



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIO DE LA COORDINACIÓN DE CATIONES DEL GRUPO
DOS CON DICALCÓGENOIMIDODIFOSFINATOS Y SU USO
COMO POTENCIALES AGENTES OXIDANTES**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. TELÉSFORO JESÚS MORALES JUÁREZ

TUTOR: DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES



2006

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 6 del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química de la U. N. A. M. bajo la dirección del Dr. Raymundo Cea Olivares

Jurado Asignado:

Presidente.	Dra. Lena Ruiz Azuara
Primer vocal	Dr. Juan Manuel Fernández González
Segundo vocal	Dr. Hugo Torrens Miquel
Tercer vocal	Dr. José Norberto Farfán García
Secretario	Dr. Jorge Cervantes Jáuregui
Primer suplente	Dra. Sandra Mendoza Díaz
Segundo suplente	Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Al Instituto de Química

A la Universidad Autónoma del Estado de México por el apoyo que me dio para la realización del Doctorado

A la Facultad de Química de la UAEMex por formarme profesionalmente

A mi tutor

Al Comité Tutelar

Al jurado revisor de esta tesis

A mis compañeros del laboratorio 6 de Química Inorgánica

A Gabriela

A Gaby, Ale y Alberto

A mis padres

ÍNDICE GENERAL

Lista de Abreviaturas	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Tablas	iv
Lista de esquemas	v
Introducción	vi

CAPÍTULO 1

1. ANTECEDENTES	1
1.1 Ligantes imidodicalcógenodifosfinatos	1
1.2 Compuestos metálicos conteniendo ligantes neutros $(XPR_2)(YPR'_2)NH$	4
1.3 Compuestos metálicos conteniendo ligantes aniónicos $[(XPR_2)(YPR'_2)N]^-$	5
1.4 Los metales alcalinoterreos y sus propiedades en la química de coordinación	7
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	10

CAPÍTULO 2

2. PARTE EXPERIMENTAL	11
2.1 Materiales y reactivos	11
2.2 Métodos Analíticos	11
2.3 Ligantes y compuestos preparados	11
2.4 Métodos de síntesis de ligantes	13
2.4.1 Ligante Bis(difenilfosfino)imina $[(P\phi_2)_2NH]$	13
2.4.2 Ligante Ácido imidotetrafenildifosfínico $[(OP\phi_2)_2NH]$	13
2.4.3 Ligante Ácido imidotetrafenilditiodifosfínico $[(SP\phi_2)_2NH]$	13
2.4.4 Ligante Ácido imidotetrafenildiselenodifosfínico $[(SeP\phi_2)_2NH]$	14

2.4.5 Ligante Ácido imidotetrafeniltioxadifosfínico $[(SP\emptyset_2)(OP\emptyset_2)NH]$	14
2.4.6 Ligante Ácido imidotetraisopropilditiodifosfínico $[(SP^iPr_2)_2NH]$	14
2.4.7 Ligante Ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico $[(SeP^iPr_2)_2NH]$	15
2.4.8 Ligante Ácido imidotetraisopropilselenotiodifosfínico $[(SP^iPr_2)(SeP^iPr_2)NH]$	15
2.5 Métodos de síntesis de compuestos	15
2.5.1 Sales de potasio de los ligantes imidotetralquildicalcogenodifosfínicos	15
2.5.2 Método de preparación de compuestos por metátesis	16
2.5.3 Método de preparación de compuestos por síntesis directa	16
2.5.4 Compuesto $Mg[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ (12)	17
2.5.5 Compuesto $Ca[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ (14)	17
2.5.6 Compuesto $Ca_2[(\emptyset_2PO)_2N]_4 \cdot H_2O$ (28)	18
2.5.7 Compuesto $Ca[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot 2C_4H_9O_3$ (29)	18
2.5.8 Compuesto $Sr[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ (21)	18
2.5.9 Compuesto $Sr_2[(\emptyset_2PO)_2N]_4 \cdot 2C_3H_6O_3$ (30)	18
2.5.10 Compuesto $Ba[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ (25)	19
2.5.11 Compuesto $Ba_2[(\emptyset_2PO)_2N]_4 \cdot 2C_4H_8O_3$ (31)	19

CAPÍTULO 3 20

3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS 20

3.1 Preparación de los ligantes 20

3.2 Sales de potasio de ligantes 20

3.3 Compuestos del ácido imidotetrafenildifosfínico 21

3.3.1 Compuesto $Mg[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ 22

3.3.2 Compuesto $Ca[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ (**14**) y la obtención de $Ca_2[(\emptyset_2PO)_2N]_4 \cdot H_2O$ (**28**) y $Ca[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot 2C_4H_9O_3$ (**29**) a través de dos rutas de reactividad independientes. 24

3.3.2.1 Estructura determinada por difracción de rayos-X de los compuestos $Ca_2[(\emptyset_2PO)_2N]_4 \cdot H_2O$ (**28**) y $Ca[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot 2C_4H_9O_3$ (**29**). 26

3.3.3 Compuesto $\text{Sr}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (21) y la obtención de $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (30)	32
3.3.3.1 Estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (30)	34
3.3.4 Compuesto $\text{Ba}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (25) y la obtención de $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (31)	37
3.3.4.1 Estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (31)	39
3.4 Compuestos de los ácidos imidotetraorganodicalcógenodifosfínicos simétricos y asimétricos conteniendo átomos calcógeno S y Se	42
3.4.1 Compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PS})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (13)	42
3.4.2 Compuestos de Ca y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos	44
3.4.2.1 Estructura determinada por difracción rayos-X del compuesto $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PS})_2\text{N}]_2$ (15) con fórmula empírica $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{CaN}_2\text{O}_{5.5}\text{P}_4\text{S}_{0.5}$ (32)	46
3.4.3 Compuestos de Sr y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos	49
3.4.4 Compuestos de Ca y Sr con ligantes imidotetrafeniltiaoxadifosfínicos	53
3.4.5 Compuestos de Ba y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos	54
3.4.6 Compuestos de Ca y Sr con ligantes imidotetraorganodicalcógenodifosfínicos conteniendo selenio	56
3.5 El concepto de ácidos y bases duros y blandos como fundamento para explicar el comportamiento químico de los compuestos preparados	59
CONCLUSIONES	64
BIBLIOGRAFÍA	66
PUBLICACIONES GENERADAS	70

Lista de Abreviaturas

Å	Ángstrom ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
d	Intensidad débil en espectros de infrarrojo
DME	Dimetoxietano
DQV	Deposición química en fase vapor
EM	Espectrometría de masas
f	Intensidad fuerte en espectros de infrarrojo
FAB ⁺	Bombardeo de átomos acelerados
g	Gramo o gramos
HSAB	Ácidos y bases duros y blandos
IR	Infrarrojo
ⁱ Pr	Sustituyentes isopropilo
M ⁺	Ión molecular
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Relación masa sobre carga
NC	Número de coordinación
ORTEP	Diagrama de elipsoides térmicos
p. f.	Punto de fusión
PM	Peso molecular
ppm	Partes por millón
THF	Tetrahidrofurano
¹ H RNM	Resonancia nuclear magnética de ¹ H
³¹ P RNM	Resonancia nuclear magnética de ³¹ P
¹³ C RNM	Resonancia nuclear magnética de ¹³ C
(°)	Grados
δ	Desplazamiento químico
Δ	Diferencia
η	Dureza absoluta
Ø	Sustituyentes fenilo
λ	Longitud de onda
μ	Átomo o ligante formando puente
ν _{as}	Vibración, frecuencia asimétrica
Σ	Sumatoria

Lista de Figuras

	Página
1	Ligantes imidotetraorganodicalcogenodifosfinatos i
2	Ácidos diorganofosfínicos, diorganofosfónicos y diorganofosfóricos 1
3	Ácidos imidodifosfínicos e imidodifosforosos 1
4	Sistemas quelato de ácidos imidodifosfínicos 1
5	Formas tautoméricas de ácidos imidodifosfínicos 3
6	Ácido imidotetrafenildifosfínico 4
7	Ácido imidotetraorganodicalcogenodifosfinato como ligante neutro 4
8	Espectro de IR del compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (12) 22
9	Espectro de masas (FAB^+) del compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (12) 23
10	Espectro de RNM de ^{31}P del compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (12) 23
11	Geometría del compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_3$ 24
12	Estructura del compuesto dinuclear $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28) 27
13	Geometría del átomo Ca (1) en el compuesto $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28) 29
14	Núcleo de Ca_2O_3 en el compuesto $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28) 29
15	Estructura del compuesto mononuclear $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (29) 30
16	Enlace de hidrógeno de los grupos α -hidroperóxido en el compuesto $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (29) 32
17	Estructura del compuesto dinuclear $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (30) 36
18	Estructura del compuesto dinuclear $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (31) 40
19	Cadena polimérica del compuesto dinuclear $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (31) 41
20	Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Mg}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$ (13) 43
21	Espectro de masas (FAB^+) de $\text{Mg}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$ (13) 44
22	Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Ca}[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{}^i\text{Pr}_2]_2$ 45
23	Espectro de masas (FAB^+) de $\text{Ca}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$ 46
24	Estructura del compuesto mononuclear $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{CaN}_2\text{O}_{5.5}\text{P}_4\text{S}_{0.5}$ (32) 48
25	Espectro de masas (FAB^+) de $\text{Sr}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$ 50

26	Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Sr}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$	51
27	Espectro de masas (FAB^+) de $\text{Sr}[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{}^i\text{Pr}_2]_2$	52
28	Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Sr}[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{}^i\text{Pr}_2]_2$	52
29	Espectro de masas (FAB^+) de $\text{Ca}[\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$	53
30	Espectro de masas (FAB^+) de $\text{Sr}[\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$	54
31	Espectro de masas (FAB^+) de $\text{Ba}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$	55
32	Espectro de RNM de ^{31}P para $[\text{O}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{O}_2]_2\text{Ca}$	57
33	Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Ca}[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{}^i\text{Pr}_2]_2$	58

Lista de Tablas

	Página
1 Compuestos de ácidos imidodifosfínicos y metales de los grupos 1 y 2	7
2 Radios iónicos para metales alcalinotérreos	8
3 Ligantes imidotetraorganodicalcogénodifosfinato preparados	12
4 Compuestos preparados	12
5 Rendimiento de los compuestos preparados por metátesis	16
6 Rendimiento de los compuestos preparados por síntesis directa	17
7 Valores espectroscópicos para las sales de potasio preparadas	21
8 Datos cristalográficos para los compuestos $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28) y $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (29)	26
9 Longitudes de enlace [Å] y ángulos seleccionados [°] para $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28)	27
10 Longitudes de enlace [Å] y ángulos seleccionados [°] para $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (29)	30
11 Datos cristalográficos para los compuestos $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (30) y $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (31)	35
12 Longitudes de enlace [Å] y ángulos seleccionados [°] para $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (30)	36
13 Longitudes de enlace [Å] y ángulos seleccionados [°] para $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (31)	40
14 Datos cristalográficos para el compuesto $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{CaN}_2\text{O}_{5.5}\text{P}_4\text{S}_{0.5}$ (32)	47
15 Longitudes de enlace [Å] y ángulos seleccionados [°] para $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{CaN}_2\text{O}_{5.5}\text{P}_4\text{S}_{0.5}$ (32)	48
16 Valores de dureza absoluta de algunos ácidos	60
17 Valores de dureza absoluta de algunas bases	61
18 Radios atómicos e iónicos ^[64] de algunos elementos (Å)	61
19 Energías de enlace ^[65] de átomos calcógeno unidos a otros elementos	62

Lista de Esquemas

	Página
1 Métodos de preparación de compuestos	5
2 Rutas de reactividad para obtener los compuestos $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28) y $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (29)	25
3 Ruta de reactividad para obtener el compuesto $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (30)	33
4 Ruta de reactividad para obtener el compuesto $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (31)	38
5 Síntesis del compuesto de Mg y ácido imidotetrafenilditiodifosfínico por metátesis	42
6 Síntesis de compuestos de Ca y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos	44
7 Síntesis de compuestos de Sr y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos	49
8 Síntesis de compuestos de Ca y Sr con ligantes imidotetrafeniltiaoxadifosfínicos	53
9 Síntesis de compuestos de Sr y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos	54
10 Reacciones de síntesis directa de Ca y ligantes imidotetraorganodicalcógenodifosfínicos conteniendo selenio	56
11 Reacción de metátesis de SrCl_2 y la sal de potasio del ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico	58
12 Reacción ácido-base de Lewis	59

Resumen

Inicialmente Schmidpeter^[2] informó la síntesis y estudios espectroscópicos de algunos ácidos imidodifosfínicos $(XPR_2)(YPR'_2)NH$ ($X, Y = O, S$; $R, R' = Me, \emptyset$) y sus compuestos metálicos. Actualmente, la investigación de las propiedades estructurales y químicas de estos compuestos con varios metales muestran un renovado interés debido a sus aplicaciones potenciales.

En particular, los compuestos formados a partir de metales alcalinos y alcalinotérreos con ácidos imidodifosfínicos resultan interesantes por sus usos como intermediarios en la síntesis de otros compuestos, como precursores en procesos de Depositación Química en Fase Vapor (DQV) y en posibles aplicaciones catalíticas.

Este trabajo informa la síntesis y caracterización de compuestos preparados a partir del ácido imidotetrafenildifosfínico y los metales Mg, Ca, Sr y Ba, observándose que los tres últimos muestran propiedades para la oxidación de éteres cíclicos y acíclicos. El compuesto $Mg[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ (**12**) fue preparado por metátesis y caracterizado espectroscópicamente.

El compuesto $Ca[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ (**14**) se obtuvo por síntesis directa a partir del ácido imidotetrafenildifosfínico y calcio metálico en THF. En diferentes condiciones, a partir de (**14**) se obtuvieron monocristales de calidad adecuada para el estudio por difracción de rayos-X de los compuestos $Ca_2[(\emptyset_2PO)_2N]_4 \cdot H_2O$ (**28**) y $Ca[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot 2C_4H_8O_3$ (**29**). La estructura de (**28**) muestra un núcleo de Ca_2O_3 con los dos átomos hexacoordinados de calcio unidos en puente por tres átomos de oxígeno pertenecientes a tres moléculas del ligante imidotetrafenildifosfinato. El compuesto (**29**) es un compuesto octaédrico monomérico, con dos ligantes en el plano ecuatorial y dos moléculas de THF α -hidroperoxidadas *in situ* en las posiciones axiales. El compuesto (**29**) es el primer ejemplo de un centro metálico con este tipo de comportamiento.

Fueron sintetizados y caracterizados los compuestos $M[(OP\emptyset)_2N]_2 \cdot nTHF$ ($M = Sr$ (**21**), Ba (**25**)). Al exponerlos al oxígeno atmosférico, (**21**) y (**25**) se transformaron a las especies dinucleares $Sr_2[(OP\emptyset)_2N]_4 \cdot 2C_3H_6O_3$ (**30**) y $Ba_2[(OP\emptyset)_2N]_4 \cdot 2C_4H_8O_3$ (**31**), respectivamente. Los compuestos (**30**) y (**31**) presentan coordinación de ácidos carboxílicos obtenidos de la degradación oxidante de DME y THF, respectivamente, los cuales se usaron como disolventes para la cristalización. Los compuestos de los ácidos imidotetraorganodicalcogenodifosfínicos conteniendo S y Se con los metales mencionados no pudieron ser obtenidos, debido a la dureza de los iones metálicos y al carácter blando de los ligantes. Este comportamiento explica las propiedades oxidantes de los compuestos del ácido imidotetrafenildifosfínico con Ca, Sr y Ba.

Abstract

The synthesis and spectroscopic studies of some imidodiphosphinic acids $(XPR_2)(YPR'_2)NH$ ($X, Y = O, S; R, R' = Me, \emptyset$) and their metal complexes, was reported in the 1960s by Schmidpeter and co-workers. At present, there is a considerable increase in the research on the structural chemistry of these compounds, being influenced by their potential applications.

The alkaline and alkaline earth complexes of imidodiphosphinic acids are of particular interest since they are usually used as starting materials in the synthesis of other metal complexes, as precursors in CVD process and as potential catalysts.

This project presents the synthesis and characterization of complexes of tetraphenylimidodiphosphinic acid and Mg, Ca, Sr and Ba, the last three showing a promissory oxidative catalytic behavior. The $Mg[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ (**12**) complex was prepared by metathesis and characterized by spectroscopic methods.

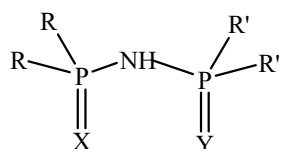
$Ca[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ (**14**) was obtained by direct synthesis from tetraphenylimidodiphosphinic acid and Ca° in THF. X-ray quality single crystals of $Ca_2[(\emptyset_2PO)_2N]_4 \cdot H_2O$ (**28**) and $Ca[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot 2C_4H_8O_3$ (**29**) were obtained upon crystallization of (**14**) under different conditions. The solid-state structure of (**28**) reveals a Ca_2O_3 core in which the two hexacoordinated calcium metals are linked together by three μ -oxygen atoms from three independent tetraphenylimidodiphosphinate ligands. Compound (**29**) is a monomeric octahedral complex bearing two tetraphenylimidodiphosphinate ligands in the equatorial plane and two α -hydroperoxidated THF molecules, formed *in situ*, in the axial positions. Compound (**29**) represents the first example of a metal center exhibiting this type of hydroperoxidation behavior.

The novel $M[(OP\emptyset)_2N]_2 \cdot nTHF$ ($M = Sr$ (**21**), Ba (**25**)) complexes were prepared and characterized. Upon exposure to atmospheric oxygen, (**21**) and (**25**) were transformed to the dinuclear species $Sr_2[(OP\emptyset)_2N]_4 \cdot 2C_3H_6O_3$ (**30**) and $Ba_2[(OP\emptyset)_2N]_4 \cdot 2C_4H_8O_3$ (**31**), respectively. Compounds (**30**) and (**31**) contain coordinated carboxylic acids obtained from the oxidative degradation of DME and THF, respectively, which were used as solvents for crystallization. Attempts for the synthesis of complexes with imidotetraorganodicalcogenodiphosphinic acids with S and Se and these metals failed, due the hard character of the metal ions and the soft character of the ligands. This same chemical behavior explains the oxidative properties observed for the complexes of Ca, Sr and Ba with the tetraphenylimidodiphosphinic acid.

INTRODUCCIÓN

La química de coordinación ha mostrado un desarrollo tan amplio desde hace varios años, que ha sido necesaria estudiarla agrupando los compuestos hasta ahora sintetizados y caracterizados y los que se siguen obteniendo, de acuerdo a cada grupo de metales, y dentro de estos a la familia de ligantes con los cuales se coordinan. Adicionalmente, hay una investigación constante de las propiedades que presentan, en afán de identificar aplicaciones potenciales o ampliar las que ya tienen. Además de la presencia tradicional de compuestos de coordinación con metales de transición; los de transición interna y sobre todo los de metales representativos muestran una perspectiva prometedora en cuanto al comportamiento estructural y sus propiedades, enriqueciendo el abanico de posibles aplicaciones en todos los campos de la química.

La variedad de ligantes que se conocen hasta ahora es tan vasta que permite obtener para cada grupo de metales, o incluso para cada metal, diversos compuestos de coordinación que ayudan a determinar las propiedades intrínsecas que presentan cada uno de ellos. Un grupo de ligantes particularmente interesante es el de los imidotetraorganodicalcogenodifosfinatos, (I, figura 1) considerados los análogos inorgánicos de las β -dicetonas, pero dotados de algunas propiedades muy características. Entre ellas destaca la posibilidad de colocar átomos calcógeno (O, S, Se) en las posiciones X y Y, generando ligantes de coordinación simétrica o asimétrica y con un grado variable de dureza. Estos ligantes pueden entonces formar anillos quelato inorgánicos (metalociclos) con la presencia de un metal central, de conformación variable debido a la flexibilidad del sistema X-P-N-P-Y. Estos ligantes presentan un tamaño de mordida cercano a los 4 Å, lo que aunado a la flexibilidad de su estructura, les permite ser usados con gran variedad de metales, de estados de oxidación y de geometrías. Lo anterior ha llevado a investigar con cierta amplitud la formación de sus compuestos de coordinación con metales de transición, transición interna y algunos representativos.



(I)

Figura 1. Ligantes imidotetraorganodicalcogenodifosfinatos

Por otra parte, es necesario señalar que los metales del grupo dos han sido poco estudiados con relación a la química de coordinación que pueden desarrollar con estos ligantes. Hasta ahora solo se conocen en forma aislada pocos reportes de compuestos de coordinación de metales alcalinotérreos con ligantes imidodifosfinatos.^[9] Tal vez, la visión que hasta ahora se ha tenido de que actúan solo como contraiones de especies químicas es un factor que influye en la escasez de investigación en este campo. La ausencia aparente de densidad electrónica que intervenga en la esfera de coordinación es otro factor que puede ser causa para desechar injustificadamente el trabajar sobre esta línea de la química de coordinación.

Pero una de las tareas importantes de la investigación química es abordar el estudio sistemático estructural de los elementos de la tabla periódica, para abonar conocimientos acerca del comportamiento que por periodos y por grupos presentan. Bajo esta idea se desarrolló este proyecto.

En esta tesis se informan los resultados del trabajo realizado al preparar series homólogas de compuestos de coordinación, usando metales del grupo dos (Mg, Ca, Sr, Ba), y ligantes imidotetraorganodicalcogénodifosfinatos, simétricamente y asimétricamente sustituidos en las posiciones X, Y.

Las propiedades de estos ligantes y las características de los metales alcalinotérreos han resultado en una combinación muy interesante, al generar comportamientos químicos novedosos y no esperados, que pueden desembocar inclusive, en aplicaciones catalíticas de algunos de los derivados metálicos caracterizados.

En el capítulo uno se describen los antecedentes del trabajo, abordando lo correspondiente a los ligantes imidotetraorganodicalcogénodifosfinato y algunas características de la química de coordinación de los metales del grupo dos. En el capítulo dos se describe la parte experimental. En el capítulo tres se presenta la discusión de resultados. Posterior a estos tres capítulos se dan las conclusiones obtenidas. La bibliografía y las publicaciones generadas complementan la presentación de esta tesis.

CAPÍTULO 1

1. ANTECEDENTES

1.1 Ligantes imidodicalcógenodifosfinatos

En la química de coordinación, hay derivados del fósforo que han sido ampliamente utilizados como ligantes. Tal es el caso de los ácidos diorganofosfínicos (II), los ácidos diorganofosfónicos (III), los ácidos diorganofosfóricos (IV), y sus análogos tio (figura 2).^[1]

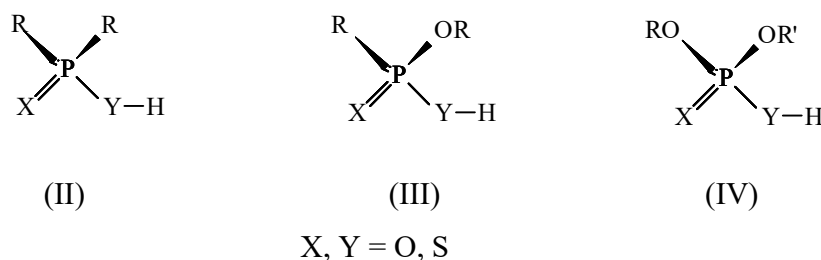


Figura 2. Ácidos diorganofosfínicos, diorganofosfónicos y diorganofosfóricos

En contraste, los ácidos imidodifosfínicos e imidodifosforosos del tipo V–VII han recibido mucha menor atención.

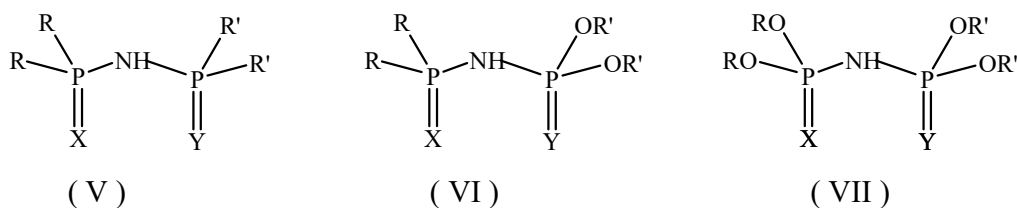


Figura 3. Ácidos imidodifosfínicos e imidodifosforosos

Pero estos últimos compuestos han mostrado ser ligantes versátiles, puesto que al desprotonarse, forman aniones que pueden coordinarse a un centro metálico por medio de ambos calcógenos, generando anillos quelato inorgánicos (libres de C) de seis miembros (compuesto VIII, figura 4).

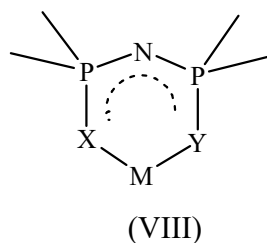


Figura 4. Sistemas quelato de ácidos imidodifosfínicos

En la década de los sesenta Schmidpeter y sus colaboradores reportaron la síntesis y estudios espectroscópicos de algunos ácidos imidodifosfínicos $(XPR_2)(YPR'_2)NH$, ($X, Y = O, S$; $R, R' = Me, Ph$), y sus complejos metálicos.^[2] La denominación de ácidos, desde entonces, es justificada por la fácil desprotonación que pueden presentar, generando como ya se ha mencionado, el anión correspondiente.

Como puede observarse, de la estructura base del sistema P-N-P pueden obtenerse gran diversidad de compuestos al variar los grupos orgánicos y los calcógenos, generando ligantes simétricos y asimétricos en ambas sustituciones sobre cada átomo de fósforo.

Los ácidos imidodifosforosos e imidodifosfínicos pueden ser considerados como los análogos inorgánicos de las β -dicetonas, sin embargo, hay algunas diferencias importantes que deben ser señaladas. Los sistemas β -dicetonato generalmente forman estructuras del tipo anillo plano, debido a la restricción que les impone la hibridación sp^2 de los átomos de carbono. En contraste, en los sistemas P-N-P, los átomos de fósforo presenta un carácter tetraédrico, por lo que el esqueleto X-P-N-P-Y del anión $[(XPR_2)(YPR'_2)N]^-$ presenta una gran flexibilidad, para coordinarse en forma no planar a diferentes centros metálicos. Por lo tanto, y aún cuando no en forma exclusiva en todos los compuestos, la deslocalización electrónica solo se limita al fragmento P-N-P, y en algunos casos se plantea como ausente.^[9]

Otra diferencia importante es el tamaño de mordida de estos ligantes, pues mientras que en el caso de las β -dicetonas es de 2.5 Å (promedio),^[3] en los ligantes imidodicalcogenodifosfinato es mayor a 3.0 Å.^[4]

La química estructural de los ligantes imidodicalcogenodifosfinato ha mostrado gran diversidad de patrones de coordinación hacia un centro metálico. Puede ser en forma protonada o desprotonada, a través de los átomos calcógeno en ambos casos. En la forma desprotonada estos ligantes también presentan la posibilidad de coordinación adicional por medio del átomo de nitrógeno. Lo anterior puede originar estructuras supramoleculares y fenómenos de heterogeometrismo en los derivados metálicos preparados.

