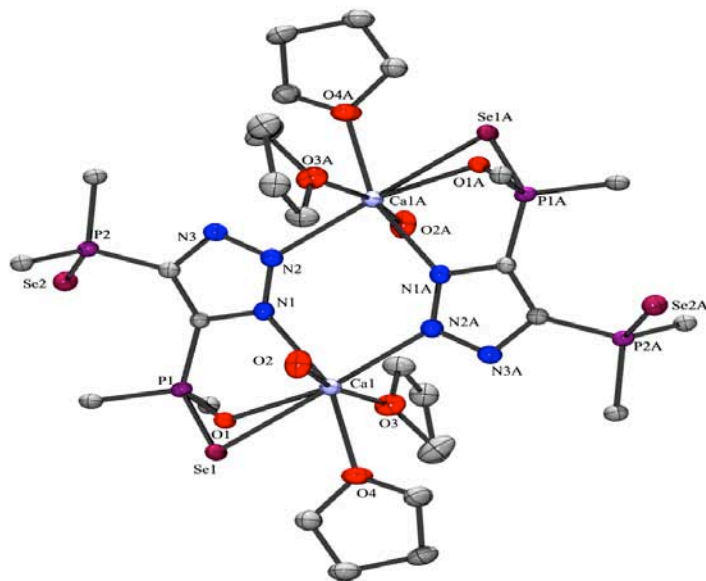


Figura 23. Estructura molecular de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}[\text{2I}]^-$ (**9a**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

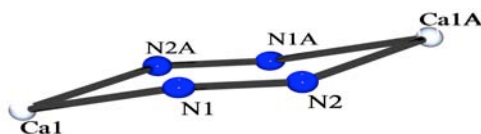


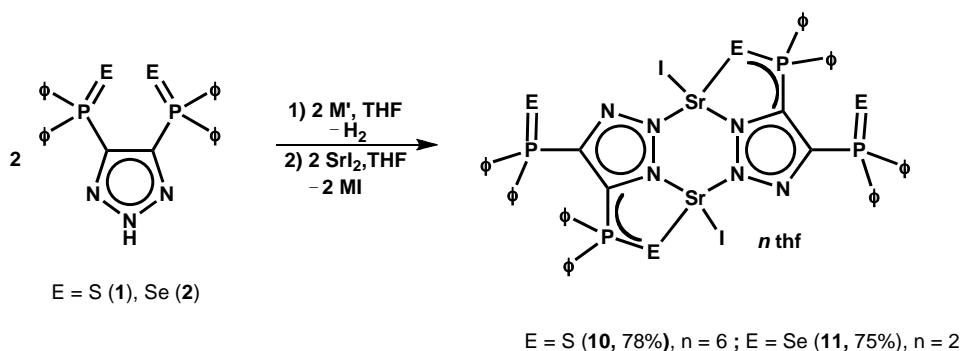
Figura 24. Conformación anular de Ca_2N_4 en $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}[\text{2I}]^-$ (**9a**)

Tabla 6. ángulos de torsión del anillo Ca_2N_4 en $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}[\text{2I}]^-$ (**9a**)

Ángulos de torsión	(°)
Ca(1)-N(1)-N(1)-Ca(1A)	-30.3
N(1)-N(2)-Ca(1A)-N(1A)	22.6
N(2)-Ca(1A)-N(1A)-N(2A)	-21.3
Ca(1A)-N(1A)-N(2A)-Ca(1)	-30.3
N(1A)-N(2A)-Ca(1)-N(1)	-22.6
N(2A)-Ca(1)-N(1)-N(2)	21.3

5.3.1.3 Síntesis y Caracterización de $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3]_2$ (**10**), $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (**11**)

Los compuestos $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3]_2$ (**10**), $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (**11**), se prepararon a través de reacciones de metátesis, entre las sales alcalinas de los ligantes $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**)) y SrI_2 , en THF (Esquema 11). Las sales alcalinas M'I (M = Na, K) formadas como subproductos presentaron diferente solubilidad en el disolvente de reacción (THF), por lo que se realizaron diferentes métodos de separación de los productos. En el caso de **10**, el KI precipitó de manera inmediata pasada 1 h formando una suspensión, por lo que al cabo del tiempo total de reacción (48 h), se realizó una filtración del producto. La solución obtenida se llevó a sequedad, obteniendo un sólido de color ligeramente amarillo, con un rendimiento del 78 %. En la síntesis de **11**, se observó que el NaI presentó mayor solubilidad en THF, por lo que la mezcla de reacción se llevó a sequedad, y se realizó una extracción con CH_2Cl_2 . Posteriormente, la solución obtenida se llevó a sequedad, y el sólido se recrystalizó en THF. Se obtuvo un sólido microcristalino de color ligeramente amarillo, con un rendimiento de 75 %. Los compuestos **10** y **11**, son solubles en CH_2Cl_2 y THF, e insolubles en tolueno y hexano.



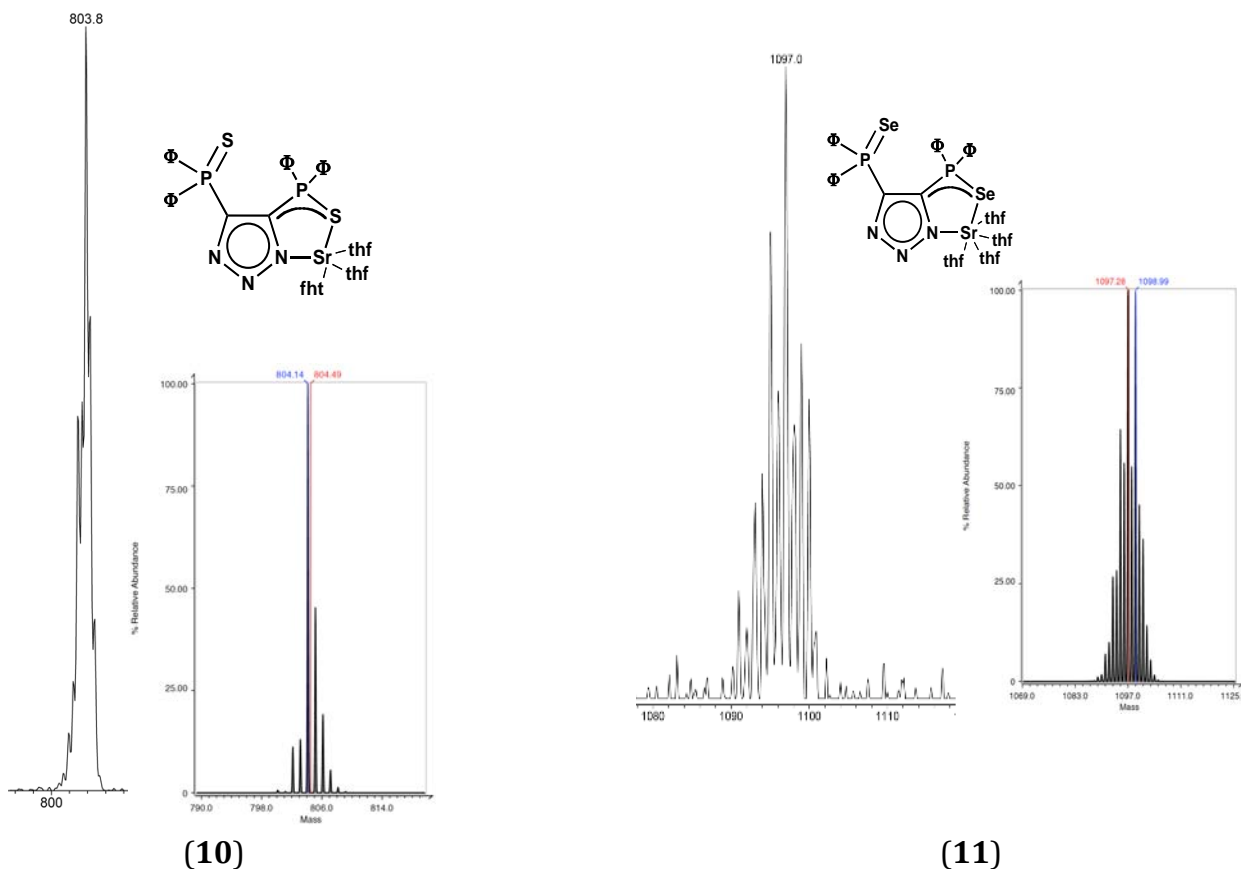
Esquema 11. Síntesis de $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3]_2$ (**10**), $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (**11**).

La coordinación del ligante al centro metálico, se puede identificar mediante IR, por la ausencia de la banda asociada a la vibración de elongación del enlace N-H del ligante. Del mismo modo, se puede identificar la coordinación de una de las unidades $\text{P}=\text{E}$ (E = S, Se) al catión, por la presencia de las bandas de vibración de los enlaces $\text{P}=\text{E}$ (E = S, Se) (Tabla 7).

Tabla 7. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para **10** y **11**.

Compuesto	P=E (cm ⁻¹)	
	$\nu_{(P=E)}$	$\nu_{(P-E)}$
[SrI{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz}(thf) ₃] ₂	659	640
[SrI{4,5-(P(Se)φ ₂) ₂ tz}(thf) ₃] ₂	586	562

En los espectros de masas (ESI-MS) de los compuestos **10** y **11**, se observa para **10** que el espectro exhibe un cúmulo de picos en 804 *m/z* de naturaleza monometálica el cual corresponde al fragmento C₃₈H₄₄SrN₃O₃P₂S₂, y para el compuesto **11**, el espectro exhibe un cúmulo de picos en 1097 *m/z* de naturaleza monometálica con presencia del Iodo, asignados al fragmento C₄₂H₅₂SrIO₄N₃P₂Se₂ (Figura 25).

**Figura 25.** Fragmentos de los espectros de masas (ESI-MS) para **10** y **11**.

Para el caso del compuesto **10** el sólido microcristalino analizado por masas, se le midió AE (*ver sección 7.1.8*) con lo que se evidenció la obtención de una especie dimérica

$C_{76}H_{88}Sr_2I_2N_6O_6P_4S_4$ (Esquema 11), la cual se fragmenta en la especie monometálica observada en ESI-MS al estar en contacto con MeOH (Figura 26).

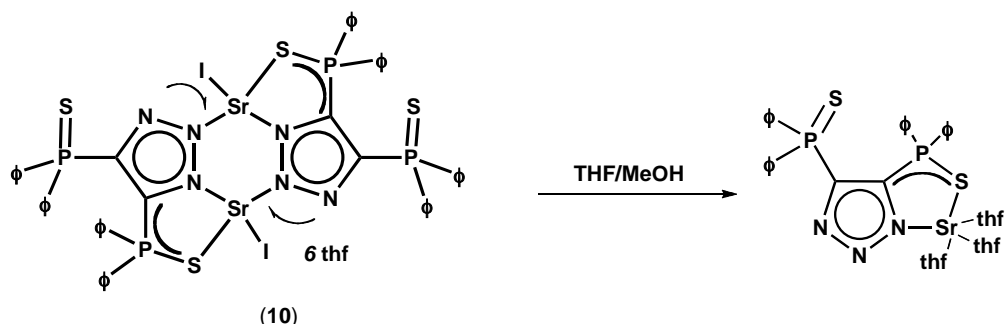


Figura 26. Fragmentación de **10** en THF/MeOH.

Los espectros de RMN 1H para los compuestos **10** y **11**, exhiben las señales correspondientes a los ligantes desprotonados, mediante dos multipletes en la región aromática. En el caso de **6**, se identificó un multiplete entre δ 7.76 – 7.69 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y el segundo multiplete entre δ 7.14 – 6.90 que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se observó la presencia de THF en δ 3.76 y 1.81. Estas señales integran para 12H, evidenciando la presencia de tres moléculas de THF por unidad de ligante. El espectro del compuesto **11**, exhibe un multiplete entre δ 7.31 – 7.20 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y entre δ 7.54 – 7.30 se identificó un segundo multiplete que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se observó la presencia de THF en δ 3.62 y 1.70. Estas señales integran para 4H, lo cual indica la existencia de una molécula de THF por unidad de ligante.

El espectro de RMN de ^{31}P para el compuesto **10** exhibe una señal muy fina en CD_3OD-d_4 δ 31.9 y en $CDCl_3$ una señal ancha δ 34.0. El espectro de RMN de ^{31}P de **11** exhibe dos señales en δ 21.7 (P=Se) y 21.8 (P–Se(Sr)) en disolución ($CDCl_3$). La similitud existente entre el tipo de señal y los desplazamientos del compuesto **10** con el compuesto **8** en CD_3OD-d_4 , sugiere la existencia de iones separados en disolución (Figura 19 y 27). Lo cual contrasta con los resultados obtenidos en estado sólido donde la estructura cristalina de **10** exhibe dos entornos de coordinación para el átomo de fósforo (*ver sección 5.3.1.3.1*), y

donde el espectro de RMN (MAS) de ^{31}P en estado sólido exhibe dos señales en δ 27.9 (P=S) y 35.9 (P-S(Sr)).

Para analizar el comportamiento de **10** en disolución, se realizaron experimentos a baja temperatura ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) en $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$. El espectro de RMN ^{31}P del compuesto **10**, durante el estudio a temperatura variable la señal sencilla muy fina en δ 31.9 (P=S) no muestra variación a la señal inicial. El experimento anterior, confirma la existencia de iones separados en disolución ($\text{CD}_3\text{OD}-d_4$). Esto debido también a las propiedades del disolvente de medición, el cual es un disolvente prótico que tiende a solvatar al catión (Figura 27).

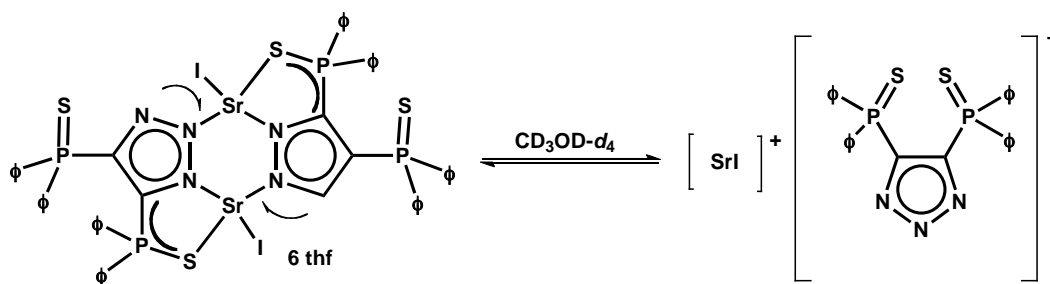


Figura 27. Iones separados en disolución en $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$ para **10**.

Con éstos antecedentes, se procedió a realizar los estudios de RMN ^{31}P en CDCl_3 . El espectro de RMN ^{31}P , exhibe una señal ancha en δ 34.0, en comparación a la obtenida en $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$ en δ 31.9 (P=S) que es muy fina. La existencia de una sola señal puede evidenciar la presencia de iones separados en disolución o un equilibrio dinámico. Para identificar el fenómeno existente, se realizó un estudio de RMN ^{31}P a baja temperatura $-60\text{ }^\circ\text{C}$ en CDCl_3 y para una mayor definición de las señales se realizó el experimento a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ en $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$. El espectro de RMN ^{31}P muestra dos señales en δ 30.2 (P=S), 37.0 (P-S(Sr)) a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (193 K) (Figura 28).

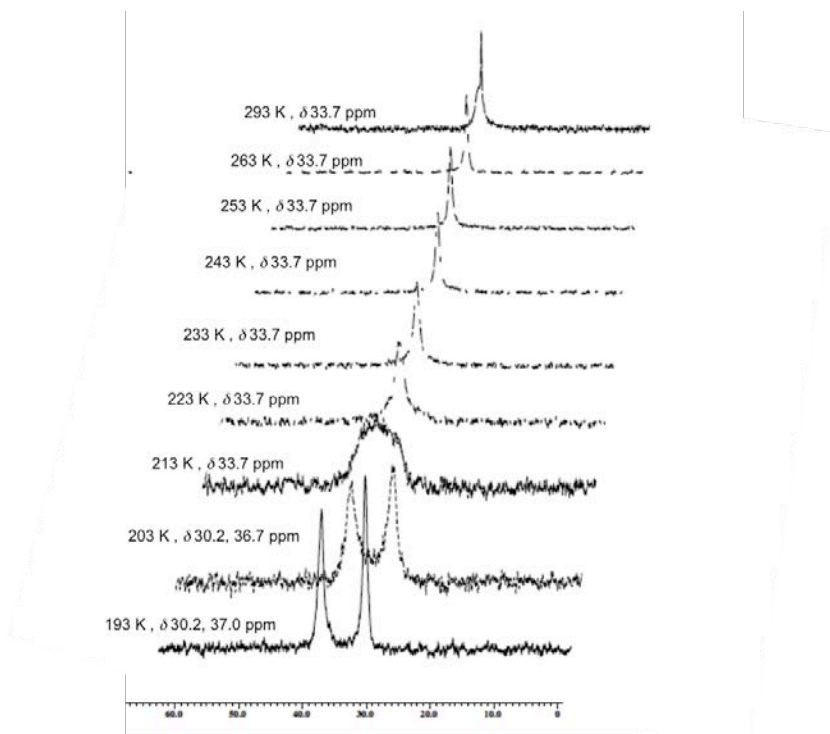


Figura 28. Estudio de RMN ^{31}P a temperatura variable en $\text{CD}_2\text{Cl}_2-d_2$ para **10**.

Por lo que se propone la existencia de un intercambio rápido entre las unidades P=S y P-S(Sr) del compuesto **10** hacia el catión, donde se forma y se rompe el enlace Sr-S en disolución, factor que no se puede determinar a temperatura ambiente por lo que se observa una sola señal para este núcleo en RMN ^{31}P . Finalmente la especie dimérica se logra estabilizar a una temperatura de 203 K en CD_2Cl_2 (Figura 29).

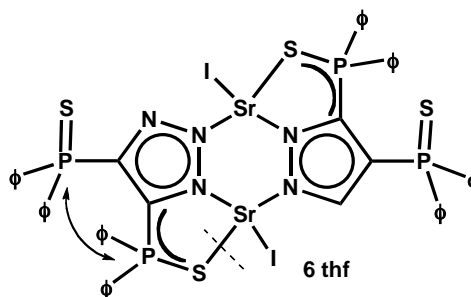


Figura 29. Equilibrio dinámico en disolución de **10**.

5.2.1.3.1 Caracterización Estructural de $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3]_2$ (**10**)

Se obtuvieron monocristales del compuesto $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3]_2$ (**10**), a partir de una solución saturada de THF a -30 °C. El compuesto **10** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/n$ con media de **10**, y una molécula de THF en la unidad asimétrica (Figura 30). La estructura molecular de **10** está definida por un sistema bimetalico dimérico. Es una especie centrosimétrica donde los átomos de estroncio se consideran heptacoordinados. El átomo de Sr(1) se encuentra coordinado a dos unidades de ligantes, la primera unidad de ligante está coordinada al átomo de Sr(1) a través de los átomos de N(3), S(1) formando un sistema anular de cinco miembros, definido por los átomos CPSSrN. La segunda unidad de ligante está coordina η^2 a través de los átomos de N(1A) y N(2A). Del mismo modo, se coordinan los átomos de O(1), O(2) y O(3) de tres moléculas de THF. Asimismo, la séptima posición de encuentra ocupada por el átomo de I(1). Las distancias de enlace y ángulos más representativos se enlistan en la tabla 8.

Tabla 8. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3]_2$ (**10**).

Sr(1)–S(1)	3.056(1)	N(3)-Sr(1)-N(2A)	83.1(1)
P(1)–S(1)	1.971(2)	P(1)-S(1)-Sr(1)	103.6
P(2)–S(2)	1.950(2)	O(1)-Sr(1)-I(1)	156.6(2)
Sr(1)–N(2A)	2.642(4)	O(2)-Sr(1)-O(1)	76.8(1)
Sr(1)–N(1A)	3,152(4)	S(1)-Sr(1)-N(1A)	153.0(7)
Sr(1)–N(3)	2.688(4)	O(1)-Sr(1)-O(3)	128.0(1)
Sr(1)–O(1)	2.562(3)	I(1)-Sr(1)-O(2)	112.9(1)
Sr(1)–O(2)	2.559(3)	O(2)-Sr(1)-N(1A)	96.7(1)
Sr(1)–O(3)	2.598(3)	N(3)-Sr(1)-S(1)	70.2(1)
Sr(1)–I(1)	3.381(1)	N(2A)-Sr(2)-N(1A)	24.8(1)
N(1)–N(2)	1.340(5)	N(2A)-Sr(1)-S(1)	148.4(1)
N(2)–N(3)	1.338(5)	O(2)-Sr(1)-N(3)	141.1(1)

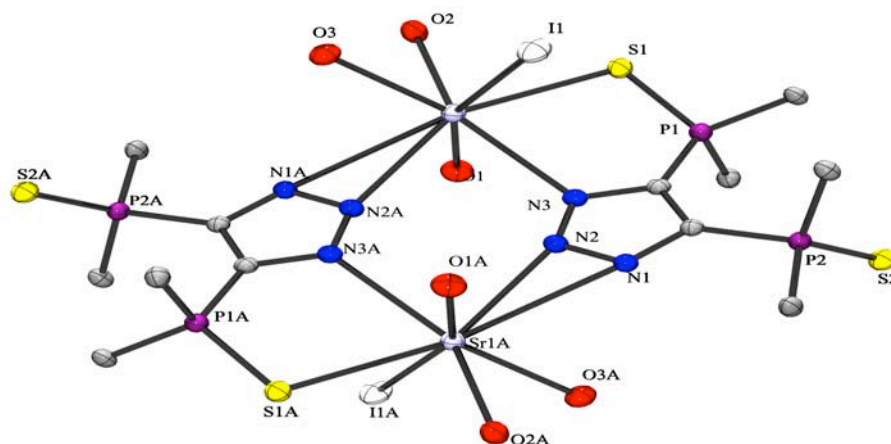


Figura 30. Estructura molecular de $[\text{SrI}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3]_2$ (**10**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

La distancia de enlace Sr–S encontrada en **10** (3.056(2) Å) es comparable con las observadas en compuestos poliméricos de estroncio como $[\{\text{Sr}(\text{OCSOPr}^i)(\text{Pr}^i\text{OH})_2\}_n]$ (3.061(1) Å),^[61] y significativamente mayor que las informadas en $[\{\text{Sr}(\mu\text{-SCEt}_3)(\text{NH}_3)\text{Pi}\}_n]$ (2.981–3.020 Å),^[62] y $[\text{Sr}_3(\text{OCSOEt})_6(\text{EtOH})_8]$ (3.026(2) Å),^[63] pero significativamente más corta que la observada en $[\text{Sr}(\text{tda})]_n$ (tda = $\text{S}(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$) (3.406(1) Å).^[64] En relación a arreglos moleculares de baja nuclearidad las distancias de enlace de **10** son significativamente más largas $[\{\text{Sr}(\text{SMes}^*)_2(\text{thf})_4\}(\text{THF})_2]$ (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₂C₆H₂) (2.951(1) Å).^[19a]

La distancia de enlace Sr–S en **10** es más larga que la suma de los radios covalentes entre los átomos de Sr y S [$\sum_{\text{radcov}}(\text{Sr}, \text{S}) = 2.14$ Å] en un 43 % (3.056(2) Å) y menor que la suma de los radios de van der Waals [$\sum_{\text{radvdW}}(\text{Sr}, \text{S}) = 3.80$ Å]. Estos enlaces se pueden definir como enlaces secundarios.

De manera general, las distancias de enlace promedio Sr–N (2.665(4) Å) se encontraron dentro de los valores promedio del enlace Sr–N informados en CSD para compuestos heptacoordinados (ver apéndice Figura 4A). Asimismo, la distancia Sr–N (2.642(2) Å) y el ángulo N–Sr–N (83.1(1)°) contenidos en el sistema anular Sr₂N₄ de **10**, son comparables con los valores observados en sistemas anulares formados por anillos pirazólicos Sr–N (2.453 – 2.786 Å), y ángulo N–Sr–N (82 – 84°), $[\{\text{Sr}(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{pz})_2\}_n]$ (Pz =

Pirazol),^[32] $[\text{Sr}(\phi_2\text{pz})_2(\text{thf})_4]$ ($\phi_2\text{pz}$ = 3,5-difenilpirazolato), $[\text{Sr}(\phi_2\text{pz})_2(\text{dme})_n]$ (dme = 1,2-dimetoxietano), $[\text{Sr}(\text{Me}_2\text{pz})_2(\text{Me}_2\text{pzH})_4]$ (Me_2pzH = 3,5-dimetilpirazol), $[\text{Sr}_4(^t\text{Bu}_2\text{pz})_8]$ (pz = pirazol),^[65] $[\text{Sr}_4(^t\text{Bu}_2\text{pz})_8]$ (pz = pirazolil),^[35] $[\text{Sr}(\text{thd})_2(\text{Hpz})_3]$ (Hpz = pirazol), $[\text{Sr}(\text{thd})_2(\text{Hpz}^*)_3]$ (thd = 2,2,6,6-tetrametilheptana-3,5-dionato, Hpz^* = 3,5-dimetilpirazol),^[66] $[\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2\text{Sr}]$ (Pz = Pirazol),^[67] $[\text{Tp}^{\text{C}*}\text{SrI}(\text{THF})]$ ($\text{Tp}^{\text{C}*}$ = tris-[3-metoxi-1,1-dimetil]pirazolil]hidroborato),^[68] $[\text{Sr}(^t\text{Bu}_2\text{pz})_2(\text{tetraglima})]$,^[69] $[\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{Sr}][\text{BF}_4]_2$, $[\{\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)\text{Sr}\}[\text{B}\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]_2$, $[\{\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2(\text{Me}_2\text{CO})_2\text{Sr}\}[\text{B}\{3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}_4]_2$,^[70] $[\text{Sr}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{pz})(\eta^5\text{-L}^t\text{Bu})]_2$ (pz = pirazol; L^tBu = *N-tert-butyl-4-(tert-butylimino)-2-penten-2-amina*),^[59] $[\text{Sr}(\text{H}_3\text{pdc})(\text{H}_2\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 2(\text{H}_3\text{pdc}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (H_3pdc = ácido 3,5-pirazol-dicarboxílico),^[60] $[\text{Sr}\{\text{Tp}^{\text{Et}2}\}_2]$, $[\text{Sr}\{\text{Tp}^{\text{nPr}2}\}_2]$ ($\text{Tp}^{\text{Et}2}$ = tris(3,5-dietilpirazol)borato, $\text{Tp}^{\text{nPr}2}$ = tris(3,5-di-n-propilpirazol)borato).^[71]

El núcleo central está definido por los átomos Sr_2N_4 , el cual posee una conformación tipo silla (Figura 31). Los ángulos de torsión se enlistan en la tabla 9. Asimismo, el sistema anular Sr_2N_4 se encuentra fusionado con dos anillos de cinco miembros descritos por los átomos de $-\text{CPSSrN}$.

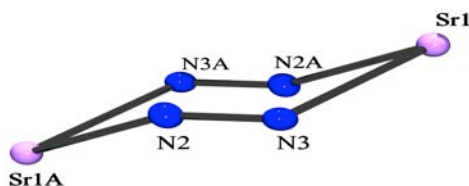


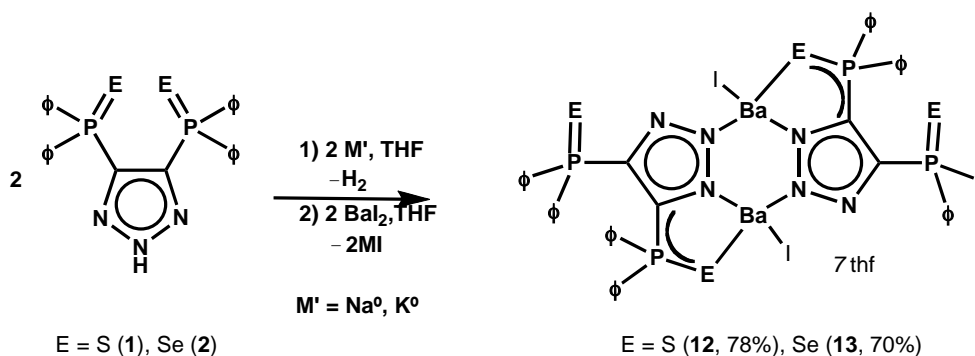
Figura 31. Conformación anular de Sr_2N_4 en $[\text{SrI}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3]_2$ (**10**)

Tabla 9. Ángulos de torsión del anillo Sr_2N_4 en $[\text{SrI}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3]_2$ (**10**)

Ángulos de torsión	(°)
Sr(1)-N(2)-N(3)-Sr(1A)	62.3
N(2)-N(3)-Sr(1A)-N(2A)	-30.6
N(3)-Sr(1A)-N(3A)-N(2A)	53.4
Sr(1A)-N(3A)-N(2A)-Sr(1)	-62.3
N(3A)-N(2A)-Sr(1)-N(2)	30.6
N(2A)-Sr(1)-N(2)-N(3)	-53.4

5.3.1.4 Síntesis y Caracterización de $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (E = S(**12**), Se(**13**))

Los compuestos $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (E = S(**12**), Se(**13**)), se prepararon a través de reacciones de metátesis, entre las sales alcalinas de los ligantes $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**)) y BaI_2 , en THF (Esquema 12). Los M'I (M = Na, K) formados como subproductos presentaron diferente solubilidad en el disolvente de reacción (THF), por lo que se realizaron diferentes métodos de separación de los productos. En el caso de **12**, el KI precipitó de manera inmediata pasada 1 h formando una suspensión, por lo que al cabo del tiempo total de reacción (48 h), se realizó una filtración de la suspensión. La solución obtenida se llevó a sequedad, donde se obtuvo un sólido de color ligeramente amarillo, con un rendimiento del 76 %. En el método de síntesis de **13**, se observó que el NaI, presentó mayor solubilidad en THF en comparación a KI, aunque si se observó una solución ligeramente con producto suspendido. Debido a esto, la mezcla de reacción se llevó a sequedad, y se realizó una extracción con CH_2Cl_2 . Posteriormente, la solución obtenida se llevó a sequedad, y el sólido se recrystalizó de THF. Se obtuvo un sólido microcristalino de color blanco, con un rendimiento de 70 %. Los compuestos **12** y **13**, son ligeramente solubles en tolueno, metanol, CH_2Cl_2 y THF, e insolubles en hexano.



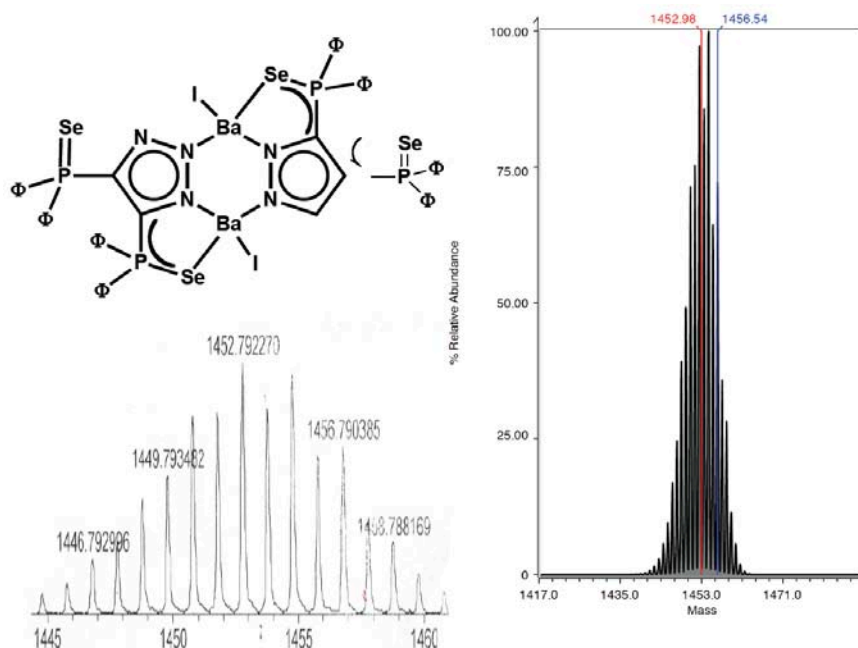
Esquema 12. Síntesis de los $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (E = S(**12**), Se(**13**)).

La coordinación del ligante al centro metálico, se puede identificar mediante IR, por la ausencia de la banda asociada a la vibración de elongación del enlace N–H del ligante. Del mismo modo, se puede identificar la coordinación de una de las unidades $\text{P}=\text{E}$ (E = S, Se) al catión, por la presencia de las bandas de vibración de los enlaces $\text{P}=\text{E}$ (E = S, Se) (Tabla 10).

Tabla 10. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para **12** y **13**.

Compuesto	P=E (cm ⁻¹)	
	$\nu_{(P=E)}$	$\nu_{(P-E)}$
[{BaI(4,5-(P(S) ϕ_2) ₂ tz)} ₂ (thf) ₇]	659	637
[{BaI(4,5-(P(Se) ϕ_2) ₂ tz)} ₂ (thf) ₇]	584	559

Los espectros de masas (ESI-MS) de los compuestos **12** y **13**, exhiben un cúmulo de picos de naturaleza monometálica en 638 m/z (**12**) y 732 m/z (**13**) (Figura 32a -32b). Los cuales corresponden al fragmento de naturaleza monometálica C₂₆H₂₀BaN₃P₂E₂ (E = S(**12**), Se(**13**)). Asimismo, en el caso de **13** fue posible identificar un segundo cúmulo de picos de naturaleza bimetálica en 1453 m/z , el cual corresponde al fragmento [C₅₂H₄₀Ba₂I₂N₆P₄Se₄]-[P(Se) ϕ_2]. Del igual forma que en los compuestos **8**, **10** el análisis de espectrometría de masas, se le realizó al sólido microcristalino empleado para AE, por el cual se identificó la existencia de especies diméricas tipo C₈₄H₁₀₄Ba₂I₂N₆O₈P₄S₄ para **12** y C₈₀H₉₆Ba₂I₂N₆O₇P₄Se₄ para **13** (ver sección 7.1.11). La disolución THF/MEOH fragmenta la especie dimérica, dando paso a la formación de las especies monometálicas que se observaron en ESI-MS (Figura 33a - 33b).

**Figura 32a.** Fragmento del espectro de masas (ESI-MS) para **13**.

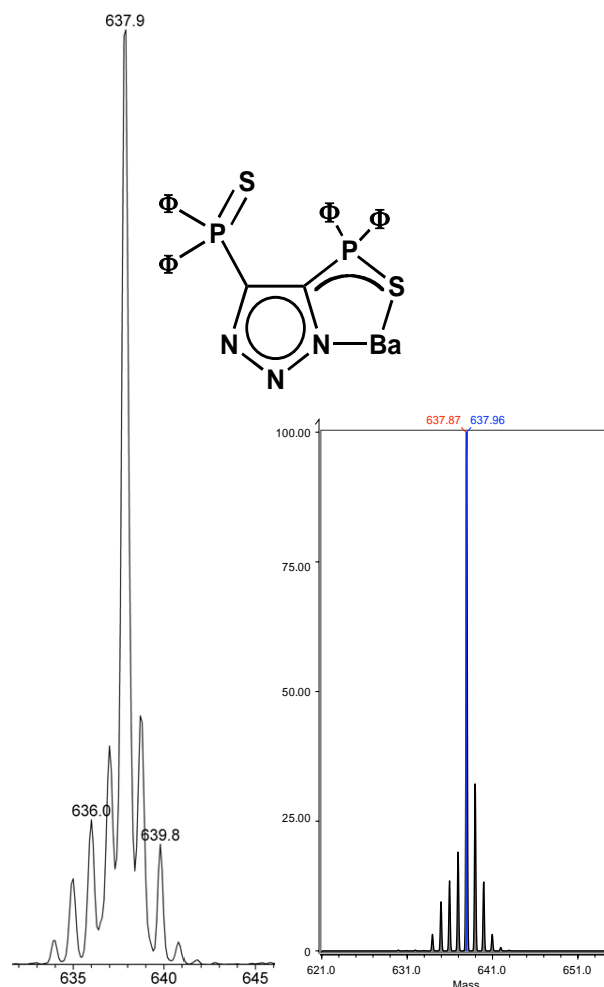


Figura 32b. Fragmento del espectro de masas (ESI-MS) para 12.

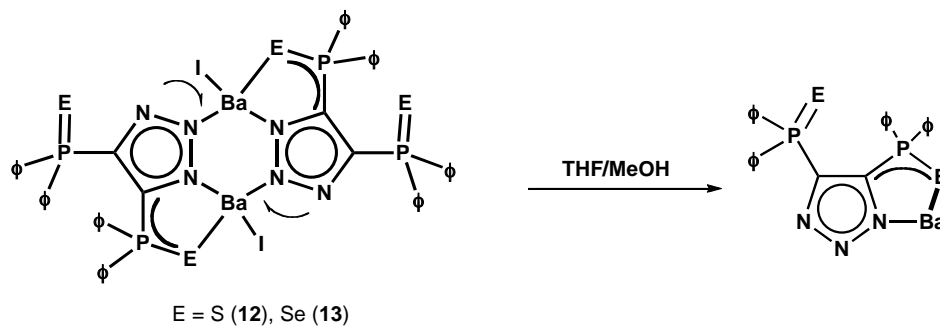


Figura 33. Fragmentación de 12 y 13 en THF/MeOH.

Inicialmente, los estudios de RMN en disolución para **12** y **13** se realizaron en una serie de disolventes. El espectro de RMN ^1H de **12** en C_6D_6 presenta dos tipos de señales en la región aromática. Un multiplete entre δ 8.01 – 7.80 el cual integra para 8H correspondiente a los protones *orto* de los grupos fenilo. Asimismo, un segundo multiplete entre δ 7.10 – 6.80 el cual corresponde a las señales de los protones *meta* y *para* e integran para 12H. Posteriormente, se observó la presencia de THF en δ 3.52 y 1.80, estas señales integran para 12H cada una, evidenciando la existencia de tres moléculas de THF por unidad de ligante.

En el espectro de RMN ^{31}P en $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$ para el compuesto **12**, se observa una señal muy fina en δ 31.9, factor que contrasta con lo observado en los estudios de difracción de rayos-X (*ver sección 5.3.1.4.1*), ya que el átomo de fósforo presenta dos entornos químicos de coordinación. Por lo que tanto, los desplazamientos similares a los compuestos **8**, **10** y **12** en $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$ (δ 31.9) (*ver sección 5.3.1.2 y 5.3.1.3*), y los estudios de RMN ^{31}P a baja temperatura a -80 °C en $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$ para **12**, evidenciaron la existencia de iones separados en disolución. Lo cual se confirmó, debido a que el espectro de RMN ^{31}P a temperatura ambiente en C_6D_6 , el cual es un disolvente no coordinante y que no tiende a solvatar como el $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$ muestra dos señales en δ 29.3 (P=S) y 34.1 (P-S(Ba)), y el mismo comportamiento se observó en RMN ^{31}P (MAS) en estado sólido donde se identificaron dos señales en δ 30.8 (P=S) y 37.9 (P-S(Ba)).

En el caso de **13**, la RMN se realizó en CDCl_3 donde el espectro de RMN ^1H exhibe dos multipletes, el primero entre δ 7.68 – 7.62 que integra para 8H asignado a los protones *orto* de los grupos fenilo, un segundo multiplete entre δ 7.40 – 7.20, el cual corresponde a los protones *meta* y *para*, esta señal integra para 12H. Asimismo, se identificó la presencia de THF en δ 3.52 y 1.80, estas señales integran para 4H, lo cual sugiere la existencia de una molécula de THF por unidad de ligante.

En el espectro de RMN ^{31}P se observaron dos señales en δ 20.5 (P=Se), 22.0 (P-Se(Ba)). El espectro de RMN ^{77}Se (MAS) en estado sólido, muestra dos señales dobles en δ –372.0 (P-Se(Ba)) y –397.1 (P=Se), con constantes de acoplamiento de $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = 686$ Hz y

$^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = 800$ Hz. Las constantes de acoplamiento $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}}$ son significativamente iguales a las del compuesto **9** por lo que permite sugerir que existe una dependencia entre las constantes de acoplamiento y el número de ligantes coordinados a los centros metálicos.

5.3.1.4.1. Caracterización Estructural de $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (E = S (**12**), Se(**13**))

Se obtuvieron monocristales de $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (E S (**12**), (**13**)) a partir de una solución saturada de THF a -30 °C. Los compuestos son isomorfos e isoestructurales, cristalizaron en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1$ con una molécula del compuesto, y una de THF en la unidad asimétrica (Figura 34 y 35). La estructura molecular de **12** y **13** está definida por un sistema bimetálico dimérico, donde los átomos de bario se encuentran hepta- y octa-coordinados. El átomo de Ba(1) se encuentra coordinado η^2 a una unidad de ligante a través de los átomos de N(5) y N(6) del anillo triazólico. Una segunda unidad de ligante se encuentra coordinada al centro metálico por los átomos de N(1) y S(1) formando un sistema anular de cinco miembros definido por los átomos de -CPSBaN. Las siguientes posiciones están ocupadas por los átomos de O(1), O(2) y O(3), los cuales corresponden a tres moléculas de THF y por el átomo de I(1).

El átomo Ba(2) se encuentra coordinado a cuatro moléculas de THF a través de los átomos O(4), O(5), O(6), O(7A). Asimismo, existen dos unidades de ligantes coordinadas al centro metálico, la primera unidad se coordina por medio del átomo central de N(2), mientras que la segunda unidad de ligante forma un sistema anular de cinco miembros definido por los átomos -CPSBaN, a través de la coordinación de los átomos de N(4) y S(3) al átomo de Ba(2). Finalmente, la octava posición está definida por la coordinación de un átomo de I(2). Las distancias de enlace y ángulos más representativos se enlistan en la tabla 11.

Tabla 11. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para $[\{\text{Ba}(\text{4,5-(P(E)\phi}_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (E = S (**12**), Se (**13**)).

	12	13
Ba(1)-E(1)	3.220(1)	3.324(1)
Ba(2)-E(3)	3.255(1)	3.366(1)
P(1)-E(1)	1.973(2)	2.123(2)
P(2)-E(2)	1.955(2)	2.103(2)
P(3)-E(3)	1.997(2)	2.121(2)
Ba(1)-N(5)	2.375(4)	2.786(4)
Ba(1)-N(6)	3.182(4)	3.186(4)
Ba(2)-N(2)	2.913(4)	2.934(4)
Ba(1)-I(1)	3.486(1)	3.488(1)
Ba(2)-I(2)	3.528(1)	3.506(1)
Ba(1)-O(1)	2.710(4)	2.756(4)
Ba(1)-O(7A)	2.851(4)	2.743(4)
N(5)-Ba(1)-E(1)	146.1(1)	149.3(1)
O(3)-Ba(1)-E(1)	133.1(1)	77.8(1)
N(1)-Ba(1)-N(5)	82.5(1)	106.9(1)
N(5)-Ba(1)-N(6)	24.8(1)	24.9(1)
O(3)-Ba(1)-N(1)	147.9(1)	78.0(1)
O(2)-Ba(1)-N(1)	137.5(1)	136.2(1)
O(2)-Ba(1)-N(5)	124.0(1)	124.2(1)
O(1)-Ba(1)-N(5)	83.6(1)	81.2(1)
O(1)-Ba(1)-O(3)	73.1(1)	126.0(1)
O(2)-Ba(1)-I(1)	113.9(1)	113.1(1)
E(3)-Ba(2)-I(2)	88.2(1)	91.8(2)
N(2)-Ba(2)-N(4)	81.5(1)	82.8(1)
O(6)-Ba(2)-O(7A)	62.3(2)	73.9(1)

Las distancias de enlace Ba-S en **12** (3.220(1) y 3.225(1) Å), son similares entre sí. Asimismo, son comparables con las informadas en $[\text{Ba}\{(\text{SP}\phi_2)_2\text{N}\}_2(\text{DME})_2]$ (3.211(2) - 3.270(3) Å),^[3] y significativamente más largas que en $[\text{Ba}(\text{thf})_4(\text{SMes}^*)]$ (Mes* = 2,4,6 - $\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (3.133(1) Å),^[6] $[\text{Ba}(\text{18-corona-6})(\text{hmpa})(\text{SMes}^*)]$ (3.014 (1) Å),^[72] y significativamente menores que en $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}=\text{SS})\text{N}]_2\text{Ba}\cdot 3\text{HMPA}$ (HMPA = $\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$) (3.312 (1) Å),^[73] $[\text{naftilN}\cdot\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{C}(=\text{S})]_2\text{Ba}\cdot 3\text{HMPA}$,^[74] y $[\text{Ba}\{\text{HB}(\text{mt})_3\}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (mt = Hidrotris(metimizolil)borato) (3.240 (1) Å)^[75]

Las distancias de enlace Ba-Se en **13** (3.324(1) y 3.366 (1) Å) son comparables entre sí. A la fecha sólo existen tres compuestos de bario con enlaces Ba-Se estructuralmente caracterizados, donde el intervalo de las distancias Ba-Se se encuentran en 3.233 - 3.279 Å

y son significativamente menores que las informadas en **13**, $[\text{Ba}(\text{thf})_4(\text{SeMes}^*)_2]$ (Mes = 2,4,6-*t*BuC₆H₂), $[\{\text{Ba}(\text{Pi})_3(\text{thf})(\text{SeTrip})_2\}_2]$ (Pi = Piridina, Trip = 2,4,6-*i*PrC₆H₂), y $[\text{Ba}([\text{18}]\text{corona-6})(\text{hmpa})_2][\text{SeMes}^*]$ (hmpa = hexametilfosforamida).^[6]

Las distancias de enlace Ba-S son más largas que la suma de los radios covalentes entre los átomos de Ba y S [$\sum_{\text{radcov}}(\text{Ba,S}) = 2.36 \text{ \AA}$] en un 36 % (3.220(2) \AA), 37 % (3.225(1) \AA) y menor que la suma de los radios de van der Waals [$\sum_{\text{radvdw}}(\text{Ba, S}) = 3.80 \text{ \AA}$], por lo que se consideran estos enlaces como enlaces secundarios. De igual modo, la distancia de enlace Ba-Se es más larga que la suma de los radios covalentes entre los átomos de Ba y Se [$\sum_{\text{radcov}}(\text{Ba,Se}) = 2.56 \text{ \AA}$] en un 30 % (3.366(1) \AA), 37 % (3.324(1) \AA) y menor que la suma de los radios de van der Waals [$\sum_{\text{radvdw}}(\text{Ba, Se}) = 3.90 \text{ \AA}$]. Estos enlaces se pueden definir como enlaces secundarios.

