



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE TELURIO(IV) CON
LIGANTES INORGÁNICOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

ALICIA SANTANA SILVA



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez**

VOCAL: **Profesor: Raymundo Cea Olivares**

SECRETARIO: **Profesor: Verónica García Montalvo**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Araceli Tovar Tovar**

2° SUPLENTE: **Profesor: Karla Patricia Salas Martin**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA 6. INSTITUTO QUÍMICA. UNAM

ASESOR DEL TEMA: DRA. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO

(Nombre y firma)

SUSTENTANTE (S): ALICIA SANTANA SILVA

(Nombre y firma)

Agradecimientos

A la UNAM, por la beca otorgada del proyecto IN201311-DGAPA-PAPIIT (Estudio comparativo de nuevos compuestos metálicos calcogenados a partir del diseño de ligantes inorgánicos y sus posibles aplicaciones).

Al jurado asignado para la revisión de esta tesis.

Agradezco a todos los técnicos que hicieron posible esta tesis; a la Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya (IR), M en C. Eréndira García Ríos y M en C. María de la Paz Orta (AE), Dr. Francisco Javier Pérez Flíres (EM-IE), Ing. Luis Velasco (EM-FAB⁺), M. en C. Lucía del Carmen Márquez (EM-ESI), M en C. Simón Hernández Ortega (D. Rayos X); e I.Q. María del Carmen Delgado Cruz (ATG, del Cinvestav Querétaro, respectivamente). Agradezco a Mari Toña Martínez García por su ayuda en la biblioteca, a Jesús García García por la reparación del material de vidrio. A los trabajadores del taller y al equipo de cómputo por su ayuda durante toda mi estancia en el Instituto de Química.

Dedicatoria

Primero que nada quiero agradecer a los seres más importantes en mi vida: mis padres y mi hermano.

A mis padres por su amor, sus cuidados, su apoyo incondicional, por darme siempre lo mejor, por la educación y valores inculcados. A mi hermano, mi mejor amigo. Por sus consejos, comentarios tan acertados, por las reflexiones día a día, por su compañía en esta aventura de la vida... por ser supercalífragilísticoespialidoso.

A mi tía Josefina y mis primos Pamela, Paloma y Enrique, por enseñarme la gran fortaleza y valor que se debe tener en la vida.

A mis ángeles de la guarda: Delia Díaz Reyes y Ángel Silva Rosales, por estar siempre conmigo, escucharme y acompañarme en todo momento.

A la UNAM, mi segunda casa, por proporcionarme las herramientas necesarias en mi desarrollo académico, profesional y cultural. A la facultad de química por brindarme los conocimientos necesarios en mi formación académica.

A la dra. Verónica García Montalvo, por la confianza, guía y paciencia en este trabajo. Por su amistad y por su enseñanza no sólo en lo académico sino también en lo personal.

A IN6, por hacer cada día más agradable mi estadía en el laboratorio y por rescatarme en RMN.

A Diego y Marisol por la ayuda brindada, consejos y tips en el desarrollo de este trabajo.

A Iván por las críticas constructivas, por los momentos de reflexión, y diversión.

A Ingrid y Karlita por su amistad, por compartir su conocimiento y experiencia, por su estadía en el laboratorio aunque corta fue de mucha calidad.

A Lalo por su compañía y diversión en estos últimos meses. Sin olvidar a Jorge y Ángel.

A todos mis amigos de la facultad que me han acompañado a lo largo de este largo viaje, por su amistad, su apoyo incondicional y compartir los conocimientos adquiridos, las alegrías, los desvelos, los enojos.

A Maribel y Pilar por su amistad incondicional, por los momentos de reflexión y tardes de imaginación.

A Adrián, Araceli, Mirna y Sergio por su amistad, su confianza, y compañía, por su apoyo y ayuda incondicional.

Jeshua, Rafael, Ramón y Yesica, por su amistad, su tiempo y ayuda. Por hacer de las clases de teoría y experimental más divertidas.

A Diego R. y Abdulía por sus comentarios, consejos, ayuda y rescate en la realización de este trabajo.

A mis compañeros y amigos de natación: Alejandro, Erandi, Frida, Guadalupe, Joel, Magda, Mirna, Rodolfo y Tadeo, que hicieron las mañanas más divertidas y llenas de energía.

A Frida por su amistad, su compañía, sus consejos y paciencia.

A Yazmín, amiga de toda la vida, por su amistad, su paciencia, entusiasmo, buenas vibras y consejos de vida.

*...Anything can happen if you let it
If you reach for the stars
All you get are the stars
But we've found a whole new spin
If you reach for the heavens
You get the stars thrown in...
George Stiles*

*El que no vive el momento, no vive nunca.
Piet Hein*

*A mis padres y
hermano*

Índice General

Abreviaturas y símbolos	IX
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES	3
2.1 Antecedentes	4
2.2 Ligantes 4,5-Bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol (TzE).....	4
2.3 Ligantes difenilfosfinoiltiureas	8
2.3.1 Síntesis de difenilfosfiniltiureas	9
2.3.2 Compuestos de coordinación de las difeniltiofosforilotiureas con iones metálicos del grupo representativo	11
2.3.3 Compuestos de coordinación de las difeniltiofosfinoiltiureas con iones metálicos de transición	14
2.4 Síntesis de hidrotelurofenos.....	17
2.4.1 Historia de los compuestos organotelurio	17
2.4.2 Síntesis de organotelurofenos [18]	18
2.5. Precursores de películas delgadas	23
CAPITULO 3 OBJETIVOS	25
3.1 Objetivos Generales.....	26
3.2 Objetivos Particulares	26
CAPITULO 4 SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	27
4.1 Consideraciones Generales.....	28
4.2 Síntesis de las materias primas	29
4.2.1 Síntesis del 1,1-diyodotetrahidrotelurofeno.....	29
4.2.2 Síntesis del diclorodifeniltelurio.....	29
4.2.3 Síntesis del ligante 3-difeniltiofosforil-1-piperidintiourea L1 y su correspondiente sal de potasio, KL1	30

4.2.3 Síntesis del ligante 4,5 bis(difenilcalcogenofosfinoil)1, 2, 3 triazol y su respectiva sal de potasio, TzE	32
4.3 Síntesis de los compuestos de coordinación	34
4.3.1 Compuestos de Te(IV) con L1	34
4.3.2 Complejos de Zn y Cd	35
4.3.3 Complejos de Te(IV) con TzE, E=S, Se.....	36
CAPITULO 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	39
5.1 Ligante 3-difeniltiofosforil-1-piperidintiourea y su correspondiente sal de potasio	40
5.1.1 Caracterización del ligante por espectroscopia de IR	41
5.1.2 Caracterización del ligante por espectroscopia de RMN	42
5.1.3 Caracterización del ligante por espectrometría de masas	44
5.2 Compuestos de coordinación con el ligante L1	45
5.2.1 Compuestos de Te(IV).....	45
5.2.1.1 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia infrarroja	47
5.2.1.2 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia de RMN	48
5.2.1.3 Análisis termogravimétricos.....	51
5.3.1 Compuestos de Zn (3) y Cd (4).....	52
5.3.1.1 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia infrarroja	53
5.3.1.2 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia de RMN	54
5.3.1.3 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectrometría de masas	55
5.3.1.4 Estructura cristalina del compuesto Zn(L1) ₂ , 3	56

5.3.1.5 Análisis termogravimétricos.....	58
5.3 Compuestos de coordinación con el ligante 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)- 1,2,3 triazol, (TzE).....	59
5.3.1 Compuestos de Te(IV).....	59
5.3.2 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectrometría de masas.	61
5.3.1 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia infrarroja.....	62
5.3.2 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia de RMN.....	63
CAPITULO 6 CONCLUSIONES.....	67
REFERENCIAS.....	71
ANEXOS	76

Abreviaturas y símbolos

ϕ	Fenilo (Ph)
ν	Frecuencia de vibración en IR
δ	Desplazamiento químico (en RMN)
$^{\circ}\text{C}$	grados Celsius
Å	Amstrong
Ar	Arilo
ATG	Análisis termogravimétrico
cm	Centímetros
CH_2Cl_2	Diclorometano
d	Doblete (en RMN)
desc.	Descomposición
DMF	Dimetilformamida
E	Elemento de la familia de los calcógenos (O, S o Se)
e^{-}	Electrón
EI	Impacto electrónico
EM	Espectrometría de masas
ec.	Ecuación
ESI+	Ionización por electrospray
Et	Etilo
FAB+	Bombardeo rápido de electrones
<i>i</i> Pr	Isopropilo
IR	Infrarrojo
K	Kelvin
m	multiplete (en RMN)
Me	Metilo

MHz	Mega Hertz
min	Minutos
mL	Mililitros
mmol	Milimolar
p. desc.	Punto de descomposición
p.f.	Punto de fusión
Ph	ϕ (fenilo)
pi	Piridina
ppm	Partes por millón
R	Grupo alquilo
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singulete (en RMN)
sa	Señal ancha (en RMN)
<i>t</i> BuOH	Terbutanol
TGD	Termogravimetría diferencial
THF	Tetrahidrofurano
Tz	Triazol
X	Halógeno

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

La química de coordinación de los compuestos organometálicos de telurio ha tenido considerable atención en los últimos años, una de las razones se debe a la gran diversidad estructural que presentan estos compuestos y que puede atribuirse a que el telurio puede adoptar diferentes estados de oxidación y modos de coordinación, esto último está a menudo relacionado con la hipercoordinación a través de enlaces secundarios.

Se han reportado compuestos de telurio(IV) con ligantes que tienen calcógenos como átomo donador. Los cuales han mostrado una gran diversidad de geometrías, además de la actividad estereoquímica del par electrónico libre del átomo de telurio. La elección de ligantes que permitan estudiar la hipercoordinación del telurio y la influencia del par electrónico libre es importante, pues no cualquier tipo de ligante permitiría la expresión estereoquímica de este par electrónico.

Nosotros proponemos a los ligantes difeniltiofosfinoiltiureas y 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol para sintetizar compuestos organometálicos de telurio(IV). Los primeros se comportan como ligantes bidentados generalmente, ya sea en forma neutra o desprotonada. Los segundos han presentado una gran variedad de modos de coordinación con diferentes iones metálicos, ambos presentan el grupo $P(E)\Phi_2$ y han mostrado tener una gran diversidad de formas de coordinación y capacidad para estabilizar nuevas geometrías por lo que podrían ser apropiados para estudiar la hipercoordinación del telurio(IV).

El desarrollo de películas delgadas ha recibido mucha atención por las propiedades eléctricas y ópticas de las películas y sus aplicaciones. Por tal razón, se plantea la síntesis de compuestos de Te(IV) y de Zn(II) y Cd(II) con ligantes para establecer, a través de los análisis de termogravimetría su viabilidad como precursores de películas delgadas moleculares (los de telurio) o como precursores de películas delgadas de calcogenuros metálicos (los compuestos de zinc y cadmio).

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes

En la química de coordinación se conocen un número incalculable de ejemplos de ligantes bidentados, los cuales forman quelatos a través del enlace de dos átomos donadores a un ión metálico. Un grupo interesante de ligantes son aquellos que contienen el enlace P–N, estos han sido empleados ampliamente con prácticamente todos los iones metálicos que abarcan la tabla periódica [1].

Los ligantes del tipo P–Z–P (Z = NH, CH₂, alquilo, heterociclo, etc) han adquirido relevancia por ser buenos sistemas para el estudio de la química de coordinación del bloque p. El carácter de base de Lewis del fósforo(III) y su fácil oxidación con calcógenos o azidas a P(V) demuestra la versatilidad del fragmento P–Z–P. La gran variedad de Z reportados ha conducido a una mayor diversidad en cuanto a las posibilidades de coordinación para este tipo de ligantes [1, 2, 5]. Ligantes que contienen el fragmento R₂P(E)N (E=calcógeno) presentan fósforos tetraédricos, lo que hace más flexible al ligante en comparación con los fragmentos análogos con carbono (R₂C(E)N), pues han mostrado una amplia gama de modos de coordinación y ángulos de mordida, por ejemplo ligantes R₂P(E)NHP(E')R₂ (conocidos como **PNP**) [2]. En este caso, cuando el ángulo de mordida del quelato es grande, solamente se necesitarían cambiar los alquilos o fenilos enlazados al fósforo para obtener pequeños ajustes de ángulos mediante efectos estéricos [3]. Otros ejemplos de este tipo de ligantes son las difenilfosfinoilureas y -tioureas (conocidos genéricamente como **PNC**), y 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (**TzE**), siendo los ligantes utilizados en este trabajo.

2.2 Ligantes 4,5-Bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol (TzE)

Desde mediados del siglo XX se sintetizaron los bis(difenilcalcógenofosfinoil)acetilenos. Su síntesis se realiza empleando reactivos de Grignard. Si bien esto complica un poco la síntesis (deben realizarse bajo atmósfera inerte), se garantizan rendimientos de entre el 50 y 90%. Estos ligantes

pueden ser oxidados con fuentes de calcógeno como agua oxigenada, azufre y selenio elementales, para incorporar átomos del grupo 16 al átomo de fósforo [4]. Recientemente, se ha reportado la síntesis de ligantes 4,5-Bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol (figura 1), los cuales ofrecen gran deslocalización de carga. Estos ligantes forman compuestos metálicos a través de la adopción de diferentes modos de coordinación (figura 2). Son térmicamente estables, resistentes a la oxidación y a la hidrólisis, por lo que pueden ser usados en condiciones ambientales [5a, 5b].

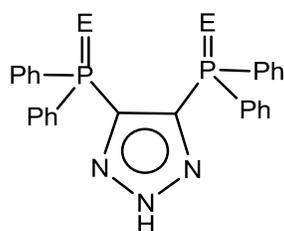


Figura 1. Ligante 4,5-Bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol, TzE, E = O, S, Se.

Estos ligantes presentan una gran variedad de modos de coordinación con diferentes iones metálicos (figura 2). El ligante azufrado se reportó como un ligante κ^2 -N,S monoaniónico (figura 2, B) al coordinarse a paladio(II) [5a, 5b], mientras que el modo de coordinación C (S, N, N-coordinación tridentada) fue observada en compuesto bimetálicos de indio, aluminio y litio [5c, 5d]. La estructura de la sal de potasio presentó un arreglo polimérico. El compuesto $[\text{AlR}_2\{\kappa^2\text{-N,S-(4,5-(P(S)\Phi_2)\text{Tz})\text{-N}'\text{-AlR}_3\}]$ adquiere un arreglo inusual tipo D, que además presenta dos ambientes de coordinación en torno de los átomos de aluminio [5e]. La coordinación N-monodentado F se observó en el compuesto $\text{SnMe}_3(\text{N-(4,5-(P(S)\Phi_2)\text{Tz)})$ [6]. Únicamente el ligante con oxígenos, TzO, ha mostrado el modo de coordinación E en el compuesto $([\text{AlMe}_2\{\kappa^2\text{-O,O-[4,5-(P(O)\Phi_2)_2\text{Tz}]\text{-N}'\text{-AlMe}_3\}]$ [5e]. Los modos de coordinación A y B fueron observados para compuestos con lantánidos, $\text{Ln}(\text{TzO})_3$, es decir, dos ligantes quelatan al centro Ln de forma A y el tercero lo hace de modo B [5f]. Reportes de compuestos análogos a los antes

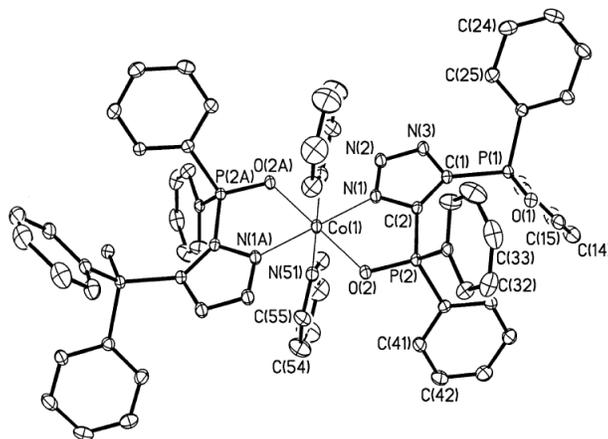


Figura 3. Estructura molecular del complejo de cobalto, $[\text{Co}(\text{TzO})_2(\text{pi})_2] \cdot 2\text{pi}$ (pi = piridina).

Trofimenko encontró que el complejo con uranilo, $[\text{UO}_2(\text{TzO})_2\text{DMF}] \cdot \text{DMF}$, presenta una coordinación del ligante a través de los dos átomos de oxígeno (A). La misma coordinación fue presentada por los compuestos de magnesio y lantano (la estructura de este complejo se reportó posteriormente y no corresponde a un trisquelato simétrico, sino a la combinación de dos modos de coordinación del mismo ligante que ya se comentó anteriormente **[5f]**), figura 4 **[5b]**.

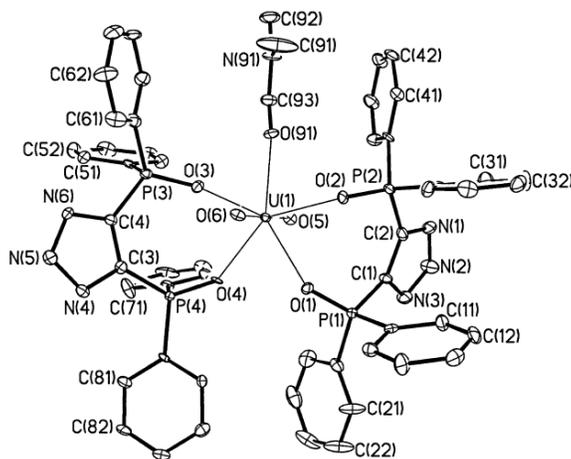


Figura 4. Estructura molecular del complejo de uranilo, $[\text{UO}_2(\text{TzO})_2\text{DMF}] \cdot \text{DMF}$ (modo A)

En compuestos de estaño(IV) con ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol se pudo observar que los ligantes se unen al catión mediante el nitrógeno central del anillo triazólico (figura 2, modo F), dejando a los calcógenos libres. Este tipo de coordinación sucedió a pesar de la conocida tiofilicidad del estaño [6].

2.3 Ligantes difenilfosfinoiltiureas

El número de ligantes del tipo PNP es numeroso y tienen hasta 4 átomos diferentes en el esqueleto principal como por ejemplo: $[\Phi_2(\text{Se})\text{PNP}(\text{O})\Phi_2]$, $[\Phi_2(\text{Se})\text{PNP}(\text{S})\Phi_2]$ y $[\Phi_2(\text{S})\text{PNP}(\text{O})\Phi_2]$. Comparada con la extensa investigación sobre estos ligantes y sus derivados, se han llevado a cabo menos investigaciones sobre sistemas análogos $\Phi_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{R}$ (**PNC**) [1, 7a].

Los primeros trabajos de investigación sobre la química de coordinación de los PNC fueron informados a finales de los años 60 [9] y se ha retomado el interés sobre estos recientemente [7, 8]. Estos compuestos se comportan como ligantes bidentados formando un gran número de compuestos de coordinación, ya sea en su forma neutra o desprotonada. La forma de coordinación de los ligantes desprotonados puede darse en patrones diferentes, con los enlaces localizados o deslocalizados (Figura 5).

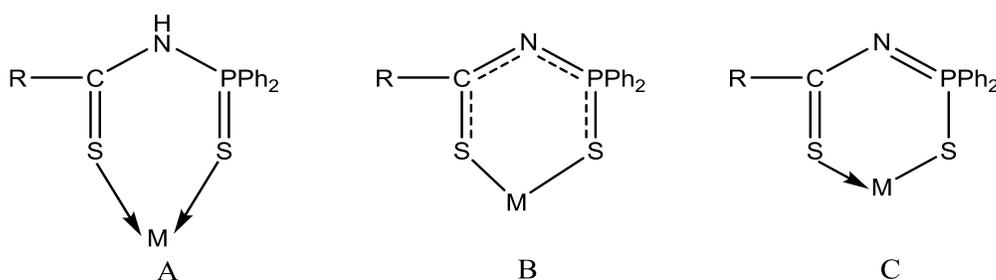
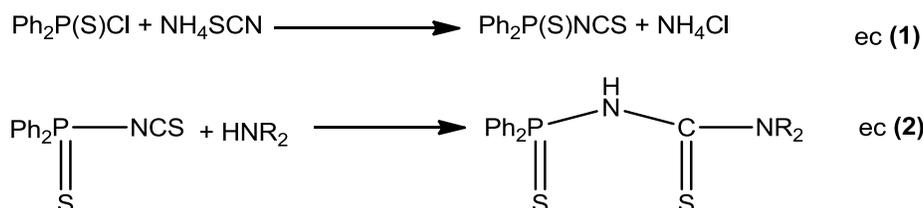


Figura 5. Modos de coordinación del difeniltiofosforil tioureas

La primera investigación fructífera en la química de coordinación de las difeniltiofosfinoiltiureas fue reportado por Schmidpeter [9]. Los compuestos de Co, Ni, Cu y Pd reportados mostraron que el ligante se une de manera bidentada.

2.3.1 Síntesis de difenilfosfiniltiureas

Las difeniltiofosfinoiltiureas, $\Phi_2\text{P}(\text{S})\text{NHC}(\text{S})\text{R}$, han sido preparadas por medio de la reacción de fosforilisotiocianato con aminas. Esta reacción procede a través de un ataque nucleofílico de la amina sobre el carbono del isotiocianato, seguido del intercambio del protón de la amina hacia el nitrógeno del isotiocianato, ver esquema 1 [35].

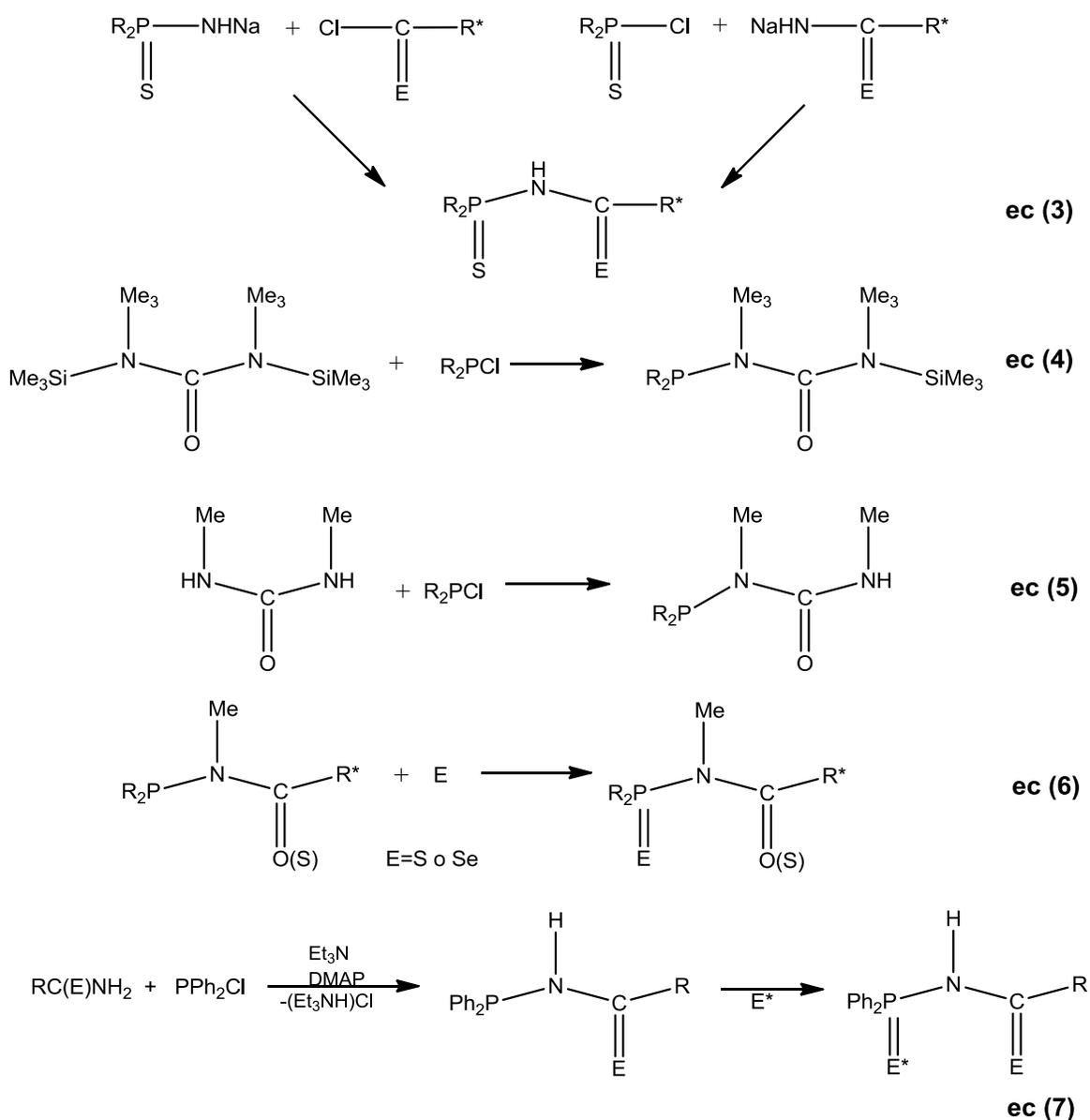


Esquema 1.

Estos compuestos también pueden ser preparados haciendo reaccionar sales de aminas con cloruros ácidos o clorofosfinas [35i] (ver esquema 2, ec (3)). Las reacciones proceden vía formación del enlace P-N, siendo esta reacción favorecida por la formación de cloruro de sodio.

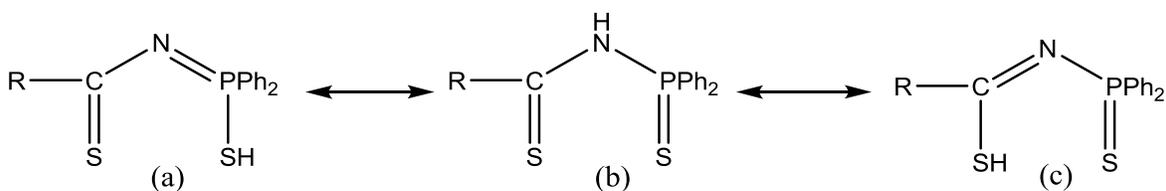
Otra ruta de síntesis fue investigada por Schmutzler y colaboradores [35j] (esquema 2, ec (4)-(6)) quienes usaron la condensación de sililtiureas con clorofosfinas, seguida por la oxidación directa con azufre.

Woollins y colaboradores [1] prepararon este tipo de ligantes con la introducción de un catalizador, 4-dimetilaminopiridina. Una de las ventajas de esta reacción es que el intermediario de fósforo(III) puede ser oxidado selectivamente con el calcógeno deseado (oxígeno, azufre o selenio). Ver el esquema 2, ec (7).



Esquema 2. Oxidación del P(III) a P(V).

Los ligantes PNC pueden existir en tres formas tautoméricas (esquema 2); sin embargo, los datos obtenidos por IR, RMN y rayos X sugieren que estos se encuentran predominantemente en la forma imino (b) [10].



Esquema 3. Formas tautoméricas del ligante difeniltiofosforil tiourea

Los espectros de IR de estos compuestos muestran bandas de absorción alrededor de 3200 cm^{-1} indicando la presencia de un enlace N-H. Las bandas de absorción alrededor de 1110 cm^{-1} podrían atribuirse al doble enlace $\nu(\text{C}=\text{S})$, aunque en general no se puede localizar una banda pura para la elongación $\nu(\text{C}=\text{S})$, debido a que se ha observado que en compuestos que contienen los grupos tioamino ($\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S}$) o tioureas ($\text{N}_2\text{C}=\text{S}$), las vibraciones de elongación $\text{C}=\text{S}$ aparecen mezcladas con las vibraciones C-N, C-C y N-H. La banda en 1470 cm^{-1} son características del enlace sencillo C-N y las vibración característica para el enlace $\text{C}=\text{N}$ están por debajo de 1650 cm^{-1} . Todos estos ligantes presentan vibraciones de elongación cercanas a 850 cm^{-1} como resultado del carácter de enlace sencillo P-N. Las vibraciones del enlace doble $\text{P}=\text{N}$ se encuentra a frecuencias alrededor de 1300 cm^{-1} . Las vibraciones de elongación para $\text{P}=\text{S}$ aparecen en 630 cm^{-1} , hecho que apoya la idea de que estos compuestos se encuentran en la forma de imino en estado sólido [7b, 10]

2.3.2 Compuestos de coordinación de las difeniltiofosforilotioureas con iones metálicos del grupo representativo

Los PNC han sido ampliamente estudiados con cationes del grupo 1, con los grupos 13, 14 y 15, los ejemplos son más reducidos, mientras que al parecer no existen reportes con elementos de los grupos 2, 16 y 17 [7a]. De la familia 13 se tienen reportes con galio [11], indio [12] y talio [13] y de la familia 15 con bismuto [12].