Para los ligantes imidodicalcogenodifosfinato que son simétricos en los átomos calcógeno y que tienen los mismos grupos orgánicos sobre los átomos de fósforo, se pueden presentar dos formas tautoméricas (VIII y IX), pero cuando los átomos calcógeno o los grupos orgánicos sobre el átomo de fósforo son diferentes, son tres las formas tautoméricas que puede presentar la molécula (VIII-X) (figura 5).

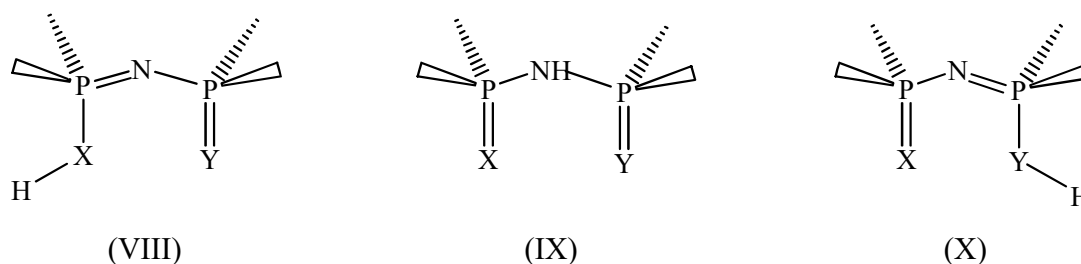


Figura 5. Formas tautoméricas de ácidos imidodifosfínicos

Varios estudios de espectroscopía de infrarrojo^[5] han apoyado el planteamiento de que, al menos en el estado sólido, el protón ácido está enlazado al átomo de nitrógeno (estructura IX). La presencia de una banda intensa en la región de $950\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ asignada a la vibración de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{NH})$, y la ausencia de señales intensas en 1250 cm^{-1} (asignada a la vibración de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$), apoya este planteamiento, el cual ha sido confirmado por gran número de estudios de difracción de rayos-X.^[9]

Solamente en un caso, en donde están presentes átomos de oxígeno y grupos fenilo sobre los átomos de fósforo, se estableció por estudios de difracción de rayos-X que el protón ácido está unido a uno de los átomos de oxígeno, en lugar del átomo de nitrógeno.^[6]

Los estudios de RNM de ^{31}P también han sido importantes para la caracterización de los ácidos imidodifosforosos y para propósitos comparativos con sus compuestos metálicos. En los ácidos con sustitución simétrica de los átomos calcógeno, solamente se observa una señal de ^{31}P , la cual es consistente con los dos átomos de fósforo que presentan un entorno químico equivalente. En contraste, los espectros de RNM de ^{31}P en los ácidos con sustitución asimétrica usualmente son del tipo AX, generalmente presentando dos señales dobles de igual intensidad, debido al acoplamiento fósforo-fósforo.

Una herramienta que ha sido fundamental en la investigación estructural de los ácidos imidodifosforosos es la difracción de rayos-X de monocristal.^[7-9] Con excepción del ácido imidotetrafenildifosfínico, como ya se ha comentado, hay algunas características que son comunes para todos los ácidos investigados. Así, se han determinado las distancias fósforo-oxígeno, fósforo-azufre y fósforo-selenio, (en intervalos de $1.44\text{-}1.49$, $1.89\text{-}1.96$ y $2.08\text{-}2.10\text{ Å}$), siendo estas distancias típicas para las uniones $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}=\text{S}$ y $\text{P}=\text{Se}$, respectivamente.

Se ha determinado que la distancia de enlace P-N se presenta en el intervalo 1.62-1.71 Å. El átomo del hidrógeno ácido está unido al átomo de nitrógeno, en donde el sistema P₂NH es planar o cercano a la planaridad, sugiriendo un carácter sp² considerable en el átomo de nitrógeno. El sistema P-N-P es angular, presentando un ángulo para los compuestos estudiados, que se encuentra en el intervalo de 122-133°.

En contraste, el ácido imidotetrafenildifosfínico es único entre estos ligantes,^[6] debido a que el hidrógeno ácido no está unido al nitrógeno, sino formando un puente intermolecular O-H-O por medio de enlace de hidrógeno (compuesto XI, figura 6). En este caso la distancia fósforo-nitrógeno (1.535(1) Å) es consistente con la que presenta un doble enlace (S = PPh₂-N = PPh₂-SMe)^[10]: P-N, 1.610 (4), P = N, 1.568 (4) Å. [(Me₃Si)₂N-P(=N'Bu)S]^[11]: P-N, 1.662(2), P = N, 1.529 (2) Å, habiéndose determinado que el fragmento P-N-P es lineal (180°).

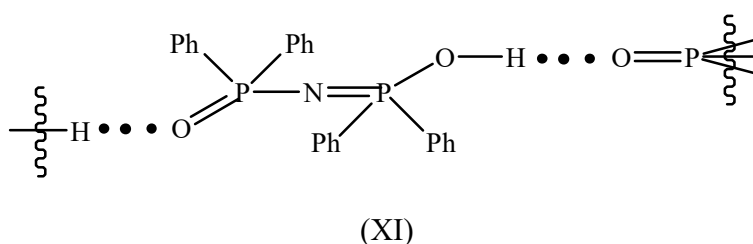


Figura 6. Ácido imidotetrafenildifosfínico

1.2 Complejos metálicos conteniendo ligantes neutros (XPR₂)(YPR'₂)NH

El ácido imidotetrafenildifosfínico y su análogo ditio pueden actuar como ligantes neutros, coordinándose al átomo metálico a través de ambos átomos calcógeno, generando una estructura quelato, tal como se muestra en el compuesto XII de la figura 7.

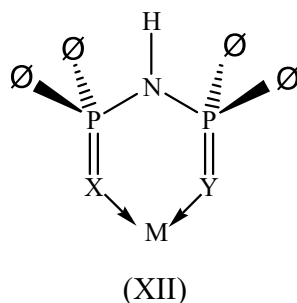


Figura 7. Ácido imidotetraorganoalcogenodifosfinato como ligante neutro

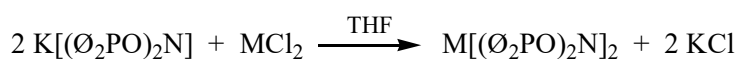
Generalmente, este tipo de compuestos no son muy estables, y cuando se presentan cambios en el disolvente de reacción o con altas temperaturas de reflujo, se provoca su descomposición. Algunos de los pocos compuestos de este tipo han sido preparados con el ácido $(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}$ y halogenuros de estaño o de zinc.^[12]

La espectroscopia de Infrarrojo ha sido utilizada para determinar la presencia del ácido imidodifosfínico coordinado como ligante neutro, al detectar la presencia de absorciones características para el grupo NH en la región $3100\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$. En algunos casos se ha determinado la estructura molecular por difracción de rayos-X, comprobándose la presencia del ligante coordinado en forma protonada, como en $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[(\text{OPPh}_2)_2\text{NH}]$.^[13]

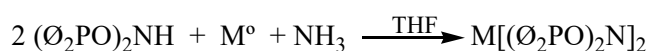
1.3 Compuestos metálicos conteniendo ligantes aniónicos $[(\text{XPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{N}]^-$

Los compuestos metálicos conteniendo ácidos imidodifosfínicos aniónicos presentan algunos patrones espectroscópicos y métodos de síntesis, que son comunes:

1. Muchos de los derivados metálicos han sido preparados por reacción de metátesis de los halogenuros del metal con sales de metales alcalinos de los ácidos imidodifosforosos.^[14] Al utilizar algunos metales también se ha usado la síntesis directa, haciendo reaccionar el ligante neutro con el metal activado en presencia de una corriente de NH_3 anhidro.^[15] (esquema 1)



Reacción de metátesis



Síntesis directa

Esquema 1. Métodos de preparación de compuestos

En todos los casos es preferible la síntesis en atmósfera inerte, para evitar la posible hidrólisis de los compuestos preparados.

2. La presencia de fuertes absorciones en la región de $1250\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, asignada a la vibración de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$ en el infrarrojo, indican la presencia del ligante

imidodifosfinico desprotonado; en contraparte, absorciones en la región 950-900 cm^{-1} son asignadas a la vibración de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{NH})$ para los ácidos libres.

3. La pérdida del protón ácido del ligante, generalmente se refleja en un cambio a campo bajo en el desplazamiento químico de los valores de RNM de ^{31}P .
4. Los resultados de difracción de rayos-X de monocristal, demuestran que en muchos casos los enlaces fósforo-calcógeno se alargan y los enlaces fósforo-nitrógeno se acortan al desprotonarse el ligante y coordinarse al centro metálico.
5. Al formarse los anillos inorgánicos MXYP_2N de seis miembros, la variedad de conformaciones observadas refleja la flexibilidad del esqueleto X-P-N-P-Y .

Considerando la posibilidad de sustitución de los átomos calcógeno y de los grupos R y R' sobre los átomos de fósforo, es de esperarse que la variedad de ligantes del tipo ácido imidodifosfinico que se han sintetizado hasta ahora, sea muy amplia. Estos también han sido utilizados para formar compuestos de coordinación con un amplio número de metales,^[16] entre los que se encuentran metales de transición, transición interna y algunos del bloque *p*.

En particular, los compuestos de coordinación de metales alcalinos han sido los más estudiados de todos los metales del bloque *s*, debido al interés que presentan como intermediarios en la síntesis de compuestos de otros metales a través de reacciones de metátesis.

Una muestra son los compuestos preparados en el grupo de trabajo del Dr. Cea, en donde tomando como base ligantes imidotetrafenildicalcógénodifosfinicos se han preparado y caracterizado los derivados $[\text{M}(\text{6-corona-18})\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ ^[17], $\text{M} = \text{Rb}$, Cs , y $[\text{Na}(\text{éter corona})]\{\text{MNa}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]_4\}$ ^[18] con éter corona = 5-corona-15 para **1** y benzo-5-corona-15 para **2** ($\text{M} = \text{Na}^+$ para **1** y $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})^+$ para **2**). Para el primer caso solo se obtienen estructuras monoméricas, mientras que para el segundo, el catión sodio presenta un efecto de templado para generar una estructura de cuatro ligantes ensamblados. Estos ejemplos, entre otros, muestran la diversidad de modos de coordinación y por lo tanto de comportamiento químico que estos elementos presentan.

De los metales alcalinotérreos se conocen muy pocos compuestos, y no para todos se ha logrado obtener monocristales para su caracterización por difracción de rayos-X. En la tabla 1 se enlistan algunos de los derivados de metales alcalinos y alcalinotérreos que se han reportado hasta antes del desarrollo de este trabajo.

Tabla 1. Compuestos de ácidos imidodifosfínicos y metales de los grupos 1 y 2

COMPUESTO	ESTUDIOS ESPECTROSC.	DIFRACC. R-X	REFER.
$\text{Li}[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]$	IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P	NO	19
$\text{Li}[(\text{OPPh}_2)(\text{SPMe}_2)\text{N}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		SI	19
$\text{Na}[\{\text{OP}(\text{OPh})_2\}_2\text{N}]$		SI	20
$\text{Na}[(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}]$		SI	21
$\text{K}[(\text{SPPH}_2)_2\text{N}]$	IR, Raman, ^{31}P	SI	22
$[\text{K}(18\text{-corona-6})][(\text{SPPH}_2)_2\text{N}]$	IR	SI	23
$[\text{K}(18\text{-corona-6})][(\text{SePPH}_2)_2\text{N}]$	IR, ^1H , ^{31}P	SI	24
$\text{K}[\{\text{OP}(\text{OEt})_2\}(\text{SPPH})\text{N}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P	SI	4a
$\text{Be}[\text{OPPh}_2(\text{NPPH}_2)_3\text{O}][(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]$	^{31}P	NO	25
$\text{Be}[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]_2$ Solvato benceno	IR	NO	25
$\text{Be}[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]_2$	^{31}P	SI	25, 14
$\text{Ca}[\{\text{OP}(\text{OPh})_2\}_2\text{N}]_2$	^{31}P	NO	26
$\text{Ba}[\{\text{OP}(\text{OPh})_2\}_2\text{N}]_2$	^{31}P	NO	26
$\text{Ba}[(\text{SPPH}_2)_2\text{N}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$	IR, ^1H , ^{31}P	NO	15
$\text{Ba}[(\text{SPPH}_2)_2\text{N}]_2 \cdot 2 \text{ DME}$	IR, ^1H , ^{31}P	SI	15

1.4 Los metales alcalinotérreos y sus propiedades en la química de coordinación

Conforme avanza la investigación sobre la química de coordinación de los elementos del bloque s, se ha encontrado que forman compuestos de una diversidad sorprendente. Sus bajos potenciales de ionización y la alta naturaleza electrodeficiente de estos metales ha llevado a considerarlos como generadores de enlaces altamente polares cuando se unen a otros elementos, a tal grado que son tomados como ejemplo para explicar el modelo del enlace iónico.

En particular, como es sabido, los metales alcalinotérreos presentan un menor tamaño, mayor electronegatividad y mayores potenciales de primera ionización que los metales alcalinos. Aún así, la visión que se tiene de ellos como generadores de enlaces altamente polares, los ha encasillado a una visión limitada para estudiar sus propiedades de coordinación frente a diferentes ligantes.

Algunos de los radios iónicos relacionados con el número de coordinación para estos elementos se dan en la tabla 2.^[27]

Tabla 2. Radios iónicos para metales alcalinotérreos

ELEMENTO	CONFIG. ELECT.	RADIO IÓNICO (M^{+2}) EFECTIVO(Å) / N.C.
Be	[He] $2s^2$	0.27 4
		0.45 6
Mg	[Ne] $3s^2$	0.72 6
		0.89 8
Ca	[Ar] $4s^2$	1.10 6
		1.12 8
Sr	[Kr] $5s^2$	1.21 7
		1.36 10
Ba	[Xe] $6s^2$	1.38 7
		1.61 12

Como se observa, hay una gran diferencia en el tamaño iónico del Be^{+2} que generalmente presenta coordinación de 4, y la del Ba^{+2} , que llega a presentar entornos de coordinación de 12.

En la configuración de gas noble para estos iones, el enlace se considera como no-direccional e influenciado por la naturaleza del ligante alrededor del metal. Aún cuando inicialmente puede relacionarse que el número de coordinación del metal aumenta gradualmente conforme aumenta el tamaño del ión metálico, esto no siempre es así, pues la naturaleza del ligante empleado influye de manera significativa. Como sucede con el ión del metal alcalino litio (radio iónico efectivo = $0.92\text{\AA}$, NC = 8), que presenta un número de coordinación de 8 en el compuesto [(12-corona-4)₂Li]⁺,^[28] mientras que el bario presenta una tricoordinación en {Ba[N(SiMe₃)₂]₂}₂.^[29]

Respecto a los iones de los metales alcalinotérreos, también es importante señalar que su identificación como duros en el sistema HSAB (ácidos y bases duros y suaves),^[30] conduce a predecir que preferirán coordinarse a ligantes con átomos donadores duros (p. ej. O, N, halógenos), que a ligantes con átomos donadores suaves.^[31]

Además del estudio que se ha hecho de los metales alcalinotérreos como componentes esenciales en sistemas biológicos,^[32] existe actualmente una investigación exhaustiva de precursores

moleculares que puedan ser usados en la Deposición Química en fase Vapor (DQV).^[33] El desarrollo de la química de coordinación de estos metales también se ha acelerado por el uso extendido de ligantes estéricamente voluminosos^[34] que lleven a la preparación de monómeros o de oligómeros con pocos centros metálicos. También hay una influencia en la visión que se tiene de ellos como elementos con uniones puramente electrostáticas, la cual es muy limitada; y que ha motivado la preparación de mayor número de compuestos de coordinación para analizar y determinar la participación de las nubes electrónicas internas en la unión ligante-metal.^[35]

Entre otras, estas son algunas de las razones que han motivado el llevar a cabo la síntesis y estudio de compuestos de coordinación preparados a partir de metales alcalinotérreos y ligantes imidodicalcogenodifosfínicos.

HIPÓTESIS

La sustitución de diferentes átomos calcógeno en ligantes imidodicalcogenodifosfínicos simétrica y asimétricamente sustituidos y la formación de sus compuestos con metales del grupo dos, permitirá obtener conocimiento respecto a características de coordinación y comportamientos químicos novedosos de estos sistemas, definiendo la influencia que en ello tienen los ligantes y los metales alcalinotérreos.

OBJETIVO GENERAL DEL PROYECTO

Sintetizar ligantes imidodicalcogenodifosfinatos simétrica y asimétricamente sustituidos y sus compuestos de coordinación con metales del grupo dos para determinar las características de la unión metal alcalinotérreo – calcógeno y el comportamiento químico que presentan.

OBJETIVOS PARTICULARES DEL PROYECTO

1. Síntesis de moléculas monoméricas o de baja oligomerización de imidodicalcogenodifosfinatos con metales del grupo dos.
2. Determinación de distancias de la unión metal-calcógeno, número de coordinación, geometrías, ángulos y otros factores de coordinación de los derivados metálicos preparados.
3. Definir la influencia de los ligantes y de las propiedades intrínsecas de los metales alcalinotérreos en las características de unión, estructurales y químicas observadas.

CAPÍTULO 2

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y reactivos.

Todos los reactivos usados fueron grado comercial y se usaron tal como fueron adquiridos. Los disolventes fueron destilados y obtenidos anhidros por métodos convencionales antes de su uso.

2.2 Métodos Analíticos.

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Melt-Temp II, y son informados sin corregir. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283 B, como pastillas de KBr. Para la espectrometría de masas (EM), se realizaron experimentos de bombardeo de átomos acelerados (FAB⁺) en un espectrómetro Jeol-JMS – SX102A, operado a un voltaje de 10 KV, con átomos de Xenón a 6 KeV, utilizando alcohol 3 – nitrobencílico como matriz y CH₂Cl₂ como disolvente. Los espectros de resonancia nuclear magnética de ¹H (300 MHz) y de ³¹P (121.6 MHz), fueron determinados en un equipo Jeol Eclipse +300 a temperatura ambiente, utilizando como referencia externa TMS (¹H) y H₃PO₄ (³¹P) al 85 %, y como disolvente CDCl₃.

Se lograron obtener cristales de calidad adecuada por evaporación lenta de un solo disolvente. Más adelante se detallan los métodos de obtención para cada producto. Los estudios de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Siemens P4 con radiación monocromática MoK α (λ = 0.71073). Los estudios se realizaron a temperatura ambiente usando métodos directos para la resolución de las estructuras con el programa SHELXS – 97,^[36] y el refinamiento por diagonalización de mínimos cuadrados con el programa SHELXL – 97.^[37] Las copias de los datos de cristalografía se pueden obtener en la base de datos de “Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publications”. Los análisis elementales fueron determinados en los laboratorios de Galbraith Inc. (Knoxville, Tennessee, E. U. A.)

2.3 Ligantes y compuestos preparados

En la tabla 3 se muestra la relación de ligantes imidotetraorganodicalcógénodifosfinato que se prepararon para sintetizar los compuestos. Al plantear este proyecto se consideró el uso de ligantes asimétricos en referencia a los átomos del calcógeno, pero a medida que se avanzó

experimentalmente se descartó usar los que contenían S o Se sobre los átomos de fósforo, considerando que cuando este tipo de ligantes se utilizaron, no se obtuvieron buenos resultados.

Tabla 3. Ligantes imidotetraorganodicalcógenodifosfinato preparados

LIGANTE	No. COMPUESTO	IDENTIFICADOR
$\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{O}_2$	1	OPNPO
$\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{O}_2$	2	OPNPS
$\text{O}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})\text{O}_2$	3	OPNPSe
$\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{O}_2$	4	OPNPOS
$^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})^1\text{Pr}_2$	5	$^1\text{PrPNPS}$
$^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})^1\text{Pr}_2$	6	$^1\text{PrPNPSe}$
$^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{Se})^1\text{Pr}_2$	7	$^1\text{PrPNPSSe}$

En la tabla 4 se muestra la relación de compuestos preparados. Para cada uno de ellos se indica el método de síntesis.

Tabla 4. Compuestos preparados

LIGANTE	K	Mg	Ca	Sr	Ba
$\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{O}_2$	m (8)	M (12)	M, D (14)	D (21)	M (25)
$\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{O}_2$	m (9)	M (13)	M, D (15)	D (22)	M (26)
$\text{O}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})\text{O}_2$			D (16)		
$\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{O}_2$			D (17)	D (23)	
$^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})^1\text{Pr}_2$	m (10)		D (18)	M, D (24)	M (27)
$^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})^1\text{Pr}_2$			D (19)		
$^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{Se})^1\text{Pr}_2$	m (11)		D (20)		

m = Metalación M = Metátesis D = Síntesis Directa

Las sales de potasio sintetizadas se usaron como intermediarios para preparar por metátesis algunos de los compuestos.

2.4 Métodos de síntesis de ligantes.

2.4.1 Ligante Bis(difenilfosfino)imina $[(P\phi_2)_2NH]$ ^[38]

A una disolución de 22.05 g (0.1 mol) de ϕ_2PCl en 80 mL de tolueno, se le adicionaron gota a gota 8.05 g (0.05 mol) de hexametildisilazano en 60 mL de tolueno, en un tiempo de 50 minutos, con agitación y conservando la temperatura a 55 – 60°C. Entonces la mezcla se calentó a una temperatura entre 85 – 90°C, conservando la reacción con agitación durante 3.5 horas, después de lo cual se dejó enfriar el matraz a temperatura ambiente. Durante toda la reacción se mantuvo atmósfera de argón. Después de destilar el Me_3SiCl y el tolueno, el compuesto fue recrystalizado de EtOH, obteniéndose un polvo blanco cristalino con un rendimiento del 63% (12.13 g 0.03 mol) y punto de fusión de 146 – 148°C. (literatura: 144.5 – 146.5°C)^[39]

2.4.2 Ligante Ácido imidotetrafenildifosfínico $[(OP\phi_2)_2NH]$ ^[38] (1)

Una disolución de 1.5 mL (26 mmol) de H_2O_2 (50 %) en 40 mL de THF, fue adicionada gota a gota a una disolución de $[(P\phi_2)_2NH]$ (5.0 g, 13 mmol) en 60 mL de n – hexano, en un baño de hielo y con agitación durante un tiempo de 2 horas. Posteriormente la mezcla se dejó en agitación por un tiempo de 1.5 horas. Transcurrido este tiempo se filtró el sólido formado y se lavó con n – hexano. Se obtuvo un polvo blanco, con un rendimiento de 94% (5.1 g, 12 mmol) y punto de fusión de 266 – 268°C (literatura: 268 – 269°C).^[38]

2.4.3 Ligante Ácido imidotetrafenilditiodifosfínico $[(SP\phi_2)_2NH]$ ^[38] (2)

Una mezcla de $[(P\phi_2)_2NH]$ (5.0 g, 13 mmol) y azufre elemental (0.83 g, 26 mmol) en 70 mL de tolueno fue calentada a reflujo durante 6 horas utilizando un baño de aceite, conservando todo este tiempo atmósfera de argón. Al terminar el reflujo, la mezcla de reacción fue llevada lentamente a temperatura ambiente propiciando la formación de cristales incoloros, con un rendimiento de 92 % (5.36 g, 12 mmol) y punto de fusión de 209 – 211°C (literatura: 212 – 214°C).^[38]

2.4.4 Ligante Ácido imidotetrafenildiselenodifosfínico [(SeP O_2) $_2$ NH]^[38] (3)

Una mezcla de [(P O_2) $_2$ NH] (5.0 g, 13 mmol) y selenio elemental (2.054 g, 26 mmol) en 60 mL de tolueno fue calentada a reflujo durante 6 horas utilizando un baño de aceite, conservando todo este tiempo atmósfera de argón. Al terminar el reflujo, la mezcla de reacción fue llevada lentamente a temperatura ambiente propiciando la formación de cristales incoloros, con un rendimiento de 63 % (4.44 g, 8.2 mmol) y punto de fusión de 210 – 211°C (literatura: 208 – 211°C).^[38]

2.4.5 Ligante Ácido imidotetrafeniltiaoxadifosfínico [(SP O_2)(OP O_2)NH]^[40] (4)

Una solución de LiBuⁿ en n-hexano (6.52 mL, 2.5 M, 16 mmol) se agregó gota a gota a una suspensión de $\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$ (3.8 g, 16 mmol) en 60 mL de THF anhidro, en un tiempo de 15 minutos. Como la reacción es exotérmica, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente, dejándola en agitación por una hora. Entonces se inició la adición de $\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ (1.92 g, 8 mmol) en 20 mL de THF, durante un tiempo de 15 minutos y conservando atmósfera de argón. La mezcla de reacción fue agitada durante una hora. Se extrajo la mitad del disolvente y enseguida se agregaron 200 mL de agua destilada. Se terminó de extraer el disolvente. La solución viscosa fue filtrada, recuperando el $\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$ sin reaccionar. El filtrado conteniendo la sal de litio fue tratado con HCl al 10%, hasta que no se observó ningún precipitado. El producto sólido de color blanco fue recuperado por filtración, después de lo cual se recrystalizó de etanol como cristales de color blanco, con un rendimiento del 87% (3.0 g, 7.0 mmol) y punto de fusión 171 – 172°C (literatura: 172 – 174°C).^[39]

2.4.6 Ligante Ácido imidotetraisopropilditiodifosfínico [(SPⁱPr $_2$) $_2$ NH]^[8a] (5)

Una solución de 64 mmoles (10 mL) de clordiisopropilfosfina en 50 mL de tolueno se agregó gota a gota (durante 60 minutos), a una solución de 32 mmoles (6.8 mL) de hexametildisilazano en 30 mL de tolueno, manteniendo la temperatura a 80°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura, con agitación durante 3 horas, después de lo cual se dejó enfriar a temperatura ambiente. A esta mezcla de reacción se agregaron 62.5 mmoles (2.0 g) de azufre elemental. La reacción continuó en agitación bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente durante 12 horas. Posteriormente, el disolvente se eliminó al vacío y el producto se recrystalizó de una

mezcla de diclorometano/hexano, obteniéndose 4.16 g de cristales blancos, con un rendimiento de 42.9% (13.3 mmol) y punto de fusión de 155 – 160°C (literatura: 165 – 166°C).^[8a]

2.4.7 Ligante Ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico [(SePⁱPr₂)₂NH]^[42] (6)

Una solución de 16 mmoles (2.5 mL) de clordiisopropilfosfina en 20 mL de tolueno se agregó gota a gota (durante 20 minutos), a una solución de 8 mmoles (1.7 mL) de hexametildisilazano en 10 mL de tolueno, manteniendo la temperatura a 80°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura, con agitación durante 3 horas, después de lo cual se dejó enfriar a temperatura ambiente. A esta mezcla de reacción se agregaron 16 mmoles (1.3 g) de selenio elemental. La reacción se mantuvo a reflujo, con agitación y bajo atmósfera de argón durante 6 horas, tras lo cual se filtró en caliente, y se evaporó el disolvente al vacío. El producto crudo se recrystalizó de una mezcla de diclorometano/hexano, obteniéndose 2.2 g de cristales blanco rosáceos, con un rendimiento de 67.6% (5.4 mmol) y punto de fusión de 172 – 173°C (literatura: 172 – 173°C).^[42]

2.4.8 Ligante Ácido imidotetraisopropilselenotiodifosfínico [(SPⁱPr₂)(SePⁱPr₂) NH]^[42] (7)

Una solución de 32 mmoles (5.0 mL) de clordiisopropilfosfina en 20 mL de tolueno se agregó gota a gota (durante 20 minutos), a una solución de 16 mmoles (3.4 mL) de hexametildisilazano en 10 mL de tolueno, manteniendo la temperatura a 80°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura, con agitación durante 3 horas, después de lo cual se dejó enfriar a temperatura ambiente. A esta mezcla de reacción se agregaron 16 mmoles (1.3 g) de selenio elemental. La reacción se mantuvo con agitación y bajo atmósfera de argón durante 12 horas. Transcurrido ese tiempo, se agregaron 15 mmoles (0.48 g) de azufre elemental y la mezcla de reacción se agitó durante 6 horas a temperatura ambiente. El exceso de disolvente se eliminó al vacío y el producto se recrystalizó de una mezcla de diclorometano/hexano, obteniéndose 2.0 g de cristales blancos, con un rendimiento de 37.0% (5.5 mmol) y punto de fusión de 164 – 167°C.