Las distancias de enlace promedio Ba-N (3.048(4) \AA) para **12** y (2.969(4) \AA) para **13**, se encontraron dentro de los valores promedio del enlace Ba-N informados en CSD para compuestos similares (*ver apéndice Figura 5A*). Asimismo, la distancia Ba-N (2.913(4) \AA) y el ángulo N-Ba-N (81.5(1)°) en **12** y Ba-N (2.969(4) \AA) y el ángulo N-Ba-N (82.8(1)°) en **13**, contenidos en el sistema anular Ba₂N₄ son comparables con los valores observados en sistemas anulares formados por anillos pirazólicos con distancias Ba-N en un intervalo (2.807 – 3.162 \AA) y en ángulos N-Ba-N (78 – 84 °), $[\{\text{Ba}(3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{pz})_2\}_n]$ (pz = pirazol),^[35] $[\text{Ba}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{pz})(\eta^5\text{-L}^t\text{Bu})]_2$ (L^tBu = N-terbutil-4-(terbutilimino)-2-penten-2-amina, ^tBu₂pzH = 3,5-di-tert-butylpyrazol),^[59] $[\{\text{Ba}(\text{R}_2\text{pz})_2(\text{Pmdta})\}_2]$ (R = Me, Φ , ^tBu, Pmdta = N,N,N',N',N''-pentametildietilnetriamina), $[\{\text{Ba}(\text{Me}\phi\text{pz})_2(\text{tmeda})\}_2]$ (tmeda = N,N,N',N'-tetrametil-etano-1,2-diamina), $[\{\text{Ba}(\phi\text{,pz})_2(\text{tmeda})\}_2]$ ·TMEDA.^[33] $[\text{Ba}(\text{Hpdc})(\text{H}_2\text{O})]$ (H₃pdc = 3,5-ácido pirazoldicarboxílico) (3.162(8) \AA).^[60]

El núcleo central en los arreglos estructurales de **12** y **13** está definido por un sistema anular inorgánico de seis miembros tipo Ba₂N₄, el cual presenta una conformación de silla (Figura 36). Los ángulos de torsión se enlistan en la tabla 12. Este sistema anular se encuentra fusionado con dos anillos de cinco miembros definidos por los átomos de –CPSBaN.

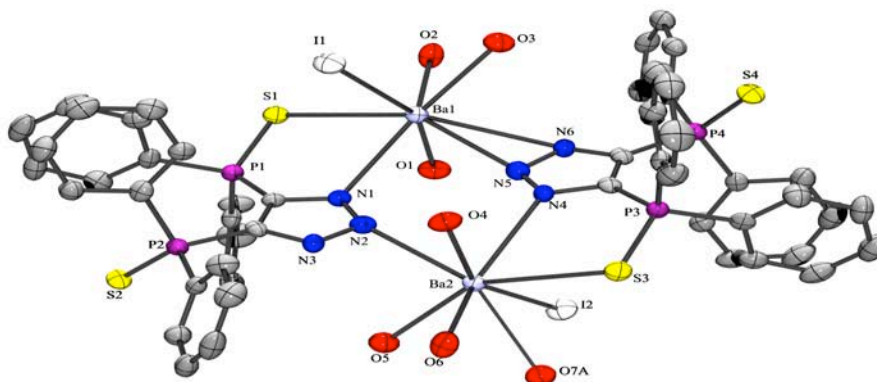


Figura 34. Estructura molecular de $[\{\text{Ba}1(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (**12**). Los átomos de carbono de las moléculas de THF, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

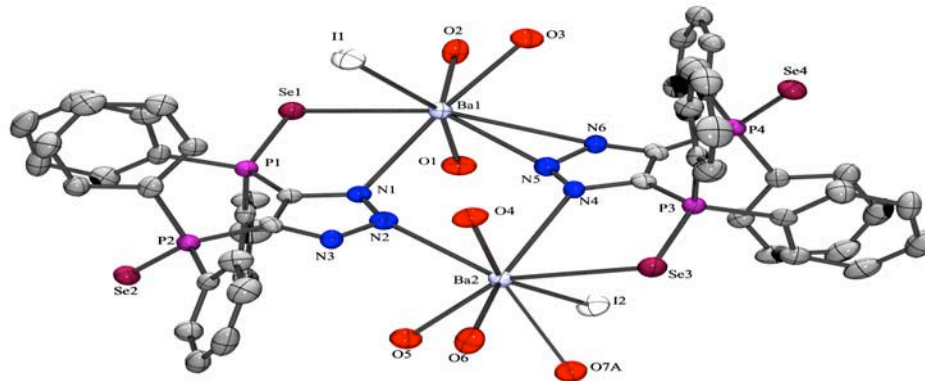


Figura 35. Estructura molecular de $[\{\text{Ba}1(4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (**13**). Los átomos de carbono de las moléculas de THF, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.



Figura 36. Conformación anular de Ba_2N_4 en $[\{BaI(4,5-(P(E)\phi_2)_2tz)\}_2(thf)_7]$ (E = S (**12**), Se (**13**)).

Tabla 12. ángulos de torsión del anillo Ba_2N_4 en $[\{BaI(4,5-(P(E)\phi_2)_2tz)\}_2(thf)_7]$ (E = S (**12**), Se (**13**)).

Ángulos de torsión	12 (°)	13 (°)
Ba(1)-N(1)-N(2)-Ba(2)	-62.2	-58.7
N(1)-N(2)-Ba(2)-N(4)	57.5	56.6
N(2)-Ba(2)-N(4)-N(5)	-34.4	35.0
Ba(2)-N(4)-N(5)-Ba(1)	75.7	-78.7
N(4)-N(5)-Ba(1)-N(4)	-63.1	66.1
N(5)-Ba(1)-N(1)-N(2)	28.1	-25.8

Las distancias de enlace Ba–Se presentan mayor carácter covalente que las distancias de enlace Ba–S, al ser comparadas con la suma de radios covalentes de los átomos que forman el enlace. Para el compuesto **12** [$\sum_{\text{radcov}}(Ba,S) = 2.36 \text{ \AA}$] presentan un 36 % (3.220(2) Å) y 37 % (3.225(1) Å), en el caso de **13** [$\sum_{\text{radcov}}(Ba,Se) = 2.56 \text{ \AA}$] en un 31 % (3.366(1) Å) y 30 % (3.324(1) Å). Como se puede ver el porcentaje para el compuesto **13** es menor que en el caso del compuesto **12**. Este comportamiento se debe a que los centros metálicos menos duros del grupo 2 (Ba) tienden a formar enlaces con mayor grado de covalencia con átomos donadores blandos (Se).^[18]

5.4 Análisis de la Caracterización Espectroscópica y Estructural de los Compuestos 3 – 13.

Los compuestos de los cationes divalentes del grupo 2 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) obtenidos, exhiben una variedad de arreglos estructurales. En general en los espectros de IR de los compuestos 3 – 13 se observa la ausencia de la banda asignada a la elongación del enlace N–H en 3200 cm^{-1} , evidenciando la desprotonación de los ligantes. La cual se obtiene a través reacciones ácido – base entre los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ (E S (1), Se (2)) con Mg^nBuCl en el caso de los compuestos 3 – 5 y mediante la formación de las sales alcalinas (Li, Na, K) de 1 y 2 para posteriormente obtener los compuestos 6 – 13, por reacciones de metátesis con los halogenuro metálicos tipo Ml_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba).

Asimismo, se pudo identificar para cada uno de los compuestos las bandas de elongación asimétrica para las vibraciones de los enlaces P=E (E = S, Se), ($\nu_{P=E}$, ν_{P-E}), esto permite sugerir una deslocalización de la densidad electrónica en el sistema, aunque no existe un patrón de comparación frente a los ligantes ya que estos presentan de igual forma estas bandas alrededor de los mismo valores. Por lo que se sugiere que la deslocalización de la densidad electrónica se concentra en el sistema triazólico. Los valores de las bandas correspondientes a la vibración de estos enlaces se enlista en la tabla 13.

Tabla 13. Bandas principales observadas en los espectros de IR para los compuestos 3 – 13

Compuestos	$\nu_{P=E}$ (cm^{-1})	ν_{P-E} (cm^{-1})
$[H\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}]$ (1)	661	614
$[H\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}]$ (2)	587	562
$[MgCl\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_2]$ (3)	659	638
$[MgCl\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_2]$ (4)	579	545
$[Mg_2(\mu-OH)\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_3]$ (5)	668	645
$[MgI\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_2]$ (6)	659	634
$[MgI\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}(thf)_2]$ (7)	586	561
$[Ca\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}(thf)_2]$ (8)	660	638
$[CaI\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}(thf)_2]$ (9)	587	565
$[SrI\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}(thf)_3]$ (10)	659	640
$[SrI\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}(thf)_2]$ (11)	586	562
$[BaI(4,5-(P(S)\phi_2)_2tz)(thf)_7]$ (12)	659	637
$[BaI(4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz)(thf)_7]$ (13)	584	559

La baja solubilidad de los compuestos limitó la caracterización espectroscópica. Además, se observó un comportamiento estructural diferente tanto en disolución como en estado sólido de los compuestos. Los compuestos inicialmente presentaron solubilidad en THF, este disolvente tiende a saturar la esfera de coordinación del catión, y de esta forma evita la oligomerización de los compuestos. De igual forma, se observó que la pérdida de moléculas de disolvente en el proceso de aislar el producto, influyó en la baja solubilidad de los compuestos.

La coordinación del THF en disolución se confirmó con base en la medición de los compuestos en disolventes deuterados diferentes a THF- d_8 , donde al obtener señales de este disolvente en los disolventes de medición de RMN, se sugiere la coordinación de THF al catión.

Los compuestos presentaron mayor solubilidad en disolventes como CD_3OD-d_4 (**3** – **13**) y $CDCl_3$ (**3** y **4**, **6** y **7**, **9** – **13**). Se sugiere la existencia de iones separados CD_3OD-d_4 debido a que tanto a temperatura ambiente como en estudios de temperatura variable de RMN ^{31}P , se observó una señal muy fina para este núcleo aproximadamente en δ 32.0, lo cual es contradictorio con los estudios en estado sólido, donde se observa la existencia de dos entornos químicos diferentes para el átomo de fósforo. Lo cual se pudo constatar por medio de la obtención de las estructuras cristalinas de los compuestos **8**, **10**, **12**, y a la RMN ^{31}P (MAS) (Tabla 14).

Tabla 14. Datos espectroscópicos de RMN para **8**, **10**, **12**.

Compuesto	^{31}P (Dis)				^{31}P (MAS) P=S, P-S(M)
	CD_3OD-d_4		$CDCl_3$		
	25°C	-80°C	25°C	-60°C	
$[Ca\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_2(thf)]_2$ (8)	32.0	32.0			30.0, 35.2
$[SrI\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_3]_2$ (10)	31.9	31.9	34.0	30.4, 36.7	29.2, 35.9
$[BaI(4,5-(P(S)\phi_2)_2tz)_2(thf)_7]$ (12)	31.9	31.9			30.8, 37.9

Asimismo, se pudo determinar la existencia de un equilibrio dinámico en disolución para el compuesto **10**, donde por medio de estudios de temperatura variable se pudo estabilizar la misma especie obtenida en solución que en estado sólido la cual exhibe dos

entornos de coordinación diferentes para el átomo de fósforo, a una temperatura de 203 K (Figura 28).

De manera general, se observo por estudios de difracción de rayos-X una ligera elongación de la unidad P-E coordinada al catión P(1)-E(1)-M (M = Ca, Sr, Ba; E = S, Se), al compararla con la unidad P=E coordinada. Esto debido a la deslocalización de la densidad electrónica al coordinarse la unidad P=E al catión (Tabla 15).

Tabla 15. Distancia de enlace P=E y P-E para **5, 8, 10, 12 - 13**.

Compuestos	P(2)=E(2) (Å)	P(1)-E(1)-M (Å)
[Mg ₂ (μ-OH){4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₃] (5)	1.945 (1)	1.968 (1)
[Ca{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf) ₂] (8)	1.950 (1)	1.970 (1)
[SrI{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf) ₃] ₂ (10)	1.950 (1)	1.971 (1)
[{BaI(4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz) ₂ (thf) ₇] (12)	1.955 (1)	1.973 (1)
[{BaI(4,5-(P(Se)φ ₂) ₂ tz) ₂ (thf) ₇] (13)	2.103 (2)	2.123 (2)

Las distancias M-E (E = S, Se) son mayores que la suma de radios covalentes del metal y el calcógeno, y menores a la suma de sus radios de van der Waals, por lo que se consideran los enlaces entre ellos como enlaces secundarios. Estos enlaces M-E poseen mayor contribución iónica que covalente, aunque el carácter covalente aumenta con el tamaño del anión que forma el enlace.^[18] Esta tendencia se pudo confirmar debido a la obtención de dos especies isomorfas e isoestructurales como los compuestos **12** y **13**, donde las distancias M-Se (M = Ba) (**13**) son más cercanas a la suma de los radios covalentes entre estos átomos, que las distancias M-S (M = Ba) (Tabla 16). Por lo que se ajusta a la tendencia de que los enlaces formados con selenio poseen mayor carácter covalente que los formados con azufre.

Tabla 16. Distancias de enlace para **12, 13** y comparación con los enlaces covalentes teóricos Ba-E (E = S, Se)

Compuestos	M-E (Å)	M-E(rad _{cov})	M-E(rad _{vdw})	% M-E (Å)/ rad _{cov}
12	3.220 (1), 3.255 (1)	2.36	3.80	36, 37
13	3.324 (1), 3.366 (1)	2.56	3.90	30, 37

Estructuralmente los arreglos moleculares obtenidos permiten evidenciar la influencia que posee el tamaño de los cationes. Se observaron dos modos de coordinación

diferentes mediante un mismo proceso de síntesis en la obtención de los compuestos **6** – **13**, donde se pudo observar en el compuestos **8**, la influencia del catión Ca^{2+} el cual es más duro frente a sus congéneres más pesado $\text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$, por lo que tiende a coordinarse con un mayor número de átomos donadores duros tales como los nitrógenos pertenecientes a los grupos triazólicos de los ligantes y a los oxígenos de las moléculas de THF (Figura 37).

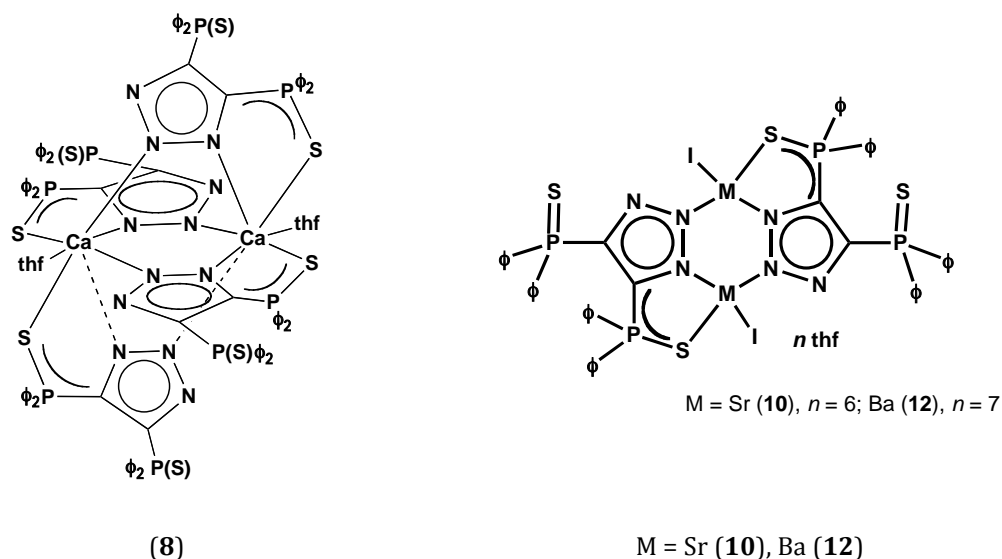


Figura 37. Modos de coordinación para los compuestos **8**, **10**, **12**.

Asimismo, se observó la diferencia estructural entre los compuestos **8** y **9**, donde la existencia de una mayor contribución covalente al enlace Ca–Se, la cual se incrementa con el tamaño del calcógeno,^[18] y la mayor coordinación de moléculas de THF disminuyen la probabilidad de interacciones electrostáticas más débiles con otros átomos donadores pertenecientes a otras unidades de ligante, opuesto a lo observado en el compuesto **8** (Figura 38).

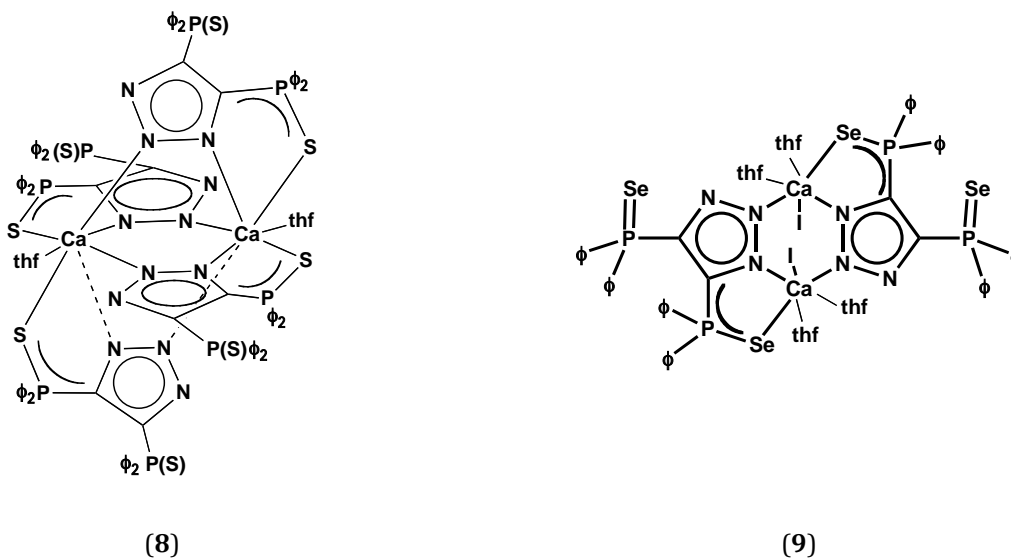


Figura 38. Modos de coordinación para los compuesto **8** y **9**.

Finalmente, debido al mayor tamaño que presenta el catión Ba^{2+} frente a Sr^{2+} , se observó un mayor número de coordinación y una diferencia estructural entre los compuestos **10** y **12** (Figura 39), donde el átomo de bario prefirió coordinarse a una cuarta molécula de THF.

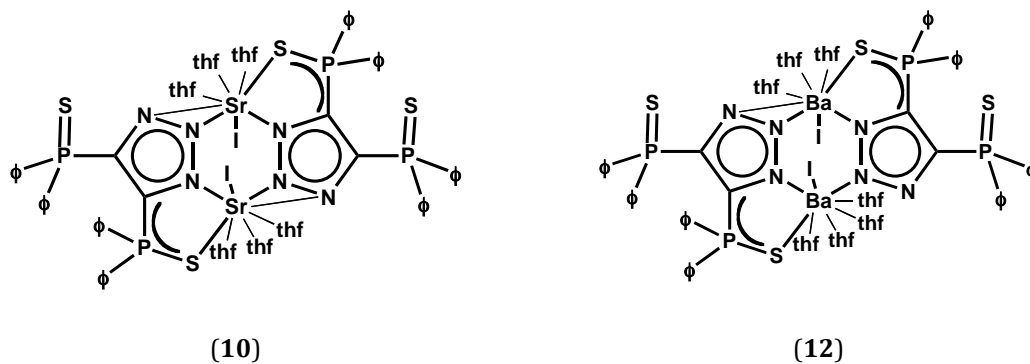


Figura 39. Modos de coordinación para los compuestos **10**, **12**.

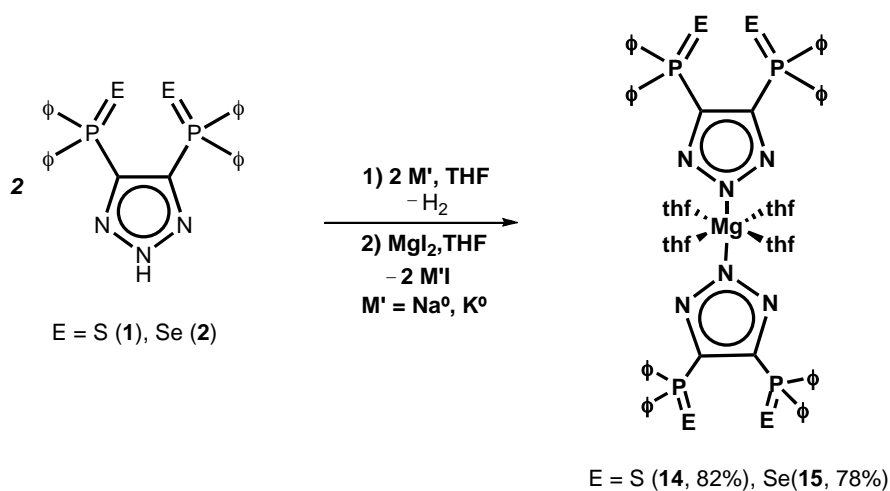
5.5 Síntesis de los Compuestos de Cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} con enlaces M-E (E = S, Se) por Reacciones de Metátesis

5.5.1 Reacciones con Relación Molar 2:1

Al analizar el comportamiento estructural observado en el compuesto $[Ca\{4,5-(P(S)\phi_2)_2\}_2tz\}_2(thf)_2$ (**8**), se decidió estudiar la influencia de la relación molar con base en las propiedades de los centros metálicos (tamaño y dureza). Se llevaron a cabo reacciones de metátesis entre las sales alcalinas de los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**)) y los halogenuros de los metales alcalino-térreos MI_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba).

5.5.1.1 Síntesis y Caracterización de $[Mg\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_4]$ (E = S (**14**), Se(**15**))

Los compuestos $[Mg\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_4]$ (E = S (**14**), Se(**15**)), se obtuvieron mediante reacciones de metátesis entre las sales alcalinas de los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**)) y MgI_2 , en THF (Esquema 13). Las mezclas de reacción se llevaron a sequedad y se realizaron extracciones con CH_2Cl_2 . La solución obtenida se llevó a sequedad y se recristalizó de THF. Los compuestos fueron solubles en $CHCl_3$, y presentaron solubilidad parcial en tolueno, y fueron totalmente insolubles en hexano. Los compuestos **14** y **15**, son sólidos microcristalinos de color ligeramente amarillo, y se obtuvieron con rendimientos de 82 % y 76 %, respectivamente.



Esquema 13. Síntesis de $[Mg\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_4]$ (E = S (**14**), Se(**15**)).

La coordinación del ligante al centro metálico, se puede identificar mediante IR, por la ausencia de la banda asociada a la vibración de elongación del enlace N-H del ligante. Del mismo modo, se puede identificar la coordinación de una de las unidades P=E (E = S, Se) al catión, por la presencia de las bandas de vibración de los enlaces P=E (E = S, Se) (Tabla 17).

Tabla 17. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para **14** y **15**.

Compuesto	P=E (cm ⁻¹)	
	$\nu_{(P=E)}$	$\nu_{(P-E)}$
[Mg{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf) ₄]	691	657
[Mg{4,5-(P(Se)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf) ₄]	594	565

Los compuestos **14** y **15** presentaron poca ionización, los fragmentos observados no son representativos del compuesto, posiblemente debido a descomposición del producto. Aunque fue posible obtener el sólido microcristalino para medición de AE. Por medio de este análisis se pudo determinar la existencia de las especies monometálicas (Esquema 13) (*ver sección experimental 7.2.1 y 7.2.2*).

Los espectros de RMN ¹H para los compuestos **14** y **15**, exhiben las señales correspondientes a los ligantes desprotonados, mediante dos multipletes en la región aromática. En el caso de **14**, se identificó un multiplete entre δ 8.06 – 7.85 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y el segundo multiplete se encuentra en δ 6.96 – 6.84 que integra para 12H es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF en δ 3.52 y 1.80. Estas señales integran para 4H con lo que se identifica una molécula de THF por unidad de ligante. En el espectro de RMN ¹H del compuesto **15**, se observó un multiplete en δ 7.60 – 7.41 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo e integra para 8H, y un segundo multiplete en δ 7.16 – 6.90 el cual integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF en δ 3.68 y 1.79. Estas señales integran para 4H, con lo que se confirma la existencia de una molécula de THF por unidad de ligante.

Los espectro de RMN ^{31}P de los compuestos **14** y **15**, muestran una señal única en δ 30.1 (P=S) y 21.2 (P=Se), respectivamente. Los datos espectroscópicos a la fecha confirman la formación de una especie simétrica monometálica (*ver sección 5.3.1.1.1*).

5.5.1.1.1 Caracterización Estructural de $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (E = S (**14**), Se (**15**))

Se obtuvieron monocristales de los compuestos $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (E = S (**14**), Se (**15**)) a partir de una solución saturada de THF a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Los compuestos cristalizaron en un sistema monoclinico con un grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$ (Figura 40 y 41). La estructura molecular de **14** y **15** son isomorfos e isoestructurales, presentan un sistema monometálico, donde el átomo central está coordinado a dos unidades de ligantes a través de los átomos centrales de N(2) y N(2A) del anillo triazólico. Asimismo, se encuentran coordinados los átomos O(1), O(1A), O(2) y O(2A), los cuales pertenecen a cuatro moléculas de THF. El átomo central presenta una geometría octaédrica, donde el plano ecuatorial está definido por los átomos O(2), O(2A), N(2) y N(2A) el cual no presenta una desviación del plano. La posición axial se encuentra ocupada por los átomos de O(1) y O(1A), los cuales forman un ángulo de $180.0(1)^\circ$ con el átomo central Mg(1). Las distancias de enlace y ángulos más representativos para los compuestos **14** y **15** se enlistan en la tabla 18.

Tabla 18. Distancias de enlace (\AA) y ángulos ($^\circ$) selectos para $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (E = S (**14**), Se (**15**)).

	14 ($^\circ$)	15 ($^\circ$)
Mg(1)-N(2)	2.136(4)	2.139(3)
Mg(1)-O(1)	2.089(3)	2.091(3)
Mg(1)-O(2)	2.131(3)	2.135(3)
P(1)-S(1)	1.950(2)	2.108(1)
P(2)-S(2)	1.948(2)	2.102(1)
N(2)-Mg(1)-N(2A)	180.0(1)	180.0(1)
O(2)-Mg(1)-O(2A)	180.0(1)	180.0(1)
O(1)-Mg(1)-O(1A)	180.0(2)	180.0(1)
O(1)-Mg(1)-O(2A)	90.8(1)	89.0(1)
O(1)-Mg(1)-N(2A)	89.4(1)	90.0(1)

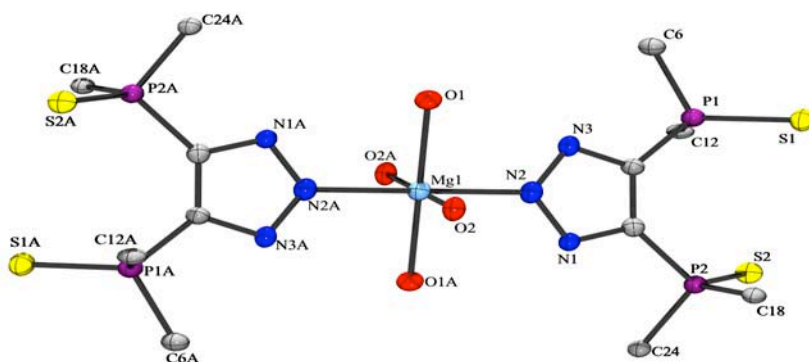


Figura 40. Estructura molecular de $[\text{Mg}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (**14**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo y las moléculas de THF, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

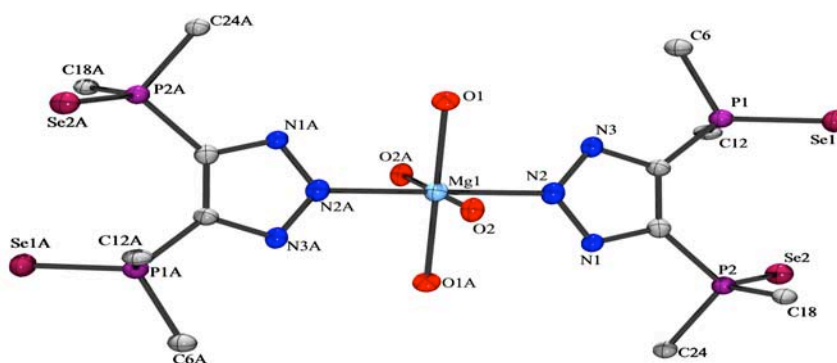


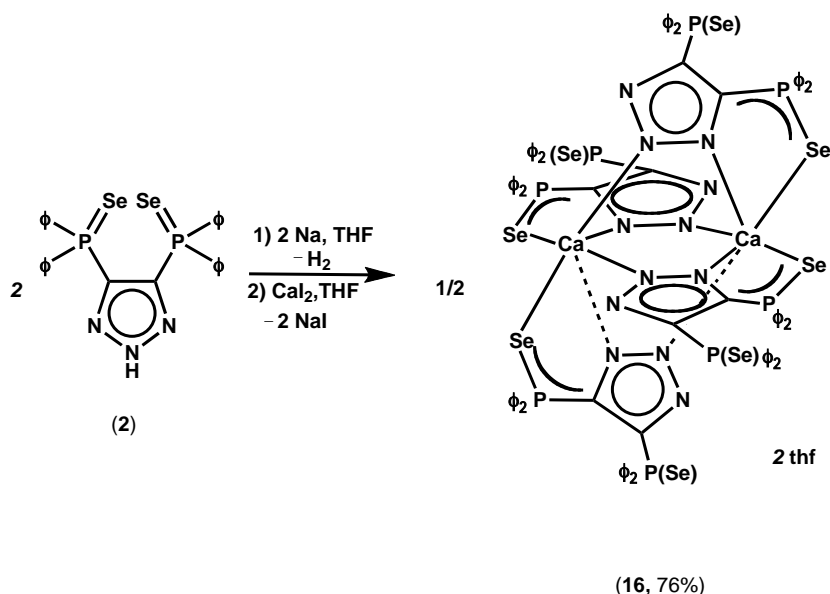
Figura 41. Estructura molecular de $[\text{Mg}\{4,5\text{-(P(Se)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (**15**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo y las moléculas de THF, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

Las distancias de enlace Mg–O (2.089(3) – 2.131(3) Å) y Mg–N (2.136(4) Å) son comparables a sistemas de coordinación similares tales como $(\text{Cp}^*_2\text{UCl}_2\text{CN})_2\text{Mg}(\text{THF})_4$,^[76] $(\phi\text{B}(\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_3\text{CoN}_2)_2\text{Mg}(\text{THF})_4$,^[77] $(\text{Cp}^*\text{WMe}_3\text{NNH})_2\text{Mg}(\text{THF})_4$,^[78] y $(\text{Mo}(\text{THF})\text{Cl}_4\text{N})_2\text{Mg}(\text{THF})_4$.^[79]

Al realizar una comparación estructural del compuesto $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (**14**) con el compuesto $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]_2$ (**8**), los cuales fueron obtenidos mediante iguales condiciones de reacción, se observa la influencia de las propiedades de los cationes como el tamaño ($\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$) y la dureza ($\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$). Estas propiedades influyen en la afinidad del magnesio a formar enlaces con átomos donadores duros como los átomos de oxígeno de las moléculas de THF, y los átomos de nitrógeno de los anillos triazólicos del ligante. Además, por el menor tamaño que presenta el átomo de magnesio frente al átomo de calcio, no se observa coordinación alguna por parte de los calcógenos hacia el centro metálico como en el caso del compuesto **8**.

5.5.1.2 Síntesis y Caracterización de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]_2$ (**16**)

El compuesto $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]_2$ (**16**), se obtuvo mediante la reacción de metátesis entre la sal de sodio del ligante $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}]$ (**2**) y CaI_2 , en THF (Esquema 14). La mezcla de reacción presentó alta solubilidad en THF, por lo que en busca de la separación del producto $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]_2$ (**16**) del subproducto NaI. La mezcla de reacción se llevó a sequedad y se realizó una extracción del producto con CH_2Cl_2 . Posteriormente, se llevó a sequedad la solución obtenida y el sólido obtenido se recrystalizó de THF. Se obtuvo un sólido microcristalino de color blanco con un rendimiento de 76 %. El compuesto **16**, presentó solubilidad en THF y CH_2Cl_2 , y totalmente insoluble en hexano.



Esquema 14. Síntesis de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**16**).

El arreglo estructural del compuesto **16** que se muestra en el esquema 14, se propone con los datos espectroscópicos obtenidos. Inicialmente, el espectro de IR del compuesto **16**, exhibe dos bandas de diferente intensidad correspondiente al enlace P=Se 587 cm^{-1} ($\nu_{\text{P}=\text{Se}}$) y 565 cm^{-1} ($\nu_{\text{P}-\text{Se}}$). Mediante la técnica de ESI-MS se pudo determinar la formación de la especie que se propone en el esquema 14. El espectro de **16** exhibe un cúmulo de picos en 2497 m/z , y corresponde a la especie bimetálica $[\text{C}_{104}\text{H}_{80}\text{Ca}_2\text{N}_{12}\text{P}_8^{80}\text{Se}_8][\text{K}]$ (Figura 42).

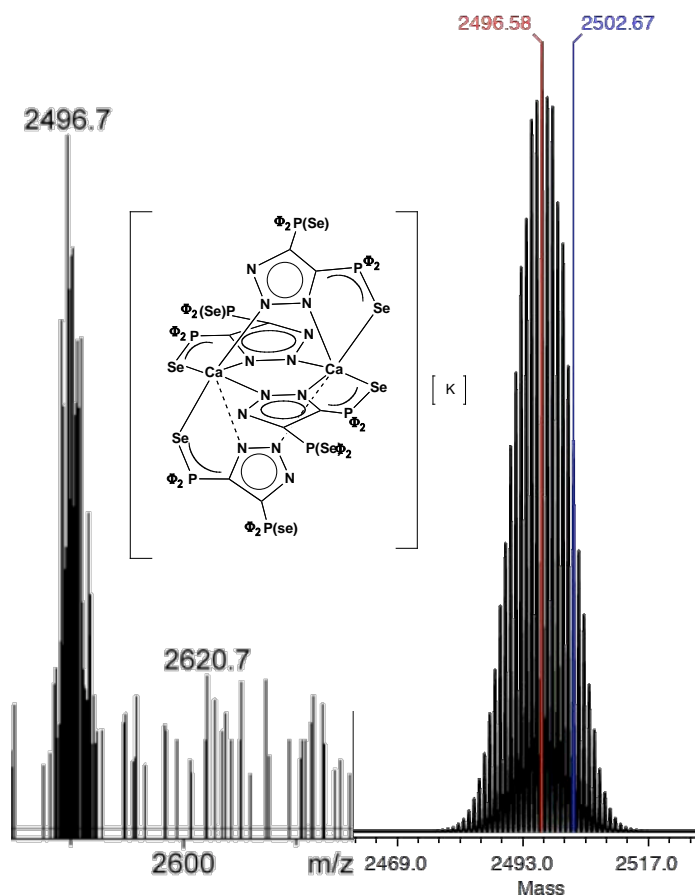
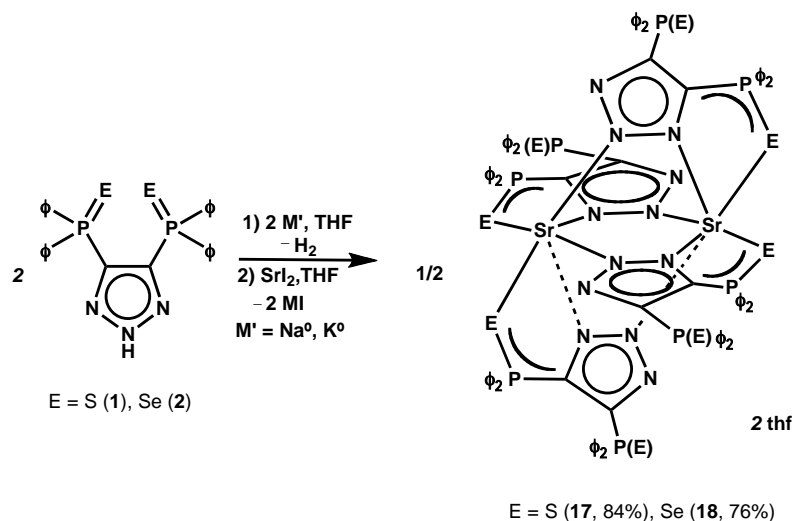


Figura 42. Fragmento del espectro de masas (ESI-MS) para **16**.

Por otro lado, el espectro RMN ^1H de **16** exhibe las señales correspondientes al ligante desprotonado. En la región aromática se observan dos multipletes, uno entre δ 7.63 – 7.52 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y el segundo multiplete se observa en δ 7.36 – 7.24 que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF en δ 3.67 y 1.72. Estas señales integran para 8H, con lo que se evidencia la existencia de dos moléculas de THF por unidad de ligante. El espectro de RMN ^{31}P del compuesto **16**, muestran una señal ancha en δ 22.0 a temperatura ambiente, por lo que se sugiere la existencia de un equilibrio dinámico. Para analizar este comportamiento se decidió a bajar la temperatura de medición encontrando que a 18 °C, se observaron dos picos en δ 20.9 (P=Se) y 23.2 (P–Se(Ca)).

5.5.1.3 Síntesis y Caracterización de $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (E = S (**17**), Se(**18**))

Los compuestos $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (E = S(**17**), Se(**18**)), se prepararon a través de reacciones de metátesis, entre las sales alcalinas de los ligantes $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}]$ (E = S (1), Se (2)) y SrI_2 , en THF (Esquema 15). Los M'I (M = Na, K) formados como subproductos, presentaron diferente solubilidad en el disolvente de reacción (THF). En el caso de **17**, el KI precipitó de manera inmediata pasada 1 h formando una suspensión, por lo que al cabo del tiempo total de reacción (48 h), se realizó una filtración de la mezcla de reacción. La solución obtenida se llevó a sequedad obteniendo un sólido microcristalino de color ligeramente amarillo, con un rendimiento del 84 %. En el método de síntesis de **18**, se observó que el NaI, presentó mayor solubilidad en THF en comparación a KI. Debido a esto, la mezcla de reacción se llevó a sequedad, y se realizó una extracción con CH_2Cl_2 . Posteriormente, la solución obtenida se llevó a sequedad, y el sólido obtenido se recrystalizó en THF. Se obtuvo un sólido microcristalino de color blanco, con un rendimiento de 76 %. Los compuestos **17** y **18**, son solubles en THF, CH_2Cl_2 , e insolubles en hexano y tolueno.



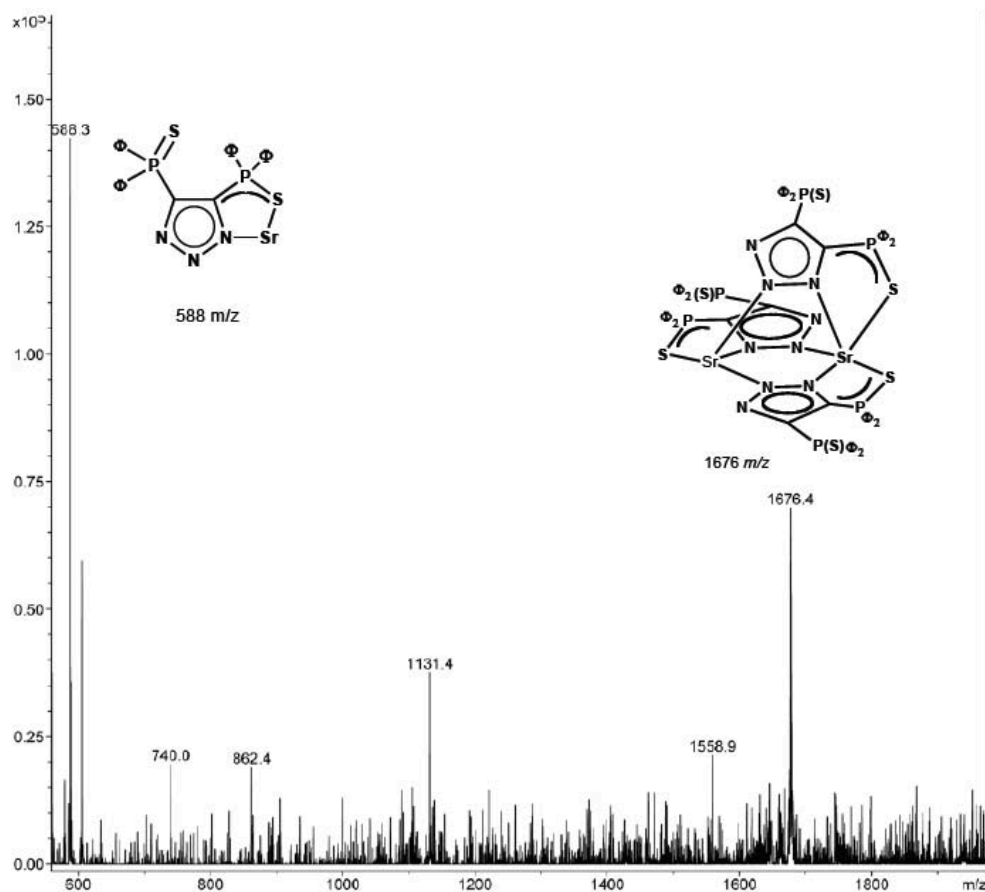
Esquema 15. Síntesis de $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (E = S (**17**), Se(**18**)).

La coordinación del ligante al centro metálico, se puede identificar mediante IR, por la ausencia de la banda asociada a la vibración de elongación del enlace N-H del ligante. Del mismo modo, se puede identificar la coordinación de una de las unidades P=E (E = S, Se) al catión, por la presencia de las bandas de vibración de los enlaces P=E (E = S, Se) (Tabla 19).

Tabla 19. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para **17** y **18**.

Compuesto	P=E (cm ⁻¹)	
	$\nu_{(P=E)}$	$\nu_{(P-E)}$
[Sr{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf)] ₂	664	635
[Sr{4,5-(P(Se)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf)] ₂	585	560

El espectro de masas (ESI-MS) del compuesto **17**, exhibe dos cúmulos de picos representativos. El primer cúmulo de picos de naturaleza monometálica se observa en 588 *m/z*, el cual corresponde al fragmento C₂₆H₂₀SrN₃P₂S₂, y un segundo cúmulo de picos de naturaleza bimetalica en 1676 *m/z*, el cual corresponde a C₇₈H₆₀Sr₂N₉P₆S₆ (Figura 43 y 44). En el caso del compuesto **18** no fue posible identificar fragmentos representativos del compuesto lo cual pudo deberse a la posible no ionización del compuesto en los disolventes de medición o a la descomposición del mismo en los disolventes de medición.

**Figura 43.** Espectro de masas (ESI-MS) para **17**.

El espectro de masas de **17** evidencia la fragmentación del compuesto en THF/MeOH, donde pierde una unidad de ligante y de igual forma se observa la especie monomérica.

