



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas

**Estudio estructural de arreglos monoméricos, diméricos y  
poliméricos conteniendo unidades inusuales  
P-E-M (E = S, Se; M = Li, Na, K)**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Q. JHON ALEXANDER BALANTA DIAZ**

**TUTOR : Dr. Raymundo Cea Olivares**



AÑO: 2007



**Jurado**

***Presidente.***

Dr. Juan Manuel Fernández González  
Instituto de Química, UNAM

***Vocal.***

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez  
Centro de Investigaciones Químicas, UAEH

***Secretario.***

Dr. Armando Marín Becerra  
Facultad de Química, UNAM

***Primer Suplente.***

Dr. Iván Castillo Pérez  
Instituto de Química, UNAM

***Segundo Suplente.***

Dra. Rosa María Gómez Espinosa  
Facultad de Química, UAEMéxico

***Sustentante***

**Q. Jhon Alexander Balanta Díaz**

***Tutor***

**Dr. Raymundo Cea Olivares**

### **Agradecimientos.**

*A la Universidad Nacional Autónoma de México que a través de su posgrado de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas me brindo la oportunidad de adquirir más conocimiento para mi formación profesional, mil y mil gracias.*

*Al Sistema Nacional de Investigadores (SNI), por el financiamiento otorgado. Asimismo, a la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA-UNAM), por el financiamiento otorgado mediante el proyecto IN209706.*

*Al **Dr. Raymundo Cea Olivares** le agradezco el apoyo y confianza depositada para el desarrollo de ésta investigación, a la **Dra. Mónica M. Moya** y el **Dr. Vojtech Jancik**, por el apoyo, la guía y la paciencia en la enseñanza de nuevas técnicas, que serán fundamentales en mi formación como un futuro investigador.*

*A los miembros del jurado por sus observaciones y comentarios realizados durante la revisión de este trabajo, las cuales sin duda contribuyeron a enriquecerlo.*

*Al personal técnico académico del Instituto de Química de la UNAM, a la **M. en C. Lucía del Carmen Márquez A.** A la **Q. Eréndira García Ríos**, por su disposición y ayuda para la espectrometría de masas ,a la **M en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia** por algunas mediciones de RNM, al **Dr. Rubén Alfredo Toscano**, por su colaboración en la resolución de las estructuras cristalinas por estudios de difracción de rayos-X.*

*Finalmente gracias a todas las personas que colaboraron tanto directa, como indirectamente para que este documento este ahora escrito.*

*Dedico esta tesis a mis padres Ana Cilena Díaz y Javier Balanta. A Lenis Alexa Peña,  
por que para llegar a ser alguien, siempre hay que sacrificarse.  
y a ti, abuela Alejandra Cruz González.*

*Este trabajo de Investigación se llevó a cabo en el laboratorio de Inorganica-6 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Raymundo Cea Olivares y gracias al financiamiento de **CONACyT (SNI)** y **DGAPA-UNAM**. Este Trabajo se presentó en el EQUI 2007, organizado por la Universidad de Guanajuato, bajo la modalidad de poster.*

## Índice General.

	Pág
Resumen	
Abstract	
Lista de Abreviaturas y Símbolos.....	I
Lista de Compuestos Sintetizados.....	IV
Lista de Figuras.....	V
Lista de Esquemas.....	VIII
Lista de Tablas.....	IX
Introducción.....	1
1. Antecedentes .....	2
1.1. Compuestos de metales alcalinos con enlaces metal-calcógeno.....	2
1.1.1. Métodos de síntesis de compuestos alcalinos.....	3
1.1.1.1. Reacciones de metalación (síntesis directa).....	4
1.1.1.2. Reacciones de eliminación de alcanos (ácido-base).....	4
1.1.2. Compuestos de litio con interacciones M-E.....	4
1.1.2.1. Utilización de éteres corona y ligantes monodentados para la formación de compuestos con interacciones M-E.....	5
1.1.3. Compuestos de sodio y potasio con interacciones M-E.....	6
1.2. Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol, [H{4,5-(EPΦ) <sub>2</sub> Tz}] (E = S, Se).....	9
2. Objetivos.....	11
3. Hipótesis.....	12
4. Discusión de Resultados.....	13
4.1. Preparación de los ligantes [H{4,5-(EPΦ) <sub>2</sub> Tz}] [E = S(1), Se(2)].....	13
4.1.1. Espectroscopía de infrarrojo de los compuestos <b>1</b> y <b>2</b> .....	13
4.1.2. Resonancia nuclear magnética de los compuestos <b>1</b> y <b>2</b> .....	14
4.1.3. Estructuras moleculares de los compuestos <b>a</b> , <b>1</b> y <b>2</b> .....	14
4.2. Preparación de los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·nthf (n = 1, 2).....	19
4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo de los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·thf.....	20