Los ligantes libres interactúan con hidróxidos, alcóxidos o hidruros de metales alcalinos para formar sales solubles en agua y en disolventes polares [7a, 14]. En

las figuras siguientes se ilustran ejemplos de esta clase de compuestos que además presentan estructuras encadenadas.

Los compuestos de coordinación de PNC con cationes de metales alcalinos tienen potenciales usos como sustratos para reacciones de complejación y alquilación, además algunos de ellos tiene posibles aplicaciones como antivirales **[7a]**.

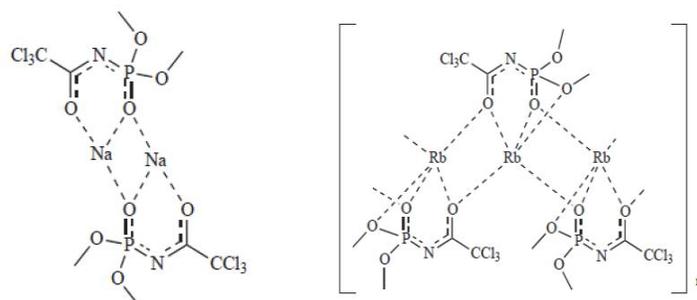


Figura 6. Compuestos con iones metálicos del grupo 1

En la figura 7 se puede observar que el complejo con talio presenta una estructura similar a la obtenida con el complejo de sodio **[13]**.

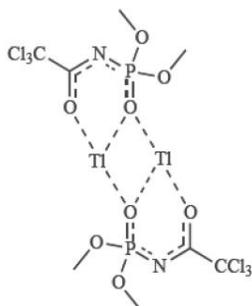


Figura 7. Compuesto de talio con un ligante tipo PNC

El análisis estructural por difracción de rayos X de la estructura molecular del complejo de galio muestra la formación de un anillo de seis miembros, el galio presenta la geometría de un tetraedro distorsionado. La coordinación del ligante se da a través de los dos átomos de azufre. La conformación que adopta el metalociclo es de bote **[11]**.

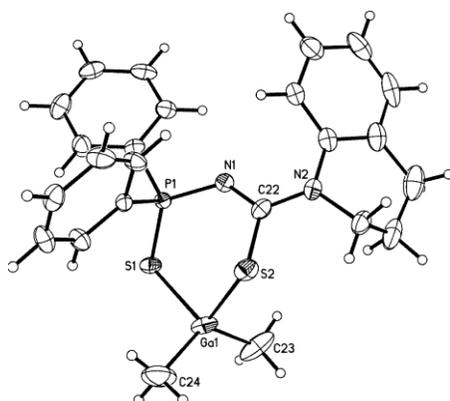


Figura 8. Estructura molecular de $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\eta^2\text{-S,S-}[\Phi_2\text{P(S)NC(S)NC}_9\text{H}_{10}]\}]$

En el compuesto de bismuto(III), tris(3-difeniltiofosforil-1-pirrolintiourea)bismuto(III), se observó la formación de dos anillos con conformación de sobre y uno con arreglo de bote torcido. Los ligantes se encuentran unidos de forma anisobidentada. El complejo presenta una geometría de coordinación octaédrica distorsionada. La presencia de un átomo de carbono dentro de los heterociclos formados provoca una cierta rigidez al ligante, si lo comparamos con el compuesto análogo con el ligante PNP. Esta rigidez se ve reflejada en un menor ángulo de mordida y en un menor ángulo P-N-C que el correspondiente P-N-P **[12]**.

El complejo de plomo(II), $[\text{Pb}\{\Phi\text{C(S)NP(O)}(\text{iPr})_2\}_2]$ muestra una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada (figura 9). Este quelato es un ejemplo de un heterociclo constituido por seis diferentes átomos **[36a]**.

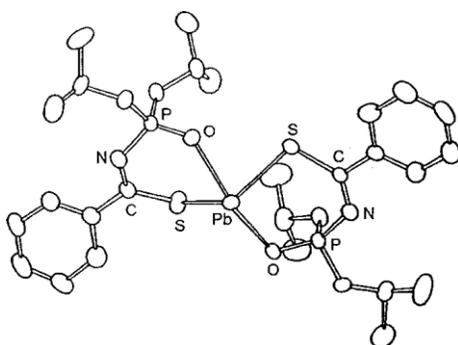


Figura 9. Complejo de plomo (II)

2.3.3 Compuestos de coordinación de las difeniltiofosfinoiltiureas con iones metálicos de transición

Las reacciones más comunes que se llevan a cabo con cationes de los metales de transición se lleva a cabo haciendo reaccionar la sal del ligante con sales metálicas MX_2 ($M=Co, Ni, Cu, Pd$) a temperatura ambiente [9, 10a]. Se tienen reportes de este tipo de ligantes con cationes metálicos del grupo 10 (Ni, Pd, Pt) del 11(Cu) y del 12 (Zn, Cd y Hg) [7b, 36]. En la literatura también se encuentran otros ejemplos de compuestos de coordinación con ligantes tipo PNC, pero con $P(III)$ y donadores de O o S sobre el carbono. Los metales de transición utilizados en estos complejos son rutenio, rodio, iridio y platino [10b, 15].

Para el complejo de platino se reportan dos estructuras con $(\Phi_2P(S)NHC(S)NH_2)$ [7b]. En ambas se tiene un bisquelato. La primera estructura tiene una geometría tetraédrica en el catión (figura 10a), mientras que en la segunda tiene una plano cuadrado con una configuración *trans* para los ligantes, figura 10b.

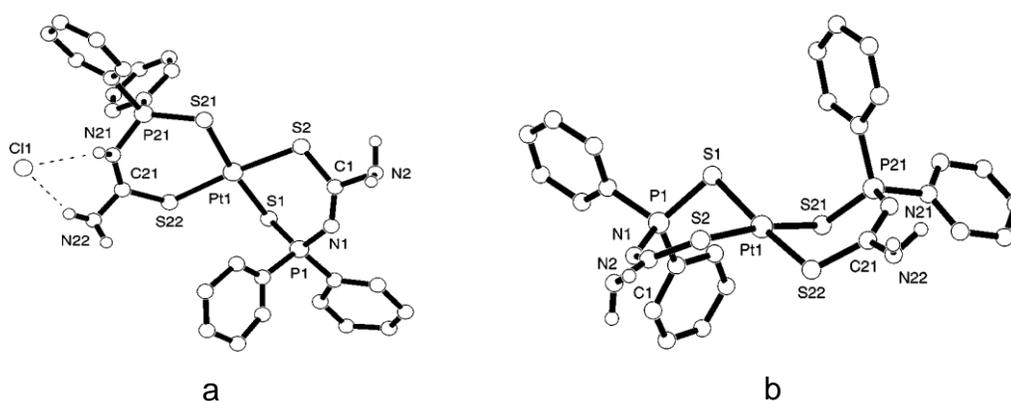


Figura 10. Estructura molecular de $[Pt\{\Phi_2P(S)NHC(S)NH_2\}_2]Cl$ y $[Pt\{\Phi_2P(S)NHC(S)NH_2\}_2]\cdot(Et_2O)$ [7b]

Para el complejo de zinc(II), $[Zn\{\Phi_2P(S)NHC(S)NH_2\}_2]$, la estructura de rayos X revela una coordinación tetraédrica, con el anillo de ZnS_2PCN adoptando la conformación de bote [7b].

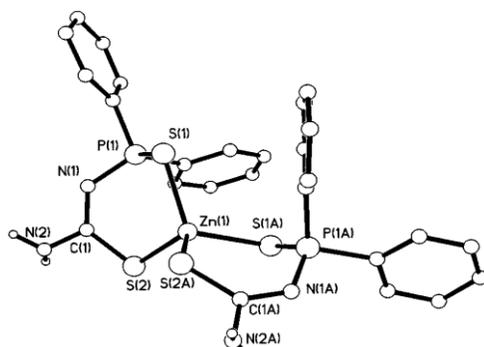


Figura 11. Estructura molecular de $[Zn\{\Phi_2P(S)NHC(S)NH_2\}_2]$

Safin y colaboradores reportan un compuesto con cadmio con $\text{PrO}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{Ph}$, en donde el cadmio tiene una geometría octaédrica, con las posiciones ecuatoriales ocupadas por dos ligandos aniónicos, enlazados por los átomos de oxígeno y azufre [16].

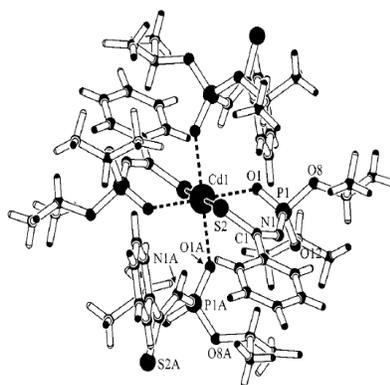
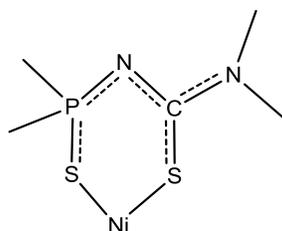


Figura 12. Estructura molecular de $[Cd\{\text{PrO}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{S})\text{Ph}\}]$

Haiduc [10a] reporta complejos de Ni(II) con ligandos tipo PNC ($\phi_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NR}'\text{R}''$), en los que cambia los sustituyentes R' y R'' ($\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\alpha$ -, β - naftaleno y $\text{NR}'\text{R}''=\text{piperidina}$) para compararlos con otros complejos que fueron reportados por Schmidpeter y Ojima [9, 30].

El análisis estructural lo basa en espectros de infrarrojo, espectros electrónicos y propiedades magnéticas. En IR, los cambios observados al comparar los espectros de los ligandos con los espectros de los complejos de Ni(II) indican

claramente que se da la formación de un anillo quelato, donde se observan cambios en el orden de enlace, lo que sugiere una redistribución de la densidad de electrones a lo largo del grupo S–P–N–C–S involucrados en el cierre del anillo con el catión. La estructura del quelato puede ser representada de la siguiente manera:



Los datos del espectro electrónico sugieren una coordinación plano cuadrada para el Ni en disolución.

Se han sintetizado compuestos de coordinación de zinc y cadmio con ligantes de este tipo, $iPrP(E)NHC(E)C_4H_8$, $E=O, S$ y Se . En los complejos $Zn\{iPrP(S)NHC(O)C_4H_8\}_2$ y $Zn\{iPrP(S)NHC(S)C_4H_8\}_2$, el átomo de zinc está unido directamente a los cuatro calcógenos, lo mismo ocurre con el complejo de cadmio, $Cd\{iPrP(S)NHC(Se)C_4H_8\}_2$, Todos ellos describen anillos de 6 miembros con una conformación de sobre [17].

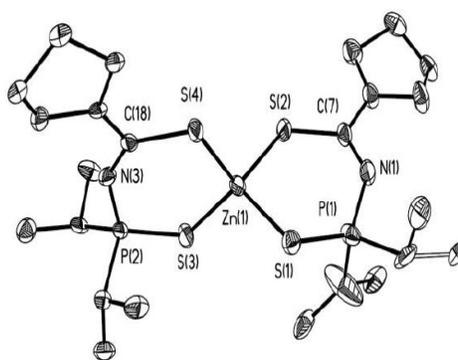


Figura 13. Estructura molecular del compuesto de coordinación $Zn\{\eta^2-S-S-[iPr_2P(S)NC(S)NC_4H_8]\}_2$

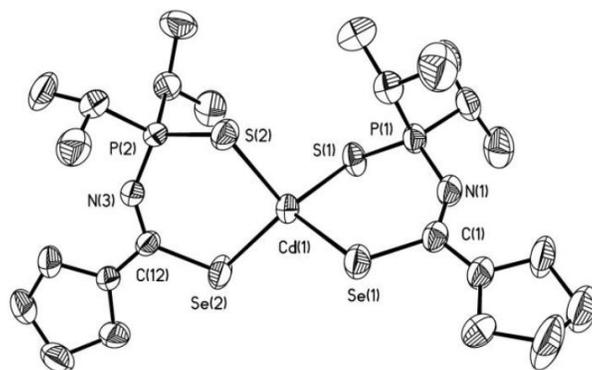


Figura 14. Estructura molecular del compuesto de coordinación $\text{Cd}\{\eta^2\text{-S-Se-}[\text{Pr}_2\text{P(S)NC(Se)NC}_4\text{H}_8]\}_2$.

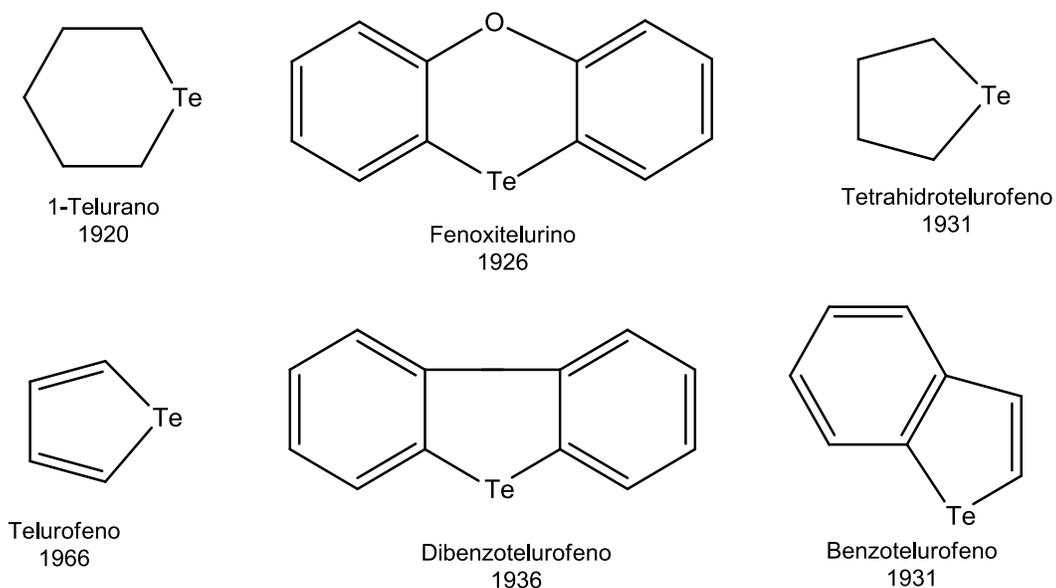
2.4 Síntesis de hidrotelurofenos

Los compuestos organometálicos de telurio son conocidos con el nombre genérico de compuestos organotelurio.

La IUPAC (International Unions of Pure and Applied Chemistry) y el Chemical Abstracts sugieren el nombre de telurofenos para nombrar a los anillos de cinco miembros insaturados que contienen un átomo de telurio. La numeración del anillo de telurofeno comienza con el átomo de telurio en la posición número uno [18].

2.4.1 Historia de los compuestos organotelurio

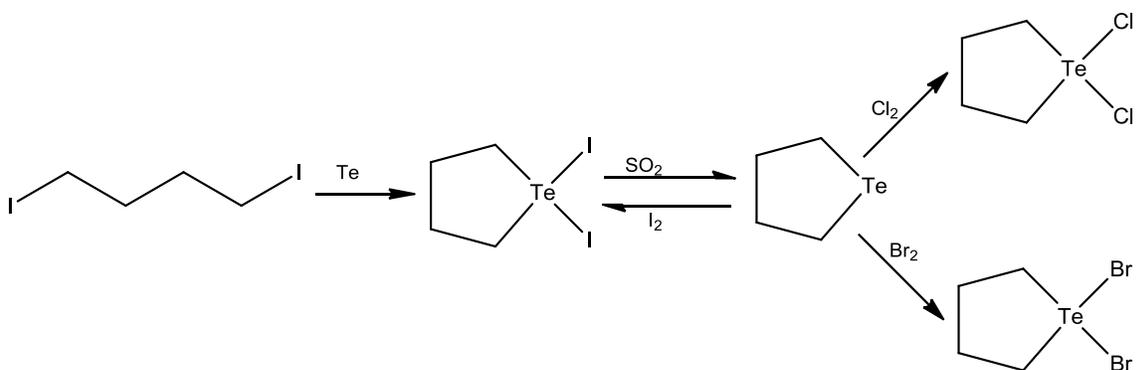
El primer compuesto organometálico de telurio, el dialquiltelurio, fue sintetizado por Woehler en 1840. A partir de 1920, se publican diversos artículos que describen la química de los compuestos organotelurio, por ejemplo, el 1-telurano, estudiado por G.T. Morgan y colaboradores; el fenoxitelurino fue sintetizado por Drew en 1926, y en 1931 fue reportado el primer anillo heterocíclico de cinco miembros por Morgan y Burstall. El primer telurofeno aromático fue reportado en 1961 por Braye y colaboradores [18].



Esquema 4. Compuestos de telurio a lo largo de la historia.

2.4.2 Síntesis de organotelurofenos [18]

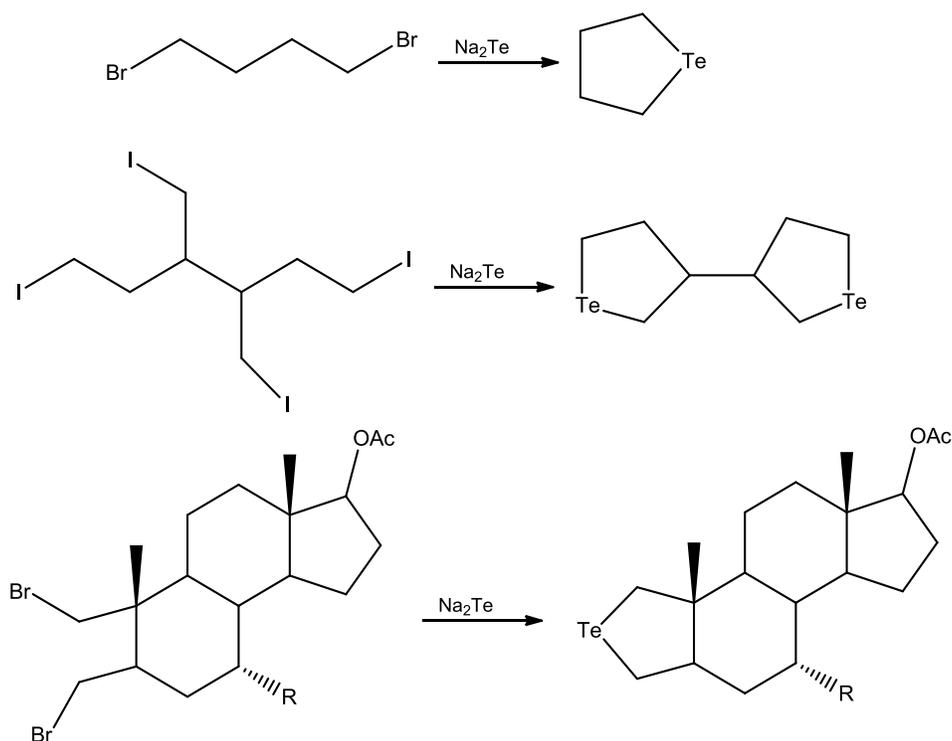
Morgan y Burstall sintetizaron el 1,1-diyodotetrahidrotelurofeno a partir de 1,4-diyodobutano con telurio elemental y calentamiento. La obtención del tetrahidrotelurofeno es a partir de la reducción del 1,1-diyodotetrahidrotelurofeno con dióxido de azufre seguido de una destilación. Por medio de una reducción oxidativa de cloro, bromo y yodo se obtiene el 1,1-dihalotetrahidrotelurofeno respectivamente.



Esquema 5. Síntesis de 1,1-dihalotetrahidrotelurofenos

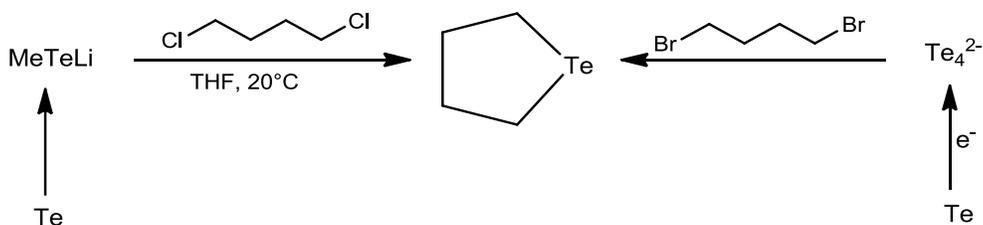
La eliminación de los halogenuros ha sido la ruta más utilizada para la síntesis de tetrahidrotelurofenos. La primera síntesis de este tipo fue reportada por Farrar y Gulland en 1945. El telururo de sodio es preparado mediante la reducción de telurio metálico con formaldehidosulfoxilato de sodio, que se adiciona al 1,4-dibromobutano para dar tetrahidrotelurofeno.

Reacciones similares se pueden llevar a cabo cambiando los reactivos, teniendo una diversidad de organotelurofenos como se puede ver en el siguiente esquema.



Esquema 6. Diversas reacciones para la síntesis de organotelurofenos

Una forma de obtención es la adición de litio metiltelurio a 1,4-diclorobutano. Mientras otra vía es cuando el telurio elemental sufre una reacción electroquímica para dar un cúmulo de telurio tetramérico dianiónico que se hace reaccionar con 1,4-dibromobutano para obtener el respectivo tetrahidrotelurofeno.

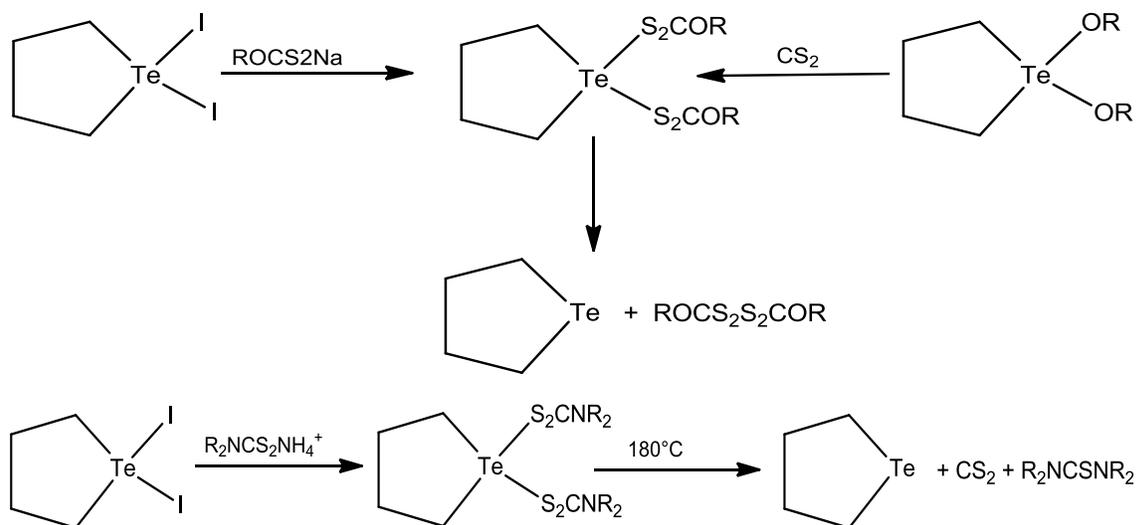


Esquema 7. Síntesis de tetrahydrotelurofeno

Muchos de los derivados de tetrahydrotelurofeno que han sido descritos en la literatura han sido preparados por reacciones de sustitución de ligantes en 1,1-diyodotetrahydrotelurofeno. Al usar cloruro o bromuro de plata, se obtiene el respectivo dihalogenotetrahydrotelurofeno. La adición de óxido de plata seguida del HF acuoso da 1,1-difluorotetrahydrotelurofeno.

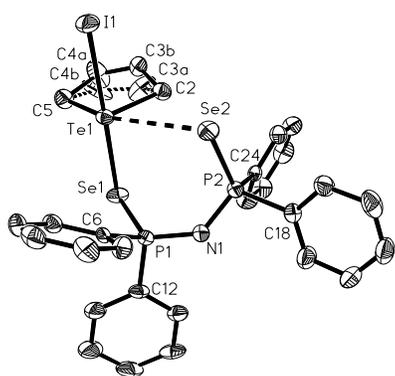
Otros productos de sustitución, derivados de 1,1-diyodotetrahydrotelurofeno son los dicarboxiltetrahydrotelurofenos, empleando carboxilatos, acetato, benzoato, tricloroacetato y butilmaleato de plata.

Las sales de sodio de los ditiocarbamatos, los xantatos, los ditioposfinatos y los ditioposfosatos dan productos de sustitución al reaccionar con el 1,1-diyodotetrahydrotelurofeno.

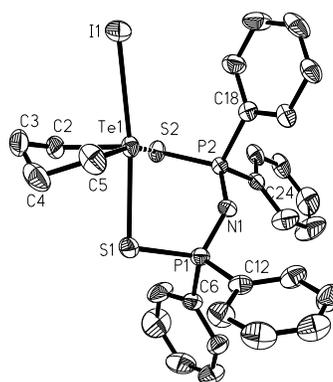


Esquema 8. Productos de sustitución del 1,1-diyodotetrahydrotelurofeno.

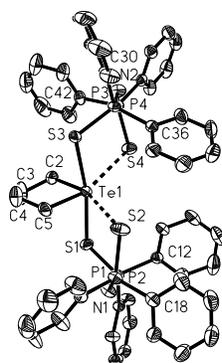
Existen reportes de compuestos organotelurio con ligantes PNP **[19]**, por ejemplo se conocen las estructuras cristalinas de los compuestos $[C_4H_8TeI\{\Phi_2(Se)PNP(Se)\Phi\}$, $[C_4H_8TeI\{\Phi_2(S)PNP(S)\Phi_2\}]$, $[C_8H_8TeI\{\Phi_2(S)PNP(S)\Phi_2\}]$, $[C_4H_8Te\{\Phi_2(S)PNP(S)\Phi_2\}_2]$, y $[O(TeC_4H_8)_2\{\Phi_2(O)PNP(O)\Phi_2\}]_2[I, I_3]$. En general, la geometría local del telurio puede describirse como una pseudo-bipiramide trigonal con un par electrónico libre aparentemente activo y los ligantes actuando de modo anisobidentado. En el caso del ligante PNP con oxígeno se obtuvo un macroheterociclo iónico de 16 miembros con los ligantes actuando como puentes entre dos fragmentos $C_4H_8Te-O-TeC_4H_8$. Los contraiones son I^- e I_3^- y se localizan por arriba y abajo del ciclo torcido con interacciones $Te \cdots I$ de 3.532(2) a 3.902(3) Å (ver Figura 15) **[19a]**.



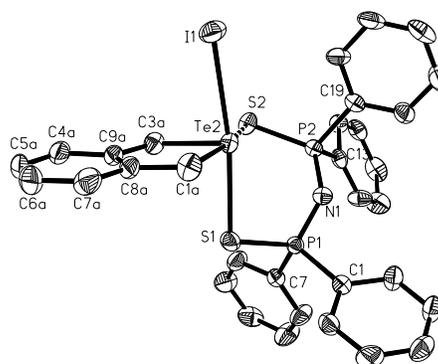
$C_4H_8TeI\{\Phi_2(Se)PNP(Se)\Phi_2\}$



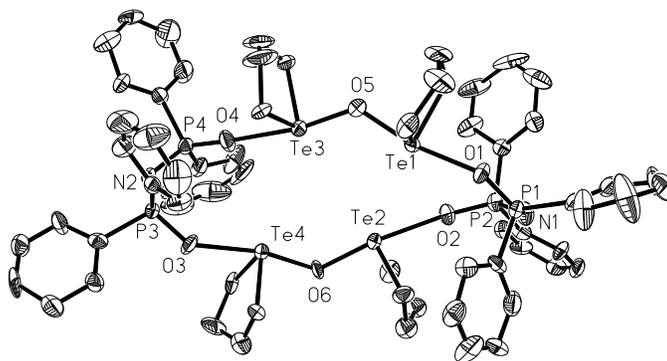
$C_4H_8TeI\{\Phi_2(S)PNP(S)\Phi_2\}$



$C_4H_8Te\{\Phi_2P(S)NP(S)\Phi_2\}_2$



$C_8H_8TeI\{\Phi_2P(S)NP(S)\Phi_2\}$



$[(C_4H_8Te)_4O_2\{\Phi_2P(O)NP(O)\Phi_2\}_2]^+I_3$

Figura 15. Estructuras moleculares de algunos organotelurios reportados con ligantes PNP

2.5. Precursores de películas delgadas

La investigación de nuevas rutas para construir semiconductores continúa atrayendo una considerable atención. En el caso de películas delgadas de calcogenuros metálicos, el uso de compuestos como precursores de una sola fuente (PUF), juega un papel fundamental ya que provee ventajas sobre otras rutas, por ejemplo, la existencia de enlaces preformados sobre las moléculas de partida que pueden producir materiales con bajos defectos y un mejor manejo de la estequiometría. El depósito de esta clase de películas se puede llevar a cabo mediante evaporación por vacío, pulverización catódica, por métodos químicos como depósito químico en fase de vapor (CVD, por sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition), pirólisis por spray, electrodeposito, anodización, electroconversión, electrólisis, crecimiento por inmersión, adsorción y reacción sucesiva de iones, depósito químico en solución (CBD por sus siglas en inglés Chemical Bath Deposition) [20]. El objetivo final del método es lograr la descomposición limpia del precursor para dar origen al calcogenuro metálico deseado, MX_n . La investigación acerca de películas delgadas de calcogenuros metálicos abarca gran parte de la tabla periódica, es importante citar con mayor relevancia algunos trabajos realizados con calcogenuros metálicos del grupo 12: CdS policristalino y CdSe debido a su aplicación en aparatos fotoconductores [21]. ZnS y ZnSe tienen un ancho de banda de 3,5 eV y 2,7 eV respectivamente, éstos han sido ampliamente utilizados en dispositivos fotoluminiscentes y electroluminiscentes, también como diodos emisores de onda corta entre otras [22]. El CdO ha sido de interés en la industria óptica y electrónica, su ancho de banda es de 2,4 eV y su baja conductividad lo hace atractivo para ser usado en dispositivos optoelectrónicos. El ZnO es usado también dentro de la industria óptica y electrónica, por sus características eléctricas, ópticas y acústicas [23]. En la literatura hay ejemplos acerca de PUF en los cuales existen cationes quelatados del tipo PNP, de fórmula general $R_2P(X)NHR_2P(X)$ ($X = O, S, Se$) [24]. El desarrollo de materiales moleculares en forma de películas delgadas ha recibido mucha atención por sus propiedades eléctricas tan características, las

cuales pueden ser de naturaleza aislante, conductora o semiconductor [24, 25]. Estos materiales son formados al organizar y condensar unidades moleculares que pueden ser orgánicas o metalorgánicas. En este caso, el depósito de los materiales no pretende la descomposición del precursor, sino que el material tiene que ser resistente al proceso empleado para producir la película delgada (que puede ser cualquiera de los métodos mencionados para el caso anterior o variaciones de los mismos). Por lo que debe tener alta volatilidad y buena estabilidad térmica, entre otras características que dependen del método que se desea emplear.