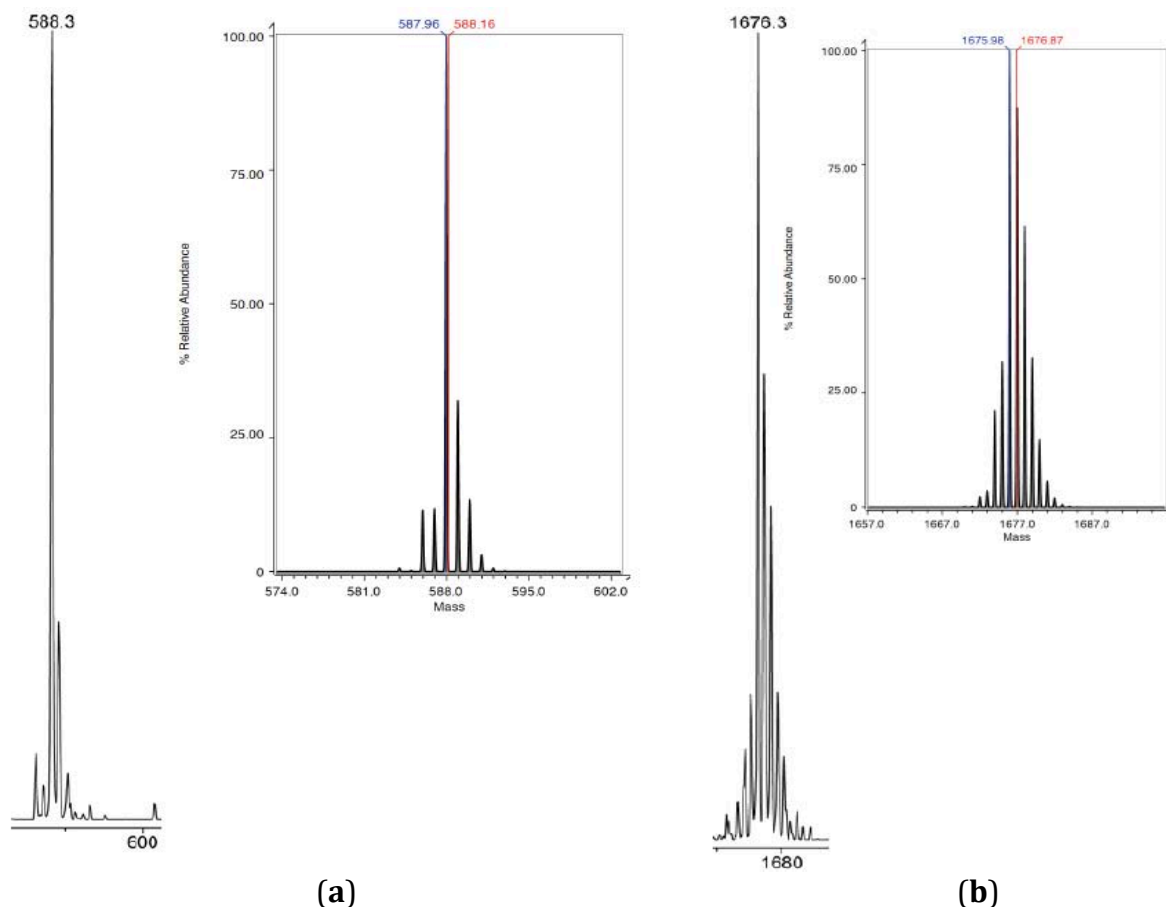


Figura 44. Fragmentos del espectro de masas (ESI-MS) para **17**.

Los espectros de RMN ^1H de **17** y **18**, exhiben las señales correspondientes a los ligantes desprotonados, mediante dos multipletes en la región aromática. En el caso de **17**, se identificó un multiplete entre δ 7.54 – 7.32 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y el segundo multiplete en δ 7.10 – 6.98 que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF en δ 3.69 y 1.80. Estas señales integran para 4H, con lo que se evidencia la presencia de una molécula de THF por unidad de ligante. El espectro del compuesto **18**, exhibe un multiplete en δ 7.62 – 7.42 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y en δ 7.16 – 7.00 se observó un segundo multiplete que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF en δ 3.68 y

1.71. Estas señales integran para 4H, evidenciando la existencia de una molécula de THF por unidad de ligante.

El espectro de RMN ^{31}P del compuesto **17**, muestran una señal ancha en δ 33.6. Los datos espectroscópicos confirman la existencia de un equilibrio dinámico en disolución, al comparar el desplazamiento y la amplitud de la señal con el compuesto **10** en el mismo disolvente (CDCl_3). Además, en estado sólido se observan dos entornos de coordinación diferentes para los átomos de fósforo. Por lo que se realizaron estudios a temperatura variable en CDCl_3 a -60 °C. El espectro de RMN ^{31}P exhibió dos señales a -60 °C en δ 30.4 (P=S), 37.1 (P-S(Sr)).

En el caso del compuesto **18**, el espectro de RMN ^{31}P muestra dos señales en δ 21.2 (P=Se), 22.0 (P-Se(Sr)). El espectro de RMN ^{77}Se (MAS) exhibe dos señales dobles en δ - 337.5 (d , $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = 464$ Hz) y δ - 321.9 (d , $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = 434$ Hz). Es relevante resaltar la diferencia entre el valor de las constantes de acoplamiento del compuesto **18** donde hay cuatro unidades de ligante coordinadas al catión, frente a los compuesto de selenio **11** y **13** donde existe dos unidades de ligante coordinadas al cati, por lo que podría ser factor determinante para deducir el modo de coordinación de los compuestos de selenio (Tabla 20).

Tabla 20. Datos de RMN ^{77}Se (MAS).

Compuesto	^{77}Se (MAS)	
	δ	$^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}}$ (Hz)
$[\text{Ca}\{4,5-(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2$ (9)	- 366.6 (P=Se(Ca)), - 388.6 (P=Se)	759, 685
$[\text{Ba}\{4,5-(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_7$ (13)	-372.0 (P-Se(Ba)), - 397.1 (P=Se)	800, 686
$[\text{Sr}\{4,5-(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (18)	- 321.9 (P=Se(Ca)), - 337.5 (P=Se)	434, 464

5.5.1.3.1 Caracterización Estructural de $[\text{Sr}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (**17**)

Se obtuvieron monocristales del compuesto $[\text{Sr}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (**17**), a partir de una solución saturada de CH_2Cl_2 a -30 °C. El compuesto **17** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial $\text{P}\bar{1}$ con media molécula de **17** y tres moléculas de CH_2Cl_2 en

la unidad asimétrica (Figura 45). Asimismo, se obtuvo **17a** a partir de una solución saturada de THF, aunque parcialmente existe un 14% de H₂O coordinada al centro metálico [Sr{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}₂(thf)(H₂O)]₂ (**17a**) (Figura 46). Los arreglos moleculares son especies diméricas centrosimétrica con un sistema bimetálico, donde los centros metálicos se encuentran hepta- y octa-coordinados en el caso de **17** y **17a**, respectivamente. Las distancias de enlace y ángulos más representativos de los compuestos **17** y **17a** se enlistan en la tabla 21.

Tabla 21. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para [Sr{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}₂(thf)]₂ (**17**), [Sr{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}₂(thf)(H₂O)]₂ (**17a**).

	17	17a
M(1)-S(1)	3.076(1)	3.033(1)
M(1)-S(3)	3.007(1)	3.113(1)
P(1)-S(1)	1.979(1)	1.976(1)
P(2)-S(2)	1.950(1)	1.952(1)
M(1)-N(5A)	2.637(2)	2.628(1)
M(1)-N(4)	2.672(2)	2.582(2)
M(1)-N(1)	2.663(2)	2.684(1)
M(1)-N(2A)	2.684(2)	2.692(1)
M(1)-O(1)	2.511(2)	2.528(1)
N(1)-N(2)	1.343(2)	1.335(2)
N(1)-M(1)-N(4)	77.6(1)	78.0(1)
P(1)-S(1)-M(1)	104.5(1)	101.7(1)
N(5A)-M(1)-S(1)	114.4(1)	93.4(1)
N(4)-M(1)-S(1)	106.5(1)	129.5(1)
N(2A)-M(1)-S(1)	176.1(1)	158.9(1)
N(1)-M(1)-S(1)	67.7(1)	71.6(1)
N(4)-M(1)-S(3)	69.6(1)	66.9(1)
O(1)-M(1)-N(5A)	92.0(2)	101.4(1)
O(1)-M(1)-N(4)	143.6(2)	132.0(1)
O(1)-M(1)-S(3)	78.0(2)	95.4(1)
N(5A)-M(1)-N(4)	114.3(1)	111.0(1)
N(5)-N(4)-M(1)	113.8(1)	110.7(1)
N(4)-N(5)-M(1A)	131.5(1)	138.3(1)
M(1)-O(5)		2.791(9)
O(1)-M(1)-O(5)		58.5(2)
O(5)-M(1)-S(1)		116.8(2)

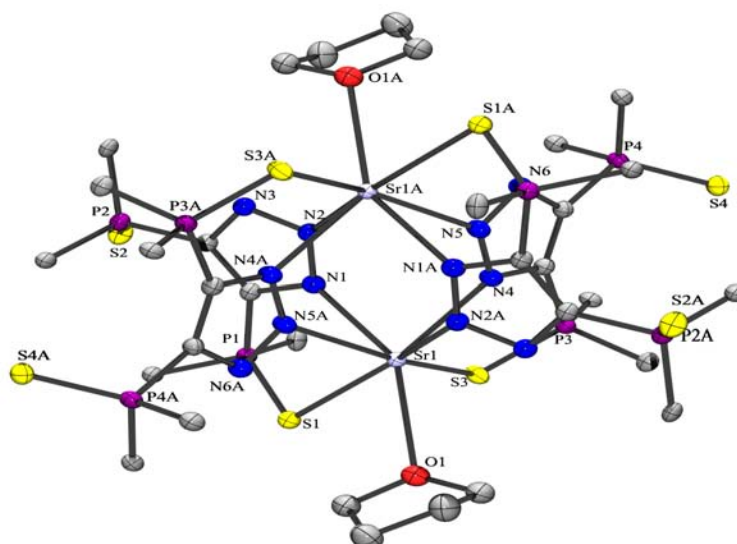


Figura 45. Estructura molecular de $[\text{Sr}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**17**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

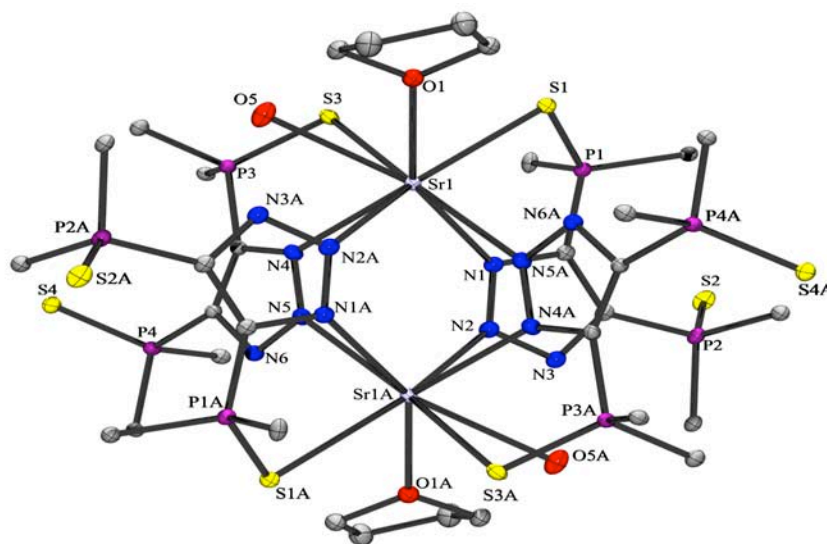


Figura 46. Estructura molecular de $[\text{Sr}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**17a**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

En el caso de **17**, el átomo de Sr(1) se encuentra coordinado a cuatro unidades de ligante. Dos unidades de ligantes se encuentra coordinadas al átomo de Sr(1) a través de los átomos de N(1) y S(1), y N(3) y S(3); respectivamente formando quelatos de cinco miembros definidos por los átomos –CPSSrN. Las otras dos unidades de ligante se encuentran coordinadas al átomo de Sr(1) por medio de los átomos de N(5A) y N(2A). La séptima posición se encuentra ocupada por la coordinación del átomo O(1), perteneciente a una molécula de THF. El centro metálico presenta una geometría aproximada a un antiprisma de base trigonal en **17**.

En el caso de **17a**, el átomo de Sr(1) presenta el mismo modo de coordinación de la estructura molecular de **17**, pero en este caso la octava posición se encuentra ocupada por el átomo O(5) perteneciente a una molécula de H₂O. El átomo central presenta una geometría de un antiprisma de base tetragonal.

La distancia enlace Sr–S encontrada en **17** (3.076(1) Å) es significativamente más larga que las observadas en compuestos de estroncio tales como [Sr(SMes*)₂(thf)₄](THF)₂ (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₂C₆H₂) (2.951(1) Å),^[19a] [Sr(OCSOPrⁱ)(PrⁱOH)₂]_n (3.061(1) Å),^[61] [Sr(μ-SCEt₃)(NH₃)Pi]_n (2.981–3.020 Å),^[62] [Sr₃(OCSOEt)₆(EtOH)₈] (3.026(2) Å),^[63] y [Sr(tda)]_n (tda = S(CH₂COO)₂²⁻) (3.406(1) Å).^[64]

El sistema anular inorgánico central en los arreglos estructurales de **17** y **17a**, está definido por la fusión de dos sistemas anulares de seis miembros tipo Sr₂N₄, este sistema multicíclico se define como tipo rueda de aspa. El primer sistema anular está descrito por los Sr(1A), N(1), N(2), Sr(1), N(1A) y N(2A) los cuales presentan una desviación del plano de 0.01 Å (**17**) y 0.02 Å (**17a**). El segundo sistema anular está definido por los átomos de Sr(1A), N(4), N(5), Sr(1), N(4A) y N(5A) con una desviación del plano de 0.03 Å (**17**) y 0.01 Å (**17a**). Los sistemas cíclicos forman un ángulo diedro entre los planos Sr(1), N(5), N(4), Sr(1A) y Sr(1), N(1), N(2), Sr(1A) de 83.9° (**17**) y 85.9° (**17a**) (Figura 47). El valor promedio del ángulo N–Sr–N en el sistema anular (115°), es notablemente mayor que los informados para compuestos que contienen sistemas anulares tipo Sr₂N₄ derivados de 1,2-azoles. ^[32,35,59–60,65–71] Esto es debido a la conformación del anillo donde los sistemas informados poseen conformaciones tipo silla o bote, caso contrario de **17** y **17a** donde el

núcleo central está definido por sistemas anulares planos los cuales presentan una suma de ángulos internos 719° (**17**) y 720° (**17a**).

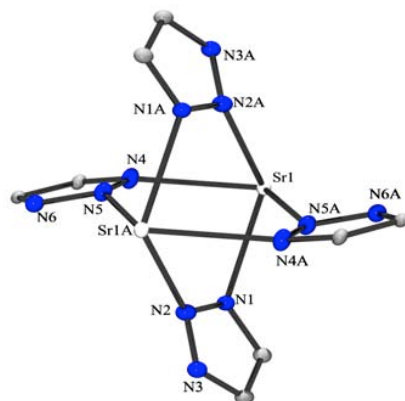


Figura 47. Caja inorgánica tipo rueda de aspa del compuesto **17**.

Es importante resaltar que dos de las tres moléculas de CHCl_3 en el arreglo estructural del compuesto **17** forman puentes de hidrógeno de fuerza moderada con átomos de azufre de la molécula principal. El átomo de H(59A) forma un puente de hidrógeno tricéntrico con interacciones $\text{C-H}\cdots(\text{S})_2$, a través de los átomos S(1) (2.83 \AA) y S(3) (2.93 \AA), mientras que el átomo de H(58A) forma un puente de hidrógeno $\text{C-H}\cdots(\text{S})$ con el átomo de S(1) (2.650 \AA) (Figura 48). Estos enlaces son considerados de fuerza moderada según la clasificación de Steed,^[80] por presentar distancias en un intervalo de $2.5 - 3.2 \text{ \AA}$.

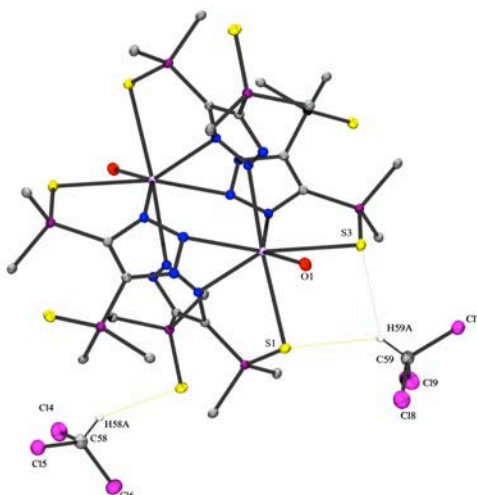


Figura 48. Puentes de hidrógeno formados a través de las moléculas de CHCl_3 en la unidad asimétrica del compuesto $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**17**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo y de las moléculas de THF, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad

5.5.1.3.2 Caracterización Estructural de $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (**18a**)

Se obtuvieron monocristales del compuesto $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (**18a**), a partir de una solución saturada de THF a -30 °C. El compuesto **18a** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial $P\bar{1}$ con media molécula de **18a** y tres moléculas de THF en la unidad asimétrica (Figura 31). El compuesto **18a** es un polimorfo del compuesto **17a**. El arreglo molecular de **18a** es una especie dimérica centrosimétrica con un sistema bimetalico, donde los centros metálicos se encuentran octacoordinados. Las distancias de enlace y ángulos más representativos del compuesto **18a** se enlistan en la tabla 22.

Tabla 22. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (**18a**).

Sr(1)–Se(1)	3.153(1)	N(4)–Sr(1)–N(5A)	111.8(1)
Sr(1)–Se(3)	3.208(1)	N(5A)–Sr(1)–Se(1)	94.2(1)
P(1)–Se(1)	2.125 (1)	N(4)–Sr(1)–Se(1)	129.9(1)
P(2)–Se(2)	2.102 (1)	N(2A)–Sr(1)–Se(1)	158.0(1)
Sr(1)–N(5A)	2.623(4)	N(1)–Sr(1)–Se(1)	72.0(1)
Sr(1)–N(4)	2.582(4)	N(4)–Sr(1)–Se(3)	67.4(1)
Sr(1)–N(1)	2.691(4)	O(1)–Sr(1)–N(5A)	103.3(1)
Sr(1)–N(2A)	2.687(4)	O(1)–Sr(1)–N(4)	130.3(1)
Sr(1)–O(1)	2.523(4)	O(1)–Sr(1)–S(3)	94.0(1)
N(1)–N(2)	1.344(6)	O(1)–Sr(1)–O(5)	59.0(3)
Sr(1)–O(5)	2.676(1)	O(5)–Sr(1)–Se(1)	115.8(3)
N(1)–Sr(1)–N(2A)	115.0 (1)		
P(1)–Se(1)–Sr(1)	98.1(1)		

En el arreglo molecular de **18a**, el átomo de Sr(1) se encuentra coordinado a cuatro unidades de ligante. Dos unidades de ligantes se encuentra coordinadas al átomo de Sr(1) a través de los átomos de N(1) y S(1), y N(3) y S(3), respectivamente, formando sistemas anulares de cinco miembros definidos por los átomos CPSSrN. Las otras dos unidades de ligante se encuentran coordinadas al átomo de Sr(1) por medio de los átomos de N(5A) y N(2A). La séptima posición se encuentra ocupada por la coordinación del átomo O(1), perteneciente a una molécula de THF y la octava posición se encuentra ocupada por un

átomo O(5) el cual pertenece a una molécula de H₂O. El centro metálico presenta una geometría aproximada a un antiprisma de base tetragonal.

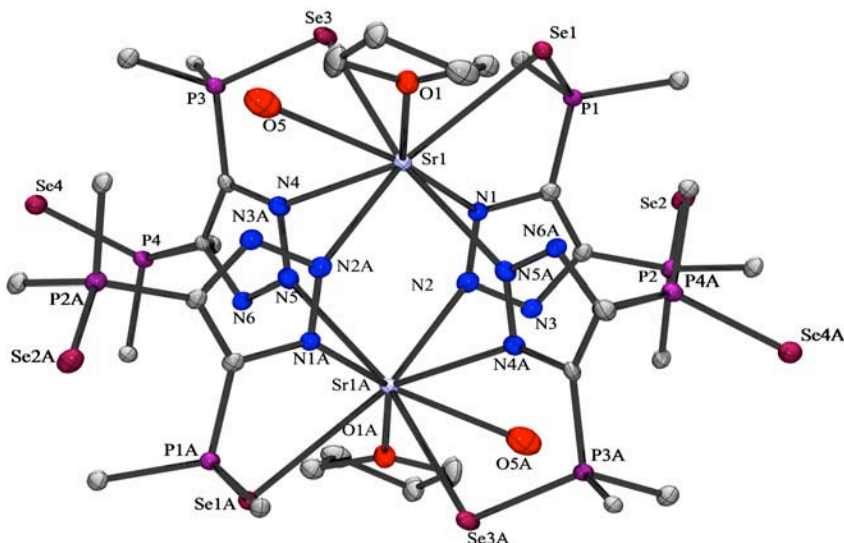


Figura 49. Estructura molecular de [Sr{4,5-(P(Se) ϕ ₂)₂tz}₂(thf)(H₂O)]₂ (**18a**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

Las distancias de enlace Sr–Se, encontradas para el compuesto [Sr{4,5-(P(Se) ϕ ₂)₂tz}₂(thf)(H₂O)]₂ (**18a**) (3.153(1), 3.208(1) Å), son significativamente similares entre sí, y mayores a la informada por dos únicos compuestos de estroncio que presentan enlaces Sr–Se estructuralmente caracterizados a la fecha [Sr(SeMes*)(thf)₄]₂THF (Mes* = 2,4,6-*t*BuC₆H₂) (3.066(1) Å),^[19a] [Sr{SeSi(SiMe₃)₃}₂(TMEDA)₂] (2,946(1) Å).^[81]

Las distancias de enlace Sr–Se (3.153(1), 3.208(1) Å) son más largas que la suma de los radios covalentes entre los átomos de Sr y Se [$\sum_{\text{radcov}}(\text{Sr,Se}) = 2.34$ Å] en un 35 % (3.153(1) Å) y 37 % (3.208(1) Å), y menor que la suma de los radios de van der Waals [$\sum_{\text{radvdW}}(\text{Sr, Se}) = 3.90$ Å]. Estos enlaces se pueden definir como enlaces secundarios.

El sistema anular inorgánico central en el compuesto **18a**, está definido por la fusión de dos sistemas anulares de seis miembros tipo Sr₂N₄, este sistema multicíclico se define como rueda de aspa. El primer sistema anular está descrito por los átomos Sr(1), N(1), N(2), Sr(1A), N(1A) y N(2A), los cuales presentan una desviación del plano de 0.01 Å. El segundo

sistema anular está definido por los átomos de Sr(1A), N(5), N(4), Sr(1), N(5A) y N(4A) con una desviación del plano de 0.01 Å. Los sistemas cíclicos forman un ángulo diedro entre los planos Sr(1), N(5), N(4), Sr(1A) y Sr(1), N(1), N(2), Sr(1A) de 85.8° (Figura 50).

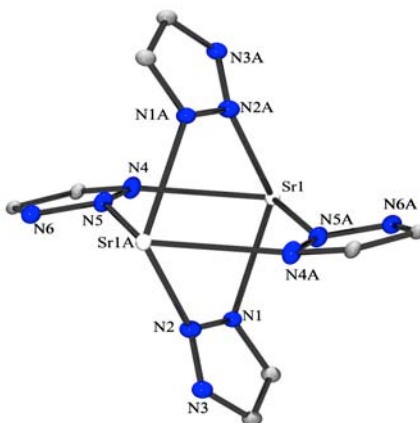


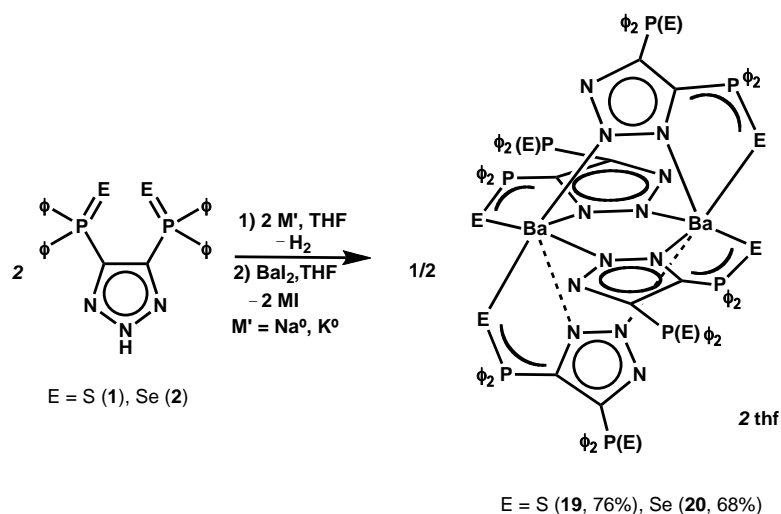
Figura 50. Caja Inorgánica tipo rueda de aspa del compuesto $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (**18a**).

Las distancias de enlace Sr–N en **18a** se encuentran en un intervalo de (2.582(4) – 2.687(4) Å) y el valor del ángulo N–Sr–N formado en el sistema anular Sr_2N_4 , se encuentra en un intervalo de (115.0 – 111.8(1)°). Estos valores son notablemente mayores que las distancias de enlace y ángulos informados para sistemas con anillos Sr_2N_4 derivados de 1,2-azoles.^[32,35,59–60,65–71] La diferencia entre estos valores se debe a la conformación del sistema anular, ya que en los arreglos estructurales informados que contienen este tipo de anillos, poseen conformaciones tipo silla o bote. En el caso de **18a** los anillos son totalmente planos.

5.5.1.4 Síntesis y Caracterización de $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})]_2$ (E = S (**19**), Se(**20**))

Los compuestos $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})]_2$ (E = S(**19**), Se(**20**)), se prepararon a través de reacciones de metátesis, entre las sales alcalinas de los ligantes $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\phi_2)_2\text{tz}\}]$ (E = S (1), Se (2)) y BaI_2 , en THF (Esquema 16). Los M'I (M = Na, K) formados como subproductos, presentaron diferente solubilidad en el disolvente de reacción (THF). En el caso de **19**, el KI precipitó de manera inmediata pasada 1 h formando una suspensión, por lo que al cabo del tiempo total de reacción (48 h), se realizó una filtración de la mezcla

de reacción. La solución obtenida se llevó a sequedad y se obtuvo un sólido microcristalino de color parcialmente blanco, con un rendimiento del 76 %. En el método de síntesis de **20**, se observó que el NaI presentó mayor solubilidad en THF en comparación a KI. Debido a esto, la mezcla de reacción se llevó a sequedad, y se realizó una extracción con CH₂Cl₂. Posteriormente, la solución obtenida se llevó a sequedad, y el sólido se recrystalizó en THF. Se obtuvo un sólido microcristalino de color blanco, con un rendimiento de 68 %. Los compuestos **19** y **20**, son solubles en THF, CH₂Cl₂, e insolubles en tolueno y hexano.



Esquema 16. Síntesis de [Ba{4,5-(P(E)φ₂)₂tz}₂(thf)]₂ (E = S(**19**), Se(**20**)).

La coordinación del ligante al centro metálico, se puede identificar mediante IR, por la ausencia de la banda asociada a la vibración de elongación del enlace N–H del ligante. Del mismo modo, se puede identificar la coordinación de una de las unidades P=E (E = S, Se) al catión, por la presencia de las bandas de vibración de los enlaces P=E (E = S, Se) (Tabla 23).

Tabla 23. Bandas observadas en IR de los enlaces P=E (E = S, Se) para **19** y **20**.

Compuesto	P=E (cm ⁻¹)	
	ν _(P=E)	ν _(P-E)
[Ba{4,5-(P(S)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf)] ₂	661	638
[Ba{4,5-(P(Se)φ ₂) ₂ tz} ₂ (thf)] ₂	586	562

El espectro de masas (ESI-MS) del compuesto **19**, exhibe dos cúmulos de picos uno de naturaleza monometálica en 638 m/z , el cual corresponde al fragmento $C_{26}H_{20}BaN_3P_2S_2$, y un segundo cúmulo de picos de naturaleza bimetálica en 1776 m/z , el cual corresponde al fragmento $C_{78}H_{60}Ba_2N_9P_6S_6$. Lo cual evidencia la fragmentación del compuesto propuesto en el esquema 16, mediante la pérdida de una unidad de ligante. En el caso del compuesto **20** no fue posible observar una fragmentación representativa del compuesto mediante esta técnica.

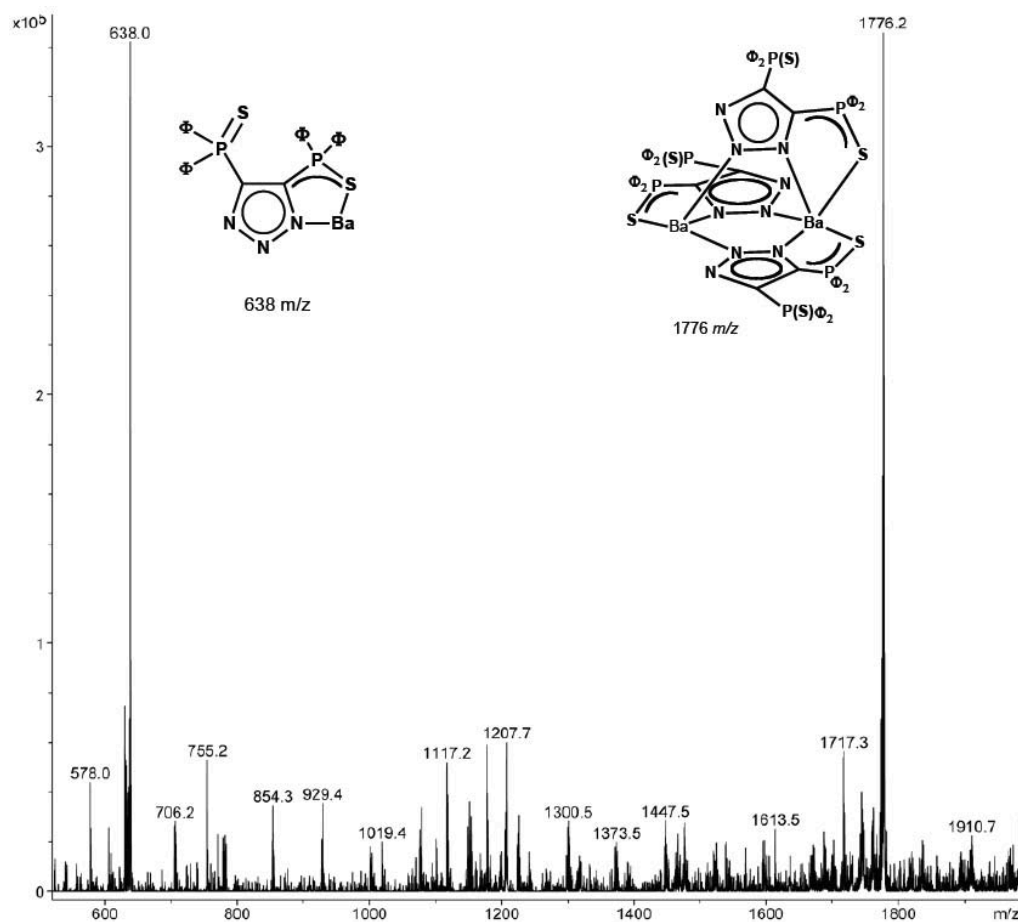


Figura 51. Espectro de masas (ESI-MS) para **19**.

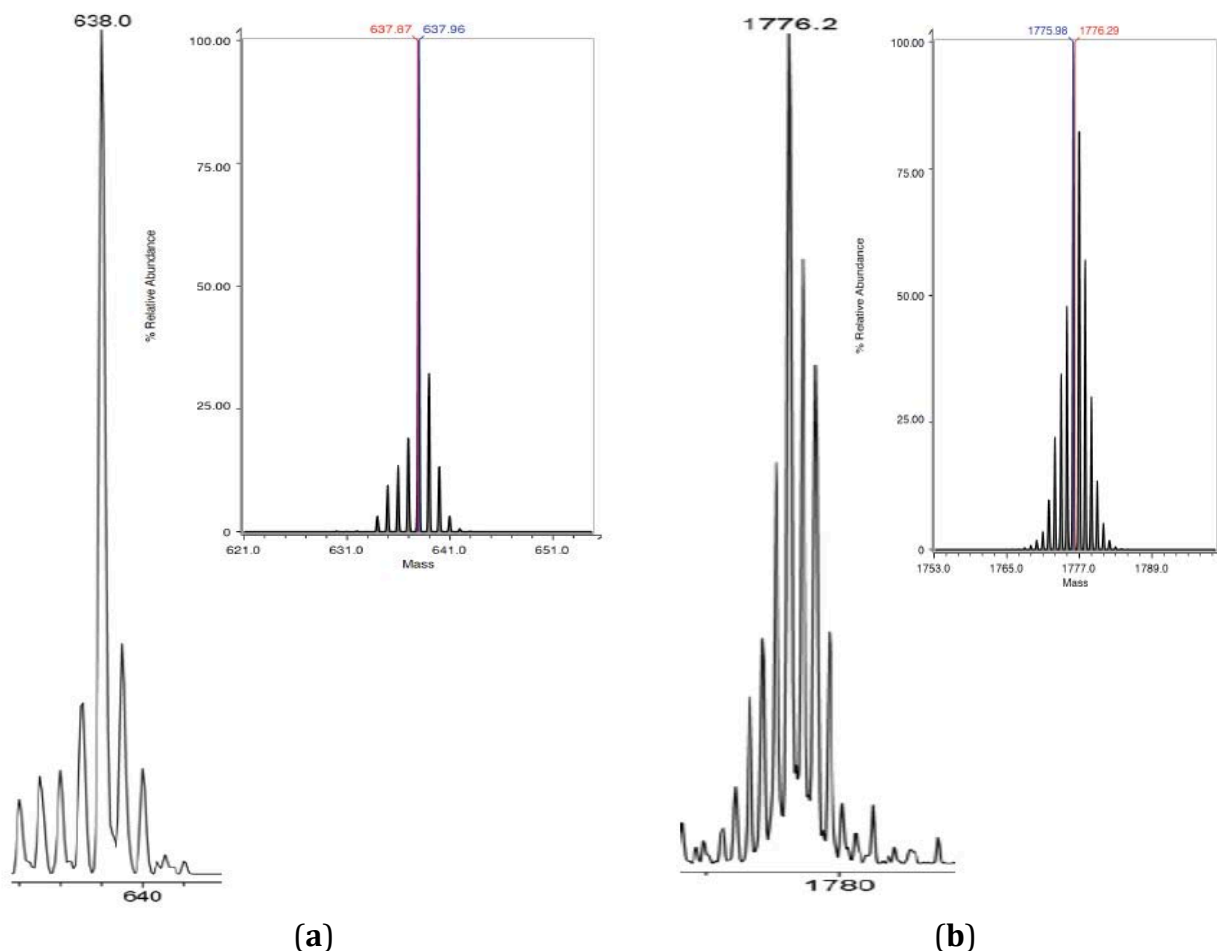


Figura 52. Fragmentos del espectro de masas (ESI-MS) para **19**.

Los espectros de RMN ^1H de **19** y **20**, exhiben las señales correspondientes a los ligantes desprotonados, mediante dos multipletes en la región aromática. En el caso de **19**, se identificó un multiplete entre δ 7.65 – 7.42 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y el segundo multiplete entre δ 7.18 – 7.00 que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF en δ 3.56 y 1.90. Estas señales integran para 4H, con lo que se evidencia la presencia de una molécula de THF por unidad de ligante. El espectro del compuesto **20**, exhibe un multiplete en la región aromática en δ 7.64 – 7.44 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y en δ 7.18 – 7.00 se identificó un segundo multiplete que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF en δ 3.65 y 1.76. Estas señales integran para 4H, por lo que se sugiere la existencia de una molécula de THF por unidad de ligante.

El espectro de RMN ^{31}P del compuesto **19**, muestran una señal en δ 33.5. Debido a la similitud en el desplazamiento y el tipo de señal ancha observada para el compuesto **19** con los comportamientos observados en RMN ^{31}P para el compuesto **17**, se puede sugerir la existencia de un equilibrio dinámico en disolución. Por lo que se realizaron estudios a temperatura variable en CDCl_3 a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ del compuesto **19**. El espectro de RMN ^{31}P dos señales a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ en δ 30.4 (P=S), 37.1 (P-S(Ba)). En el caso del compuesto **20** se observó a temperatura ambiente una señal ancha en δ 22.0, y a $18\text{ }^\circ\text{C}$ la señal se desdobló en dos en δ 20.6 (P=Se), 19.9 (P-Se(Ba)), evidenciando la existencia de un equilibrio dinámico.

5.5.1.4.1 Caracterización Estructural de $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**19**)

Desafortunadamente, los datos cristalográficos de $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**19**) no fueron de calidad idónea para refinar completamente la estructura cristalina. No obstante, son de calidad suficientes para obtener un modelo el cual permite discutir la conectividad y conformación del compuesto **19** (Figura 53).

El modelo del compuesto **19** es una especie bimetalica centrosimétrica donde el núcleo central está definido por la fusión de dos anillos inorgánicos tipo Ba_2N_4 . Asimismo, a diferencia de los arreglos moleculares de los compuestos $[\text{M}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}$ (**8**), Sr (**17**)), el átomo central Ba, presenta una coordinación η^2 hacia los átomos de nitrógeno del anillo triazólico de dos unidades de ligante diferente. Esta interacción se ve favorecida por el tamaño del centro metálico frente a sus congéneres más ligeros (Ca, Sr).

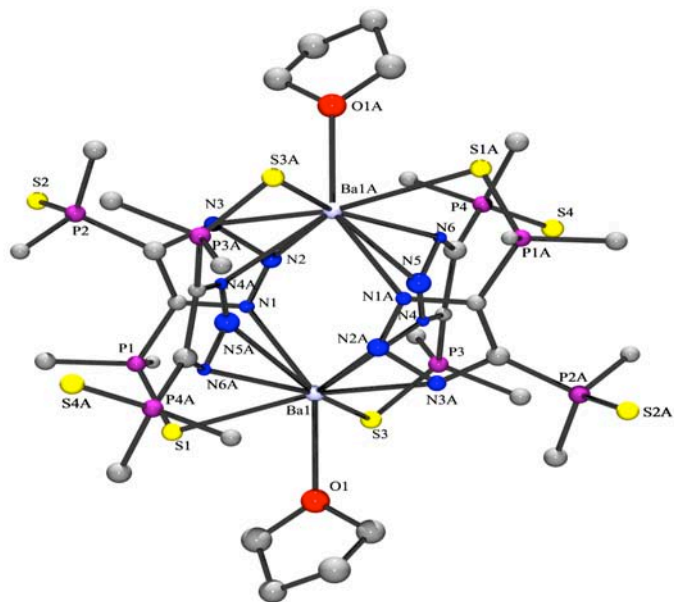


Figure 53. Modelo de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**19**).

5.6 Análisis de la Caracterización Espectroscópica y Estructural de los Compuestos 14 – 20.

Los compuestos de los cationes divalentes del grupo 2 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) **14 – 20**, obtenidos mediante la variación de la relación molar de 1:1 a 2:1 (sal del ligante : precursor metálico) por reacciones de metátesis exhiben una variedad de arreglos estructurales. En general en los espectros de IR de los compuestos **14 – 20** se observó la ausencia de la banda asignada a la elongación del enlace N–H en 3200 cm^{-1} , evidenciando la desprotonación de los ligantes. La cual se obtiene a través de la formación de las sales alcalinas (Li, Na, K) para posteriormente obtener los compuestos **14 – 20**, por reacciones de metátesis con los precursores metálicos tipo MI_2 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$).

Asimismo, se pudo identificar para cada uno de los compuestos las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces P–E y P=E ($E = S, Se$), ($\nu_{P=E}$, ν_{P-E}) esto permite sugerir una deslocalización de la densidad electrónica en el sistema. Al no ver una variación significativa y un patrón de acuerdo a la coordinación de los arreglos estructurales, se sugiere que la deslocalización de la densidad electrónica se concentra en el sistema triazólico. El valor de las bandas correspondientes a la vibración de estos enlaces se enlista en la tabla 24.

Tabla 24. Bandas principales observadas en los espectros de IR para los compuestos **14 – 20**.

Compuestos	$\nu_{P=E}$ (cm^{-1})	ν_{P-E} (cm^{-1})
$[Mg\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_4]$ (14)	691	657
$[Mg\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}_2(thf)_4]$ (15)	594	565
$[Ca\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}_2(thf)]_2$ (16)	587	565
$[Sr\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_2(thf)]_2$ (17)	664	639
$[Sr\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}_2(thf)]_2$ (18)	585	560
$[Ba\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}_2(thf)]_2$ (19)	661	638
$[Ba\{4,5-(P(Se)\phi_2)_2tz\}_2(thf)]_2$ (20)	586	562

Los compuestos presentaron solubilidad en disolventes tales como CD_3OD-d_4 , $CDCl_3$, THF, y no fueron solubles en hexano, tolueno. Además, se observó un comportamiento estructural diferente tanto en disolución como en estado sólido. Los espectros de RMN ^{31}P en $CDCl_3$ de los compuestos **16** y **17**, **19** y **20** a temperatura ambiente exhibieron una señal

ancha, lo cual se contrapone con lo obtenido en estado sólido donde se observan en la estructuras cristalinas (figura 54), dos entornos de coordinación diferentes para este núcleo, por lo que con base a estudios previos se sugiere la existencia de un equilibrio dinámico en disolución. Para confirmar la existencia de este fenómeno se realizaron estudios a temperatura variable en CDCl_3 observando dos señales a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ en δ 31.0 (P=S), 37.2 (P-S(Sr)) (**17**) en 30.4 (P=S), 37.1 (P-S(Ba))(**19**). En el caso de los compuestos **16** y **20**, se observaron las dos señales a una temperatura de $18\text{ }^\circ\text{C}$ en δ 20.9 (P=Se), 23.2 (P-Se(Ca)) (**16**) en 19.9 (P=Se), 22.6 (P-Se(Ba))(**19**).

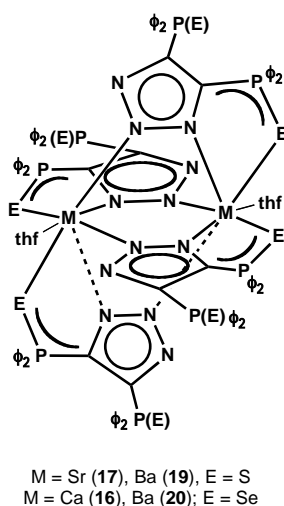


Figura 54. Arreglos moleculares de los compuestos **16**, **17**, **19** y **20**.

De manera general se observó por estudios de difracción de rayos-X una ligera elongación de la unidad P-E coordinada al catión P(1)-E(1)-Sr(1) esto debido a la deslocalización de la densidad electrónica en el sistema al coordinarse la unidad P=E al catión. (Tabla 25).

Tabla 25. Distancias de enlace P=E, P-E (E = S, Se) para **17**, **17a**, **18a**.

Compuesto	P(2)=S(2) (Å)	P(1)-S(1)-M (Å)
[Sr{4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ tz} ₂ (thf)] ₂ (17)	1.950 (1)	1.979 (1)
[Sr{4,5-(P(S)Ph ₂) ₂ tz} ₂ (thf)(H ₂ O)] ₂ (17a)	1.952 (1)	1.976 (1)
[Sr{4,5-(P(Se)Ph ₂) ₂ tz} ₂ (thf)(H ₂ O)] ₂ (18a)	2.102 (1)	2.125 (1)

En el proceso de cristalización de los compuestos **17**, **18** se observó la hidratación de los compuestos, mediante la coordinación de moléculas de agua al catión, generando los

compuestos **17a** y **18a**, los cuales son arreglos isoestructurales e isomorfos. Este factor se atribuye a la poca estabilidad de los compuestos y a la preferencia hacia los átomos donadores duros por parte de los cationes. De igual forma, fue posible obtener la estructura cristalina del compuesto **17** el cual no contiene moléculas de agua coordinadas, y se observa una diferencia significativa entre las distancias de enlace de interés tales como M–E (M = Sr, E = S) (Tabla 26), por lo que se puede sugerir que la coordinación de esta molécula de agua influye de una forma determinante en la distancia de enlace M–E.

Tabla 26. Distancias de enlace M – E para los compuestos **17** y **17a**.

Compuestos	M–E (Å)
17	3.076 (1), 3.007 (1)
17a	3.033 (1), 3.113 (1)

Las distancias M–E (E = S, Se) son mayores que la suma de radios covalentes del metal y el calcógeno, y menores a la suma de sus radios de van der Waals, considerando por lo tanto, los enlaces entre ellos como enlaces secundarios. Estos enlaces M–E poseen mayor contribución iónica que covalente, aunque el carácter covalente aumenta con el tamaño del anión que forma el enlace.^[18] Esta tendencia se pudo confirmar debido a la obtención de dos especies isomorfos e isoestructurales como los compuestos **17a** y **18a**, donde las distancias M–Se (M = Sr) (**18a**) son más cercanas a la suma de los radios covalentes entre estos átomos, que las distancias M–S (M = Sr) (**17a**) (Tabla 27). Por lo que se ajusta a la tendencia de que los enlaces formados con selenio poseen mayor carácter covalente que los formados con azufre.