4.2.2. Espectrometría de masas por electrospray de los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·thf.....	20
4.2.3. Resonancia nuclear magnética de [3·3thf]·[THF].....	22
4.2.4. Resonancia nuclear magnética de 4·thf .....	24
4.2.5. Estructura molecular del compuesto [3·3thf]·[THF].....	27
4.2.6. Estructura molecular del compuesto 4·2thf .....	30
4.3. Preparación de los compuestos 5·nthf (n = 2, 4) y 6·nthf (n = 2, 4).....	33
4.3.1. Espectroscopía de infrarrojo de los compuestos 5·2thf y 6·2thf .....	34
4.3.2. Espectrometría de masas por electrospray de los compuestos 5·2thf y 6·2thf .....	34
4.3.3. Resonancia nuclear magnética de 5·2thf .....	36
4.3.4. Resonancia nuclear magnética de 6·2thf.....	38
4.3.5. Estructura molecular de los compuestos 5·4thf y 6·4thf.....	42
4.3.5.1. Estructura molecular del compuesto 5·4thf.....	42
4.3.5.2. Estructura molecular del compuesto 6·4thf.....	44
4.3.5.3. Conformación anular Na <sub>2</sub> N <sub>4</sub> de los compuestos 5·4thf y 6·4thf.....	46
4.4. Preparación de los compuestos 7 y 8.....	48
4.4.1. Espectroscopía de infrarrojo de los compuestos 7 y 8·[¼THF].....	48
4.4.2. Espectrometría de masas por electrospray de los compuestos 7 y 8·[¼THF].....	48
4.4.3. Resonancia nuclear magnética de 7.....	50
4.4.4. Resonancia nuclear magnética de 8·[¼THF].....	52
4.4.5. Estructura molecular del compuesto 7.....	54
5. Comparación de la información estructural de los compuestos 3 – 8.....	58
6. Conclusiones.....	62
7. Parte experimental.....	63
7.1 Condiciones generales.....	63
7.2. Síntesis de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol.....	64
7.2.1. Difenilfosfinoilacetileno (a).....	64
7.2.2. bis(difenilfosfinoil)acetileno (b).....	64
7.2.3. bis(difeniltiofosfinoil)acetileno (c).....	65

7.2.4. bis(difenilselenofosfinoil)acetileno ( <b>d</b> ).....	65
7.2.5. 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol, [H{4,5-(SP $\Phi$ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz}], ( <b>1</b> ).....	65
7.2.6. 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol, [H{4,5-(SeP $\Phi$ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz}], ( <b>2</b> ).....	66
7.3. Síntesis de compuestos alcalinos del 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [H{4,5-(EP $\Phi$ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz}] (E = S, Se).....	66
7.3.1. Compuesto <b>3</b> ·3thf ·[THF].....	66
7.3.2. Compuesto <b>4</b> ·thf .....	67
7.3.3. Compuesto <b>5</b> ·2thf .....	67
7.3.4. Compuesto <b>6</b> ·2thf .....	68
7.3.5. Compuesto <b>7</b> .....	68
7.3.6. Compuesto <b>8</b> ·[¼THF] .....	69
Referencias.....	70
Apéndice	