Las películas delgadas de semiconductores amorfos que contienen calcógenos han mostrado tener diversas e importantes aplicaciones tecnológicas. Debido a la cualidad de estos materiales de cambiar sus propiedades ópticas al hacerles incidir luz, los semiconductores de calcógenos en películas delgadas se vislumbran como muy buenos medios para registro holográfico, procesamiento y almacenamiento de gran densidad de información. Otra de las aplicaciones de este tipo de materiales es la litografía, así como para celdas solares de nueva generación [26].

CAPITULO 3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Generales

- Sintetizar, aislar y caracterizar los ligantes $\Phi_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_5\text{H}_{10}$, (**L1**) y $\Phi_2\text{P}(\text{E})(\text{HN}_3\text{CC})\Phi_2\text{P}(\text{E})$, (**TzE**).
- Sintetizar y caracterizar compuestos organometálicos de Te(IV) con los ligantes **L1** y **TzE**, E= S, Se.
- Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación con iones metálicos del grupo 12 (Zn y Cd) utilizando el ligante **L1**.
- Establecer la viabilidad de los compuestos obtenidos como precursores de películas delgadas a través de los análisis de termogravimetría.

3.2 Objetivos Particulares

- Estudiar la interacción de estos dos tipos de ligantes con el centro de Te(IV) y de ser posible determinar la actividad del par electrónico libre de Te(IV).
- Estudiar la viabilidad de complejos organotelurio con el ligante **L1** obtenidos como precursores moleculares de películas delgadas a través de los análisis de termogravimetría.
- Estudiar la interacción de **L1** con los cationes del grupo 12 y compararlo con el complejo de Ni(II) **[10a]** y con el ligante del mismo tipo $i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})\text{NR}$.
- Estudiar la viabilidad de los compuestos obtenidos con el grupo 12 como posibles precursores de películas delgadas de calcogenuros metálicos.

CAPITULO 4
SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1 Consideraciones Generales

Los reactivos utilizados fueron de tipo comercial, de la marca Sigma-Aldrich, y se utilizaron sin purificaciones posteriores.

Varias de las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de argón mediante técnicas estándar de Schlenk para la manipulación de compuestos sensibles. Se utilizaron disolventes anhidros, secados previamente a su uso, utilizando técnicas convencionales.

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Mel-Temp II con termoregistrador digital fluke 51K-J y no están corregidos.

La espectroscopia de IR fue realizada en un aparato FT-Bruker Tensor-27, modelo 282-B, en pastilla de KBr en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} y CsI en el intervalo 4000-210 cm^{-1} .

Los espectros de masas se obtuvieron en un equipo Jeol JMS-AX-505-HA por impacto electrónico a 70 eV, en un equipo Jeol JMS-SX102A por bombardeo de átomos rápido (FAB⁺) a 10kV con matriz alcohol *m*-nitrobencílico y en un equipo Bruker microTOF II por electrospray (ESI⁺) en CH₃CN.

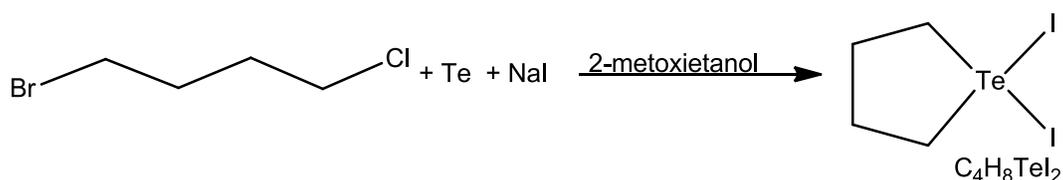
Los espectros en solución de RMN de ¹H (300.00 MHz), ¹³C (75.57 MHz), ¹³P (121.65 MHz), ⁷⁷Se (76.2 MHz) y ¹²⁵Te (94.81 MHz) fueron determinados en los equipos Jeol Eclipse +GX300 y Bruker Advance III-300 a 20 °C; la referencia de los desplazamientos químicos fueron SiMe₄ para ¹H y ¹³C; H₃PO₄ al 85% para ³¹P; Se(CH₃)₂ para ⁷⁷Se y Te(CH₃)₂ para ¹²⁵Te, y se reportan en ppm.

Los estudios de análisis elemental se realizaron en un equipo CE-440 Exeter Analytical Inc a una temperatura de combustión 980 °C / reducción 700 °C, usando como estándar acetanilida.

Los análisis termogravimétricos se realizaron utilizando flujo de nitrógeno ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) y una relación de calentamiento de $10.0^\circ\text{C}/\text{min}$ con un instrumento Mettler-Toledo TGA/SDT Q600 V8.2 Build 100 (Cinvestav-Querétaro).

4.2 Síntesis de las materias primas

4.2.1 Síntesis del 1,1-diyodotetrahidrotelurofeno

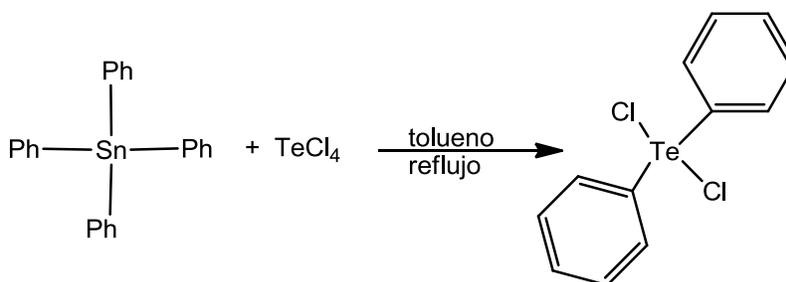


Para síntesis de $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2$ se siguió el procedimiento informado por Al-Rubaie [27]. En un matraz de bola de 250 mL se disuelven 80 mmol (12 g) de NaI, 20 mmoles (2.5 g) de telurio metálico y 20 mmoles (2.5 mL) de 1-bromo, 4-cloro butano en 80 mL de 2-metoxietanol, se deja en agitación constante a una temperatura de 120°C durante tres horas.

Terminado el tiempo de reacción se deja enfriar, se filtra y lava con agua.

Se obtienen cristales rojos con punto de fusión 150°C y anaranjados con punto de fusión $144\text{-}145^\circ\text{C}$. **RMN (298K, CDCl_3 , ppm).** ^1H (300.00 MHz): $\delta = 2.93$ (4H, CH_2 -tetrahidrotelurofeno), 3.87 (4H, TeCH_2 -tetrahidrotelurofeno), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz): $\delta = 34.8$ CH_2 -tetrahidrotelurofeno), 47.8 (TeCH_2 -tetrahidrotelurofeno). ^{125}Te (94.86 MHz): $\delta = 780.5$.

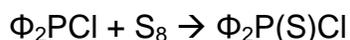
4.2.2 Síntesis del diclorodifeniltelurio



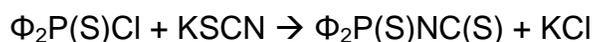
El compuesto $\Phi_2\text{TeCl}_2$ se sintetizó siguiendo el procedimiento informado por R.K. Chadha [28]. En un matraz de bola de 250 mL se disuelve 8.3mmol (2.2g) de tetracloruro de telurio y 7.5 mmol (3.2 g) tetrafenil estaño en tolueno, se deja a reflujo durante tres horas con agitación constante bajo atmósfera inerte. Terminado el tiempo de reacción se deja enfriar, se adiciona éter de petróleo (40-60°C), se filtra y se recristaliza con metanol. Se obtienen cristales blancos, con punto de fusión 159.9-162°C. **RMN (298K, CDCl_3 , ppm).** ^1H (300 MHz): δ = 7.52 (d, 1H, J=3), 7.54 (d, 2H, J=3), 8.07 (dd, 2H, J=6). ^{13}C { ^1H } (75.57 MHz): δ = 130.1 (CH-fenilo), 131.868 (CH-fenilo), 133.8 (CH-fenilo), 135.5 (CHfenilo-Te). ^{125}Te (94.81 MHz): δ = 917.8

4.2.3 Síntesis del ligante 3-difeniltiofosforil-1-piperidintiourea L1 y su correspondiente sal de potasio, KL1

La síntesis de L1 se realizó haciendo modificaciones al método reportado por Haiduc [10a]. En un matraz bola de con salida lateral de 250 mL se adicionan 30 mL de tolueno seco, 30 mmol (5.6 mL) de clorodifenilfosfina y 30 mmol (1 g) de azufre elemental. Se deja a reflujo bajo atmósfera inerte durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se obtiene una disolución amarilla clara, el disolvente se remueve bajo presión reducida quedando un líquido amarillo viscoso correspondiente a $\Phi_2\text{P(S)Cl}$.



Al producto obtenido, $\Phi_2\text{P(S)Cl}$, se le adicionan 100 mL de acetonitrilo seco y 30 mmol (3 g) de tiocianato de potasio, previamente calentado en la estufa, se deja bajo reflujo y en atmósfera inerte por 6 horas.



Pasadas estas seis horas se puede llevar a cabo la síntesis de dos maneras diferentes:

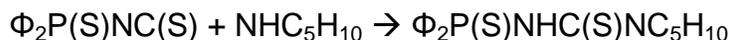
a) Se filtra la sal producida se evapora el acetonitrilo y se agrega etanol para precipitar el producto $\Phi_2\text{P(S)NC(S)}$, cuyo punto de fusión es de 42.8-45°C.

El precipitado obtenido se cuantifica, se disuelve en 100 mL de diclorometano seco, se adiciona la piperidina necesaria (relación estequiométrica 1:1) y se deja en agitación constante bajo atmosfera de argón por cuatro horas, posteriormente se evapora el disolvente y se agrega etanol para precipitar el producto final.

b) Se adicionan 30 mL más de acetonitrilo seco y 30 mmol (3mL) de piperidina, se deja en agitación por 4 horas bajo atmósfera inerte.

Terminado el tiempo de reacción se filtra la sal y se lava con acetonitrilo, se destila el disolvente, se obtiene un líquido viscoso amarillo, el producto final es precipitado con etanol.

Se obtiene un sólido beige, el punto de fusión es de 120-122°C, con rendimiento del 80%.



L1, ($\Phi_2\text{P(S)NHC(S)NC}_5\text{H}_{10}$): *IR (KBr, cm^{-1}):* 3124 (νNH), 3047-2854(νCH), 767-658 ($\nu\text{P=S}$), 1500(νCN), 914 (νPN), 1296-1240, 1105 ($\nu\text{NC=S}$). **EM EI^+ (m/z):** 450 ($\Phi_2\text{P(S)OP(S)\Phi}_2$), 275 ($\Phi_2\text{P(S)NC(S)}$) 217 ($\Phi_2\text{P(S)}$), 139 ($\Phi\text{P(S)}$), 84 (NC_5H_{10}). ***RMN (298K, CDCl_3 , ppm).*** ^1H (300 MHz): δ = 1.56 (s, 6H, CH_2 -piperidina) 3.76 (s, 4H, NCH_2 -piperidina), 6.11 (1H, PNHC) 7.38 (m, 6H, CH -fenilo), 7.91 (m, 4H, CH -fenilo). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.57 MHz): δ = 24.0 (CH_2 -piperidina), 25.7 (CH_2 -piperidina) 49.7 (NCH_2 -piperidina), 128.6 (d, $J_o=13.5$, CH -fenilo), 131.4 (d, $J_p=2.97$, CH -fenilo), 131.7 ($J_m=11.15$, CH -fenilo). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.65 MHz): δ = 53.1. **AE** ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{PS}_2\text{N}_2$) Calculado (%) C=59.97, H=5.87, N=7.77. Encontrado (%) C=59.37, H=5.56, N=7.17.

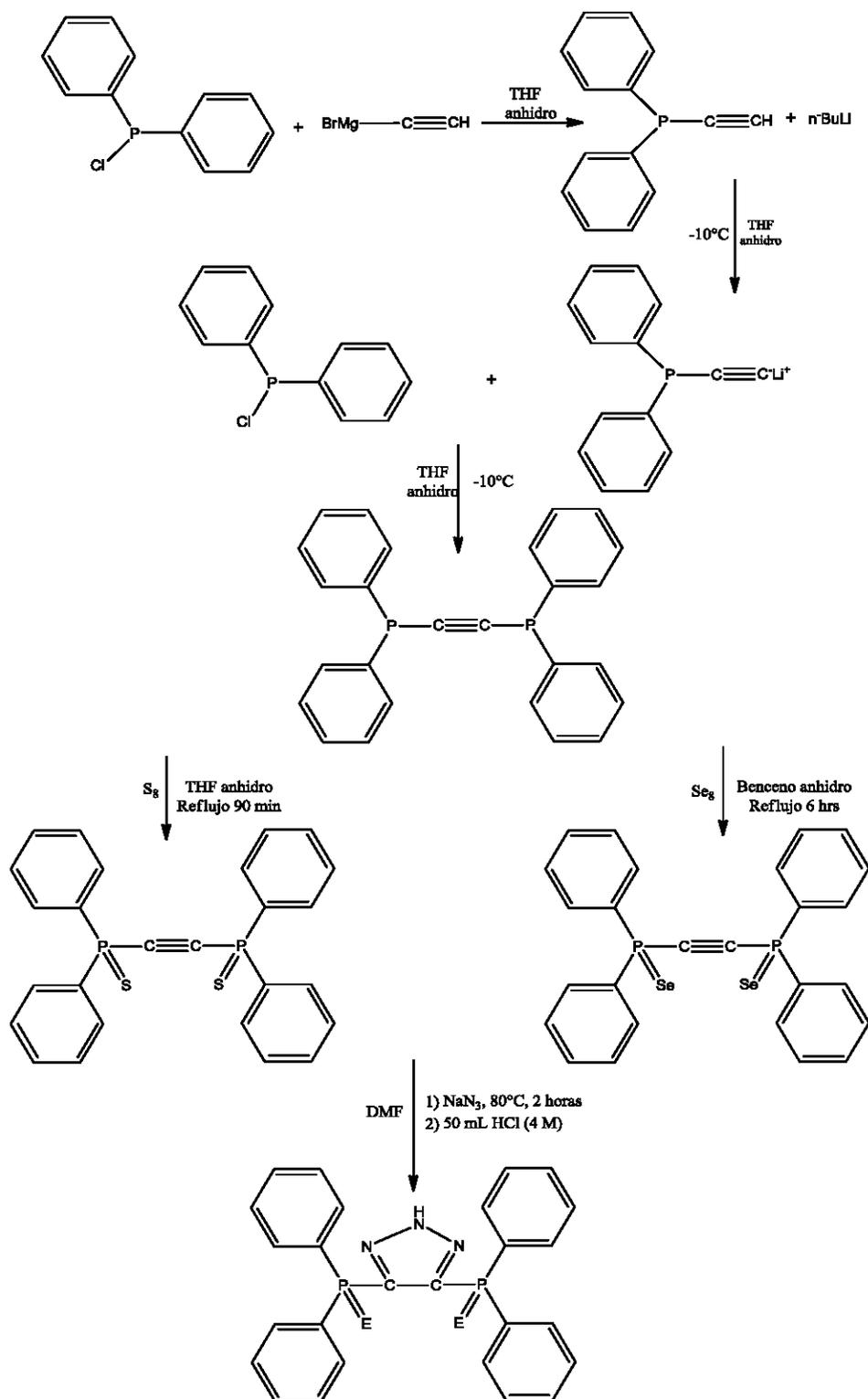
La sal del ligante (**KL1**) se obtiene mezclando una cantidad equimolar del ligante y terbutóxido de potasio en etanol agitándolo por 40 minutos. Al término de este tiempo, se filtra y se evapora el disolvente, para inducir la precipitación de la sal se adiciona hexano. El punto de fusión de la sal del ligante es 178-181°C. **RMN (298K, D₂O, ppm):** ³¹P{¹H} (121.65 MHz): δ= 43.4, **AE** KL1·H₂O (C₁₈H₂₂K₁O₁PS₂N₂) Calculado (%) C=54.24, H=5.06, N=7.03. Encontrado (%): C= 53.92, H=6.56, N= 7.16.

4.2.3 Síntesis del ligante 4,5 bis(difenilcalcogenofosfinoil)1, 2, 3 triazol y su respectiva sal de potasio, TzE

La preparación de los ligantes TzE (E=S y Se) se realizó conforme al método reportado en la referencia [5b]. Ver esquema 7.

TzSe (Φ₂P(Se)CN₃CP(Se) Φ₂): Sólido rosa, p.f: 270-271. **IR (KBr):** 3170 (νNH), 692 (νPSe) **RMN (298K, CDCl₃, ppm).** ³¹P{¹H} (121.65 MHz): δ= 21.0 (d, J=766.82) ⁷⁷Se (MHz): δ= -253.4 (d, J_{P-Se}=804).

TzS (Φ₂P(Se)CN₃CP(Se) Φ₂): Sólido blanco, p.f: 278-281. **IR (KBr):** 3179 (νNH), 715 (νPS). **RMN (298K, CDCl₃, ppm).** ³¹P(121.65 MHz): δ= 32.0(s).

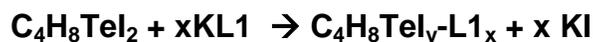


Esquema 8. Obtención general de los ligandos 4,5 bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol (TzE).

4.3 Síntesis de los compuestos de coordinación

4.3.1 Compuestos de Te(IV) con L1

En un matraz bola de 50 mL se disuelve 1 mmol (0.5 g) de tetrahidrotelurofenodiyodado en 10 mL de tolueno, se adiciona la suspensión de la sal del ligante en 20 mL de tolueno (1 mmol o 2 mmol, según sea el caso), se deja en agitación por 30 minutos, inmediatamente se observa la formación de un precipitado blanco, KI. Al finalizar este tiempo se filtra la sal obtenida, posteriormente se destila el disolvente en la línea de vacío y se adiciona éter etílico para precipitar el compuesto.



1, (C₄H₈Tel-L1). Se obtuvo un polvo amarillo, pf/desc: 110-112.5 °C. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3000-2810 (vCH), 727, 695 (vPS), 1180, 1129 (vCS), 1432, (vCN), 954 (vPN). **RMN (298K, CDCl₃, C₆D₆, ppm).** **¹H (300 MHz):** δ= 0.79 (2H), 1.19 (4H), 2.06 (4H) 2.46(4), 2.82(4H), 7.31(m, 6H, CH-fenilo), 7.60(s, 4H, CH-fenilo). **¹³C{¹H} (75.57 MHz):** δ= 22.5 (CH₂-piperidina), 34.8 (CH₂-tetrahidrotelurofeno), 44.9 (NCH₂-piperidina), 65.1 (NCH₂-piperidina), 128.6 (d, J_o=13.98), 131.0(d, J_p=9.59), 131.5 (d, J_m=11.33). **³¹P {¹H} (121.65 MHz):** δ= 40.3. **¹²⁵Te {¹H} (94.887 MHz):** δ= 797.3

2, (C₄H₈Te-(L1)₂). Polvo amarillo verdoso, pf/desc: 129-135 °C. **IR (KBr, cm⁻¹):** 3051-2853(vCH), 1216, 1103 (vCS), 748, 707 (vPS), 1508, 1437(vCN), 948 (vPN). **EM FAB⁺ (m/z):** 957. **RMN (298K, CDCl₃, C₆D₆, ppm).** **¹H (300 MHz):** δ= 1.58 (6H, CH₂ CH₂CH₂-piperidina), 1.97 (4H, CH₂CH₂-piperidina) 3.04 (9H, NCH₂-piperidina), 3.67 (4H, TeCH₂-tetrahidrotelurofeno), 7.53 (m, 20H, CH-fenilo). **¹³C{¹H} (75.57 MHz):** δ= 22.6 (CH₂-piperidina), 26.3 (CH₂-piperidina), 32.2 (CH₂-tetrahidrotelurofeno), 46.7 (TeCH₂-tetrahidrotelurofeno), 65.9 (NCH₂-piperidina), 127.84 (d, J_o=12.08), 130.70(d, J_p=7.55), 131.17 (d, J_m=10.57). **³¹P {¹H} (121.65**

MHz): $\delta = 44.6$ ^{125}Te $\{^1\text{H}\}$ (**94.887 MHz):** $\delta = 912.8$. **AE** calculado C=53.17, H=5.31, N=6.20. Encontrado C=53.27, H=5.52, N=5.66. Meses después polvo se tornó amarillo y su punto de fusión fue de 78-80 °C. ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (**121.65 MHz):** 40.46, 92.80 y 69.49

4.3.2 Complejos de Zn y Cd

3, (Zn(L1)₂). En un matraz Erlenmeyer de 50 mL se disuelve 0.96 mmol (0.2 g) de nitrato de zinc en 15 mL de diclorometano y en otro matraz se disuelve 1.93 mmol (0.77 g) de **KL1** en 15 mL de CH₂Cl₂, ésta última disolución se adiciona al matraz que contiene la disolución de zinc y se deja en agitación durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo se filtra la sal obtenida, se destila el disolvente en el rotavapor y se agrega hexano para precipitar el producto deseado.



Se obtuvo un polvo blanco. **P.f.** 191-193°C. **Rend.** 82%. **IR (KBr, cm⁻¹):** 2933, 2853 (νCH), 1492, 1433 (νCN), 973 (νPN), 696, 636 (νPS), 1221, 1105 (νNCS). **EM FAB⁺ (m/z):** 782. **RMN (298K, CDCl₃, ppm).** ^1H (**300 MHz):** $\delta = 1.68$ (6H, CH₂-piperidina), 4.03 (4H, NCH₂-piperidina), 7.42(6H, CH-fenilo), 7.88 (4H, CH-fenilo). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**75.57 MHz):** $\delta = 24.7$ (CH₂-piperidina), 26.2 (CH₂-piperidina), 49.8 (NCH₂-piperidina), 128.2 (d, J_o=13.07, CH-fenilo), 130.8(s, CH-fenilo), 131.3 (d, J_m=10.20, CH-fenilo), 174.8 (C=S) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (**121.65 MHz):** $\delta = 40.5$. **AE**(C₃₆H₄₀P₂N₄S₄Zn) calculado C=55.08, H=5.10, N=7.14. Encontrado C=54.51, H=5.05, N=6.96.

4, (Cd(L1)₂) En un matraz Erlenmeyer se disuelve cloruro de cadmio 0.45 mmol (0.15 g) en 15 mL de CH₂Cl₂, en otro matraz se disuelve 0.868 mmol (0.52 g) de **KL1** en 15 mL de CH₂Cl₂, esta última disolución se adiciona al matraz que contiene la disolución de cadmio y se deja en agitación durante 20 minutos en

condiciones normales. Posteriormente se filtra la sal obtenida, se destila el disolvente y se agrega hexano para precipitar el producto deseado.

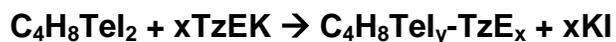


Se obtuvo un polvo blanco. *P.f.* 224.2-226.6°C. *Rend.* 87%. *IR (Nujol, cm⁻¹):* 2921-2853(vCH), 746, 669 (vP-S), 1461, 1378(vCN), 969 (vPN), 1219, 1103 (vNCS). *EM FAB⁺ (m/z):* 832. *RMN (298K, CDCl₃, ppm).* ¹H (300 MHz): δ= 1.69 (6H, CH₂-piperidina), 4.05 (4H NCH₂-piperidina), 7.42 (m, 6H, CH-fenilo), 7.87 (m, 4H, CH-fenilo). ¹³C{¹H} (75.57 MHz): δ= 24.7 (CH₂-piperidina), 26.3 (CH₂-piperidina), 50.2 (NCH₂-piperidina), 128.28 (d, J_o=13.07), 130.84 (d, J_p=2.9), 131.19 (d, J_m=10.5). ³¹P{¹H} (121.65 MHz): δ= 40.3. *AE* (C₃₆H₄₀P₂N₄S₄Cd) calculado C=51.96, H=4.81, N=6.73. Encontrado C=51.79, H=4.70 N=6.55.

4.3.3 Complejos de Te(IV) con TzE, E=S, Se

La preparación de los compuestos C₄H₈TeI-(TzE) utilizando ligantes TzE es análoga en cada caso, por lo que sólo se describe la primera síntesis.

En un matraz Erlenmeyer se disuelve 1 mmol de C₄H₈TeI₂ o Φ₂TeCl₂ en CH₂Cl₂ manteniendo agitación constante, se adiciona 1 mmol o 2 mmol dependiendo el caso de la sal de potasio del ligante KTzE previamente disuelta en CH₂Cl₂. En seguida se nota la formación inmediata de un precipitado blanco, KI. Se deja en agitación durante 30 minutos, se filtra la sal obtenida, se destila la mayor cantidad de disolvente y se agrega hexano para inducir la precipitación. El precipitado obtenido se lava con etanol y hexano.



5, (C₄H₈TeI-TzSe). Sólido de color anaranjado, punto de desc. 110°C. **IR (KBr cm⁻¹):** 3049-2852 (νCH), 1435 (νCN), 746, 692 (νPC), 734, 682, 588-526 (νPSe). **EM FAB⁺ (m/z)** 595, **ESI⁺** 595.95, 1089.05. **RMN (298K, CDCl₃, C₆D₆, ppm).** **¹H (300 MHz):** δ= 2.98 (4H, CH₂CH₂tetrahidrotelurofeno), 3.90 (4H, TeCH₂-tetrahidrotelurofeno), 7.36 (d, 8H, J=6.9, CH-fenilo) 7.35 (m, 12H, CH-fenilo). **³¹P {¹H} (121.65 MHz):** δ= 20.56, 21.3.

6, (C₄H₈Te(TzSe)₂). Sólido de color anaranjado pálido, punto desc. 145°C. **IR (KBr cm⁻¹):** 3049, 2920 (νCH), 1434 (νCN), 746, 692 (νPC), 746, 692 564, 525 (νPSe). **EM FAB⁺(m/z)** 595 del ligante. **ESI⁺** 1214.8, 594.4. **RMN (298K, CDCl₃, C₆D₆, ppm).** **¹H (300 MHz):** δ= 2.95 (s, 2H, CH₂CH₂-tetrahidrotelurofeno), 3.17 (s, 3H, TeCH₂- tetrahidrotelurofeno), 7.26 (d, 16H, J_m=7.05, CH-fenilo), 7.35 (m, 8H, CH-fenilo), 7.63 (m, 16H, J_o=7.621, CH-fenilo). **³¹P{¹H} (121.65 MHz):** δ= 21.6, 20.58.