2.5 Métodos de síntesis de compuestos

2.5.1 Sales de potasio de los ligantes imidotetralquildicalcógenodifosfínicos (8-11)

Las sales derivadas de los ligantes imidotetralquildicalcógenodifosfínicos se sintetizaron utilizando terbutóxido de potasio (X = O,^[38] X = S^[43] y X = Se^[44]), el cual fué agregado en

proporción estequiométrica a una suspensión de los compuestos $[(XPR_2)_2NH]$ ($X = O, S, Se$ $R = Ph, ^iPr$) en 50 mL de etanol y puestos en agitación durante seis horas. Los productos fueron filtrados y lavados con hexano. Se obtuvieron los siguientes rendimientos: $X = O, R = \emptyset$ (76%); $X = S, R = \emptyset$ (85%); $X = S, R = ^iPr$ (91%); y $X = S, Se, R = ^iPr$ (83%).

2.5.2 Método de preparación de compuestos por metátesis.

Se pesó 1.0 mmol de cada una de las sales de potasio de los ligantes imidotetralquildicalcogenodifosfínicos $K[(XPR_2)_2N]$ ($X = O, S$ y $R = \emptyset, ^iPr$), y 0.5 mmol de las sales de cada metal alcalinotérreo MCl_2 ($M = Mg, Ca$ y Ba). La mezcla fue disuelta en 80 mL de THF anhidro y calentada a reflujo durante dos horas manteniendo atmósfera de argón, después de lo cual fue filtrada en caliente, lavando el residuo sólido con dos porciones de 10 mL de metanol, etanol y THF caliente, sucesivamente. Al remover los volátiles con vacío se obtuvieron los compuestos como polvos de color blanco, con los rendimientos indicados en la tabla 5.

Tabla 5. Rendimiento de los compuestos preparados por metátesis

LIGANTE	Mg	Ca	Ba
$\emptyset_2P(O)NHP(O)\emptyset_2$	87%	65%	84%
$\emptyset_2P(S)NHP(S)\emptyset_2$	77%		78%
$iPr_2P(S)NHP(S)iPr_2$			73%

2.5.3 Método de preparación de compuestos por síntesis directa.

Se pesó 1.0 mmol de cada uno de los ligantes imidotetralquildicalcogenodifosfínicos $[(XPR_2)_2NH]$ ($X = O, S, Se$ y $R = \emptyset, ^iPr$), y 0.5 mmol del metal alcalinotérreo M° ($M^\circ = Ca$ y Sr), cuidando de mantener atmósfera de argón al momento de cortar laminillas de los metales. La mezcla de los dos reactivos se colocó en 80 mL de THF anhidro, utilizando matraz Schlenk para conservar atmósfera de argón. A través de la mezcla de reacción se hizo pasar una fuerte corriente de NH_3 anhidro durante 30 minutos, después de lo cual se dejó en agitación a temperatura ambiente durante toda la noche, observándose después de ese tiempo que todo el metal se había consumido. La mezcla se filtró, y al remover los volátiles con vacío se obtuvieron los compuestos como polvos de color blanco, con los rendimientos dados en la tabla 6.

Tabla 6. Rendimiento de los compuestos preparados por síntesis directa

LIGANTE	Ca	Sr
$\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{O}_2$	93%	94%
$\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{O}_2$	73%	82%
$\text{O}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})\text{O}_2$	Desc.	----
$\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{S})\text{O}_2$	85%	84%
${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S}){}^i\text{Pr}_2$	68%	63%
${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se}){}^i\text{Pr}_2$	Desc.	----
${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{Se}){}^i\text{Pr}_2$	Desc.	----

Desc. = Descomposición del producto con precipitación de selenio

2.5.4 Compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (12)

Obtenido por metátesis como un polvo blanco. Inicia descomposición, sin fundir, después de 210°C. **Fórmula mínima:** $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Mg}$. **P. M.** 856.30 g/mol. **IR** (KBr): 1262 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$. **EM** (FAB^+ , CH_2Cl_2) m/z : 857 $[\text{M}^+]$, 779 $[\text{Mg}[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}][(\text{OP}\text{O}_2)(\text{OP}\text{O})\text{N}]^+]$, 657 $[\text{Mg}[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}][(\text{OP}\text{O}_2)(\text{O})]^+]$, 440 $[\text{Mg}[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}]^+]$. **RNM** de ${}^1\text{H}$ (CDCl_3) δ = 7.63 (16H, m, H orto), 7.18 (8H, m, H para), 7.04 (16H, m, H meta), 3.53 (3H, m, $\text{OCH}_2 - \text{THF}$), 2.05 (3H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{THF}$). **RNM** de ${}^{31}\text{P}$ (CDCl_3 , H_3PO_4 85%) δ = 18.90.

2.5.5 Compuesto $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (14)

Obtenido por metátesis y por síntesis directa, en forma de polvo blanco, aunque este último método fue seleccionado como el más adecuado para obtener el producto. El espectro de RNM de ${}^1\text{H}$ mostró 3.5 moléculas de THF por cada molécula de derivado metálico. Inicia descomposición, sin fundir, después de 180°C. **Fórmula mínima:** $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Ca}$. **P. M.** 872.83 g/mol. **IR** (KBr): 1261 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$. **EM** (FAB^+ , CH_2Cl_2) m/z : 873 $[\text{M}^+]$, 795 $[\text{Ca}[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}][(\text{OP}\text{O}_2)(\text{OP}\text{O})\text{N}]^+]$, 456 $[\text{Ca}[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}]^+]$. **RNM** de ${}^1\text{H}$ (CDCl_3) δ = 7.60 (16H, m, H orto), 7.14 (8H, m, H para), 6.98 (16H, m, H meta), 3.92 (14H, m, $\text{OCH}_2 - \text{THF}$), 1.79 (14H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{THF}$). **RNM** de ${}^{31}\text{P}$ (CDCl_3 , H_3PO_4 85%) δ = 19.1.

2.5.6 Compuesto $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28)

Obtenido de una solución saturada de $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (**14**) en acetona, después de dejar este compuesto durante varias semanas con evaporación lenta del disolvente. **Fórmula mínima:** $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_9\text{P}_8\text{Ca}_2$. **P. M.** 1963.6 g/mol. **IR** (KBr): 1261 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$. **EM** (FAB^+ , CH_2Cl_2) m/z : 1745 $[\text{M}^+]$, 1328 $[\text{Ca}_2[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}]_3^+]$, 456 $[\text{Ca}[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}]^+]$. **RNM** de ^1H (CDCl_3) δ = 7.65 (16H, m, H orto), 7.19 (8H, m, H para), 7.05 (16H, m, H meta). **RNM** de ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 85%) δ = 19.5. Anal. Calc. para $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_9\text{P}_8\text{Ca}_2$ (%): C, 65.38; H, 4.69. Encontrado: C, 65.59; H, 4.79.

2.5.7 Compuesto $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (29)

Obtenido de una solución saturada de $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (**14**) en una mezcla 1:3 de CH_2Cl_2 /hexano, después de dejar este compuesto durante varias semanas con evaporación lenta de la mezcla. **Fórmula mínima:** $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Ca}$. **P. M.** 1082 g/mol. **IR** (KBr): 1261 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$. **EM** (FAB^+ , CH_2Cl_2) m/z : 873 $[\text{M}^+]$, 456 $[\text{Ca}[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}]^+]$, 73 (CaO_2). **RNM** de ^1H (CDCl_3) δ = 8.72 [2H, s ancho, $-\text{OCH}(\text{OOH})(\text{CH}_2)_3-$], δ = 7.57 (16H, m, H orto), 7.12 (8H, m, H para), 6.93 (16H, m, H meta), 5.57 [2H, m, $-\text{OCH}(\text{OOH})(\text{CH}_2)_3-$], 3.93 [4H, m, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OOH})-$], 1.79, 1.97 [8H, m, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OOH})-$]. **RNM** de ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 85%) δ = 19.3. Anal. Calc. para $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_4\text{Ca}$ (%): C, 62.10; H, 5.36. Encontrado: C, 62.48; H, 5.37.

2.5.8 Compuesto $\text{Sr}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (21)

Obtenido por síntesis directa, en forma de polvo blanco. El espectro de RNM de ^1H mostró 2.8 moléculas de THF por cada molécula del compuesto. Inicia descomposición, sin fundir, después de 185°C . **Fórmula mínima:** $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Sr}$. **P. M.** 920.37 g/mol. **IR** (KBr): 1260 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$. **EM** (FAB^+ , CH_2Cl_2) m/z : 921 $[\text{M}^+]$, 843 $[\text{Sr}[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}][(\text{OP}\text{O}_2)(\text{OP}\text{O})\text{N}]^+]$, 767 $[\text{Sr}[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}][(\text{OP}\text{O}_2)(\text{OP})\text{N}]^+]$, 504 $[\text{Sr}[(\text{OP}\text{O}_2)_2\text{N}]^+]$. **RNM** de ^1H (CDCl_3) δ = 7.2 – 7.6 (40H, m, Ar), 3.88 (11.2H, m, $\text{OCH}_2 - \text{THF}$), 1.78 (11.2H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{THF}$). **RNM** de ^{31}P (CDCl_3 , H_3PO_4 85%) δ = 17.6.

2.5.9 Compuesto $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (30)

Obtenido por cristalización a partir de $\text{Sr}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (**21**), después de conservar en reposo algunas semanas una solución saturada de este compuesto en dimetoxietano (DME), a

temperatura ambiente. Inicia descomposición, sin fundir, después de 200°C. **Fórmula mínima:** $C_{102}H_{92}N_4O_{14}P_8Sr_2$. **P. M.** 2019.24 g/mol. **IR** (KBr): 1260 cm^{-1} $\nu_{as}(P_2N)$. **RNM** de ^{31}P ($CDCl_3$, H_3PO_4 85%) $\delta = 17.6$. Anal. calc. para $C_{102}H_{92}N_4O_{14}P_8Sr_2$ (%): C 60.62, H 4.59; encontrado C 61.04, H 4.96.

2.5.10 Compuesto $Ba[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot 3THF$ (25)

Obtenido por metátesis, en forma de polvo blanco. El espectro de RNM de 1H mostró 3.0 moléculas de THF por cada molécula de compuesto. Inicia descomposición, sin fundir, después de 215°C. **Fórmula mínima:** $C_{48}H_{40}N_2O_4P_4Ba$. **P. M.** 970.08 g/mol. **IR** (KBr): 1262 cm^{-1} $\nu_{as}(P_2N)$. **EM** (FAB^+ , CH_2Cl_2) m/z: 971 [M^+], 554 [$Ba[(\emptyset_2PO)_2N]^+$]. **RNM** de 1H ($CDCl_3$) $\delta = 7.2 - 7.6$ (40H, m, Ar), 3.70 (12H, m, $OCH_2 - THF$), 1.77 (12H, m, $OCH_2CH_2 - THF$). **RNM** de ^{31}P ($CDCl_3$, H_3PO_4 85%) $\delta = 17.7$.

2.5.11 Compuesto $Ba_2[(\emptyset_2PO)_2N]_4 \cdot 2C_4H_8O_3$ (31)

Obtenido por cristalización a partir de $Ba[(\emptyset_2PO)_2N]_2 \cdot nTHF$ (25), después de conservar en reposo algunas semanas una solución saturada de este compuesto en tetrahidrofurano (THF), a temperatura ambiente. Inicia descomposición, sin fundir, después de 226°C. **Fórmula mínima:** $C_{104}H_{96}Ba_2N_4O_{14}P_8$. **P. M.** 2146.62 g/mol. **IR** (KBr): 1262 cm^{-1} $\nu_{as}(P_2N)$. **EM** (FAB^+ , CH_2Cl_2) m/z: 1941 [M^+], 1524 $Ba_2[(\emptyset_2PO)_2N]_3$. **RNM** de ^{31}P ($CDCl_3$, H_3PO_4 85%) $\delta = 17.7$. Anal. calc. para $C_{104}H_{96}Ba_2N_4O_{14}P_8$ (%): C 58.09, H 4.50; encontrado C 57.72, H 4.76.

CAPÍTULO 3

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Preparación de ligantes.

Los métodos de oxidación de bis(diarilfosfino)imina o bis(dialquiltfosfino)imina $[(PR_2)_2NH]$, con O, S o Se para la preparación de ligantes simétricos, se llevaron a cabo siguiendo las técnicas ya descritas,^[38] considerando que la obtención de un punto de fusión igual al informado es indicativo de la obtención del ligante esperado. Este mismo criterio se aplicó en el caso de la obtención de ligantes asimétricos, de los cuales también ya se ha hecho referencia.^[40,42] Adicionalmente, se usaron técnicas instrumentales para confirmar su presencia. Los resultados obtenidos por espectroscopia de IR, de RNM y de espectrometría de masas corroboraron la obtención de estos ligantes al compararlos con los informados en la literatura.^[9] Como se establece en la tabla 3 de la sección 2.3, se prepararon ligantes imidotetrafenildicalcogénodifosfinato simétricamente sustituidos con O, S y Se; y el asimétricamente sustituido con O y S. También se prepararon ligantes imidotetraisopropildicalcogénodifosfinato simétricamente sustituidos con S y Se y el asimétricamente sustituido con S y Se. La síntesis de éstos tres últimos ligantes se realizó con la finalidad de verificar si podían prepararse compuestos estables con ligantes conteniendo S y Se y el radical isopropilo unidos a los átomos de fósforo, al coordinarse a los metales alcalinotérreos. Por los resultados obtenidos con el ligante derivado del ácido imidotetrafenildifosfínico, es de esperarse que se logre la preparación de compuestos con los metales alcalinotérreos y el ligante derivado del ácido imidotetraisopropildifosfínico, obteniendo productos estables. Seguramente será interesante su obtención, para probar si el comportamiento químico generando α -hidroperoxidación es similar al de los compuestos sintetizados cuando el ligante contiene fenilos.

3.2 Sales de potasio de ligantes

En la tabla 7 se informan los puntos de fusión y datos espectroscópicos obtenidos para estos compuestos, comparándolos con algunos de los descritos en la literatura, pues aún cuando se informa la síntesis para las cuatro sales, no es así para algunos de sus datos espectroscópicos.

Tabla 7. Valores espectroscópicos para las sales de potasio preparadas

SAL DE POTASIO	IR (cm ⁻¹)	v _{as} (P ₂ N)	ESPECTROM. MASAS		³¹ P RNM δ = ppm		p.f. (°C)
	Esperado	Observado	Esperado	Observado	Esperado	Observado	
Ø ₂ P(O)NHP(O)Ø ₂	1250 – 1200	1239	455	456 (FAB ⁺)	10.5	16.02	285
Ø ₂ P(S)NHP(S)Ø ₂	1250 – 1200	1196	487	488 (FAB ⁺)	35.6	36.58	361 d
¹ Pr ₂ P(S)NHP(S) ¹ Pr ₂	1250 – 1200	1271	351	352 (FAB ⁺)	-----	61.46	230 d
¹ Pr ₂ P(S)NHP(Se) ¹ Pr ₂	1250 – 1200	1268	399	400 (FAB ⁺)	-----	62.4 – 54.2	227 d

d = descomposición del producto

3.3 Compuestos del ácido imidotetrafenildifosfínico

Como ya se comentó, se consideró realizar la investigación preparando una serie homóloga de compuestos de coordinación, con ligantes imidotetraorganodicalcógenodifosfinatos simétricamente y asimétricamente sustituidos en los átomos calcógeno, y con metales del grupo dos. En base a los resultados que se discutirán más adelante, los derivados metálicos obtenidos no sufrieron cambios al usar el ácido imidotetrafenildifosfínico como ligante, a diferencia de cuando el ligante contenía S o Se. Inicialmente también se consideró la síntesis y estudio de los complejos de berilio para preparar series homólogas con los metales. Después de algunos experimentos, se descartó seguir trabajando con este metal debido a las siguientes razones:

- El berilio metálico no es activado por amoníaco líquido anhidro, limitando con esto la síntesis directa de sus derivados metálicos.
- La reacción de metátesis arrojó muy pobres resultados en cuanto a rendimiento, pureza y solubilidad de los derivados metálicos, factores que impidieron obtener productos de la calidad adecuada para su estudio.
- Las reacciones de transmetalación, partiendo de derivados metálicos de berilio como β-dicetonas, también generan problemas de pureza que hacen difícil obtener productos de la calidad adecuada para su estudio.^[14]
- Adicionalmente, aún cuando se usó equipo de seguridad para su manejo, la toxicidad comprobada del berilio y sus derivados es un factor que también influyó en la decisión de no seguir trabajando con este metal.

3.3.1 Compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (12)

De acuerdo a lo informado experimentalmente en la sección 2.5.4, este compuesto fue sintetizado por metátesis. Aún cuando se sabe que bajo condiciones de altas temperaturas y presión el amoníaco líquido anhidro puede activar al magnesio metálico, bajo las condiciones experimentales empleadas no fue posible su preparación por síntesis directa. El compuesto fue caracterizado por métodos espectroscópicos, determinándose por RNM de ^1H la presencia de 0.75 moléculas de THF por cada molécula del compuesto. El espectro de RNM de ^1H no muestra productos de degradación oxidante en las moléculas de este disolvente, por lo que no es posible suponer que el compuesto muestre este comportamiento, como sí se observa para los derivados de los metales más pesados de este grupo.

Los espectros de IR, masas (FAB^+) y RNM de ^{31}P para el compuesto se muestran en las figuras 8-10, observándose y comprobándose los datos ya informados en la sección 2.5.4

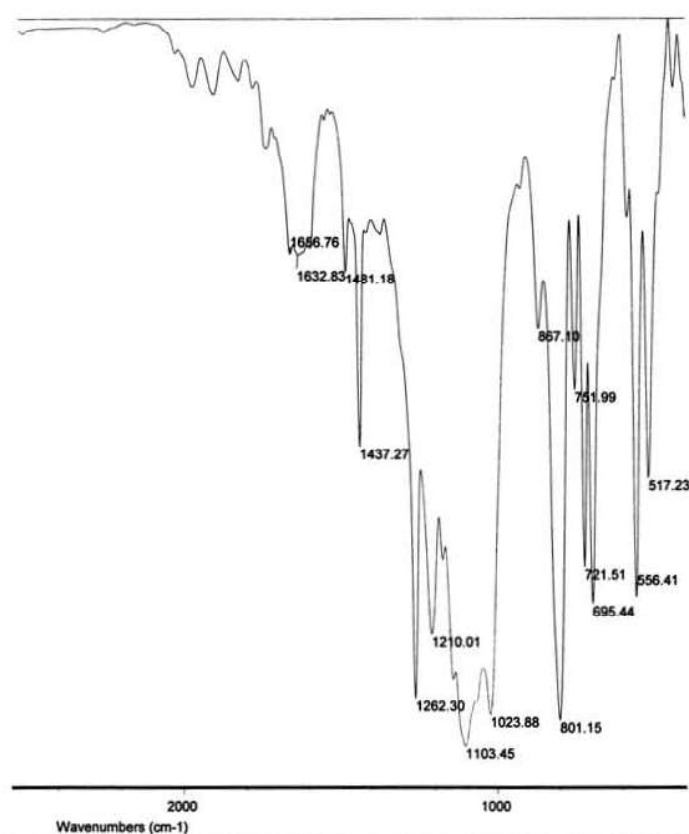


Figura 8. Espectro de IR del compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (12)

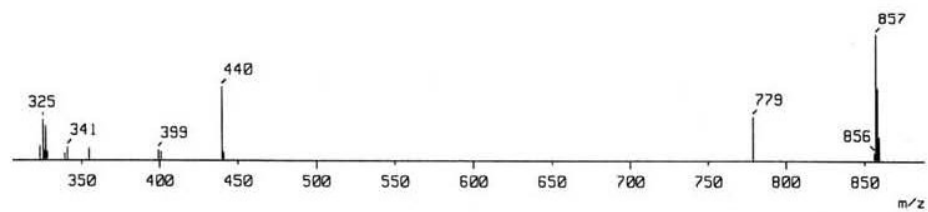


Figura 9. Espectro de masas (FAB^+) del compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (12)

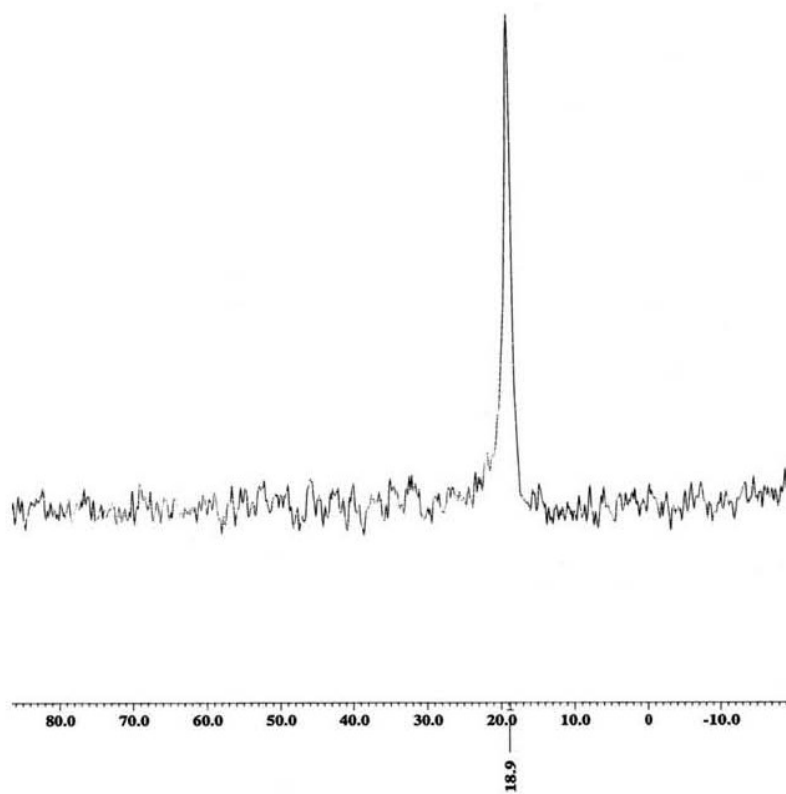


Figura 10. Espectro de RNM de ^{31}P del compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (12)

Aún cuando se hicieron varios intentos para obtener monocristales para el análisis de este compuesto por difracción de rayos-X, por ninguna de las técnicas empleadas se lograron de la calidad adecuada. Los resultados obtenidos de un cristal muy pequeño que pudo ser analizado confirman la presencia de una geometría octaédrica del compuesto, con tres moléculas de ligante alrededor del centro metálico. El desorden de la estructura no permitió el refinamiento para obtener ángulos y distancias, y determinar el tipo de unión que presentan cada uno de los ligantes. Sin embargo se deja entrever que las distancias Mg – O con uno de los ligantes son mayores que las presentadas por los otros dos, lo que hace suponer que una molécula de ligante se encuentra coordinada en forma neutra, mientras que dos de ellas lo hacen perdiendo un protón y por lo tanto estabilizando el estado de oxidación +2 del metal. De los compuestos preparados con el ácido imidotetrafenildifosfínico, este es el único del que no se pudieron determinar con certeza sus características estructurales y observar algún comportamiento químico que influya en los éteres usados como disolventes. En la figura 11 se muestra la estructura de barras y esferas que se logró obtener para este compuesto.

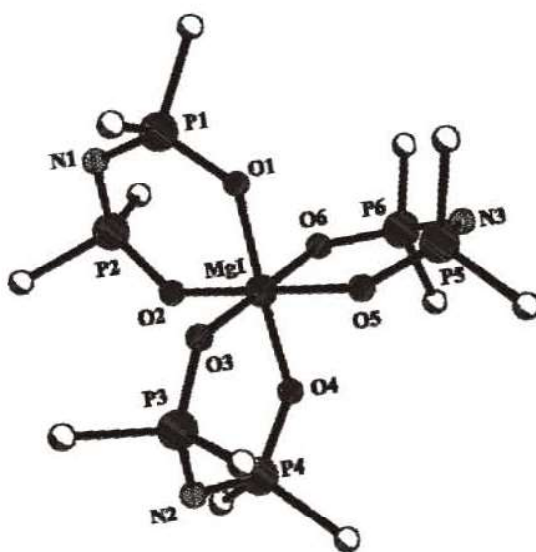
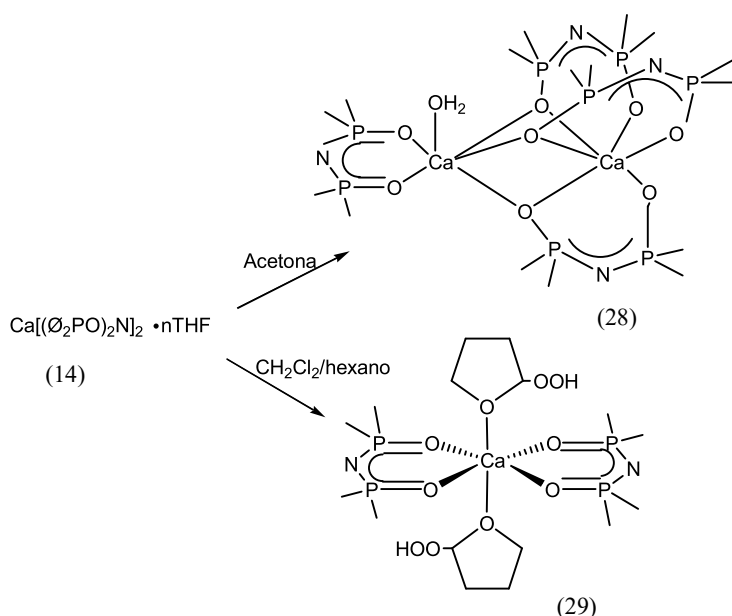


Figura 11. Geometría del compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_3$

3.3.2 Compuesto $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (14) y la obtención de $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28) y $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (29) a través de dos rutas de reactividad independientes.