## Lista de Abreviaturas y Símbolos

Å	Angstrom (1 Å = 10 <sup>-10</sup> m)
AE	Análisis elemental
Ar	Aromático
°C	Grados Celsius
Cal	Calculado
cm	Centímetros
CSD	Cambridge Structural Database
DQV	Depósito químico en fase vapor
DQV-TFS	Depósito químico en fase vapor por transporte de fluidos supercríticos
d	Doblete en espectros de resonancia nuclear magnética
<i>d</i>	Deuterado
Desc	Descomposición
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
Enc	Encontrado
ESI	Ionización por electrospray
FM.	Fórmula molecular
TF	Transformada de Fourier
g	Gramos
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>i</i> Pr	Isopropilo
M	Molar
MAS	Siglas en inglés; Magic-Angle Spinning
m	Señal múltiple en espectros de resonancia nuclear magnética
Max	Máximo

min	Minutos
Min	Mínimo
mL	Militros
mm	Milímetros
mmol	Milimol
$m/z$	Relación masa carga
MHz	MegaHertz
<sup>n</sup> Bu	<sup>n</sup> butilo
<sup>n</sup> J <sub>xy</sub>	Constante de acoplamiento entre los átomos XY a n enlaces
ORTEP	Siglas en inglés; Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Oxid.	Oxidación
pf.	Punto de fusión
pmdien	N,N,N',N',N''-Pentametildietilenetriamina
ppm	Partes por millón
pz	Pirazol
R	Sustituyente Orgánico
$r_{cov}$	Radio covalente
$r_{vdW}$	Radio de van der Waals
RNM <sup>1</sup> H	Resonancia nuclear magnética de <sup>1</sup> H
RNM <sup>31</sup> P	Resonancia nuclear magnética de <sup>31</sup> P
RNM <sup>6</sup> Li	Resonancia nuclear magnética de <sup>6</sup> Li
RNM <sup>7</sup> Li	Resonancia nuclear magnética de <sup>7</sup> Li
RNM <sup>23</sup> Na	Resonancia nuclear magnética de <sup>23</sup> Na
RNM <sup>77</sup> Se	Resonancia nuclear magnética de <sup>77</sup> Se
SFT	Transporte de fluidos supercríticos
Tmeda	N, N, N', N'-Tetrametilendiamina
Ttz	Tetrazol
THF	Tetrahidrofurano
thf	Tetrahidrofurano coordinado a un centro metálico

TzEH	4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol; H[4,5(EPΦ) <sub>2</sub> Tz]
$\tau$	Tau
$\Sigma$	Suma
$^{\circ}$	Grados decimales
$\eta$	Hapticidad
$\theta$	Ángulo
$\rho$	Densidad
$\Delta$	Diferencia
$\delta$	Desplazamiento químico
$\phi$	Sustituyente fenilo
$\nu$	Número de onda

## Lista de Compuestos Caracterizados Estructuralmente.

Compuesto	Abreviatura
$\phi_2\text{PCCH}$	<b>a</b>
$[\text{H}\{4,5\text{-(SP}\phi_2\text{)Tz}\}(\text{thf})]$	<b>1</b> ·thf
$[\text{H}\{4,5\text{-(SP}\phi_2\text{)Tz}\}(\text{C}_7\text{H}_8)]$	<b>1</b> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
$[\text{H}\{4,5\text{-(SeP}\phi_2\text{)Tz}\}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})]$	<b>2</b> ·C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
$[\text{Li}\{4,5\text{-(SP}\phi_2\text{)Tz}\}]_2[\text{thf}]_3[\text{THF}]$	<b>[3</b> ·3thf]·[THF]
$[\text{Li}\{4,5\text{-(SeP}\phi_2\text{)Tz}\}(\text{thf})_2]$	<b>4</b> ·2thf
$[\text{Na}\{4,5\text{-(SP}\phi_2\text{)Tz}\}(\text{thf})_2]_2$	<b>5</b> ·4thf
$[\text{Na}\{4,5\text{-(SeP}\phi_2\text{)Tz}\}(\text{thf})_2]_2$	<b>6</b> ·4thf
$[\text{K}\{4,5\text{-(SP}\phi_2\text{)Tz}\}]$	<b>7</b>
$[\text{K}\{4,5\text{-(SeP}\phi_2\text{)Tz}\}(\text{thf})_{3/4}]$	<b>8</b> ·[ $\frac{3}{4}$ THF]