7, (C₄H₈TeI-TzS). Sólido amarillo claro, punto de desc. 120°C. **IR (KBr cm⁻¹):** 3052, 2955, 2922 (νCH), 1436 (νCN), 1101, 749-659 (νPC) 717, 659 533 (νPS). **EM FAB⁺(m/z):** 838, 501. **ESI⁺:** 1502.2, 861.9, 500.0. **RMN (298K, CDCl₃, C₆D₆, ppm).** **¹³C (75.56 MHz):** δ= 18.4 (s, TeCH₂-tetrahidrotelurofeno) 32.1 (s, TeCH₂-tetrahidrotelurofeno) 128.1 (d, J_o= 13.80, CH-fenilo), 131.5 (s, CH-fenilo), 132.4 (d, J_m=10.38, CH-fenilo). **¹H (300 MHz):** δ= 2.05(s, 4H), 2.82 (s, 4H, CH₂CH₂-tetrahidrotelurofeno), 6.99 (s, 10H, CH-fenilo), **³¹P(121.65 MHz):** δ= 31.4 sa. **¹²⁵Te (94.81 MHz):** δ= 871.3.

8, (C₄H₈Te(TzS)₂). Sólido amarillo, p. desc. 130°C. **IR (KBr cm⁻¹):** 3052, 2952, 2862 (νCH), 1435 (νCN), 716-649 (νPC), 717 657 533 (νPS). **EM: FAB⁺(m/z)** 502, **ESI⁺** 1043, 1225, 1529. **RMN (298K, CDCl₃, C₆D₆, ppm).** **¹H (300 MHz):** δ= 2.28 (3H), 2.96 (2H). 3.90 (2H) TeCH₂-tetrahidrotelurofeno, 7.37 (m, 16H, CH-fenilo), 7.62 (m, 24H, CH-fenilo). **³¹P{¹H} (121.65 MHz):** δ= 32.0, 31.6.

Método de cristalización

Se obtuvieron cristales de los compuestos **Zn(L1)₂**, **Cd(L1)₂** y **O((C₆H₅)₂P(S))₂**. El crecimiento de cristales se llevó a cabo por difusión lenta, usando como disolvente diclorometano y como agente precipitante hexano en relación 1:5.

En aproximadamente 1 mL de diclorometano se disuelve una cantidad suficiente del compuesto requerido en un tubo de ensaye, teniendo cuidado de no tener un precipitado, posteriormente se agrega hexano lentamente por las paredes del tubo y se observa la formación de una interfase. Se tapa para evitar la evaporación y se deja reposar en el refrigerador hasta la formación de cristales.

CAPITULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Ligante 3-difeniltiofosforil-1-piperidintiourea y su correspondiente sal de potasio

El ligante (**L1**) y la sal de potasio del mismo (**KL1**) se obtuvieron con buen rendimiento, en la tabla 1 se enlistan su punto de fusión, rendimiento y análisis elemental del ligante y su sal.

Tabla 1. Características de **L1** y **KL1**

Compuesto	p. fusión [°C]	Rendimiento	Análisis Elemental % Teo (Exp.)
L1	120-122 (181-182 [10a])	80%	C:59.97 (59.37) H:5.87 (5.56) N:7.77 (7.17)
KL1	178-181	62%	C:54.24 (53.92) H:5.06 (6.56) N: 7.03 (7.16)
9	180-185	8%	

El ligante $C_{12}H_{10}P(S)NHC(S)NC_5H_{10}$ (**L1**), fue obtenido con buen rendimiento. El punto de fusión encontrado fue de 120-122°C que no coincide con el reportado en la literatura (181-182°C) [**10a**]. El compuesto **9** fue aislado cuando se llevó a cabo el crecimiento de cristales de la sal del ligante (**KL1**, 178-181°C) por el método de difusión de disolventes (diclorometano/hexano). Se obtuvo un cristal con un punto de fusión de 188-190°C que corresponde al compuesto $O((C_6H_5)_2P(S))_2$ (**9**), lo que evidencia la fácil descomposición del ligante en disolución, ver figura 16.

Durante la síntesis de la sal del ligante también se aisló éste subproducto (**9**), de hecho siempre es un subproducto de esta reacción. El punto de fusión del polvo correspondiente a **9** fue de 180-185°C, mientras que el del cristal fue 188-190°C.

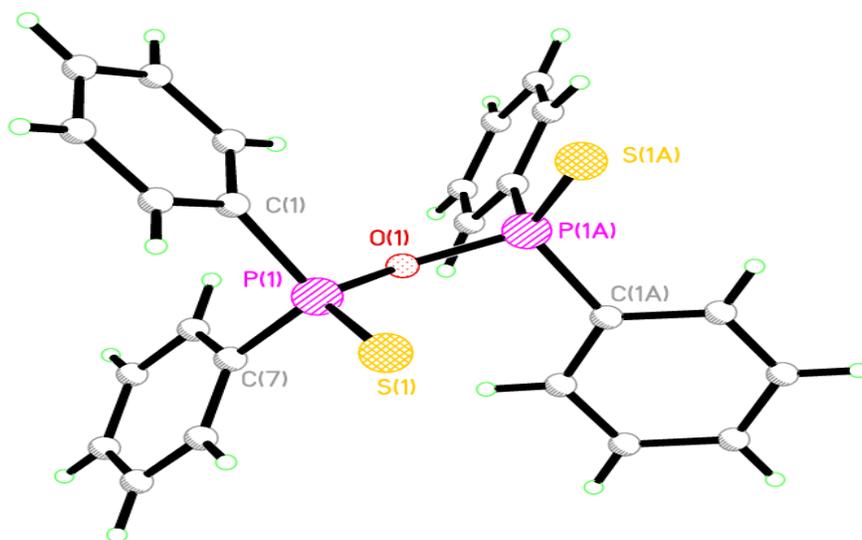


Figura 16. Estructura molecular de **9**

5.1.1 Caracterización del ligante por espectroscopia de IR

Todas las señales de los espectros fueron asignadas a través de la comparación de compuestos similares con valores reportados, así como de la comparación directa de los espectros entre sí [**7b**, **10a**, **31**, **32**].

En el espectro de infrarrojo se encuentran las bandas correspondientes a las vibraciones de los fragmentos N-C=S, P-N, P=S, también encontramos la banda que corresponde al enlace NH corroborando que la forma que prevalece en estado sólido es la imino, ver tabla 2.

Tabla 2. Espectroscopia infrarroja, bandas principales. Ligante libre

Compuesto	(N-H)	(N-C=S/C=S)	(CN)	(P-N)	(P=S)
L1	3124	1437, 1296- 1240, 1105,	1500	914	767-658

5.1.2 Caracterización del ligante por espectroscopia de RMN

En el espectro de RMN de ^1H se aprecian todas las señales del ligante, encontrándose singuletes atribuibles a los protones de la amina y dos señales anchas en la región de los aromáticos. De estos últimos, la primera en 7.38 ppm corresponde a los protones de los fenilos que se encuentran en la posición *meta* y *para*. La segunda se observa como multiplete en 7.91 ppm y corresponde a los protones fenílicos en posición *orto*. En 6.11 ppm se puede ver la señal correspondiente al protón unido al nitrógeno. El espectro de RMN de protón y carbono de la sal de potasio del ligante presenta señales semejantes, salvo la ausencia del protón unido al nitrógeno. En la tabla 3 se presentan los datos obtenidos de los espectros de RMN del ligante y su respectiva sal de potasio. En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ vemos que la señal para la sal aparece a campo más alto (42.3 ppm) que el ligante libre (53.1 ppm), debido a la deslocalización de la carga.

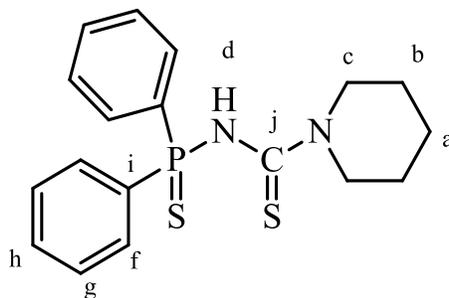


Figura 17. Ligante libre

Tabla 3. Espectroscopia de RMN. Ligante libre, **L1** y **KL1** (ver figura 17)

L1				KL1			Asignación
Núcleo	δ (ppm)	Integral (H)	J	δ (ppm)	Integral (H)	J	
^1H	1.56s	6		1.50s	6		a, b
	3.76s	4		3.88s	4		c
	6.11s	1		-	-		d
	7.38m	6		7.33m	6		g, h
	7.91m	4		7.73m	4		f
^{13}C	24.0s			24.15			a
	25.7s			25.76			b
	49.7s			48.7			c
	128.6 d		13.5	128.2d		12.35	f
	131.4d		2.97	130.3d		2.77	h
	131.7d		11.15	130.8d		9.85	g
	134.6 d		105.8	138.6d		106.35	i
				181.15s			j
^{31}P	53.1s			43.4s			

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^1H para el compuesto **9** se encuentran únicamente señales correspondientes a los grupos fenilos, y se tiene la presencia de una sola señal de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en 80.3 ppm.

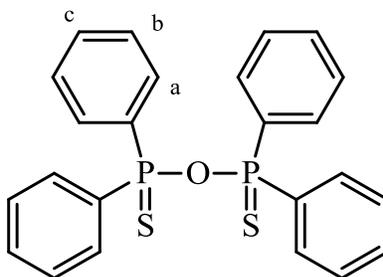
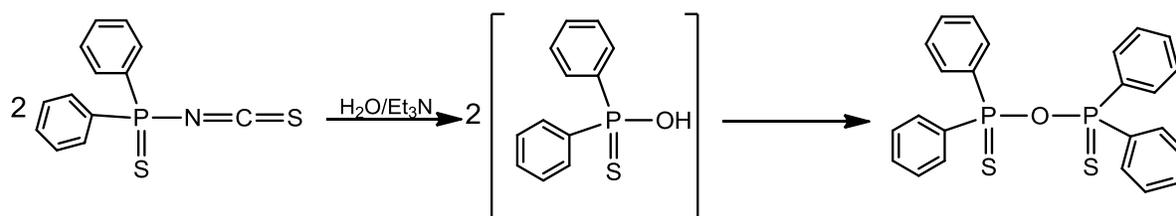


Figura 18. Compuesto $\text{O}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S}))_2$

Tabla 4. Espectroscopia de RMN de **9** (ver figura 18)

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm)	Integración (H)	Asignación
^1H	7.31	2	b
	7.41	1	c
	7.75	2	a
^{31}P	80.3		

Ojima y colaboradores [**30a**] obtienen este compuesto llevando a cabo la siguiente reacción:



Esquema 9. Síntesis del compuesto $\text{O}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S}))_2$

Se puede ver que el agua es un mejor nucleófilo comparado con la trietilamina, ya que ataca directamente al átomo de fósforo, formando un enlace más fuerte P-O.

5.1.3 Caracterización del ligante por espectrometría de masas

La espectrometría de masas de **L1** y **9** se presenta en la tabla 5.

Para **L1** encontramos los fragmentos $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{S})^+$ y $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S}))_2\text{O}^+$ en un porcentaje de abundancia bajo, el pico base corresponde $\text{NC}_5\text{H}_{10}^+$ y en **9** a $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S}))_2\text{O}^+$.

Tabla 5. Resultados de la espectrometría de masas (IE)

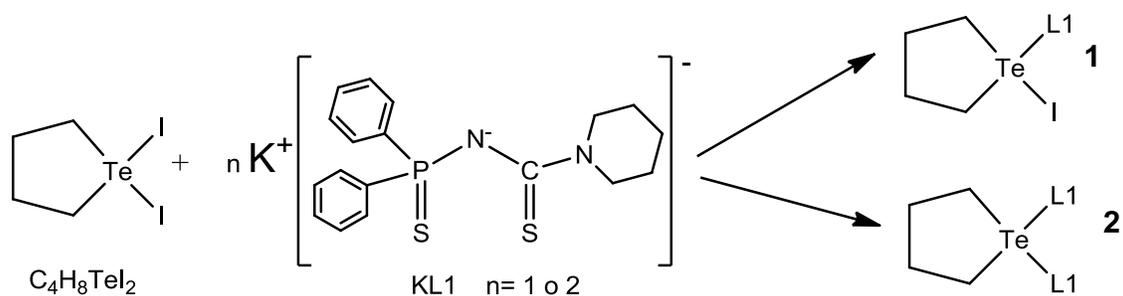
L1		9	
m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento
450 (15)	$(C_6H_5P(S))_2O^+$	450 (100)	$(C_6H_5P(S))_2O^+$
275 (15)	$C_{12}H_{10}P(S)NC(S)^+$	294 (25)	$C_{12}H_{10}P(S)OP(S)^+$
217 (55)	$C_{12}H_{10}P(S)^+$	234 (20)	$C_{12}H_{10}P(S)O^+$
139 (23)	$C_6H_5P(S)^+$	217 (53)	$C_{12}H_{10}P(S)^+$
84 (100)	$NC_5H_{10}^+$	139 (25)	$C_6H_5P(S)^+$

5.2 Compuestos de coordinación con el ligante L1

5.2.1 Compuestos de Te(IV)

Se llevó a cabo la reacción entre difenildiclorotelurio y la sal del ligante difeniltiofosfinoiltiurea (**KL1**) en relación molar 1:1 y 1:2, utilizando diclorometano o tolueno como disolventes. De este intento de síntesis se recuperó el ligante y azufre elemental en la mayoría de los casos. Durante el proceso se observó que cuando se adicionaba la suspensión de la sal de ligante a la disolución de telurio, ésta se torna amarilla y permanecía así durante algunos minutos, ya que enseguida se tornaba transparente y comenzaba la precipitación de un sólido blanco y posteriormente pequeñas cantidades de un sólido negro. Para evitar esta descomposición se redujo la cantidad de disolvente y se refrigeró la solución para tratar de aislar el compuesto, pero en ambos casos se obtuvieron sólidos cerosos, color crema y difíciles de trabajar. Por lo que concluimos que de formarse los compuestos, estos se descomponen rápidamente.

Posteriormente se llevó a cabo la reacción en diclorometano entre 1,1-diyodotetrahidrotelurofeno con la sal de potasio **KL1** en una relación molar 1:1 y 1:2 para producir los compuestos mono y disustituidos: $C_4H_8TeI-L1$, $C_4H_8Te-(L1)_2$.



Esquema 10. Diagrama general de la síntesis de los compuestos de telurio con el tetrahidrotelurofeno.

En ambos casos se obtuvieron precipitados cuyo rendimiento fue moderado. Los compuestos se descomponen a temperatura ambiente por lo que se mantuvieron en refrigeración. Son solubles en diclorometano, benceno, tolueno y tetrahidrofurano, e insolubles en éter etílico y hexano.

Tabla 6. Características de los compuestos

Compuesto	Apariencia	Punto de fusión/descomposición	Rendimiento
1	Sólido amarillo	110-112.5	42.69%
2	Sólido amarillo verdoso	129-135	56.29%

Los compuestos **1** y **2** fueron caracterizados por medio de resonancia magnética multinuclear (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$), infrarrojo y espectrometría de masas (EM-FAB⁺).

En los espectros de masas no se observó el ión molecular de los compuestos, sin embargo se encontraron fragmentos en 799 y 957 m/z para el derivado monosustituido y para el disustituido, respectivamente. Algunos de estos fragmentos presentan el patrón de fragmentación característico de telurio. Por ejemplo, en el derivado disustituido es claro el fragmento TeL1^{2+} , se observa con abundancia de 23%.

Se intentó propiciar el crecimiento de cristales por medio de las técnicas de recristalización por evaporación lenta de disolvente, difusión lenta, difusión lenta en atmósfera inerte pero no se tuvo éxito. Se observó la descomposición de los compuestos debido a que se registró cambio de coloración, completa o parcial, de amarillo (color original) a negro. En otros casos se aisló el compuesto **9** y azufre elemental del seno de la reacción.

5.2.1.1 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia infrarroja

En la tabla 7 se muestran los valores de las bandas más importantes en IR que se asignaron por comparación con el espectro de IR del ligante. En todos los espectros aparece una banda intensa en un rango de 1510-1430 cm^{-1} que fue asignada al enlace CN. Las bandas de intensidad media que corresponden al enlace CS se observan aproximadamente en 1100 cm^{-1} , las de PN en 950 cm^{-1} y las de PS alrededor de 550 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a la vibración CN y PN de los compuestos de coordinación se encuentran a mayor número de onda en comparación con el ligante libre. Por lo contrario, se observan las bandas de la vibración CS y PS a menores números de onda que el ligante. Esto sugiere una deslocalización de la densidad electrónica al llevarse a cabo la quelatación del telurio, que originaría un incremento en el orden de enlace en el caso CN y PN y una disminución en el orden de enlace P=S y C=S.

Estos mismos comportamientos ya han sido reportados anteriormente por Haiduc **[10a]** con el complejo de Ni(II) usando el mismo ligante.

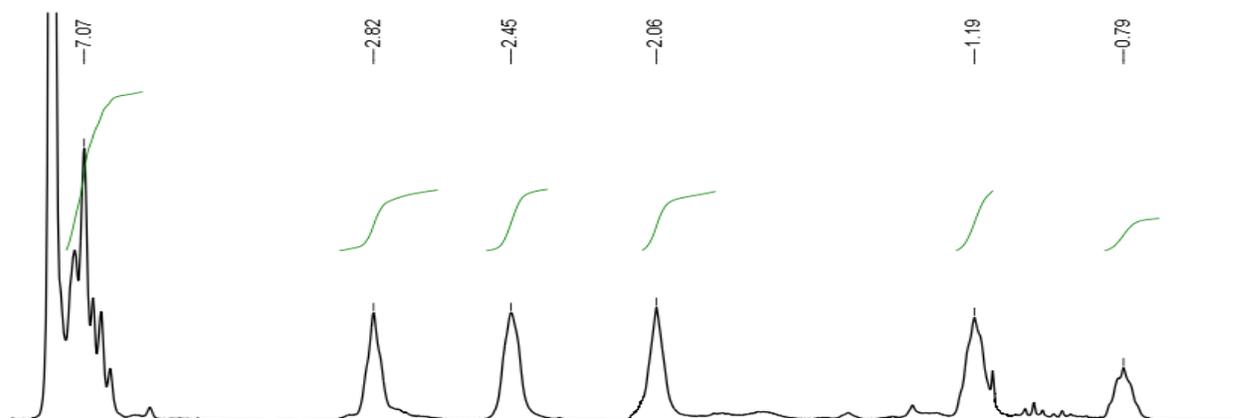
Tabla 7. Espectroscopia de IR, bandas principales. Compuestos de Te(IV)

compuesto	$\nu(\text{NCS})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{PN})$	$\nu(\text{PS})$
L1	1296-1240, 1105	1500	914	769-690
1	1180, 1129	1432	954	727, 695
2	1216, 1103	1508	948	748, 707

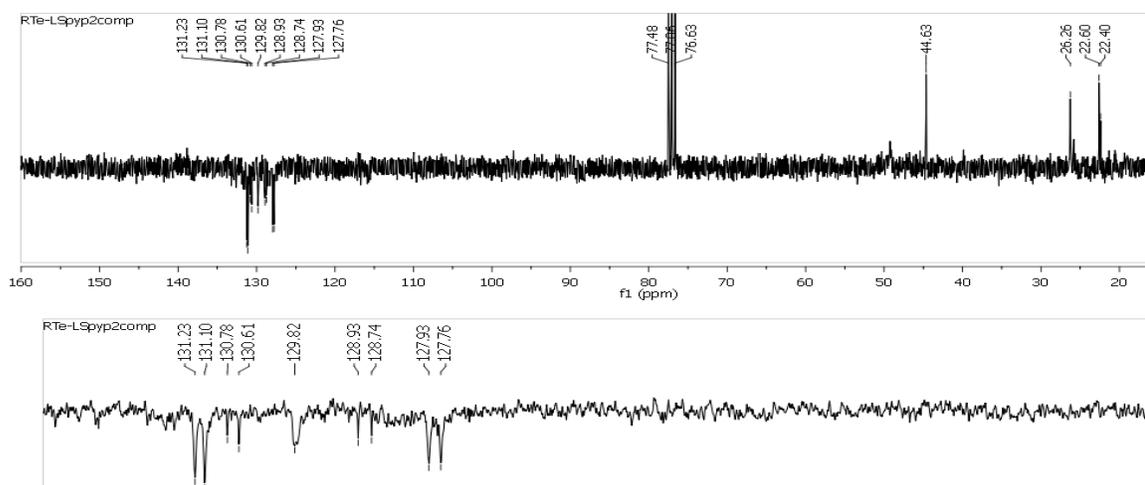
5.2.1.2 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia de RMN

Se realizaron análisis de resonancia magnética multinuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ a los compuestos **1** y **2**. El análisis se llevó a cabo utilizando como disolvente cloroformo-d para experimentos rápidos y benceno- d_6 para experimentos largos. Esto debido a que se observa una más rápida descomposición de los compuestos en cloroformo-d.

Los espectros RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran las señales del tetrahidrotelurofeno y los grupos orgánicos del ligante. Salvo que la señal de protón de la amina del ligante libre desaparece, las señales presentan características similares a las del ligante libre con ligeros desplazamientos.



a)



b)

Figura 19. Espectro de RMN del compuesto $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{L1})_2$, **2**. a) RMN- ^1H y b) RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presentan una sola señal a frecuencias más bajas que el ligante libre, esto se debe a la protección producida por la redistribución electrónica dentro del esqueleto SPNCS al coordinarse, quedando el fósforo con una densidad de carga mayor que cuando está como ligante libre.

Los espectros de RMN $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ también presentan una sola señal para ambos compuestos. Ambos desplazamientos se ubican a frecuencias más altas comparadas con la materia prima (782 ppm), siendo la señal para el derivado disustituido la que más se desplaza.

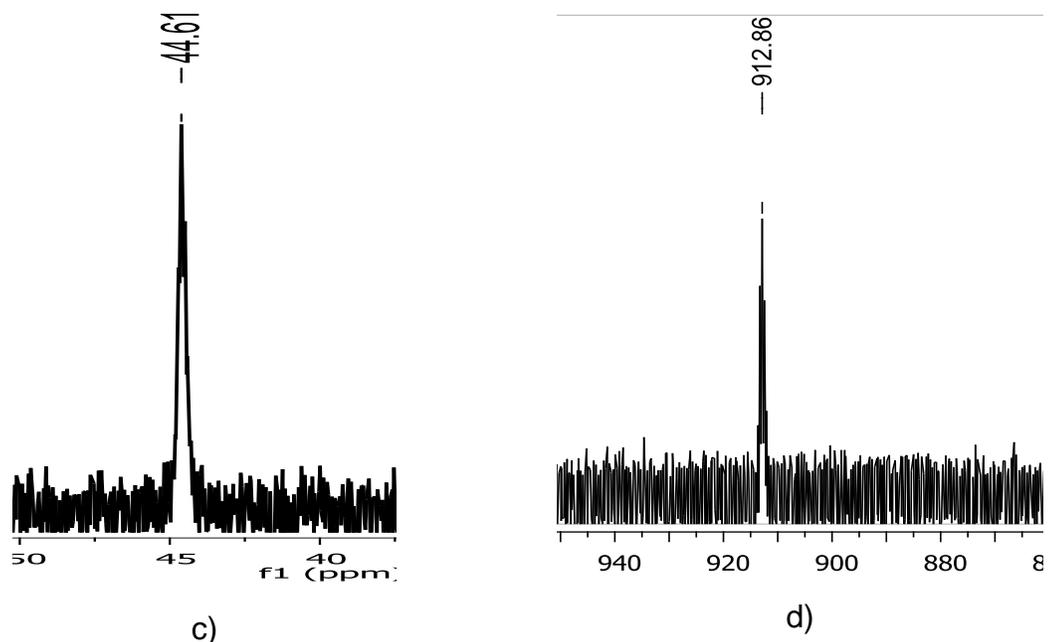


Figura 20. Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ c) y $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ d) del compuesto **$\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{L1})_2$, 2**

Tabla 8. Desplazamientos de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ en ppm

Compuestos	$\delta: ^1\text{H}$	Integral	$\delta: ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	J	$\delta: ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta: ^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$
$\text{C}_4\text{H}_8\text{TeL}_2$						782
L1					53.1	
1	0.79 s	2	22.5 s		40.3	797.7
	1.19 s	4	34.8 s			
	2.06 s	4	44.7 s			
	2.46 s	4	128.8 d	13.98		
	2.82 s	4	131.0 d	9.59		
	7.07 m	10	131.5 d	11.3		
2	1.58	6	22.6 s		44.6	912.8
	1.97	4	26.3 s			
	3.04	4	44.63 s			
	3.67	4	127.8 d	12.08		
	7.53	20	130.7 d	7.55		
			131.2 d	10.57		

De acuerdo con lo observado en las espectroscopias proponemos que el ligante se coordina al Te(IV) formando un quelato, $C_4H_8TeI-L1$, si la relación utilizada en la síntesis es 1:2 ($C_4H_8TeI_2:L1$) sucede la sustitución de los 2 yodos y la formación de un bisquelato, $C_4H_8Te(L1)_2$. Esta observación es similar a lo que sucede con los mono y bisquelatos ($C_4H_8TeI(\Phi_2(E)PNP(E)\Phi_2)$ y $C_4H_8Te(\Phi_2(E)PNP(E)\Phi_2)_2$ con E = S o Se) obtenidos con ligantes PNP análogos a nuestro ligante **L1 [19a]**.

5.2.1.3 Análisis termogravimétricos

Los ATG se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno en todos los casos. Se evaluaron los compuestos desde 35 hasta 500 °C, con un aumento de 10 °C por minuto. En las figuras siguientes se pueden apreciar los termogramas para cada compuesto.

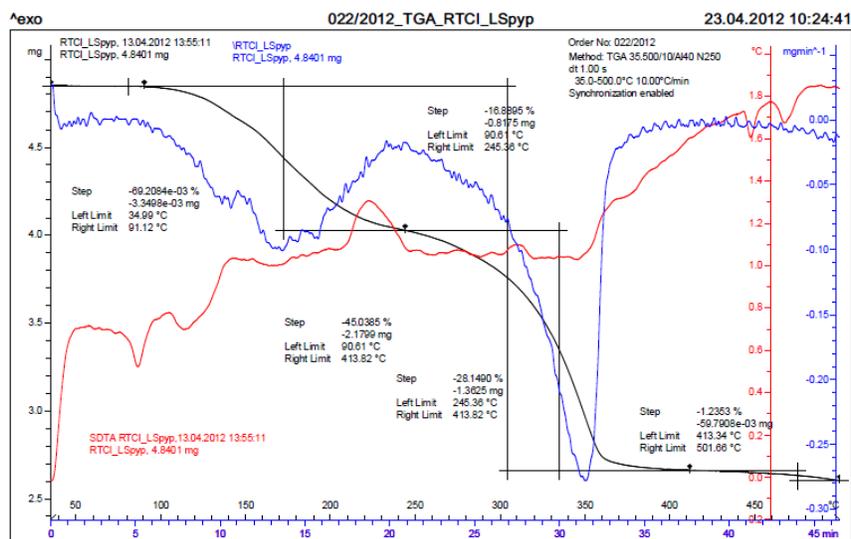


Figura 21. Termograma del compuesto 1

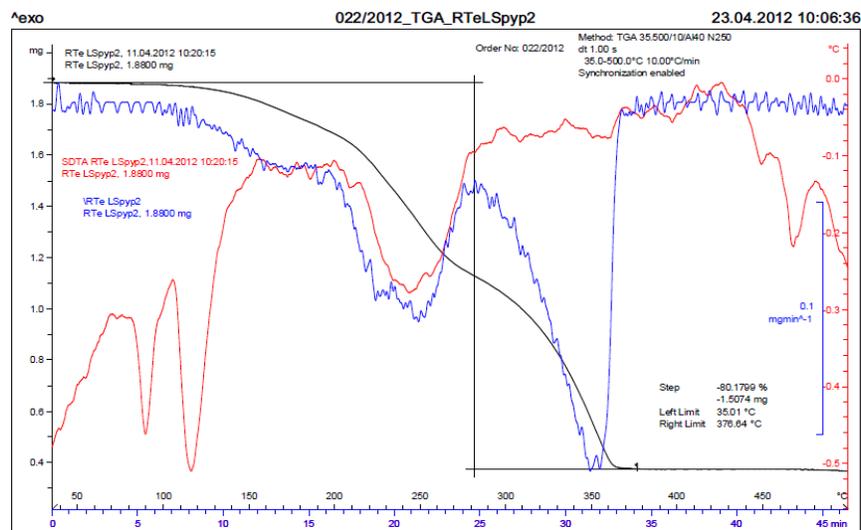


Figura 22. Termograma del compuesto 2

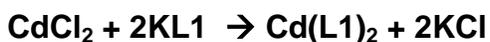
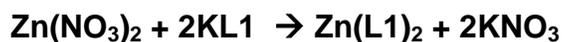
El termograma de **1** muestra dos pérdidas de masa. La primera pérdida de masa es de 16.88% y se da desde una temperatura de 110 °C y termina aproximadamente a 245.3 °C. En el intervalo de 245.36 - 413.82 °C se da la segunda pérdida de 28.15%, quedando un residuo del peso total de 54.97%. Por otra parte, el TGD muestra los dos mínimos esperados para el punto de inflexión de los dos procesos de descomposición y corresponden a 170 °C y 350 °C.