Aún cuando el compuesto (14) fue preparado por metátesis y por síntesis directa, este último método fue el que se empleó para obtener un producto con mejor rendimiento y con mayor

pureza. La insolubilidad del cloruro y de otras sales de calcio empleadas, en THF usado como disolvente, es un factor que influyó para que la síntesis por metátesis no diera mejores resultados. Para obtener monocristales se probó el método de difusión con diferentes pares de disolventes a temperatura ambiente y con refrigeración a -4°C , no lográndose buenos resultados. Después de varios intentos para obtener monocristales de calidad adecuada del compuesto **(14)** para su análisis por difracción de rayos-X, se obtuvieron dos compuestos diferentes. El compuesto dínuclear **(28)** se obtuvo por evaporación lenta de una solución saturada de **(14)** en acetona, mientras que el compuesto mononuclear **(29)** se obtuvo por evaporación lenta de una solución saturada del compuesto **(14)** en una mezcla 1:3 de CH_2Cl_2 /hexano (esquema 2). La naturaleza dínuclear del compuesto **(28)** se manifestó al observar el ión molecular por espectrometría de masas en m/z (FAB^+) 1745, valor que corresponde a $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4$.



Esquema 2. Rutas de reactividad para obtener los compuestos $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(28)** y $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ **(29)**

Como se menciona en las secciones 2.5.5, 2.5.6 y 2.5.7, los tres compuestos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos, y los compuestos **(28)** y **(29)** también por análisis elemental. De los resultados obtenidos es importante destacar la presencia de 3.5 moléculas de THF por cada molécula del compuesto **(14)**. En su espectro de RNM de ^1H no se observa la presencia de hidropéroxido o de productos de degradación de THF, por lo que se concluye que este proceso se genera en periodos de tiempo posteriores a la obtención del compuesto **(14)**.

3.3.2.1 Estructura determinada por difracción de rayos-X de los compuestos $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**28**) y $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (**29**)

Los datos cristalográficos, de colección y de refinamiento para (**28**) y (**29**) se resumen en la tabla 8. El empaquetamiento cristalino de (**28**) comprende unidades discretas del compuesto dinuclear de calcio, sin contactos intermoleculares entre cada especie.

Tabla 8. Datos cristalográficos para los compuestos $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**28**) y $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (**29**)

	Compuesto (28)	Compuesto (29)
Fórmula	$\text{C}_{96}\text{H}_{82}\text{Ca}_2\text{N}_4\text{O}_9\text{P}_8$	$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{CaN}_2\text{O}_{10}\text{P}_4$
Peso molecular	1763.58	1080.99
temp (K)	293(2)	293(2)
$\lambda(\text{\AA})$	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	$\text{P } 2_{1/n}$	$\text{P } _1$
$a(\text{\AA})$	14.196(1)	10.356(2)
$b(\text{\AA})$	24.354(1)	10.994(2)
$c(\text{\AA})$	27.169(2)	12.862(2)
$\alpha(^{\circ})$	90	96.699(3)
$\beta(^{\circ})$	103.297(1)	93.497(3)
$\gamma(^{\circ})$	90	109.256(3)
$V(\text{\AA}^3)$	9141(1)	1365.3(4)
Z	4	1
$\rho(\text{calc}) (\text{g}/\text{cm}^3)$	1.281	1.315
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0.323	0.291
$F(000)$	3672	566
Tamaño cristal (mm)	0.344 x 0.286 x 0.218	0.178 x 0.144 x 0.112
Intervalo $\theta (^{\circ})$	1.50 to 28.00	1.60 to 32.66
Rangos	-18 $\leq h \leq$ 18 -32 $\leq k \leq$ 32 -35 $\leq l \leq$ 35	-15 $\leq h \leq$ 15 -16 $\leq k \leq$ 16 -19 $\leq l \leq$ 17
Reflecciones colectadas	94589	26403
Reflecciones indep. (R_{int})	22053 [$R(\text{int}) = 0.0536$]	9717 [$R(\text{int}) = 0.0585$]
No. de datos/ret./param.	22053 / 0 / 1072	9717 / 0 / 335
GOF	0.987	1.009
$R1,^a wR2^b(I > 2\sigma(I))$	0.0774, 0.1009	0.0672, 0.1038
$R1,^a wR2^b(\text{todos los datos})$	0.1830, 0.1210	0.1450, 0.1174
Mayor dif. pico/cav. ($\text{e}/\text{\AA}^3$)	0.692 and -0.457	0.816 and -0.323

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad ^b wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

La estructura del compuesto dínuclear de (**28**) se ilustra en la figura 12, y los parámetros geométricos seleccionados se presentan en la tabla 9.

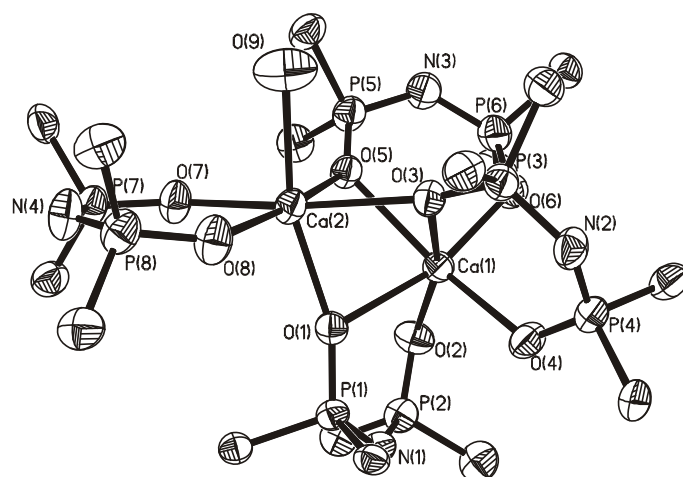


Figura 12. Estructura del compuesto dínuclear $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**28**)

Tabla 9. Longitudes de enlace [Å] y ángulos seleccionados [°] para $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**28**).

Ca(1)-O(6)	2.230(2)	Ca(2)-O(1)	2.344(2)
Ca(1)-O(4)	2.269(2)	Ca(2)-O(5)	2.388(2)
Ca(1)-O(2)	2.280(2)	Ca(2)-O(3)	2.397(2)
Ca(1)-O(1)	2.427(2)	Ca(2)-O(9)	2.448(3)
Ca(1)-O(5)	2.429(2)	O(1)···O(2)	3.235(3)
Ca(1)-O(3)	2.432(2)	O(3)···O(4)	3.175(4)
Ca(1)···Ca(2)	3.326(1)	O(5)···O(6)	3.167(4)
Ca(2)-O(7)	2.283(2)	O(7)···O(8)	3.057(3)
Ca(2)-O(8)	2.297(2)		
O(6)-Ca(1)-O(4)	99.2 (1)	O(8)-Ca(2)-O(1)	100.1(1)
O(6)-Ca(1)-O(2)	96.9 (1)	O(7)-Ca(2)-O(5)	88.9(1)
O(4)-Ca(1)-O(2)	99.4(9)	O(8)-Ca(2)-O(5)	172.5(1)
O(6)-Ca(1)-O(1)	165.5(1)	O(1)-Ca(2)-O(5)	82.5(1)
O(4)-Ca(1)-O(1)	94.0(1)	O(7)-Ca(2)-O(3)	162.6(1)
O(2)-Ca(1)-O(1)	86.8(1)	O(8)-Ca(2)-O(3)	113.6(1)
O(6)-Ca(1)-O(5)	85.5(1)	O(1)-Ca(2)-O(3)	78.4(1)
O(4)-Ca(1)-O(5)	157.3(1)	O(5)-Ca(2)-O(3)	73.8(1)
O(2)-Ca(1)-O(5)	102.1(1)	O(7)-Ca(2)-O(9)	96.3(1)
O(1)-Ca(1)-O(5)	80.0(1)	O(8)-Ca(2)-O(9)	83.8(1)
O(6)-Ca(1)-O(3)	99.0(1)	O(1)-Ca(2)-O(9)	163.2(1)
O(4)-Ca(1)-O(3)	84.9(1)	O(5)-Ca(2)-O(9)	95.7(1)
O(2)-Ca(1)-O(3)	162.6(1)	O(3)-Ca(2)-O(9)	85.1(1)
O(1)-Ca(1)-O(3)	76.1(1)	P(1)-N(1)-P(2)	133.4(2)
O(5)-Ca(1)-O(3)	72.4 (1)	P(3)-N(2)-P(4)	131.8(2)
O(7)-Ca(2)-O(8)	83.7(1)	P(5)-N(3)-P(6)	130.1(2)
O(7)-Ca(2)-O(1)	100.3(1)	P(7)-N(4)-P(8)	129.7(2)

En este compuesto los dos átomos de calcio son hexacoordinados, con una esfera de coordinación diferente para cada uno de ellos. El átomo metálico identificado como Ca(2) muestra una geometría de octaedro distorsionado a través del eje axial, el cual presenta un ángulo O(1) – Ca(2) – O(9) de $163.2(1)^\circ$, mientras que los cuatro oxígenos restantes [O(3), O(5), O(7), O(8)] se encuentran en el mismo plano ecuatorial ($\Sigma 359.99^\circ$). Las longitudes de enlace que corresponden al ligante cuyos oxígenos ecuatoriales no forman puente Ca (2) – O (7) [2.283(2) Å] y Ca (2) – O (8) [2.297(2) Å], son ligeramente más cortas que las observadas para los enlaces Ca (2) – O cuyos oxígenos se encuentran formando puente [promedio 2.392(2) Å]. Lo anterior se debe a la mayor densidad electrónica que los oxígenos que no forman puente aportan para quelatarse al metal. Una molécula de agua está coordinada a Ca (2) en una de las posiciones axiales, completando la hexacoordinación, mostrando una longitud de enlace [2.448(3) Å] similar a otros complejos de calcio que tienen moléculas de agua en su esfera de coordinación, como en [Ca(hfa)₂(H₂O)₂] [2.429(6) Å]^[45]. Los ángulos P – N – P para los ligantes que forman puente [promedio $131.8(2)^\circ$] y para el ligante que no forman puente [$129.7(2)^\circ$], concuerdan con los que presentan complejos similares Na[{(PhO)₂PO}₂N] (132.1°)^[20] y [Na(15-corona-5)]{Na₃[(Ph₂PO)₂N]₄} [promedio $129.8(3)^\circ$]^[18].

El átomo metálico identificado como Ca (1) presenta una geometría altamente distorsionada, siendo muy difícil establecer un arreglo geométrico para su entorno de coordinación. Los tres ligantes quelatados distorsionan una posible geometría octaédrica, generando más bien una figura similar a una hélice de tres aspas (figura 13), siendo posible identificar los ángulos que presentan los mayores valores, que corresponden a O(1)–Ca(1)–O(6) [$165.5(1)^\circ$], O(2)–Ca(1)–O(3) [$162.6(1)^\circ$] y O(4)–Ca(1)–O(5) [$157.3(1)^\circ$], mientras que los valores de los ángulos agudos son O(3)–Ca(1)–O(5) [$72.4(1)^\circ$], O(1)–Ca(1)–O(3) [$76.1(1)^\circ$] y O(1)–Ca(1)–O(5) [$80.0(1)^\circ$], que son formados por los oxígenos μ alrededor del átomo de calcio. Las longitudes de enlace de los oxígenos unidos a Ca (1) que no forman puente presentan un valor [promedio 2.255(2) Å] que es comparable al observado para el enlace Ca–O en el β -dicetonato [Ca₃(tmhd)₆] [av. 2.247(5) Å]^[15].

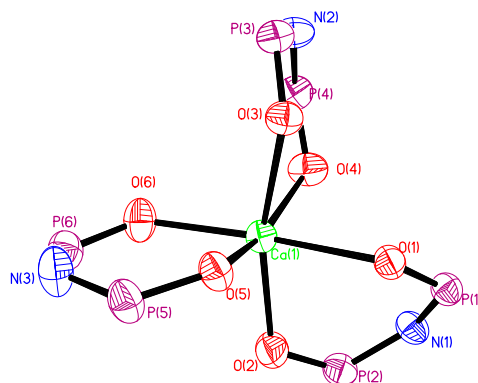


Figura 13. Geometría del átomo Ca (1) en el compuesto $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**28**)

La estructura molecular de (**28**) muestra un núcleo caracterizado por Ca_2O_3 , con tres átomos de oxígeno formando un puente entre los dos átomos de calcio, y que pertenecen a tres moléculas de ligante. Este núcleo presenta una geometría de bipirámide trigonal, en donde los dos átomos de calcio están colocados en los ápices de la bipirámide, mientras que los tres oxígenos se encuentran en los vértices del plano ecuatorial (figura 14). La distancia $\text{Ca} \cdots \text{Ca}$ (3.326 Å) es similar a la encontrada en un β -dicetonato de calcio [3.348(4) Å]^[47], y es característica de dos átomos de calcio unidos por tres átomos de oxígeno que forman un puente entre ellos. En el núcleo aquí mostrado las distancias $\text{Ca} - \text{O}$ al átomo de Ca (2) son ligeramente más cortas que las observadas para el átomo de Ca (1).

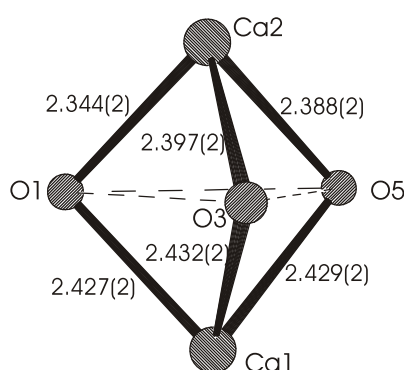


Figura 14. Núcleo de Ca_2O_3 en el compuesto $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**28**)

El compuesto (**29**) presenta un comportamiento espectroscópico similar al observado en el compuesto (**14**). El espectro de IR muestra una banda de absorción fuerte en 1261 cm^{-1} , la cual se asigna al movimiento de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$. El espectro de masas (FAB^+) muestra la misma señal que el compuesto (**14**) en m/z 873, que corresponde al fragmento $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2$, mientras que el espectro de RNM de ^{31}P muestra una sola señal en δ 19.3 ppm.

La estructura del complejo mononuclear de (**29**) se ilustra en la figura 15, y los parámetros geométricos seleccionados se presentan en la tabla 10.

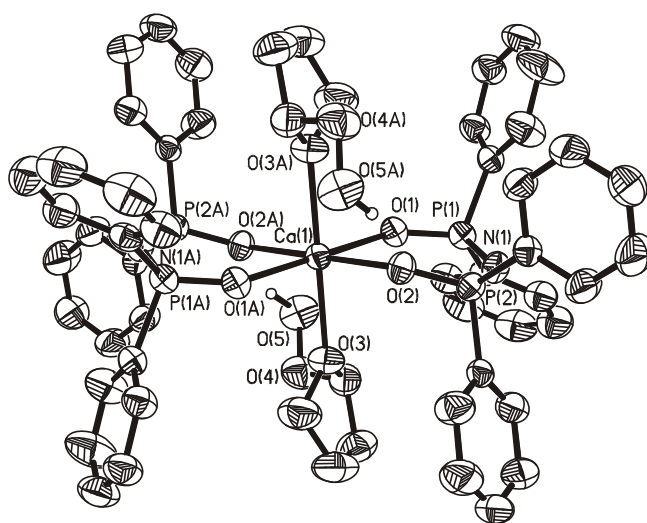


Figura 15. Estructura del complejo mononuclear $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (**29**)

Tabla 10. Longitudes de enlace [$\text{\AA}$] y ángulos seleccionados [$^\circ$] para $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (**29**)

Ca(1)-O(1A)	2.286(1)	Ca(1)-O(3A)	2.386(2)
Ca(1)-O(1)	2.286(1)	Ca(1)-O(3)	2.386(2)
Ca(1)-O(2)	2.349(1)	P(1)-O(1)	1.507(1)
Ca(1)-O(2A)	2.349(1)	P(2)-O(2)	1.516(1)
O(1A)-Ca(1)-O(1)	180.0	O(2)-Ca(1)-O(3A)	87.10(5)
O(1A)-Ca(1)-O(2)	95.54(5)	O(2A)-Ca(1)-O(3A)	92.90(5)
O(1)-Ca(1)-O(2)	84.46(5)	O(1A)-Ca(1)-O(3)	90.96(5)
O(1A)-Ca(1)-O(2A)	84.46(5)	O(1)-Ca(1)-O(3)	89.04(5)
O(1)-Ca(1)-O(2A)	95.54(5)	O(2)-Ca(1)-O(3)	92.90(5)
O(2)-Ca(1)-O(2A)	180.0	O(2A)-Ca(1)-O(3)	87.10(5)
O(1A)-Ca(1)-O(3A)	89.04(5)	O(3A)-Ca(1)-O(3)	180.0
O(1)-Ca(1)-O(3A)	90.96(5)	P(1)-N(1)-P(2)	131.4(1)

La molécula es centrosimétrica. La esfera de coordinación alrededor del átomo de calcio en este compuesto mononuclear muestra un octaedro ligeramente distorsionado. El plano ecuatorial está formado por los oxígenos de los dos ligantes imidotetrafenildifosfinato, con ángulos exocíclicos O(1) – Ca – O(2A) y O(1A) – Ca – O(2) de 95.5(1)°, y ángulos endocíclicos O(1) – Ca – O(2) y O(1A) – Ca – O(2A) con un valor de 84.5(1)°, (Σ 360°) que muestra el alto grado de planaridad. Las posiciones axiales son ocupadas por los oxígenos endocíclicos de dos moléculas de THF α -hidroperoxidadas. El valor de mordida O...O encontrado para el ligante fué de 3.116(6) Å. Los ángulos P – N – P de los ligantes presentan un valor de 131.3(1)°, que es comparable al encontrado en el compuesto (28).

Las longitudes de enlace Ca – O con valores de 2.286(1) y 2.349(1) Å que corresponden a los enlaces Ca – O(1) y Ca – O(2) respectivamente, muestran un patrón de coordinación asimétrico. La longitud de enlace Ca – O(1) es similar a la observada para los ligantes imidotetrafenildifosfinato que no forman puente en el compuesto (28), mientras que la longitud de enlace Ca – O(2) es significativamente más larga. La longitud de enlace Ca – O(THF) con valor de [2.386(2) Å] concuerda con la observada para Ca(BHT)₂(THF)₃·THF [promedio 2.393(3) Å]^[48] y [Ca(OAr)₂(THF)₃] [promedio 2.405(7) Å].^[49]

Pero el hecho más sobresaliente en este compuesto es la presencia de moléculas de THF α -hidroperoxidadas coordinadas al átomo central de calcio. Los α -hidroperóxidos son intermediarios que se forman en procesos de apertura del anillo de THF, promovidos por compuestos de metales de transición.^[50,51] Después de una revisión exhaustiva en la literatura, no se encontraron reportes de compuestos en donde una molécula de THF α -hidroperoxidada se coordine a un metal, ya sea de transición o del bloque principal. Existen reportes presentando uniones metal-hidroperóxido del tipo M – O – O – R, frecuentemente con metales de transición. Por lo tanto, este es el primer caso de un compuesto de tales características, mostrando la coordinación de dos moléculas de THF al átomo central de calcio y su α -hidroperoxidación *in situ*, completando la hexacoordinación alrededor del metal central.

Para investigar este hecho, se realizó el seguimiento por RNM de ¹H del compuesto (14) en THF, obteniendo una muestra y su espectro cada 48 horas, aproximadamente. Se observó la aparición de moléculas de THF α -hidroperoxidadas después de una semana de permanencia del compuesto en THF, en condiciones aerobias. Cuando una solución igual fue conservada en

atmósfera de argón y las muestras fueron tomadas conservando atmósfera inerte, no se observó la aparición de señales que indicaran α -hidroperoxidación del THF, con un seguimiento por un periodo de seis semanas. La evidencia para la presencia de moléculas de THF α -hidroperoxidadas se obtuvo por la aparición de una señal múltiple de RNM de ^1H en 5.57 ppm, que corresponde al protón α de la molécula de THF ($-\text{OCH}(\text{OOH})(\text{CH}_2)_3-$). También se observó una señal simple débil y ancha en 8.72 ppm, que corresponde al protón hidroperóxido ($-\text{OOH}$). Los grupos hidroperóxido se unen intramolecularmente a través de enlace de hidrógeno a oxígenos de ligantes coordinados al átomo de Ca. Las distancias O5 – O2A y O5A – O2 (2.720 Å), están en el intervalo que presentan los dos átomos de oxígeno (2.659-2.815 Å) cuando se forman enlaces de hidrógeno para otros compuestos reportados.^[52-55] En la figura 16 se muestran los enlaces de hidrógeno del compuesto (29).

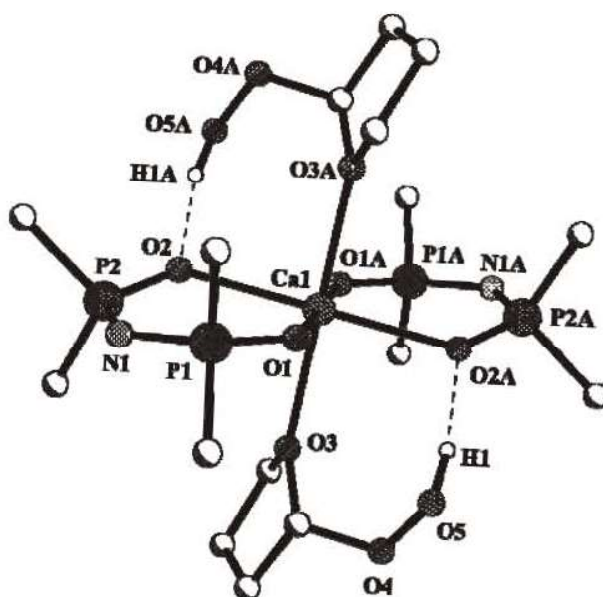


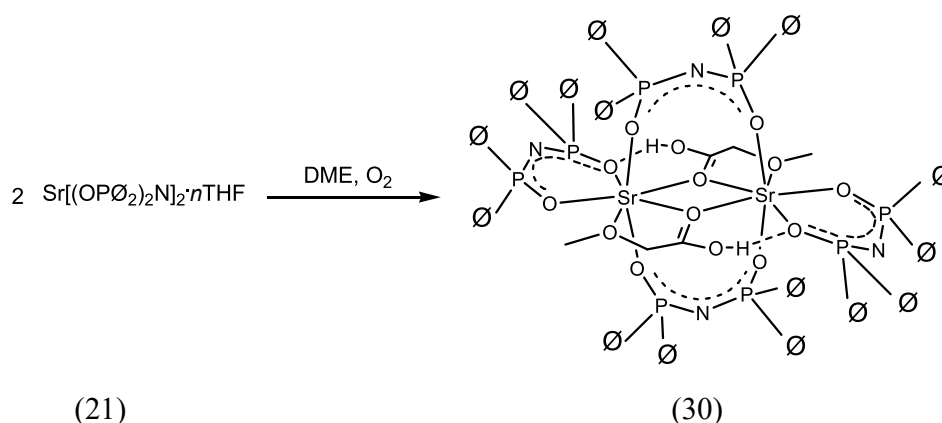
Figura 16. Enlace de hidrógeno de los grupos α -hidroperóxido en el compuesto $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (29)

3.3.3 Compuesto $\text{Sr}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (21) y la obtención de $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (30)

El compuesto (21) fue obtenido por síntesis directa, lo que permitió tener un producto con mejor rendimiento y sobre todo, con mayor pureza. Este compuesto fue caracterizado, tal como se

mencionó en la sección 2.5.8, mostrando ser ligeramente soluble en CH_2Cl_2 y CHCl_3 , pero insoluble en otros disolventes orgánicos como hexano, acetona y acetato de etilo.

Después de numerosos intentos para obtener monocristales de calidad adecuada del compuesto (21) para su análisis por difracción de rayos-X, se obtuvo un compuesto muy interesante. El complejo dínuclear (30) se obtuvo después de varias semanas, por evaporación lenta de una solución saturada del compuesto (21) en dimetoxietano, en condiciones aerobias y a temperatura ambiente (esquema 3).



Esquema 3. Ruta de reactividad para obtener el compuesto $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (30)

Como se menciona en la sección 2.5.9, el compuesto (30) fue caracterizado por métodos espectroscópicos y también por análisis elemental. Es importante destacar la coordinación de dos moléculas de ácido metoxiacético a los centros metálicos, colocadas en forma simétrica, observándose que el oxígeno del carbonilo de cada una de ellas establece un puente entre los dos átomos de Sr. El átomo de oxígeno de cada grupo metoxilo se coordina a cada uno de los átomos metálicos para completar el plano ecuatorial de una bipirámide pentagonal, que es la geometría observada alrededor de los centros metálicos. La presencia de moléculas de ácido metoxiacético indica la oxidación *in situ* de moléculas de dimetoxietano; disolvente usado en el proceso de cristalización.

Para obtener mayor información del proceso, se llevó a cabo un experimento, haciendo el seguimiento por RNM de ^1H del comportamiento de una solución del compuesto (21) en THF, bajo condiciones aerobias. Al tomar muestras de esta disolución, en forma periódica, se observó la presencia de moléculas de α -hidroperoxitetrahydrofurano después de una semana. Esto permite

confirmar la presencia de un α -hidroperóxido como intermediario en la degradación oxidante de este tipo de disolventes.

De la misma manera que en el caso del experimento con el compuesto (14) informado en la sección 3.3.2.1, cuando una solución de (21) en THF fue conservada en atmósfera de argón y las muestras fueron tomadas conservando atmósfera inerte, no se observó la aparición de señales que indicaran α -hidroperoxidación del disolvente, haciendo un seguimiento por un periodo de varias semanas. La evidencia para la presencia de moléculas de THF α -hidroperoxidadas también se realizó al observar la aparición de una señal múltiple de RNM de ^1H en 5.57 ppm, que corresponde al protón α de la molécula de THF ($-\text{OCH}(\text{OOH})(\text{CH}_2)_3-$). Como en el caso anterior, se observó una señal simple débil y ancha en 8.72 ppm, que corresponde al protón hidroperóxido ($-\text{OOH}$).

Es importante mencionar que también se experimentó preparando una solución de SrCl_2 en THF, la cual se mantuvo en condiciones aerobias por varias semanas, sin evidencia clara de α -hidroperoxidación del THF. Señales muy pequeñas que evidenciaron un lento proceso de oxidación, mostraron ser de la misma magnitud que una muestra tomada como blanco conteniendo únicamente THF recién destilado, que también se conservó en condiciones aerobias por el mismo tiempo. De estas observaciones se concluye que es el complejo $\text{Sr}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (21) el responsable del proceso de α -hidroperoxidación, y no el Sr como centro metálico en alguna otra forma química.

3.3.3.1 Estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (30)

Los datos cristalográficos, los de colección y parámetros de refinamiento para los compuestos (30) y (31) se encuentran resumidos en la tabla 11.

La estructura del complejo dinuclear de (30) se ilustra en la figura 17, y los parámetros geométricos seleccionados se presentan en la tabla 12.