## Lista de Figuras.

<b>Figura 1.</b> Influencia del éter corona en el modo de coordinación, induciendo la formación de la interacción metal-calcógeno.....	5
<b>Figura 2.</b> Ligantes monodentados HStrip, HSMes* y HSC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> usados en la obtención de interacciones M-S.....	5
<b>Figura 3.</b> Arreglo molecular de [Li{SMes*}(thf)], compuesto de litio con enlace Li-S.....	6
<b>Figura 4.</b> Arreglo oligomérico de [Na(SSiΦ <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (tolueno) <sub>2</sub> ].....	7
<b>Figura 5.</b> 5a) Hexámero de calcogenuro de potasio con interacciones M-E, 5b) Base estructural {K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> }.....	8
<b>Figura 6.</b> Ligantes [H{4,5-(EPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz}] [E = S(1), Se(1)].....	9
<b>Figura 7.</b> Estructuras canónicas propuestas para el sistema [4,5-(EPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz]-.....	10
<b>Figura 8.</b> Modos de coordinación descritos de los ligantes [4,5-(EPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz]- (E = S, Se).....	10
<b>Figura 9.</b> Estructura molecular de Φ <sub>2</sub> PCCH (a).....	14
<b>Figura 10.</b> Estructura molecular de 1·thf.....	15
<b>Figura 11.</b> Estructura molecular de 1·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> .....	16
<b>Figura 12.</b> Estructura molecular de 2·C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O.....	17
<b>Figura 13.</b> Conectividad de las unidades [H{4,5-(EPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz}] en estado sólido; a) 1·thf y b) 2·C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O.....	17
<b>Figura 14.</b> Empaquetamiento cristalino de los compuestos a) 1·thf, b) 2·C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O.....	18
<b>Figura 15.</b> Espectro de masas del compuesto [3·3thf]·[THF].....	21
<b>Figura 16.</b> Ampliación del Fragmento de 4·thf.....	21
<b>Figura 17.</b> Espectro de RNM <sup>1</sup> H de [3·3thf]·[THF] en tolueno- <i>d</i> <sub>8</sub> .....	22
<b>Figura 18.</b> Espectro de RNM <sup>31</sup> P de [3·3thf]·[THF] en tolueno- <i>d</i> <sub>8</sub> .....	23
<b>Figura 19.</b> Espectros de RNM <sup>7</sup> Li de [3·3thf]·[THF] tolueno- <i>d</i> <sub>8</sub> a) a 25 °C, b) a -75 °C.....	23
<b>Figura 20.</b> Espectro de RNM de <sup>6</sup> Li (MAS) de [3·3thf]·[THF].....	24