El compuesto **2** también presenta la pérdida de masa en dos pasos. La primera comienza en 115 °C y termina en 270 °C aproximadamente. La segunda pérdida es consecutiva y termina en 376 °C. En el TGD se observan los dos mínimos en 240 y 350 °C que corresponden a los procesos de descomposición.

De acuerdo con esto ambos compuestos mostraron un intervalo muy amplio de descomposición con temperaturas relativamente bajas, entre 110 y 115 °C.

5.3.1 Compuestos de Zn (3) y Cd (4)

Los compuestos de zinc(II) y cadmio(II) se obtuvieron al hacer reaccionar la sal de potasio del ligante con cloruro de cadmio y nitrato de zinc, respectivamente, utilizando una estequiometría 2:1 para obtener los correspondientes bisquelatos:



Estos compuestos son mucho más estables al ambiente que los compuestos de telurio.

Tabla 9. Características de los compuestos **Zn(L1)₂** y **Cd(L1)₂**

Compuesto	Rendimiento [%]	Apariencia	Punto de fusión [°C]
3	82.26	Sólido blanco	191-193
4	67.13	Sólido blanco	224-226

De ambos compuestos se pudieron aislar cristales pero únicamente se determinó la estructura cristalina del compuesto de zinc. Los cristales de cadmio fueron demasiado pequeños para poder determinar su estructura.

5.3.1.1 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia infrarroja

En la tabla 10 se muestran los valores de las bandas más representativas en IR de los compuestos sintetizados. Al igual que en los compuestos de Te(IV) también se puede ver la misma tendencia al encontrar las vibraciones CS y PS a menor número de onda; CN y PN a mayor número de onda comparado con el ligante, como consecuencia del incremento y disminución del orden de enlace.

Tabla 10. Espectroscopia de IR, bandas principales de los compuestos **Zn(L1)₂ (3)** y **Cd(L1)₂ (4)**

compuestos	$\nu(\text{NCS})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{PN})$	$\nu(\text{PS})$
L1	1296-1240, 1105,	1500	914	769-658
3	1221, 1105	1492	973	696, 636
4	1219, 1103	1461	969	746, 669

5.3.1.2 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3** y **4** muestran las señales esperadas para los átomos de hidrógeno y carbono del ligante coordinado (ver tabla 11).

En ambos espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una única señal con un desplazamiento a campo alto con respecto al ligante sin coordinar (53.1 ppm), lo que puede atribuirse a la coordinación de los azufres del ligante al centro metálico, generando una protección debida a la deslocalización de la carga.

Tabla 11. Desplazamientos de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en ppm

Compuesto	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	J	$\delta: ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
3	1.68 s	24.7 s		40.3
	4.03 s	26.2 s		
	7.42 s	49.8 s		
	7.88 s	128.2 d	13.1	
		130.8 s	-	
		131.3 d	10.2	
4	1.69 s	24.7 s		40.5
	4.05 s	26.3 s		
	7.42 m	50.2 s		
	7.87 m	128.28 d	13.07	
		130.84 d	2.9	
		131.19 d	10.5	
	174.8 s			
	174.7 s			

5.3.1.3 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectrometría de masas

En la tabla 12 se enlistan los fragmentos más característicos de los compuestos **3** y **4**. En ambos caso se observa el ión molecular con una abundancia de 10%.

Tabla 12. Resultados de la espectrometría de masas (IE)

Compuesto 3		Compuesto 4	
m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento
782 (10)	$\text{Zn}(\text{L1})_2^+$	832 (10)	$\text{Cd}(\text{L1})_2^+$
423 (40)	$\text{Zn}(\text{L1})^+$	473 (40)	$\text{Cd}(\text{L1})^+$
217 (55)	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}(\text{S})^+$	217 (100)	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}(\text{S})^+$

5.3.1.4 Estructura cristalina del compuesto $\text{Zn}(\text{L1})_2$, 3

Un cristal del complejo $\text{Zn}(\text{L1})_2$ se analizó por difracción de rayos X de monocristal. La cristalización se llevó a cabo en una disolución de diclorometano/hexano en una proporción de 1 a 5 a -20°C .

La estructura molecular muestra que se coordinan dos ligantes al átomo de zinc a través de los azufres formando un anillo de seis miembros, el promedio de las distancias de enlace entre el zinc y el azufre es de 2.32 Å. La geometría que adquiere el Zn es tetraédrica, con promedios de ángulos de enlace S–Zn–S de 109.5. El promedio para los ángulos de enlace y distancias de mordida son 108.8° y 3.78 Å. La suma de los radios covalentes del enlace Zn–S es de 2.30 Å [33] que es muy cercana al promedio de las distancias de enlace encontrados en el compuesto $\text{Zn}(\text{L1})_2$, 2.32 Å, evidenciando la presencia de un enlace sencillo metal-calcógeno. Los quelatos de 6 miembros tienen una conformación de bote torcido, la desviación de los planos definidos para el quelato Zn–S–P–N–C–S son 0.2572 y 0.2282 Å.

El compuesto $\text{Zn}(\text{L1})_2$ mostró características similares a los compuesto de zinc con dos ligantes similares reportados por Wollins y por nuestro grupo de investigación[7b, 17]. En todos los casos, el Zn(II) está unido directamente a los azufres, formando un anillo de seis miembros, las distancias y ángulos son muy parecidos (promedio). La conformación que adoptan los anillos es de sobre.

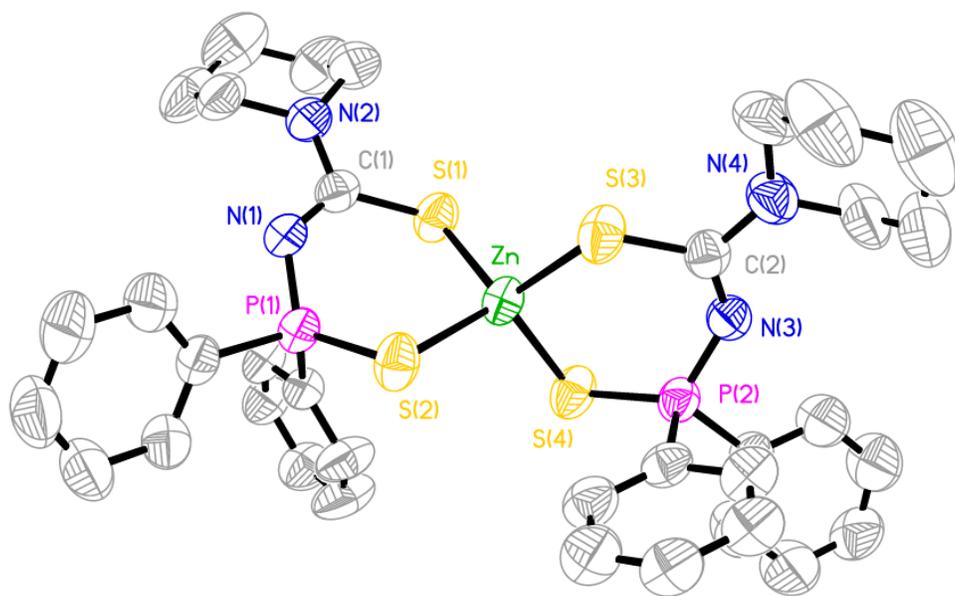


Figura 23. Estructura molecular del compuesto $\text{Zn}(\text{L1})_2$, 3.

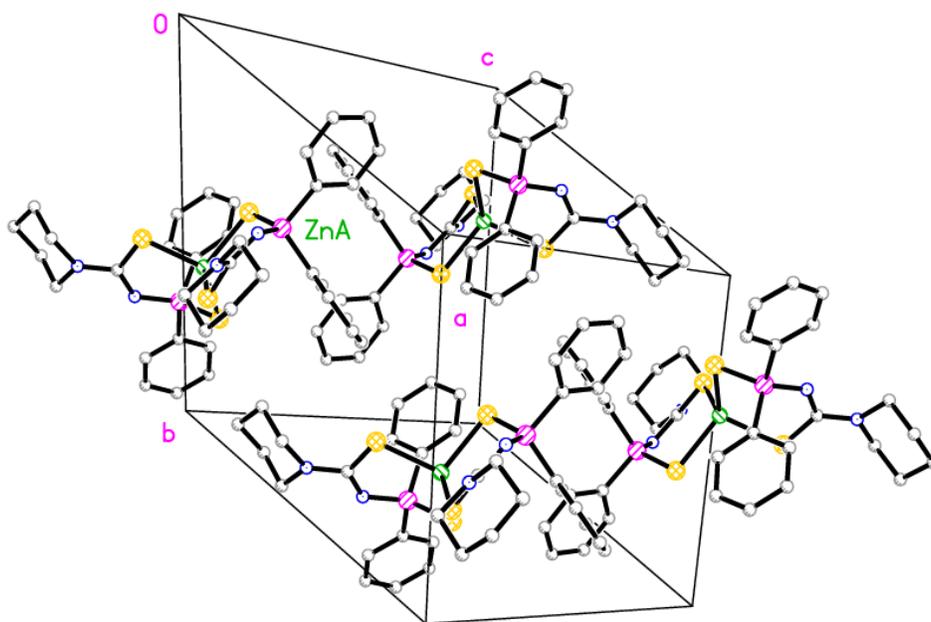


Figura 24. Estructura cristalina del compuesto $\text{Zn}(\text{L1})_2$, 3.

5.3.1.5 Análisis termogravimétricos

La temperatura de descomposición del compuesto de zinc comienza aproximadamente en 140 °C y termina hasta los 500°C, se puede distinguir dos procesos de pérdida de masa, aunque no muy pronunciados ya que no se distingue dónde termina el primero y empieza el segundo. Hay una pérdida total del 78.88% que corresponde a toda la parte orgánica de la molécula quedando como residuo probable el sulfuro de zinc, 21.12%.

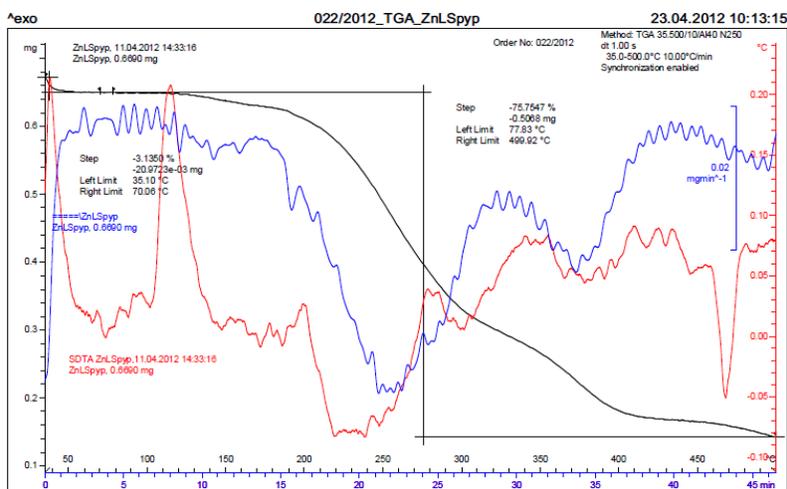


Figura 25. Termograma del compuesto Zn(L1)₂, 3

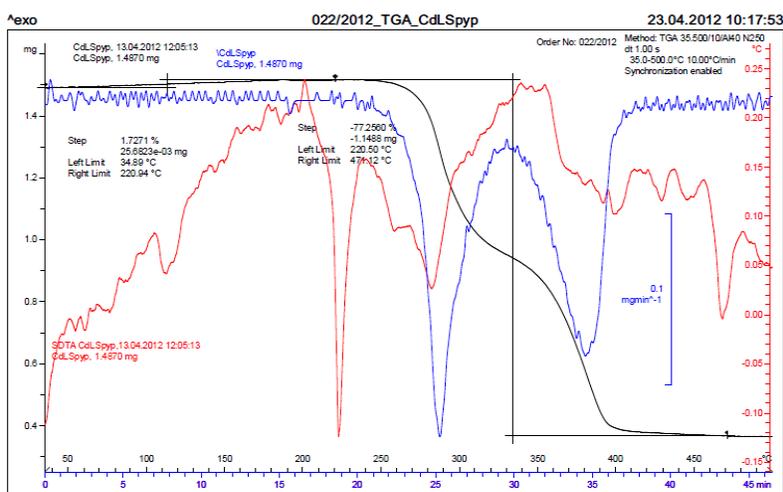


Figura 26. Termograma del compuesto Cd(L1)₂, 4

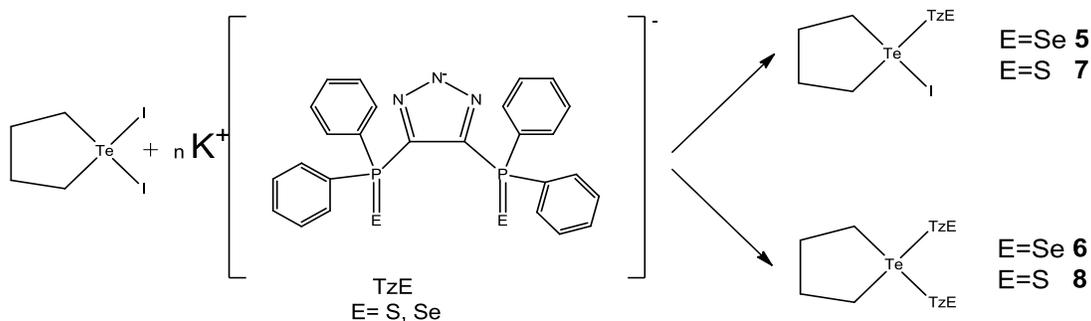
El compuesto de cadmio presenta mayor estabilidad térmica, su descomposición comienza en 250 °C y termina en 400°C. Presenta dos pérdidas de masa, y a diferencia del compuesto de zinc, en éste si se puede distinguir dónde termina el primero y empieza el segundo. Se consume un total de 77.26% del producto que corresponde a la parte orgánica del compuesto, quedando probablemente sulfuro de cadmio.

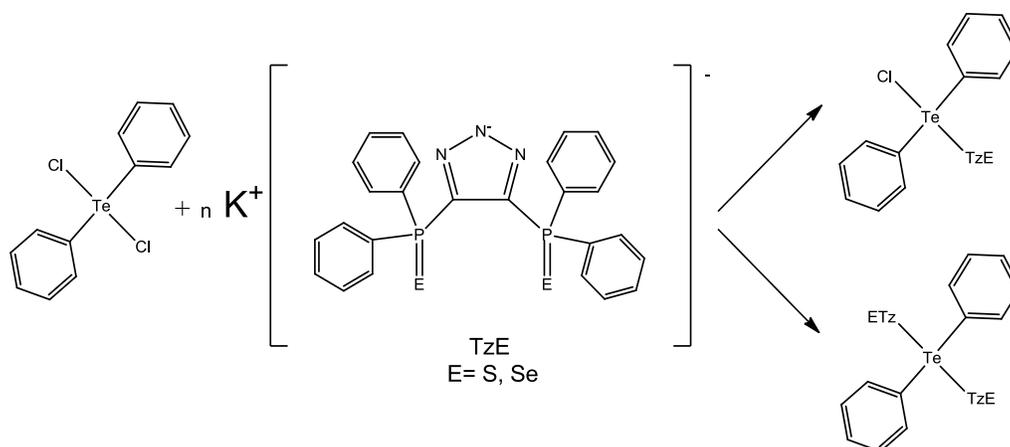
La curva de TGD para ambos compuestos presenta los dos mínimos esperados para los procesos de descomposición observados para cada compuesto. En el compuesto de zinc aparecen en 250 y 370 °C, mientras que en el compuesto de cadmio en 290 y 380°C. No se observan patrones por pérdida de moléculas de agua de la esfera de coordinación.

5.3 Compuestos de coordinación con el ligante 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3 triazol, (TzE)

5.3.1 Compuestos de Te(IV)

Para la obtención de los compuestos de telurio con los ligantes TzE (E=S, Se, ver esquemas), se hizo reaccionar la sal de potasio de estos ligantes con el compuesto $C_4H_8TeI_2$ y con ϕ_2TeCl_2 . La relación estequiométrica usada fue 1:1 y 1:2 (telurio:ligante).





En todos los casos se obtuvieron rendimientos moderadamente buenos. Los compuestos **5-8** se descomponen a temperatura ambiente por lo que se mantuvieron en refrigeración. Durante la determinación de punto de fusión se observó que conforme aumenta la temperatura cambian de color, tornándose anaranjados, después pasan a café hasta llegar a negros. En disolución también se observó su descomposición, por lo que no fue posible obtener cristales para difracción de rayos X.

Los compuestos con el derivado $\phi_2\text{TeCl}_2$ no se obtuvieron. Se realizó la caracterización de los sólidos blancos aislados tras la síntesis (RMN, IR) y en todos los casos los datos obtenidos fueron los de las materias primas.

Tabla 13. Características de los compuestos de Te(IV)

Compuesto	Apariencia	Punto de fusión/desc (°C)	Rendimiento %
5	Sólido anaranjado	110	51.24
6	Sólido anaranjado	145	60.28
7	Sólido amarillo	120	42.69
8	Sólido amarillo	130	56.29

Los compuestos **5-8**, fueron parcialmente solubles, los disolventes usados para las pruebas fueron: tetrahidrofurano, diclorometano, benceno, tolueno, acetonitrilo,

dimetilformamida y hexano, siendo más solubles en tetrahidrotelurofeno y menos en hexano.

5.3.2 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectrometría de masas.

En los espectros EM-ESI⁺ de los compuestos **5-8** se encontraron fragmentos provenientes de los ligantes libres, TzS⁺ o TzSe⁺, como picos base para **8** (C₄H₈TeTzS₂), y en abundancia de 10% para **7** (C₄H₈TeI-TzS), de 5% para **6** (C₄H₈TeTzSe₂) y 25% para **5** (C₄H₈TeITzSe). No se observa el ión molecular para ninguno de los compuestos obtenidos. Sin embargo, de acuerdo al patrón isotópico (ver figura 24) se encontraron fragmentos que contienen un átomo de telurio o incluso dos, como C₄H₈TeTzS⁺, C₄H₈Te(TzS)₂Te C₄H₈⁺, C₄H₈TeTzSeO⁺.

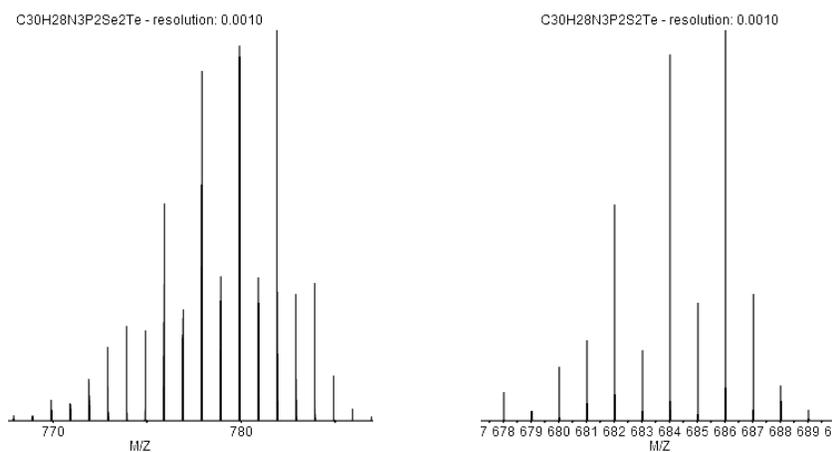


Figura 27. Patrón de fragmentación C₄H₈TeTzSe⁺ y C₄H₈TeTzS⁺

5.3.1 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia infrarroja

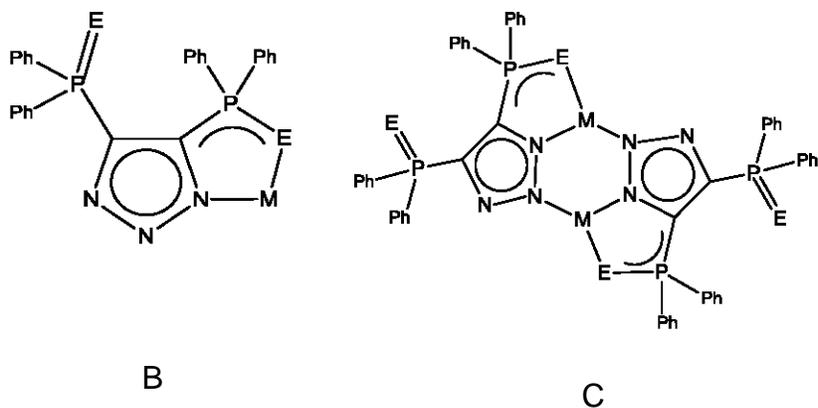
Comparando las vibraciones del ligante libre vemos que cuando se encuentra coordinado a los ligantes desaparece la vibración N-H [6, 19], se observaron las vibraciones de C-H (3050 y 2920) y C=C (1580 cm^{-1}).

La tabla 14 muestra las bandas principales de los compuestos de Te(IV) con los ligantes TzE.

Tabla 14. Espectroscopia de IR, bandas principales de los compuestos 5-8, E=S y Se

Compuesto	$\nu(\text{P}=\text{E}/\text{P}-\text{E})$
TzSe	742, 690
TzS	748-660
5	734, 682, 588-526
6	746, 692 564, 525
7	717 659 533
8	717 657 533

Al comparar las vibraciones fósforo-calcógeno (P-E) del ligante libre con los compuestos se observa un importante cambio. Se encontraron dos tipos de vibraciones, las que corresponden a enlace sencillo P-E y las del enlace doble P=E. Las primeras se encuentran alrededor de 533 cm^{-1} cuando se trata del TzS y 570 cm^{-1} si es TzSe. Las vibraciones P=E se observan aproximadamente en 700 cm^{-1} para TzS y 690 cm^{-1} para TzSe y corresponden a un extremo del ligante que no se enlazó al catión. Este hecho nos indica que el modo de coordinación del ligante hacía el telurio ocurre sólo por uno de los calcógenos, por lo que se podría proponer una coordinación de tipo B o C (ver esquema siguiente).



5.3.2 Caracterización de los compuestos de coordinación por espectroscopia de RMN

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por medio de resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Cuando fue posible también por RMN de $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Inicialmente, el análisis de resonancia magnética nuclear se realizó usando cloroformo-d para los experimentos cortos como ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, pero en la mayoría de los casos se observa la descomposición de los compuestos. A medida que la descomposición tiene lugar se observa que desaparece la señal con menor intensidad en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y queda una sola señal muy fina que corresponde a la señal del ligante libre. En el experimento de RMN de ^1H comienzan a disminuir las señales del fragmento orgánico unido a Te(IV) y aparecen varias señales en su vecindad. Para evitar la descomposición se utilizó atmósfera inerte y benceno- d_6 seco, incluso así llegamos a detectar descomposición en el tiempo de adquisición de estos experimentos cortos (alrededor de 3 minutos). Esto sucede principalmente cuando no se utiliza una muestra recién sintetizada.

A continuación se discute la espectroscopia del compuesto **7** que corresponde al compuesto obtenido usando una relación 1:1 de $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2$:ligante TzS. En los espectros de RMN de ^1H se puede ver en la región de los aromáticos las señales que pertenecen a los grupos fenilo de los ligantes coordinados a Te y a campo alto se observan las señales de los grupos orgánico unido al telurio (ver figura 28 y

tabla 15). Se obtuvo el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en el equipo Bruker Avance III-300 que requiere de menos tiempo de adquisición en comparación con el equipo Jeol. El compuesto **7** que fue el más soluble y permitió tener una disolución más concentrada para realizar dicho experimento o el experimentos, también largo, de $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$. Para este último caso, se observó una señal de $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ a una frecuencia más alta (871.3 ppm) en relación con la materia prima (782 ppm).

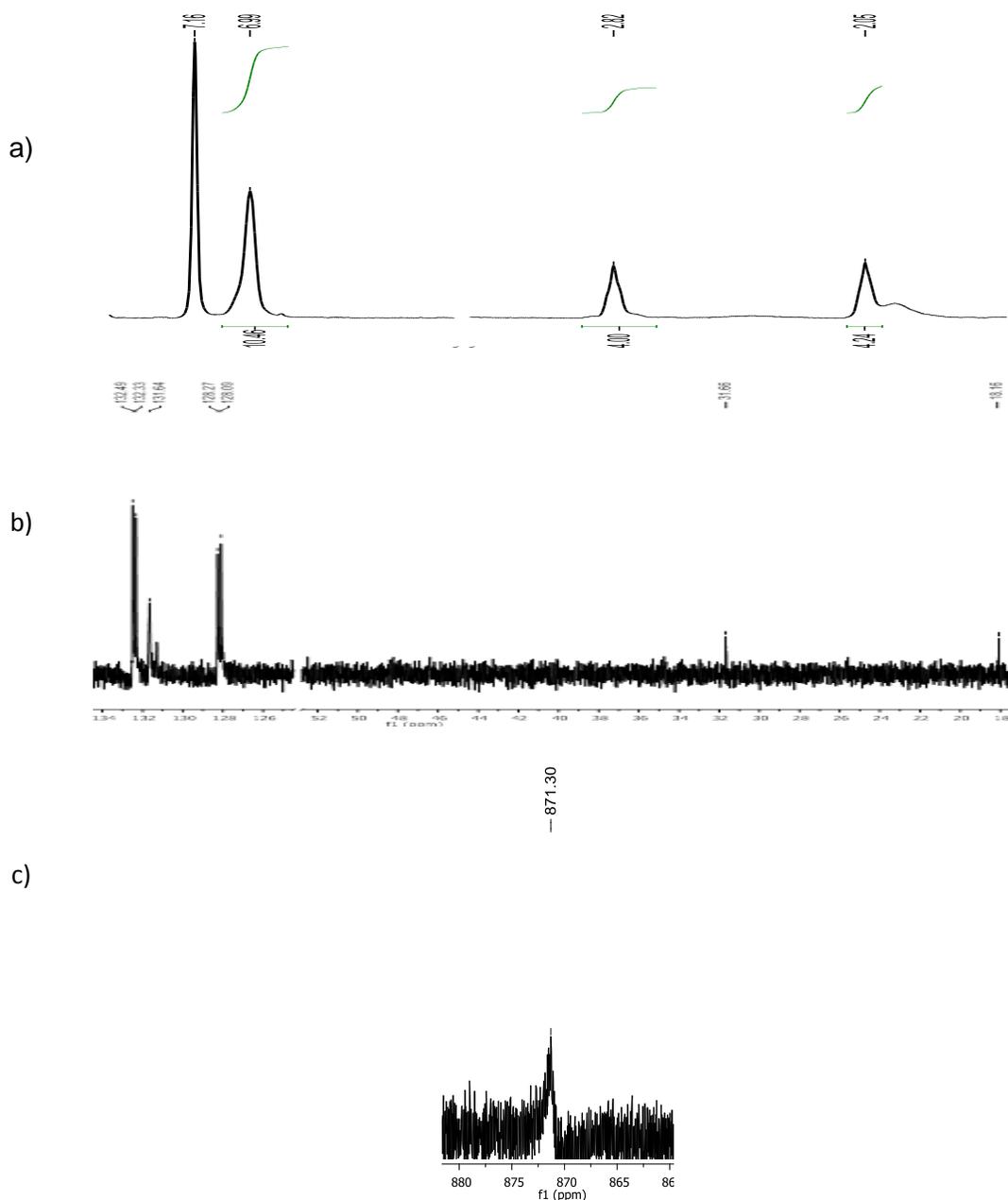


Figura 28. RMN del compuesto **7**, $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI-TzS}$. a) ^1H , b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, c) $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$

Tabla 15. Desplazamientos de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ en RMN en ppm

Compuesto	^1H		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$
	δ	Integral	δ	J	δ	δ
5	2.98 s	4	ND		21.3	ND
	3.90 s	4			20.5	
	7.36 m	8				
	7.35 m	12				
6	2.95 s	2	ND		21.6	ND
	3.17 s	3			20.58	
	7.26 m	16				
	7.36 m	8				
	7.63 m	16				
7	2.05 s	4	18.4 s		31.4 sa	871.3
	2.82 s	4	32.10 s			
	6.99 s	10	128.1 d	13.80		
			131.5 s			
8			132.4 d	10.53		
	2.28 s	3	ND		32.0	ND
	2.96 s	2			31.0	
	3.90 s	2				
	7.37 m	16				
	7.62 m	24				

En RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, el compuesto **7** presenta una señal muy ancha, centrada en 31.5 ppm, que se piensa abarca dos señales esperadas que si se observan en los otros compuestos.

Para RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos con el ligante TzSe se observan claramente dos señales, una ligeramente arriba de 21 ppm y otra de menor intensidad a campo más alto. La señal alrededor de 21 ppm corresponde a un fragmento $-\text{P}(\text{Se})$ libre o no coordinado del ligante (la señal para el ligante libre

TzSe se observa en 21 ppm), ver figura 29. Para el compuesto **8** con el ligante TzS también se observan 2 señales, la señal de mayor intensidad aparece en 32 ppm y la segunda en 31.6 ppm (ligante libre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 32 ppm).