Tabla 11. Datos cristalográficos para los compuestos $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (**30**) y $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (**31**)

	(30)	(31)
Fórmula	$\text{C}_{102}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{P}_8\text{Sr}_2$	$\text{C}_{104}\text{H}_{96}\text{Ba}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{P}_8$
Peso molecular	2020.80	2148.29
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Temp, K	293(2)	293(2)
λ , Å	0.71073	0.71073
a , Å	13.760(1)	10.678(1)
b , Å	14.015(1)	14.646(1)
c , Å	14.379(1)	18.326(1)
α , (°)	81.482(1)	109.106(2)
β , (°)	65.576(2)	98.516(2)
γ , (°)	82.575(1)	106.300(1)
V , Å ³	2489.8(3)	2506.6(3)
Z	1	1
$\rho_{\text{calcd.}}$, g.cm ⁻³	1.348	1.423
μ , mm ⁻¹	1.263	0.972
$F(000)$	1040	1092
Tamaño del cristal, mm ³	0.478 x 0.422 x 0.144	0.196 x 0.144 x 0.110
Intervalo θ (°)	1.75 to 32.53	1.22 to 32.75
Rangos	$-20 \leq h \leq 20$ $-21 \leq k \leq 20$ $-20 \leq l \leq 21$	$-16 \leq h \leq 16$ $-21 \leq k \leq 22$ $-27 \leq l \leq 26$
Reflexiones colectadas	48837	45840
Reflexiones indep. (R_{int})	17639 (0.0774)	17920 (0.0803)
No. de datos/ret./param.	17639 / 0 / 590	17920 / 0 / 595
GoF sobre F^2	0.989	1.005
R_1 , ^a wR_2 ^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0559, 0.0654	0.0591, 0.0962
R_1 , ^a wR_2 ^b (todos los datos)	0.1547, 0.0746	0.1562, 0.1309
Mayor diff. pico / cav. e.Å ⁻³	1.154 / -0.514	1.633 / -0.924

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

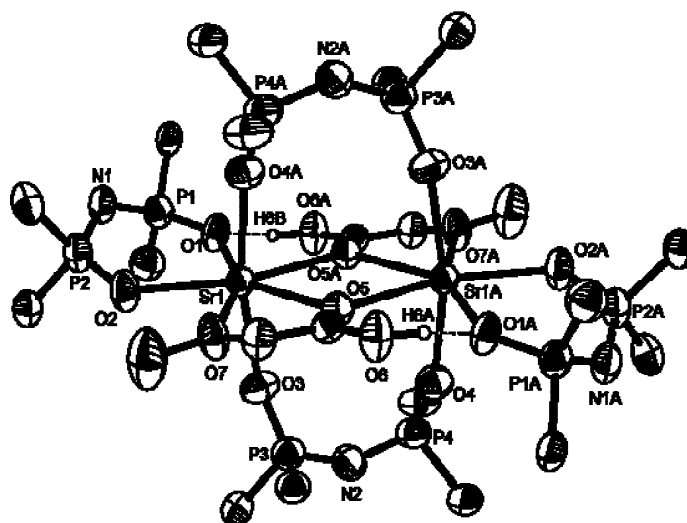


Figura 17. Estructura del compuesto dinuclear $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (**30**)

Tabla 12. Longitudes de enlace [Å] y ángulos seleccionados [°] para $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (**30**)

Sr(1)-O(4A)	2.396(2)	P(2)-O(2)	1.494(2)
Sr(1)-O(3)	2.410(2)	P(2)-N(1)	1.592(2)
Sr(1)-O(2)	2.475(2)	P(4)-O(4)	1.497(2)
Sr(1)-O(1)	2.541(1)	P(4)-N(2)	1.577(2)
Sr(1)-O(7)	2.603(1)	P(3)-O(3)	1.498(2)
Sr(1)-O(5)	2.673(1)	P(3)-N(2)	1.562(2)
Sr(1)-O(5A)	2.703(1)	O(5)-C(49)	1.224(2)
P(1)-O(1)	1.518(1)	O(6)-C(49)	1.289(2)
P(1)-N(1)	1.571(2)	O(7)-C(50)	1.393(2)
O(4A)-Sr(1)-O(3)	167.08(5)	O(1)-P(1)-C(1)	106.68(1)
O(4A)-Sr(1)-O(2)	96.67(6)	N(1)-P(1)-C(1)	112.33(1)
O(4A)-Sr(1)-O(1)	92.67(5)	O(1)-P(1)-C(7)	109.33(1)
O(2)-Sr(1)-O(1)	78.23(5)	N(1)-P(1)-C(7)	105.47(1)
O(2)-Sr(1)-O(7)	76.93(5)	O(2)-P(2)-N(1)	118.16(1)
O(4A)-Sr(1)-O(5)	82.09(5)	O(4)-P(4)-N(2)	120.22(1)
O(2)-Sr(1)-O(5)	137.39(5)	C(49)-O(5)-Sr(1)	120.34(1)
O(7)-Sr(1)-O(5)	60.46(5)	C(49)-O(5)-Sr(1A)	130.31(1)
O(1)-Sr(1)-O(5A)	73.30(5)	Sr(1)-O(5)-Sr(1A)	108.74(5)
O(5)-Sr(1)-O(5A)	71.26(5)	C(51)-O(7)-Sr(1)	124.33(1)
O(1)-P(1)-N(1)	116.12(9)	P(1)-N(1)-P(2)	127.58(1)
P(3)-N(2)-P(4)	139.15(1)	O(6)-C(49)-C(50)	112.00(2)
O(5)-C(49)-C(50)	123.20(2)	O(7)-C(50)-C(49)	109.85(2)

El compuesto dínuclear $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ y que se identificó como **(30)**, es centrosimétrico, con átomos de Sr heptacoordinados mostrando una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada. Los dos ligantes imidotetrafenildifosfinato no son equivalentes; el primero se quelata con ambos átomos de oxígeno (O1 y O2) unidos al mismo átomo de Sr, mientras que el segundo hace uso de sus dos átomos de oxígeno (O3 y O4) para formar un puente entre los dos átomos metálicos.

La esfera de coordinación de cada átomo de Sr es completada por el oxígeno (O7) del grupo éter de una molécula de ácido metoxiacético y el oxígeno (O5) del grupo carbonilo de dos moléculas de ácido metoxiacético, cada uno formando una unión del tipo $\mu^3\text{-O}$. Esta coordinación del grupo carbonilo formando puente resulta en un núcleo planar Sr_2O_2 con una distancia $\text{Sr}\cdots\text{Sr}$ de 4.370(2) Å. Aún cuando no hay compuestos similares para establecer una comparación, esta distancia está dentro de lo observado para complejos multinucleares de Sr conteniendo también núcleos del tipo Sr_2O_2 (3.425 – 4.564 Å).^[56]

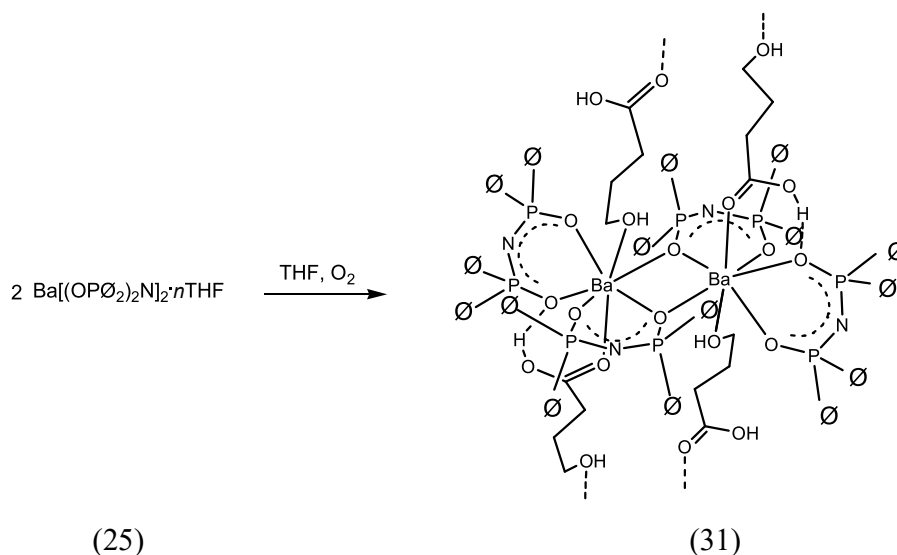
Los cinco átomos de oxígeno (O1, O2, O5, O5A y O7) de la base que forma la bipirámide están casi en el mismo plano (suma de los ángulos 360.1°), mientras que el ángulo axial O3 – Sr1 – O4A es de 167.1°. Las longitudes de enlace Sr1 – O4A (2.396(2) Å) y Sr1 – O3 (2.411(2) Å) presentadas entre el núcleo metálico y los ligantes que forman puente, son ligeramente más cortas que las longitudes de enlace Sr1 – O (promedio 2.509(2) Å) con el ligante que no forma puente. Los ángulos P – N – P para los ligantes que forman puente (139.1(1)°) son más obtusos que los presentados por los ligantes que no forman puente (127.6(1)°).

3.3.4 Compuesto $\text{Ba}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (25) y la obtención de $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (31)

El compuesto **(25)** fue obtenido por metátesis, haciendo reaccionar la sal de potasio del ácido imidotetrafenildifosfínico y cloruro de bario dihidratado, usando THF como disolvente. Como se mencionó, en la preparación de los compuestos se prefirió la síntesis directa, pero en este caso la alta reactividad del bario metálico hizo difícil su manipulación para conservarlo libre de reacción con oxígeno y humedad ambiental, aún extremando precauciones. Este compuesto fue caracterizado, como se mencionó en la sección 2.5.10, mostrando ser ligeramente soluble en CH_2Cl_2 , pero insoluble en otros disolventes orgánicos como hexano, acetona y acetato de etilo.

Después de numerosos intentos para obtener monocristales de calidad adecuada del compuesto **(25)** para su análisis por rayos-X, se obtuvo el compuesto dínuclear **(31)**, por evaporación lenta

durante varias semanas de una solución saturada del compuesto **(25)** en THF, en condiciones aeróbicas y a temperatura ambiente (esquema 4).



Esquema 4. Ruta de reactividad para obtener el compuesto $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ **(31)**

Como se menciona en 2.5.11, el compuesto **(31)** fue caracterizado por métodos espectroscópicos y también por análisis elemental. Adicionalmente, en el análisis de EM por FAB^+ , la presencia de un pico en m/z 1941 asignado al fragmento $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4$ muestra la naturaleza dimérica de este compuesto, la cual fue confirmada con el análisis estructural por rayos-X. También este análisis permitió determinar una heptacoordinación alrededor de cada centro metálico, resultando interesante la presencia de dos moléculas de ácido γ -hidroxibutírico coordinadas a cada uno de los átomos de bario a través de su oxígeno carbonilo. La presencia de moléculas de ácido γ -hidroxibutírico indica la oxidación *in situ* de moléculas de THF; disolvente usado en el proceso de cristalización.

Para obtener mayor información del proceso, se llevó a cabo un experimento, haciendo el seguimiento por RNM de ^1H del comportamiento de una solución del compuesto **(25)** en THF, bajo condiciones aerobias. Al obtener muestras de esta disolución, en forma periódica, se observó la presencia de moléculas de α -hidroperoxitetrahydrofurano después de una semana. Esto permite confirmar la presencia de un α -hidroperóxido como intermediario en la degradación oxidante de este tipo de disolventes.

De la misma manera que en el caso del experimento con el compuesto **(14)** informado en la sección 3.3.2.1, cuando una solución de **(25)** en THF fue conservada en atmósfera de argón y las

muestras fueron tomadas conservando atmósfera inerte, no se observó la aparición de señales que indicaran α -hidroperoxidación del THF, haciendo un seguimiento por un periodo de varias semanas. La evidencia para la presencia de moléculas de THF α -hidroperoxidadas se realizó al observar la aparición de una señal múltiple de RNM de ^1H en 5.57 ppm, que corresponde al protón α de la molécula de THF ($-\text{OCH}(\text{OOH})(\text{CH}_2)_3-$). También se observó una señal simple débil y ancha en 8.72 ppm, que corresponde al protón hidroperóxido ($-\text{OOH}$).

Es importante mencionar que igualmente se experimentó preparando una solución de BaCl_2 en THF, la cual se mantuvo en condiciones aerobias por varias semanas, sin evidencia clara de α -hidroperoxidación de este disolvente. Señales muy pequeñas que evidenciaron un lento proceso de oxidación, mostraron ser de la misma magnitud que una muestra tomada como blanco conteniendo únicamente THF recién destilado, que también se conservó en condiciones aerobias por el mismo tiempo. De estas observaciones se concluye que es el complejo $\text{Ba}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (**25**) el responsable del proceso de α -hidroperoxidación, y no el Ba como centro metálico en alguna otra forma química.

3.3.4.1 Estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (31**)**

Los datos cristalográficos, los de colección y parámetros de refinamiento para el compuesto (**31**) se encuentran en la tabla 11.

La estructura del complejo dínuclear de (**31**) se ilustra en la figura 18, y los parámetros geométricos seleccionados se presentan en la tabla 13.

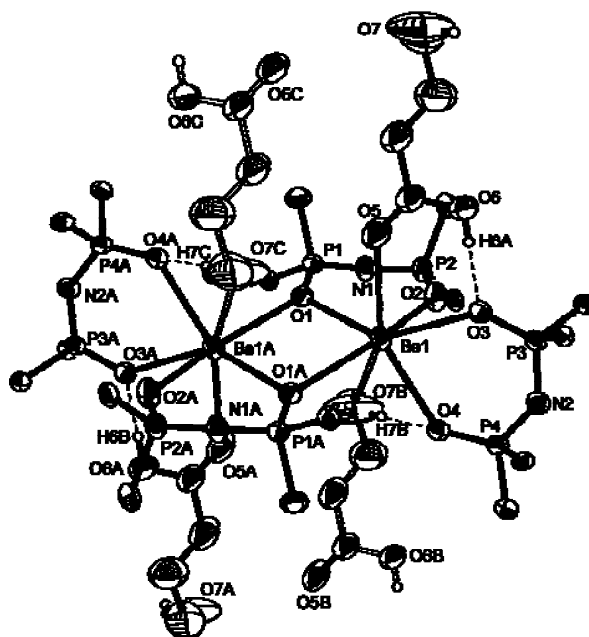


Figura 18. Estructura del compuesto dinuclear $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (**31**)

Tabla 13. Longitudes de enlace [Å] y ángulos seleccionados [°] para $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (**31**)

Ba(1)-O(2)	2.589(3)	P(1)-N(1)	1.576(4)
Ba(1)-O(4)	2.682(3)	P(2)-O(2)	1.499(3)
Ba(1)-O(3)	2.758(3)	P(2)-N(1)	1.585(4)
Ba(1)-O(1A)	2.771(3)	P(3)-O(3)	1.504(3)
Ba(1)-O(5)	2.773(5)	P(3)-N(2)	1.562(4)
Ba(1)-O(7B)	2.814(5)	P(4)-O(4)	1.493(3)
Ba(1)-O(1)	2.837(3)	P(4)-N(2)	1.575(4)
P(1)-O(1)	1.511(3)	O(1)-Ba(1A)	2.771(3)
O(2)-Ba(1)-O(3)	74.96(9)	O(1A)-Ba(1)-O(1)	81.34(9)
O(4)-Ba(1)-O(3)	74.22(9)	O(7B)-Ba(1)-O(1)	69.17(2)
O(4)-Ba(1)-O(1A)	90.66(9)	O(3)-P(3)-N(2)	117.86(2)
O(2)-Ba(1)-O(5)	84.54(2)	O(4)-P(4)-N(2)	118.70(2)
O(4)-Ba(1)-O(5)	142.55(2)	P(1)-O(1)-Ba(1A)	134.86(2)
O(3)-Ba(1)-O(5)	69.35(1)	P(1)-O(1)-Ba(1)	120.22(1)
O(1A)-Ba(1)-O(5)	105.59(1)	C(49)-O(5)-Sr(1)	125.86(2)
O(2)-Ba(1)-O(7B)	83.99(2)	Ba(1A)-O(1)-Ba(1)	98.66(9)
O(4)-Ba(1)-O(7B)	66.66(2)	P(2)-O(2)-Ba(1)	134.67(2)
O(3)-Ba(1)-O(7B)	133.64(2)	P(3)-O(3)-Ba(1)	134.61(2)
O(1A)-Ba(1)-O(7B)	76.14(2)	P(4)-O(4)-Ba(1)	135.52(2)
O(5)-Ba(1)-O(7B)	149.44(2)	P(1)-N(1)-P(2)	132.80(3)
O(2)-Ba(1)-O(1)	78.45(0)	P(3)-N(2)-P(4)	137.20(3)

El compuesto dínuclear $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (**31**) es centrosimétrico, con los dos átomos de Ba heptacoordinados mostrando una geometría bipirámide pentagonal altamente distorsionada. Dos átomos de oxígeno (O1 y O1A) de dos moléculas equivalentes de ligante imidotetrafenildifosfinato forman un puente del tipo $\mu^3\text{-O}$ entre los dos átomos metálicos, generando un núcleo planar Ba_2O_2 con distancia $\text{Ba}\cdots\text{Ba}$ de 4.254(7) Å. El segundo átomo de oxígeno de estos ligantes (O2 y O2A) se coordinan a cada uno de los átomos de Ba. Cada átomo metálico es además coordinado a otra molécula de ligante (O3-O4 y O3A-O4A), y a los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo (O7B) de una molécula vecina y a un carbonilo (O5) de dos moléculas de ácido γ -hidroxibutírico. El plano ecuatorial de la bipirámide pentagonal está formado por los oxígenos O1, O4, O5, O7B y O3. Los primeros cuatro átomos de oxígeno y el átomo de Ba(1) se localizan en el mismo plano, con una desviación media de 0.049 Å, mientras que O3 presenta desviación de 0.969 Å fuera del plano. Las posiciones axiales están ocupadas por O1A y O2, presentando un ángulo O1A – Ba1 – O2 de 155.6(1)°. Los grupos COOH y OH del ácido γ -hidroxibutírico están involucrados en enlaces de hidrógeno intramolecular, con los oxígenos O3 y O4, respectivamente, de la molécula de ligante imidotetrafenildifosfinato. Considerando el entorno de coordinación, este compuesto puede verse como una cadena polimérica con sus centros inorgánicos dimetálicos unidos por moléculas de ácido γ -hidroxibutírico, y rodeados por grupos fenilo (figura 19).

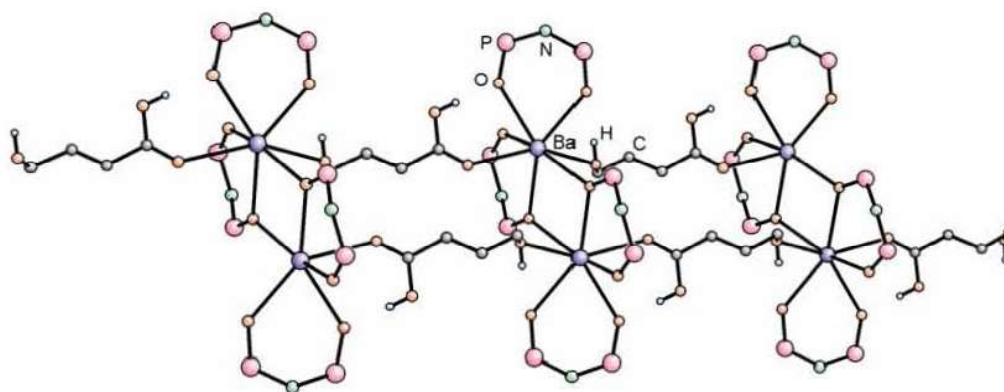


Figura 19. Cadena polimérica del compuesto dínuclear $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (**31**)

3.4 Compuestos de los ácidos imidotetraorganodicalcógenodifosfínicos simétricos y asimétricos conteniendo átomos calcógeno S y Se.

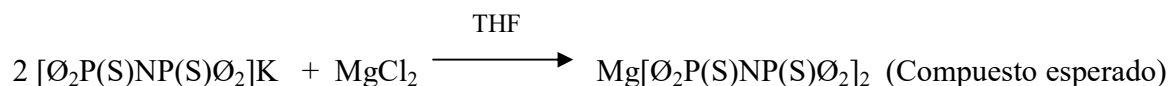
Como se comentó en la introducción, el planteamiento original del trabajo fue el de preparar series homólogas de compuestos de coordinación, usando metales del grupo dos (Mg, Ca, Sr, Ba), y ligantes imidotetraorganodicalcógenodifosfinatos, simétrica y asimétricamente sustituidos en los átomos calcógeno, teniendo como objetivo central determinar las características de la unión metal alcalinotérreo – calcógeno que presentarían estos sistemas de coordinación, determinar ángulos y geometrías, y tratar de definir la influencia de los ligantes y de las propiedades intrínsecas de los metales alcalinotérreos en el tipo de unión, y en el comportamiento estructural y químico observado.

De los resultados presentados hasta ahora, se concluye que al usar como ligante el ácido imidotetrafenildifosfínico $[(OP\emptyset_2)_2NH]$, se pueden preparar y caracterizar los derivados metálicos; con un comportamiento químico inesperado, muy interesante y de amplias perspectivas respecto a aplicaciones prácticas.

Pero no sucedió lo mismo cuando alguno de los ligantes utilizados contiene S o Se como átomo calcógeno unido a uno o los dos átomos de fósforo. En las siguientes secciones se describen también resultados interesantes al respecto, agrupando en primer lugar el estudio de las reacciones que se intentaron con ligantes conteniendo azufre, y en segundo lugar los de ligantes conteniendo selenio.

3.4.1 Compuesto $Mg[(\emptyset_2PS)_2N]_2 \cdot nTHF$ (13)

Como se comentó en las secciones 2.5.4 y 3.3.1, la reacción de metátesis fue considerada la alternativa adecuada para la síntesis de compuestos de Mg, por lo que la preparación del compuesto usando el ácido imidotetrafenilditiodifosfínico $[(SP\emptyset_2)_2NH]$ se trató de llevar a cabo con este método, tal como se describe en el esquema 5.



Esquema 5. Síntesis del compuesto de Mg y ácido imidotetrafenilditiodifosfínico por metátesis.

Los resultados espectroscópicos obtenidos no evidenciaron la presencia del producto esperado. El espectro de IR no mostró la señal característica en $1260\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, asignada a la vibración de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$, y la cual se observa claramente en los compuestos preparados con el ácido imidotetrafenildifosfínico. El espectro de RNM de ^{31}P es confuso, pues muestra dos señales en lugar de una, como se esperaría para un derivado metálico con ligantes que tienen átomos calcógeno simétricamente sustituidos. En 57.62 ppm aparece una señal angosta que puede asignarse a un compuesto de magnesio con ligantes imidotetrafenilditiodifosfínicos coordinados, pero centrado en 23.08 ppm aparece un grupo de señales que se atribuye a mezcla de compuestos en los cuales los ligantes que originalmente contenían átomos de azufre unidos a los átomos de fósforo, han sustituido uno o más de ellos por átomos de oxígeno (figura 20).

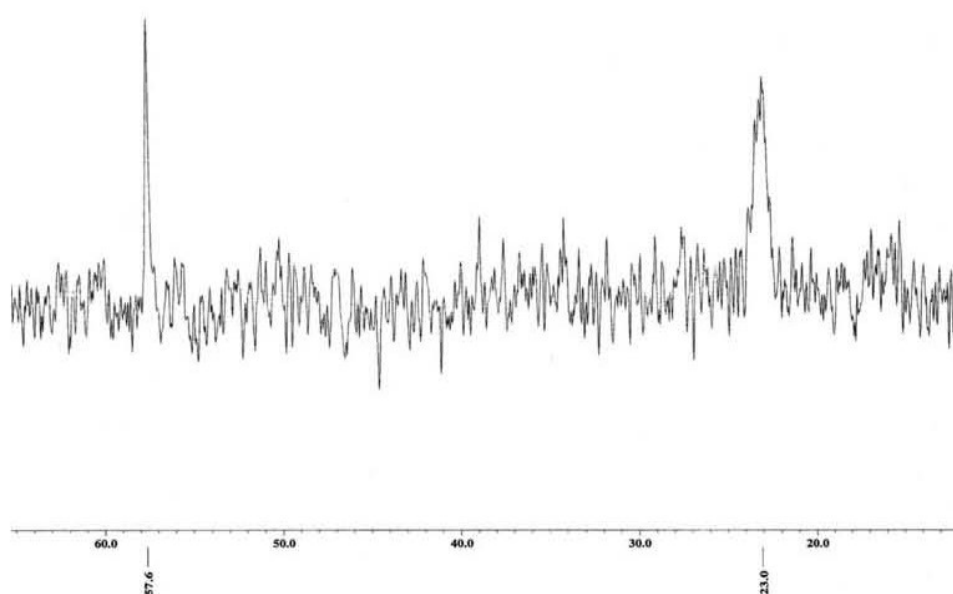


Figura 20. Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Mg}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$ (**13**)

Lo anterior se confirma al analizar el espectro de masas obtenido por FAB^+ del producto de reacción del esquema 5. El ión molecular M^+ del compuesto $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PS})_2\text{N}]_2$ (**13**) no apareció en m/z 920 como se esperaba. En vez de ello se obtuvieron señales pequeñas en 904 y 888 que corresponden al intercambio de uno y dos oxígenos por azufres (16 y 32 unidades menos); y señales intensas en 872 y 856 que corresponden al intercambio de tres y cuatro oxígenos por azufres (figura 21). Este es un comportamiento químico inesperado, pues átomos de azufre

unidos a los átomos de fósforo del ligante imidotetrafenilditiodifosfínico se intercambian por átomos de oxígeno, formando una mezcla final de productos, difícil de separar y caracterizar.

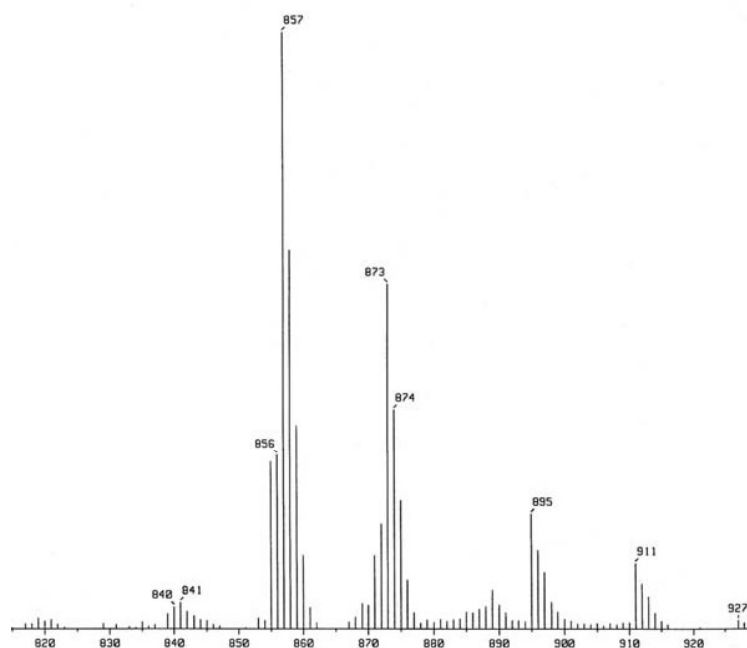
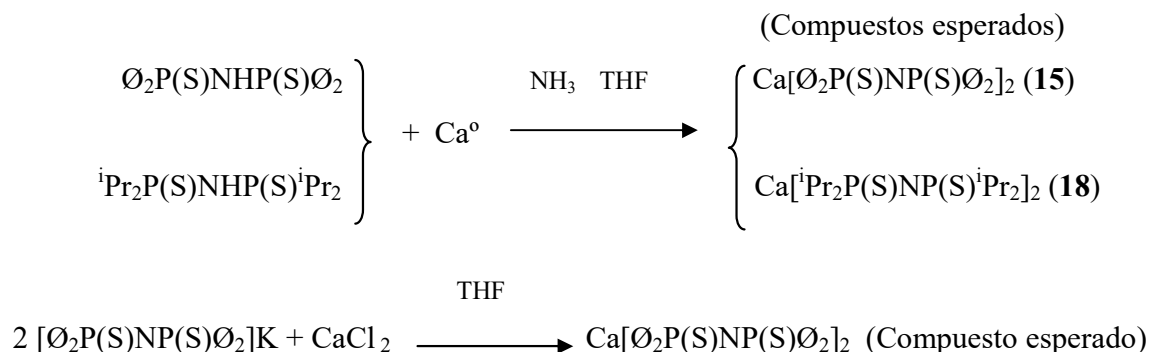


Figura 21. Espectro de masas (FAB⁺) de Mg[Ø₂P(S)NP(S)Ø₂]₂ (**13**)

3.4.2 Compuestos de Ca y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos.

Para la preparación de estos compuestos se llevaron a cabo reacciones de síntesis directa y de metátesis como se describe en el esquema 7, para tratar de obtener productos estables por cualquiera de los dos métodos, y que pudieran ser caracterizados.