Tabla 27. Distancias de enlace para **17a**, **18a** y comparación con los enlaces covalentes teóricos Sr–E (E = S, Se)

Compuestos	M–E (Å)	M–E(rad _{cov})	M–E(rad _{vdW})	% M–E (Å)/ rad _{cov}
17a	3.033 (1), 3.113 (1)	2.14	3.80	42, 46
18a	3.153 (1), 3.208 (1)	2.34	3.90	35, 37

Estructuralmente también se pudo observar la influencia que posee tanto el tamaño como la dureza del catión para coordinarse. Se observó que en los compuestos [Mg{4,5-(P(E)φ₂)₂tz}₂(thf)₄] (E = S (**14**), Se (**15**)) debido al tamaño que presenta el Mg²⁺ (0.65 Å) solo se coordinaron dos unidades de ligante al catión, y a través de los átomos donadores

duros como los nitrógenos, a diferencia en los compuestos **16** – **20** donde se coordinaron cuatro unidades de ligante (Figura 55). Así como también debido a la dureza que presenta el catión de Mg^{2+} frente a la de sus congéneres más pesados, prefirió coordinarse a la mayor cantidad de átomos donadores duros como los átomos de oxígeno de las moléculas de THF y los átomos de nitrógeno del ligante.

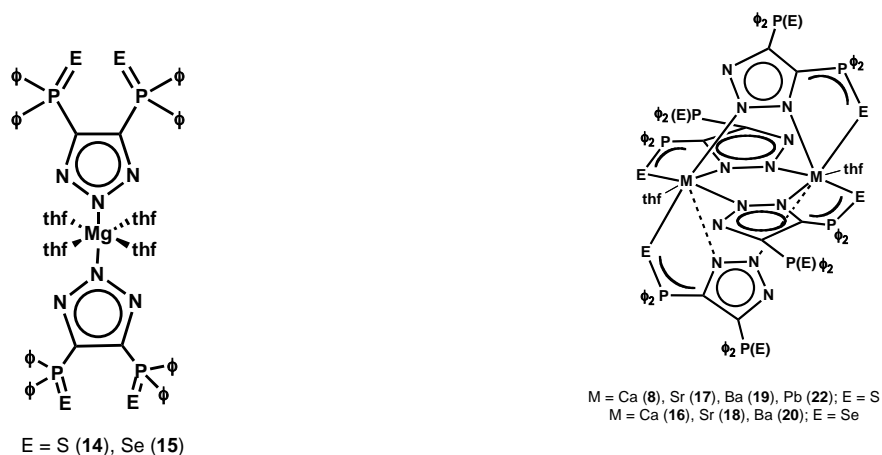


Figura 55. Modos de coordinación de los compuestos **14** – **20**, obtenidos mediante iguales condiciones de síntesis.

Por otro lado, la similitud en el tamaño de los cationes Ca^{2+} (1.1 Å), Sr^{2+} (1.2 Å) y Pb^{2+} (1.2 Å), y la obtención de los compuestos isomorfos e isoestructurales tipo $[\text{M}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\Phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (M = Ca (**8**), Sr (**17**), Pb (**22**)), por condiciones de síntesis similares, permite sugerir que el par electrónico del catión Pb^{2+} no influye en el arreglo estructural. Esto debido a que tanto los cationes Ca^{2+} , Sr^{2+} no lo poseen y se obtiene el mismo arreglo molecular.

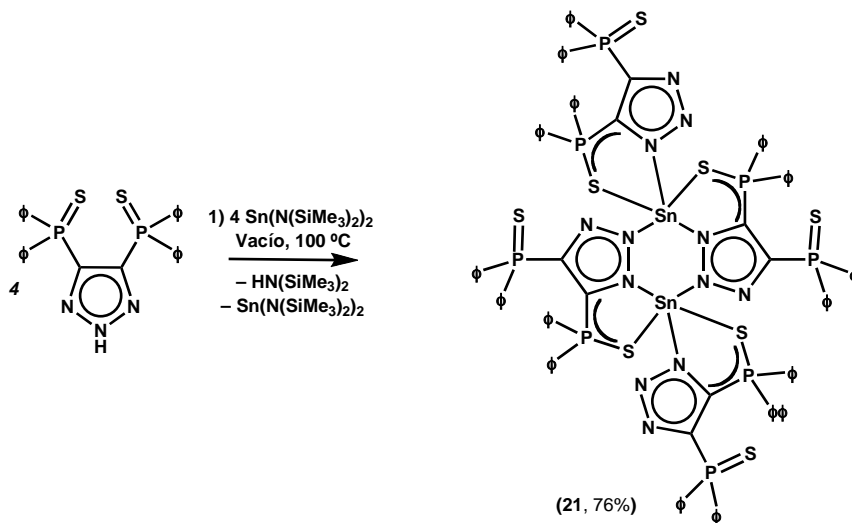
Finalmente, se encontró un factor de comparación entre los compuestos derivados del ligante de selenio $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\Phi_2)_2\text{tz}\}]$. Los compuestos $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]$ (**9**) y $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_7]$ (**13**) los cuales presentan el mismo número de ligantes coordinados a los cationes, poseen similitud en las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Se-P}}$ (685, y 800 Hz), caso contrario se observó para el compuesto $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\Phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**18**) que presenta cuatro unidades de ligante coordinadas al centro metálico el cual exhibe una constante de acoplamiento $^1J_{\text{Se-P}}$ (434 Hz). Esta evidencia permite tener un patrón de comparación para los compuestos con base en el número de ligantes coordinado al catión.

5.7 Síntesis de los Compuestos de Cationes Sn^{2+} , Pb^{2+} con enlaces M-E (E = S, Se) por Reacciones de Metátesis

En la exploración de la síntesis y caracterización de los compuestos derivados de cationes divalentes del grupo 14 (Sn^{2+} , Pb^{2+}), se realizaron dos diferentes métodos de síntesis. La primera consistió en una reacción ácido-base ($\text{Sn}(\text{II})$). Debido a la disposición comercial de reactivos como $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ y la segunda fueron reacciones de metátesis, entre las sales alcalinas (Li, Na, K) de los ligantes $[\text{H}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**)), y los precursores metálicos tales como PbCl_2 , SnCl_2 . Por medio de estas rutas de síntesis sólo se pudo aislar el compuesto $[\text{Sn}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]_2$ (**21**) y el compuesto $[\text{Pb}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})]_2$ (**22**)

5.7.1. Síntesis y Caracterización de $[\text{Sn}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]_2$ (**21**)

Se estudió la reactividad del ligante $[\text{H}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}]$ (**1**), con $\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, mediante calentamiento lento al vacío a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de disolvente. Obteniendo un sólido ligeramente amarillo el cual se extrajo con tolueno, y se filtró. La solución obtenida se llevó a sequedad y se obtuvo un sólido de color amarillo (Esquema 17). El compuesto **21**, presentó solubilidad en THF, tolueno y diclorometano y fue insoluble en hexano; se obtuvo con un rendimiento de 76 %.



Esquema 17. Síntesis de $[\text{Sn}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]_2$ (**21**).

La coordinación del ligante al centro metálico, se puede identificar mediante IR, por la ausencia de la banda asociada a la vibración de elongación del enlace N–H del ligante. Del mismo modo, se puede identificar la coordinación de una de las unidades P=S por la presencia de las bandas de vibración de los enlaces P=S en 659 cm^{-1} ($\nu_{(P=S)}$) y 638 cm^{-1} ($\nu_{(P-S)}$). Mediante la técnica de ESI-MS utilizada para masas no fue posible observar una fragmentación representativa del compuesto, esto posiblemente debido a descomposición del compuesto en los disolventes de medición o a la no ionización del mismo.

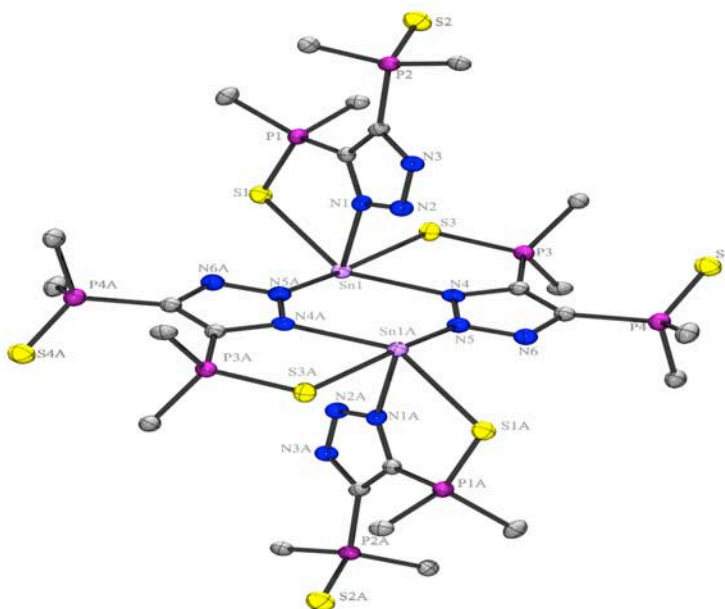
El espectro de RMN ^1H del compuesto **21** muestra las señales correspondientes al ligante desprotonado. Además, se observan dos multipletes en la región aromática entre δ 7.62 – 7.42 asignada a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H y un segundo multiplete entre δ 7.24 – 7.14 asignado a los protones *meta* y *para* de los grupos fenilo, los cuales integran para 12H. El espectro de RMN ^{31}P de **21** exhibe dos señales sencillas en δ 30.0 (P=S) y 34.9 (P–S(Sn)). El espectro de ^{119}Sn RMN exhibe una señal doble en $\delta = -103.7$ ($d, {}^2J^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P} = 113\text{ Hz}$).

5.7.1.1 Caracterización Estructural de $[\text{Sn}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]_2$ (**21**)

Se obtuvieron monocristales del compuesto $[\text{Sn}\{4,5-(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]_2$ (**21**) a partir de una solución saturada de tolueno a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 34). El compuesto **21** cristalizó en un sistema triclinico, con un grupo espacial P, con media molécula de **21** y dos moléculas y media de tolueno en la unidad asimétrica. Exhibe un arreglo estructural dimérico y bimetalico, donde el átomo de Sn(II) se encuentra pentacoordinado. Existen tres diferentes unidades de ligante coordinadas al átomo de Sn(1). Inicialmente, cuatro posiciones se encuentran ocupadas por la coordinación de los átomos de N y S de dos unidades de ligante, las cuales forman un sistema anular de cinco miembros tipo –CPSSnN. La quinta posición está ocupada por la coordinación del átomo de nitrógeno central de una tercera unidad de ligante. El átomo de Sn(1) presenta una geometría de bipirámide de base cuadrada (Figura 56). Las distancias de enlace y ángulos más representativos se enlistan en la tabla 28.

Tabla 28. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para $[\text{Sn}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)\text{tz}\}_2]_2$ (**21**).

Sn(1)–S(1)	2.942(1)	N(5A)–Sn(1)–N(4)	92.6(1)
Sn(2)–S(3)	2.713(1)	N(1)–Sn(1)–N(4)	83.9(1)
P(1)–S(1)	1.983(1)	N(5A)–Sn(1)–S(1)	108.5(1)
P(2)–S(2)	1.940(1)	N(5A)–Sn(1)–S(3)	160.5(1)
P(3)–S(3)	1.994(1)	N(4)–Sn(1)–S(1)	146.0(1)
Sn(1)–N(1)	2.264(3)	N(1)–Sn(1)–S(1)	75.6(1)
Sn(1)–N(4)	2.367(3)	P(1)–S(1)–Sn(1)	99.4(1)
Sn(2)–N(5A)	2.676(3)	P(3)–S(3)–Sn(1)	105.7(1)
N(4)–N(5)	1.323(4)	S(3)–Sn(1)–S(1)	75.7(1)

**Figura 56.** Estructura molecular de $[\text{Sn}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)\text{tz}\}_2]_2$ (**21**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

El núcleo central está definido por un anillo inorgánico tipo Sn_2N_4 , el cual posee una conformación tipo silla (Figura 57), los ángulos de torsión se enlistan en la tabla 29. Los dos sistemas anulares de cinco miembros coordinados al átomo de Sn(1) a través de los átomos de N y S, están definidos por los átomos Sn(1), N(1), C(1), P(1), S(1), y Sn(1), N(4), C(3), P(3), S(3). Estos planos presentan un ángulo diedro de $81.0(1)^\circ$.

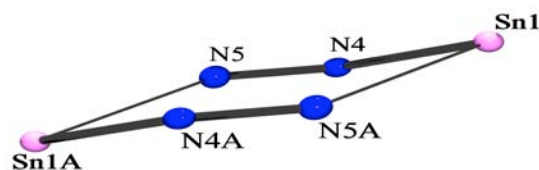


Figura 57. Conformación anular de Sn_2N_4 en $[\text{Sn}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\Phi_2)_2\text{tz}\}_2]_2$ (**21**).

Tabla 29. ángulos de torsión del anillo Sn_2N_4 en $[\text{Sn}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2]_2$ (**21**)

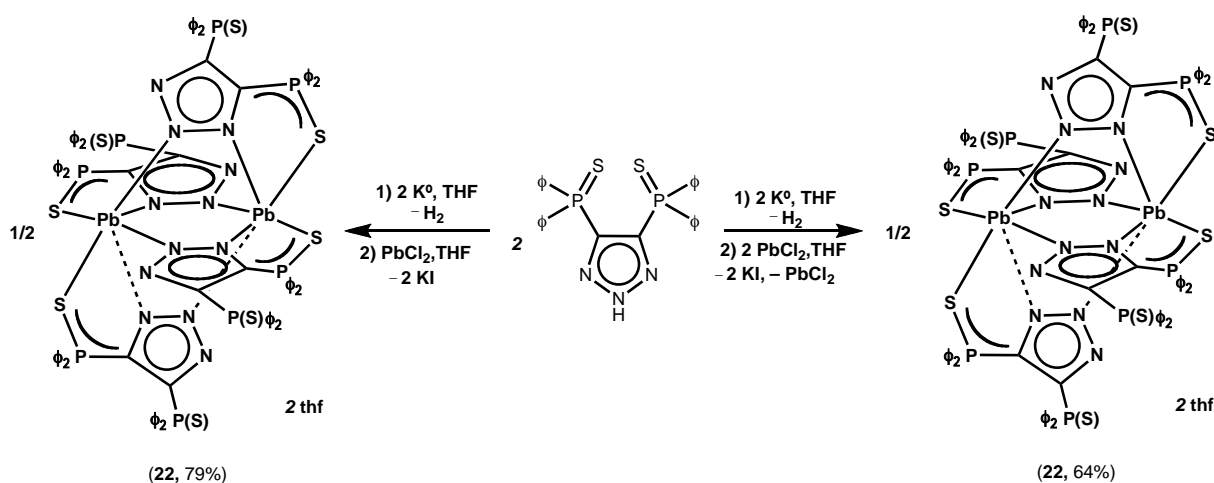
Ángulos de torsión	(°)
Sn(1)-N(4)-N(5)-Sn(2)	-32.5
N(4)-N(5)-Sn(1A)-N(4A)	28.1
N(5)-Sn(1A)-N(4A)-N(5A)	-18.6
Sn(1A)-N(4A)-N(5A)-Sn(1)	32.5
N(4A)-N(5A)-Sn(1)-N(4)	-28.
N(5A)-Sn(1)-N(4)-N(5)	18.6

Las distancias de enlace Sn–S en el compuesto **21** (2.713(1), 2.942(1) Å) son significativamente más largas que las observadas en compuestos que presentan la unidad Sn–S(P) y sistemas anulares de cinco miembros tipo CPSSnN, del cual a la fecha sólo existe un sólo reporte $[\text{SnCl}_3\{\phi_2\text{P}(\text{S})\}_2\text{C}_5\text{NH}_3][\text{SnCl}_5]$ (2.503 (1), 2.514 (1) Å).^[82] Sin embargo, estas distancias son comparables de manera general con sistemas que contienen la unidad Sn–S(P) (*ver apéndice Figura 6A*). Las distancias de enlace Sn–S son más largas que la suma de los radios covalentes entre los átomos de Sn y S [$\sum_{\text{radcov}}(\text{Sn},\text{S}) = 2.48$ Å] en un 9 % (2.713(1) Å) y 19 % (2.942(1) Å) y menor que la suma de los radios de van der Waals [$\sum_{\text{radvdw}}(\text{Sn},\text{S}) = 3.97$ Å]. Estos enlaces se pueden definir como enlaces secundarios.

Las distancias de enlace Sn–N en **21** contenidas en el sistema anular Sn_2N_4 se encuentran en un intervalo de (2.367 (3) – 2.676 (3) Å), y son comparables con las observadas en sistemas anulares derivados de 1,2-azoles tales como $[\text{Sn}\{3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{dp}\}]$ (dp = 1,2,4-diazafosfol) (2.241 (4) – 2.263 (4) Å),^[83] $[\text{Sn}\{\mu^2\text{-pz}\}_4\text{Sn}]$ (pz = 3,5-R₂pz) (2.353 (4) – 2.386 (4) Å).^[84]

5.7.2. Síntesis y Caracterización de $[\text{Pb}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**22**)

El compuesto $[\text{Pb}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**22**), se preparó a través de una reacción de metátesis, entre la sal de potasio del ligante $[\text{H}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}]$ (**1**) y PbCl_2 , en THF (Esquema 18). Se observó de inmediato la formación en suspensión del KI, al cabo del tiempo total de reacción (48 h), se realizó una filtración de la mezcla de reacción. La solución obtenida, se llevó a sequedad obteniendo un sólido microcristalino de color ligeramente café, con un rendimiento del 64% con una relación molar 1:1 (Sal del ligante : Precursor metálico) y del 79 % con una relación molar 2:1 (Sal del ligante : Precursor metálico). El compuesto **22** es soluble en THF, CH_2Cl_2 y tolueno, pero insoluble en hexano.



Esquema 18. Síntesis de $[\text{Pb}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**22**).

Se observó un comportamiento similar al compuesto $[\text{Ca}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (**8**), donde con una relación molar 1:1 se ve favorecida la coordinación aún mayor número de átomos de nitrógeno de los ligantes (*ver sección 5.4.2.1*). Esto es debido que tanto el catión de Pb^{2+} como el Ca^{2+} comparten similitud en su tamaño y afinidad por los átomos donadores duros como lo son los átomos de nitrógeno y oxígeno. Al variar la relación molar a 2:1, se sigue obteniendo la misma especie aunque el rendimiento aumenta (Esquema 15).

La coordinación del ligante al catión se identifica mediante IR, debido a que en el espectro del compuesto **22** no se observa la banda correspondiente al enlace N-H, perteneciente al ligante libre. Del mismo modo, se observa la presencia de las bandas de vibración asignadas para el enlace P=S en 659 cm^{-1} ($\nu_{\text{P=S}}$) y en 630 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-S}}$). El espectro

de masas (ESI-MS) del compuesto **22**, exhibe dos cúmulo de picos de naturaleza bimetálica, el primero en 2439 m/z , el cual corresponde al fragmento $[C_{104}H_{80}Pb_2N_{12}P_8S_8][Na]$ y un segundo en 1916 m/z , el cual corresponde al fragmento $[C_{78}H_{60}Pb_2N_9P_6S_6]$, el cual evidencia una fragmentación de la especie dimérica con cuatro unidades de ligante.

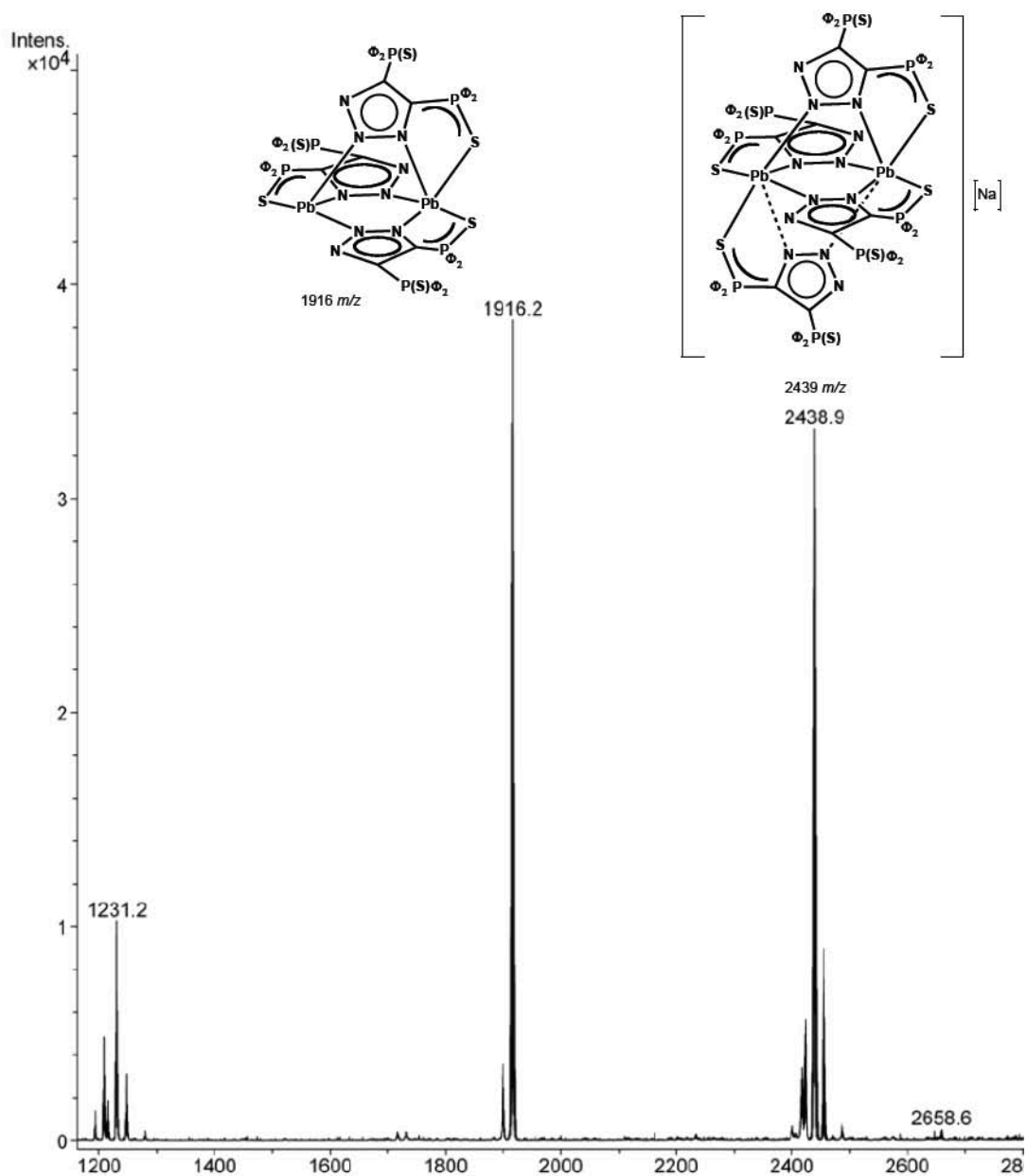


Figura 58. Espectro de masas (ESI-MS) para **22**.

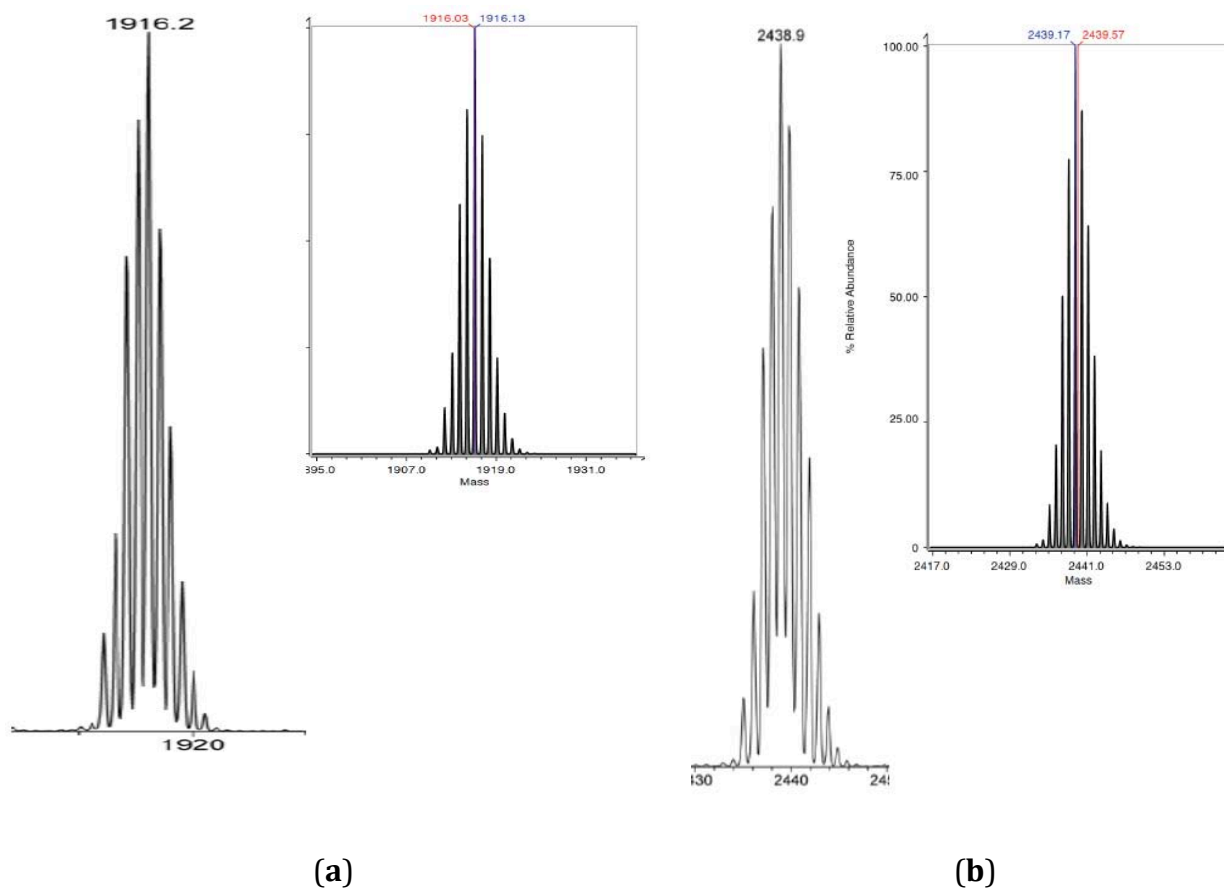


Figura 59. Fragmento del espectro de masas (ESI-MS) para **22**.

El espectro de RMN ^1H para **22** muestra las señales correspondientes al ligante desprotonado, mediante dos multipletes en la región aromática. Se identificó un multiplete entre δ 8.00 – 7.80 el cual corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H, y el segundo multiplete entre δ 6.98– 6.86 que integra para 12H y es asignado a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se identificó la presencia de THF mediante las señales en δ 3.34 y 1.64. Estas señales integran para 4H, con lo que se evidencia la presencia de una molécula de THF por unidad de ligante.

El espectro de RMN ^{31}P del compuesto **22**, muestra dos señales sencillas en δ 30.8 (P=S) y 33.4 (P-S(Pb)).

5.7.2.1 Caracterización Estructural de $[\text{Pb}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})]_2$ (**22**)

Se obtuvieron monocristales del compuesto $[\text{Pb}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})]_2$ (**22**), a partir de una solución saturada de THF a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. El compuesto **22** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial $P\bar{1}$ con media molécula de **22** y dos moléculas y media molécula de THF en la unidad asimétrica (Figura 60). La estructura molecular de **22** es una especie centrosimétrica con un sistema bimetalico, donde los centros metálicos se encuentran heptacoordinados. El átomo de Pb(1) se encuentra coordinado a cuatro unidades de ligante. Dos unidades de ligante se encuentran unidas al átomo de Pb(1) a través de los átomos de N(1) y S(1), y N(3) y S(3), respectivamente. Las otras dos unidades de ligante se encuentran coordinadas al átomo de Pb(1) por medio de los átomos de N(5A) y N(2A). La séptima posición se encuentra ocupada por la coordinación del átomo O(1), perteneciente a una molécula de THF. El centro metálico presenta una geometría aproximada a un antiprisma de base trigonal. Las distancias de enlace y ángulos más representativos se enlistan en la tabla 30.

Tabla 30. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) selectos para $[\text{Pb}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})]_2$ (**22**).

Pb(1)–S(1)	2.972(1)	P(1)–S(1)–Pb(1)	100.4(1)
Pb(1)–S(3)	3.000(1)	N(5A)–Pb(1)–S(1)	93.5(1)
P(1)–S(1)	1.974(1)	N(4)–Pb(1)–S(1)	133.3(1)
P(2)–S(2)	1.949(1)	N(2A)–Pb(1)–S(1)	155.8(1)
Pb(1)–N(5A)	2.647(2)	N(1)–Pb(1)–S(1)	73.5(1)
Pb(1)–N(4)	2.555(2)	N(4)–Pb(1)–S(3)	69.9(1)
Pb(1)–N(1)	2.535(2)	O(1)–Pb(1)–N(5A)	101.1(1)
Pb(1)–N(2A)	2.799(2)	O(1)–Pb(1)–N(2A)	89.6(1)
Pb(1)–O(1)	2.829(3)	O(1)–Pb(1)–S(3)	95.1(1)
N(1)–N(2)	1.335(3)	N(4)–Pb(1)–N(5A)	108.9(1)
N(1)–Pb(1)–N(4)	77.1(1)	N(1)–Pb(1)–N(2A)	111.4(1)

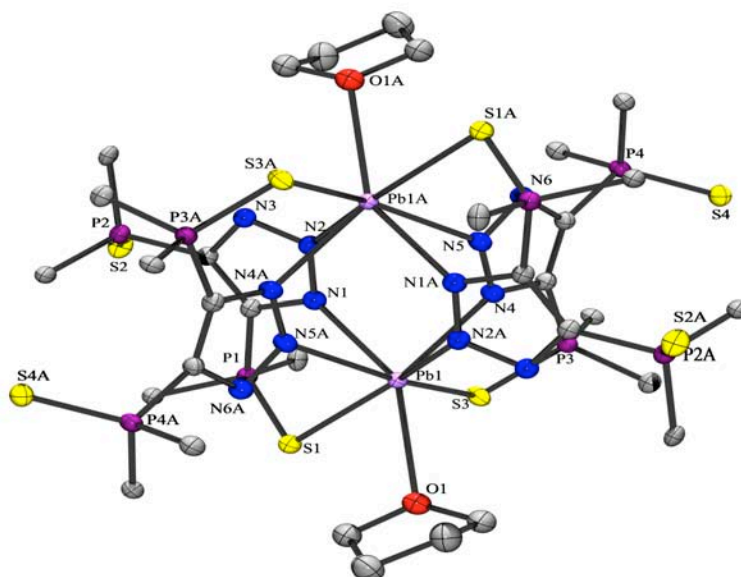


Figura 60. Estructura molecular de $[\text{Pb}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2\text{)tz}\}_2(\text{thf})_2]_2$ (**22**). Los átomos de carbono de los grupos fenilo, fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides térmicos se encuentran al 50% de probabilidad.

El sistema anular inorgánico central en el compuesto **22**, está definido por la fusión de dos sistemas anulares de seis miembros tipo Pb_2N_4 , este sistema multicíclico se define como rueda de aspa. El primer sistema anular está descrito por los átomos $\text{Pb}(1\text{A})$, $\text{N}(4\text{A})$, $\text{N}(5\text{A})$, $\text{Pb}(1)$, $\text{N}(4)$ y $\text{N}(5)$ los cuales presentan una desviación del plano de 0.02 \AA . El segundo sistema anular está definido por los átomos de $\text{Pb}(1\text{A})$, $\text{N}(1\text{A})$, $\text{N}(2\text{A})$, $\text{Pb}(1)$, $\text{N}(1)$ y $\text{N}(2)$ con una desviación del plano de 0.04 \AA . Los sistemas cíclicos forman un ángulo diedro entre los planos $\text{Pb}(1)$, $\text{N}(4)$, $\text{N}(5)$, $\text{Pb}(1\text{A})$ y $\text{Pb}(1)$, $\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$, $\text{Pb}(1\text{A})$ de 87.1° (Figura 61).

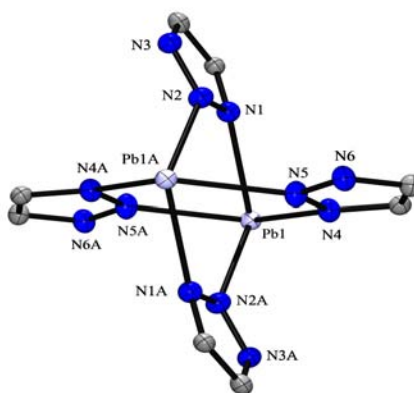


Figura 61. Caja Inorgánica tipo rueda de aspa del compuesto $[\text{Pb}\{4,5\text{-(P(S)}\phi_2\text{)tz}\}_2(\text{thf})_2]_2$ (**22**).

Las distancias de enlace Pb-S (2.972 (1) y 2.998 (1) Å) son similares entre sí. Estas distancias de enlace se encuentran en el intervalo de las distancias Pb-S en compuestos que presentan la unidad Pb-S(P) (*ver apéndice figura 7A*). La distancia de enlace Pb-S es más larga que la suma de los radios covalentes entre los átomos de Pb y S [$\sum_{\text{radcov}}(\text{Pb,S}) = 2.56 \text{ \AA}$] en un 16 % (2.972(1) Å) y 16 % (2.965(1) Å) y menor que la suma de los radios de van der Waals [$\sum_{\text{radvdW}}(\text{Pb, S}) = 3.82 \text{ \AA}$]. Estos enlaces se pueden definir como enlaces secundarios.

Las distancias de enlace Pb-N en **22** contenidas en el sistema anular Pb_2N_4 se encuentran en un intervalo de (2.535(2) – 2.799 (2) Å), las cuales son comparables con las observadas sistemas de coordinación similar 3,6-diformilpiridazina $[\text{Pb}_2(4+4)](\text{ClO}_4)_4$ (2.717(9)Å),^[85] $[\{\text{Pb}_2\text{L1}\}_2(\mu\text{-OH})_2](\text{ClO}_4)_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (L1 = derivado de condensación del (2+2) 3,6-diformilpiridazina y 1,3-diaminopropano) (2.615(2) Å),^[86] y menor que las informadas en $[\text{Pb}_2(\text{bta})_2(\text{bipi})_2]$ (2.791(2)Å) y $[\text{Pb}_2(\text{bta})_2(\text{fen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.851(2) Å) (Hbta = N, N-bis[1(2)H-tetrazol-5-yl]amina, bipi = 2,2-bipiridina, fen = 1.10 fenantrolina).^[39]

6. Conclusiones

Las reacciones tanto ácido-base entre el ligante $[H\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}]$ y Mg^nBuCl y $[Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ y las reacciones de metátesis en relaciones molares 1:1 y 2:1 entre las sales alcalinas (Li, Na, K) de los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**)) y los precursores metálicos (MX_2 M = Mg, Ca, Sr, Ba, X = I; M = Sn, Pb, X = Cl) condujeron a la síntesis y caracterización de 20 nuevos compuestos, los cuales presentan estructuras moleculares con diversos modos de agregación por parte de los ligantes hacia los cationes.

La presencia de átomos donadores duros (N) y blandos (S, Se) en los ligantes $[H\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]$ (E = S (**1**), Se (**2**)) y el uso de THF como disolvente de reacción logran estabilizar arreglos estructurales de baja nuclearidad y un bajo número de agregación.

La formación de los compuestos derivados de los cationes divalentes Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , con enlaces M–E (E = S, Se), se estabilizaron debido a la formación de sistemas anulares inorgánicos planos tipo M_2O_2 (M = Mg^{2+}) o M_2N_4 (M = Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+}) con conformación tipo silla. Asimismo, se observó la formación de sistemas anulares conformados por la fusión de dos anillos M_2N_4 coplanares los cuales describen una conformación tipo rueda de aspa (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}). No se observa influencia del centro metálico en la conformación del sistema anular inorgánico tipo M_2N_4 , ya que los anillos presentan conformación similar para los arreglos estructurales isomorfos e isoestructurales.

La presencia del yodo en los compuestos $[SrI\{4,5-(P(S)\phi_2)_2tz\}(thf)_3]_2$ (**10**), $[BaI\{4,5-(P(E)\phi_2)_2tz\}]_2(thf)_7$ (E = S (**12**), Se(**13**)), hacen de gran interés a estos compuestos para síntesis posteriores, mediante reacciones de metátesis, incrementando de esta forma la química de los compuestos con enlaces M–E.

Finalmente, el estudio en disolución de los compuestos con enlaces M–E, sugiere la existencia de iones separados en disolventes polares como CH_3OH , y la existencia de un equilibrio dinámico a temperatura ambiente en disolventes como CH_3Cl , CH_2Cl_2 .

7. Sección Experimental.

Condiciones generales

Los métodos experimentales se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno, empleando técnicas Schlenck,^[87] y utilizando caja de guantes. Los reactivos empleados fueron grado analítico marca Aldrich. Los disolventes de reacción (THF, tolueno, CH₂Cl₂ y hexano) se secaron y destilaron previo a su uso, utilizando los métodos informados en la literatura.^[88] Los disolventes deuterados fueron secados de la siguiente forma: C₆D₆ se dejó en agitación por 24 h en presencia de la aleación Na/K para luego ser destilado con una línea Schwalelok. El CDCl₃, y CD₂Cl₂-d₂ fueron puestos en contacto con P₂O₅ y agitado durante 3 min., para luego ser filtrado. El material de vidrio se secó en el horno a 140 °C, se montó en caliente y se enfrió al vacío. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel-Temp II, con un termorregistrador digital Fluke 51K/J y no están corregidos.

Los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [H{4,5-(P(E)φ₂)₂tz}] (E = S(**1**), Se(**2**)) se sintetizaron de acuerdo con los métodos informados en la literatura.^[40, 89] Los compuestos se caracterizaron por espectroscopia de IR, éste análisis se realizó en un espectrómetro FT IR Bruker Tensor-27, empleando como técnica la reflectancia difusa para polvos, usando KBr en una región de 4000 – 350 cm⁻¹. Los espectros de RMN fueron determinados en un espectrómetro Jeol Eclipse 300 y en un Bruker Avance 300, el núcleo ¹H fue referenciado utilizando la señal residual del disolvente deuterado, mientras que para ³¹P se empleó como referencia externa, H₃PO₄ al 85 %. Los disolventes deuterados utilizados fueron THF-d₃, CD₃OD-d₄, C₆D₆, CDCl₃ y CD₂Cl₂-d₂. En estado sólido se midió ³¹P (161.9 MHz) utilizando como referencia H₃PO₄. Se utilizó un equipo Bruker Avance 400, Sonda PH (MAS) SB VT, rotores de 4 mm de ZrO₂. En el caso de RMN ⁷⁷Se (57.2 MHz) en estado sólido, se empleó como referencia externa φ₂Se₂, y se realizó en un equipo Varian unity de 300 MHz, equipado con una sonda de 7 mm a temperatura ambiente, con rotores de Si₃N₄. Para la caracterización por espectrometría de masas, se utilizó la técnica de Electro spray (ESI-MS), en un equipo marca Bruker Daltonics con trampa de iones modelo Esquire 6000.

Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal se realizaron en difractor marca Bruker Smart APEX CCD de tres ciclos, con un monocromador de grafito, de radiación MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å) a 173 K. Los datos fueron colectados con un barrido tipo omega e integrados empleando una celda unitaria del programa de paquetería Bruker SAINT. La resolución de las estructuras se realizó utilizando el programa SHELXLS-97,^[90] y posteriormente el refinamiento de las estructuras se realizó empleando el método de mínimos cuadrados sobre F^2 con SHELXL.^[91] La corrección de absorción se llevó a cabo utilizando el método multi-scan con el programa SADABS.^[92] Los átomos de hidrógeno de enlaces C-H fueron colocados en posiciones idealizadas, mientras que los átomos de hidrógeno en enlaces -OH fueron localizados a partir de las diferencias en el mapa de densidad electrónica, y fueron refinados isotrópicamente utilizando restricciones de distancia (SADI) cuando fue necesario.

7.1 Síntesis de los Compuestos de Cationes Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ con enlaces M-E (E = S, Se)

Relación Molar (1:1)

7.1.1 Preparación de [MgCl{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}(thf)]₂ (3). A una suspensión de **1** (0.3 g, 0.60 mmol) en tolueno (10 mL), se agregó gota a gota una solución de MgⁿBuCl en THF (2.0 M, 0.36 mL, 0.72 mmol) a -78 °C. Se dejó alcanzar temperatura ambiente, observando la evolución de gas, y al cabo de unos minutos se obtuvo una disolución translúcida. La mezcla de reacción se dejó bajo a agitación por 2 h más. Posteriormente, la disolución se llevó a sequedad y el sólido blanco obtenido se lavó con hexanos (15 mL). El producto se recristalizó de THF. Sólido microcristalino blanco, 0.26 g, 0.21 mmol (68%). **Pf.** 374 °C (desc). **IR** (KBr/cm⁻¹): 659 (ν_{P=S}), 638 (ν_{P-S}). **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 7.63 - 7.32 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.24 - 7.13 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.74 (m, 4H, O-CH₂ (THF)), 1.63 (m, 4H, -CH₂ (THF)); **³¹P RMN** (121.6 MHz, CDCl₃, 25 °C, 85% H₃PO₄): δ 30.7 (P=S), 35.7 (P-S(Mg)). **ESI** (CH₃OH): (+) C₂₆H₂₀MgClN₃P₂S₂ 560 *m/z*; (-) 501 *m/z*.

7.1.2 Preparación de $[\text{MgCl}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2\} (4)$. Un procedimiento de síntesis similar para la obtención a **3** fue seguido, iniciando con 0.3 g (0.50 mmol) de **2** en 10 mL de tolueno, donde se agregó lentamente una solución de Mg^nBuCl (2.0 M, 0.30 mL, 0.61 mmol). La mezcla de reacción al alcanzar la temperatura ambiente se dejó bajo agitación por 2 h más. Posteriormente, la disolución se llevó a sequedad y el sólido blanco obtenido se lavó con hexanos (15 mL). El producto se recristalizó de THF. Sólido microcristalino blanco, 0.21 g, 0.14 mmol (57 %). **Pf.** 344 °C (desc). **IR** (KBr/ cm^{-1}): 579 ($\nu_{\text{P=Se}}$), 545 ($\nu_{\text{P-Se}}$). **$^1\text{H RMN}$** (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 7.73 – 7.54 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.24 – 7.16 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.72 (m, 4H, O-CH₂ (THF)), 1.55 (m, 4H, -CH₂ (THF)); **$^{31}\text{P RMN}$** (121.6 MHz, CDCl_3 , 25 °C, 85% H_3PO_4): δ 21.1 (P=Se), 22.4 (P-Se(Mg)). **ESI** (CH_3OH): (+) $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{MgClN}_3\text{P}_2\text{Se}_2$ 654 *m/z*; (-) 594 *m/z*.

7.1.3 Preparación de $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_3]_2 (5)$. A una suspensión de **1** (0.3 g, 0.60 mmol) en tolueno (10 mL) a -78 °C, se agregó gota a gota una solución de Mg^nBuCl (2.0 M, 0.36 mL, 0.72 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 12 h más luego de alcanzar temperatura ambiente. Se obtuvo un precipitado blanco, el cual fue lavado con hexano. La recristalización se realizó con tolueno caliente, obteniendo los cristales de **5**. Sólido microcristalino blanco, 0.18 g, 0.06 mmol (58 %). **Pf** 238 °C. **IR** (KBr/ cm^{-1}): 668 ($\nu_{\text{P=S}}$), 645 ($\nu_{\text{P-S}}$). **$^1\text{H RMN}$** (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 7.82 (m, 8H, *o*-Ph-H), 6.99 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H); **$^{31}\text{P RMN}$** (121.6 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 29.3 (P=S), 36.3 (P-S(Mg)). **ESI** (CH_3OH): El sólido presenta descomposición en los disolventes de medición empleados en esta técnica, y debido a la sensibilidad del compuesto no fue posible realizar el análisis elemental (**AE**).

7.1.4 Preparación de $[\text{MgI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]_2 (6)$. A una suspensión de **1** (0.3 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 26 mg de potasio (0.66 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución translúcida, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente vía cánula a una suspensión de MgI_2 (0.17 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución ligeramente opaca, la cual se mantuvo en agitación por 48 h más. Por último, se realizó la evaporación del disolvente, y se hizo una extracción con CH_2Cl_2 (10 mL),

obteniendo una solución de color amarillo. El sólido obtenido se recrystalizó de THF (5 mL) a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco. 0.31 g, 0.19 mmol (66 %). **Pf.** $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc). **IR** (KBr/ cm^{-1}): 659 ($\nu_{\text{P}=\text{S}}$), 634 ($\nu_{\text{P}-\text{S}}$). **$^1\text{H RMN}$** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 7.40 – 7.60 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.24 – 7.15 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.73 (m, 8H, O- CH_2 (THF)), 1.69 (m, 8H, - CH_2 (THF)); **$^{31}\text{P RMN}$** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 30.7 (P=S), 35.7 (P-S(Mg)). **ESI** (CH_3OH): (+) $[\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{Mg}_2\text{I}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2][\text{CH}_3\text{OH}]$ 1552 *m/z*; (-) 501 *m/z*.