<b>Figura 21.</b> Espectro de RNM $^{31}\text{P}$ de <b>4</b> ·thf en $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	25
<b>Figura 22.</b> Espectro de RNM $^7\text{Li}$ de <b>4</b> ·thf en $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	26
<b>Figura 23.</b> Espectro de RNM $^{77}\text{Se}$ de <b>4</b> ·thf en $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	26
<b>Figura 24.</b> Estructura molecular de $[\mathbf{3}\cdot\mathbf{3}\text{thf}]\cdot[\text{THF}]$ .....	27
<b>Figura 25.</b> Ángulos $\alpha$ y $\beta$ que definen el parámetro de trigonalidad $\tau$ .....	28
<b>Figura 26.</b> Arreglo geométrico del átomo de Li(1) en $[\mathbf{3}\cdot\mathbf{3}\text{thf}]\cdot[\text{THF}]$ .....	28
<b>Figura 27.</b> Arreglo geométrico tetraédrico para el átomo de Li(2) en $[\mathbf{3}\cdot\mathbf{3}\text{thf}]\cdot[\text{THF}]$ .....	28
<b>Figura 28.</b> Conformación anular $\text{Li}_2\text{N}_4$ en $[\mathbf{3}\cdot\mathbf{3}\text{thf}]\cdot[\text{THF}]$ .....	30
<b>Figura 29.</b> Estructura molecular de <b>4</b> ·2thf .....	31
<b>Figura 30.</b> Arreglo geométrico para el átomo de Li(1) en <b>4</b> ·2thf .....	31
<b>Figura 31.</b> Conformación anular CPSeLiN en <b>4</b> ·2thf .....	31
<b>Figura 32.</b> Espectro de masas del compuesto <b>5</b> ·4thf .....	35
<b>Figura 33.</b> Espectro de masas del compuesto <b>6</b> ·4thf .....	36
<b>Figura 34.</b> Espectro de RNM $^1\text{H}$ de <b>5</b> ·2thf en $\text{CD}_3\text{OD}$ .....	37
<b>Figura 35.</b> Espectro de RNM $^{31}\text{P}$ de <b>5</b> ·2thf en $\text{CD}_3\text{OD}$ .....	37
<b>Figura 36.</b> Espectros de RNM de <b>5</b> ·2thf a) $^{23}\text{Na}$ en $\text{CD}_3\text{OD}$ , b) $^{23}\text{Na}$ (MAS).....	38
<b>Figura 37.</b> Espectro de RNM $^{31}\text{P}$ de <b>6</b> ·2thf en $\text{CD}_3\text{OD}$ .....	39
<b>Figura 38.</b> Espectro de RNM $^{23}\text{Na}$ de <b>6</b> ·2thf, a) en $\text{CD}_3\text{OD}$ b) en estado sólido (MAS).....	40
<b>Figura 39.</b> Espectro de RNM $^{77}\text{Se}$ de <b>6</b> ·2thf en $\text{CD}_3\text{OD}$ .....	41
<b>Figura 40.</b> Espectro de RNM $^{77}\text{Se}$ (MAS) de <b>6</b> ·2thf.....	41
<b>Figura 41.</b> Estructura molecular de <b>5</b> ·4thf .....	43
<b>Figura 42.</b> Arreglo geométrico del átomo de Na(1) en <b>5</b> ·4thf.....	43
<b>Figura 43.</b> Estructura molecular de <b>6</b> ·4thf.....	44

<b>Figura 44.</b> Arreglo geométrico del átomo de Na(1) en 6·4thf .....	45
<b>Figura 45.</b> Conformación anular Na <sub>2</sub> N <sub>4</sub> en 5·4thf .....	46
<b>Figura 46.</b> Conformación anular Na <sub>2</sub> N <sub>4</sub> en 6·4thf .....	46
<b>Figura 47.</b> Espectro de masas del compuesto 7.....	49
<b>Figura 48.</b> Espectro de masas del compuesto 8·[1/4THF] .....	50
<b>Figura 49.</b> Espectro de RNM <sup>1</sup> H de 7 en CD <sub>3</sub> OD.....	51
<b>Figura 50.</b> Espectro de RNM <sup>31</sup> P de 7 en CD <sub>3</sub> OD.....	51
<b>Figura 51.</b> Espectro de RNM <sup>1</sup> H de 8·[1/4THF] en CD <sub>3</sub> OD.....	52
<b>Figura 52.</b> Espectro de RNM <sup>31</sup> P de 8·[1/4THF] en CD <sub>3</sub> OD.....	53
<b>Figura 53.</b> Espectro de RNM <sup>77</sup> Se de 8·[1/4THF] en CD <sub>3</sub> OD.....	53
<b>Figura 54.</b> Estructura cristalina de 7 .....	54
<b>Figura 55.</b> Interacciones de apilamiento π-π observado en el compuesto 7.....	57
<b>Figura 56</b> Esqueleto K <sub>2</sub> N <sub>2</sub> del compuesto 7.....	57