Esquema 6. Síntesis de compuestos de Ca y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos

En estos casos tampoco se tuvo evidencia de los productos esperados. Los espectros de IR no mostraron la señal de la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$ en $1260\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$. Los espectros de RNM de ^{31}P presentan varias señales, como el del compuesto $\text{Ca}[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{}^i\text{Pr}_2]_2$ (**18**) (figura 22), que muestra un grupo de señales propias de un entorno químico de átomos de fósforo unido a isopropilos y oxígeno (varias señales en 55 ppm), en lugar de la señal de átomos de fósforo unidos a isopropilos y azufre (85-90 ppm).

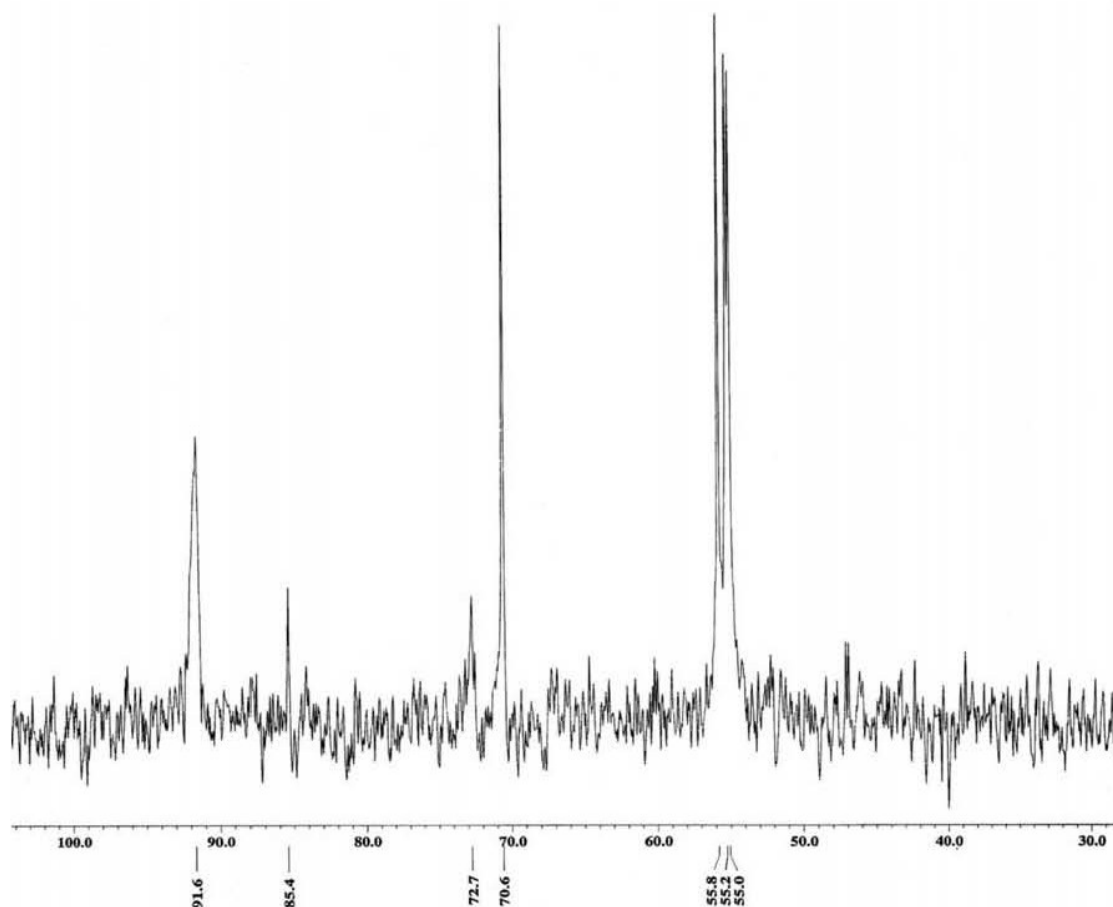


Figura 22. Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Ca}[\text{}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{}^i\text{Pr}_2]_2$ (**18**)

Además, en el caso del producto $\text{Ca}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$ (**15**), la EM por FAB^+ (figura 23) no muestra el ión molecular M^+ esperado en m/z 936; pero si aparecen señales muy características en 904, 888 y 872, que indican la sustitución de 2, 3 y 4 átomos de azufre por átomos de oxígeno (32, 48 y 64 unidades menos respectivamente).

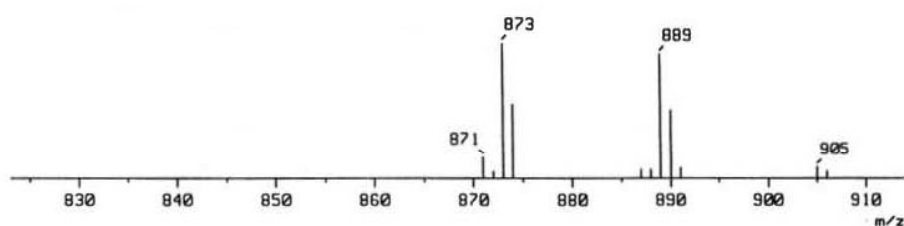


Figura 23. Espectro de masas (FAB⁺) de Ca[Ø₂P(S)NP(S)Ø₂]₂ (**15**)

Este comportamiento se presentó en el producto preparado por síntesis directa y por metátesis, y en el caso del obtenido por metátesis, al llevar a cabo la evaporación lenta de una solución saturada del producto en una mezcla 1:3 de CH₂Cl₂/hexano se logró la obtención de monocristales, los cuales fueron analizados por difracción de rayos-X para tratar de confirmar y cuantificar la sustitución. Los resultados indicaron la presencia de un 85 % de ligante [Ø₂P(O)NP(S)Ø₂]⁻ y un 15 % del ligante [Ø₂P(O)NP(O)Ø₂]⁻ en la esfera de coordinación del compuesto, habiendo utilizado como reactivo inicial el ligante Ø₂P(S)NHP(S)Ø₂ (figura 24).

3.4.2.1 Estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto Ca[(Ø₂PS)₂N]₂ (**15**) con fórmula empírica C₅₆H₅₆CaN₂O_{5.5}P₄S_{0.5} (**32**)

Los datos cristalográficos, los de colección y parámetros de refinamiento para este compuesto que se identificó como (**32**), son resumidos en la tabla 14.

Tabla 14. Datos cristalográficos para el compuesto $C_{56}H_{56}CaN_2O_{5.5}P_4S_{0.5}$ (**32**)

Compuesto (32)	
Formula	$C_{56}H_{56}CaN_2O_{5.5}P_4S_{0.5}$
Peso molecular	1025.02
Temp (K)	293(2)
$\lambda(\text{\AA})$	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/n$
$a(\text{\AA})$	13.995(1)
$b(\text{\AA})$	9.744(1)
$c(\text{\AA})$	20.670(1)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	109.496(1)
$\gamma(^{\circ})$	90
$V(\text{\AA}^3)$	2657.1 (4)
Z	2
$\rho(\text{calc}) (\text{g/cm}^3)$	1.281
$\mu(\text{mm}^{-1})$	0.308
$F(000)$	1076
Tamaño del cristal (mm)	0.418 x 0.208 x 0.196
Intervalo $\theta (^{\circ})$	2.09 to 27.99
Rangos	$-18 \leq h \leq 18$ $-12 \leq k \leq 12$ $-27 \leq l \leq 27$
Reflexiones colectadas	26916
Reflexiones indep. (R_{int})	6407 [$R_{\text{int}} = 0.0567$]
No. de datos/ret./param.	6407 / 0 / 323
GOF on F_2	1.023
$R1,^a wR2^b(I > 2\sigma(I))$	0.0855, 0.2435
$R1,^a wR2^b(\text{todos los datos})$	0.1451, 0.2789
Mayor dif. pico/cav. ($e/\text{\AA}^3$)	0.709 and -0.411
^a $R = \Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o $. ^b $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)]^{1/2}$	

La estructura del compuesto (**32**) se ilustra en la figura 24, y los parámetros geométricos seleccionados se presentan en la tabla 15.

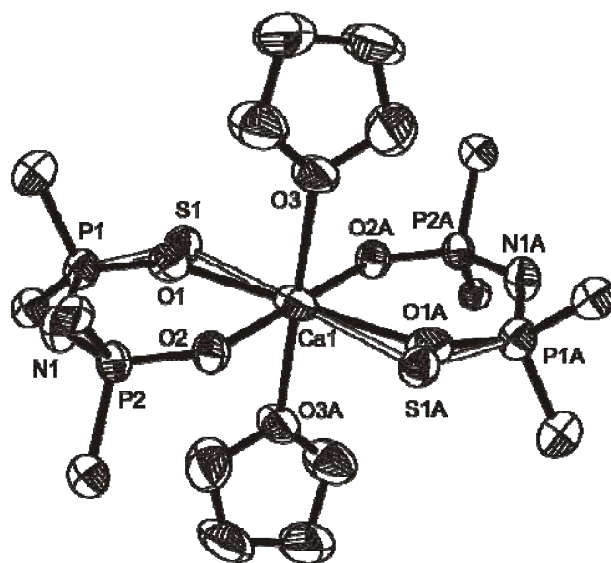


Figura 24. Estructura del compuesto mononuclear $C_{56}H_{56}CaN_2O_{5.5}P_4S_{0.5}$ (**32**)

Tabla 15. Longitudes de enlace [$\text{\AA}$] y ángulos seleccionados [$^\circ$] para $C_{56}H_{56}CaN_2O_{5.5}P_4S_{0.5}$ (**32**)

Ca(1)-O(2)	2.281(3)	P(1)-O(1)	1.499(1)
Ca(1)-O(3)	2.386(3)	P(1)-N(1)	1.595(4)
Ca(1)-O(1)	2.392(1)	P(1)-C(1)	1.805(5)
Ca(1)-S(1)	2.551(7)	P(2)-O(2)	1.517(3)
S(1)-P(1)	1.903(1)	P(2)-N(1)	1.573(4)
O(2)-Ca(1)-O(2A)	180.0	O(3A)-Ca(1)-S(1)	89.20(2)
O(2)-Ca(1)-O(3)	90.11(5)	O(1)-Ca(1)-S(1)	13.91(2)
O(2A)-Ca(1)-O(3)	89.89(5)	O(1A)-Ca(1)-S(1)	166.09(2)
O(3)-Ca(1)-O(3A)	180.0	O(1)-Ca(1)-S(1A)	166.09(2)
O(2)-Ca(1)-O(1)	79.9(3)	S(1)-Ca(1)-S(1A)	180.0
O(2A)-Ca(1)-O(1)	100.1(3)	P(1)-S(1)-Ca(1)	110.0(5)
O(3)-Ca(1)-O(1)	91.50(3)	O(1)-P(1)-N(1)	111.4(5)
O(3A)-Ca(1)-O(1)	88.50(3)	N(1)-P(1)-C(7)	109.6(2)
O(1)-Ca(1)-O(1A)	180.0	O(1)-P(1)-C(1)	114.5(5)
O(2)-Ca(1)-S(1)	93.80(3)	P(2)-N(1)-P(1)	131.3(3)
O(3)-Ca(1)-S(1)	90.80(2)	O(2A)-Ca(1)-S(1)	86.2(3)

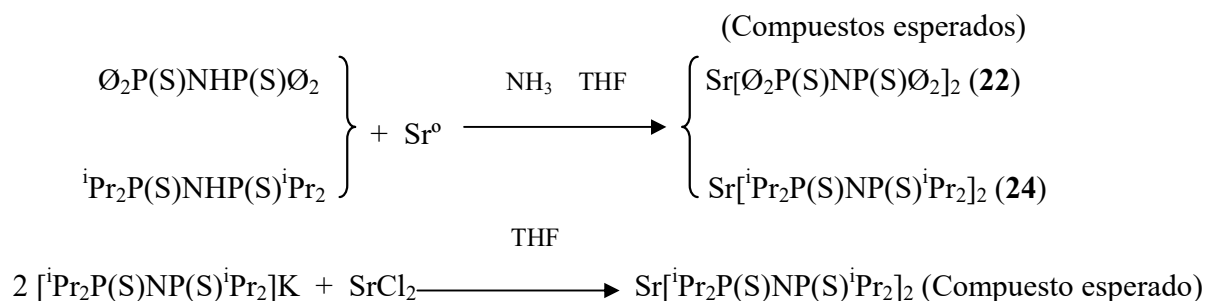
La molécula de este compuesto es centrosimétrica. Como se observa, la quinta y sexta posiciones de coordinación están ocupadas por moléculas de THF, en las cuales no se llevó a cabo reacción de α -hidroperoxidación, como si sucede en el compuesto $Ca[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (**29**), mostrado en la figura 15 y descrito en la sección 3.3.2.1.

También en este caso, la esfera de coordinación del átomo de calcio del compuesto mononuclear (**32**) muestra una geometría muy cercana al octaedro. El plano ecuatorial está formado por los oxígenos de los dos ligantes imidotetrafenildifosfinato, con ángulos exocíclicos O(1) – Ca – O(2A) y O(1A) – Ca – O(2) de 100.1(3)°, y ángulos endocíclicos O(1) – Ca – O(2) y O(1A) – Ca – O(2A) con un valor de 79.9(3)°, (Σ 360°) que muestra el alto grado de planaridad ecuatorial. Las posiciones axiales son ocupadas por los oxígenos endocíclicos de dos moléculas de THF. Los ángulos de las posiciones axiales, con valores de O(2) – Ca – O(3) 90.11(1)° y O(2) – Ca – O(3A) 89.89(1)°, confirman la cercanía con la geometría octaédrica. Los ángulos P – N – P de los ligantes presentan un valor de 131.3(1)°, que es idéntico al encontrado en el compuesto (**29**). Las longitudes de enlace Ca – O con valores de 2.281(3) y 2.392(1) Å que corresponden a los enlaces Ca – O(2) y Ca – O(1), respectivamente, muestran un patrón de coordinación asimétrico. Estos valores son prácticamente iguales a los observados en el compuesto (**29**).

Como es de esperarse respecto a las distancias Ca – O, las distancias Ca – S son más largas (2.551(7) Å) cuando se conservan átomos de azufre unidos a los ligantes; y aún cuando el ángulo S(1) – Ca – S(1A) es de 180°, se observa una desviación del plano ecuatorial formado por los oxígenos y el plano que se forma con la presencia de átomos de azufre, O(1) – Ca – S(1) de 13.91(1)°. Como no se han reportado compuestos similares, no se puede establecer alguna comparación adicional.

3.4.3 Compuestos de Sr y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos.

Para la preparación de estos compuestos se llevaron a cabo reacciones de síntesis directa y de metátesis como se describe en el esquema 7, para tratar de obtener productos estables que pudieran ser caracterizados.



Esquema 7. Síntesis de compuestos de Sr y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos

Al llevar a cabo las reacciones, los resultados de espectroscopia no aportaron evidencia de los productos esperados. Aún cuando el espectro de IR del producto $\text{Sr}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$ (**22**) muestra la señal de la vibración de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$ en 1262 cm^{-1} , la EM por FAB^+ (figura 25) no muestra el ión molecular M^+ esperado en m/z 984; pero aparecen señales muy características en 952, 936 y 920, que indican la sustitución de 2, 3 y 4 átomos de azufre por átomos de oxígeno (32, 48 y 64 unidades menos respectivamente).

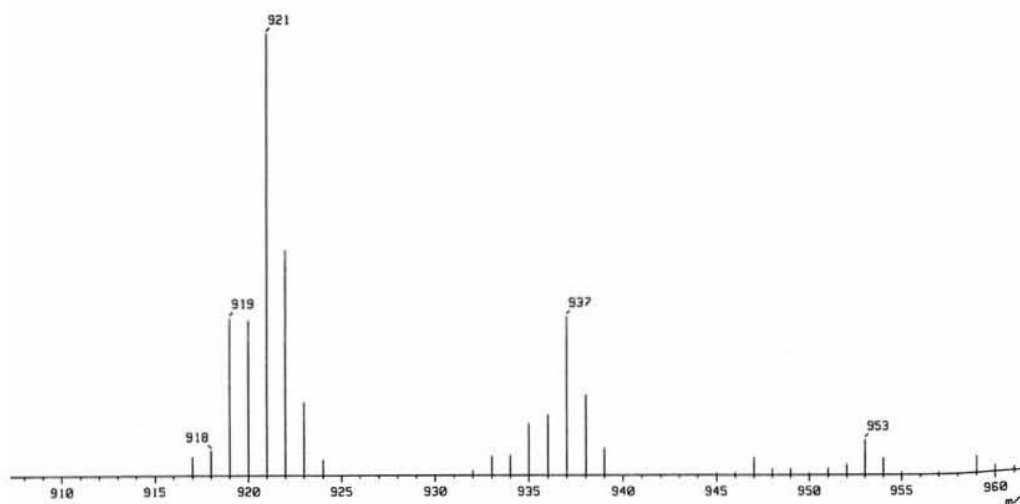


Figura 25. Espectro de masas (FAB^+) de $\text{Sr}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$ (**22**)

El espectro de RNM de ^{31}P para este compuesto presenta señales que son propias de un entorno químico de átomos de fósforo unido a fenilos y oxígeno (en 12-16 ppm), en lugar de la señal de átomos de fósforo unidos a fenilos y azufre (50-55 ppm), como se muestra en la figura 26.

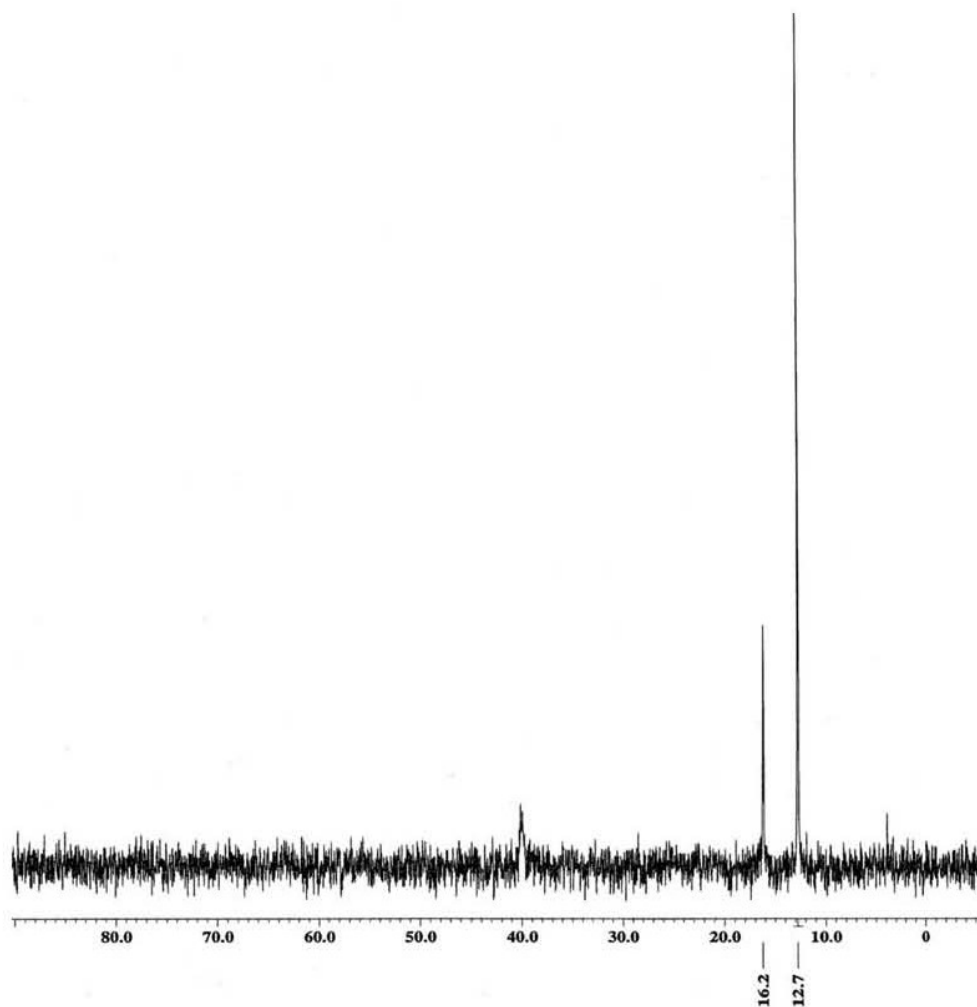


Figura 26. Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Sr}[\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{O}_2]_2$ (**22**)

Al llevar a cabo la reacción para la obtención del compuesto $\text{Sr}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{iPr}_2]_2$ (**24**) los resultados son similares. La EM por FAB^+ (figura 27) no muestra el ión molecular M^+ esperado en m/z 712; pero aparecen señales características en 680, 664 y 648, que indican la sustitución de 2, 3 y 4 átomos de azufre por átomos de oxígeno (32, 48 y 64 unidades menos respectivamente). Este comportamiento lo corrobora el espectro de RNM de ^{31}P para este compuesto, presentando un aglomeramiento de señales propias de un entorno químico de átomos de fósforo unido a isopropilos y oxígeno (en 50-55 ppm), en lugar de la señal de átomos de fósforo unidos a isopropilos y azufre (85-90 ppm), como se muestra en la figura 28.

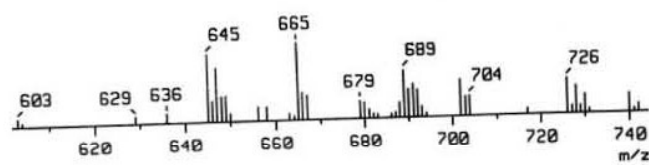


Figura 27. Espectro de masas (FAB⁺) de $\text{Sr}[\text{}^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{}^1\text{Pr}_2]_2$ (24)

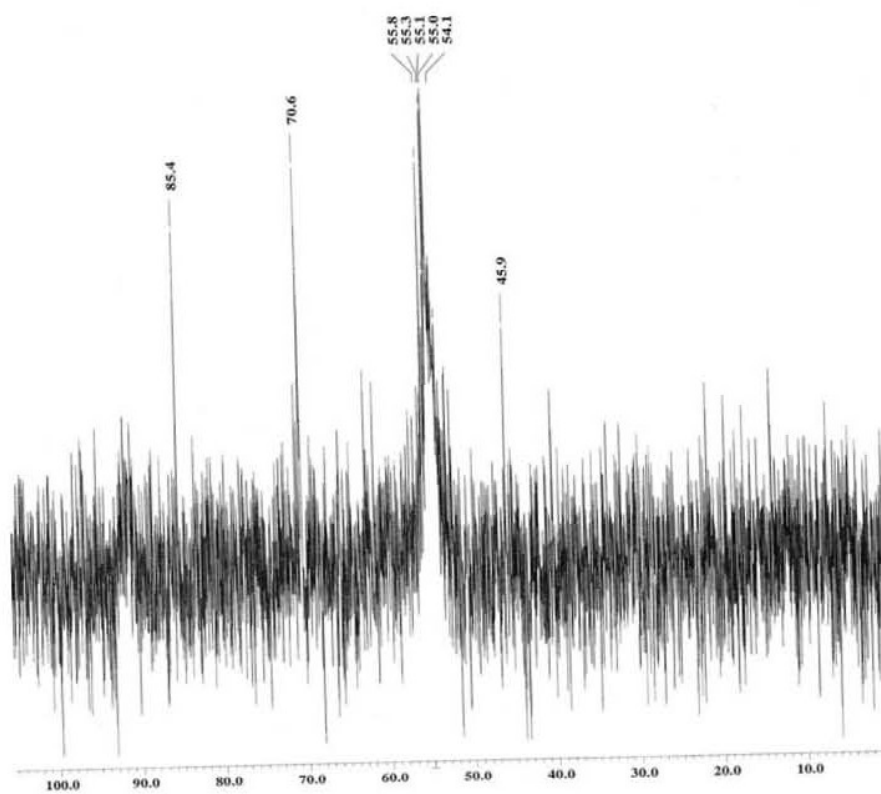
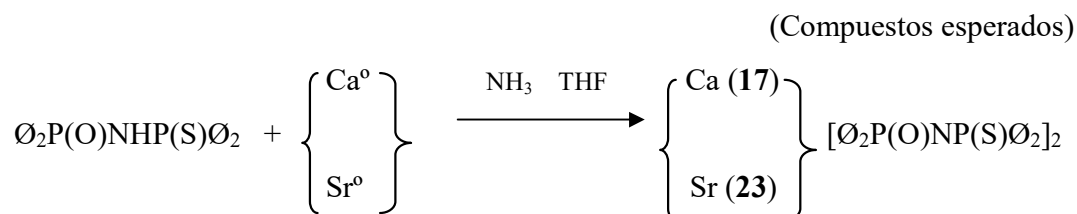


Figura 28. Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Sr}[\text{}^1\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{}^1\text{Pr}_2]_2$ (24)

3.4.4 Compuestos de Ca y Sr con ligantes imidotetrafeniltiaoxadifosfínicos.

Para la preparación de estos compuestos se llevaron a cabo reacciones de síntesis directa, como se describe en el esquema 8, para tratar de obtener productos que pudieran ser caracterizados.



Esquema 8. Síntesis de compuestos de Ca y Sr con ligantes imidotetrafeniltiaoxadifosfínicos

Los resultados de espectroscopía no aportaron evidencia de los productos esperados. Los espectros de IR de los compuestos $\text{Ca}[\text{O}_2\text{P(O)NP(S)O}_2]_2$ (**17**) y $\text{Sr}[\text{O}_2\text{P(O)NP(S)O}_2]_2$ (**23**) muestran la señal de la vibración de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$ en 1256 cm^{-1} , la cual no está claramente definida, evidenciando una mezcla de productos con diferente sustitución en la estructura P-N-P. La EM por FAB^+ (figura 29) del compuesto $\text{Ca}[\text{O}_2\text{P(O)NP(S)O}_2]_2$ (**17**) no muestra el ión molecular M^+ esperado en m/z 904; pero aparecen señales muy características en 888 y 872, que indican la sustitución de 1 y 2 átomos de azufre por átomos de oxígeno (16 y 32 unidades menos respectivamente).