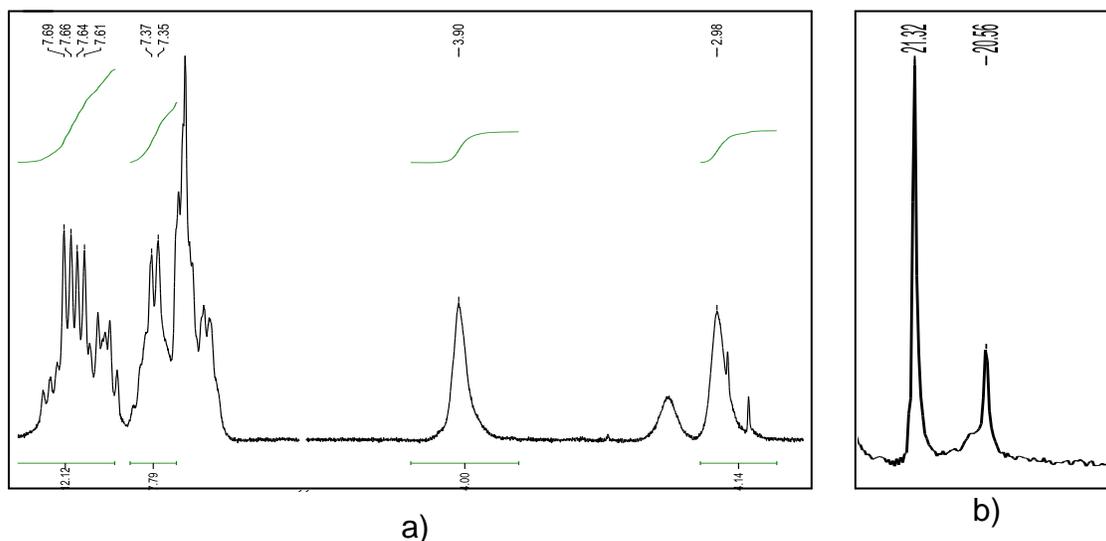


Figura 29. RMN del compuesto **5**, $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI-TzSe}$. a) espectro de ^1H y b) espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

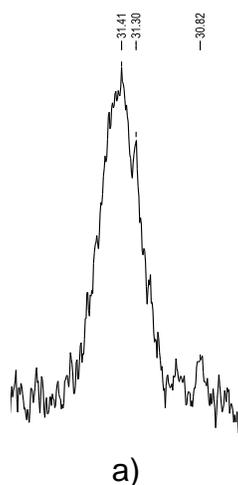


Figura 30. Espectros de resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. a) compuesto **7**, $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI-TzS}$.

Estos resultados sugieren una posible coordinación asimétrica de los ligantes en disolución, tal como se propone de acuerdo con los estudios de IR en estado sólido.

CAPITULO 6 CONCLUSIONES

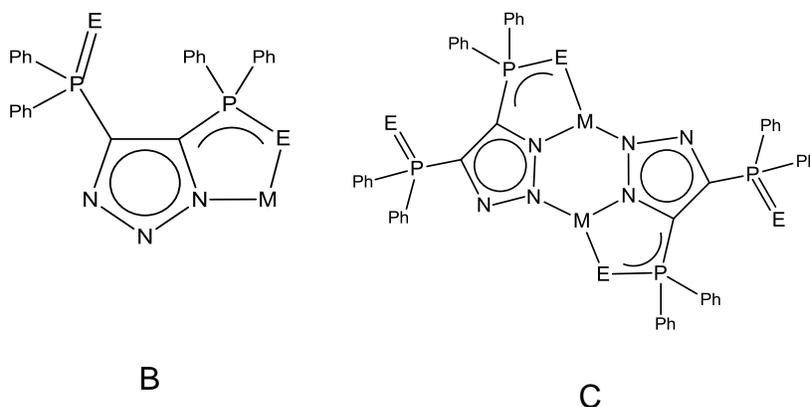
- Se logró sintetizar y caracterizar espectroscópicamente a los ligantes $C_{12}H_{10}P(S)NHC(S)NC_5H_{10}$, (**L1**) y (**TzE**) y a sus respectivas sales de potasio. Los rendimientos de la síntesis fueron buenos.
- Con base en los resultados de la espectroscopia infrarroja del ligante (**L1**), se comprueba que la forma sugerida en estado sólido para el ligante es la imino, tal como señalo Haiduc. Nuestros estudios de resonancia magnética nuclear también sugieren que la forma imino prevalece en disolución.
- Se tiene que cuidar las condiciones de reacción, tanto para la síntesis del **L1** como para la síntesis de su sal (**KL1**), para evitar la formación del compuesto **9**. La estructura cristalina del compuesto **9** se determinó por difracción de rayos X.
- Se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente dos compuestos con cationes derivados de elementos del grupo 12 (Zn(II) **3** y Cd(II) **4**, respectivamente) con el ligante **L1**. Los espectros de IR muestran que la quelatación se lleva a cabo por medio de los calcógenos, ya que las señales de PS y CS se desplazan en general a menores longitudes de onda, como resultado de la disminución en los órdenes de enlace. El comportamiento contrario se observa con las señales PN y CN (del esqueleto PNC), que puede ser atribuido a la resonancia generada en el esqueleto al llevarse a cabo la quelatación. Por otro lado, las señales de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ se encuentran a menor frecuencia en comparación con el ligante libre, hecho que puede atribuirse también a la reducción del orden de enlace PS y a la deslocalización de la carga que se genera cuándo se lleva a cabo la coordinación.
- Se obtuvo la estructura del complejo **Zn(L1)₂ (3)** por la técnica de difracción de rayos X . La estructura molecular mostró un bisquelato con dos ligantes

unidos a través de los dos átomos de azufre de cada ligante. La geometría de coordinación es tetraédrica.

- Se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente compuestos de Te(IV) (**1**, **2**, **5**, **6**, **7** y **8**) a partir del organometálico $C_4H_8TeI_2$, con los ligantes **L1**, **TzS** y **TzSe**.

De acuerdo con lo observado en las espectroscopias se propone que el ligante **L1** forma quelatos al reaccionar con el $C_4H_8TeI_2$, de manera semejante a como actúan los ligantes análogos PNP ($\Phi_2(E)PNP(E)\Phi_2$ con $E = S$ o Se). Si la relación utilizada para la síntesis es 1:1 (Te:L1) sucede la sustitución de uno de los yodos para dar un compuesto monosustituido $C_4H_8Te(L1)$, y si la relación molar utilizada es 1:2 se sustituyen los dos yodos para dar un compuesto $C_4H_8Te(L1)_2$.

Con los ligantes TzE ($E = S$ o Se) se obtuvieron compuestos poco estables térmicamente y de rápida descomposición en disolución. De acuerdo con la evidencia espectroscópica el modo de coordinación de los ligantes hacia el telurio ocurre sólo por uno de los calcógenos, por lo que se podría proponer una coordinación de tipo B o C.



- No se logró obtener algún cristal de los compuestos de telurio sintetizados para realizar la difracción de rayos X y determinar su estructura para saber si el par electrónico libre es o no estéricamente activo.
- De acuerdo a la evidencia espectroscópica obtenida no se logró la síntesis de los compuestos de Te(IV) cuando se utilizó $\phi_2\text{TeCl}_2$ con ninguno de los ligantes propuestos en este trabajo.
- Se realizaron análisis termogravimétricos a los compuesto **1, 2, 3 y 4**, los cuales mostraron descomposición en dos pasos en un intervalo amplio de temperatura. Únicamente el compuesto de cadmio mostró una mayor estabilidad térmica, por arriba de los 250 °C. Por lo que este último puede ser utilizado como precursor de películas delgadas de sulfuro de cadmio.
- No se realizaron los análisis de termogravimetría de los compuestos de Te(IV) con los ligantes TzE ya que descomponen incluso a temperatura ambiente, por lo que no son candidatos para precursores de películas delgadas.

REFERENCIAS

- [1] T. Q. Ly, J. D. Woollins. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 451-481.
- [2] a) C. D. Silvestru., J. E. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 117- 216. b) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, , S. M. A. Karagouni, *J.Organomet. Chem.* **2004**, 689, 722-730. c) M. B. Power, J. W. Ziller, A. R. Barron, *Organometallics* **1993**, 12, 4908-4916. d) K. Aparna, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 4241-4243. e) C. M. Ong, P. McKarns, D. W. Stephan, *Organometallics* **1999**, 18, 4197-4204.
- [3] S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **1965**, 19, 1045.
- [4] Charrier C., Chodkiewicz W., Cadiot, P. *Bull. Soc. Chim Fr.*, **1966**, 1002.
- [5] a) A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, S. Trofimenko. *Inorg Chim Acta*, **2002**, 38–43. b) A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, S. Trofimenko. *Angew. Chem.*, **2000**, 3321-3324. c) M. Moya-Cabrera, V. Jancik, R. A. Castro, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky; *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5167-5171. d) 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. e) J. Alcantara-García, V. Jancik, J. Barrosos, S. Hidalgo-Bonilla, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, M. Moya-Cabrera; *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5874-5883. f) M. Correa-Ascencio, E. K. Galván-Miranda, F. Rascón-Cruz, O. Jiménez-Sandoval, S. J. Jiménez-Sandoval, R. Cea-Olivares, V. Jancik, R. A. Toscano, V. García-Montalvo, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4109–4116.
- [6] Gómora Figueroa A. P. Estudio sobre la periodicidad en compuestos metálicos coordinados con ligantes de tipo 4,5-Bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3triazol. Tesis de licenciatura, **2005**. Facultad de Química, UNAM.
- [7] a) F. D. Sokolov, V. V. Brusko, N. G. Zabiroy, R.A. Cherkasov. *Curr. Org. Chem.*, **2006**, 10, 27. b) D. J. Birdsall, J. Green, T. Q. Ly, J. Novosad, M. Necas, A. M. Z. Slawin, J. D. Wollins, Z. Zak. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1445.

- [8] a) A.L. Kon'kin, V.G. Shtyrlin, A. V. Aganov, N. G. Zabiroy, R.R. Garipov, A. V. Zakharov. *Russ. J. Gen. Chem.*, **1998**, 68, 1562. b) V.V. Brusko, A. I. Rakhmatullin, N. G. Zabiroy. *Russ. J. Gem. Chem.*, **2000**, 70, 1603.
- [9] a) A. Schmidpeter, H. Groeger, *Chem. Ber.* 100, **1967**, 3052.
- [10] a) I. Haiduc, V. P. Botha, A. Ziegler. *Inor. Chim. Acta.*, **1975**, 15, 123. b) T. Q. Ly, A. M. Z. Slawin, J. D. Wollins. *Polyhedron*, **1999**, 18, 1761. c) R. A. Spencer, J. M. Swan, H. B. Wright. *Aust. J. Chem.*, **1969**, 22, 2359.
- [11] V. Montiel, E. Huitrón, S. Cortés, M. A. Muñoz, V. García, E. López, C. Silvestru. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3743-3750.
- [12] López Honorado E. Estudio comparativo de los complejos MX₆E de Bismuto (III) con los complejos MX₆ de Indio (III), empleando ligantes quelato inorgánicos. Tesis de licenciatura, **2002**. Facultad de Química, UNAM.
- [13] V.A Trush, K. E. Gubina, V. M. Amirkhanov, J. Swiatek-Kozlwska, K. V. Domasevitch. *Polyhedron*, **2005**, 24, 1007.
- [14] a)V. M. Amirkhanov, V. A. Ovchynnikov, V. A. Trush, Skopenko, V. V., *Russ. J. Org. Chem.*, **1996**, 32, 32, 376. b) V. M. Amirkhanov, V. A. Trush. *Russ. J. Gen. Chem.*, **1995**, 65, 1120. c) N. G. Zabiroy, F. M. Chamsevaleyev, V. A. Shcherbakova, R. A. Cherkasov, V. N. Solovyov, A. N. Chekhlov, G. V. Dmitrveva., I. V. Matvnov. *J. Gen, Chem. USSR.*, **1990**, 60, 1997.
- [15] H. L. Milton, M. V. Wheatley, A. M.. Z. Slawin, J. D. Woollins. *Polyhedron*, **2004**, 23, 3211.
- [16] F. D. Sokolov, D. A. Safin, N. G. Zabiroy. V. V. Brusko, B. I. Khairutdinov, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2027.
- [17] Rojas Montoya I. D., Síntesis de precursores unimoleculares tipo PNC para películas delgadas de calcogenuros metálicos del grupo 12. Tesis de maestría, **2011**, Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM.

- [18] M. R. Detty, M. B. O'Regan. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **1994**, 53, 32-44.
- [19] a) V. García-Montalvo, M. K. Zamora-Rosete, D. Gorostieta, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2279-2285. b) G. Canseco-Melchor, V. García-Montalvo, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, *Z. Inorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2391-2396.
- [20] a) C. Ghosh, B.P. Verma, *Thin Solid Films*, **1979** 60-61. b) B.B. Nayak, H.N. Acharya, T.K. Chaudhari, G.B. Mitra. *Thin Solid Films.*, **1982**, 92, 309. c) Y.Ma. Yale, R.H. Bube. *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, 124, 1430. d) N.R. Pavaskar, C.A. Menzes, A.P.B. Sinha. *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, 124, 743. e) S.H. Pawar, P.N. Bhosale, S.P. Tamhankar. *Thin Solid Films*, **1983**, 110, 165. f) S.H. Pawar, S.P. Tamhankar, P.N. Bhosale, M.D. Uplane. *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, **1983**, 21, 665. g) S.H. Pawar, P.N. Bhosale. *Mater. Chem. Phys.*, **1984**, 11, 461.
- [21] a) P.O. Brien, J. McAlsce, *J. Mater. Chem*, **1998**, 8, 2309. b) C.D. Lokhande, S.H. Pawar, *Solid State Commun.*, **1982**, 43, 623.
- [22] P. Pramanik, S. Biswas. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, 133, 350.
- [23] a) D. A. Safin, A. Klein, M. G. Babashkina, H. Noth, D. B. Krivolapov, I. A. Livinov, H. Kozlowski. *Polyhedron*, **2009**, 28, 1504-1510. b) S. D. Robertson, T. Chivers. *Dalton Trans.*, **2008**, 1765–1772. c) M. Afzaal, D. Crouch, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O. Brien, J. Ho Park. *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 639–640.
- [24] a) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17 227; b) J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, London, 1987.
- [25] M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2000** 10 589.
- [26] J. Teteris, I. Kuzmina, m. Reinfelde, *Phys. Stat. Sol.*, **2005**, 2, 677.
- [27] A.Z. Al-Rubaie, H.A. Alshirayda, P. Granger, S.J. Chapelle, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 287, 321.

- [28] R.K. Chadha, J. Miller. *Can. J. Chem.*, **1982**, 60, 2256-2258.
- [29] Ocampo Gutiérrez de Velasco D. A., Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de selenio y telurio con los ligandos calcogenados tipo $[\Phi_2P(E)[CNNHNC]P(E)\Phi_2]$ con E=O, S y Se. Tesis de licenciatura, **2011**, Facultad de Química, UNAM.
- [30] a) I. Ojima, K. Akiba, N. Inamoto. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1973**, 46, 2559. b) I. Ojima, T. Iwamoto, T. Onishi, N. Inamoto y K. Tamaru, *Chem. Comm.*, 1501, **1969**. c) I. Ojima, T. Onishi, T. Iwamoto, N. Inamoto y K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, **1971**, 2150 d) J. Bödeker, *Z. Chem.*, 11, **1971**, 463.
- [31] a) Emsley J., Hall D. *The chemistry of phosphorus*. Harper & Row Ltd, London **1976**. P 80-97. b) Pretch E., Wilhelm S., Seibl J., Clerc T. *Tables of Spectral Data for Structure Determination Organic Compounds*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **1989**. c) Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Tercera edición, John Wiley & Sons LTD, England **2001**.
- [32] a) G. Canseco, V. García, A. Toscano, R. Cea. *J. Organomet. Chem.*, **2001** 631, 99–104. b) A. M. Coteró, P. García, H. Höplf, M. C. Pérez, P. Martínez, M. López, R. Cea. *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1246–1252. c) V. García, A. Marcelo, R. Montoya, A. Toscano, S. Hernández, R. Cea. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 74–80. d) J. Drake, J. Yang. *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 1890-1903.
- [33] a) F. D. Sokolov, D. A. Safin, N. G. Zabiroy, V. V. Brusko, B. I. Khairutdinov, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2027. b) B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez. *Dalton Trans.*, **2008**, 2832
- [34] H. Mukai, Y. Sohrin. *Inor. Chim. Acta.*, **2009**, 362, 4526-4533.
- [35] a) J. Michalski, J. Wiczorkowski, *Roczniki Chem.* 29, **1955**. 137. b) J. Michalski, J. Wiczorkowski, *Roczniki Chem.* 31, **1957**. 585. c) D.T. Elmore, J.R. Ogle. *J. Chem. Soc.* **1959**. 2286. d) A. Schmidpeter, H. Groeger, *Chem. Ber.* 100,

1967. 3052. e) I. Ojima, T. Iwamoto, T. Onishi, N. Inamoto, K. Tamaru, *Chem. Commun.* **1969**. 1501.f) I. Ojima, T. Iwamoto, T. Onishi, N. Inarnoto, K. Tamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 44, **1971**. 1150. g) I. Ojima, K.-Y. Akiba, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 46, **1973**. 2559. h) A. Spencer, J.M. Swan, H.B. Wright, *Aust. J. Chem.* 22, **1969**, 2359.

[36] a)R. Richter, J. Sieler, H. Borrmann, A. Simon, N.T.T. Chau, E. Herrmann, *Phosphorus, Sulfur Silicon* 60, **1991**, 107. b) P. Bhattacharyya, A.M.Z. Slawin, M.B. Smith, D.J. Williams, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1996**. 3647. c) Z. Z'ak, T. Glowiak, N.T.T. Chau, E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem* 586, **1990**, 136. d) T. Iwamoto, F. Ebina, H. Nakazawa, C. Nakatsuka, *Bull. Chem. Soc Jpn* 52 **1979**, 1857. e) E. Herrmann, R. Richter, J. Sieler, N.T.T. Chau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623, **1997**, 403.

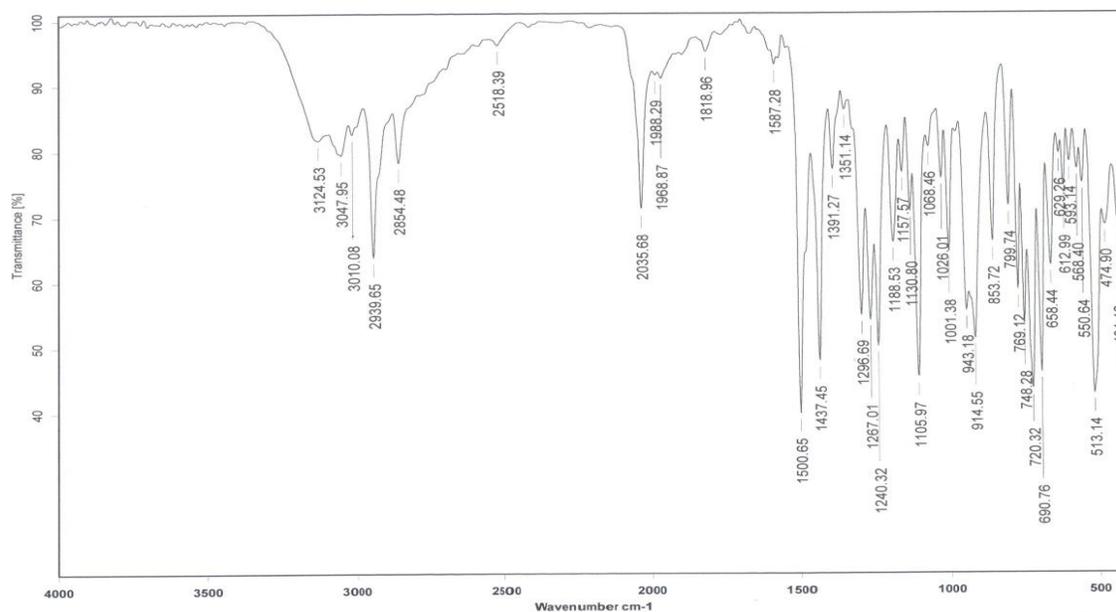
ANEXOS

Espectroscopia de IR y RMN del ligante $C_{12}H_{10}P(S)NHC(S)NC_5H_1$ (L1)



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



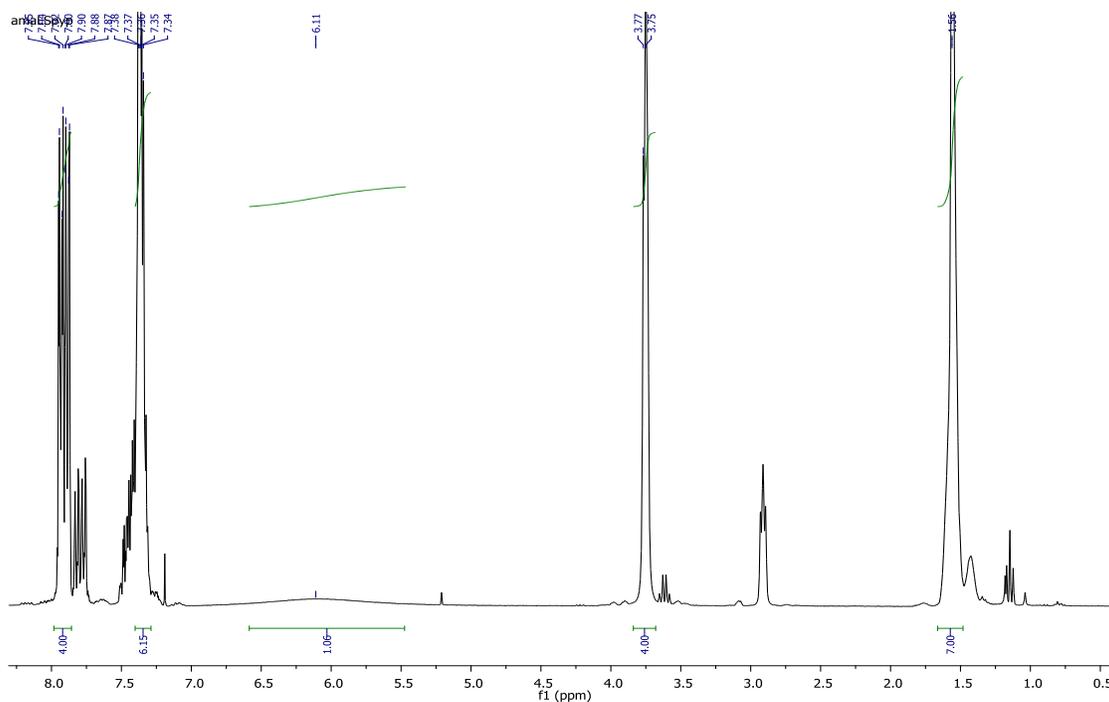
C:\Infrarojo\AIR-LEP-IQUI-002_11\1376.0

Dra. V. Garcia SPNCSpyp

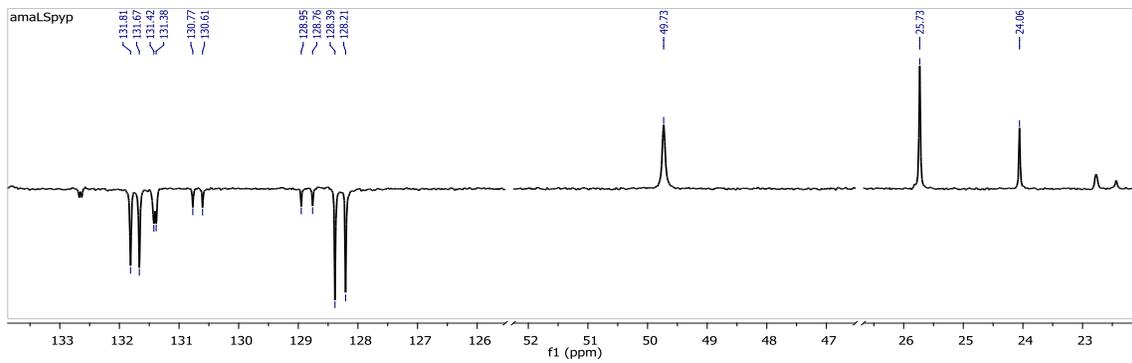
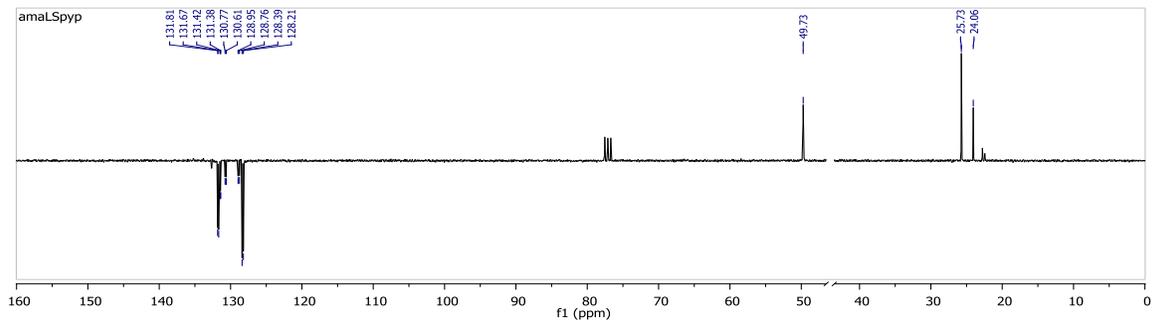
Pastilla RPM