7.1.5 Preparación de $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]_2$ (7). A una suspensión de **2** (0.3 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 13 mg de sodio (0.55 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución translúcida, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente vía cánula a una suspensión de MgI_2 (0.14 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución ligeramente opaca, la cual se mantuvo en agitación por 48 h más. Por último, se realizó la evaporación del disolvente, y se hizo una extracción con CH_2Cl_2 (10 mL), obteniendo una solución de color amarillo. El sólido obtenido se recrystalizó de THF (5 mL) a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco. 0.32 g, 0.19 mmol (78 %). **Pf.** $188\text{ }^{\circ}\text{C}$. **IR** (KBr/ cm^{-1}): 586 ($\nu_{\text{P}=\text{Se}}$), 561 ($\nu_{\text{P}-\text{Se}}$). **$^1\text{H RMN}$** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 7.72 – 7.54 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.34 – 7.28 (m, 12H *m*, *p*-Ph-H), 3.86 (m, 8H, O- CH_2 (THF)), 1.78 ppm (m, 8H, - CH_2 (THF)); **$^{31}\text{P RMN}$** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 20.2 (P=Se), 22.6 (P-Se(Mg)). **ESI** (CH_3OH): (+) $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{Mg}_2\text{I}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{Se}_4$ 1238 *m/z*; (-) 594 *m/z*.

7.1.6 Preparación de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_2]_2$ (8). A una suspensión de **1** (0.3 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 26 mg de potasio (0.66 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color anaranjado, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente vía cánula a una suspensión de CaI_2 (0.09 g, 0.30 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente. La suspensión blanquizca resultante se mantuvo en agitación por 48 h más, para luego filtrar,

obteniendo una solución de color amarillo, la cual se concentró a 10 mL, y se dejó cristalizar a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino ligeramente amarillo, 0.31 g, 0.14 mmol (94 %). **Pf.** $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc). **IR** (KBr/ cm^{-1}): 660 ($\nu_{\text{P-S}}$), 638 ($\nu_{\text{P-S}}$). **RMN** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): **^1H** δ 7.76 – 7.68 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.22 – 6.92 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.69 (m, 4H, O-CH₂ (THF)), 1.10 ppm (m, 4H, -CH₂ (THF)); **^{31}P** RMN (121.6 MHz, $\text{CD}_3\text{OD-}d_4$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 32.0 (P=S); **^{31}P MAS RMN** (161.9 MHz) δ 30.0 (P=S), 35.2 (P-S(Ca)). **ESI** (CH_3OH): (+) $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{CaN}_3\text{P}_2\text{S}_2$ 540 *m/z*, $\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{Ca}_2\text{N}_9\text{P}_6\text{S}_6$ 1580 *m/z*; (-) 501 *m/z*; **AE (%)** : $\text{C}_{120}\text{H}_{112}\text{Ca}_2\text{N}_{12}\text{O}_4\text{P}_8\text{S}_8$ (2370.7 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) **Cal** : C 60.8, H 4.8, N 7.1; **Enc**: C 61.0 H 4.9, N 7.3.

7.1.7 Preparación de [Ca{4,5-(P(Se) ϕ_2)₂tz}(thf)₂] (9). A una suspensión de **2** (0.3 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 13 mg de sodio (0.55 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución translúcida, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente vía cánula a una suspensión de CaI_2 (0.15 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente. Seguido, se obtuvo una solución ligeramente opaca, la cual se mantuvo en agitación por 48 h más. Por último, se realizó la evaporación del disolvente, y se hizo una extracción con CH_2Cl_2 (10 mL), obteniendo una solución de color amarillo. El sólido obtenido se recristalizó de THF (5 mL) a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco. 0.34 g, 0.20 mmol (81 %). **Pf.** $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc). **IR** (KBr/ cm^{-1}): 587 ($\nu_{\text{P=Se}}$), 565 ($\nu_{\text{P-Se}}$). **^1H RMN** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 7.60 – 7.40 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.22 – 7.30 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.64 (m, 4H, O-CH₂ (THF)), 1.65 ppm (m, 4H, -CH₂ (THF)); **^{31}P RMN** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 21.0 (P=Se), 23.1 (P-Se(Ca)); **^{77}Se MAS RMN** (57.2 MHz) δ - 388.6 (P=Se) (*d*, $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = 685\text{ Hz}$), -366.6 (P-Se(Ca)) (*d*, $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = -759\text{ Hz}$). **ESI** (CH_3OH): (+) $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{CaIN}_3\text{P}_2^{80}\text{Se}_2][\text{Na}]$ 784 *m/z*; (-) 594 *m/z*.

7.1.8 Preparación de [SrI{4,5-(P(S) ϕ_2)₂tz}(thf)₃]₂ (10). A una suspensión de **1** (0.3 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 26 mg de potasio (0.66 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color anaranjado, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente vía cánula a una

suspensión de SrI_2 (0.20 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente. La suspensión blanquizca resultante se mantuvo en agitación por 48 h más, para luego filtrar, obteniendo una solución de color amarillo, la cual se concentró a 10 mL, y se dejó cristalizar a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco, 0.43 g, 0.18 mmol (78 %). **Pf.** $205\text{ }^\circ\text{C}$ (desc). **IR** ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): 659 ($\nu_{\text{P}=\text{S}}$), 640 ($\nu_{\text{P}-\text{S}}$). **^1H RMN** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.76 – 7.69 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.14 – 6.90 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.76 (m, 12H, O- CH_2 (THF)), 1.81 ppm (m, 12H, $-\text{CH}_2$ (THF)); **^{31}P RMN** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 34.0 (P=S); **^{31}P RMN** (121.6 MHz, CDCl_3 ($-60\text{ }^\circ\text{C}$), 85% H_3PO_4): δ 30.4 (P=S), 36.7 (P-S(Sr)); **^{31}P RMN** (121.6 MHz, CD_2Cl_2 ($-80\text{ }^\circ\text{C}$), 85% H_3PO_4): δ 30.8 (P=S), 36.4 (P-S(Sr)); **^{31}P RMN** (121.6 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 31.9 (P=S), **^{31}P MAS RMN** (161.9 MHz) δ 29.2 (P=S), 35.9 (P-S(Sr)). **ESI-MS** (CH_3OH): (+) $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{SrN}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2$ 804 *m/z*; (-) 501 *m/z*; **AE** (%) $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{Sr}_2\text{I}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_4\text{S}_4$ ($1862.8\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) **Cal** : C 49.0, H 4.8, N 4.5; **Enc** : C 49.2, H 4.9, N 4.5.

7.1.9 Preparación de $[\text{Sr}\{\text{4,5-(P(Se)}\phi_2\text{)}_2\text{tz}\}(\text{thf})_2$ (11). A una suspensión de **2** (0.3 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 13 mg de sodio (0.55 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución translúcida, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente vía cánula a una suspensión de SrI_2 (0.17 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente. Seguido, se obtuvo una solución ligeramente opaca, la cual se mantuvo en agitación por 48 h más. Por último, se realizó la evaporación del disolvente, y se hizo una extracción con CH_2Cl_2 (10 mL), obteniendo una solución de color amarillo. El sólido obtenido se recristalizó de THF (5 mL) a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco, 0.33 g, 0.19 mmol (75 %). **Pf.** $276\text{ }^\circ\text{C}$ (desc). **IR** ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): 586 ($\nu_{\text{P}=\text{Se}}$), 562 ($\nu_{\text{P}-\text{Se}}$) **^1H RMN** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.54 – 7.32 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.22 – 7.00 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.62 (m, 4H, O- CH_2 (THF)), 1.70 (m, 4H, $-\text{CH}_2$ (THF)), **^{31}P RMN** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 21.7 (P=Se), 21.6 (P-Se(Sr)); **ESI** (CH_3OH): (+) $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{SrIN}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{Se}_2$ 1097 *m/z*; (-) 594 *m/z*.

7.1.10 Preparación de $[\{\text{Ba}(\text{4,5-(P(S)}\phi_2)_2\text{tz})_2(\text{thf})_7\}]$ (12). A una suspensión de **1** (0.30 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 26 mg de potasio (0.66 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color anaranjado, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente vía cánula a una suspensión de BaI_2 (0.20 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente. La suspensión blanquizca resultante se mantuvo en agitación por 48 h más, para luego filtrar, obteniendo una solución de color amarillo, la cual se concentró a 10 mL, y se dejó cristalizar a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco, 0.48 g, 0.23 mmol (76 %). **Pf.** $140\text{ }^\circ\text{C}$. **IR** ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): 659 ($\nu_{\text{P=S}}$), 637 ($\nu_{\text{P-S}}$) **^1H RMN** (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 8.01 – 7.80 (m, 8H, *o*-Ph-H), δ 7.10 – 6.80 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.52 (m, 12H, O- CH_2 (THF)), 1.80 (m, 12H, - CH_2 (THF)); **^{31}P RMN** (121.6 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 31.9 (P=S), **^{31}P RMN** (121.6 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 29.3 (P=S), 34.1 (P-S(Ba)); **^{31}P MAS RMN** (161.9 MHz) δ 30.8(P=S), 37.9(P-S(Ba)). **ESI** (CH_3OH): (+) $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{BaN}_3\text{P}_2\text{S}_2$ 638 *m/z*; (-) 501 *m/z*; **AE** (%) $\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{Ba}_2\text{I}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_4$ ($2106.4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) **Cal** : C 47.9, H 5.0, N 4.0; **Enc**: C 47.7, H 4.9, N 4.1.

7.1.11 Preparación de $[\{\text{Ba}(\text{4,5-(P(Se)}\phi_2)_2\text{tz})_2(\text{thf})_7\}]$ (13). A una suspensión de **2** (0.3 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 13 mg de sodio (0.55 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución translúcida, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente vía cánula a una suspensión de CaI_2 (0.15 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente. Seguido, se obtuvo una solución ligeramente opaca, la cual se mantuvo en agitación por 48 h más. Posteriormente, se realizó la evaporación del disolvente, y se hizo una extracción con CH_2Cl_2 (10 mL), obteniendo una solución de color amarillo. El sólido obtenido se recrystalizó de THF (5 mL) a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco, 0.33 g, 0.17 mmol (70 %). **Pf.** $130\text{ }^\circ\text{C}$. **IR** ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): 584 ($\nu_{\text{P=Se}}$), 559 ($\nu_{\text{P-Se}}$). **^1H RMN** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 7.68 – 7.62 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.40 – 7.20 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.52 (m, 4H, O- CH_2 (THF)), 1.80 ppm (m, 4H, - CH_2 (THF)); **^{31}P RMN** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 20.5 (P=Se), 22.0 (P-Se(Ba)), **^{77}Se RMN** (MAS) (57.2 MHz) δ -397.1

(P=Se) ($d, {}^1J_{\text{Se-}^{31}\text{P}} = 686 \text{ Hz}$), $\delta -377.0$ (P-Se(Ba)) ($d, {}^1J_{\text{Se-}^{31}\text{P}} = 800 \text{ Hz}$). **ESI** (CH₃OH): (+) C₃₈H₄₀BaN₃P₂Se₂ 734 m/z , [C₅₂H₄₀Ba₂I₂N₆P₄⁸⁰Se₄]-[P(Se)Φ₂] 1453 m/z ; (-) 594 m/z . **AE** (%) C₈₀H₉₆Ba₂I₂N₆O₇P₄Se₄ (2226.0 g·mol⁻¹) **Cal** : C 43.2, H 4.4, N 3.8; **Enc**: C 42.8, H 4.6, N 3.6.

7.2 Síntesis de los Compuestos de Cationes Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ con enlaces M-E (E = S, Se)

Relación Molar (2:1)

7.2.1 Preparación de [Mg{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}₂(thf)₄] (14). A una suspensión de **1** (0.3 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 26 mg de potasio (0.66 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color anaranjado, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente via cánula a una suspensión de MgI₂ (0.08 g, 0.30 mmol) 20 mL de THF a temperatura ambiente. La suspensión blancuzca resultante se mantuvo en agitación por 48 h más, para luego filtrar bajo celita, obteniendo una solución de color amarillo, la cual se concentró a 10 mL, y se dejó cristalizar a - 10 °C, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino amarillo, 0.32 g, 0.24 mmol (82 %). **Pf.** 308 °C (desc). **IR** (KBr/cm⁻¹): 691 (ν_{P=S}), 657 (ν_{P-S}). **¹H RMN** (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 8.06 – 7.85 (m, 8H, *o*-Ph-H), δ 6.96 – 6.84 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), δ 3.52 (m, 4H, O-CH₂ (THF)), δ 1.80 ppm (m, 4H, -CH₂ (THF)); **³¹P RMN** (121.6 MHz, CDCl₃, 85% H₃PO₄): δ 30.1 (P=S). **ESI** (La muestra no presento ionización en los disolventes empleados para esta técnica). **AE** (%) C₆₈H₇₂MgN₆O₄P₄S₄ (1312.3 g·mol⁻¹) **Cal** : C 62.2, H 5.5, N 6.4; **Enc**: C 62.5, H 5.6, N 6.2.

7.2.2 Preparación de [Mg{4,5-(P(Se)φ₂)₂tz}₂(thf)₄] (15). A una suspensión de **2** (0.3 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 13 mg de sodio (0.55 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color anaranjado, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adiciono lentamente via cánula a una suspensión de MgI₂ (0.07 g, 0.25 mmol) 20 mL de THF a temperatura ambiente. La suspensión blancuzca resultante se mantuvo en agitación por 48 h más, para luego filtrar bajo celita, obteniendo una solución de color amarillo, la cual se concentro a 10 mL, y se

dejó cristalizar a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino amarillo, 0.26 g, 0.19 mmol (76 %). **Pf.** $342\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc). **IR** (KBr/ cm^{-1}): 594 ($\nu_{\text{P=Se}}$), 565 ($\nu_{\text{P-Se}}$). **$^1\text{H RMN}$** (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): 7.60 – 7.41 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.16 – 6.90 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.68 (m, 4H, O- CH_2 (THF)), 1.79 ppm (m, 4H, - CH_2 (THF)); **RMN** (121.6 MHz, CDCl_3 , 85% H_3PO_4): δ 21.3 (P=Se). **ESI** (CH_3OH): (+) (La muestra no exhibe fragmentos representativos al compuesto por posible descomposición); (-). **AE** (%) $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{MgN}_6\text{O}_4\text{P}_4\text{Se}_4$ ($1504.1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) **Cal** : C 54.4, H 4.8, N 5.6; **Enc**: C 54.5, H 4.8, N 5.6.

7.2.3 Preparación de $[\text{Ca}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (16). A una suspensión de **2** (0.3 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 13 mg de potasio (0.66 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color anaranjado, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adiciono lentamente vía canúla a una suspensión de CaI_2 (0.07 g, 0.25 mmol) 20 mL de THF a temperatura ambiente. La suspensión blancuzca resultante se mantuvo en agitación por 48 h más, para luego filtrar bajo celita, obteniendo una solución de color amarillo, la cual se concentro a 10 mL, y se dejó cristalizar a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino amarillo, 0.29 g, 0.10 mmol (76 %). **Pf.** $316\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc). **IR** (KBr/ cm^{-1}): 587 ($\nu_{\text{P=Se}}$), 565 ($\nu_{\text{P-S}}$). **$^1\text{H RMN}$** (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 7.63 – 7.52 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.36 – 7.24 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.68 (m, 8H, O- CH_2 (THF)), 1.72 ppm (m, 8H, - CH_2 (THF)); **$^{31}\text{P RMN}$** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 22.0 . **$^{31}\text{P RMN}$** (121.6 MHz, CDCl_3 , $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 20.9 (P=Se), 23.2 (P-Se(Ba)). **ESI** (CH_3OH): (+) $[\text{C}_{104}\text{H}_{80}\text{Ca}_2\text{N}_{12}\text{P}_8\text{Se}_8][\text{K}]$ 2497 *m/z*; (-) 594 *m/z*.

7.2.4 Preparación de $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (17). A una suspensión de **1** (0.3 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 26 mg de potasio (0.66 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color anaranjado, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adiciono lentamente vía canúla a una suspensión de SrI_2 (0.10 g, 0.30 mmol) 20 mL de THF a temperatura ambiente. La suspensión blancuzca resultante se mantuvo en agitación por 48 h más, para luego filtrar bajo celita, obteniendo una solución de color amarillo, la cual se concentro a 10 mL, y se

dejó cristalizar a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco, 0.29 g, 0.13 mmol (84 %). **Pf.** $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc). **IR** (KBr/ cm^{-1}): 664 ($\nu_{\text{P}=\text{S}}$), 639 ($\nu_{\text{P}=\text{S}}$). **^1H RMN** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 7.54 – 7.32 (m, 8H, *o*-Ph-H), δ = 7.10 – 6.98 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), δ = 3.69 (m, 4H, O- CH_2 (THF)), 1.80 (m, 4H, - CH_2 (THF)); **^{31}P RMN** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 33.6; **^{31}P RMN** (121.6 MHz, CDCl_3 ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), 85% H_3PO_4): δ 31.0 (P=S), 37.2 (P-S(Sr)). **ESI** (CH_3OH): (+) $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{SrN}_3\text{P}_2\text{S}_2$ 588 *m/z*, $\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{Sr}_2\text{N}_9\text{P}_6\text{S}_6$ 1676 *m/z* (-) 501 *m/z*; **AE** (%): $\text{C}_{112}\text{H}_{96}\text{Sr}_2\text{N}_{12}\text{O}_2\text{P}_8\text{S}_8$ ($2320.2\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): **Cal** : C 57.9, H 4.2, N 7. **Enc**: C 57.6 H 4.6 N 6.6.

7.2.5 Preparación de $[\text{Sr}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (18). A una suspensión de **2** (0.3 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 13 mg de potasio (0.55 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color anaranjado, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adiciono lentamente vía canúla a una suspensión de SrI_2 (0.09 g, 0.25 mmol) 20 mL de THF a temperatura ambiente. La suspensión blancuzca resultante se mantuvo en agitación por 48 h más, para luego filtrar bajo celita, obteniendo una solución de color amarillo, la cual se concentro a 10 mL, y se dejó cristalizar a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco, 0.28 g, 0.10 mmol (78 %). **Pf.** $227\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc). **IR** (KBr/ cm^{-1}): 585 ($\nu_{\text{P}=\text{Se}}$), 560 ($\nu_{\text{P}=\text{Se}}$). **^1H RMN** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 7.62 – 7.42 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.16 – 7.00 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.68 (m, 4H, O- CH_2 (THF)), 1.71 ppm (m, 4H, - CH_2 (THF)); **^{31}P RMN** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 22.0; **^{77}Se RMN** (MAS) (57.2 MHz) δ = -337.5 (P=Se) (d , $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}}$ = 464 Hz), -321.9 (P-Se(Sr)) (d , $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}}$ = 434 Hz). **ESI** (CH_3OH): (+) No presenta una fragmentación representativa por posible descomposición.

7.2.6 Preparación de $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (19). A una suspensión de **1** (0.3 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 26 mg de potasio (0.66 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color anaranjado, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adiciono lentamente vía canúla a una suspensión de SrI_2 (0.10 g, 0.30 mmol) 20 mL de THF a temperatura ambiente. La

suspensión blanquizca resultante se mantuvo en agitación por 48 h más, para luego filtrar bajo celita, obteniendo una solución de color amarillo, la cual se concentró a 10 mL, y se dejó cristalizar a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco, 0.29 g, 0.11 mmol (76 %). **Pf.** $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc). **IR** (KBr/ cm^{-1}): 661 ($\nu_{\text{P}=\text{S}}$), 638 ($\nu_{\text{P}-\text{S}}$). **$^1\text{H RMN}$** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 7.65 – 7.42 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.18 – 7.00 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.56 (m, 4H, O-CH₂ (THF)), 1.90 ppm (m, 4H, -CH₂ (THF)); **$^{31}\text{P RMN}$** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 33.5 (P=S); **$^{31}\text{P RMN}$** (121.6 MHz, CDCl_3 ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), 85% H_3PO_4): δ 30.4 (P=S), 37.1 (P-S(Ba)). **ESI** (CH_3OH): (+) $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BaN}_3\text{P}_2\text{S}_2$ 638 *m/z*, (+) $\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{Ba}_2\text{N}_9\text{P}_6\text{S}_6$ 1776 *m/z*, (-) 501 *m/z*. **AE** (%): $\text{C}_{112}\text{H}_{96}\text{Ba}_2\text{N}_{12}\text{O}_2\text{P}_8\text{S}_8$ ($2420.0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): **Cal**: C 55.6, H 4.0, N 6.9. **Enc**: C 55.0 H 4.6, N 6.4.

7.2.7 Preparación de $[\text{Ba}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\phi_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2$ (20**).** A una suspensión de **2** (0.3 g, 0.50 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 13 mg de potasio (0.55 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución translúcida, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente vía cánula a una suspensión de BaI_2 (0.10 g, 0.25 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución ligeramente opaca, la cual se mantuvo en agitación por 48 h más. Por último, se realizó la evaporación del disolvente, y se hizo una extracción con CH_2Cl_2 (10 mL), obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino blanco, 0.25 g, 0.09 mmol (68 %). **Pf.** $313\text{ }^{\circ}\text{C}$ (desc). **IR** (KBr/ cm^{-1}): 586 ($\nu_{\text{P}=\text{Se}}$), 562 ($\nu_{\text{P}-\text{Se}}$). **$^1\text{H RMN}$** (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ = 7.64 – 7.44 (m, 8H, *o*-Ph-H), δ 7.18 – 7.00 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.65 (m, 4H, O-CH₂ (THF)), 1.76 (m, 4H, -CH₂ (THF)); **$^{31}\text{P RMN}$** (121.6 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 22.0 (P=Se); **$^{31}\text{P RMN}$** (121.6 MHz, CDCl_3 , $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85% H_3PO_4): δ 19.9 (P=Se), 22.6 (P-Se(Ba)). **ESI** (CH_3OH): El compuesto no presentó una fragmentación representativa por posible descomposición.

7.3 Síntesis de los Compuestos de Cationes Sn^{2+} , Pb^{2+} con enlaces M-E (E = S, Se)

Durante el estudio estructural de los compuestos de cationes divalentes del grupo 14 (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}), mediante diversas rutas sintéticas sólo fue posible aislar los compuestos **21** y **22**, mediante reacciones de ácido-base y metátesis, respectivamente. Esto debido a

que los compuestos presentaron hidrólisis ya que se aislaba el ligante libre, o no reaccionaba debido a que en algunos casos se obtenía la sal del ligante.

7.3.1 Preparación de [Sn{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}₂]₂ (21). En un matraz se mezcló **1** (0.3 g, 0.60 mmol) y Sn(N(SiMe₃)₂)₂ (0.26 g, 0.60 mmol), en ausencia de disolvente. La mezcla de reacción se calentó lentamente bajo agitación hasta llegar a 100 °C al vacío. Se obtuvo un sólido, ligeramente amarillo. El producto de reacción se disolvió en tolueno (15 mL), y se filtró. La solución se concentró a 10 mL y se dejó cristalizar a - 10 °C. Obteniendo cristales incoloros. Sólido monocristalino blanco, 0.26 g, 0.12 mmol (76 %). **Pf.** 252 °C (desc). **IR** (KBr/cm⁻¹): 658 (ν_{P=S}), 633 (ν_{P-S}). **¹H RMN** (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 7.62 – 7.42 (m, 8H, *o*-Ph-H), 7.24 – 7.14 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H); **³¹P RMN** (121.6 MHz, C₆D₆, 25 °C, 85% H₃PO₄): δ 30.0 (P=S), 34.9 (P-S(Sn)) ppm; **¹¹⁹Sn RNM** (98.8 MHz, C₆D₆, 25 °C, SnMe₄) δ - 103.7 (²J_{Sn-P} = 113 Hz). **ESI** (CH₃OH): El sólido presenta descomposición en los disolventes de medición empleados en esta técnica, y debido a la sensibilidad del compuesto no fue posible medir análisis elemental (**AE**).

7.3.2 Preparación de [Pb{4,5-(P(S)φ₂)₂tz}₂(thf)]₂ (22). A una suspensión de **1** (0.3 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente se agregó 26 mg de potasio (0.66 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 h hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color anaranjado, la cual se filtró bajo celita para eliminar el material insoluble. Posteriormente, la solución se adicionó lentamente vía cánula a una suspensión de PbCl₂ (0.17 g, 0.60 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente. La suspensión blancuzca resultante se mantuvo en agitación por 48 h más, para luego filtrar, obteniendo una solución de color café, la cual se concentró a 10 mL, y se dejó cristalizar a - 10 °C, obteniendo cristales incoloros. Sólido microcristalino ligeramente café, 0.30 g, 0.12 mmol (79 %). **Pf** 116 °C (desc). **IR** (KBr/cm⁻¹): 659 (ν_{P=S}), 630 (ν_{P-S}). **¹H RMN** (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): 8.00 -7.80 (m, 8H, *o*-Ph-H), 6.98 – 6.86 (m, 12H, *m*, *p*-Ph-H), 3.34 (m, 4H, O-CH₂ (THF)), 1.64 (m, 4H, -CH₂ (THF)); **³¹P RMN** (121.6 MHz, C₆D₆-*d*₄, 25 °C, 85% H₃PO₄): δ 30.8 (P=S), 33.4 (P-S(Pb)). **ESI** (CH₃OH): [C₁₀₄H₈₀N₁₂P₈S₈Pb₂][Na] 2439 *m/z*; (-) 500 *m/z*. **AE** (%), (**Cal**) : C₁₂₀H₁₁₂Pb₂N₁₂O₄P₈S₈ (2704.4 g·mol⁻¹): C 53.3, H 4.2, N 6.2; (**Enc**): C 53.2 H 4.2, N 6.4.

8. Datos Cristalográficos

	(5)	(8)	(9a)	(10)
Fórmula	C ₁₇₀ H ₁₃₈ Mg ₄ N ₁₈ O ₂ P ₁₂ S ₁₂ · 5(C ₇ H ₈)	C ₁₁₂ H ₉₆ Ca ₂ N ₁₂ O ₂ P ₈ S ₈ · 5(C ₄ H ₈ O)	C ₆₈ H ₇₆ Ca ₂ N ₆ O _{7.74} P ₄ Se _{2.26} · 4(C ₄ H ₈ O), 2(I)	C ₇₆ H ₈₈ I ₂ N ₆ O ₆ P ₄ S ₄ Sr ₂ · 2(C ₄ H ₈ O)
Peso Molecular (gmol⁻¹)	3779.25	2586.93	2026.21	2006.89
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Temp (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>a</i> (Å)	16.773(2)	13.142(2)	13.773(1)	14.615(3)
<i>b</i> (Å)	17.006(2)	15.793(3)	13.602(1)	12.996(2)
<i>c</i> (Å)	19.206(3)	17.389(3)	24.536(1)	24.003(4)
α (°)	115.23(2)	113.16(2)	90.00(1)	90.00(1)
β (°)	97.89(3)	99.71(3)	104.22(3)	106.67(3)
γ (°)	98.64(2)	92.56(3)	90.00(1)	90.00(1)
<i>V</i> (Å³)	4773.8(16)	3246.1(12)	4455.9(1)	4367(1)
<i>Z</i>	1	1	2	2
ρ_{cal} (g·cm⁻³)	1.315	1.323	1.510	1.526
μ (mm⁻¹)	0.311	0.375	1.878	2.154
<i>F</i>(000)	1970	1356	2062	2040
Dimensiones del Cristal (mm³)	0.27 x 0.24 x 0.19	0.22 x 0.20 x 0.07	0.32 x 0.25 x 0.22	0.20 x 0.15 x 0.09
Intervalos de θ durante la colección (°)	1.53 - 25.37	1.58 - 25.35	1.55 - 32.15	1.80 - 25.39
Indices	-20 < <i>h</i> < 20 -20 < <i>k</i> < 20 -23 < <i>l</i> < 23	-15 < <i>h</i> < 15 -19 < <i>k</i> < 19 -20 < <i>l</i> < 20	-20 < <i>h</i> < 20 -20 < <i>k</i> < 19 -36 < <i>l</i> < 36	-17 < <i>h</i> < 17 -15 < <i>k</i> < 15 -28 < <i>l</i> < 28
No. de reflexiones colectadas	49128	32569	84192	29235
No. de refl. indep (<i>R</i>_{int})	17434 (0.0498)	11841 (0.0557)	15483 (0.0387)	7985 (0.0614)
No. de datos / Restricciones / Parámetros	17434 / 3886 / 1538	11841 / 747 / 922	15483 / 495 / 601	7985 / 224 / 542
Bondad de ajuste para <i>F</i>²	1.030	1.023	1.048	1.011
<i>R</i>₁,^a <i>wR</i>₂^b (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0636, 0.1580	0.0520, 0.1140	0.0421, 0.1098	0.0450, 0.0997
<i>R</i>₁,^a <i>wR</i>₂^b (todos los datos)	0.0845, 0.1730	0.0726, 0.1245	0.0499, 0.1135	0.0724, 0.1122
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å⁻³)	0.910 / -0.938	0.497 / -0.319	1.950 / -0.628	1.405 / -0.417

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$

	(12)	(13)	(14)	(15)
Fórmula	C ₈₀ H ₉₆ Ba ₂ I ₂ N ₆ O ₇ P ₄ S ₄ (C ₄ H ₈ O)	C ₈₀ H ₉₆ Ba ₂ I ₂ N ₆ O ₇ P ₄ Se ₄ (C ₄ H ₈ O)	C ₆₈ H ₇₂ MgN ₆ O ₄ P ₄ S ₄	C ₆₈ H ₇₂ MgN ₆ O ₄ P ₄ Se ₄
Peso Molecular (gmol⁻¹)	2106.33	2293.93	1313.75	1501.35
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temp (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
a (Å)	14.474(2)	14.570(2)	15.667(4)	15.843(3)
b (Å)	13.015(2)	13.049(2)	12.482(3)	12.614(1)
c (Å)	24.200(3)	24.227(3)	16.853(4)	16.883(4)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	107.31(2)	107.31(2)	93.030(4)	92.805(3)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å³)	4352(1)	4397.5(11)	3291.1(14)	3369.9(9)
Z	2	2	2	2
ρ_{cal} (g·cm⁻³)	1.607	1.732	1.326	1.480
μ (mm⁻¹)	1.835	3.377	0.304	2.334
F(000)	2112	2256	1380	1524
Dimensiones del Cristal (mm³)	0.20 x 0.20 x 0.07	0.32 x 0.26 x 0.11	0.306 x 0.292 x 0.108	0.264 x 0.178 x 0.088
Intervalos de θ durante la colección (°)	1.76 - 25.38	1.76 - 25.03	2.03 - 25.37	1.72 - 25.34
Indices	-17 < h < 17 -15 < k < 15 -29 < l < 29	-17 < h < 17 -15 < k < 15 -28 < l < 28	-18 < h < 18 -15 < k < 15 -20 < l < 20	-19 < h < 19 -15 < k < 15 -18 < l < 20
No. de reflexiones colectadas	31921	23651	25419	17858
No. de refl. indep (R_{int})	15712 (0.0379)	14965 (0.0293)	5993 (0.1190)	6143 (0.0712)
No. de datos / Restricciones / Parámetros	15712 / 187 / 1038	14965 / 191 / 1038	5993 / 41 / 413	6143 / 41 / 413
Bondad de ajuste para F²	1.013	1.007	1.092	0.980
R₁,^a wR₂^b (I > 2σ(I))	0.0354, 0.0732	0.0337, 0.0707	0.0807, 0.1675	0.0468, 0.0893
R₁,^a wR₂^b (todos los datos)	0.0383, 0.0747	0.0381, 0.0724	0.1285, 0.1865	0.0808, 0.1001
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å⁻³)	1.369 / -0.806	1.347 / -0.643	0.789 / 0.408	0.533 / 0.526

^a R₁ = Σ||F_o| - |F_c||/Σ|F_o|. ^b wR₂ = [Σw (F_o² - F_c²)²/Σ(F_o²)²]^{1/2}

	(17)	(17a)	(18a)	(21)
Fórmula	C ₁₁₂ H ₉₆ N ₁₂ O ₂ P ₈ S ₈ Sr ₂ · 6(CHCl ₃)	C ₁₁₂ H ₉₆ N ₁₂ O _{2.28} P ₈ S ₈ Sr ₂ · 5(C ₄ H ₈ O)	C ₁₁₂ H ₉₆ N ₁₂ O _{2.42} P ₈ Se ₈ Sr ₂ · 5(C ₄ H ₈ O)	C ₁₀₄ H ₈₀ N ₁₂ P ₈ S ₈ Sn ₂ · 4(C ₇ H ₈)
Peso Molecular (gmol⁻¹)	3037.70	2686.49	3063.93	2551.85
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 1̄
Temp (K)	100(2) K	100(2)	100(2)	100(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
a (Å)	15.4148(9)	13.115(1)	13.225(2)	12.226(2)
b (Å)	16.4173(9)	15.783(1)	15.922(2)	14.580(2)
c (Å)	17.0172(10)	17.341(3)	17.320(3)	17.901(3)
α (°)	66.271(1)	113.14(1)	113.14(1)	68.85(2)
β (°)	63.843(1)	99.59(2)	100.14(3)	78.72(2)
γ (°)	62.287(1)	91.91(1)	91.59(2)	78.26(1)
V (Å³)	3314.8(3)	3235.2(5)	3284.2(11)	2887.5(17)
Z	1	1	1	1
ρ_{cal} (g·cm⁻³)	1.522	1.379	1.549	1.467
μ (mm⁻¹)	1.444	1.113	3.186	0.746
F(000)	1540	1394	1539	1304
Dimensiones del Cristal (mm³)	0.24 x 0.22 x 0.15	0.39 x 0.31 x 0.28	0.20 x 0.17 x 0.15	0.17 x 0.12 x 0.08
Intervalos de θ durante la colección (°)	2.23 - 25.05	1.84 - 25.36	1.57 - 25.01	1.60 - 25.34
Indíces	-18 < h < 18 -19 < k < 19 -20 < l < 20	-15 < h < 15 -19 < k < 19 -20 < l < 20	-15 < h < 15 -18 < k < 18 -20 < l < 20	-14 < h < 14 -17 < k < 17 -21 < l < 21
No. de reflexiones colectadas	37225	44593	29149	31589
No. de refl. indep (R_{int})	11734 (0.0221)	11839 (0.0155)	11514 (0.0609)	10532 (0.0430)
No. de datos / Restricciones / Parámetros	11734 / 187 / 803	11839 / 1016 / 969	11514 / 684 / 901	10532 / 0 / 712
Bondad de ajuste para F²	1.039	1.022	1.024	1.029
R₁,^a wR₂^b (I > 2σ(I))	0.0273, 0.0685	0.0243, 0.0600	0.0498, 0.1001	0.0413, 0.0939
R₁,^a wR₂^b (todos los datos)	0.0324, 0.0712	0.0257, 0.0606	0.0794, 0.1108	0.0499, 0.0982
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å⁻³)	0.604/ -0.493	0.442, -0.356	0.965, -0.699	0.935, -0.584

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$

	(22)
Fórmula	$C_{112}H_{96}N_{12}O_2P_8Pb_2S_8 \cdot 5(C_4H_8O)$
Peso Molecular (gmol⁻¹)	2921.15
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Temp (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
a (Å)	13.167(1)
b (Å)	15.804(2)
c (Å)	17.146(2)
α (°)	113.16(1)
β (°)	99.39(1)
γ (°)	92.04(2)
V (Å ³)	3216.8(17)
Z	1
ρ_{cal} (g·cm ⁻³)	1.508
μ (mm ⁻¹)	2.904
$F(000)$	1480
Dimensiones del Cristal (mm³)	0.38 x 0.26 x 0.16
Intervalos de θ durante la colección (°)	1.85 - 25.38
Indices	-15 < h < 15 -18 < k < 18 -20 < l < 20
No. de reflexiones colectadas	32156
No. de refl. indep (R_{int})	11706 (0.0291)
No. de datos / Restricciones / Parámetros	11706 / 521 / 876
Bondad de ajuste para F^2	1.050
$R_1,^a wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0245, 0.0570
$R_1,^a wR_2^b$ (todos los datos)	0.0269, 0.0579
Pico diferencial mayor / hueco (e·Å⁻³)	1.165/ -0.460

^a $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$. ^b $wR_2 = \frac{[\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}}$

9. Publicaciones Derivadas de este Trabajo

1. **Structural Study of Alkaline-Earth Metal Heterocycles Supported by Triazole based Sulfur Ligands**, Balanta-Diaz, J. A.; Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Toscano, R. A.; Morales-Juárez, J.; Cea-Olivares, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011** (*En prensa*).

2. **Structural Variety of Alkali Metal Compounds Containing P-E-M (E = S, Se; M = Li, Na, K) Units Derived from Nitrogen Rich Heterocycles**, Balanta-Diaz, J. A.; Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Pineda-Cedeño, L. W.; Toscano, R.; Cea-Olivares, R. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2518 – 2525.

Structural Study of Alkaline-Earth Metal Heterocycles Supported by Triazole-based Sulfur Ligands

Jhon A. Balanta-Díaz,^[a] Mónica Moya-Cabrera,^[b] Vojtech Jancik,^[b] Rubén A. Toscano,^[a] T. Jesús Morales-Juárez,^[c] and Raymundo Cea-Olivares*^[a]

Dedicated to Professor Herbert W. Roesky on the Occasion of His 75th Birthday

Keywords: Alkaline earth metals; Chalcogens; S ligands; Metathesis reactions; NMR spectroscopy

Abstract. The alkaline earth metal complex $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (**2**) and the bimetallic complexes, $[\text{M}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ [$M = \text{Ca}$ (**3**), Sr (**4**), Ba (**5**)], $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_3]$ (**6**), and $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (**7**) were prepared in good yields from the metathesis reactions of the potassium salt of 4,5-bis(diphenylthiophosphoranyl)-1,2,3-triazole $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}]$ (**1**) and M_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), whereas the tetrametallic magnesium hydroxide $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_3]$ (**8**) was obtained as the hydrolysis product from the starting material (MgnBuCl)

and **1**. The NMR study of **2–8** in solution suggests the formation of solvated species in $\text{CD}_3\text{OD-}d_4$, whereas for **4**, **5**, and **6** a fluxional behavior is observed in CD_2Cl_2 . The structural analyses of **3–5**, **6**, and **7** in solid state reveal in all cases a central core defined by M_2N_4 heterocycle bearing $M\text{-S}$ bonding. The degree of aggregation observed for these compounds depends significantly on the size of the metal atom as well as on the metal-ligand molar ratio employed for each reaction.

Introduction

In marked contrast to magnesium, the chemistry of heavy alkaline earth metals was a largely underdeveloped area of coordination chemistry with only a few studies on the coordination behavior of alkaline-earth metal chalcogenides.^[1] Indeed, considerably less attention has been paid to the exploration of $M\text{-S}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) bonds in comparison with $M\text{-O}$.^[2] This lack of the data is in sharp contrast with the potential use of alkaline earth sulfides in a variety of technologically important applications.^[3] Moreover, the preparation of heavy alkaline earth sulfides remains a synthetic challenge, mainly due to the difficulty to obtain these in low aggregation and crystalline

forms. These experimental hurdles are associated with their high ionic character, the large atomic radii and the low solubility of the starting materials and compounds in organic solvents. However, discrete alkaline earth metal compounds containing $M\text{-S}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$, and Ba) bonds were reported with bulky aromatic ligands, such as HSMes^* ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$).^[4]

Recently, our research group has devoted considerable effort in the development of synthetic strategies based on the use of multidentate nitrogen rich compounds containing soft atoms such as sulfur and selenium, as ligands for the coordination to hard metal atoms, which have led to novel structural arrangements. In this regard, we reported on the preparation of metal chalcogenide compounds bearing 4,5-bis(diphenylphosphoranyl)-1,2,3-triazole ligands $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(E)\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}]$ ($E = \text{S}, \text{Se}$).^[5,6] In particular, alkaline chalcogenides of this type show structural arrangements comprising monomeric, dimeric, and polymeric species, all of which bear $M\text{-E(P)}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; E = \text{S}, \text{Se}$) moieties. The use of these types of ligands can lead to discrete structural arrangements for metals with a high tendency for oligomerization.

Herein, we report on the preparation of the alkaline-earth complexes $[\text{Mg}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_4]$ (**2**), $[\text{M}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ [$M = \text{Ca}$ (**3**), Sr (**4**), Ba (**5**)], $[\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_3]$ (**6**), $[\{\text{BaI}(4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz})\}_2(\text{thf})_7]$ (**7**), as well as on the magnesium hydroxide $[\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_3]$ (**8**). Compounds **3–8** exhibit $M\text{-S}$ bonding in solid state and a fluxional behavior in solution depending on the nature of the solvent used.

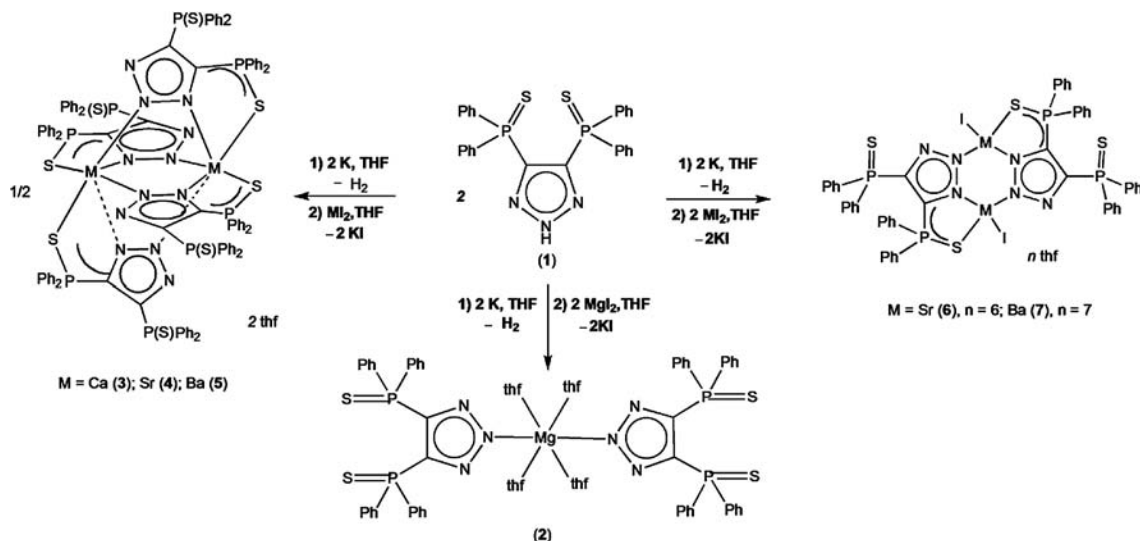
* Dr. R. Cea-Olivares
Fax: +52-55-56-22-44 66
E-Mail: cea@unam.mx

[a] Instituto de Química
Universidad Nacional Autónoma de México Circuito Exterior s/n
Ciudad Universitaria
México D.F. 04510, México

[b] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
UAEM-UNAM
Carr. Toluca-Atlacomulco Km 14.5
Toluca, Estado de México, 50200, México

[c] Facultad de Química
Universidad Autónoma del Estado de México
Paseo Toluca y Colón
50120, Toluca, Estado de México, México

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201100122> or from the author.

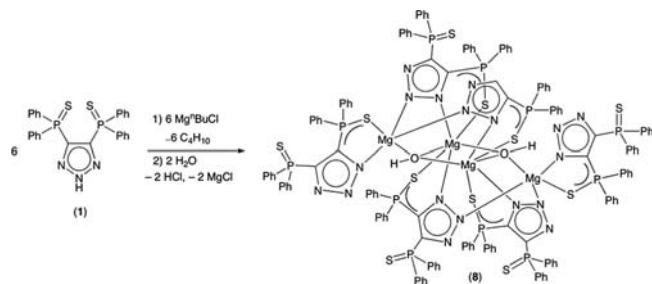


Scheme 1. Preparation of compounds 2–7.

Results and Discussion

As reported previously, 4,5-bis(diphenylthiophosphoranyl)-1,2,3-triazole [$\text{H}\{4,5\text{-(P(S)Ph}_2\text{)}_2\text{tz}\}$] (**1**) can be deprotonated with elemental potassium to give the corresponding potassium salt [$\text{K}\{4,5\text{-(P(S)Ph}_2\text{)}_2\text{tz}\}$] $_n$.^[5] The reaction of [$\text{K}\{4,5\text{-(P(S)Ph}_2\text{)}_2\text{tz}\}$] $_n$, prepared in situ, with the anhydrous metal diiodides in THF at ambient temperature resulted in the formation of complexes **2–7** in good yields (Scheme 1).

Furthermore, the reaction of the protonated ligand **1** with MgnBuCl in the presence of stoichiometric amounts of H_2O gives the molecular magnesium hydroxide [$\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-(P(S)Ph}_2\text{)}_2\text{tz}\}_2$] (**8**) in fair yield (Scheme 2).

Scheme 2. Preparation of compound **8**.

Compounds **2–8** were isolated as air and moisture-sensitive microcrystalline solids. The solubility of these compounds in organic solvents allowed their structural study both in solution and in the solid-state. Compounds **2**, **4–7** are readily soluble in dichloromethane and chloroform, whereas **3** is only soluble in methanol, showing a significant degree of solvation as can be seen by its NMR analysis (vide infra).