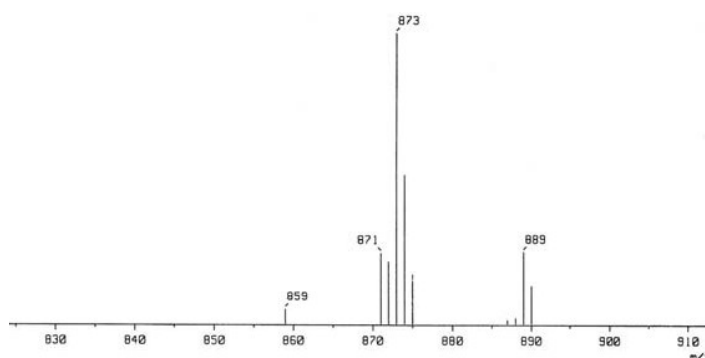


Figura 29. Espectro de masas (FAB^+) de $\text{Ca}[\text{O}_2\text{P(O)NP(S)O}_2]_2$ (**17**)

La EM por FAB⁺ del compuesto Sr[Ø₂P(O)NP(S)Ø₂]₂ (**23**) presenta un comportamiento diferente pero con la misma tendencia en la sustitución de átomos de azufre por átomos de oxígeno (figura 30). Se observa el ión molecular M⁺ esperado en *m/z* 952, pero aparecen señales muy características en 936 y 920, que muestran la sustitución de 1 y 2 átomos de azufre por átomos de oxígeno (16 y 32 unidades menos respectivamente), las cuales son de mayor intensidad relativa que la primera, indicando que aún cuando se logra la formación inicial del compuesto esperado, gradualmente este compuesto lleva a cabo el intercambio de átomos calcógeno.

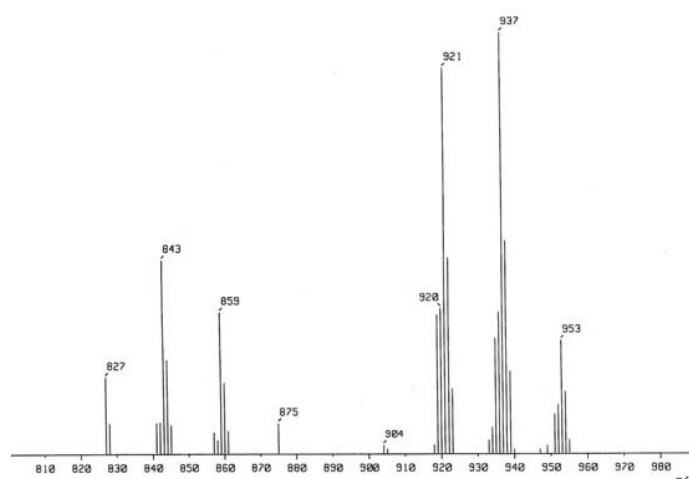
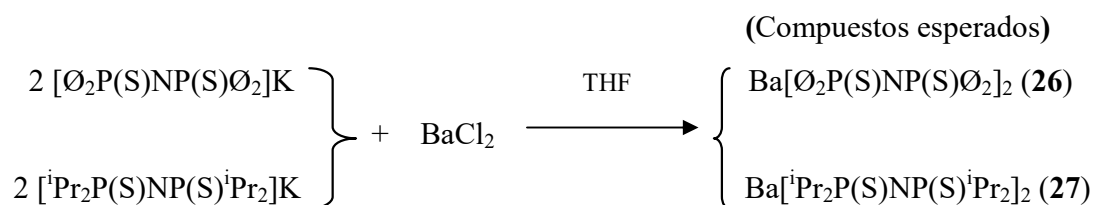


Figura 30. Espectro de masas (FAB⁺) de Sr[Ø₂P(O)NP(S)Ø₂]₂ (**23**)

3.4.5 Compuestos de Ba y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos.

Para la preparación de estos compuestos se llevaron a cabo reacciones por metátesis, como se describe en el esquema 10, para tratar de obtener productos que pudieran ser caracterizados.



Esquema 9. Síntesis de compuestos de Sr y ligantes imidotetraorganoditiodifosfínicos

En la EM por FAB⁺ (figura 31) del compuesto Ba[O₂P(S)NP(S)O₂]₂ (**26**) se presenta la misma tendencia en la sustitución de átomos de azufre por átomos de oxígeno. No se observa el ión molecular M⁺ esperado en *m/z* 1034, pero aparecen señales en 986 y 970, que muestran la sustitución de 3 y 4 átomos de azufre por átomos de oxígeno (48 y 64 unidades menos respectivamente).

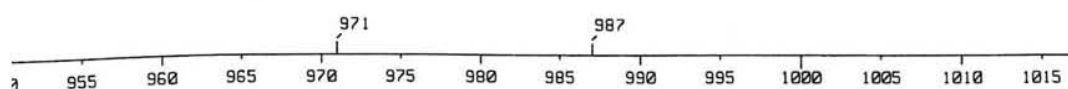
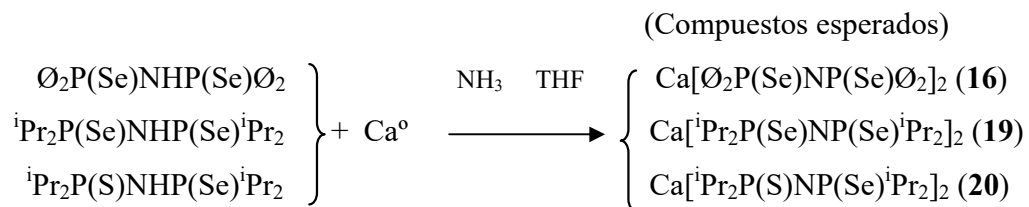


Figura 31. Espectro de masas (FAB⁺) de Ba[O₂P(S)NP(S)O₂]₂ (**26**)

El espectro de masas por FAB⁺ del compuesto Ba[ⁱPr₂P(S)NP(S)ⁱPr₂]₂ (**27**) no aportó señales claras para identificar el ión molecular M⁺, ni productos de intercambio de los átomos calcógeno. Los espectros de RNM de ³¹P para los dos compuestos no permiten obtener información confiable para asignar con certeza alguna señal o inferir características del entorno químico de los compuestos, pues en ambos se presentan varias señales de diferente intensidad y multiplicidad que indican mezclas de productos y subproductos, con la consecuente dificultad para su separación y caracterización.

3.4.6 Compuestos de Ca y Sr con ligantes imidotetraorganodicalcogenodifosfínicos conteniendo selenio.

Para la preparación de estos compuestos de Ca se llevaron a cabo reacciones de síntesis directa, como se describe en el esquema 10.



Esquema 10. Reacciones de síntesis directa de Ca y ligantes imidotetraorganodicalcogenodifosfínicos conteniendo selenio.

No fue posible obtener cada uno de los compuestos para determinación de propiedades físicas y análisis espectroscópico, pues al día siguiente de la reacción, después de dejar el producto en agitación toda la noche, se observó la presencia de un precipitado gris oscuro evidenciando la presencia de selenio elemental, debido al intercambio de átomos de selenio por átomos de oxígeno. Se retiró la mayor cantidad posible de selenio conservando el producto en refrigeración a 0-4°C por 24 horas, al cabo de las cuales se observó nuevamente la presencia del precipitado gris oscuro. Y así sucesivamente por cuatro días.

La única evidencia de este comportamiento se tuvo con los espectros de RNM de ^{31}P de los compuestos $\text{O}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se})\text{O}_2$ (16) (figura 32) y ${}^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NHP}(\text{Se}){}^i\text{Pr}_2$ (19) (figura 33), obtenidos de muestras del medio de cada una de las reacciones. Para el primer caso, en lugar de observar una señal única, como era de esperarse, se observan señales más cercanas a un entorno químico que denota la presencia de átomos de fósforo unido a fenilo y oxígeno (16-25 ppm), en lugar de la señal donde los átomos de fósforo están unidos a fenilo y selenio (30-50 ppm).

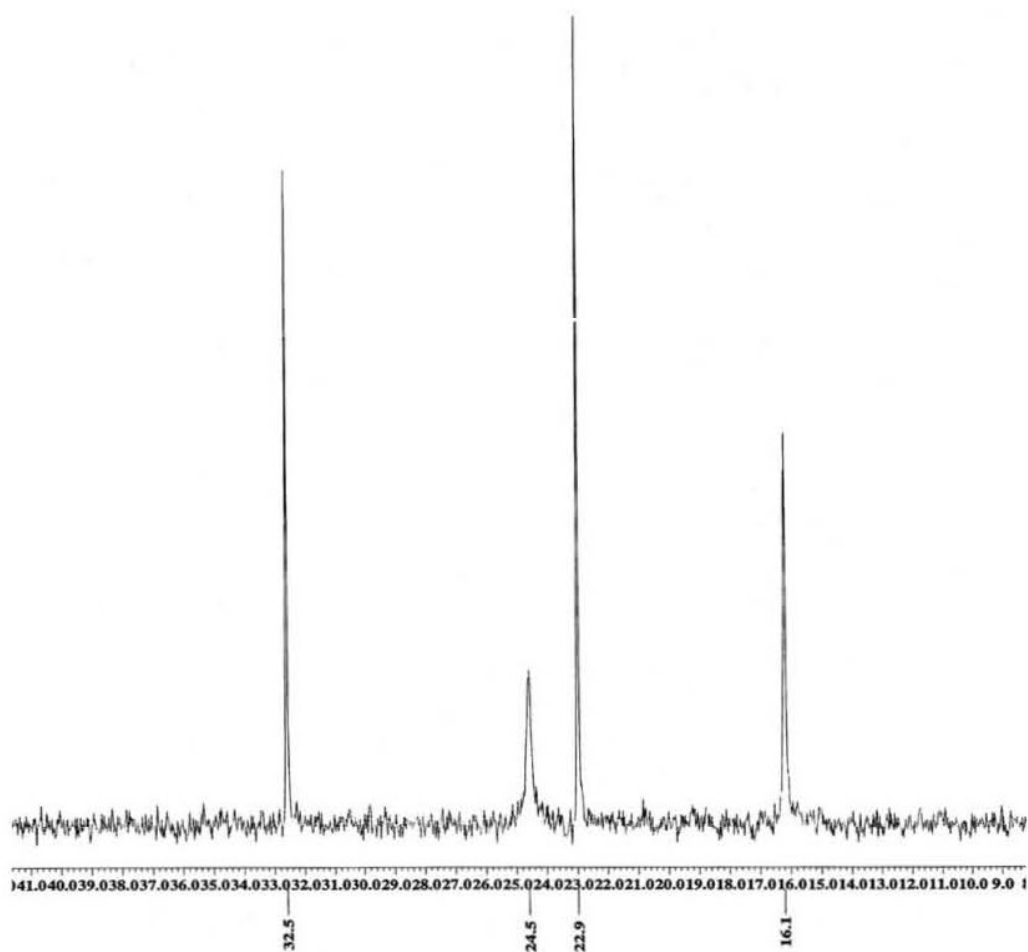


Figura 32. Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Ca}[\text{O}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{O}_2]_2$ (**16**)

Para el segundo caso, tampoco se observa una señal única, esperada para un compuesto con ligantes simétricamente sustituidos en los átomos calcógeno; en su lugar se observa un grupo de señales más cercanas a un entorno químico que denota la presencia de átomos de fósforo unido a isopropilos y oxígeno (45-55 ppm), en lugar de una señal en donde los átomos de fósforo están unidos a isopropilos y selenio (55-80 ppm). De cualquier manera se evidencia una mezcla de productos, con la consecuente dificultad para su separación y caracterización.

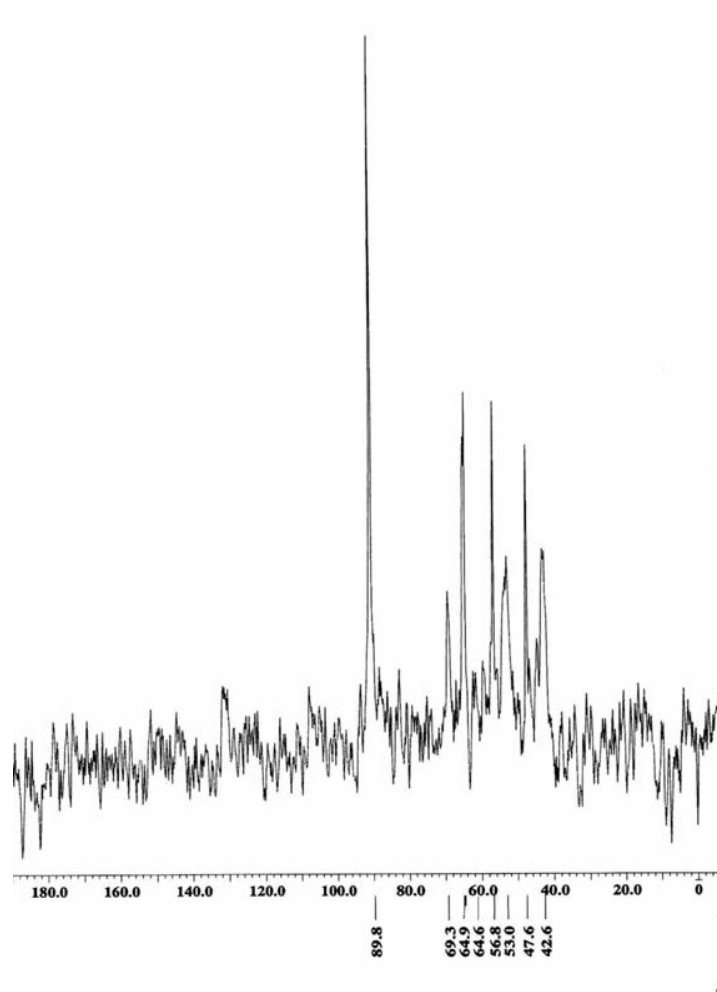
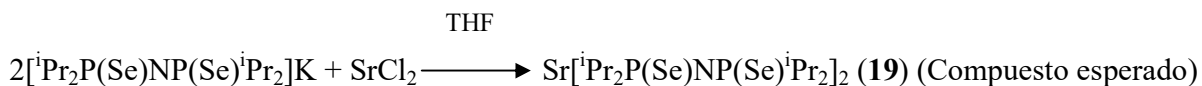


Figura 33. Espectro de RNM de ^{31}P para $\text{Ca}[\text{iPr}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2]_2$ (**19**)

Para la preparación del compuesto de Sr se llevó a cabo la reacción de metátesis, como se describe en el esquema 11.



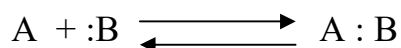
Esquema 11. Reacción de metátesis de SrCl_2 y la sal de potasio del ácido imidotetraisopropildiselenodifosfínico

La reacción no se llevó a cabo después de 12 horas a 70-75 °C en atmósfera inerte. Se recuperó la misma cantidad de la sal de Sr empleada, la cual es insoluble en el THF usado como disolvente.

3.5 El concepto de ácidos y bases duros y blandos como fundamento para explicar el comportamiento químico de los compuestos preparados.

El término ácidos y bases duros y blandos apareció por primera vez en la literatura química en 1963,^[57] con referencias de ejemplos y ampliación de su aplicación a las reacciones químicas durante los siguientes años de esa década.^[58-61]

La idea central inicial fue ver a una reacción química en términos del concepto ácido-base de Lewis (esquema 12):



Esquema 12. Reacción ácido-base de Lewis

Las moléculas o iones complejos $A : B$, eran consideradas como formadas a partir de un aceptor de electrones A y un donador de electrones B . La estabilidad de $A : B$ era el resultado de la interacción ácido-base entre las dos partes.

La energía de enlace $-\Delta H$ para una reacción como la del esquema 12, estaba en función de las propiedades de A y B . Un número de ácidos de Lewis fue considerado en dos grandes apartados, marcados como duros y blandos. Lo mismo sucedió para otro número de bases estudiadas. Inicialmente la clasificación se hizo empíricamente, considerando algunos criterios como energías de enlace, constantes de equilibrio, velocidades de reacción y la existencia o no de ciertos compuestos.

En términos generales el concepto establecido para cada una de las categorías estaba dado por:

- Ácido blando. El átomo aceptor es de carga positiva baja, tamaño grande y con electrones externos fácilmente polarizables.
- Ácido duro. El átomo aceptor es de carga positiva alta, tamaño pequeño y con electrones externos difícilmente polarizables.
- Base blanda. El átomo donador tiene baja electronegatividad, es fácilmente oxidable y altamente polarizable.
- Base dura. El átomo donador tiene alta electronegatividad, es difícilmente oxidable y difícilmente polarizable.

Esta es una clasificación cualitativa que no permite la cuantificación de la dureza o blandura que presentan las especies químicas de cada categoría. Por lo tanto no hay forma de ordenarlas de manera más precisa en términos de alguna propiedad numérica. El conocer de manera cuantitativa esta propiedad se consideró deseable para aplicar en forma más precisa el principio regulador de la reactividad química que establece este concepto: los ácidos duros prefieren coordinarse a bases duras y los ácidos suaves prefieren coordinarse a bases suaves.

Esta limitante empezó a ser resuelta cuando en 1978 se publicó^[62] un artículo que mostraba como la teoría de funcionales de la densidad (DFT) podía ser aplicada al estudio de sistemas químicos. Este trabajo de Parr fue la base para que junto con Pearson^[30a] diseñaran el concepto de dureza absoluta (η), el cual consideraba factores cuantificables como el potencial químico electrónico, la llamada energía electrónica, el número de electrones presente y el potencial debido al núcleo. Aun cuando los detalles de cálculo están fuera del alcance de este trabajo, es importante mencionar que la dureza absoluta resultante para cada especie química estudiada es un valor numérico que permite ordenar cuantitativamente el grado de dureza y por lo tanto de blandura que presentan diferentes especies químicas, y de esta manera estudiar y aún predecir con mayor certeza la posibilidad de una reacción en base al concepto de ácidos y bases duros y blandos (HSAB). Pearson mismo prosiguió^[63] con el cálculo de la dureza absoluta para otras moléculas, de tal manera que se cuenta con una cantidad importante de datos que permiten estudiar gran número de reacciones químicas. En las tablas 16 y 17 se dan los valores de dureza absoluta de ácidos y bases, respectivamente, para algunas especies químicas seleccionadas.

MOLÉCULA	η	MOLÉCULA	η
Li^+	35.12	Be^{+2}	67.84
Na^+	21.08	Mg^{+2}	32.55
K^+	13.64	Ca^{+2}	19.52
Rb^+	11.55	Sr^{+2}	16.30
Cs^+	10.60	Ba^{+2}	12.80

Tabla 16. Valores de dureza absoluta de algunos ácidos

MOLÉCULA	η	MOLÉCULA	η
OH^-	5.67	CH_3OCH_3	8.0
SH^-	4.10	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	6.4
SeH^-	3.80	CH_3CHO	5.7
		CH_3COCH_3	5.6

Tabla 17. Valores de dureza absoluta de algunas bases

El valor de dureza absoluta de los cationes metálicos de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica son los más altos reportados en los trabajos señalados, solamente superados por B^{+3} y Al^{+3} ($\eta = 110.72$ y 45.77 respectivamente). Contrasta el alto valor de dureza absoluta de los metales alcalinoterreos respecto a los alcalinos, lo cual es explicable en términos de mayor carga y menor tamaño de los cationes, como puede verse en la tabla 18.

Na^0	Na^+	Mg^0	Mg^{+2}
1.57	0.95	1.36	0.65
K^0	K^+	Ca^0	Ca^{+2}
2.03	1.33	1.74	0.99
Rb^0	Rb^+	Sr^0	Sr^{+2}
2.16	1.48	1.91	1.13

Tabla 18. Radios atómicos e iónicos^[63] de algunos elementos (Å)

El factor de dureza es el que influye en el comportamiento químico que presentan los compuestos imidotetraorganodicalcogénofosfinatos de los metales alcalinoterreos, tanto en la sustitución de átomos de azufre y selenio por átomos de oxígeno en los ligantes, como en las reacciones de α -hidroperoxidación y degradación oxidante de los éteres usados en los procesos de cristalización.

Para el primer caso es necesario comparar las energías de enlace de los átomos involucrados, las cuales se indican en la tabla 19.

ENLACE	ENERGÍA DE ENLACE (Kcal/mol)
P = O	130
P = S	80
O = O	118.0
O – H	109.6

Tabla 19. Energías de enlace^[64] de átomos calcógeno unidos a otros elementos

La reacción de formación de los compuestos se llevó a cabo en atmósfera inerte, ya sea por metátesis o por síntesis directa, como ya se informó. Después de eso, los productos se trabajaron en atmósfera ambiental para las operaciones de evaporación del disolvente, filtración y lavado de productos, además de los intentos de cristalización y preparación de muestras para los análisis espectroscópicos. Durante ese tiempo la alta dureza absoluta de los cationes metálicos, la mayor dureza absoluta del oxígeno y sus derivados y la menor energía del enlace P = S respecto al enlace P = O, son los factores que se combinaron para llevar a cabo el intercambio de átomos de azufre y selenio por átomos de oxígeno, los cuales pueden provenir de moléculas de agua o del oxígeno del medio ambiente.

Respecto a la α -hidroperoxidación y degradación oxidante del THF usado como disolvente en las reacciones de síntesis, es ampliamente descrita^[9] la coordinación de moléculas de este disolvente en derivados metálicos del grupo uno, del grupo principal y de transición con ligantes imidotetraorganodicalcógenofosfinatos conteniendo diferentes átomos calcógeno. Este disolvente es empleado para completar la esfera de coordinación, como ligante de mayor dureza para estabilizar el complejo o cumpliendo ambas funciones. La alta dureza absoluta del grupo éter es un factor importante que también influye en la coordinación de moléculas de THF o DME a los centros metálicos. Una vez coordinadas estas moléculas la reacción de α -hidroperoxidación se acelera por la alta dureza absoluta del catión. La atracción de densidad electrónica a través del oxígeno coordinado es un factor que deja a la posición α más susceptible a la formación del hidroperóxido. La presencia de moléculas α -hidroperoxidadas es el antecedente inmediato de

reacciones de degradación oxidante, como ha sido comprobado en reacciones de catálisis llevadas a cabo con compuestos de coordinación de metales de transición.^[65-68] Lo novedoso e interesante del presente trabajo es que este tipo de reacción química se lleva a cabo con compuestos del grupo dos, generando moléculas orgánicas con doble funcionalidad: un grupo carboxílico en un extremo y un grupo alcohol en el otro. Esta oxidación total no se ha presentado en ninguno de los compuestos hasta ahora reportados por otros grupos de investigación, quienes han comprobado la presencia de un grupo alcohol en un extremo de la molécula y la presencia de un éster o un aldehído en el otro.^[65]

En nuestro caso la doble funcionalidad de las moléculas obtenidas por degradación oxidante son aprovechadas por los centros metálicos para completar su esfera de coordinación y para rodear de átomos de oxígeno a cada uno de ellos, cubriendo los requerimientos de basicidad de dureza absoluta alta para generar un compuesto de mayor estabilidad que con la sola presencia de moléculas de un éter cíclico o acíclico.

Este resultado abre una perspectiva amplia para usar este tipo de compuestos como agentes que generen moléculas α -hidroperoxidadas a partir de éteres cíclicos y acíclicos, sobre las cuales se puede llevar a cabo una degradación oxidante a derivados orgánicos con grupos funcionales oxidados, o ser especies químicas que oxiden a moléculas del medio, sea que se encuentren coordinadas al centro metálico o como parte del medio de reacción.

CONCLUSIONES

- Se logró la preparación y caracterización espectroscópica de los compuestos del ácido imidotetrafenildifosfínico y los metales Mg, Ca, Sr y Ba: $\text{Mg}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (**12**), $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (**14**), $\text{Sr}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (**21**) y $\text{Ba}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (**25**)
- El compuesto $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (**14**) fue el material de partida para la obtención de dos compuestos, a través de rutas de reactividad independientes generadas por procesos de cristalización en diferentes sistemas de disolventes. El compuesto dinuclear $\text{Ca}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**28**) fue caracterizado y estudiado por difracción de rayos-X, con hexacoordinación en los dos átomos metálicos, con diferentes entornos y parámetros de coordinación. El compuesto mononuclear $\text{Ca}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ (**29**) coordina dos moléculas de THF α -hidroperoxidadas, además de las dos moléculas de ligante para generar una geometría octaédrica, pero sobre todo muestra en forma inequívoca la capacidad de este tipo de compuestos para llevar a cabo la oxidación *in situ* de éteres cíclicos y acíclicos.
- El compuesto $\text{Sr}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot n\text{THF}$ (**21**) es el material de partida para la obtención del compuesto dinuclear $\text{Sr}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (**30**) a través de una ruta de reactividad generada por un proceso de cristalización con DME. La α -hidroperoxidación de este éter acíclico genera moléculas de ácido metoxiacético, en un proceso de degradación oxidante novedoso y prometedor en cuanto al posible uso de estos compuestos como potenciales agentes oxidantes.
- El compuesto $\text{Ba}[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_2 \cdot 3\text{THF}$ (**25**) es el material de partida para la obtención del compuesto dinuclear $\text{Ba}_2[(\text{O}_2\text{PO})_2\text{N}]_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ (**31**) a través de una ruta de reactividad generada por un proceso de cristalización con THF. La α -hidroperoxidación de este éter cíclico genera moléculas de ácido γ -hidroxibutírico, corroborando la capacidad de este tipo de compuestos derivados de los metales alcalinotérreos para llevar a cabo procesos de degradación oxidante.

- Los intentos para preparar derivados metálicos de elementos del grupo dos y ácidos imidotetraorganodicalcogenodifosfínicos conteniendo azufre y selenio fueron infructuosos, debido a las condiciones aerobias empleadas después de llevar a cabo las reacciones en atmósfera inerte. En todos los casos hay un intercambio progresivo de los átomos calcógeno (S y Se) inicialmente presentes en los ligantes, por átomos de oxígeno provenientes de la humedad ambiental o de moléculas de oxígeno del medio ambiente.
- El concepto de dureza absoluta es un indicador apropiado que permite explicar el comportamiento químico de los derivados metálicos preparados, tanto para los procesos de α -hidroperoxidación y de degradación oxidante subsiguiente, como para el de intercambio de átomos calcógeno.
- Las pruebas realizadas con metales del grupo dos en una forma química distinta a la de los complejos estudiados, probaron que las reacciones de α -hidroperoxidación solo se llevan a cabo cuando estos metales están coordinados al ligante derivado del ácido imidotetrafenildifosfínico, mostrando que son estos compuestos de coordinación los que generan dicho comportamiento químico, y no el metal o el ligante unidos a especies diferentes.