29/06/2011

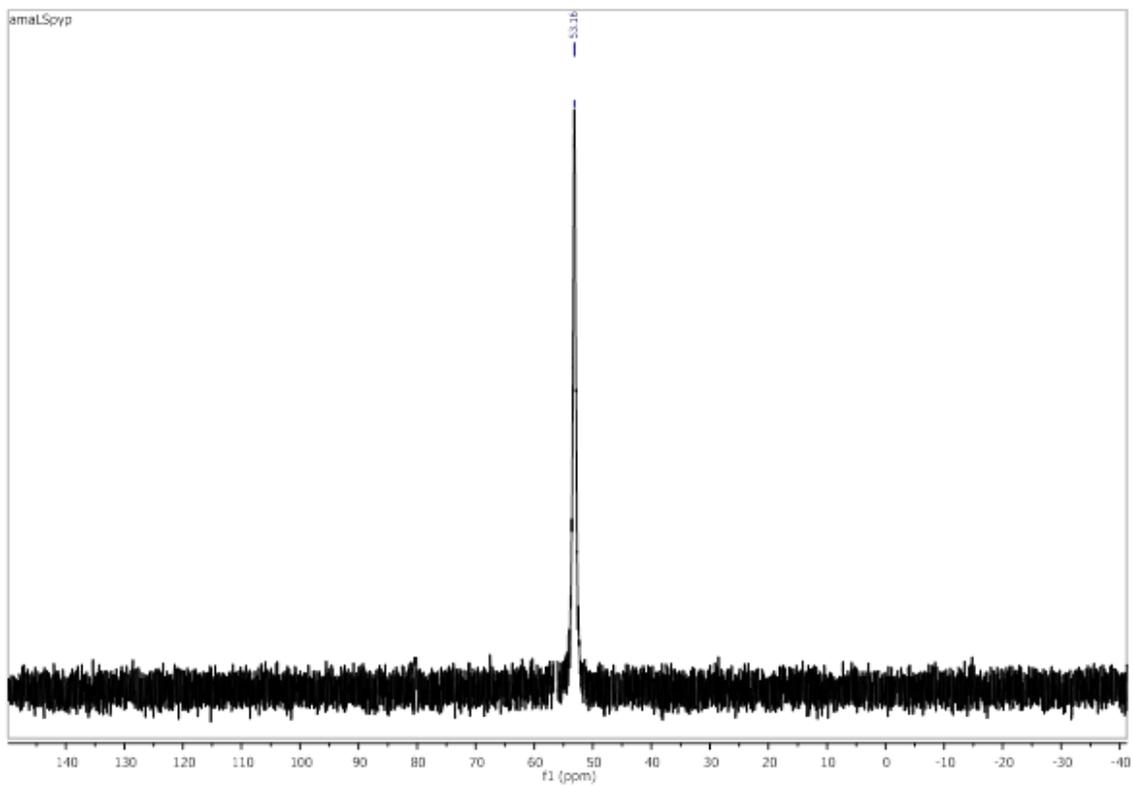
Espectro de infrarrojo



RMN- ¹H

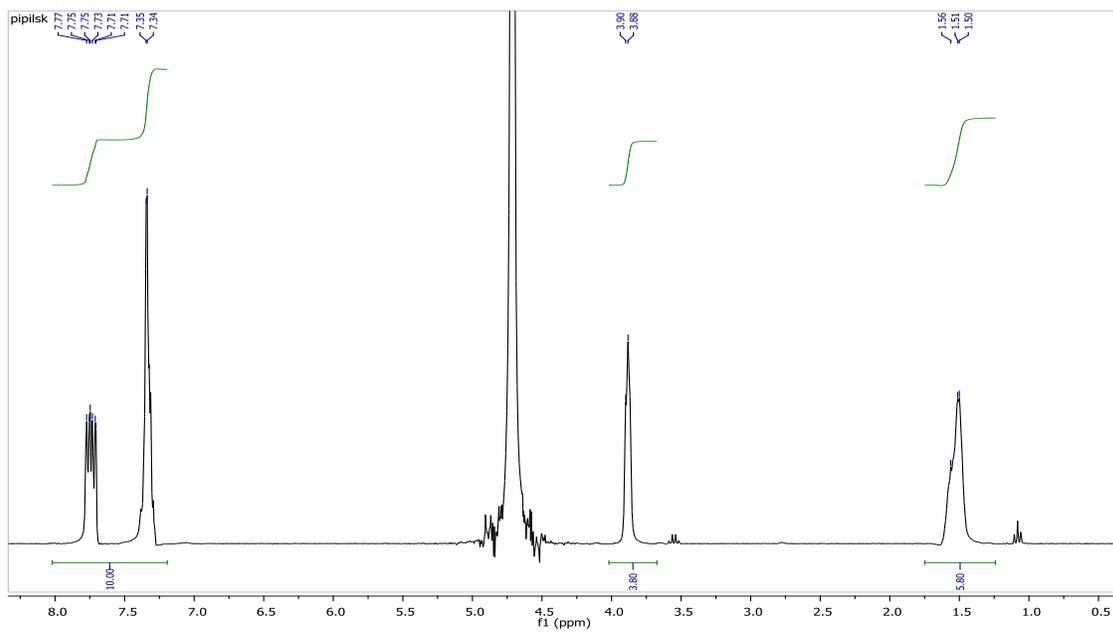


RMN ¹³C

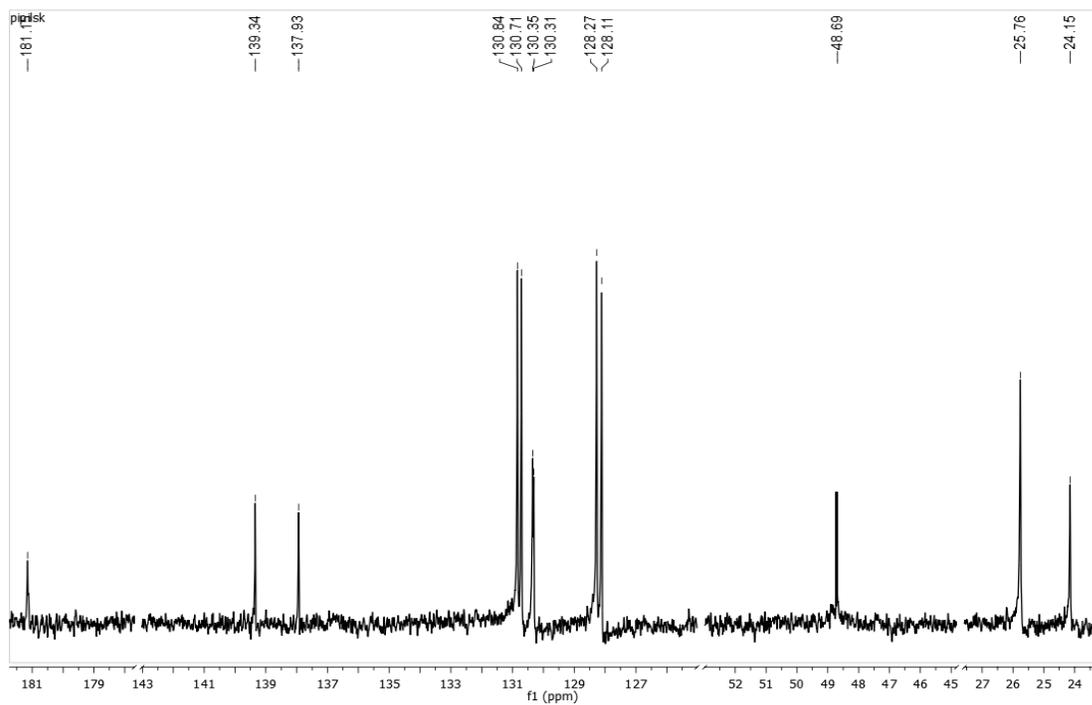


RMN ³¹P

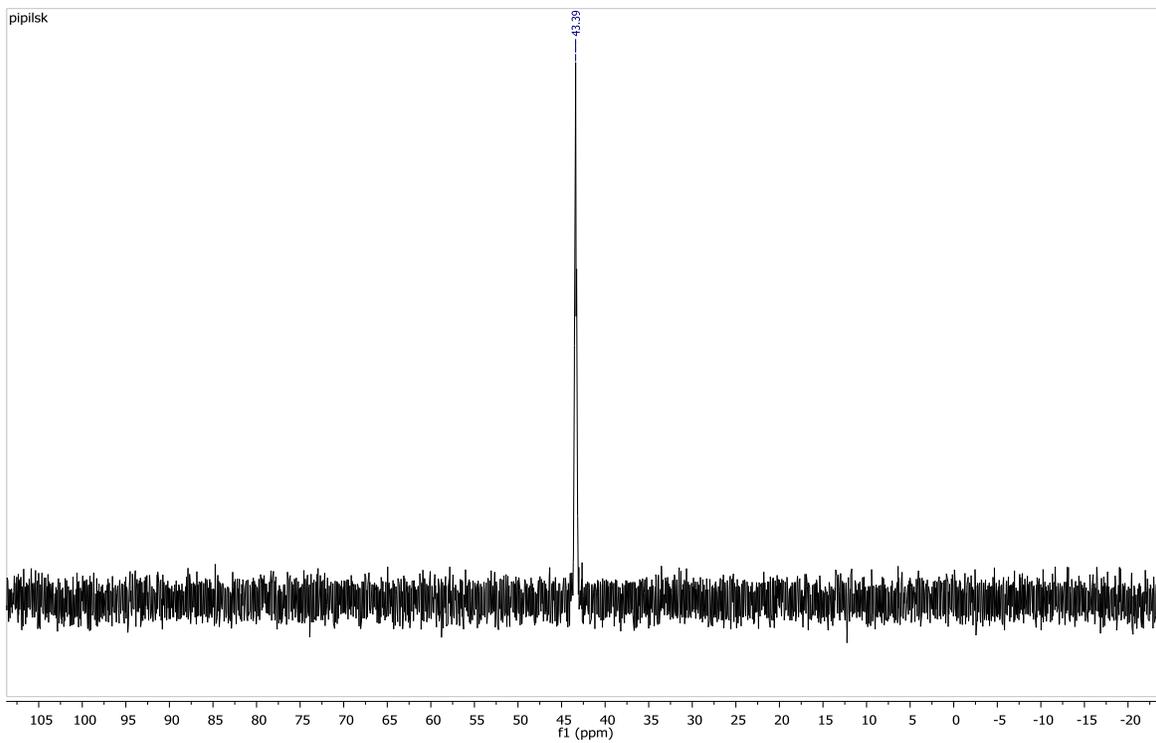
Espectroscopia de IR y RMN de (KL1)



RMN ^1H



RMN ^{13}C



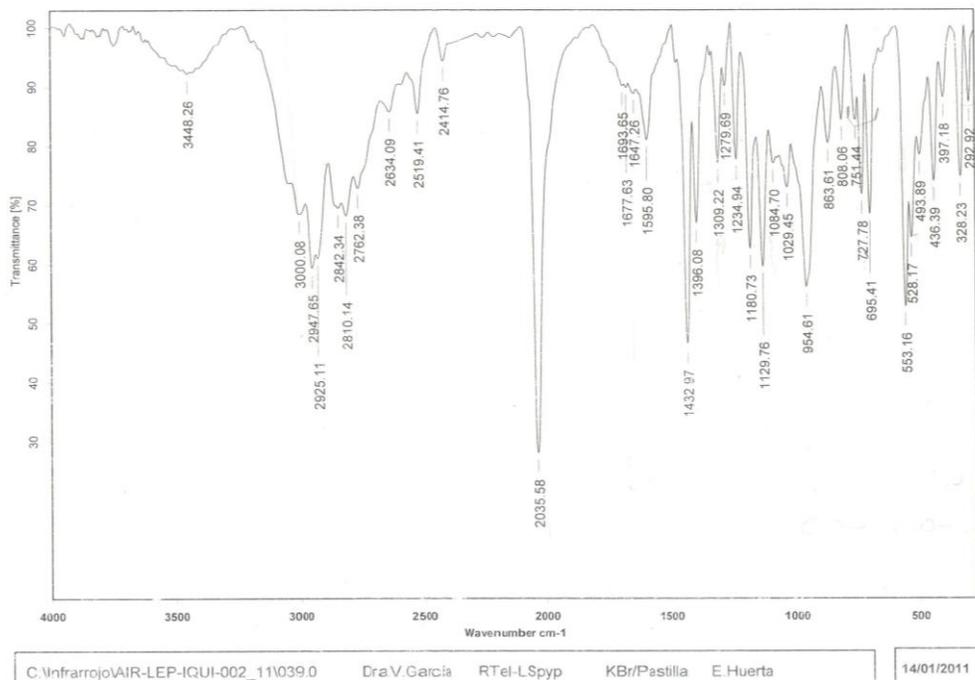
RMN ^{31}P

Espectroscopia de IR y RMN del compuesto $C_4H_8Te-L1_2$ (1)

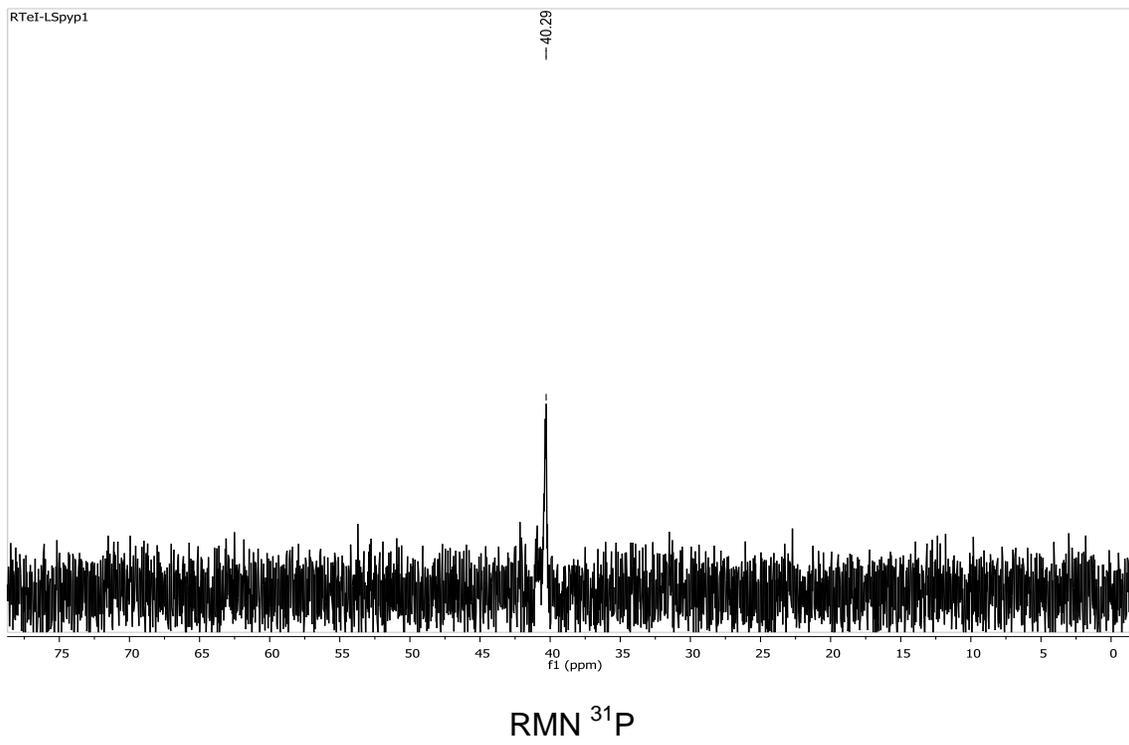


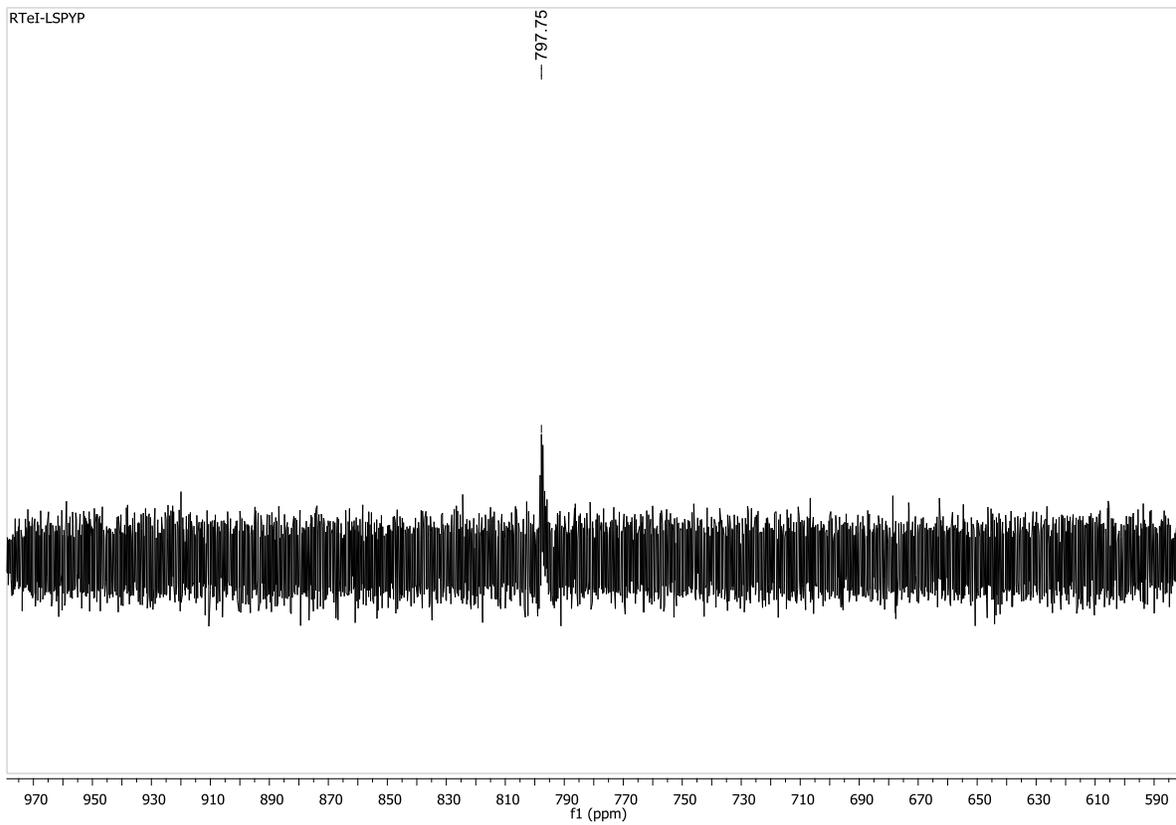
Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopia



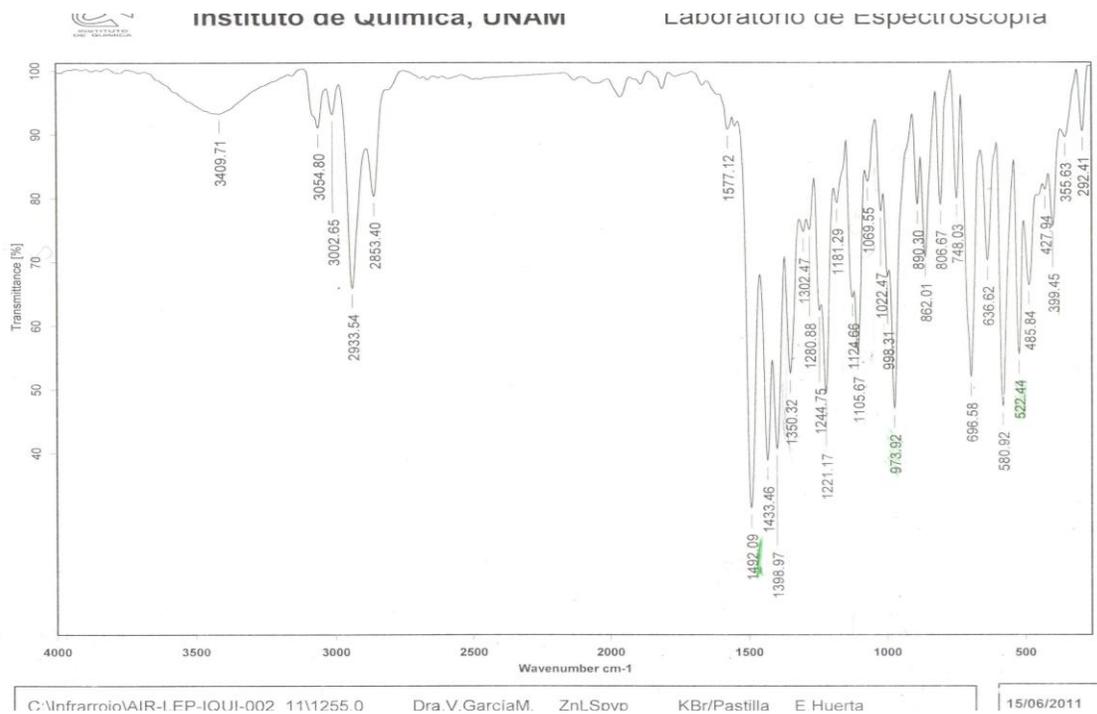
Espectro de infrarrojo



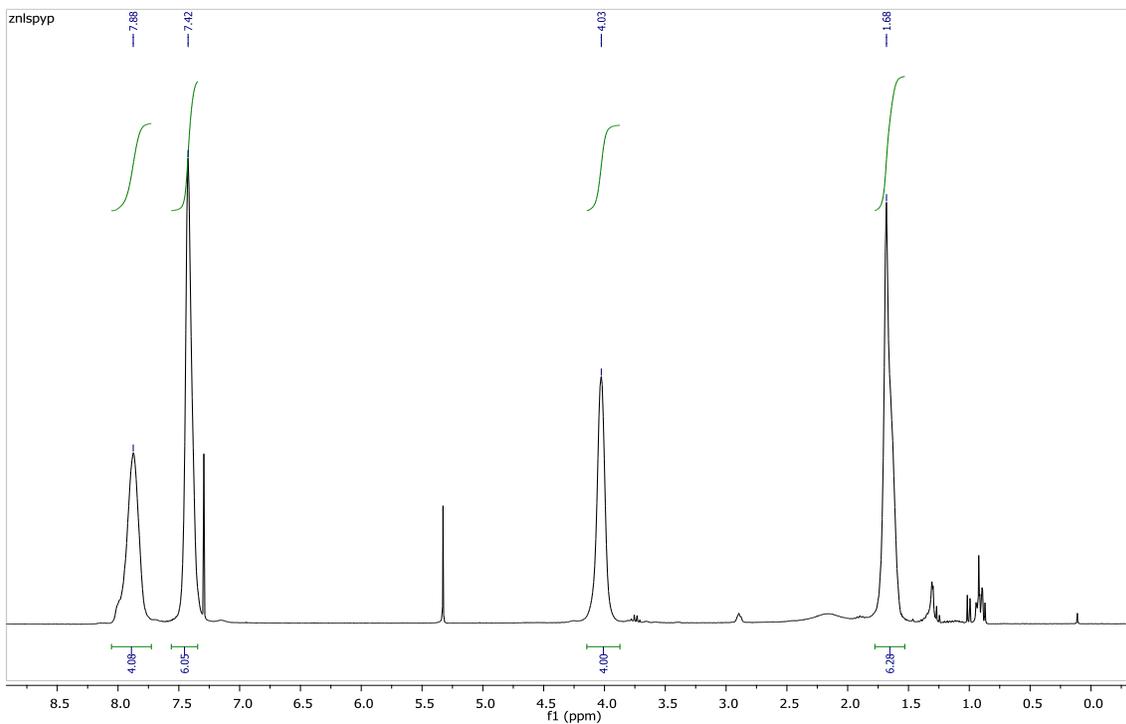


RMN ^{125}Te

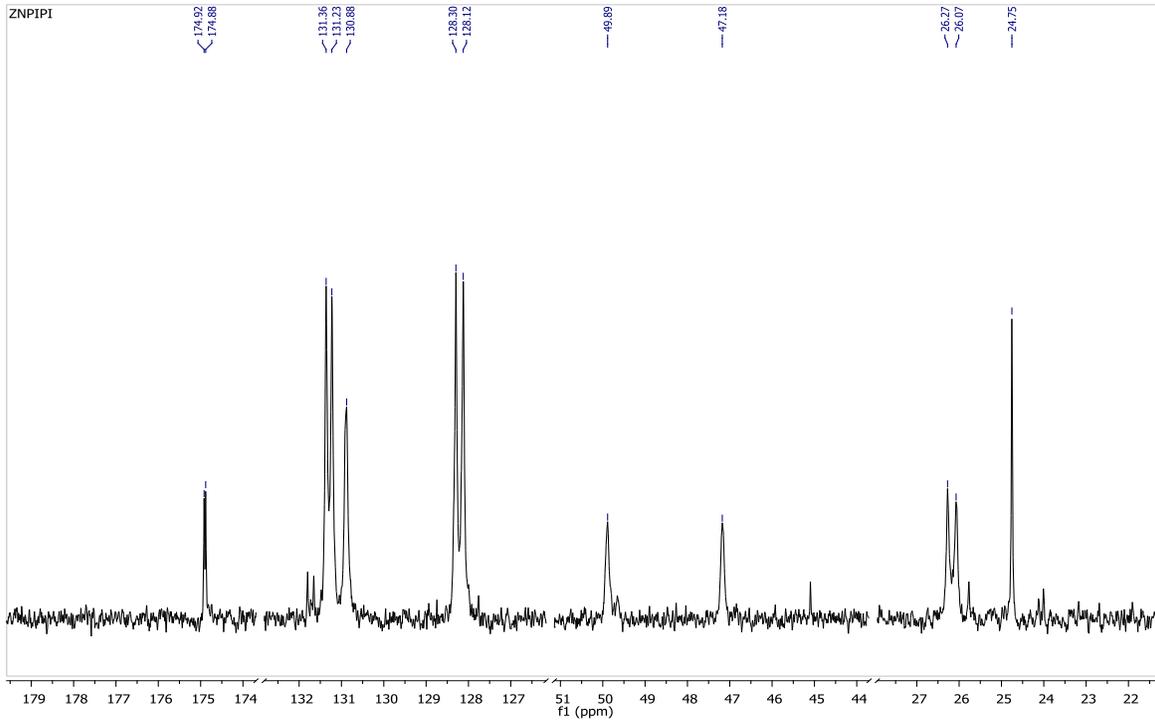
Espectroscopia de IR y RMN del compuesto $Zn(L1)_2$ (3)