The IR spectra of **2–8** were devoid of the N–H stretching vibration, confirming the deprotonation of the ligands, while a strong vibration around 660 cm^{-1} and a less intense band close to 630 cm^{-1} , ascribed to the stretching modes for P–S(M) and

P=S, respectively, are also observed, thus in agreement with the proposed electronic density delocalization for these systems.^[7]

Furthermore, the formation of the products was also confirmed by electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS). It was not possible to identify the representative fragments of **2**, due to the decomposition presented in the solvents used for this technique (CH_3OH). However, compounds **3–7** exhibit monometallic species with a characteristic isotopic pattern at m/z 540 ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{CaN}_3\text{P}_2\text{S}_2$) for **3**, m/z 588 ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{SrN}_3\text{P}_2\text{S}_2$) for **4** and **6**, and m/z 638 ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BaN}_3\text{P}_2\text{S}_2$) for **5** and **7**. It was also possible to identify bimetallic species corresponding to **4** at m/z 1677 ($\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{Sr}_2\text{N}_9\text{P}_6\text{S}_6$) and to **5** at m/z 1776 ($\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{Ba}_2\text{N}_9\text{P}_6\text{S}_6$). However, in the case of **8**, the ionization of the sample could not be achieved in the solvents used for this technique (CH_3OH , THF).

Solution and Solid-State NMR Studies

^1H NMR spectra of **2–8** in solution exhibit the same pattern of signals for all the compounds, corresponding to the deprotonated ligand. In a similar manner, a set of signals due to THF molecules coordinated to the metallic atom can be observed. The number of THF molecules coordinated to the metal atoms in solution, as can be confirmed by ^1H NMR analysis, varies from two to six depending on the metal.

In addition, the ^1H NMR spectrum (C_6D_6) of **8** did not exhibit the characteristic signal for the OH group, which can be due to the low solubility of **2** in this solvent. On the other hand, the ^{31}P NMR spectra for **2–8** exhibit significant differences depending on the solubility of the compounds and hence on the solvent used. The ^{31}P NMR ($\text{CD}_3\text{OD}-d_4$) spectra of **2** and **3** exhibit single signals at $\delta = 30.1$ and 32.0 ppm, respectively. In the case of **3**, measurements at low temperature show no change in its behavior in solution, most probably due to the solvation of the cation by deuterated methanol.

In a similar manner, the ^{31}P NMR (CDCl_3) spectra of **4**, **5**, and **6** show single signals at room temperature at 33.6, 33.5, 31.9 ppm, respectively. However, ^{31}P NMR (CD_2Cl_2) measurements at low temperature ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) of these compounds led to the observation of two separate signals for each compound (31.0 and 37.2 ppm for **4**, 30.4 and 37.1 ppm for **5**, and 30.8 and 36.4 ppm for **6**), thus suggesting the presence of a dynamic behavior in solution. The ^{31}P NMR ($\text{CD}_3\text{OD}-d_4$) spectra of compounds **6** and **7** also show one signal at an identical chemical shift (31.9 ppm). When **7** is measured in C_6D_6 two signals are observed at room temperature (29.3 and 34.1 ppm), suggesting the solvation of this compound in $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$. Compound **3** could not be measured in another solvent due to its limited solubility and the low temperature studies in $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$ show no change in its behavior. Further ^{31}P NMR (MAS) studies performed on these compounds exhibit two different environments for the phosphorus atoms (29.2 and 35.9 ppm for **6** and 30.8 and 37.9 ppm for **7**).

Molecular Description of Compounds 2–4 and 6–8

The molecular structures of all the compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction studies. Colorless X-ray quality crystals were obtained when allowing saturated solutions of **2–4**, **6**, **7** (toluene), and **8** (THF) at $-10\text{ }^\circ\text{C}$. The

crystal data and refinement details for all structures are given in Table 1, whereas the selected geometric parameters for **2–4** and **6–8** are summarized in Table 2, Table 3, Table 4, and Table 5.

Table 2. Selected geometric parameters /Å, ° for compound **2**.

Mg(1)–N(2)	2.136(4)	N(2)–Mg(1)–N(2A)	180.0(1)
Mg(1)–O(1)	2.089(3)	O(2)–Mg(1)–O(2A)	180.0(1)
Mg(1)–O(2)	2.131(3)	O(1)–Mg(1)–O(1A)	180.0(2)
P(1)–S(1)	1.950(2)	O(1)–Mg(1)–O(2A)	90.8(1)
P(2)–S(2)	1.948(2)	O(1)–Mg(1)–N(2A)	89.4(1)

Compound **2** crystallized in the monoclinic space group $P2_1/n$ with one half of the molecule in the asymmetric unit. The magnesium atom is located on an inversion center and is coordinated to two units of the ligand along the central nitrogen atom of the triazole ring and to four THF molecules, resulting in a perfect octahedral coordination [angles within $89.2(1)$ to $90.8(1)^\circ$] (Figure 1). Also, the Mg–O bond length is with 2.089(3) and 2.131(3) Å, similar to that of Mg–N with 2.136(4) Å. These values are comparable to those observed for similar fragments.^[8–11]

Compound **3** crystallized in the triclinic space group $P\bar{1}$ with one half of the molecule and 2.5 THF molecules (Figure 2) in the asymmetric unit. Two polymorphs were obtained for **4** after

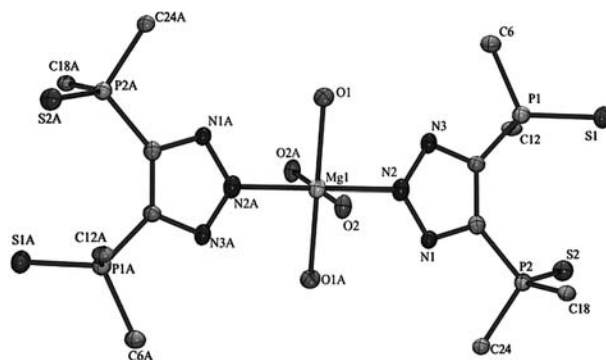
Table 1. Selected crystallographic data and structure refinement details for compounds **2**, **3**, **4b**, **6**, **7**, and **8**.

	2	3 ·2.5 THF	4 ·6CHCl ₃ (4b)	6 ·2THF	7 ·2THF	8
Formula	$\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{MgN}_6\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_4$	$\text{C}_{112}\text{H}_{96}\text{Ca}_2\text{N}_{12}\text{O}_2\text{P}_8\text{S}_8$	$\text{C}_{112}\text{H}_{96}\text{Cl}_{18}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{P}_8\text{S}_8\text{Sr}_2$	$\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{I}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_4\text{S}_4\text{Sr}_2$	$\text{C}_{80}\text{H}_{96}\text{Ba}_2\text{I}_2\text{N}_6\text{O}_7\text{P}_4\text{S}_4$	$\text{C}_{205}\text{H}_{178}\text{Mg}_4\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{P}_{12}\text{S}_{12}$
Fw	1313.75	2586.93	3037.70	2006.89	2106.33	3779.25
Crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1$	$P\bar{1}$
T/K	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
$\lambda/\text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
$a/\text{Å}$	15.667(4)	13.142(2)	15.414(1)	14.615(3)	14.474(2)	16.773(2)
$b/\text{Å}$	12.482(3)	15.793(3)	16.417(1)	12.996(2)	13.015(2)	17.006(2)
$c/\text{Å}$	16.853(4)	17.389(3)	17.017(1)	24.003(4)	24.200(3)	19.206(3)
$\alpha/^\circ$	90	113.16(2)	66.271(1)	90	90	115.23(2)
$\beta/^\circ$	93.03(1)	99.71(3)	63.843(1)	106.67(3)	107.31(2)	97.89(3)
$\gamma/^\circ$	90	92.56(3)	62.287(1)	90	90	98.64(2)
$V/\text{Å}^3$	3291.1(14)	3246(1)	3314.8(3)	4367(1)	4352(1)	4773.8(16)
Z	2	1	1	2	2	1
$\rho_{\text{calcld.}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.326	1.323	1.522	1.526	1.607	1.315
μ/mm^{-1}	0.304	0.375	1.444	2.154 ≈	1.835	0.311
$F(000)$	1380	1356	1540	2040	2112	1970
Crystal size /mm	$0.31 \times 0.29 \times 0.11$	$0.22 \times 0.20 \times 0.07$	$0.24 \times 0.22 \times 0.15$	$0.20 \times 0.15 \times 0.09$	$0.20 \times 0.20 \times 0.07$	$0.27 \times 0.24 \times 0.19$
θ range for data collection, deg	col-2.03 to 25.37	1.58 to 25.35	2.23 to 25.05	1.80 to 25.39	1.76 to 25.38	1.53 to 25.37
Index ranges	$-18 \leq h \leq 18$ $-15 \leq k \leq 15$ $-20 \leq l \leq 20$	$-15 \leq h \leq 15$ $-19 \leq k \leq 19$ $-20 \leq l \leq 20$	$-18 \leq h \leq 18$ $-19 \leq k \leq 19$ $-20 \leq l \leq 20$	$-17 \leq h \leq 17$ $-15 \leq k \leq 15$ $-28 \leq l \leq 28$	$-17 \leq h \leq 17$ $-15 \leq k \leq 15$ $-29 \leq l \leq 29$	$-18 \leq h \leq 18$ $-15 \leq k \leq 15$ $-20 \leq l \leq 20$
No. of reflns coll.	25419	32569	37255	29235	31921	49128
no. of indep. reflns (R_{int})	5993 (0.1190)	11841 (0.0557)	11734 (0.0221)	7985 (0.0614)	15712 (0.0379)	17434 (0.0498)
No. of data / restraints / parameters	5993/41/413	11841/747/922	11734/187/803	7985/224/542	15712/187/1038	17434/3886/ 1538
GoF on F^2	1.092	1.023	1.039	1.011	1.013	1.030
R_1^{a} , wR_2^{b} [$I >$]	0.0807, 0.1675	0.0520, 0.1140	0.0273, 0.0685	0.0450, 0.0997	0.0354, 0.0732	0.0636, 0.1580
$2\sigma(I)$						
R_1^{a} , wR_2^{b} (all data)	0.1285, 0.1865	0.0726, 0.1245	0.0324, 0.0712	0.0724, 0.1122	0.0383, 0.0747	0.0845, 0.1730
Abs. struct. par.	–	–	–	–	0.489(9)	–
Largest diff. peak/hole /e·Å ⁻³	0.789 / -0.408	0.497 / -0.319	0.604 / -0.493	1.405 / -0.417	1.369 / -0.806	0.910 / -0.938

a) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. b) $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$.

Table 3. Selected geometric parameters /Å, ° for compounds **3**, **4a**, and **4b**^{a)}.

	3	4a	4b
M(1)–S(1)	2.921(1)	3.076(1)	3.033(1)
M(1)–S(3)	2.965(1)	3.007(1)	3.113(1)
P(1)–S(1)	1.970(1)	1.979(1)	1.976(1)
M(1)–N(5A)	1.950(1)	1.950(1)	1.952(1)
M(1)–N(4)	2.482(2)	2.637(2)	2.628(1)
M(1)–N(1)	2.461(2)	2.672(2)	2.582(2)
M(1)–N(2A)	2.542(2)	2.663(2)	2.684(1)
N(1)–M(1)–N(4)	2.566(2)	2.684(2)	2.692(1)
P(1)–S(1)–M(1)	2.390(2)	2.511(2)	2.528(1)
N(5A)–M(1)–S(1)	1.344(3)	1.343(2)	1.339(2)
N(4)–M(1)–S(1)	78.8(1)	77.6(1)	78.0(1)
N(2A)–M(1)–S(1)	101.0(4)	104.5(1)	101.7(1)
N(1)–M(1)–S(1)	163.9(1)	114.4(1)	93.4(1)
O(1)–M(1)–N(5A)	131.5(1)	106.5(1)	129.5(1)
O(1)–M(1)–N(4)	157.3(1)	176.1(1)	158.9(1)
O(1)–M(1)–S(3)	73.8(5)	67.7(1)	71.6(1)

a) **3**: M = Ca. **4a**, **4b**: M = Sr.**Figure 1.** Molecular structure of **2** with thermal ellipsoids at 50 % probability level. All hydrogen atoms, carbon atoms for the phenyl group (except the ipso C atoms) and from the coordinated THF molecules are omitted for clarity.

crystallization from THF (**4a**) or chloroform (**4b**) (Figure 3). Compounds **3** and **4a** are isomorphous, albeit partial coordination of the strontium atom in **4a** with a water molecule (14 %

Table 4. Selected geometric parameters /Å, ° for compounds **6** and **7**.

6			
Sr(1)–S(1)	3.056(1)	N(3)–Sr(1)–N(1A)	105.5(1)
P(1)–S(1)	1.971(2)	P(1)–S(1)–Sr(1)	103.6(1)
P(2)–S(2)	1.950(2)	O(1)–Sr(1)–I(1)	156.6(2)
Sr(1)–N(2A)	2.642(4)	O(2)–Sr(1)–O(1)	76.8(1)
Sr(1)–N(1A)	3.152(4)	S(1)–Sr(1)–N(1A)	153.0(7)
Sr(1)–N(3)	2.688(4)	O(1)–Sr(1)–O(3)	128.0(1)
Sr(1)–O(1)	2.562(3)	I(1)–Sr(1)–O(2)	112.9(1)
Sr(1)–O(2)	2.559(3)	O(2)–Sr(1)–N(1A)	96.7(1)
Sr(1)–O(3)	2.598(3)	N(3)–Sr(1)–S(1)	24.8(1)
Sr(1)–I(1)	3.381(3)	N(2A)–Sr(2)–N(1A)	70.2(1)
N(1)–N(2)	1.340(5)	N(2A)–Sr(1)–S(1)	148.4(1)
N(2)–N(3)	1.338(5)	O(2)–Sr(1)–N(3)	141.1(1)
7			
Ba(1)–S(1)	3.220(1)	O(3)–Ba(1)–S(1)	133.1(1)
Ba(2)–S(3)	3.255(1)	N(1)–Ba(1)–N(6)	105.0(1)
P(1)–S(1)	1.973(2)	N(5)–Ba(1)–N(6)	24.8(1)
P(2)–S(2)	1.955(2)	O(3)–Ba(1)–N(1)	147.9(1)
P(3)–S(3)	1.997(2)	O(2)–Ba(1)–N(1)	137.5(1)
Ba(1)–N(5)	2.375(4)	O(2)–Ba(1)–N(5)	124.0(1)
Ba(1)–N(6)	3.182(4)	O(1)–Ba(1)–N(5)	83.6(1)
Ba(1)–N(2)	2.913(4)	O(1)–Ba(1)–O(3)	73.1(1)
Ba(1)–I(1)	3.486(1)	O(2)–Ba(1)–I(1)	113.9(1)
Ba(1)–O(1)	2.710(4)	S(3)–Ba(2)–I(2)	88.2(1)
Ba(2)–N(2)	2.913(4)	N(2)–Ba(2)–N(4)	81.5(1)
Ba(2)–O(4)	2.763(4)	O(6)–Ba(2)–O(7A)	62.3(2)
N(5)–Ba(1)–S(1)	146.1(1)	O(7A)–Ba(2)–N(2)	149.8(1)

Table 5. Selected geometric parameters /Å, ° for compound **8**.

Mg(1)–S(1A)	2.687(2)	Mg(2)–O(1)	2.048(3)
Mg(1)–O(1)	2.046(3)	Mg(2)–N(2)	2.101(3)
Mg(1)–N(7)	2.149(3)	Mg(2)–N(8)	2.105(3)
Mg(1)–N(1A)	2.157(3)	O(1)–Mg(2)–S(3A)	170.4(1)
O(1)–H(1)	0.83(3)	N(4)–Mg(2)–N(8)	134.3(1)
P(2)–S(2)	1.945(1)	O(1)–Mg(1)–O(1A)	82.3(1)
P(1)–S(1)	1.968(1)	P(3)–S(3A)–Mg(2)	98.7(1)
N(1)–N(2)	1.333(4)	P(1A)–S(1A)–Mg(1)	100.7(1)

occupancy, included during the crystallization) are observed (Figure S1, Supporting Information). On the other hand, compound **4b** crystallized in the triclinic space group $P\bar{1}$ with one-half of the molecule and three chloroform molecules in the asymmetric unit.

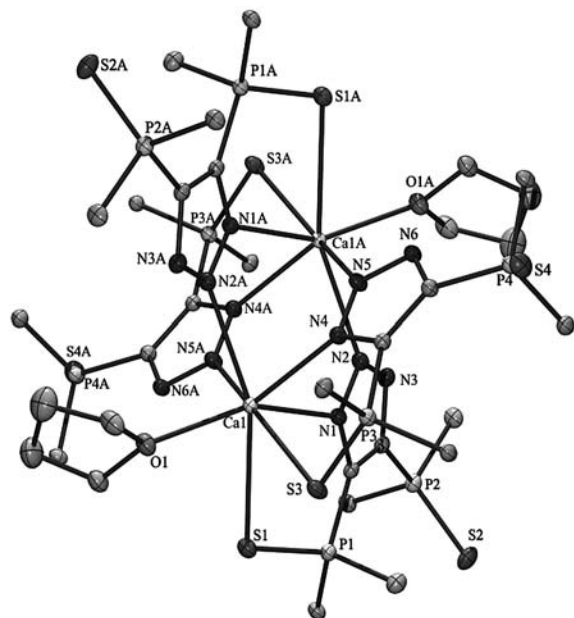


Figure 2. Molecular structure of **3** with thermal ellipsoids at 50 % probability level. Hydrogen atoms and carbon atoms for the phenyl group (except the ipso C atoms) and the solvent molecules are omitted for clarity.

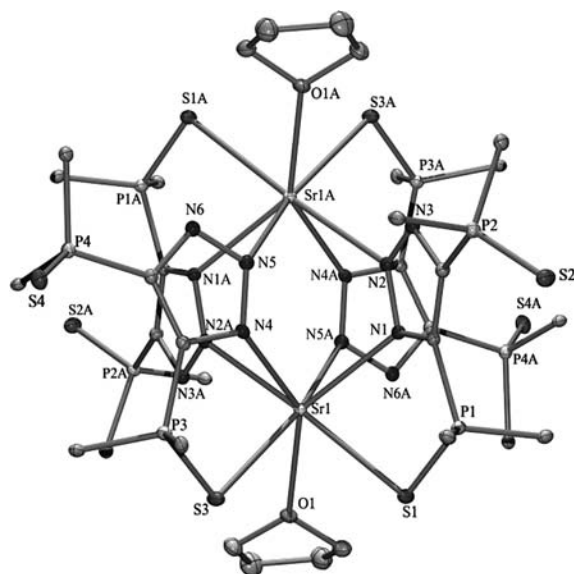


Figure 3. Molecular structure of **4b** with thermal ellipsoids at 50 % probability level. Hydrogen atoms and carbon atoms for the phenyl group (except the ipso C atoms) and the solvent molecules are omitted for clarity.

Compounds **3**, **4a**, and **4b** can be described as bimetallic centrosymmetric species with a paddle wheel-like core. The

two metal atoms are bridged by four ligands resulting in two nearly perpendicular planes defined by carbon-free six-membered bimetallic rings [M_2N_4 ; $M = \text{Ca}$ (**3**), Sr (**4a**), Ba (**5**)]. In **3**, the mean deviation for the plane formed by the atoms $\text{Ca}(1A)$, $\text{N}(1)$, $\text{N}(2)$, $\text{Ca}(1)$, $\text{N}(1A)$, and $\text{N}(2A)$ is 0.01 \AA , whereas the second plane [$\text{Ca}(1A)$, $\text{N}(4)$, $\text{N}(5)$, $\text{Ca}(1)$, $\text{N}(4A)$, and $\text{N}(5A)$] has a mean deviation of 0.02 \AA and the angle between these two planes corresponds to 83.9° . In case of **4a**, the angle between the corresponding planes (mean deviation for both planes: 0.01 \AA) is 85.9° , whereas in **4b**, the mean deviations are 0.02 and 0.03 \AA and the angle between the planes is 89.4° .

The metal atoms in **3** and **4b** are heptacoordinated by four nitrogen atoms, two sulfur atoms, and by an oxygen atom from a THF molecule. This arrangement is best described as a mixed trigonal-tetragonal antiprism. In **4a**, the inclusion of the water molecule results in a tetragonal antiprismatic coordination.

Compound **6** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with half of the molecule of **6** and a THF molecule in the

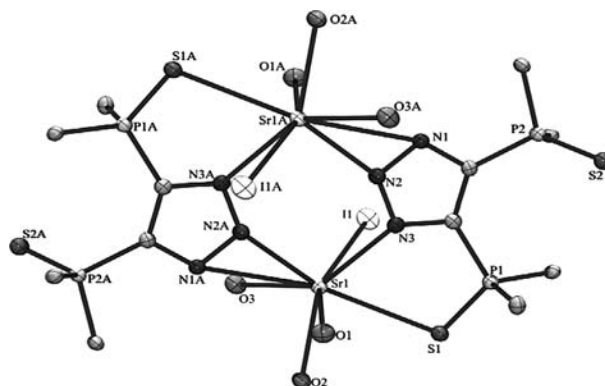


Figure 4. Molecular structure of **6** with thermal ellipsoids at 50 % probability level. All hydrogen atoms and carbon atoms for the phenyl group (except the ipso C atoms) and carbon atoms from the coordinated THF molecules and non-coordinated THF molecules are omitted for clarity.

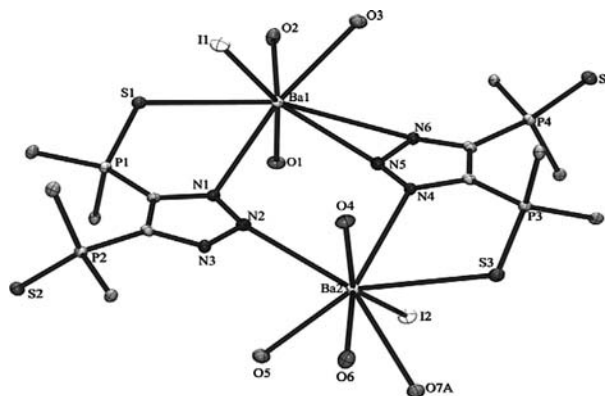


Figure 5. Molecular structure of **7** with thermal ellipsoids at 50 % probability level. All hydrogen atoms and carbon atoms for the phenyl group (except the ipso C atoms) and carbon atoms from the coordinated THF molecules and non-coordinated THF molecules are omitted for clarity.

asymmetric unit, whereas **7** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$ with one molecule of **7** and a THF molecule in the asymmetric unit (Figure 4 and Figure 5). Compound **6** is a centrosymmetric dimer with the strontium atom coordinated to three THF molecules. It is noteworthy, that both compounds have nearly identical cell parameters, which could lead to the assumption, that the compounds should be isomorphous. However, due to the larger atomic radius of barium, the metal atoms in **7** have different coordination environments, as one is coordinated to three and the other to four THF molecules, thus breaking the overall symmetry of the molecule and lowering the symmetry of the crystal from $P2_1/n$ in **6** to $P2_1$ for **7**. In both compounds, the central M_2N_4 ring has a distorted boat conformation and the coordination spheres of the metal atoms are completed by one iodine, one sulfur, and two nitrogen atoms [three nitrogen atoms in case of Ba(1)]. The coordination polyhedra of Sr(1) and Ba(1) are best described as mixed trigonal-tetragonal antiprisms. The tetragonal plane is formed by O(1), O(2), O(3), and N(2) for **6** and O(1), O(2), O(3), and $\eta^2N(5)-N(6)$ for **7**, respectively.

For the two compounds, the coordination of the sulfur atom to a metal results in a slightly longer P–S bond. However, the elongation is not sufficient to suggest a significant change in the bond order. On the other hand, there are several differences in the Sr–S bond lengths, as the observed interval for **4a**, **4b**, and **6** is 3.007–3.113 Å. These are longer than a single Sr–S bond length,^[4c] although, the shorter ones are comparable to those in bridging strontium thiolates^[12] but all are significantly shorter than a donor-acceptor Sr–S bond.^[13] A similar variation was observed also for the Sr–N bond lengths [2.582(4)–2.692(4) Å], and the values are consistent with those observed in Sr pyrazoles.^[14–24] The same trends observed in **4a** and **4b** can be seen in **3**, the Ca–N bond lengths are within the interval of 2.461(2)–2.566(2) Å and are in the range observed for Ca pyrazoles,^[22,23,25] whereas the Ca–S bonds [2.921(1) and 2.965(1) Å] in **3** are longer the single Ca–S bond,^[4a] but shorter than the donor-acceptor Ca–S bond in $[Ca(tda)(H_2O)]_n$ [tda = $S(CH_2COO)_2^{2-}$, 3.079(1) Å].^[13] In case of **7**, the Ba–S bonds are identical [3.220(1) and 3.225(1) Å] and comparable to those in $[Ba\{SP(Ph)_2N\}_2(DME)_2]$ [3.211(2) to 3.270(3) Å],^[26] and longer than the Ba–S bond in $[Ba(thf)_4(SMes^*)_2]$ (Mes* = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) [3.133(1) Å].^[4b]

On the other hand, the Ba–N bond lengths in **7** show strong variations depending on the coordination mode. Thus, the Ba(2)–N(2) [2.913(4) Å], Ba(2)–N(4) [2.870(4) Å] and Ba(1)–N(1) [2.891(4) Å] bonds are comparable, while the coordination of the N(5)–N(6) fragment to Ba(1) in a η^2 asymmetric fashion, as confirmed by the Ba–N bond lengths [2.785(1) and 3.182(4) Å], is compensated by the coordination of only three THF molecules to this metal atom. The latter bond length is one of the longest observed up to date and is similar to that in $[Ba(Hpdc)(H_2O)]$ (Hpdc = 3,5-pyrazoledicarboxylic acid) [3.162(8) Å].^[23]

Compound **8** crystallized in the triclinic space group $P\bar{1}$ as a centrosymmetric tetrametallic species, with a $Mg(\mu^3-OH)_2Mg$ four-membered ring located on the inversion center (Figure 6). Each of the OH group is coordinated to another magnesium

atom. Four triazole ligands coordinated in a N,N,S- η^3 fashion are bridging the two magnesium atoms, forming four five-membered N–N–Mg–OH–Mg rings and a large (N–N–Mg)₄ ring. This leads to an octahedral arrangement for the Mg(1) and Mg(1A) atoms (two sulfur, two nitrogen atoms, and two OH groups). The coordination sphere on the Mg(2) and Mg(2A) atoms is completed by another tzS ligand resulting in trigonal-bipyramidal coordination with three nitrogen atoms in the equatorial positions and sulfur and an OH group in axial positions.

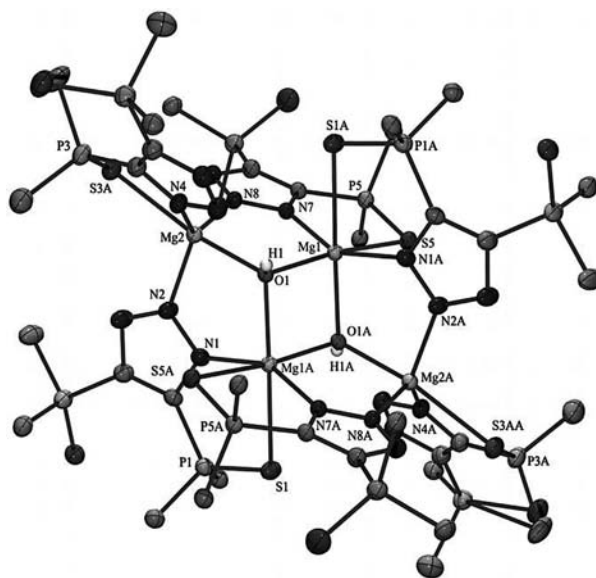


Figure 6. Molecular structure of **8** with thermal ellipsoids at 50 % probability level. Hydrogen atoms and carbon atoms for the phenyl group (except the ipso C atoms) are omitted for clarity.

Due to the low solubility of magnesium hydroxides, there are only few examples in the literature containing the Mg–OH unit and only four with the $Mg(\mu-OH)_2Mg$ core.^[27,28] Although the $Mg_3(\mu^3-OH)$ unit contains magnesium atoms in two different coordination modes, the Mg–O distances are similar [2.047(1)–2.072(1) Å]. These are comparable to those observed in the literature for identical fragments,^[29,30] but longer ones are reported.^[25,31]

The protons from the OH groups are not involved in any hydrogen-bonding interaction. Another unusual feature of **8** is the presence of three Mg–S bonds with bond lengths strongly dependent on the coordination mode of the magnesium atom. Thus, the two Mg–S bonds involving Mg(1) with coordination number six are with 2.667(2) and 2.687(2) Å significantly longer than the Mg(2)–S(3) bond [2.555(2) Å], the average of two different positions for the S(3) atom, and all are significantly longer than a single Mg–S bond involving the five-coordinate magnesium atom,^[32,33] and are shorter than a purely donor-acceptor Mg–S bond (only examples with hexacoordinate magnesium atoms are known).^[34,35]

Conclusions

In summary, the structural arrangements of compounds **3–7** (containing Ca, Sr, Ba) include bimetallic systems comprising

M_2N_2 heterocycles, the geometrical array of the ligands in these systems enables $M-S$ bonding. These bond lengths are slightly elongated compared to the theoretical values for covalent bonding and significantly larger than those corresponding to ionic bonding. This can be rationalized in terms of the high coordination numbers, seven and eight, exhibited by the metal atoms in these complexes compared to that considered for the theoretical values (MS_2). Furthermore, the structural study of these compounds in solution suggests separate ions, particularly when highly polar solvents are utilized. However, ligand exchange processes are observed at ambient temperature in solvents such as CH_2Cl_2 and $CHCl_3$. Furthermore, complexes **6** and **7** include coordination systems with iodine atoms attached to the metal atoms. This feature allows the iodine atoms to act as potential functional groups for further substitution reactions, enabling the formation of more complex systems.

On the other hand, the magnesium compounds (**2** and **8**) exhibit a significant different coordination behavior. Compound **2** is devoid of $M-S$ contacts, whereas **8** displays six $M-S$ bonds. Moreover, compound **8** is comprised of an unusual inorganic tetrametallic moiety wrapped around an organic framework comprised by six units of the ligand.

Presently, we are studying the reactivity of alkaline earth metals with ligands comprising other heavy chalcogens and the outcome of these efforts will be published in due course.

Experimental Section

General: All reactions were performed in a purified nitrogen atmosphere using standard Schlenk and glovebox techniques. The samples for spectroscopic measurements were prepared in an MBraun Unilab glovebox. The solvents were purchased from Aldrich, purified according to conventional procedures, and were freshly distilled prior to use. Ligand $[H\{4,5-(P(S)Ph_2)_2tz\}]$ ($tz = 1,2,3$ -triazole) (**1**) was prepared according to the procedure in the literature.^[36] NMR spectra were recorded with a JEOL ECLIPSE GX 300 instrument, and the 1H and ^{31}P chemical shifts were reported with reference to $SiMe_4$ and H_3PO_4 (85 %), respectively. Solid-state NMR spectra were recorded with a Bruker Avance 400 Spectrometer equipped with a room temperature probe and 7 mm ZrO_2 rotors, and the ^{31}P chemical shifts were reported with reference to H_3PO_4 . IR spectra were recorded with a Bruker Tensor 27 FT-IR spectrometer in the 4000–400 cm^{-1} range as KBr discs. Mass spectra were obtained with a Bruker Daltonics Esquire 6000 spectrometer by electrospray-ionization (ESI-MS) technique. Elemental analyses (C, H, N) were performed with a CE-400 Exeter Analytical instrument. Melting points were measured in sealed glass tubes with a Melt Temp II apparatus and were not corrected.

X-ray Structure Determination: Crystals were mounted on nylon loops and rapidly placed in a stream of cold nitrogen. Diffraction data for compounds **2–8** were collected at -100 °C. All data were collected with a Bruker-APEX three-circle diffractometer using $Mo-K_{\alpha}$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Structures were solved by direct methods (SHELXS-97), and refined against all data by full-matrix least-squares on F^2 .^[37] All crystals were refined using geometry and distance restraints (SAME, SADI) together with the restraints for the U_{ij} values (SIMU, DELU).

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic

Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained on quoting the depository numbers CCDC-811105, -811106, -811107, -811108, -811109, -811110, and -811111 (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, http://www.ccdc.cam.ac.uk).

General Procedure for the Preparation of Compounds 2–5

Finely divided potassium (26 mg, 0.66 mmol) was added to a suspension of **1** (0.30 g, 0.60 mmol) in THF (20 mL) at room temperature and was strongly stirred until all the potassium was consumed (24 h). The reaction mixture was filtered off through Celite and the resulting orange solution was added slowly to a suspension of M_2 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) (0.30 mmol) in THF (20 mL). Afterwards, the reaction mixture was stirred for a further 48 h at room temperature, after which the insoluble materials were filtered through Celite affording a yellow solution that was finally reduced to 10 mL and kept at -10 °C, yielding microcrystalline solids.

[Mg{4,5-(P(S)Ph₂)₂tz₂(thf)₄}] (2). Yield 0.26 g, 0.11 mmol (67 %); 0.32 g, 0.24 mmol (82 %); Mp. 308 °C (dec). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 627$ (P–S), 661 (P=S) cm^{-1} . 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1.80$ [m, 4 H, $OCH_2CH_2(thf)$], 3.52 [m, 4 H, $OCH_2CH_2(thf)$], 6.91 (m, 12 H, *m, p*-Ph–H), 7.96 (m, 8 H, *o*-Ph–H). ^{31}P NMR (121.6 MHz, $CDCl_3$, 85 % H_3PO_4 , 25 °C): $\delta = 30.1$ (P=S); Elemental analysis for $C_{68}H_{72}MgN_6O_4P_4S_4$ (1312.3 $g\cdot mol^{-1}$): calcd. C 62.2, H 5.5, N 6.4 %; found: C 61.5, H 5.5, N 6.4 %.

[Ca{4,5-(P(S)Ph₂)₂tz₂(thf)₂}] (3). Yield 0.31 g, 0.14 mmol (94 %); Mp 355 °C (dec). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 638$ (P–S), 660 (P=S). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1.10$ [m, 4 H, OCH_2CH_2 (thf)], 3.69 [m, 4 H, OCH_2CH_2 (THF)], 6.91 (m, 12 H, *m, p*-Ph–H), 7.74 (m, 8 H, *o*-Ph–H). ^{31}P NMR (121.6 MHz, CD_3OD-d_4 , 85 % H_3PO_4 , 25 °C): $\delta = 32.0$. ^{31}P MAS NMR (161.9 MHz): $\delta = 30.0$ (P=S), 35.2 [P–S(Ca)]. ESI (CH_3OH): (+) $C_{26}H_{20}CaN_3P_2S_2$ m/z 540; (–) m/z 501; Elemental analysis for $C_{120}H_{112}Ca_2N_{12}O_4P_8S_8$ (2370.7 $g\cdot mol^{-1}$): calcd. C 60.8, H 4.8, N 7.1 %; found: C 61.0 H 4.9, N 7.3 %.

[Sr{4,5-(P(S)Ph₂)₂tz₂(thf)₂}] (4). Yield 0.29 g, 0.13 mmol (84 %); Mp 374 °C (dec). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 639$ (P–S), 664 (P=S) cm^{-1} . 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1.80$ [m, 4 H, OCH_2CH_2 (thf)], 3.69 [m, 4 H, OCH_2CH_2 (thf)], 7.03 (m, 12 H, *m, p*-Ph–H), 7.44 (m, 8 H, *o*-Ph–H). ^{31}P NMR (121.6 MHz, $CDCl_3$, 85 % H_3PO_4 , 25 °C): $\delta = 33.6$. ^{31}P NMR (121.6 MHz, $CDCl_3$, 85 % H_3PO_4 , -60 °C): $\delta = 31.0$ (P=S), 37.2 [P–S(Sr)]. ESI (CH_3OH): (+) $C_{26}H_{20}SrN_3P_2S_2$ m/z 588 (–) m/z 501; Elemental analysis for $C_{112}H_{96}Sr_2N_{12}O_2P_8S_8$ (2320.2 $g\cdot mol^{-1}$): calcd. C 57.9, H 4.2, N 7.2 %; found: C 57.6 H 4.6 N 6.6 %.

[Ba{4,5-(P(S)Ph₂)₂tz₂(thf)₂}] (5). Yield 0.29 g, 0.11 mmol (76 %); Mp 385 °C (dec). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 638$ (P–S), 661 (P=S) cm^{-1} . 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1.90$ [m, 4 H, OCH_2CH_2 (thf)], 3.56 [m, 4 H, OCH_2CH_2 (thf)], 7.12 (m, 12 H, *m, p*-Ph–H), 7.53 (m, 8 H, *o*-Ph–H). ^{31}P NMR (121.6 MHz, $CDCl_3$, 85 % H_3PO_4 , 25 °C): $\delta = 33.5$. ^{31}P NMR (121.6 MHz, $CDCl_3$, 85 % H_3PO_4 , -60 °C): $\delta = 30.4$ (P=S), 37.1 [P–S(Ba)]. ESI (CH_3OH): (+) $C_{26}H_{20}BaN_3P_2S_2$ m/z 638; (–) m/z 501; Elemental analysis for $C_{112}H_{96}Ba_2N_{12}O_2P_8S_8$ (2420.0 $g\cdot mol^{-1}$): calcd. C 55.6, H 4.0, N 6.9 %; found: C 55.0 H 4.6, N 6.4 %.

General Procedure for the Preparation of Compounds 6 and 7

A similar procedure as that above was used for the preparation of **7** and **8**, using 0.03 g (0.66 mmol) of finely divided potassium, 0.30 g

of **1** (0.60 mmol) in 20 mL of THF and 60 mmol of $M\text{I}_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) in 20 mL of THF.

[$\text{SrI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}(\text{thf})_3\}_2$ (**6**): Yield 0.43 g, 0.18 mmol (78 %); Mp 205 °C (dec). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 635$ (P–S), 659 (P=S) cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.81$ [m, 12 H, OCH_2CH_2 (thf)], 3.76 [m, 12 H, OCH_2CH_2 (thf)], 6.91 (m, 12 H, *m*, *p*-Ph–H), 7.74 (m, 8 H, *o*-Ph–H). $^{31}\text{P NMR}$ (121.6 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$, 85 % H_3PO_4 , 25 °C): $\delta = 31.9$. $^{31}\text{P NMR}$ (121.6 MHz, CDCl_3 , 85 % H_3PO_4 , 25 °C): $\delta = 34.0$ ppm. $^{31}\text{P NMR}$ (121.6 MHz, CD_2Cl_2 , 85 % H_3PO_4 , –60 °C): $\delta = 30.8$ (P=S), 36.4 [P–S(Sr)]. $^{31}\text{P MAS NMR}$ (161.9 MHz): $\delta = 29.2$ (P=S), 35.9 [P–S(Sr)]. ESI (CH_3OH): (+) $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{SrN}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2$ m/z 804; (–) m/z 501. Elemental analysis for $\text{C}_{76}\text{H}_{88}\text{Sr}_2\text{I}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_4\text{S}_4$ (1862.8 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): calcd. C 49.0, H 4.8, N 4.5 %; found: C 49.2, H 4.9, N 4.5 %.

[$\{\text{BaI}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_7\}$ (**7**): Yield 0.48 g, 0.23 mmol (76 %); Mp 140 °C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 637$ (P–S), 659 (P=S) cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 1.80$ ppm [m, 12 H, OCH_2CH_2 (thf)], 3.52 [m, 12 H, OCH_2CH_2 (thf)], 6.91 (m, 12 H, *m*, *p*-Ph–H), 7.98 (m, 8 H, *o*-Ph–H). $^{31}\text{P NMR}$ (121.6 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_4$, 85 % H_3PO_4 , 25 °C): $\delta = 31.9$. $^{31}\text{P NMR}$ (121.6 MHz, C_6D_6 , 85 % H_3PO_4 –55 °C): $\delta = 34.1$ (P=S), 29.3 [P–S(Ba)]. $^{31}\text{P MAS NMR}$ (161.9 MHz): $\delta = 30.8$ (P=S), 37.9 [P–S(Ba)]. ESI (CH_3OH): (+) $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BaN}_3\text{P}_2\text{S}_2$ m/z 638; (–) m/z 501; Elemental analysis for $\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{Ba}_2\text{I}_2\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_4$ (2106.4 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): calcd. C 47.9, H 5.0, N 4.0 %; found: C 47.7, H 4.9, N 4.1 %.

[$\text{Mg}_2(\mu\text{-OH})\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_3\}_2$ (**8**): To a suspension of **1** (0.3 g, 0.60 mmol) in toluene (10 mL) at –78 °C, a solution of BuMgCl (2.0 M, 0.36 mL, 0.72 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was allowed to cool at room temperature and stirred for a further 12 h, after which a white precipitate was formed. The solid was filtered and washed with 2 x 3 mL of hexane. 0.18 g, 0.06 mmol (58 %); Mp 238 °C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 668$ (P=S), 635 (P–S) cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 6.99$ (m, 12 H, *m*, *p*-Ph–H); 7.82 (m, 8 H, *o*-Ph–H). $^{31}\text{P NMR}$ (121.6 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 29.3$, 36.3.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): The molecular structure of **4a** and data regarding the crystallographic and refinement details of this structure.

Acknowledgement

We thank the DGAPA-UNAM (PAPIIT Grant 212310) for the financial support. J.-A. B.-D. acknowledges the CONACyT for this Ph.D. fellowship. We are grateful to N. Zavala-Segovia and G. Cedillo for their technical assistance in the NMR measurements and E. García-Ríos and M. C. Márquez for their help in the ESI-MS measurements.

References

[1] a) S. Pillai Sarish, S. Nembenna, S. Nagendran, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 157–170; b) M. S. Hill, *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. A Inorg. Chem.* **2009**, *105*, 55–74; c) U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 135–179; d) A. Verma, M. Guino-o, M. Gillett-Kunnath, W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 903–913.
[2] a) W. D. Buchanan, D. G. Allis, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4449–4465; b) G. B. Deacon, P. C. Junk, G. J. Moxey, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1731–1736; c) K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 856–885; d) W. Mauzed, M. Meuwly, K. M. Fromm, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8302–8310.

[3] a) D. C. Gupta, K. C. Singh, *Phase Transitions* **2010**, *83*, 182–194; b) K. Kholiya, B. R. K. Gupta, *Phase Transitions* **2008**, *81*, 403–411; c) A. Pourghazi, M. Dadsetani, *Phys. B* **2005**, *370*, 35–48; d) M. Dadsetani, A. Pourghazi, *Opt. Commun.* **2006**, *266*, 562–564.
[4] a) U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 851–856; b) U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4063–4070; c) K. Ruhlandt-Senge, K. Davis, S. Dalal, U. Englich, M. O. Senge, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2587–2592; d) S. Chadwick, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 2149–2150; e) W. Teng, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3875–3880.
[5] J.-A. Balanta-Díaz, M. Moya-Cabrera, V. Jancik, L. W. Pineda-Cedeño, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2518–2525.
[6] J. Alcántara-García, V. Jancik, J. Barroso, S. Hidalgo-Bonilla, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5874–5883.
[7] a) C. Silvestru, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, A. Zimbrón, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3159–3165; b) T. Q. Ly, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2501–2502.
[8] J. Maynadie, J.-C. Berthet, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2007**, *26*, 4585–4591.
[9] T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10782–10783.
[10] T. E. Glassman, A. H. Liu, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4723–4732.
[11] A. Dietrich, B. Neumuller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 619–624.
[12] A. P. Purdy, A. D. Berry, C. F. George, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3370–3375.
[13] A. Gorrane, A. Pastor, E. Alvarez, R. Moyano, A. Galindo, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1125–1128.
[14] J. Hitzbleck, A. Y. O'Brian, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10329–10337.
[15] J. Hitzbleck, A. Y. O'Brien, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3315–3323.
[16] J. Hitzbleck, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5218–5220.
[17] C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, V. Vertlib, A. Drozdov, I. Timokhin, S. Troyanov, Y. S. Min, D. Kim, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 157–167.
[18] Y. Sohrin, M. Matsui, Y. Hata, H. Hasegawa, H. Kokusen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4376–4383.
[19] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, G. Yaman, *Dalton Trans.* **2009**, 368–374.
[20] H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Polyhedron* **2005**, *24*, 645–653.
[21] D. L. Reger, C. A. Little, M. D. Smith, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, I. A. Guzei, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 19–27.
[22] H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2081–2088.
[23] L. Pan, T. Frydel, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1271–1283.
[24] M. J. Saly, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5303–5312.
[25] W. Teng, M. Guino, J. Hitzbleck, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9531–9539.
[26] G. Krauter, S. K. Sunny, W. S. Reese Jr., *Polyhedron* **1998**, *17*, 391–395.
[27] P. Ghosh, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1429–1430.
[28] L. F. Sanchez-Barba, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 1012–1020.
[29] A. Armstrong, T. Chivers, H. Tuononen, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5778–5788.
[30] Q. Wu, Y. Zhang, S. Wang, *J. Cluster Sci.* **2000**, *11*, 253–260.
[31] R. Sathyamurthy, J. L. Brumaghim, D. G. VanDerveer, *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 109–117.