BIBLIOGRAFÍA

1. a. Silvestru C., Haiduc I., *Coord. Chem. Rev.* **147** (1996) 117. b. Haiduc I., *Coord. Chem. Rev.* **158** (1997) 325.
- 2.a. Schmidpeter A., Stoll K. *Angew. Chem.* **79** (1967) 242 (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 252). b. Schmidpeter A., Stoll K. *Angew. Chem.* **80** (1968) 558 (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 549).
3. Camerman A., Mastropaolo D., Camerman N. *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1585.
4. a. Balazs G., Drake J. E., Silvestru C., Haiduc I. *Inorg. Chim. Acta* **287** (1999) 61. b. Silvestru C., Rösler R., Haiduc I., Cea-Olivares R., Espinosa-Perez G. *Inorg. Chem.* **34** (1995) 3352.
5. Schmidpeter A., Groeger H. *Chem. Ber.* **100** (1967) 3979. b. Schmidpeter A., Brecht H., Ebeling J. *Chem. Ber.* **101** (1968) 3902. c. Siiman O., Vetuskey J., *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1672.
6. Nöth H. *Z. Naturforsch. Teil B* **37** (1982) 1491.
7. a. Nielsen M. L., Pustinger J. V. Jr. *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 152. b. Cupertino D. C., Keyte R. W., Slawin A. M. Z., Woollins J. D. *Polyhedron* **18** (1998) 707. c. Rösler R., Drake J. E., Silvestru C., Yang J., Haiduc I., Espinosa-Perez G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 2489.
8. a. Cupertino D. C., Keyte R. W., Slawin A. M. Z., Williams D. J., Woollins J. D. *Inorg. Chem.* **35** (1996) 2695. b. Pernin C. G., Ibers J. A., *Acta Crystallogr. C* **56** (2000) 376. c. Husebye S., Maartmann-Moe K., *Acta Chem. Scand. A* **37** (1983) 439.
9. Silvestru C., Drake J. E. *Coord. Chem. Rev.* **223** (2001) 117.
10. Ghesner I., Negru-Pavel I., Drake J. E., Silvestru C., Haiduc I. en: The XVIII International Conference on Organometallic Chemistry, Munchen, Germany, Abstract A 93 august 1998.
11. Pohl S. *Chem. Ber.* **109** (1976) 3122.
12. a. Mc Quillan G. P., Oxtan I. A. *Inorg. Chim. Acta* **29** (1978) 69. b. Day R. O., Holmes R. R., Schmidpeter A., Stoll K., Howe L. *Chem. Ber.* **124** (1991) 2443.

13. Rietzel M., Roesky H. W., Katti K. V., Schmidt H. G., Herbst-Irmer R., Noltemeyer M., Sheldrick G. M., Symons M. C. R., Abu-Raqabah A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1990) 2387.
14. Haiduc I., Zukerman-Schpector J., Castellano E., Cea-Olivares R. *Heteroatom Chem.* **11** (2000) 244.
15. Krauter G., Sunny S. K., Rees W. S. Jr. *Polyhedron* **17** (1998) 391.
16. a. Davison A., Switkes E. S. *Inorg. Chem.* **10** (1971) 837. b. Cupertino D. C., Keyte R. W., Slawin A. M. Z., Woollins J. D. *Polyhedron* **18** (1999) 707. c. Pernin C. G., Ibers J. A. *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1216.
17. Hernández-Arganis M., Hernández-Ortega S., Toscano R., García-Montalvo V., Cea-Olivares R. *Chem. Commun.* (2004) 310.
18. Román-Bravo P., López-Cardoso M., García y García P., Höpfl H. y Cea-Olivares R. *Chem. Commun.* (2004) 1940.
19. Ghesner I., Palotas C., Silvestru A., Silvestru C., Drake J. E. *Polyhedron* **20** (2001) 1101.
20. Bock H., Schödel H., Havlas Z., Herrmann E. *Angew. Chem.* **107** (1995) 1441.
21. Yang J., Drake J. E., Hernández-Ortega S., Rösler R., Silvestru C. *Polyhedron* **16** (1997) 406.
22. Slawin A. M. Z., Ward J., Williams D. J., Woollins J. D. *Chem. Commun.* (1994) 421.
23. Cea-Olivares R., Nöth H. Z. *Naturforsch. Teil B* **42** (1987) 1507.
24. Ebert K. H., Cea-Olivares R., García-Montalvo V., Espinosa-Perez G., Estrada M. R., Novosad J., Woollins J. D. Z. *Naturforsch. Teil B* **42** (1996) 1145.
25. Paciorek K. I., Kratzer R. H. *Inorg. Chem.* **5** (1966) 538.
26. Ritcher H., Fluck E., Riffel H., Hess H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **496** (1983) 109.
27. Shannon R. D. *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751.
28. Hope H., Olmstead M. M., Power P. P., Xiaojie X. *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 819.
29. Vaartstra B. A., Huffman J. C., Streib W. E., Caulton K. G. *Inorg. Chem.* **30** (1991) 121.
30. a. Parr R.G., Pearson R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7512. b. Pearson R. G. *Inorg. Chem.* **27** (1988) 734. c. Pearson R. G. *Coord. Chem. Reviews* **100** (1990) 403.
31. Jon A. McCleverty, Thomas J. Meyer, Editores. *Comprehensive Coordination Chemistry* II. Vol **3**. Hanusa T. P. Pag. 1-92. Ed. Elsevier, Pergamon.
32. Katz A. K., Glusker J. P., Beebe S. A., Bock C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 5752.

33. Matthews J. S., Rees W. S. Jr. *Adv. Inorg. Chem.* **50** (2000) 173.
34. Westerhausen M. *Coord. Chem. Rev.* **176** (1998) 157.
35. Kaupp M., Schleyer P. V. R. *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 7316.
36. Sheldrick G. M. SHELXS – 90. Program for structure solution. *Acta Crystallogr. A* **46** (1990) 467.
37. Sheldrick G. M. SHELXL – 97. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany.
38. Wang F. T., Najdzioneck J., Leneker K. L., Wassermann H. Y., Braitsch D. M. *Synth. React. Inorg. Met. – Org. Chem.* **8** (1978) 119.
39. Nöth H., Meinet L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **389** (1967) 225.
40. Silvestru C., Rösler R., Drake J. E., Yang G., Espinosa-Perez G., Haiduc G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 73.
41. Slawin A. M. Z., Smith M. B., Woollins J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 3659.
42. Cupertino D. C., Birdsall D. J., Slawin A. M. Z., Woollins J. D. *Inorg. Chim. Acta* **287** (1999) 61.
43. McQuillan G. P., Oxtan I. A. *Inorg. Chim. Acta* **29** (1978) 69.
44. Bhattacharyya P., Novosad J., Phillips J., Slawin A. M. Z., Williams D. J., Woollins J. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 1607.
45. Bradley D. C., Hasan M., Hursthouse M. B., Motevalli M., Khan O. F. Z., Pritchard R. G., Williams J. O. *Chem. Commun.* 575(1992).
46. Arunasalam V-C., Drake S.R., Hursthouse M.B., Malik K.M.A., Miller S.A.S., Mingos D.M.P. *Dalton Trans.* (1996) 2435.
47. Otway D. J., Rees Jr. W. S. *Coord. Chem. Rev.* **210** (2000) 279.
48. Tesh K. F., Hanusa T.P., Huffman J., Huffman C., *Inorg. Chem.* **31**, (1992) 5572.
49. Hitchcock P.B., Lappert M. F., Lawless G.A., Royo B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1141 (1990).
50. a. Moreira R.F., Tshuva E.Y., Lippard S.J., *Inorg. Chem.* **43** (2004) 4427. b. Tshuva E.Y., Lee D., Bu W., Lippard S.J. *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 2416.
51. Reetz M.T., Töllner K., *Tetrahedron Lett.* **35** (1995) 9461.
52. Nord A.G., Lindberg B. *Acta Chem.Scand.* **27** (1973) 1175.
53. Flowers A.E., Garson M.J., Byriel K.A., Kennard C.H.L. *Aust.J.Chem.* **51** (1998) 195.

54. Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Paseshnichenko K.A., Stalnaya T.V., Solodar S.L. *Z.Kristallogr.* **213** (1998) 466.
55. Teshima K., Kawamura S., Ushigoe Y., Nojima M., McCullough K.J. *J.Org.Chem.* **60** (1995) 4755.
56. Para algunas de las distancias más cortas (a – c) y más largas (d – f) para Sr···Sr en núcleos del tipo Sr₂O₂, se puede consultar: a) Baxter I. A., Darr, J. A., Drake S. R., Hursthouse M. B., Malik K. M. A., Mingos D. M. P. *J. Chem. Cryst.* **28** (1998) 221–226. b) Deacon G. B., Forsyth C. M., Junk P. C. *J. Organomet. Chem.* **607** (2000) 112–119. c) Baxter I. A., Darr J. A., Drake S. R., Hursthouse M. B., Malik K. M. A., Mingos D. M. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 2875–2885. d) Hundal G., Hundal M. S., Singh N. *J. Chem. Cryst.* **34** (2004) 447–451. e) Insausti M., Urtiaga M. K., Cortes R., Mesa J. L., Arriortua M. I., Rojo T. *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1867–1870. f) Gil de Muro I., Insausti M., Lezama L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T. *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 935–943.
57. Pearson R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533.
58. Pearson R. G. *Science* **151** (1966) 172.
59. Pearson R. G. *Chemistry in Britain* **3** (1967) 103.
60. Pearson R. G. *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 581.
61. Pearson R. G. *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 643.
62. Parr R.G., Donnelly R. A., Levy M., Palke W. E. *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 3801.
63. Patterson C. T., Kuper H. S., Nanney T. R. *Principles of Chemistry* Ed. Appleton Century Crofts. 1967.
64. Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L. *Química Inorgánica*. Oxford University Press-Harla 1997.
65. Moreira R. F., Tshuva E Y., Lippard S. J. *Inorg. Chem.* **43** (2004) 4427.
66. Straub T., Koskinen A. M. P. *Inorg. Chem. Commun.* **5** (2002) 1052.
67. Sommovigo M., Alper H. *J. Mol. Catal.* **88** (1994) 151.
68. Versan M., Morvillo A., Romanello G. *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2976.

Oxidative Degradation of Ethers Promoted by Strontium and Barium Tetraphenylimidodiphosphinates

Jesús Morales-Juárez, Raymundo Cea-Olivares,* Mónica M. Moya-Cabrera, Vojtech Jancik, Verónica García-Montalvo, and Rubén A. Toscano

Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México

Received May 9, 2005

The novel $M[(OPPh_2)_2N]_2 \cdot nTHF$ ($M = Sr$ (**2**), Ba (**3**)) complexes were prepared and characterized. Upon exposure to atmospheric oxygen, **2** and **3** were transformed to the dinuclear species $Sr_2[(OPPh_2)_2N]_4 \cdot 2C_3H_6O_3$ (**4**) and $Ba_2[(OPPh_2)_2N]_4 \cdot 2C_4H_8O_3$ (**5**), respectively. Compounds **4** and **5** contain coordinated carboxylic acids obtained from the oxidative degradation of DME and THF, respectively, which were used as solvents for crystallization.

Transition-metal oxides in high oxidation states are known to be stoichiometric oxidation agents for ethers capable of oxidizing them to the corresponding carboxylic acids, esters, or lactones.^{1,2} Thus, attempts have been made to develop such types of oxidizing agents with catalytic behavior. Transition-metal complexes such as $CoCl_2$, $Co(acac)_3$,^{3,4} $RuCl_2[(CH_3)_2SO]_4$, and $[Pd(P^tBu_2H)(\mu-P^tBu_2)]_2$ ^{5,6} have proven to be active in the aerobic oxidation of cyclic and acyclic ethers to lactones, where this process is catalytic in the case of Ru and Pd . Moreover, Rh and Ir complexes catalyze the oxidation of THF to γ -butyrolactone in the presence of small amounts of water.⁷ Additionally, the bimetallic complexes $Ind(CO)_3Mo-Ru(CO)_2Cp$ and $Fe_2(\mu-O_2CAr^{ol})_2(Me_2TACN)_2-(MeCN)_2(OTf)_2$ have been used to promote the catalytic oxidation of THF.^{8,9}

Recently, we have reported on a calcium tetraphenylimidodiphosphinate complex containing coordinated α -hydroperoxytetrahydrofuran molecules formed by in situ oxidation

of the solvating THF.¹⁰ Because hydroperoxides are known intermediates in the oxidative ring opening of THF, we decided to study the oxidation abilities of tetraphenylimidodiphosphinate complexes based on the heavier alkaline-earth metals, strontium and barium, toward cyclic and acyclic ethers. Herein, we describe the synthesis and characterization of $Sr[(OPPh_2)_2N]_2 \cdot 2.8THF$ (**2**) and $Ba[(OPPh_2)_2N]_2 \cdot 3THF$ (**3**), along with the crystal structures of the dinuclear species $Sr_2[(OPPh_2)_2N]_4 \cdot 2C_3H_6O_3$ (**4**) and $Ba_2[(OPPh_2)_2N]_4 \cdot 2C_4H_8O_3$ (**5**). Compounds **4** and **5** contain carboxylic acids obtained by the aerobic oxidative degradation of DME and THF, respectively. To our knowledge, this is the first case where main-group metals proved to be active in an oxidative degradation of ethers.

2 was obtained in high yield (94%) by bubbling dry NH_3 through a suspension of tetraphenylimidodiphosphinic acid (**1**) and activated Sr in THF,¹¹ whereas the reaction of $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ with $K[(OPPh_2)_2N]$ in THF led to the formation of $Ba[(OPPh_2)_2N]_2 \cdot 3THF$ (**3**) in 85% yield.¹² Compounds **2** and **3** are white powders sparingly soluble in CH_2Cl_2 and $CHCl_3$ but insoluble in most organic solvents. Their 1H NMR spectra display the characteristic signals corresponding to the phenyl groups at δ 7.2–7.8 ppm along with the characteristic signals for THF (δ 3.88 and 1.78 ppm for **2** and δ 3.70 and 1.67 ppm for **3**). The ^{31}P NMR spectra show singlets at δ 17.6 and 17.7 ppm for **2** and **3**, respectively. The IR spectra of **2** and **3** exhibit strong absorption bands at 1260 and 1262 cm^{-1} , respectively, corresponding to the $\nu_{as}(P_2N)$ stretching. The MS-FAB⁺ of **2** and **3** reveals peaks at m/z 921 and 971, respectively, corresponding to the $[M[(OPPh_2)_2N]_2]^+$ fragments.

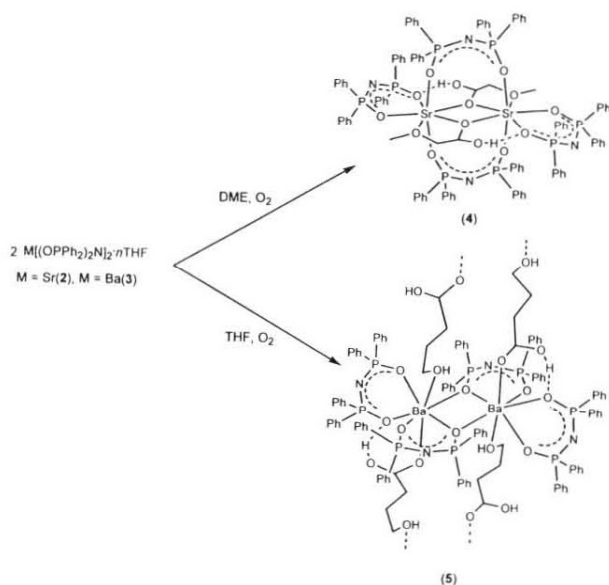
Attempts to grow X-ray-quality crystals of **2** and **3** from their DME and THF solutions, respectively, resulted in the oxidation of the coordinated solvent molecules. Thus, crystals of a dinuclear complex **4** were obtained from a DME solution of **2** upon storage at ambient temperature for several weeks.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: cea@servidor.unam.mx.

- (1) Mijs, W. J.; De Jonge, C. R. H. I. *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Complexes*; Plenum Press: New York, 1986.
- (2) Heyns, K.; Buchholz, H. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3707–3727.
- (3) Reetz, M. T.; Töller, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9461–9464.
- (4) Li, P.; Alper, H. *J. Mol. Catal.* **1992**, *143*–152.
- (5) Sommovigo, M.; Alper, H. *J. Mol. Catal.* **1994**, *151*–158.
- (6) Bressan, M.; Morvillo, A.; Romanello, G. *J. Mol. Catal.* **1990**, *29*, 2976–2979.
- (7) Hirai, K.; Nutton, A.; Maitlis, P. M. *J. Mol. Catal.* **1981**, *10*, 203–211.
- (8) Straub, T.; Koskinen, A. M. P. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 1052–1055.
- (9) Moreira, R. F.; Tshuva, E. Y.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4427–4434.

- (10) Morales-Juárez, J.; Cea-Olivares, R.; Moya-Cabrera, M.; García-Montalvo, V.; Toscano, R. A. *Main Group Chem.* **2005**, *4*, 23–31.
- (11) Kräuter, G.; Sunny, S. K.; Rees, W. S. *Polyhedron* **1998**, *17*, 391–395.
- (12) Haiduc, I.; Zukerman-Schpector, J.; Castellano, E.; Cea-Olivares, R. *Heteroat. Chem.* **2000**, *11*, 244–248.

Scheme 1



Similarly, **5** was isolated from a THF solution of **3** in a quantitative yield (Scheme 1). The coordination of methoxyacetic and γ -hydroxybutyric acids to the metal centers in **4** and **5**, respectively, clearly indicates an in situ oxidation of the solvents used for their crystallization. To gain further insight into this process, we followed the reaction using ^1H NMR spectroscopy. Periodic measurement of the ^1H NMR spectra of THF solutions of **2** and **3** under aerobic conditions revealed the presence of α -hydroperoxytetrahydrofuran molecules after 1 week.¹³ Thus, we confirmed the presence of α -hydroperoxide as an intermediate in the oxidative degradation of these solvents.⁹ It is noteworthy to mention that no evidence of an oxidation process was observed in the absence of air. Moreover, studies using BaCl_2 and SrCl_2 in THF under conditions similar to those mentioned above showed no significant formation of α -hydroperoxytetrahydrofuran. Therefore, the oxidation behavior of **2** and **3** can be considered as a property of these complexes as a whole and not as an intrinsic property of the metal centers involved.

Compounds **4** and **5** exhibit spectroscopic patterns similar to those of their parent compounds **2** and **3**. Additionally, a peak at m/z 1941 assigned to the $\text{Ba}_2[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]_4$ fragment of **5** revealed the dimeric nature of this compound, which was further confirmed by X-ray structural analysis. The crystal structures of **4** and **5** are illustrated in Figures 1 and 2, respectively.¹⁴ Compounds **4** and **5** crystallize in a triclinic space group $P\bar{1}$ with half of the molecule in the asymmetric unit.

The centrosymmetric dinuclear complex **4** contains heptacoordinated strontium atoms in distorted pentagonal-bipyramidal geometry. The two P–N–P ligands are not equivalent; the first is chelating with both oxygen atoms attached to the same Sr atom (O1 and O2), whereas the second is bridging between the strontium atoms (O3 and O4).

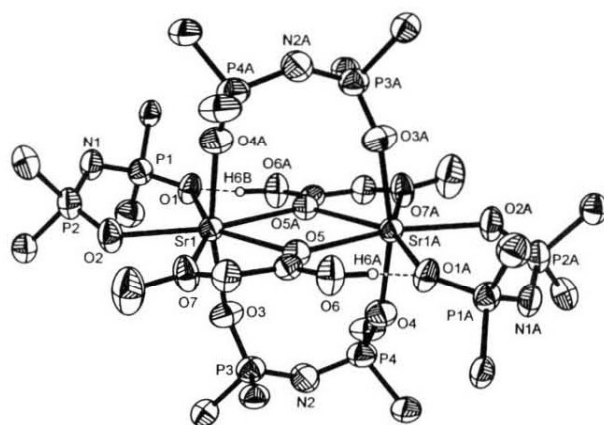


Figure 1. ORTEP representation (30% probability ellipsoids) of **4**. Carbon and hydrogen atoms of the phenyl groups (except C_{ipso}) and hydrogens of the methoxyacetic acid (except the COOH proton) are omitted for clarity. Selected distances (Å) and bond angles (deg): Sr1–O4A, 2.396(2); Sr1–O3, 2.411(2); Sr1–O2, 2.475(2); Sr1–O1, 2.542(1); Sr1–O7, 2.603(2); Sr1–O5, 2.673(1); Sr1–O5A, 2.703(2); H6A...O1, 1.47(2); O3–Sr1–O4A, 167.1(1); O1–Sr1–O5A, 73.3(1); O2–Sr1–O1, 78.2(1); P1–N1–P2, 127.6(1); O2–Sr1–O7, 76.9(1); P3–N2–P4, 139.1(1); O6A–H6A...O1, 172(2).

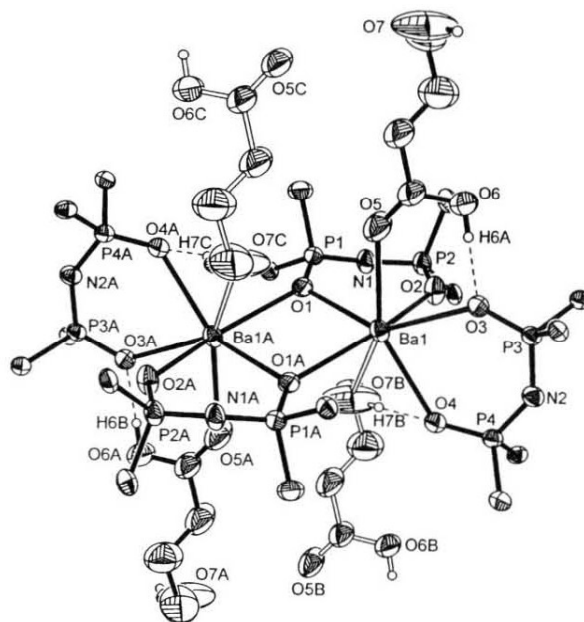


Figure 2. ORTEP representation (30% probability ellipsoids) of **5**. Carbon and hydrogen atoms of the phenyl groups (except C_{ipso}) and hydrogens of the γ -hydroxybutyric acid (except OH) are omitted for clarity. The γ -hydroxybutyric acid molecules containing O7B and O7C are the symmetry equivalents of those containing O7A and O7B. Selected distances (Å) and bond angles (deg): Ba1–O2, 2.589(3); Ba1–O4, 2.682(3); Ba1–O3, 2.758(3); Ba1–O1A, 2.771(3); Ba1–O5, 2.773(5); Ba1–O5, 2.673(1); Ba1–O7B, 2.814(5); Ba1–O1, 2.837(3); H6A...O3, 1.73(2); H7...O4, 2.28(2); O1–Ba1–O1A, 81.3(1); O4–Ba1–O1A, 90.7(1); O2–Ba1–O1, 78.4(1); O5–Ba1–O7B, 149.4(2); O2–Ba1–O3, 75.0(1); P1–N1–P2, 132.8(3); O4–Ba1–O3, 74.2(1); P3–N2–P4, 137.2(3); O6–H6A...O3, 174(2); O7B–H7B...O4, 150(2).

The coordination sphere at each Sr atom is completed by the etheric oxygen atom (O7) and μ^3 -O of the carbonyl group (O5) belonging to two methoxyacetic acid molecules. The bridging coordination of the carbonyl group results in a planar Sr_2O_2 core with a Sr...Sr distance of 4.370(2) Å.

(13) The reaction was followed by monitoring of the appearance of the C–H protons α to the –OOH group (δ 5.52 ppm for **2** and 5.57 ppm for **3**).

COMMUNICATION

Although there are no similar compounds for comparison, this Sr...Sr distance is within that observed for multinuclear strontium complexes containing Sr_2O_2 units (3.425–4.564 Å).¹⁵

The five oxygen atoms (O1, O2, O5, O5A, and O7) of the bipyramidal base are nearly in the same plane (sum of the angles 360.1°), whereas the axial angle O3–Sr1–O4A is 167.1°. The Sr1–O4A (2.396(2) Å) and Sr1–O3 (2.411(2) Å) bond lengths corresponding to the bridging ligands are slightly shorter than those for the nonbridging Sr1–O bonds (average 2.509(2) Å). The P–N–P angles for the bridging ligands (139.1(1)°) are more obtuse than those for the nonbridging ligands (127.6(1)°). Similar to **4**, compound **5** is a dimeric centrosymmetric species with two heptacoordinated barium atoms displaying highly distorted pentagonal-bipyramidal environments (Figure 2). Two μ^3 -O atoms (O1 and O1A) from two equivalent molecules of the ligand bridge the barium atoms and form a planar Ba_2O_2 core with a

Ba...Ba distance of 4.254(7) Å. The second oxygen atoms of these ligand molecules (O2 and O2A) coordinate each to one barium atom. Each barium atom is further coordinated to another molecule of the ligand (O3 and O4) and the oxygen atoms of the hydroxy (O7B) and carbonyl (O5) groups from two molecules of γ -hydroxybutyric acid. The equatorial sites around Ba1 are occupied by O1, O4, O5, O7B, and O3. The first four oxygen atoms and Ba1 are located within the same plane with a mean deviation of 0.049 Å, while O3 lies 0.969 Å out of the plane. The axial positions are occupied by O1A and O2, giving an axial angle of 155.6(1)°. In both compounds, the COOH and OH protons are involved in intramolecular hydrogen bonding. On the basis of the coordination environment of the barium, compound **5** is best described as a polymeric chain of inorganic cores linked by molecules of γ -hydroxybutyric acid and surrounded by phenyl groups.

In summary, the hitherto unknown imidodiphosphate complexes of group 2 metals represent a new class of entities capable of achieving oxidative degradation of cyclic and acyclic ethers. This noteworthy feature opens a new perspective for the application of group 2 metals. Further research is currently underway to determine the nature of this oxidative process.

Acknowledgment. V.J. thanks UNAM for his postdoctoral fellowship. We thank the Consejo Superior de Investigaciones Científicas of Spain for the license of the CSD.

Supporting Information Available: Experimental data of **2–5** and X-ray structural information in CIF format for **4** and **5**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC050724H

- (14) Crystallographic data collection for **4**: $\text{C}_{102}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{P}_8\text{Sr}_2$, MW = 2020.80 g·mol⁻¹, crystal 0.478 × 0.422 × 0.144 mm³, triclinic, space group *P*1, *a* = 13.760(1) Å, *b* = 14.015(1) Å, *c* = 14.379(1) Å, α = 81.482(1)°, β = 65.576(2)°, γ = 82.575(1)°, *V* = 2489.8(3) Å³, *Z* = 1, *T* = 293(2) K, *R*1 = 0.0559 for *I* > 2σ(*I*), *wR*2 = 0.0746 for all data. Crystallographic data collection for **5**: $\text{C}_{104}\text{H}_{96}\text{Ba}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{P}_8$, MW = 2148.29 g·mol⁻¹, crystal size 0.196 × 0.144 × 0.110 mm³, triclinic, space group *P*1, *a* = 10.678(1) Å, *b* = 14.646(1) Å, *c* = 18.326(1) Å, α = 109.106(2)°, β = 98.516(2)°, γ = 106.300(1)°, *V* = 2506.6(3) Å³, *Z* = 1, *T* = 293(2) K, *R*1 = 0.0591 for *I* > 2σ(*I*), *wR*2 = 0.1309 for all data. For further details, see the Supporting Information.
- (15) For some of the shortest (a–c) and longest (d–f) Sr...Sr distances within a Sr_2O_2 unit, see: (a) Baxter, I. A.; Darr, J. A.; Drake, S. R.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, 28, 221–226. (b) Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Junk, P. C. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 607, 112–119. (c) Baxter, I. A.; Darr, J. A.; Drake, S. R.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2875–2885. (d) Hundal, G.; Hundal, M. S.; Singh, N. *J. Chem. Crystallogr.* **2004**, 34, 447–451. (e) Insausti, M.; Urtiaga, M. K.; Cortes, R.; Mesa, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 1867–1870. (f) Gil de Muro, I.; Insausti, M.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 935–943.