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Modos de asociación descritos para los calcogenuros de los metales alcalinos, M = Metal; [EL] <sup>-</sup> = Ligante aniónico con calcógenos.....	3
<b>Esquema 2.</b> Reacción de metalación, M = Metal; HEL =Ligantes con calcógenos e hidrogenos ácidos.....	4
<b>Esquema 3.</b> Reacción de eliminación de alcanos, HEL = Ligantes neutros con calcogenos e hidrógenos ácidos.....	4
<b>Esquema 4.</b> Síntesis de los ligantes [H{4,5-(EPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz}] [E = S(1), Se(2)].....	13
<b>Esquema 5.</b> Síntesis de los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·2thf .....	19
<b>Esquema 6.</b> Síntesis de los compuestos 5·4thf y 6·4thf.....	33
<b>Esquema 7.</b> Síntesis de los compuestos 7 y 8 .....	48

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para [3·3thf]·[THF].....	29
<b>Tabla 2.</b> Ángulos de torsión (°) del anillo Li <sub>2</sub> N <sub>4</sub> en [3·3thf]·[THF] .....	30
<b>Tabla 3.</b> Ángulos de torsión (°) del anillo CPSeLiN en 4·2thf .....	32
<b>Tabla 4.</b> Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 4·2thf .....	32
<b>Tabla 5.</b> Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 5·4thf .....	43
<b>Tabla 6.</b> Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 6·4thf .....	45
<b>Tabla 7.</b> Ángulos de torsión (°) de los anillos Na <sub>2</sub> N <sub>4</sub> para 5·4thf y 6·4thf.....	46
<b>Tabla 8.</b> Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 7 .....	55
<b>Tabla 9.</b> Bandas principales observadas en los espectros de IR para los compuestos 3 – 8.....	58
<b>Tabla 10.</b> Datos espectroscópicos de RNM para los compuestos 3 – 7.....	59
<b>Tabla 11.</b> Distancias de enlace P–E, (E = S, Se) en los compuestos 1 – 7.....	60
<b>Tabla 12.</b> Distancias de enlace M–E, (E = S, Se) en los compuestos 3 – 7.....	61

## Resumen

En este trabajo se sintetizaron cinco compuestos con los metales alcalinos (Li, Na y K), los cuales presentan interacciones M-E (M = Li, Na, K; E = S, Se). Estos compuestos fueron caracterizados por análisis elemental y técnicas espectroscópicas de IR, espectrometría de masas (ESI), RNM multinuclear en disolución ( $^1\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ) y en estado sólido (MAS) ( $^{23}\text{Na}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ), así como mediante estudios de difracción de rayos-X. Las síntesis se llevaron a cabo por dos métodos diferentes. Se realizaron reacciones ácido-base entre los ligantes  $[\text{H}\{4,5\text{-}(\text{EP}\phi_2)_2\text{Tz}\}]$  [E = S(**1**), Se(**2**)] y  $^n\text{BuLi}$  en THF, obteniendo los compuestos de litio, donde uno de ellos exhibe un arreglo bimetalico con una composición  $[\text{3}\cdot\text{3thf}]\cdot[\text{THF}]$  y otro monometalico con fórmula  $\text{4}\cdot\text{2thf}$ . Asimismo, a través de reacciones de síntesis directa entre los ligantes **1** y **2** con sodio y potasio metálico en THF, se obtuvieron los compuestos  $\text{5}\cdot\text{4thf}$ ,  $\text{6}\cdot\text{4thf}$ , **7** y  $\text{8}\cdot[\frac{1}{4}\text{THF}]$ . Además, las estructuras cristalinas de **3** - **7** fueron determinadas por estudios de difracción de rayos-X, las cuales exhibieron varios arreglos estructurales. En el compuesto  $[\text{3}\cdot\text{3thf}]\cdot[\text{THF}]$  se observó un arreglo molecular dimérico con un anillo central de seis miembros  $\text{Li}_2\text{N}_4$ , exhibiendo dos distancias Li-S significativamente distintas (2.659(1) y 2.973(1) Å). El compuesto  $\text{4}\cdot\text{2thf}$  presentó un arreglo monomérico, el cual contiene un anillo de cinco miembros determinado por los átomos  $\text{CPSeLiN}$ , donde la distancia de enlace para la interacción Li-Se corresponde a 2.641(8) Å. En los compuestos  $\text{5}\cdot\text{4thf}$  y  $\text{6}\cdot\text{4thf}$  se observaron arreglos moleculares diméricos que contienen anillos centrales bimetalicos de tipo  $\text{M}_2\text{N}_4$  con interacciones M-E. Las estructuras son centrosimétricas y exhiben distancias de enlace M-E correspondientes a 3.038(1) y 3.120(1) Å, para Na-S y Na-Se, respectivamente. Finalmente, la estructura de **7** muestra un arreglo polimérico, donde los átomos de K presentan dos entornos de coordinación diferentes. El arreglo polimérico consiste en una cadena unidimensional en forma de escalera, cuyo esqueleto central esta determinado por la unidad  $\text{K}_2\text{N}_2$ . Las distancias de enlace K-S para el compuesto **7** son 3.343(2) and 3.224(1) Å.