- [32] S. Chadwick, U. Englich, M. O. Senge, B. C. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **1998**, *17*, 3077–3086.
- [33] I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. A. Skatova, O. V. Maslova, A. N. Lukoyanov, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3742–3749.
- [34] M. T. Chen, P. J. Chang, C. A. Huang, K. F. Peng, C. T. Chen, *Dalton Trans.* **2009**, 9068–9074.
- [35] A. Gorrane, A. Pastor, E. Alvarez, A. Galindo, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 453–456.
- [36] A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 38–43.
- [37] G. M. Sheldrick, SHELX, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.

Received: March 15, 2011
Published Online: ■

Structural Variety of Alkali Metal Compounds Containing P–E–M (E = S, Se; M = Li, Na, K) Units Derived from Nitrogen Rich Heterocycles

Jhon A. Balanta-Díaz, Mónica Moya-Cabrera, Vojtech Jancik, Leslie W. Pineda-Cedeño,
Rubén A. Toscano, and Raymundo Cea-Olivares*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior,
Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., Mexico

Received October 13, 2008

The preparation of novel alkali metal chalcogenides supported by multidentate nitrogen rich ligands is reported. Treatment of the ligand precursors $[H\{(4,5-(P(E)Ph_2)_2tz)\}]$ (E = S (**1a**), Se (**1b**)) with organolithium reagents or elemental sodium and potassium in tetrahydrofuran (THF) leads to the isolation of **2–7** in high yields. These compounds were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, mass spectrometry, solution and solid-state multinuclear NMR spectroscopy, and single crystal X-ray diffraction analysis. In the solid state, **2**, **4**, and **5** are dimers that contain bimetallic six-membered (M_2N_4) rings (M = Li, Na). In **3**, the discrete monomer $[Li\{4,5-(P(Se)Ph_2)_2tz\}(thf)_2]$ (tz = 1,2,3-triazole) contains a five-membered CPSeLiN ring which adopts an envelope conformation. The polymeric arrangement $[K\{4,5-(P(S)Ph_2)_2tz\}]_\infty$ in **6** displays different bonding modes based on the hapticity of the ligand upon binding to the potassium atom. In compounds **2–6**, the presence of secondary bonding features the alkali metal chalcogen bonds.

Introduction

Despite the fact that alkali metal chalcogenides are important synthons in the formation of diverse inorganic motifs and versatile organic reagents, relatively less effort has been devoted to the heavier chalcogen–alkali congeners.¹ A long-standing problem in the characterization of chalcogen–alkali complexes stems from their poor solubility, tendency toward aggregation, inherent decomposition, and the formation of amorphous solids.² Since these functionalities serve as single-source precursors to semiconducting metal chalcogenides,³ quantum dots,⁴ gas-phase and in-solution deposition methods of metal chalcogenide films, and useful transfer

reagents,^{5,6} the quest for novel chalcogen–alkali compounds underscores their relevance. The structural chemistry of metal–alkali alkoxides and aryloxides has been widely studied, as opposed to that of their heavier chalcogen congeners.^{2,7} As far as heavier chalcogen–alkali complexes are concerned, the use of multidentate donors such as crown ethers leads to the stabilization of $[M(18-crown-6)(thf)_2][SMes^*]$ (M = Na, K; Mes* = 2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂; THF = tetrahydrofuran) thiolates and the $[Na(18-crown-6)(thf)_2][SeMes^*]$ selenolate.⁸ It was found that these compounds can behave in the solid state as separated or as contact ions. However, in the absence of crown ethers, higher nuclear aggregates of composition, $[(NaSSiPh_3)_6(toluenes)_2]$, $[(KSCPh_3)_6(hmpa)_2(toluenes)_2]$ (hmpa = hexamethylphos-

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: cea@servidor.unam.mx. Tel: +52 (55) 56 22 44 66. Fax: + 52 (55) 56 16 22 17.

- (1) Englich, U.; Ruhlandt-Senge, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 135–179.
- (2) Ruhlandt-Senge, K.; Henderson, K. W.; Andrews, P. C. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Mingos, D. M. P., Crabtree, R. H., Eds.; Elsevier: Oxford, U.K., 2007; pp 1–65.
- (3) (a) Davies, R. P.; Martinelli, M. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 348–352. (b) Clegg, W.; Davies, R. P.; Snaith, R.; Wheatley, A. E. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1411–1413.
- (4) Davies, R. P.; Francis, C. V.; Jurd, A. P. S.; Martinelli, M. G.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4802–4804.

- (5) Bochmann, M.; Song, X. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2689–2692.
- (6) Blake, A. J.; Howdle, S. M.; Poliakoff, M.; Li, W.-L.; Webb, P. B. *J. Chem. Crystallogr.* **1999**, *5*, 547–554.
- (7) Brooker, S.; Edelmann, F. T.; Kottke, T.; Roesky, H. W.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D.; Whitmire, K. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 144–146.
- (8) Chadwick, S.; Englich, U.; Ruhlandt-Senge, K.; Watson, C.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2167–2173.

phoramide), and $[(\text{KSCPh}_3)_6(\text{toluene})_2]$, can be achieved.⁹ Furthermore, during the investigation of the association and aggregation degree in monomers $[\text{Li}(\text{pmdta})\text{STrityl}]$ ($\text{pmdta} = N,N,N',N'',N'''$ -pentamethyldiethylenetriamine, Trityl = CPh_3) and $[\text{Li}(12\text{-crown-4})_2][\text{SMes}^*]$ together with the $[\text{Li}(\text{thf})_2\text{STrityl}]_2$ dimer, it was demonstrated that the size and donor hapticity of the ligands played a key role.¹⁰ In several instances, having hard and soft donor sites in the same ligand resulted favorably in the formation of chalcogen–alkali compounds, and such is the case of $[\{\text{K}(\text{thf})\{\text{BuN}(\text{Se})\text{P}(\mu\text{-N}^i\text{Bu})_2\text{P}(\text{Se})\text{N}^i\text{Bu}\}\text{K}(\text{thf})_2\}_2]_\infty$.¹¹ Recently, the use of nitrogen rich heterocycles has attracted great attention not only by their remarkable applications (e.g., corrosion inhibitors, components of pharmaceuticals, and high energy materials) but also by being interesting organometallic ligands.² In this regard, the $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}]$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{tz} = 1,2,3\text{-triazole}$) ligands are interesting by virtue of their coordinating ability. For example, five- ($\text{O}-\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{M}$) or seven-membered ($\text{O}-\text{P}-\text{C}-\text{C}-\text{P}-\text{O}-\text{M}$) chelate rings can be attained by the reaction of $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}]$ with selected transition metals.^{12a} However, in the $[\text{InMe}_2\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}]_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) complexes, the central cores contain a bimetallic In_2N_4 unit resulting in a dimeric-like arrangement.¹³ Previously, we have reported on the formation of chalcogen–alkali metal complexes supported by the $\text{HN}[\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) ligand and crown ethers.¹⁴ We now turn our attention to the preparation of s-block metal complexes by taking advantage of steric and electronic properties of the triazole-based chalcogen–phosphoranyl ligands that can be an alternative to the P–N–P unit-containing species.¹⁵ Herein, we report the structural variety displayed when lithium, sodium, and potassium centers bind to the nitrogen rich ligand leading to P–E–M ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) moieties and their characterization by spectroscopic techniques and single-crystal X-ray structural analysis.

Experimental Section

General Information. All reactions were performed under a purified dinitrogen atmosphere using standard Schlenk and glovebox techniques.¹⁶ The samples for spectral measurements were prepared in a MBraun Unilab glovebox. The solvents were purchased from Aldrich, purified according to conventional procedures, and freshly distilled prior to use. Compounds $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}]$ ($\text{E} = \text{S}$

(1a), Se (1b)) were prepared according to the literature procedure.^{12b,c} NMR spectra were recorded on a JEOL ECLIPSE GX 300 instrument, and the ^1H , ^{31}P , ^7Li , ^{23}Na , and ^{77}Se chemical shifts were reported with reference to SiMe_4 , H_3PO_4 (85%), LiCl (1.0 M in D_2O), NaCl (1.0 M in D_2O), and Se_2Ph_2 in CDCl_3 , respectively. Solid-state NMR spectra were recorded on a Varian Unity 300 spectrometer equipped with a 7 mm room temperature probe and Si_3N_4 rotors, and the ^6Li , ^{23}Na , and ^{77}Se chemical shifts were reported with reference to LiCl , NaCl , and Se_2Ph_2 , respectively. IR spectra were recorded on a Bruker Tensor 27 FT-IR spectrometer in the $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ range as KBr discs. Mass spectra were obtained on a Bruker Daltonics Esquire 6000 spectrometer by the electrospray ionization (ESI) technique. Elemental analyses (C, H, N) were performed on a CE-440 Exeter Analytical instrument. Melting points were measured in sealed glass tubes and were not corrected.

Preparation of $[\text{Li}_2\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_3](\text{THF})$ (2). To a suspension of **1a** (0.20 g, 0.40 mmol) in THF (15 mL) at $-10\text{ }^\circ\text{C}$ was added dropwise a solution of *n*-BuLi (2.0 M in cyclohexane, 0.24 mL, 0.48 mmol). The reaction mixture was allowed to warm up to ambient temperature and stirred for a further 45 min. Filtration of the insoluble materials through Celite afforded a colorless solution that was then reduced to 10 mL and kept at $-10\text{ }^\circ\text{C}$, yielding a white crystalline solid. Yield 0.15 g, 0.12 mmol (60%); mp $170\text{ }^\circ\text{C}$ (decomp). IR $\tilde{\nu}$ ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): 649 (P=S), 618 (P–S). ^1H NMR (300 MHz, toluene-*d*₈, $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): $\delta = 7.74$ (m, 8H, *o*-Ph–H), $\delta = 6.91$ (m, 12H, *m,p*-Ph–H), $\delta = 3.50$ (m, 8H, O–CH₂ (THF)), $\delta = 1.37$ ppm (m, 8H, –CH₂ (THF)). ^{31}P NMR (121.6 MHz, toluene-*d*₈, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 85% H_3PO_4): $\delta = 33.5$ ppm. ^7Li NMR (116.8 MHz, toluene-*d*₈, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$ 1.8 M): $\delta = 1.9$ ppm. ^6Li MAS NMR (44.4 MHz): $\delta = 2.2$ ppm. ESI (CH_3OH): (+) *m/z* 514 ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}^7\text{Li}_2\text{N}_3\text{P}_2\text{S}_2$), (–) *m/z* 500 ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{P}_2\text{S}_2$). Elem anal. Calcd (%) for $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{Li}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_4$ (1303.3 g·mol^{–1}): C 60.5, H 5.6, N 6.4. Found: C 58.5, H 5.2, N 6.0. Unsatisfactory elemental analysis data was obtained as a result of the loss of coordinated THF molecules during the measurement. The data reported represent the average values taken from the different batches measured.

Preparation of $[\text{Li}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (3). Compound **3** was synthesized using the same procedure outlined above for **2** starting from **1b** (0.50 g, 0.84 mmol) and a solution of *n*-BuLi (2.0 M in cyclohexane, 0.5 mL, 1.0 mmol) in THF (15 mL), affording a white crystalline solid. Yield 0.51 g, 0.68 mmol (81%); mp $158\text{ }^\circ\text{C}$ (decomp). IR $\tilde{\nu}$ ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): 586 (P=Se), 569 (P–Se). ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): $\delta = 7.84$ (m, 8H, *o*-Ph–H), $\delta = 6.90$ (m, 12H, *m,p*-Ph–H), $\delta = 3.50$ (m, 8H, O–CH₂ (THF)), $\delta = 1.33$ ppm (m, 8H, –CH₂ (THF)). ^{31}P NMR (121.6 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 85% H_3PO_4): $\delta = 20.7$ ppm. ^7Li NMR (116.8 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{LiCl}/\text{D}_2\text{O}$ 1.8 M): $\delta = 2.8$ ppm. ^6Li MAS NMR (44.4 MHz): $\delta = 2.2$ ppm. ^{77}Se (57.2 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{CDCl}_3$ 2.0 M): $\delta = -242.2$ ppm (d, $^1J_{\text{Se},^{31}\text{P}} = -723$ Hz). ESI (CH_3OH): (+) *m/z* 674 ($\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{LiN}_3\text{OP}_2^{80}\text{Se}_2$), (–) *m/z* 594 ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{P}_2^{80}\text{Se}_2$). Elem anal. Calcd (%) for $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{LiN}_3\text{OP}_2\text{Se}_2$ (745.5 g·mol^{–1}): C 53.5, H 4.2, N 6.2. Found: C 53.3, H 4.6, N 5.8.

Preparation of $[\text{Na}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\text{tz}\}_2(\text{thf})_2]$ (4). To a suspension of **1a** (0.5 g, 1.0 mmol) in THF (25 mL) at ambient temperature was added finely divided sodium (0.025 g, 1.1 mmol), and the mixture was strongly stirred until all the sodium was consumed. The reaction mixture was filtered through Celite, and the volume of the resulting yellow solution was reduced to 10 mL; upon keeping the solution at $-10\text{ }^\circ\text{C}$, a white crystalline solid was obtained. Yield 0.46 g, 0.34 mmol (68%); mp $338\text{ }^\circ\text{C}$ (decomp). IR $\tilde{\nu}$ ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): 650 (P=S), 618 (P–S). ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD , $25\text{ }^\circ\text{C}$, TMS): $\delta = 7.61$ (m, 8H, *o*-Ph–H), $\delta = 7.28$ (m, 12H, *m,p*-Ph–H), $\delta =$

- (9) Chadwick, S.; English, U.; Ruhlandt-Senge, K. *Organometallics* **1997**, *16*, 5792–5803.
 (10) Ruhlandt-Senge, K.; English, U.; Senge, M.; Chadwick, S. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5820–5827.
 (11) Chivers, T.; Krahn, M.; Parvez, M. *Chem. Commun.* **2000**, 463–464.
 (12) (a) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3321–3324. (b) Trofimenko, S.; Rheingold, A. L.; Incarvito, C. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3506–3509. (c) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 38–43.
 (13) Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Castro, R. A.; Herbst-Irmer, R.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5167–5171.
 (14) (a) Hernández-Arganis, M.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; García-Montalvo, V.; Cea-Olivares, R. *Chem. Commun.* **2004**, 310–311. (b) Román-Bravo, P.; López-Cardoso, M.; García y García, P.; Höpfl, H.; Cea-Olivares, R. *Chem. Commun.* **2004**, 1940–1941.
 (15) Silvestru, C.; Drake, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 117–216.
 (16) Shriver, D. F.; Drezdon, M. A. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1969.

3.72 (m, 8H, O—CH₂ (THF)), δ = 1.86 ppm (m, 8H, —CH₂ (THF)). ³¹P NMR (121.6 MHz, CD₃OD, 25 °C, 85% H₃PO₄): δ = 31.6 ppm. ²³Na NMR (116.8 MHz, CD₃OD, 25 °C, NaCl/D₂O 1.0 M): δ = -2.5 ppm. ²³Na MAS NMR (116.8 MHz): δ = -15.3 ppm. ESI (CH₃OH): (+) *m/z* 546 (C₂₆H₂₀Na₂N₃P₂S₂), (-) *m/z* 500 (C₂₆H₂₀N₃P₂S₂). Elem anal. Calcd (%) for C₆₈H₇₂N₆Na₂O₄P₄S₄ (1335.5 g·mol⁻¹): C 61.2, H 5.4, N 6.3. Found: C 60.9, H 5.2, N 6.2.

Preparation of [Na{4,5-(P(Se)Ph₂)₂tz}(thf)₂]₂ (5). Compound **5** was synthesized using the same procedure outlined above for **4** starting from **1b** (0.60 g, 0.98 mmol) and finely divided sodium (25 mg, 1.10 mmol) in THF (25 mL), giving a white crystalline solid from a pale green solution. Yield 0.58 g, 0.42 mmol (86%); mp 320 °C (decomp). IR $\tilde{\nu}$ (KBr/cm⁻¹): 587 (P=Se), 570 (P—Se). ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, 25 °C, TMS): δ = 7.62 (m, 8H, *o*-Ph—H), δ = 7.15 (m, 12H, *m,p*-Ph—H), δ = 3.62 (m, 8H, O—CH₂ (THF)), δ = 1.80 ppm (m, 8H, —CH₂ (THF)). ³¹P NMR (121.6 MHz, CD₃OD, 25 °C, 85% H₃PO₄): δ = 22.5. ²³Na NMR (79.3 MHz, CD₃OD, 25 °C, NaCl/D₂O 1.0 M): δ = -2.7 ppm. ²³Na MAS NMR (116.8 MHz): δ = -24.6 ppm. ⁷⁷Se (57.2 MHz, CD₃OD, 25 °C, Ph₂Se₂/CDCl₃ 2.0 M): δ = -239.2 ppm (d, ¹*J*_{Se,P} = -732 Hz). ⁷⁷Se MAS NMR (57.2): δ = -248.2 ppm (d, ¹*J*_{Se,³¹P} = -685 Hz), δ = -321.9 ppm (d, ¹*J*_{Se,³¹P} = -647 Hz). ESI (CH₃OH): (+) *m/z* 642 (C₂₆H₂₀N₃Na₂P₂⁸⁰Se₂), (-) *m/z* 594 (C₂₆H₂₀N₃P₂⁸⁰Se₂). Elem anal. Calcd (%) for C₆₀H₅₆N₆Na₂O₂P₄Se₂ (1378.8 g·mol⁻¹): C 52.3, H 4.1, N 6.1. Found: C 52.0, H 4.7, N 5.9.

Preparation of [K{4,5-(P(S)Ph₂)₂tz}] (6). Compound **6** was synthesized using the same procedure outlined above for **4** starting from **1a** (0.30 g, 0.60 mmol) and finely divided potassium (26 mg, 0.7 mmol) in THF (25 mL), affording a white crystalline solid from an orange solution. Yield 0.26 g, 0.48 mmol (80%); mp 332 °C (decomp). IR $\tilde{\nu}$ (KBr/cm⁻¹): 645 (P=S), 614 (P—S). ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, 25 °C, TMS): δ = 7.66 (m, 8H, *o*-Ph—H), δ = 7.31 (m, 12H, *m,p*-Ph—H). ³¹P NMR (121.6 MHz, CD₃OD, 25 °C, 85% H₃PO₄): δ = 31.6 ppm. ESI (CH₃OH): (+) *m/z* 540 (C₂₆H₂₀KN₃P₂S₂), (-) *m/z* 500 (C₂₆H₂₀N₃P₂S₂). Elem anal. Calcd (%) for C₂₆H₂₀KN₃P₂S₂ (539.6 g·mol⁻¹): C 57.9, H 3.7, N 7.8. Found: C 57.9, H 3.8, N 7.4.

Preparation of [K{4,5-(P(Se)Ph₂)₂tz}(thf)_{0.25}]₂ (7). Compound **7** was synthesized using the same procedure outlined above for **4** starting from **1b** (0.3 g, 0.5 mmol) and finely divided potassium (26 mg, 0.7 mmol) in THF (25 mL), giving white crystalline solid from a pale green solution. Yield 0.28 g, 0.52 mmol (82%); mp 349 °C (decomp). IR $\tilde{\nu}$ (KBr/cm⁻¹): 584 (P=Se), 567 (P—Se). ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, 25 °C, TMS): δ = 7.68 (m, 8H, *o*-Ph—H), δ = 7.27 (m, 12H, *m,p*-Ph—H), δ = 3.72 (m, 1H, O—CH₂ (THF)), δ = 1.82 ppm (m, 1H, —CH₂ (THF)). ³¹P NMR (121.6 MHz, CD₃OD, 25 °C, 85% H₃PO₄): δ = 21.4. ⁷⁷Se (57.2 MHz, CD₃OD, 25 °C, Ph₂Se₂/CDCl₃ 2.0 M): δ = -241.9 ppm (d, ¹*J*_{Se,³¹P} = -730 Hz). ESI (CH₃OH): (+) *m/z* 636 (C₂₆H₂₀KN₃P₂⁸⁰Se₂), (-) *m/z* 594 (C₂₆H₂₀N₃P₂⁸⁰Se₂). Elem anal. Calcd (%) for C₂₆H₂₀KN₃P₂Se₂ (633.4 g·mol⁻¹): C 49.3, H 3.2, N 7.8. Found: C 48.9, H 3.3, N 8.1.

X-ray Structure Determination. Crystals were mounted on nylon loops and rapidly placed in a stream of cold nitrogen, except for compound **1b**, for which the data were collected at 21 °C. Diffraction data for compounds **2–6** were collected at -100 °C. All data were collected from a Bruker-APEX three-circle diffractometer using Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å). Structures were solved by direct methods (SHELXS-97)¹⁷ and refined against all data by full-matrix least-squares on *F*².¹⁸ The hydrogen atoms of C—H bonds were placed in idealized positions, whereas the

hydrogen atom from NH moiety in **1b** was localized from the difference electron-density map, and its position was refined with *U*_{iso} tight to the parent atom. The disordered acetone (in the crystal of **1b**) and THF (in the crystals of **2**, **3**, **5**, and **6**) were refined using geometry and distance restraints (SAME, SADI) together with the restraints for the *U*_{ij} values (SIMU, DELU). One of the THF molecules coordinated to the lithium atom in **3** is disordered over three positions (42.9:31.5:25.6). The high occupancies of all three positions suggest partial rotation of the THF in the crystal. The sum of the occupancies was controlled using the SUMP command implemented in the SHELXL program. The close proximity of the third position with its symmetry equivalent (C31B...C31B 2.67 Å) caused the checkCIF program to double the molecular formula. However, the third position is occupied only from 25.6%; thus, in the crystal, it will never be in the proximity of its symmetry equivalent. When the disorder of this molecule was modeled only over two positions, a similar problem appeared only with longer distance (3.01 Å). The THF molecule in **6** is located on an inversion center and is disordered over four positions (two refined).

Results and Discussion

It is noteworthy that, during the preparation of the ligands [H{(4,5-(P(E)Ph₂)₂tz)}] (E = S (**1a**), Se (**1b**)), we were able to determine by X-ray diffraction analysis the molecular structure of the diphenylphosphinoyl acetylene intermediate as well as new types of polymorph structures of **1a** (Figures S1–S3, Supporting Information). As for **1b**, it was further structurally characterized for the first time (vide infra). Compounds **2** and **3** were prepared by the reaction of **1a** or **1b** with *n*-butyllithium under elimination of *n*-butane in THF at -10 °C. The reaction of elemental sodium or potassium with **1a** and **1b** affords compounds **4–7** accompanied by hydrogen evolution as the only byproduct (Scheme 1).

After workup, compounds **2–7** are obtained in high yields as air- and moisture-sensitive colorless crystalline products. Compounds **2** and **3** are soluble in benzene, toluene, and THF but are insoluble in hexanes. In contrast, compounds **4–7** are fairly soluble in methanol, acetonitrile, and DMSO and do not dissolve in solvents such as dichloromethane, toluene, hexanes, and THF. The IR spectra of **4–7** are devoid of N—H stretching vibrations, confirming the deprotonation of the ligands, and they all display vibration bands ascribed to stretching modes for P—E and P=E (E = S, Se). Thus, these findings are in accordance with the electron density delocalization for these types of systems.¹⁹

Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) of **2** in methanol exhibits the presence of a peak at *m/z* = 514 corresponding to the isotopic pattern of the bimetallic species C₂₆H₂₀Li₂N₃P₂S₂. In the case of **3**, a peak with the proper isotopic pattern for the monometallic species C₃₀H₂₉LiN₃OP₂⁸⁰Se₂ was observed at *m/z* = 674. In the same manner, the ESI-MS of compounds **4–7** revealed signal aggregates that correlate well either with mono- or bimetallic fragments proper of each compound.

(17) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473; SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution.

(18) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*; Universität Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

(19) (a) Silvestru, I.; Haiduc, R.; Cea-Olivares, R.; Zimbrón, A. *Polyhedron* **1994**, *13*, 3159–3165. (b) Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Smith, N. *Polyhedron* **2004**, *23*, 801–807.

Scheme 1. Preparation of Compounds 2–7

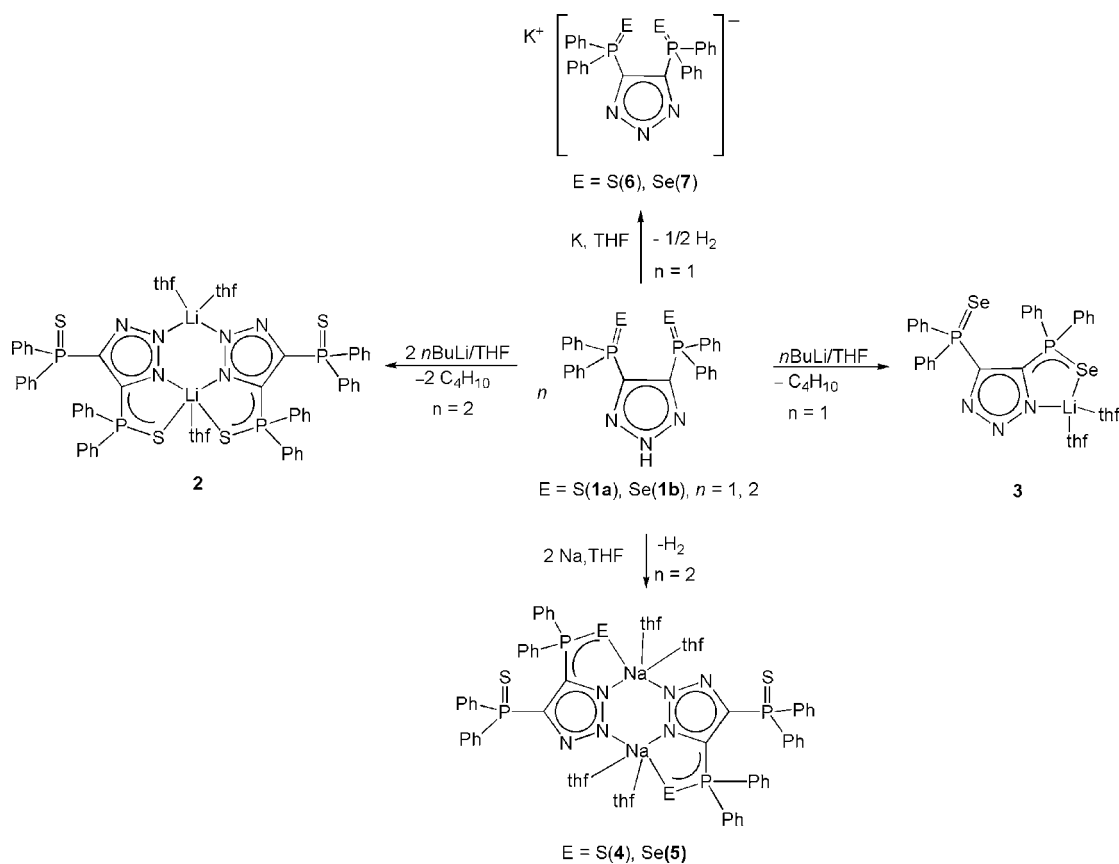


Table 1. Crystallographic Data for 1b and 2–6

	1b	2	3	4	5	6
formula	C ₂₉ H ₂₇ N ₃ OP ₂ Se ₂	C ₆₈ H ₇₈ Li ₂ N ₆ O ₄ P ₄ S ₄	C ₃₄ H ₃₆ LiN ₃ O ₂ P ₂ Se ₂	C ₆₈ H ₇₂ N ₆ Na ₂ O ₄ P ₄ S ₄	C ₆₈ H ₇₂ N ₆ Na ₂ O ₄ P ₄ Se ₄	C ₅₄ H ₄₄ K ₂ N ₆ O _{0.50} P ₄ S ₄
fw	653.40	1303.32	745.46	1335.42	1523.02	1115.27
cryst system	monoclinic	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
space group	C ₂	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a (Å)	16.139(3)	20.330(4)	9.038(3)	10.577(2)	10.552(2)	13.546(2)
b (Å)	7.437(2)	16.401(3)	11.920(3)	12.779(2)	13.014(3)	13.881(2)
c (Å)	13.696(3)	21.848(4)	16.286(4)	12.988(3)	13.042(2)	15.687(3)
α (deg)	90	90	82.82(4)	75.46(2)	75.75(2)	105.41(3)
β (deg)	116.91(3)	114.99(3)	87.09(3)	78.20(3)	83.16(2)	109.62(2)
γ (deg)	90	90	74.29(3)	82.76(2)	78.23(3)	90.31(2)
V (Å ³)	1466(1)	6603(3)	1676(1)	1658(1)	1695(1)	2664(1)
Z	2	4	2	1	1	2
ρ _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.480	1.311	1.478	1.337	1.492	1.390
μ (mm ⁻¹)	2.658	0.294	2.337	0.306	2.324	0.499
F(000)	656	2736	756	700	772	1152
crystal size (mm ³)	0.34 × 0.17 × 0.04	0.30 × 0.21 × 0.12	0.27 × 0.07 × 0.06	0.23 × 0.23 × 0.13	0.21 × 0.15 × 0.13	0.18 × 0.16 × 0.05
θ range for data collection (deg)	2.55 to 25.09	1.15 to 25.10	1.79 to 25.40	1.65 to 25.03	1.62 to 25.39	1.53 to 25.03
no. of reflns collected	6844	35523	16902	20737	18748	26380
no. of indep reflns (R _{int})	2571 (0.0491)	11687 (0.0580)	6122 (0.0709)	5837 (0.0420)	6203 (0.0511)	9412 (0.0709)
no. of data, restraints, parameters	2571, 29, 189	11687, 356, 885	6122, 837, 489	5837, 0, 397	6203, 248, 443	9412, 180, 704
GOF on F ²	0.999	1.023	0.995	1.056	1.013	1.013
R ₁ , wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0442, 0.0969	0.0499, 0.1087	0.0531, 0.1010	0.0441, 0.1004	0.0406, 0.0861	0.0569, 0.1154
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.0505, 0.1005	0.0686, 0.1180	0.0798, 0.1114	0.0537, 0.1050	0.0554, 0.0922	0.0869, 0.1278
largest diff. peak, hole (e ⁻ ·Å ⁻³)	0.720, -0.252	0.401, -0.272	0.597, -0.470	0.499, -0.210	0.548, -0.317	0.519, -0.368

X-ray Structural Analyses for Compounds 2–6. Colorless single crystals of **1b** and **2–6** were grown from saturated acetone (**1a**) or THF (**2–6**) solutions at -24 °C. However, all attempts for growing single crystals of **7** were unsuccessful. Crystallographic data and refinement details for **1b**

and **2–6** are summarized in Table 1. Selected interatomic distances and angles are provided in Table 2. As outlined before, no structural studies on precursor **1b** have been reported so far. Compound **1b** crystallizes in the monoclinic space group C_2 with one-half of the molecule and one-half

Table 2. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for **1b** and **2–6**

Compound 1b			
N(1)–N(2)	1.312(5)	N(2A)–N(1)–N(2)	117.1(6)
P(1)–C(2)	1.798(6)	C(2)–P(1)–C(1)	107.6(3)
N(2)–C(1)	1.330(7)	C(2)–P(1)–Se(1)	114.8(2)
P(1)–Se(1)	2.094(1)	C(1)–P(1)–Se(1)	112.5(2)
C(1)–C(1A)	1.425(1)	N(2)–C(1)–C(1A)	107.8(3)
N(1)–H(1)	0.820(1)	N(1)–N(2)–C(1)	103.6(4)
H(1)⋯Se(1A)	2.887(1)	N(1)–H(1)⋯Se(1A)	131.9(3)
N(1)⋯Se(1A)	3.885(5)		
Compound 2			
Li(1)–S(1)	2.659(4)	N(2)–N(3)	1.337(3)
Li(1)–S(3)	2.973(4)	N(4)–Li(1)–N(1)	103.6(2)
P(2)–S(2)	1.944(1)	P(1)–S(1)–Li(1)	94.5(1)
P(1)–S(1)	1.971(1)	N(1)–Li(1)–S(3)	109.8(2)
Li(1)–N(4)	2.102(5)	S(1)–Li(1)–N(4)	143.5(2)
Li(1)–N(1)	2.114(5)	S(1)–Li(1)–O(1)	106.2(2)
Li(1)–O(1)	1.935(1)	N(4)–Li(2)–O(1)	107.7(2)
Li(2)–O(3)	1.932(5)	N(2)–Li(2)–O(2)	111.9(6)
Li(2)–N(5)	2.011(5)	N(5)–Li(2)–O(2)	103.7(5)
Li(2)–N(2)	1.984(5)	O(3)–Li(2)–O(2)	105.7(7)
N(1)–N(2)	1.338(3)		
Compound 3			
Li(1)–Se(1)	2.641(8)	C(1)–N(1)–Li(1)	126.8(4)
P(2)–Se(2)	2.105(1)	P(1)–Se(1)–Li(1)	86.9(2)
P(1)–Se(1)	2.136(1)	N(1)–Li(1)–Se(1)	89.4(3)
Li(1)–N(1)	2.001(1)	N(1)–Li(1)–O(1)	109.5(6)
Li(1)–O(1)	1.901(1)	N(1)–Li(1)–O(2)	111.9(6)
Li(1)–O(2)	1.904(1)	O(1)–Li(1)–O(2)	110.0(9)
		O(1)–Li(1)–O(2)	119.3(4)
Compound 4			
Na(1)–S(1)	3.038(1)	P(1)–S(1)–Na(1)	90.0(1)
P(2)–S(2)	1.950(1)	N(2A)–Na(1)–S(1)	166.9(1)
P(1)–S(1)	1.962(1)	N(1)–Na(1)–O(2)	115.0(1)
Na(1)–N(1)	2.462(2)	N(1)–Na(1)–O(1)	149.6(1)
Na(1)–O(2)	2.324(2)	O(1)–Na(1)–O(2)	93.5(1)
N(2A)–Na(1)–N(1)	91.6(7)	O(2)–Na(1)–S(1)	93.4(6)
Compound 5			
Na(1)–Se(1)	3.120(1)	P(1)–Se(1)–Na(1)	87.6(1)
P(2)–Se(2)	2.104(1)	N(2A)–Na(1)–Se(1)	166.7(1)
P(1)–Se(1)	2.117(1)	N(1)–Na(1)–O(2)	114.3(1)
Na(1)–N(1)	2.485(3)	N(1)–Na(1)–O(1)	150.2(2)
Na(1)–O(1)	2.375(4)	O(1)–Na(1)–O(2)	93.2(1)
N(1)–Na(1A)–N(2A)	91.5(1)		
Compound 6			
K(1)–S(1A)	3.343(2)	K(2)–N(5)	2.789(3)
P(2)–S(2)	1.950(1)	K(2)–N(4A)	2.792(3)
P(1)–S(1)	1.960(1)	N(1A)–K(1)–N(1)	88.9(1)
K(1)–N(1)	3.256(3)	P(1)–S(1)–K(1A)	82.7(1)
K(1)–N(2)	2.746(3)	N(2A)–K(1A)–N(1A)	23.8(1)
K(1)–N(1A)	2.787(3)	N(6)–K(1)–N(5)	24.2(2)
K(1)–N(5)	3.216(3)	N(3)–K(2)–C(21)	52.6(1)
K(1)–N(6)	2.722(3)	C(2)–N(3)–K(2)	152.6(2)
K(2)–N(2)	3.200(3)	C(2)–P(2)–C(21)	102.1(2)
K(2)–N(3)	2.706(3)	P(2)–C(21)–K(2)	112.8(1)
K(2)–N(4)	3.280(3)		

of acetone in the asymmetric unit. In **1b**, the triazole ring is planar, and the P–C (1.815(5) Å) and P–Se (2.094(1) Å) bond lengths are in agreement with similar types of compounds.¹⁵ Furthermore, the presence of intermolecular hydrogen interactions N–H⋯Se (N⋯Se, 3.885(5) Å; H⋯Se, 2.886 Å) results in a 1D framework with three-centered hydrogen bonds (Figure 1).

Compounds **2–5** form discrete monomer and dimer structures, while in the case of **6**, a polymeric arrangement was observed. Compound **2** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with one molecule of **2** and one molecule of THF in the asymmetric unit. The core of **2** consists of a six-membered ring (Li₂N₄) that is fused with four five-

membered rings (two C₂N₃ and two CPSLiN), where the latter are formed by the chelation of the lithium atom to the sulfur and nitrogen atoms (Figure 2). On the basis of the formation of this core, the coordination environments of the two lithium atoms are not equal. The Li(1) atom coordinates to two N atoms and two S atoms from two ligand fragments, while a THF molecule occupies the fifth coordination site. The geometrical arrangement in this metal center is highly distorted, and therefore, Addison and Nageswara's method was used to calculate the degree of trigonal distortion.²⁰ The calculated τ value for Li(1) is 0.44, signifying that the geometry lies between the pathway of a square based pyramid and a trigonal bipyramid. On the other hand, the Li(2) atom binds to two N atoms from two triazole rings and two THF molecules, displaying a tetrahedral arrangement. The Li–S bond lengths with 2.293(4) and 2.659(4) Å are significantly different, although comparable to that in [LiSP(NiPr)(NH₂Pr)₂(thf)] (2.526(4) Å)²¹ as well as in those containing five-coordinate lithium atoms: [Li(tmeda)]₂–[Zr(SC₆H₄-4-Me₃)₆] (tmeda = *N,N,N',N'*-tetramethylenediamine, 2.643 and 2.810 Å)²² and [LiN(C₆H₄SC)(S)(pmdta)] (2.730 Å).²³

Compound **3** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with one molecule in the asymmetric unit. The geometry around the lithium atom in **3** can be described as a tetrahedron with the lithium atom being surrounded by nitrogen and selenium atoms from the ligand and two coordinating THF molecules forming a five-membered CPSeLiN ring. The ring adopts an envelope conformation with the Li(1), N(1), C(1), and P(1) atoms slightly deviated from planarity and the selenium atom in the out-of-plane position (Figure 3).

The Li–Se bond length (2.641(8) Å) in **3** correlates well with those found in [Li₃(SeP(NPh)₃)(thf)₄]{LiSe(thf)}₂ (2.59(1)–2.71(2) Å).²⁴

Compounds **4** and **5** are isomorphous and crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$ with one-half of the molecule in the asymmetric unit. The bimetallic Na₂N₄ rings in **4** and **5** (Figures 4 and 5) contain two five-coordinated sodium atoms. In terms of the percentage of trigonal distortion ($\tau = 0.29$ and $\tau = 0.28$), each sodium atom in **4** and **5** possesses a square pyramidal geometry. In both cases, the apical position is occupied by the O(2) atom, while the O(1), N(1), N(2A), and E(1) (E = S, Se) atoms take up the basal position. So far, there is just one known example of a five-coordinate sodium atom with a Na–S(P) unit.²⁵ The Na–S bond length in **4** (3.038(1) Å) is larger than those in the P–N–P parent

(20) (a) Addison, A.; Nageswara, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356. (b) McLanchlan, G. A.; Fallon, G. B.; Martin, R. L.; Spiccia, L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 254–261. (c) Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *94*, 1748–1756.

(21) Chivers, T.; Krahn, M.; Parvez, M.; Schatte, G. *Chem. Commun.* **2001**, 1922–1923.

(22) Friese, J.; Krol, A.; Puke, C.; Kirstin, K.; Giolando, D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1496–1599.

(23) Andrews, P.; Koutsantonis, G.; Raston, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 4059–4065.

(24) Chivers, T.; Krahn, M.; Schatte, G.; Parvez, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *44*, 3994–4005.

(25) Yang, J.; Drake, J.; Hernández, S.; Rosler, R.; Silvestru, C. *Polyhedron* **1997**, *16*, 4061–4071.

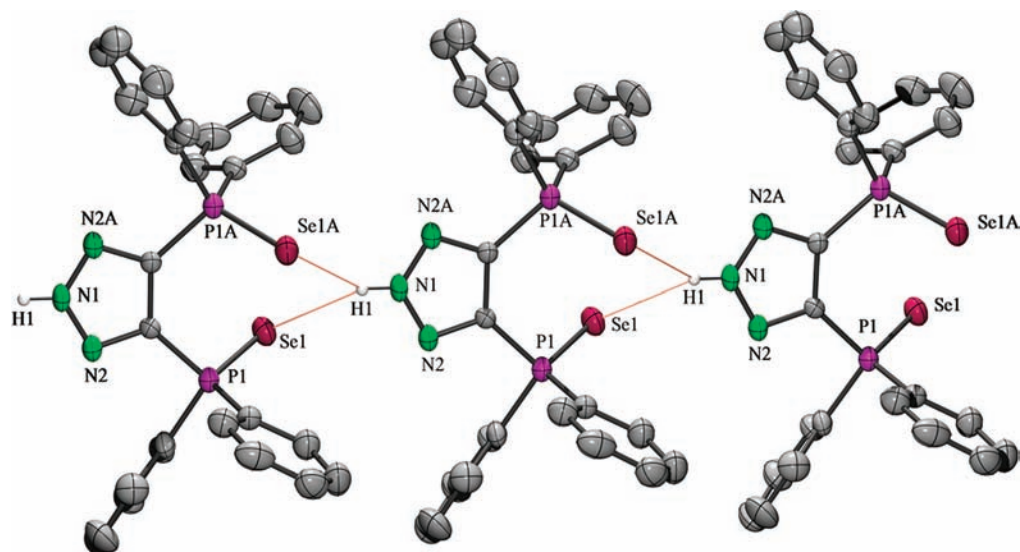


Figure 1. Structural framework of compound **1b** viewing the three-centered hydrogen bonding.

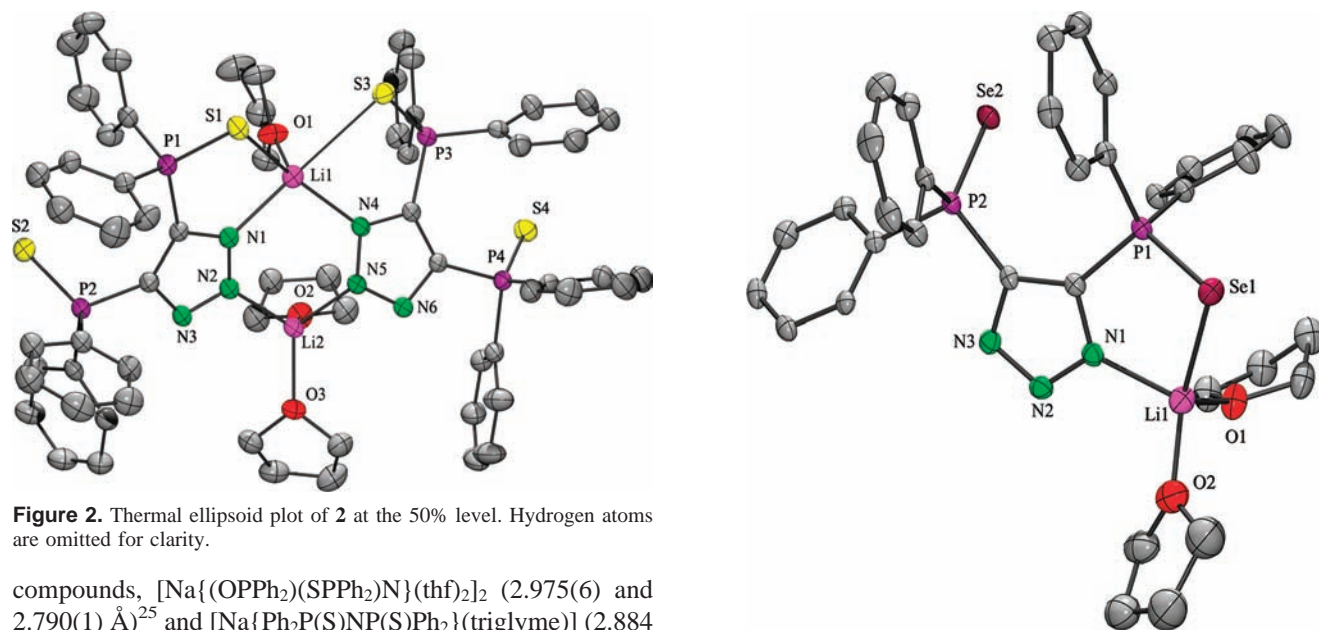


Figure 2. Thermal ellipsoid plot of **2** at the 50% level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

compounds, $[\text{Na}\{\text{OPPh}_2(\text{SPPPh}_2)\text{N}\}(\text{thf})_2]_2$ (2.975(6) and 2.790(1) Å)²⁵ and $[\text{Na}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}(\text{triglyme})]$ (2.884 (2) and 2.841 Å), however, comparable to $[\text{Na}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}(\text{tetraglyme})]$ (3.084(1) Å).⁶

The Na–Se bond length (3.120(1) Å) in **5** is comparable to those in $[\text{Na}(\text{Ph}_2\text{PSe}_2)(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})_5]$ (2.984(1) Å),²⁶ $[\text{Na}_2(\text{PhSe}_2\text{P}-\text{PSe}_2\text{Ph})_2(\text{thf})_3]_\infty$ (3.107(2) Å),²⁷ and $[\text{Na}_2(\text{Se}_3\text{-PPh})(\text{thf})_3]_\infty$ (2.929(2)–3.227(2) Å).²⁸ Further structural analysis of **4** and **5** revealed in both cases chair conformations for the central M_2N_4 cores.