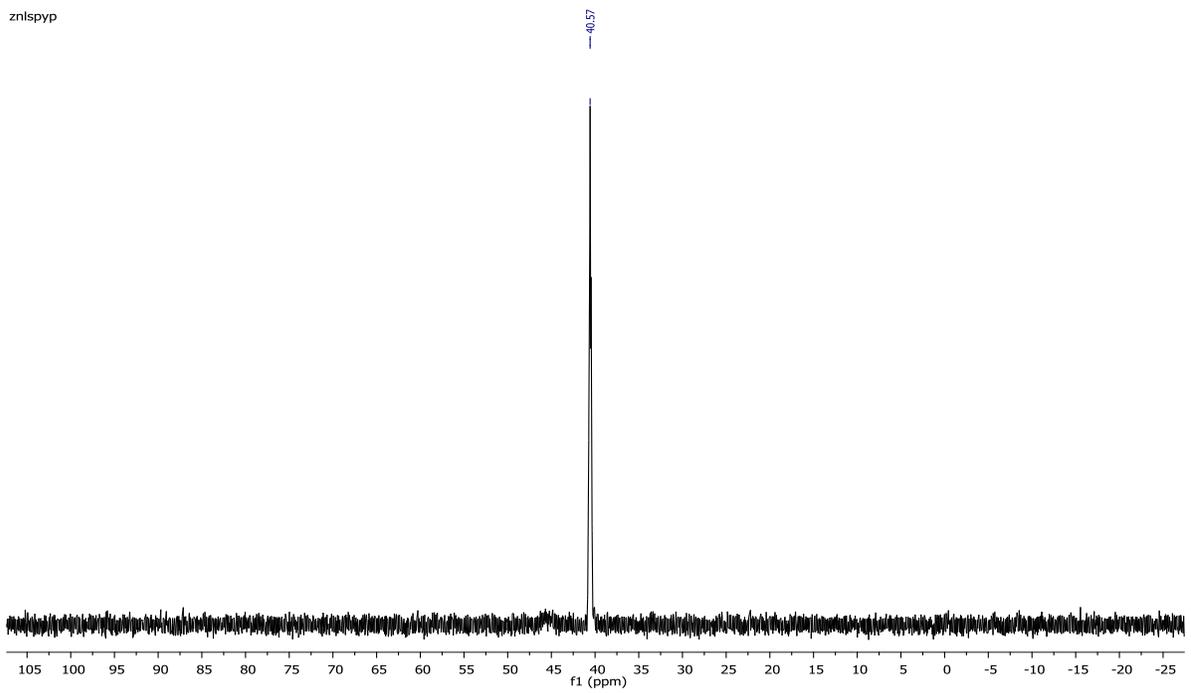
Espectro de infrarrojo



RMN 1H

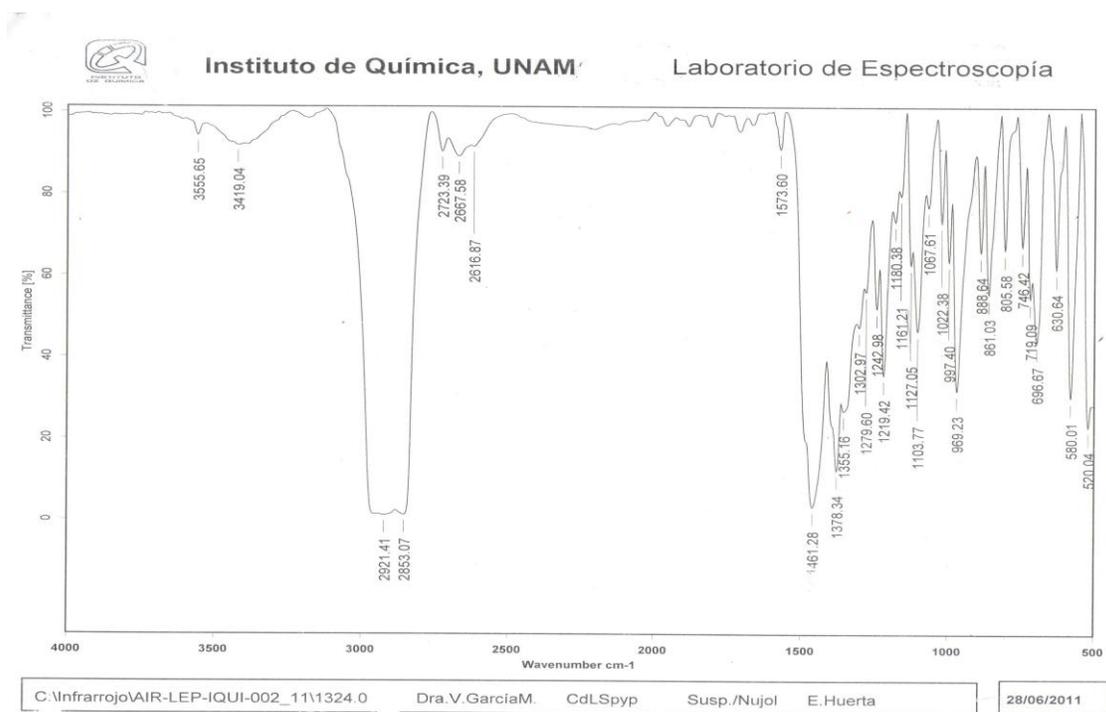


RMN ^{13}C

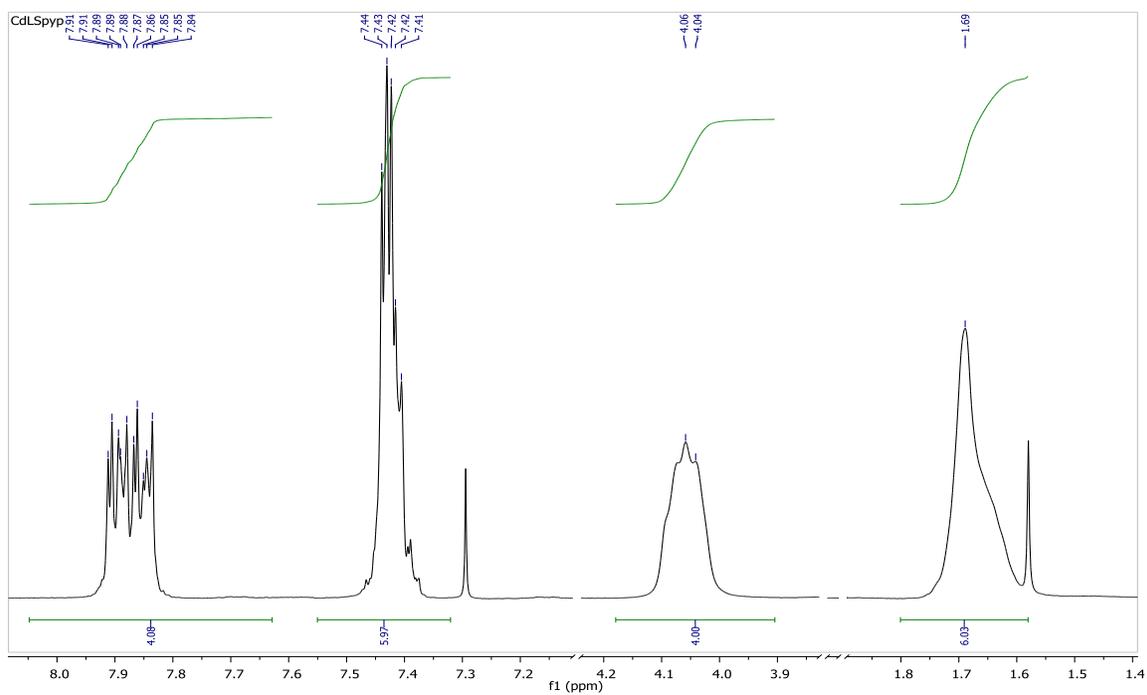


RMN ^{31}P

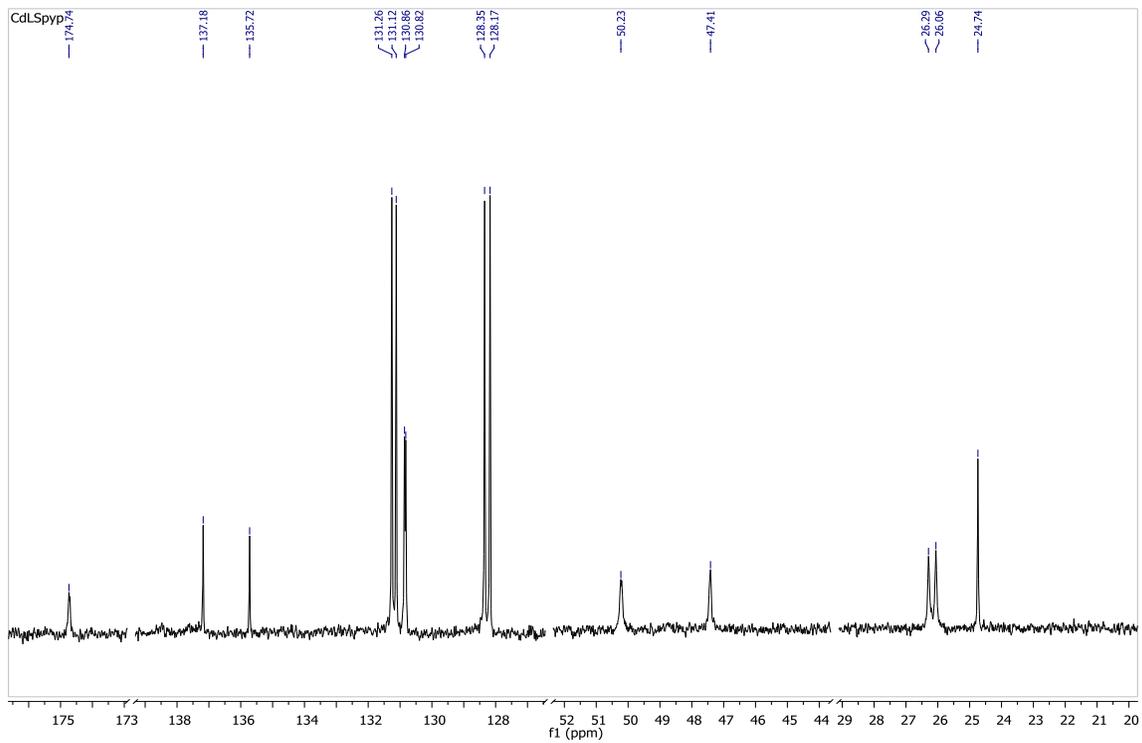
Espectroscopia de IR y RMN del compuesto $\text{Cd}(\text{L1})_2$ (4)



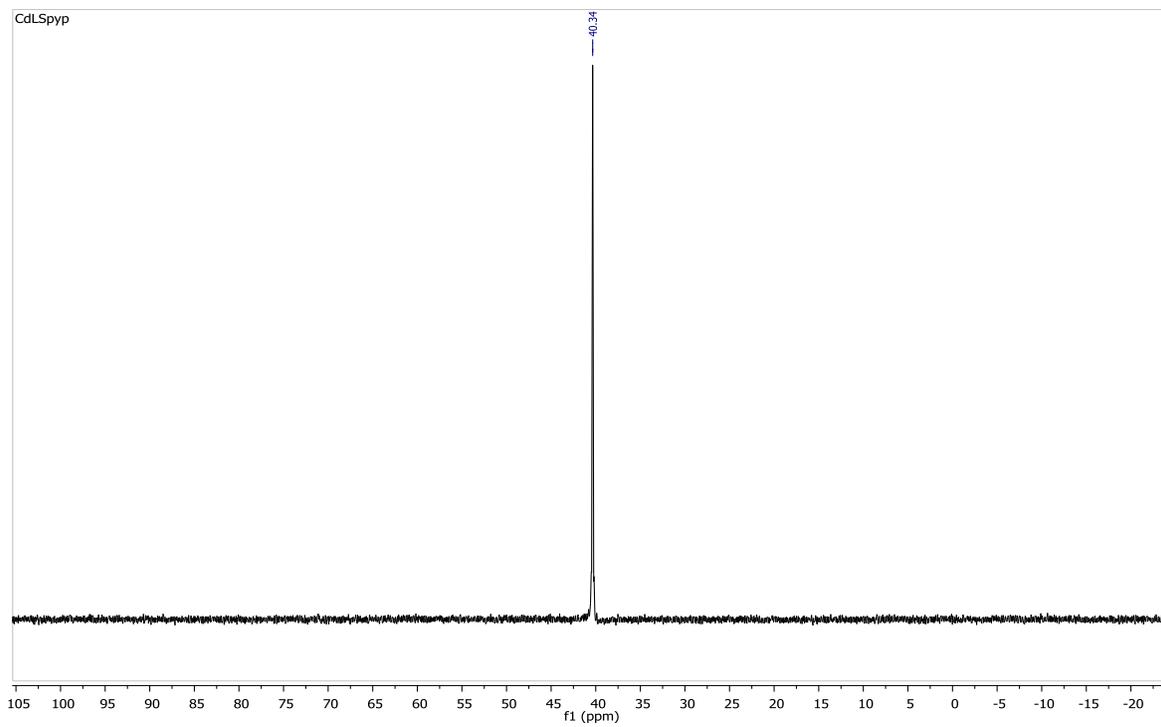
Espectro de infrarrojo



RMN ^1H

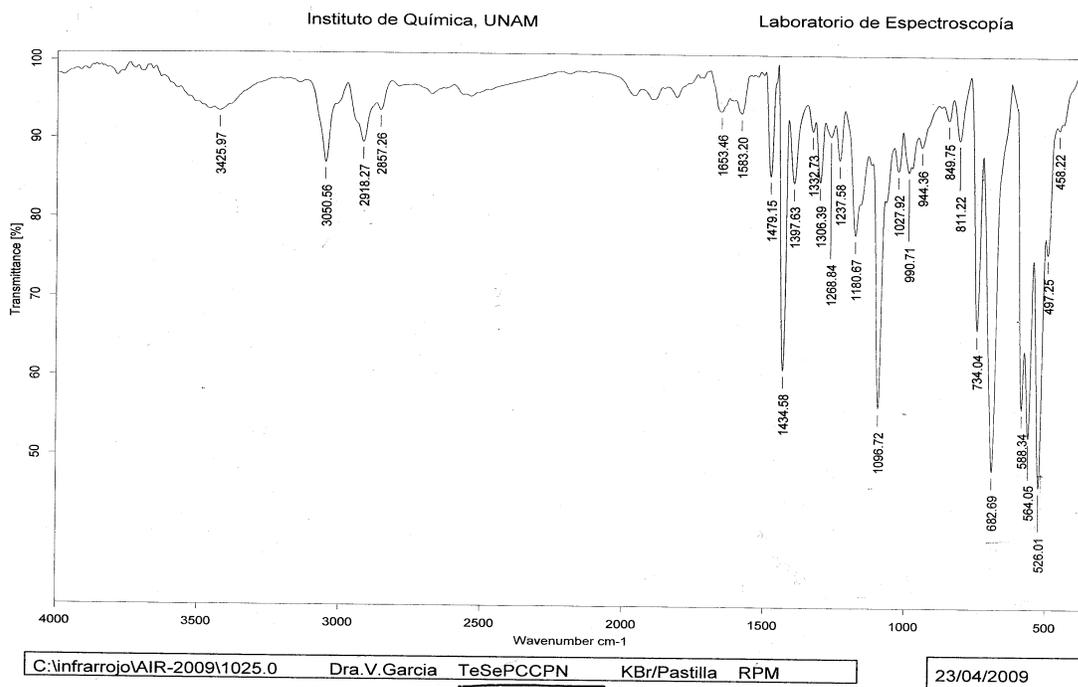


RMN ¹³C

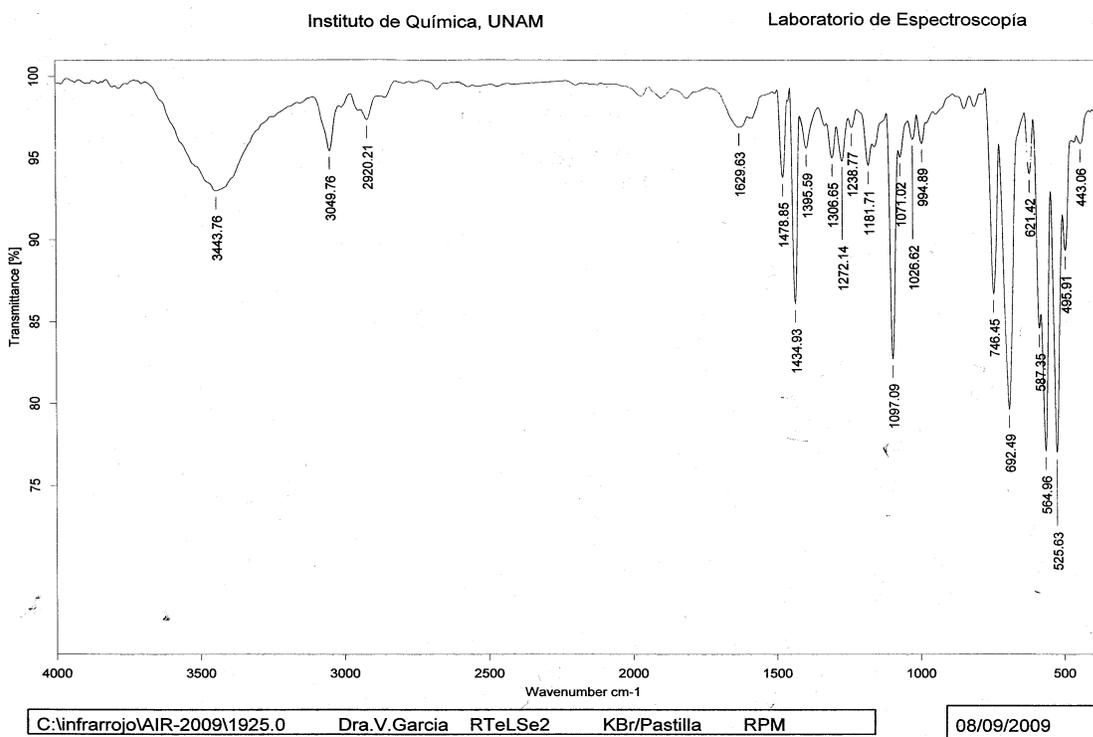


RMN ³¹P

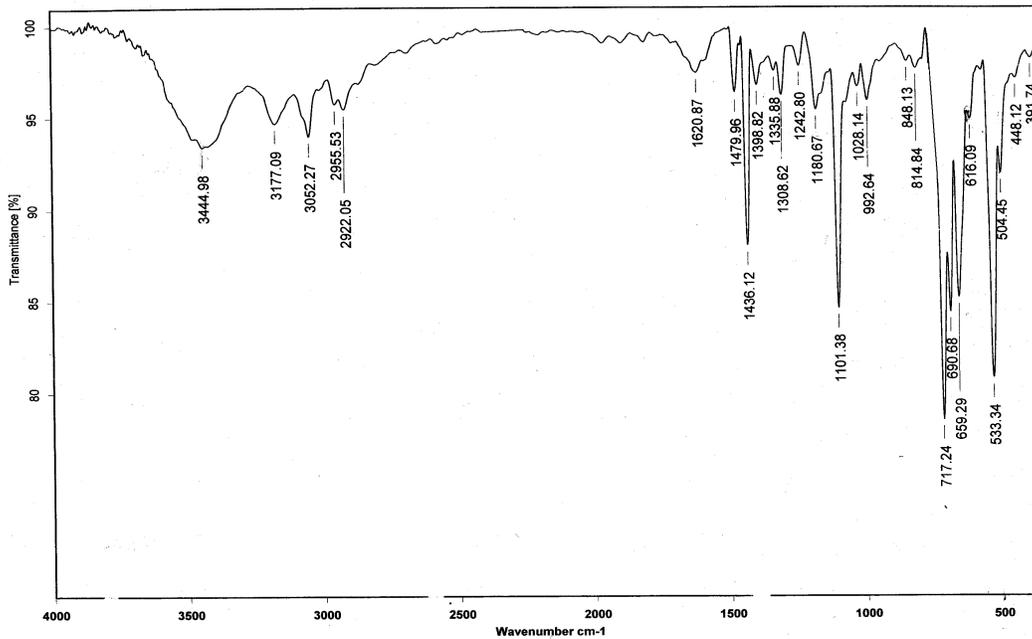
Espectroscopia de IR de los complejos $C_4H_8Te-TzE_x$



Compuesto 5, $C_4H_8TeI-TzSe$



Compuesto 6, $C_4H_8Te-(TzSe)_2$



C:\Infrarojo\AIR-LEP-IQUI-001\844.0

Dra.V.Garcia

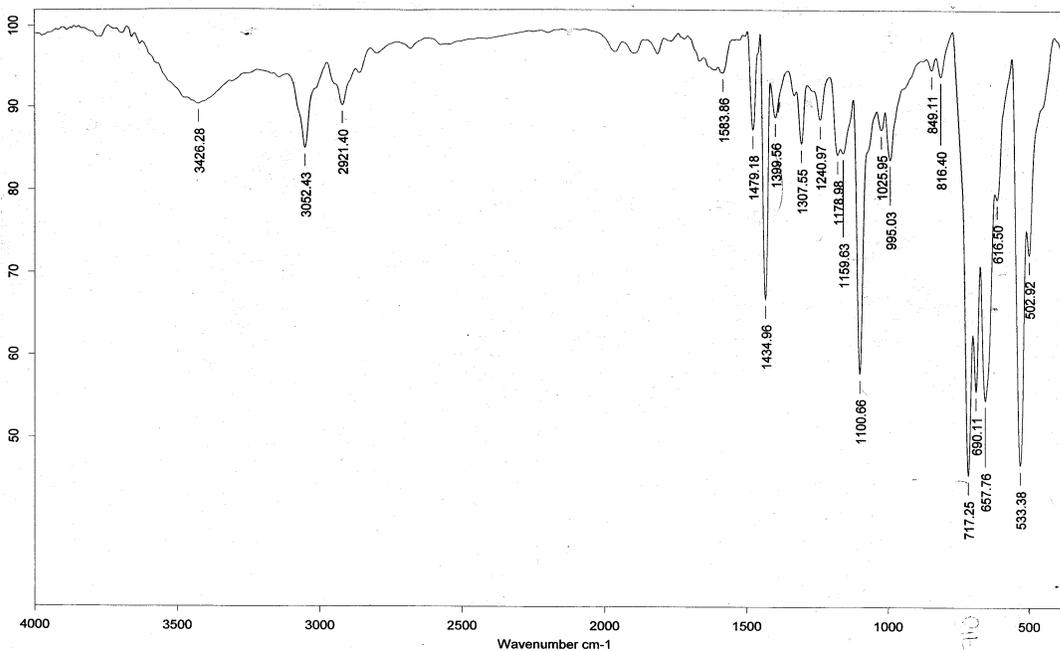
RTeILS

KBr/Pastilla

RPM

13/05/2010

Compuesto 7, C₄H₈TeI-TzS



C:\Infrarojo\AIR-2009\1106.0

Dra.V.Garcia

Te[SPCCPNK]2

KBr/Pastilla

RPM

12/05/2009

Compuesto 8, C₄H₈Te-(TzS)₂

Datos cristalográficos del compuesto **9**, **O((C₆H₅)₂P(S))₂**

Identification code	181GMV11	
Project Title	LSpyp	
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₀ O P ₂ S ₂	
Formula weight	450.46	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.4560(18) Å	α = 90°
	b = 9.0719(11) Å	β = 113.491(2)°
	c = 17.273(2) Å	γ = 90°
Volume	2221.2(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.347 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.397 mm ⁻¹	
F(000)	936	
Crystal size / colour / shape	0.30 x 0.17 x 0.13 mm / Colorless / Prism	
Theta range for data collection	2.57 to 25.36°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -10 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	8869	
Independent reflections	2032 [R(int) = 0.0340]	
Completeness to theta = 25.36°	99.9 %	
Measurement device	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector 01-67	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2032 / 0 / 132	
Goodness-of-fit on F ²	1.000	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.1006	
R indices (all data)	R1 = 0.0447, wR2 = 0.1042	
Largest diff. peak and hole	0.381 and -0.199 e.Å ⁻³	

Distancias de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] de enlace para el compuesto **9**

P(1)-O(1)	1.6206(8)	O(1)-P(1)-S(1)	116.83(6)
P(1)-C(1)	1.7976(19)	C(1)-P(1)-S(1)	115.40(6)
P(1)-C(7)	1.7985(19)	C(7)-P(1)-S(1)	114.97(7)
P(1)-S(1)	1.9160(7)	P(1)-O(1)-P(1)#1	135.50(11)
O(1)-P(1)#1	1.6207(8)	C(6)-C(1)-C(2)	118.55(18)
C(1)-C(6)	1.386(3)	C(6)-C(1)-P(1)	122.53(14)
C(1)-C(2)	1.389(3)	C(2)-C(1)-P(1)	118.69(15)
C(2)-C(3)	1.376(3)	C(3)-C(2)-C(1)	120.6(2)
C(3)-C(4)	1.366(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.2(2)
C(4)-C(5)	1.367(3)	C(3)-C(4)-C(5)	120.1(2)
C(5)-C(6)	1.382(3)	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(2)
C(7)-C(12)	1.386(3)	C(5)-C(6)-C(1)	120.15(19)
C(7)-C(8)	1.389(3)	C(12)-C(7)-C(8)	118.86(19)
C(8)-C(9)	1.382(3)	C(12)-C(7)-P(1)	120.72(16)
C(9)-C(10)	1.371(4)	C(8)-C(7)-P(1)	120.41(15)
C(10)-C(11)	1.360(4)	C(9)-C(8)-C(7)	120.0(2)
C(11)-C(12)	1.374(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.0(2)
O(1)-P(1)-C(1)	102.98(6)	C(11)-C(10)-C(9)	120.4(2)
O(1)-P(1)-C(7)	98.78(8)	C(10)-C(11)-C(12)	120.4(2)
C(1)-P(1)-C(7)	105.84(8)	C(11)-C(12)-C(7)	120.3(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,y,-z+1/2

Datos cristalográficos del compuesto **3, Zn(L1)₂**

Identification code	340GMV11
Project Title	ZnLSpyp
Empirical formula	C ₃₆ H ₄₀ N ₄ P ₂ S ₄ Zn
Formula weight	784.27
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 10.5894(14) Å α = 64.633(2)° b = 13.7850(19) Å β = 73.929(2)° c = 16.051(2) Å γ = 68.548(2)°
Volume	1950.2(5) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.336 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.956 mm ⁻¹
F(000)	816
Crystal size / colour / shape	0.24 x 0.14 x 0.12 mm / Colorless / Prism
Theta range for data collection	1.71 to 25.36°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	16255
Independent reflections	7111 [R(int) = 0.0352]
Completeness to theta = 25.36°	99.5 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9100 and 0.7852
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7111 / 162 / 470
Goodness-of-fit on F ²	0.841
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0694
R indices (all data)	R1 = 0.0614, wR2 = 0.0741
Largest diff. peak and hole	0.377 and -0.207 e.Å ⁻³

Distancias de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] de enlace para el compuesto **3**, $\text{Zn}(\text{L1})_2$

Zn-S(3)	2.3135(8)	C(11)-C(12)	1.350(5)
Zn-S(1)	2.3174(8)	C(12)-C(13)	1.390(4)
Zn-S(4)	2.3381(8)	C(14)-C(19)	1.374(3)
Zn-S(2)	2.3426(8)	C(14)-C(15)	1.377(3)
S(1)-C(1)	1.745(3)	C(15)-C(16)	1.373(3)
S(2)-P(1)	2.0038(10)	C(16)-C(17)	1.359(4)
S(3)-C(2)	1.743(3)	C(17)-C(18)	1.351(4)
S(4)-P(2)	2.0002(10)	C(18)-C(19)	1.386(4)
P(1)-N(1)	1.600(2)	C(20)-C(21)	1.490(5)
P(1)-C(8)	1.797(3)	C(21)-C(22)	1.491(5)
P(1)-C(14)	1.807(3)	C(22)-C(23)	1.506(5)
P(2)-N(3)	1.587(2)	C(23)-C(24)	1.504(4)
P(2)-C(25)	1.802(3)	C(25)-C(30)	1.366(8)
P(2)-C(31)	1.804(3)	C(25)-C(26A)	1.382(11)
C(1)-N(1)	1.315(3)	C(25)-C(26)	1.412(8)
C(1)-N(2)	1.355(3)	C(25)-C(30A)	1.410(11)
N(2)-C(7)	1.447(3)	C(26)-C(27)	1.384(8)
N(2)-C(3)	1.462(3)	C(27)-C(28)	1.366(8)
N(3)-C(2)	1.316(3)	C(28)-C(29)	1.335(8)
N(4)-C(2)	1.346(3)	C(29)-C(30)	1.398(8)
N(4)-C(24)	1.451(3)	C(26A)-C(27A)	1.396(11)
N(4)-C(20)	1.462(4)	C(27A)-C(28A)	1.367(11)
C(3)-C(4)	1.511(4)	C(28A)-C(29A)	1.363(10)
C(4)-C(5)	1.495(5)	C(29A)-C(30A)	1.408(10)
C(5)-C(6)	1.515(5)	C(31)-C(36)	1.348(4)
C(6)-C(7)	1.504(4)	C(31)-C(32)	1.359(4)
C(8)-C(13)	1.360(4)	C(32)-C(33)	1.383(4)
C(8)-C(9)	1.372(4)	C(33)-C(34)	1.330(4)
C(9)-C(10)	1.381(4)	C(34)-C(35)	1.328(4)

C(10)-C(11)	1.358(5)	C(35)-C(36)	1.395(4)
S(3)-Zn-S(1)	115.40(3)	S(1)-Zn-S(2)	108.00(3)
S(3)-Zn-S(4)	109.75(3)	S(4)-Zn-S(2)	114.26(3)
S(1)-Zn-S(4)	105.58(3)	C(1)-S(1)-Zn	109.46(10)
S(3)-Zn-S(2)	104.12(3)	P(1)-S(2)-Zn	95.79(3)
C(2)-S(3)-Zn	110.01(10)	C(8)-C(9)-C(10)	121.2(3)
P(2)-S(4)-Zn	95.46(3)	C(11)-C(10)-C(9)	119.5(3)
N(1)-P(1)-C(8)	104.10(12)	C(12)-C(11)-C(10)	120.3(4)
N(1)-P(1)-C(14)	110.09(12)	C(11)-C(12)-C(13)	120.0(4)
C(8)-P(1)-C(14)	106.50(13)	C(8)-C(13)-C(12)	120.8(3)
N(1)-P(1)-S(2)	118.35(9)	C(19)-C(14)-C(15)	118.3(3)
C(8)-P(1)-S(2)	105.31(9)	C(19)-C(14)-P(1)	122.6(2)
C(14)-P(1)-S(2)	111.45(9)	C(15)-C(14)-P(1)	119.1(2)
N(3)-P(2)-C(25)	109.26(12)	C(16)-C(15)-C(14)	121.0(3)
N(3)-P(2)-C(31)	103.52(12)	C(17)-C(16)-C(15)	120.3(3)
C(25)-P(2)-C(31)	104.97(12)	C(18)-C(17)-C(16)	119.4(3)
N(3)-P(2)-S(4)	119.21(9)	C(17)-C(18)-C(19)	121.2(3)
C(25)-P(2)-S(4)	111.34(10)	C(14)-C(19)-C(18)	119.8(3)
C(31)-P(2)-S(4)	107.30(9)	N(4)-C(20)-C(21)	109.6(3)
N(1)-C(1)-N(2)	116.7(2)	C(20)-C(21)-C(22)	111.0(4)
N(1)-C(1)-S(1)	126.6(2)	C(21)-C(22)-C(23)	110.5(3)
N(2)-C(1)-S(1)	116.7(2)	C(22)-C(23)-C(24)	111.3(3)
C(1)-N(1)-P(1)	126.68(18)	N(4)-C(24)-C(23)	110.7(3)
C(1)-N(2)-C(7)	125.3(2)	C(30)-C(25)-C(26A)	103.8(6)
C(1)-N(2)-C(3)	121.8(2)	C(30)-C(25)-C(26)	119.0(5)
C(7)-N(2)-C(3)	112.2(2)	C(26A)-C(25)-C(30A)	118.3(7)
C(2)-N(3)-P(2)	129.45(19)	C(26)-C(25)-C(30A)	132.7(6)
C(2)-N(4)-C(24)	126.7(3)	C(30)-C(25)-P(2)	128.8(5)
C(2)-N(4)-C(20)	120.9(2)	C(26A)-C(25)-P(2)	126.9(6)
C(24)-N(4)-C(20)	111.8(2)	C(26)-C(25)-P(2)	112.1(4)

N(3)-C(2)-N(4)	116.8(2)	C(30A)-C(25)-P(2)	114.8(5)
N(3)-C(2)-S(3)	126.0(2)	C(27)-C(26)-C(25)	119.3(6)
N(4)-C(2)-S(3)	117.2(2)	C(28)-C(27)-C(26)	119.9(7)
N(2)-C(3)-C(4)	109.5(2)	C(29)-C(28)-C(27)	121.4(7)
C(5)-C(4)-C(3)	111.4(3)	C(28)-C(29)-C(30)	120.2(7)
C(4)-C(5)-C(6)	111.0(3)	C(25)-C(30)-C(29)	120.1(7)
C(7)-C(6)-C(5)	110.0(3)	C(25)-C(26A)-C(27A)	121.8(9)
N(2)-C(7)-C(6)	110.4(3)	C(28A)-C(27A)-C(26A)	118.7(10)
C(13)-C(8)-C(9)	118.1(3)	C(29A)-C(28A)-C(27A)	121.7(9)
C(13)-C(8)-P(1)	120.7(2)	C(28A)-C(29A)-C(30A)	120.1(9)
C(9)-C(8)-P(1)	121.1(2)	C(29A)-C(30A)-C(25)	119.3(9)
C(36)-C(31)-C(32)	117.7(3)		
C(36)-C(31)-P(2)	120.9(2)		
C(32)-C(31)-P(2)	121.4(2)		
C(31)-C(32)-C(33)	120.4(3)		
C(34)-C(33)-C(32)	121.2(3)		
C(35)-C(34)-C(33)	119.3(3)		
C(34)-C(35)-C(36)	120.4(3)		
C(31)-C(36)-C(35)	120.9(3)		