## Abstract.

In the present work, five novel alkali-metal (Li, Na and K) compounds containing M-E (M = Li, Na, K; E = S, Se) interactions are reported. These compounds were characterized by elemental analysis and common spectroscopic methods; IR, mass spectrometry (ESI), multinuclear NMR in solution ( $^1\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ) and in the solid-state (MAS) ( $^{23}\text{Na}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ) and single crystal X-ray structural analysis. The aforementioned compounds were synthesized by two different methods. Treatment of  $[\text{H}\{4,5\text{-(EP}\phi_2)_2\text{Tz}}]$  [E = S(**1**), Se(**2**)] with  $n\text{BuLi}$  in THF gave two novel lithium compounds, which crystallized as the bimetallic  $[\mathbf{3}\cdot 3\text{thf}]\cdot[\text{THF}]$  and monometallic  $\mathbf{4}\cdot 2\text{thf}$  species. On the other hand, the reactions of **1** and **2** with metallic sodium and potassium in THF led to compounds  $\mathbf{5}\cdot 2\text{thf}$ ,  $\mathbf{6}\cdot 4\text{thf}$ , **7** and  $\mathbf{8}\cdot \frac{1}{4}\text{THF}$ . Moreover, the crystal structures of compounds **3** - **7** were determined by X-ray single-crystal structure analysis and exhibit a variety of structural arrays. Compound  $[\mathbf{3}\cdot 3\text{thf}]\cdot[\text{THF}]$  exhibits a dimeric array, containing a six-membered  $\text{Li}_2\text{N}_4$  ring, displaying two significantly different Li-S bond lengths (2.659(1) and 2.973(1) Å). Compound  $\mathbf{4}\cdot 2\text{thf}$  features a monomeric species depicting a five-membered  $\text{CPSeLiN}$  ring and a Li-Se bond length of 2.641(8) Å. Compounds  $\mathbf{5}\cdot 4\text{thf}$  y  $\mathbf{6}\cdot 4\text{thf}$  are dimeric species containing bimetallic  $\text{Na}_2\text{N}_4$  cores, the centrosymmetric structures of these compounds exhibit Na-E bond distances corresponding to 3.038(1) and 3.120(1) Å, respectively. Finally, the structure of **7** can be described as a polymeric arrangement, where the K atoms have two different coordination modes, resulting in the formation of a one-dimensional stair polymer with  $\text{K}_2\text{N}_2$  cores. Compound **7** exhibit K-S bond distances corresponding to 3.343(2) and 3.224(1) Å.