Compound **6** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with the structural unit of the polymeric chain formed by two $[\text{K}\{4,5\text{-}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\}\text{tz}]$ units. In solid state, the two potassium atoms in **6** have different coordination environments, generating 1D polymeric chains (Figure 6). The coordination sphere around the K(1) atom comprises S(1)

Figure 3. Thermal ellipsoid plot of **3** at the 50% level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

and N(1A) atoms of one ligand segment along with η^2 -phenyl coordination. A second ligand unit is η^2 -bound by N(5) and N(6) atoms and by η^6 -phenyl coordination. The K(1) atom is also linked through N(1) and N(2) atoms in η^2 -contacts by a third ligand fragment.

On the other hand, the K(2) atom exhibits contacts to one ligand unit by the N(4A) and S(3A) atoms and via η^6 coordination of a phenyl ring and η^2 -contacts to N(2) and N(3) atoms from a second ligand unit. A third ligand is coordinated to the K(2) atom by η^2 -bonds to N(4) and N(5) atoms. To our knowledge, these η^1 and η^2 coordination modes for the 1,2,3-triazole ring are unprecedented in any metal system.

The K(1)–S(1A) (3.343(1) Å) and K(2)–S(3A) (3.224(1) Å) bond lengths in **6** are within the range for similar systems exhibiting K–S(P) units.^{27,29} Another aspect of interest in **6** is the presence of phenyl π – π stacking interactions

(26) Pilkington, M. J.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **1991**, *10*, 2641–2645.

(27) Shi, W.; Shafaei-Fallah, M.; Zhang, L.; Anson, C.; Matern, E.; Rothenberg, A. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 598–603.

(28) Shi, W.; Shafaei-Fallah, M.; Anson, C. E.; Rothenberger, A. *Dalton Trans.* **2006**, 2979–2983.

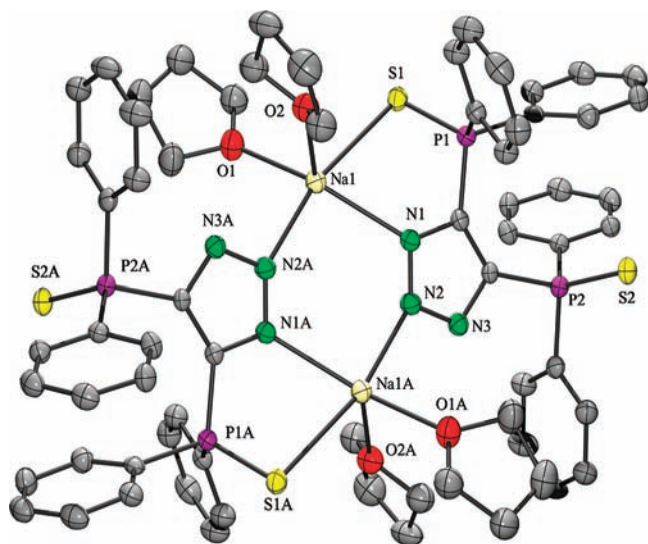


Figure 4. Thermal ellipsoid plot of **4** at the 50% level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

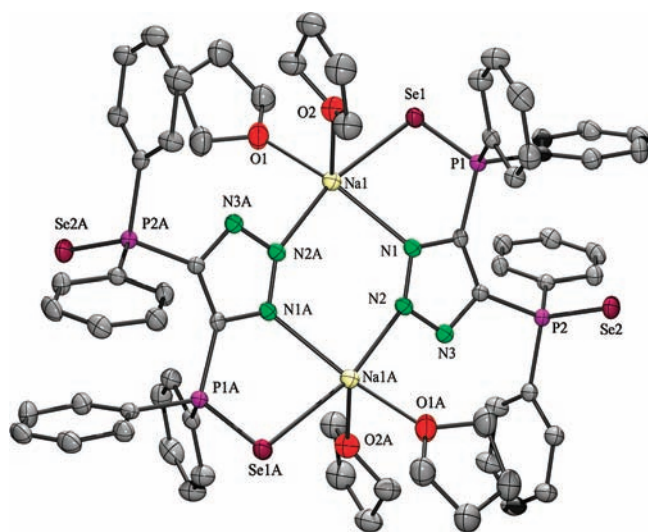


Figure 5. Thermal ellipsoid plot of **5** at the 50% level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

exhibiting different centroid separations (3.62 and 3.74 Å). Furthermore, the inorganic core in the 1D polymer of **6** forms a ladder structure (Figure 7).

The structural arrangements described for compounds **2–6**, namely, the presence of M–E bonding and the M_2N_4 core, are unique structural traits, which are not commonly observed in this or in other azole systems (pyrazole, tetrazole). Only another structurally characterized example of an alkali metal compound comprising a triazole moiety in a M_2N_4 core is known to date,³⁰ while such systems are virtually unknown for tetrazoles. Examples of alkali metals involved in M_2N_4 cores with pyrazole moieties remain scarce. Moreover, in most of these cases, the alkali metals are part of supra-molecular assemblies.

Furthermore, an important implication from the structural data in **2–6** concerns the nature of the chalcogen–alkali

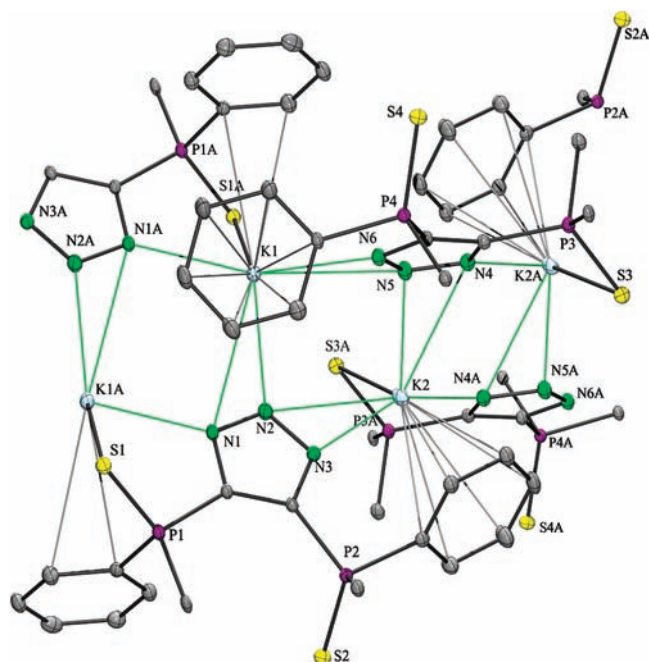


Figure 6. Thermal ellipsoid plot of **6** at the 50% level. H atoms are omitted for clarity.

metal bonding. It was found that the M–E(P) (E = S, Se; M = Li, Na, K) linkage for **2–6** displays somewhat larger chalcogen–alkali interactions than the sum of their covalent radii but is shorter than the Van der Waals radii, thereby falling within the category of secondary bonding. An example for this trend is given by the Li–S bond lengths (2.973(4) and 2.659 Å) in **2**, where these are in average 65% larger than the sum of their covalent radii [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Li}, \text{S}) = 1.70 \text{ Å}$].³⁰ However, in the case of **3**, the Li–Se bond distance (2.641(8) Å) is only 39% larger than [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Li}, \text{Se}) = 1.90 \text{ Å}$].³⁰ The same pattern is observed upon the variation of the chalcogen atoms in **4** and **5**, with 55% larger bond lengths for Na–S and 42% for Na–Se [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Na}, \text{E})$: E = S 1.99 Å, E = Se, 2.19].³¹ The shorter bond distances for M–Se with regard to the M–S bonds are the result of the increment of the covalence character of the M–E bonds as the size of the chalcogen increases and size of the metal decreases.³² Indeed, in compound **3**, the small charged lithium atom exerts a greater polarizing effect (relative to sodium or potassium) on the selenium atom, hence increasing the covalent character of the Li–Se bond. The higher covalent character observed in the bonding of **3** contributes to weaker electrostatic interactions with the donor atoms of a second ligand unit, leading consequently to a monomeric structure, as opposed to the M_2N_4 structures observed in the other compounds in this study (**2**, **4**, and **5**). Furthermore, the polymeric nature of compound **6** can be viewed as a token of the higher cationic nature of K^+ and its stronger electrostatic interactions, along with the tendency of form cation π -aromatic interactions.

(29) Ly, T. Q.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2501–2502.

(30) Boche, G.; Harms, K.; Marsch, M.; Schubert, F. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2193–2195.

(31) (a) Alcock, N. W. *Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 2–53. (b) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.

(32) Mingos, D. M. P. *Essential Trends in Inorganic Chemistry*; Oxford University Press: New York, 1998; p 43.

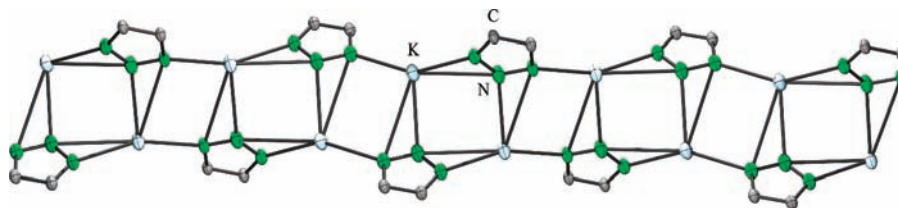


Figure 7. View of the inorganic core of **6** with the ladder structure.

Solution and Solid-State NMR Experiments. After determining the degree of association of **2–6** in the solid state, we became interested in finding out if these associations persist also in solution. Accordingly, multinuclear and low-temperature NMR experiments were carried out on these compounds. In general, it was found that the ^1H NMR spectra of **2–7** show the expected signals for the phenyl groups in the aromatic region. Furthermore, a set of signals for THF molecules, with the exception of **7**, were observed in the ^1H NMR spectra of **2–6**. Interestingly, the ^{31}P NMR spectra of **2** (δ 33.5 ppm), **3** (δ 20.8 ppm), **4** (δ 31.6 ppm), and **6** (δ 31.6 ppm) show a single signal. Indeed, these results are intriguing considering the different coordination environments observed for these compounds in the solid state. Again, the same behavior was seen in the ^{31}P NMR spectra of **5** (δ 22.6 ppm) and **7** (δ 21.4 ppm) but was flanked by Se satellites ($^1J_{^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}} = -742$ Hz and -730 Hz, respectively). Furthermore, ^7Li NMR spectra for **2** and **3** exhibit single signals at δ 1.9 and δ 2.8 ppm, respectively. In the case of **3**, one signal is expected as a result of the coordination mode observed in the solid state; nonetheless in **2**, the two distinctive Li atoms should account for two signals. This together with the observation of one sole signal in ^{31}P NMR spectra for **2** and **3** suggests either a dynamic equilibrium or the existence of solvent-separated ion pairs in solution. Accordingly, low-temperature ^{31}P and ^7Li NMR experiments (-80 °C) were performed on **2** and **3** in toluene- d_8 , showing no significant deviation from the trend observed at ambient temperature. Subsequent solid-state ^6Li MAS NMR measurement of **2** revealed one broad peak (δ 2.2 ppm) at a chemical shift similar to the shift observed in solution. Because of the similarity in the chemical shifts of the ^7Li NMR spectrum in solution and in the ^6Li MAS NMR spectrum of **2**, the existence of a very fast dynamic exchange process can be proposed. However, this does not account for the observation of only one signal in solid-state ^6Li MAS NMR. However, the $\text{Li}\cdots\text{Li}$ atom separation in **2** (3.750 Å) is very close to the sum of the van der Waals radii [$\sum r_{\text{vdW}}(\text{Li}, \text{Li}) = 3.64$ Å], therefore enabling the existence of homonuclear dipole–dipole interaction among lithium atoms, which may lead to overlapping signals and, thus, the observation of the broad signal. Furthermore, aside from the single signal observed in the ^{31}P NMR spectrum, the corresponding ^{77}Se NMR spectrum for **3** consists of a doublet centered at δ -242.2 ppm ($^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = -723$ Hz); all of this is consistent with dynamic behavior.

On the other hand, compounds **4** and **5** exhibit one signal in their ^{23}Na NMR spectra at -2.5 ppm and -2.7 ppm, respectively. These chemical shifts are significantly different to those observed in their solid-state ^{23}Na MAS NMR spectra, δ -17.5 and -22.4 ppm for **4** and **5**, respectively. Moreover, in the case of **5**, its ^{77}Se NMR spectrum exhibits one doublet at δ -239 ppm ($^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = -730$ Hz), whereas its ^{77}Se MAS NMR spectrum displays two doublets at δ -248 ($^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = -685$ Hz) and -327 ppm ($^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = -647$ Hz). Considering the differences between the chemical shifts of the solution and those of the solid-state experiments, as well as the fact that methanol- d_4 was used as the solvent for the NMR experiments, we propose the existence of solvent-separated ion pairs for **4** and **5**, promoted by the polar solvent. In the case of compounds **6** and **7**, a similar behavior was found. Further evidence of the presence of solvent-separated ion pairs for **4–7** was obtained by carrying out NMR experiments (^{31}P , ^{23}Na , ^{77}Se) at -80 °C, leading to no significant change regarding the signals observed at ambient temperature.

Conclusion

In summary, alkali metal compounds bearing M–E (M = Li, Na, K; E = S, Se) secondary bonding have been successfully synthesized and structurally characterized. The structural motifs of compounds **2–6** comprise monomeric, dimeric, and polymeric arrangements leading to different ring sizes and geometries. Studies in solution, namely, NMR experiments, suggest a fluxional behavior for compounds **2** and **3**, while for **4–7**, the presence of separated ion pairs is proposed.

Presently, we are studying the reactivity of $[\text{H}\{4,5\text{-P(E)Ph}_2\}_2\text{tz}]$ (E = S, Se) ligands with selected main group metals, and the outcome of these efforts will be published in due course.

Acknowledgment. We thank the UNAM-DGAPA (Grant IN205208) for financial support. J.A.B.-D. thanks the CONACyT for his Ph.D. fellowship.

Supporting Information Available: Molecular structure of the diphenylphosphinoyl acetylene intermediate, data regarding the new types of polymorph structures of **1a**, and crystallographic information in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC801950Q

10. Referencias

- [1] Morales-Juárez, J.; Cea-Olivares, R.; Moya-Cabrera, M. M.; Jancik, V.; Garcia-Montalvo, V.; Toscano, R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6924 – 6926.
- [2] Morales-Juárez, J.; Cea-Olivares, R.; Moya-Cabrera, M. M.; Jancik, V.; Garcia-Montalvo, V.; Toscazo, R. *Main Group. Chem.* **2005**, *4*, 23 – 30.
- [3] Kräuter, G.; Zuñi, S. K.; Rees, W. S. *Polyhedron*, **1998**, *17*, 391 – 395.
- [4] a) Cea-Olivares, R. Novosad, J.; Wollins, J. D.; Slawin, A. M.Z.; Garcia-Montalvo, V.; Espinosa-Pérez.; Garcia y Garcia, P. *Chem. Commun.* **1996**, 519 – 520. b) Cea-Olivares, R.; Moya-Cabrera, M.; García-Montalvo, V.; Castro-Blanco, R.; Toscano, R. A.; Hernandez-Ortega, S. *Dalton. Trans.* **2005**, 1017 – 1018.
- [5] Chadwick, S.; English, U.; Noll.; Ruhlandt-Senge, K. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4718 – 4725.
- [6] Ruhlandt-Senge, K.; English U. *Chem. Eur J.* **2000**, *6*, 4063 – 4070.
- [7] a) Gerun, H.; Bunge, S. D.; Boyle, T. J.; Brinker, J.; Han, S. M. *Chem. Commun.* **2005**, 1914 – 1916.
- [8] a) Gupta, D. C.; Singh, K. C. *Phase Transitions.* **2010**, *83*, 182 – 194. b) Kholiya, K.; Gupta, B. R. K. *Phase Transitions.* **2008**, *81*, 403 – 411. c) Pourghazi, A.; Dadsetani. M. Electronic and Optical properties of BaSe and BaS from first principles. *Phys. B.* **2005**, *370*, 35 – 48. d) Dadsetani, M.; Pourghazi, A. The dielectric constant of barium mono-chalcogenides and their improved band gap results. *Opt. Commun.* **2006**, *266*, 562 – 564. e) Matthews, J. S.; Rees W. S. Jr. *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 173 – 192. f) Bednorz, J. G.; Mueller, K. A. *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1986**, *64*, 189 – 193 g) Geballe, T. H.; Hulm, J. K. *Science* **1988**, *239*, 367 – 375. h) Horowitz, H. S.; McLain, S. J.; Sleight, A. W.; Druliner, J. D.; Gai, P. L.; Vankavelaar, M. J.; Wagner, J. L.; Biggs, B. D.; Poon, S. J. *Science* **1989**, *243*, 66 – 69.
- [9] Bunker, B. C.; Rieke, P.C.; Tarasevich, B. J.; Cambell, A. A.; Fryxell, G. E.; Graff, G. L.; Song, L.; Lui, J.; Virden, J. W.; Mcvay, G. L. *Science* **1994**, *264*, 48 – 55. b) Aizenberg, J.; Black, A. J.; Whitesides, G. *Nature* **1999**, *398*, 495 – 498.
- [10] O'Brien, P. *Chemtronics* **1991**, 62.
- [11] Okuyama, T.; Miyajima, T.; Morinaga, Y.; Hiei, F.; Ozawa, M.; Akimoto, K. *Electronics Letters* **1992**, *28*, 1798 – 1799.

- [12] Akari, A.; Byrne, J. J.; Saur, I.; Rima, G.; Gornitzka, H.; Barrau. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 190 – 198.
- [13] Englich, U.; Ruhlandt-Senge, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 135 – 179
- [14] (a) Pierson, H. O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD); Noyes Publications/William Andrew Publishing: Norwich, NY, 1999.(b) Hitchman, M. L.; Jenson, K. F. Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications; Academic Press: London, 1993.
- [15] a) Bradley, D. C. *Polyhedron*, **1994**, *13*, 1111 – 1121. b) Geballe, T. H.; Hulm, J. K. *Science*, **1988**, *239*, 367 – 375. c) Horowitz, H. S.; McLain, S. J.; Sleight, A. W.; Druliner, J. D.; Gai, P. L.; VanKavelaar, M. J.; Wanger, J. L.; Biggs, B. D.; Poon, S. J. *Science*, **1989**, *243*, 66 – 69. d) Lowed-Ma, C. K.; Vanderah, T. A.; Smith, T. E. *J. Solid. State Chem*, **1995**, *117*, 363 – 372. e) Kozlovsky, V. I.; Krysa, A. B.; Korostelin, Y. V.; Shapkin, P. V.; Kalisch, H.; Lünenbürger, M. J. *Cryst. Growth*, **1998**, *184*, 124 – 128.
- [16] a) Pillai Sarish, S.; Nembenna, S.; Nagendran, S.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 157 – 170. b) Hill, M. S. *Annu. Rep. Prog. Chem, Sect A: Inorg. Chem.* **2009**, *105*, 55 – 74. c) Englich, U.; Ruhlandt-Senge, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 135 – 179. d) Verma, A.; Guinoo, M.; Gillett-Kunnath, M.; Teng, W.; Ruhlandt-Senge, K. *Z. Anorg. All. Chem.* **2009**, *635*, 903 – 913. e) Bladley, D. C.; *Chem. Rev.* 1989, *89*, 1317 – 1322. f) Caultron, K. G.; Hubert-Pfalzgraf, L. G. *Chem. Rev.* 1990, *90*, 969 – 995.
- [17] Papas, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6023 – 6027
- [18] Mingos, D. M. P. *Essencial Trends in Inorganic Chemistry*. Oxford University Press. New York. **1998**, p 43.
- [19] a) Ruhlandt-Senge, K.; Davis, K.; Dalal, S.; Englich, U.; Senge, M. O. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2587 – 2592. b) Chadwick, S.; Englich, U.; Noll, B.; Ruhlandt-Senge, K. *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4718 – 4725. c) Ruhlandt-Senge, K.; Englich, U. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4063 – 4070. d) Englich, U.; Ruhlandt-Senge, K. *Z. Anorg. Allg. Chem*, **2001**, *627*, 851 – 856. e) Ruhlandt-Senge, K. *Inorg. Chem* **1995**, *34*, 3499 – 3504.
- [20] Kling, C.; Ott, H.; Svhwab, G.; Stalke, D. *Organometallics* **2008**, *27*, 5038 – 5042.
- [21] a) Drozdov, A.; Troyanov, S. *Main Group Met. Chem.* **1996**, *19*, 547 – 569. b) Drake, S. R.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; Miller, S. A. S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 478 – 480. c) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Pettinari, R.; Cingolani, A.; Rivarola, E.; Phillips, C.; Tanski,

J.; Rossi, M.; Caruso, F. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3484 – 3497. d) Malandrino, G.; Nigro, R. L.; Rossi, P.; Dapporto, P.; Fragala, I. L. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 3927 – 3933. e) Evans, W. J.; Rego, D. B.; Ziller, J. W. *Polyhedron*, **2006**, 25, 2691 – 2697. f) Miller, G. A.; Schlemper, E. O.; *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, 30, 131 – 134. g) Ball, R. D.; Hall, D. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 209 – 214. h) Bushnell, G. W.; Eadie, D. T.; Pidcock, A.; Sam, A. R.; Holmes-Smith, R. D.; Stobart, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5837 – 5839. h) Marandi, F.; Aslani, A.; Morsali, A. *J. Coord. Chem.* **2008**, 61, 882 – 890. i) Uchida, T.; Kozawa, K.; Obara, H. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, 33, 3227 – 3229. k) Stobart, S. R.; Churchill, M. R.; Hollander, F. J.; Youngs, W. J. *Chem. Commun.* **1979**, 911 – 912. l) Harrowfield, J. M.; Maghaminia, S.; Soudi, A. A. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1810 – 1812. m) Harrowfield, J. M.; Marandi, F.; Soudi, A. A. *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, 358, 4099 – 4103. n) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Cingolani, A.; Leonesi, D.; Mundorff, E.; Rossi, M.; Caruso, F.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 187 – 205. o) Marandi, F.; Asghari, N.; Gorbanloo, M.; Soudi, A. A.; Mayer, P. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 536 – 538. p) Sevast'yanov, V. G.; Chistyakov, M. A.; Simonenko, E. P.; Fukin, G. K.; Kuznetsov, N. T. *Koord. Khim. (Russ.) (Coord.Chem.)*. **2008**, 34, 163 – 166. q) Ewings, P. F. R.; Harrison, P. G.; King, T. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1455 – 1458. r) Marandi, F.; Asghari-Lalami, N.; Ghorbanloo, M.; Mcardle, P. *J. Coord. Chem.* **2008**, 61, 1545 – 1552.

[22] Kuzmina, N.; Ryazanov, M.; Troyanov, S. *Polyhedron* **1999**, 18, 2177– 2184.

[23] Singh, G.; Prajapati, R.; Frohlich, R. *J. Hazard. Mater.* **2005**, 118, 75 – 78. a) M. Kaiser, U. Ticmanis, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3570 – 3575; b) K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, P. Mayer, C. Miró Sabaté, A. Penger, J. M. Welch, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1007 – 1019; c) T. M. Klapötke, C. Miró Sabaté, *Heteroat. Chem.* **2008**, 19, 301 – 306.

[24] Chung Shan Institute of Science & Technology (Y. Peng, C. Wong) U.S.5877300 (March 2, **1999**).

[25] a) Etat Francais (J. Duguet) U.S.4566921 (January 28, **1986**). b) L. V. De Yong, G. Campanella, *J. Hazard. Mater.* **1989**, 21, 125 – 133. (c) Giles, J. *Nature* **2004**, 427, 580 – 581. (d) Ding, Y. H.; Inagaki, S. *Chemistry Letters* **2003**, 32, 304. e). Singh, R. P.; Verma, R. D.; Meshri, D. T.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3584 – 3601.

- [26] Wamhoff, H. en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R. R.; C. W.; Potts, K. T.; Ed.; Pergamon Press: **1984**; Vol. 5, p. 669 – 732.
- [27] Balanta-Diaz, J. A.; Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Pineda-Cedeño, L. W.; Toscano, R.; Cea-Olivares, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2518 – 2525.
- [28] Alcantara-Garcia, J.; Jancik, V.; Barroso, J.; Hidalgo-Bonilla, S.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R.; Moya-Cabrera, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5874 – 5883.
- [29] Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Castro, R.; Herbst-Irmer, R.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5167 – 5170.
- [30] Krumenache, I.; Fernandez, I.; Ruegger, H.; Weigen, F.; Breher, F. *Dalton Trans.* **2009**, 5335 – 5347.
- [31] Breher, F.; Ruegger, H. *Angew. Chem, Int. Ed.* **2005**, *44*, 473 – 477.
- [32] Hitzbleck, J.; O'Brien, A. Y.; Deacon, G. B.; Ruhlandt-Senge, K. *Inorg Chem.* **2006**, *45*, 10329 – 10337.
- [33] O'Brien, A. Y.; Hitzbleck, J.; Deacon, G. B.; Ruhlandt-Senge, K. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 172 – 182.
- [34] Hitzbleck, J.; Deacon, G. B.; Ruhlandt-Senge, K. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 592 – 601.
- [35] Hitzbleck, J.; Deacon, G. B.; Ruhlandt-Senge, K. *Angew. Chem, Int. Ed.* **2004**, *43*, 5218 – 5220.
- [36] Pi, C.; Elguero, J.; Wan, L.; Alkorta, I.; Zheng, W.; Weng, L.; Chen, Z.; Wu, L. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6581 – 6585.
- [37] Klapotke, T. M.; Stierstorfer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1122 – 1134.
- [38] Wang, W.; Chen, S.; Gao, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3475 – 3480.
- [39] Soudi, A. A.; Morsali, A.; Moazzenchi, S. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1259 – 1262.
- [40] a) Trofimenko, S.; Rheingold, A. L.; Incarvito, C. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3506 – 3509. b) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, *39*, 3321 – 3324. c) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *330*, 38 – 43.
- [41] Cervera, E.; Romo, A. Colección de espectros de infrarrojos para ejercicios de interpretación, UNAM, México, **2003**.

- [42] Silvestru, I.; Haiduc, R.; Cea-Olivares, R.; Zimbrón, A. *Polyhedron*, **1994**, *13*, 3159 – 3165.
- [43] Hill, M.; Hitchcock, P.; Smith, N. *Polyhedron*, **2004**, *23*, 800 – 807.
- [44] a) Addison, A.; Nageswara, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349 – 1356. b) McLanchla, G. A.; Fallon, G. B.; Martin, R. L.; Spiccia, L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 254 – 261. c) Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. *J Am. Chem. Soc.* **1974**, *94*, 1748 – 1756.
- [45] Chadwick, S.; Englich, U.; Senge, M. O.; Noll, B. C.; Ruhlandt-Senge, K. *Organometallics*, **1998**, *17*, 3077 – 3086.
- [46] Fedushkin, I. L.; Nikipelov, A. S.; Skatova, A. A.; Maslova, O. V.; Lukoyanov, A. N.; Fuckin, G. K.; Cherkasov, A. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3742 – 3749.
- [47] Chen, M. T.; Chang, P. J.; Huang, C. A.; Peng, K. F.; Chen, C. T. *Dalton Trans.* **2009**, 9068 – 9074.
- [48] Grirrane, A.; Pastor, A.; Alvarez, E.; Galindo, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 453 – 456
- [49] Los radios covalentes y de van der Waals , se obtuvieron de la lista de la base de datos CCDC. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii>.
- [50] Ghosh P.; Parkin, G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1429 – 1430.
- [51] Sanchez-Barba, L. F.; Hughes, D. L.; Humphrey, S. M.; Bochmann, M. *Organometallics*, **2006**, *25*, 1012 – 1020.
- [52] Armstrong, A.; Chivers, T.; Tuononen, H.; Parvez, M. *Inorg.Chem.* **2005**, *44*, 5778 – 5788
- [53] Wu. Q.; Zhang, Y.; Wang, S. *J. Cluster Sci.* **2000**, *11*, 253 – 260
- [54] Jones, P. G.; Thonnessen, H.; *Comunicación privada* **2006**
- [55] Teng, W.; Guino-O, M.; Hitzbleck, J.; Englich, U.; Ruhlandt-Senge, K. *Inorg.Chem.* **2006**, *45*, 9531–9531.
- [56] Sathyamurthy, R.; Brumaghim, J. L.; VanDerveer. D. G. *J. Chem. Cryst.* **2007**, *37*, 109 – 117.
- [57] Purdy, A.; George, C. *Main Group Chem*, **1996**, *2*, 229.
- [58] Bezougli, I. K.; Bashall, A.; McPartlin, M.; Mingos, M. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 2671 – 2677.
- [59] El-Kaderi, H. M.; Heeg, M. J.; Winter, C. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2081 – 2088.

- [60] Pan, L.; Frydel, T.; Sander, M. B.; Huang, X.; Li, J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1271 – 1283.
- [61] Bezougli, I. K.; Bashall, A.; McPartlin, M.; Mingos, M. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 2665 – 2669.
- [62] Purdy, A. P.; Berry, A. D.; George, C. F. *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3370 – 3379.
- [63] Bezougli, I. K.; Bashall, A.; McPartlin, M.; Mingos, M. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 287 – 292.
- [64] Grirrane, A.; Pastor, A.; Alvarez, E.; Moyano, R.; Galindo, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1125 – 1128
- [65] Hitzbleck, J.; O'Brien, A. Y.; Forsyth, C. M.; Deacon, G.B.; Ruhlandt-Senge, K. *Chem. –Eur. J.* **2004**, *10*, 3315 – 3323.
- [66] C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, V. Vertlib, A. Drozdov, I. Timokhin, S. Troyanov, Y. S. Min, D. Kim, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *355*, 157 – 167
- [67] Y. Sohrin, M. Matsui, Y. Hata, H. Hasegawa, H. Kokusen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4376 – 4383
- [68] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, G. Yaman, *Dalton Trans.* **2009**, 368 – 374
- [69] H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Polyhedron* **2005**, *24*, 645 – 653
- [70] D. L. Reger, C. A. Little, M. D. Smith, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, I. A. Guzei. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 19 – 27
- [71] M. J. Saly, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5303 – 5312
- [72] Chadwick, S.; English, U.; Ruhlandt-Senge, K. *Chem. Commun.* **1998**, 2149 – 2150.
- [73] Mikulcik, P.; Raithby, P. R.; Snaith, R.; Wrigth, D. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 428 – 430.
- [74] Banbury, F. A.; Davidson, M. G.; Martin, A.; Raithby, P. R.; Snaith, R.; Verhorevoort, K. L.; Wrigth, D. S. *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1992**, 1152 – 1156.
- [75] Çetin, A.; Ziegler, C. J. *Dalton Trans.* **2006**, 1006 – 1008.
- [76] Maynadie, J.; Berthet, J.-C.; Thuery, P.; Ephritiknine, M. *Organometallics*, **2007**, *26*, 4585 – 4591.
- [77] Betley, T. A.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10782 – 10183.
- [78] Glassma, T. E.; Liu, A. H.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4723 – 4732.
- [79] Dietrich, A.; Neumuller, B.; Dehnicke, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 619 – 624.

- [80] Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Londres, **2000**, pp 22 – 24.
- [81] Gindelberger, D. E.; Arnold, J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6293 – 6299.
- [82] Sevcik, R.; Necas, M.; Novosad, J. *Polyhedron*, **2003**, *22*, 1585 – 1593.
- [83] Pi, C.; Elguero, J.; Wan, L.; Alkorta, I.; Zheng, W.; Weng, L.; Chen and Wu, L. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6581 – 6585.
- [84] Breher, F.; Rügger, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 473 – 477.
- [85] Brooker, S.; Kelly, R. J.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 487 – 488.
- [86] Brandt, C. D.; Plieger, P.G.; Kelly, R. J.; de Geest, D. J. Kennepohl, D. K.; Iremonger, S. S.; Brooker, S. *Inorg. Chem. Acta*, **2004**, *357*, 4265 – 4272.
- [87] Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2a edición, Wiley-VCH, **2008**, Nueva York, E. U. A.
- [88] Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 5ta Edición, Butterworth-Heinemann: E. U. A. **2003**.
- [89] Balanta-Diaz, J. A. *Estudio structural de arreglos monoméricos, diméricos y poliméricos conteniendo unidades inusuales P-E-M (E = S, Se; M = Li, Na, K)*, Tesis de Maestria (Posgrado en Ciencias Químicas-UNAM), **2003**.
- [90] SHELXS-97, Program for Structure Solution: Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, **A46**, 467.
- [91] Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [92] BRUKER, AXS, in SADABS software Suite, Madison, WI, **2006**.

Apéndice

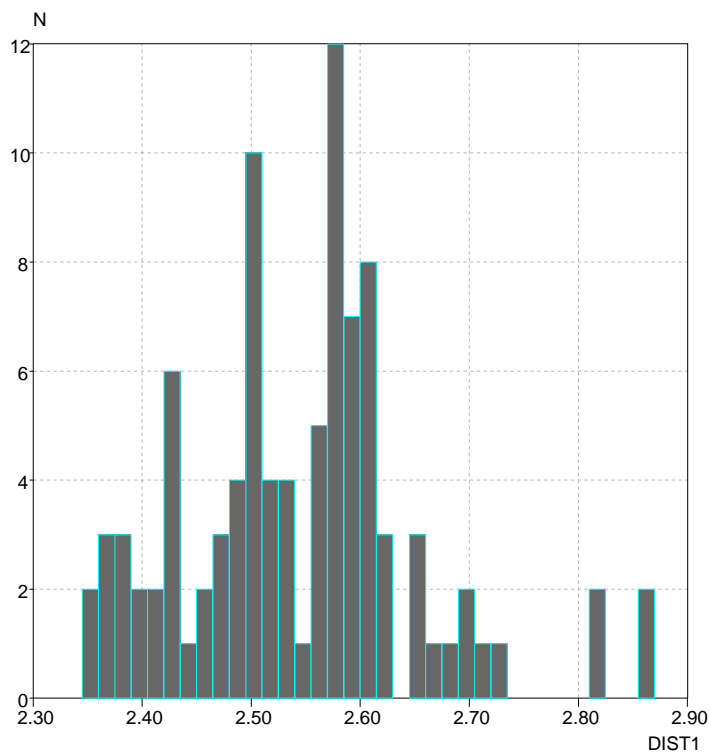


Figura 1A. Histograma de intervalos de distancia de enlace Mg-S.

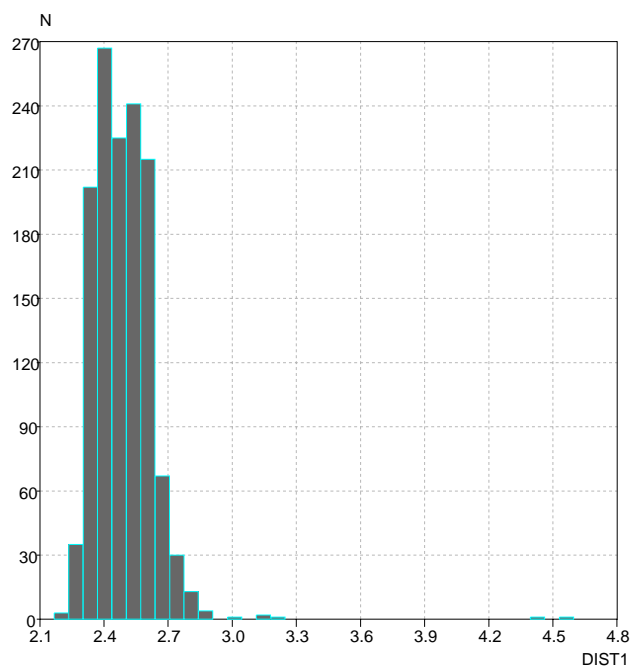


Figura 2A. Histograma de intervalos de distancia de enlace Ca-N.

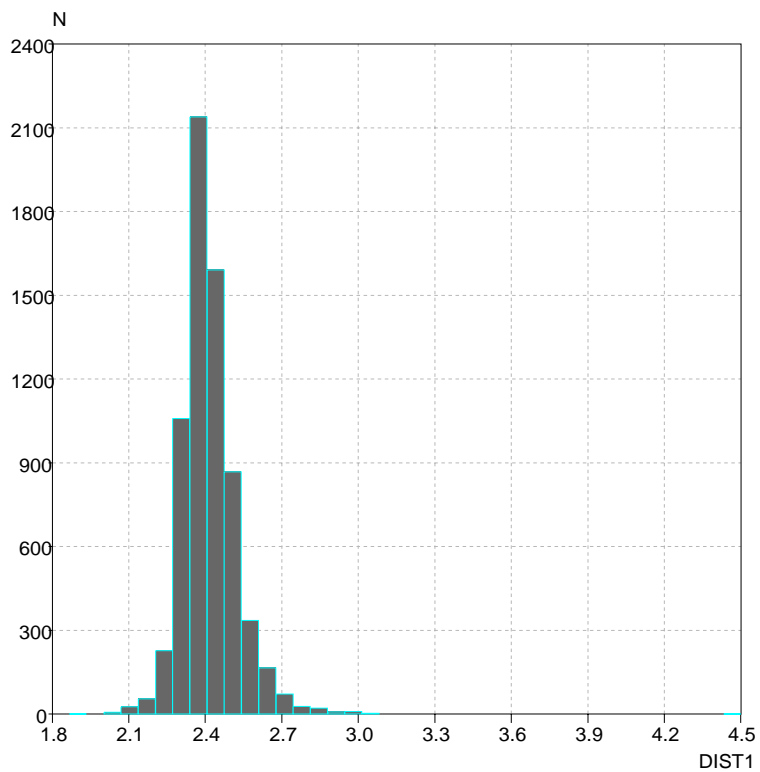


Figura 3A. Histograma de intervalos de distancia de enlace Ca-O.

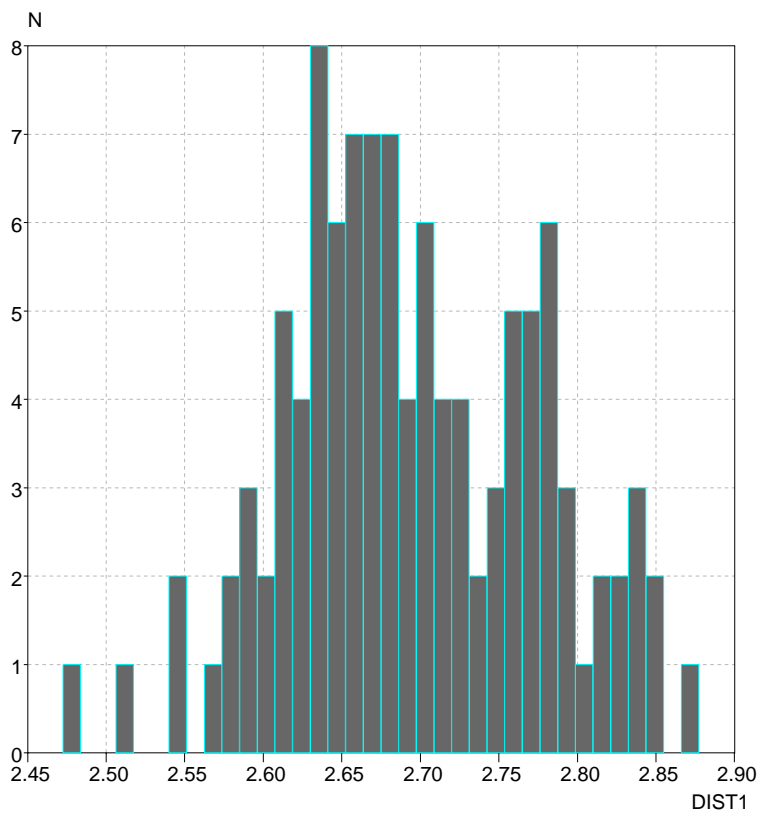


Figura 4A. Histograma de intervalos de distancia de enlace Sr-N.

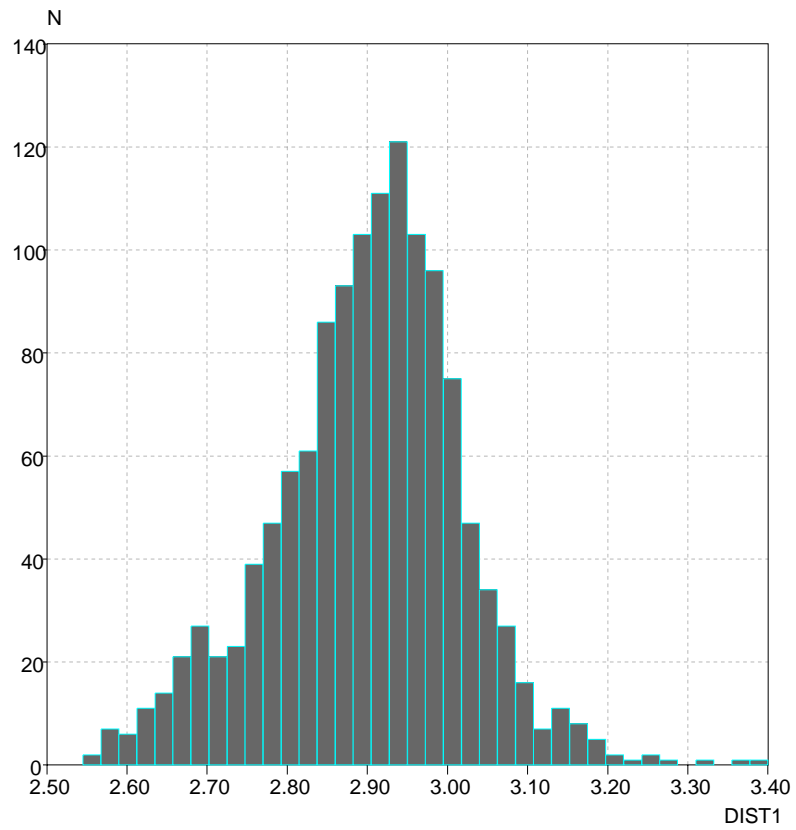


Figura 5A. Histograma de intervalos de distancia de enlace Ba-N.

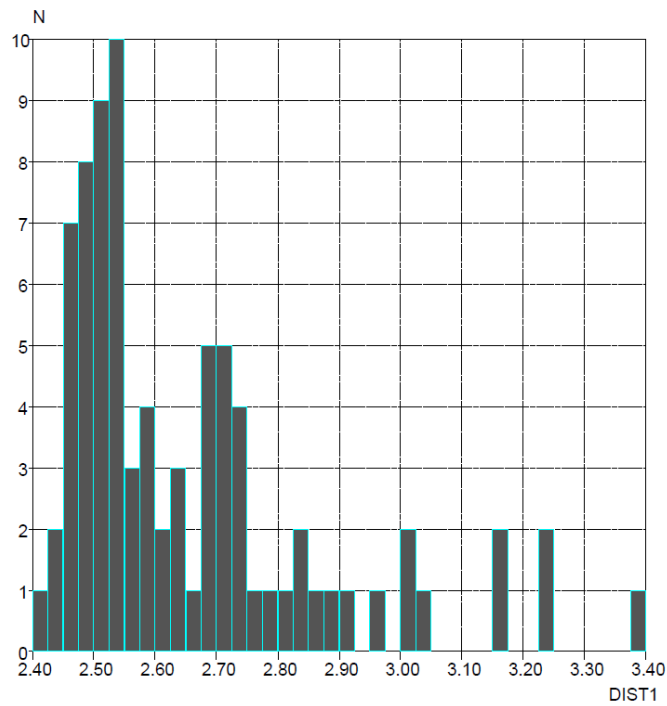


Figura 6A. Histograma de intervalos de distancia de enlace Sn-S(P).

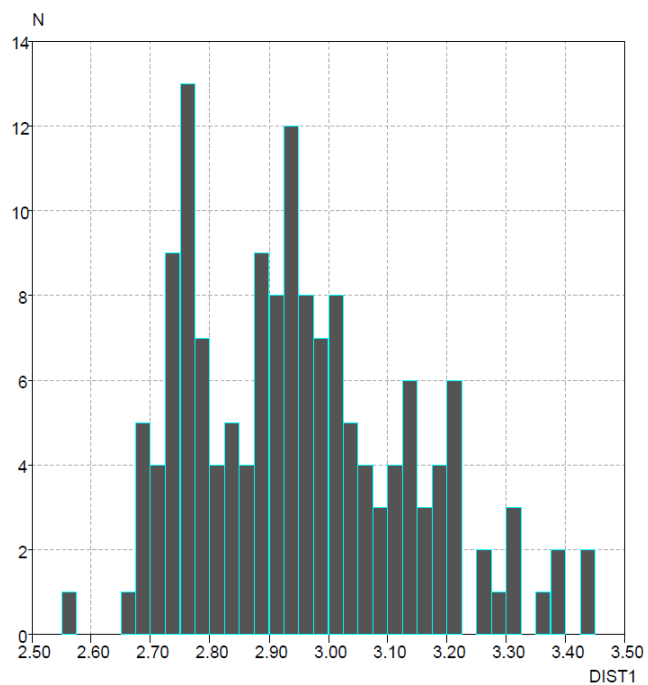


Figura 7A. Histograma de intervalos de distancia de enlace Pb-S(P).