## Introducción.

Los iones alcalinos  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  son esenciales en sistemas biológicos para la generación de impulsos nerviosos, contracción muscular y la activación enzimática.<sup>[1]</sup>

Por otra parte, los estudios en la química supramolecular realizados por Jean-Marie Lehn<sup>[2]</sup> dieron inicio a una nueva etapa en el estudio de las interacciones de los iones alcalinos en la formación de agregados macromoleculares por medio de la síntesis de compuestos de inclusión.<sup>[3,4]</sup>

Se conocen algunos ejemplos de compuestos estructuralmente caracterizado que poseen interacciones M-E ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $E = \text{S}, \text{Se}$ ), donde destacan los trabajos realizados por los grupos de investigación de Rudtland-Senge y Cea-Olivares. De manera general se utilizan éteres corona coordinados a los metales alcalinos con disolventes tales como THF, diglima, triglima etc., así como ligantes multidentados.

La química de coordinación con los ligantes  $[\text{H}\{4,5-(\text{EP}\phi)_2\text{Tz}\}]$  [ $E = \text{S}(\mathbf{1})$ ,  $\text{Se}(\mathbf{2})$ ] ha sido poco explorada, particularmente no se desconocen ejemplos con los metales del bloque s. Existen algunos informes con metales del grupo 13 ( $\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ), donde se forman anillos centrales  $\text{M}_2\text{N}_4$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ),<sup>[5]</sup> ésta característica es típica de los 1,2-azoles.

En este trabajo se describen estudios de coordinación de los ligantes multidentados  $[\text{H}\{4,5-(\text{EP}\phi)_2\text{Tz}\}]$ , [ $E = \text{S}(\mathbf{1})$ ,  $\text{Se}(\mathbf{2})$ ] con algunos metales del grupo 1 ( $\text{Li}, \text{Na}$  y  $\text{K}$ ), así como aprovechar el uso de disolventes coordinantes como THF, a fin de proporcionar un entorno apropiado para favorecer las interacciones M-E ( $E = \text{S}, \text{Se}$ ) en los compuestos sintetizados.

## 1. Antecedentes.

### 1.1. Compuestos de metales alcalinos con enlaces metal–calcógeno.

Los calcogenuros de los metales alcalinos ocupan un papel fundamental en la síntesis orgánica e inorgánica. Estos compuestos son utilizados como precursores en reacciones de metátesis para la obtención de macrociclos heterobimetálicos e iniciadores de cadenas poliméricas.<sup>[6]</sup> No obstante, la química de estos metales se ha basado tradicionalmente en la formación de enlaces M–O,<sup>[7]</sup> prestando poca atención a los enlaces con los calcógenos más pesados (S, Se y Te). Esto se debe en gran medida a la tendencia de estos elementos a formar estructuras oligoméricas de alta complejidad, generando compuestos con baja solubilidad y difíciles de caracterizar estructuralmente. Los compuestos que contienen unidades M–E(P) (E = S, Se; M = Li, Na, K) son usados como precursores en la síntesis de calcogenuros de metales tanto representativos, como transicionales. Asimismo, los los calcogenuros de metales alcalinos son empleados en la síntesis de compuestos utilizados como agentes dopantes en la obtención de materiales superconductores.<sup>[8]</sup>

Por otra parte, los calcogenuros de metales alcalinos se emplean como precursores en procesos de DQV (depósito químico en fase vapor) y DQV-TFS (depósito químico en fase vapor por transporte de fluidos supercríticos) en la generación de materiales y procesos catalíticos.<sup>[9]</sup>

Los enlaces M–E (M = Li, Na, K; E = S, Se) pueden ser descritos como enlaces secundarios, donde la distancia entre el metal alcalino y el calcógeno es mayor a la suma de sus radios covalentes y menor que la suma de los radios de van der Waals. Pappas y colaboradores determinaron mediante estudios teóricos que estos enlaces poseen interacciones electrostáticas, donde el enlace M–E posee un alto grado de polarización.<sup>[10]</sup> El carácter iónico de este enlace decrece cuando disminuye la electronegatividad del calcógeno. Por ejemplo, los enlaces formados con Te poseen mayor grado de covalencia, en relación a S y Se. Asimismo, el grado de covalencia del enlace M–E aumenta cuando disminuye el tamaño de la esfera de coordinación del metal según la tendencia (Li > Na > K).<sup>[11]</sup> No obstante, la fuerza de las interacciones entre el metal y el

calcógeno se ve disminuida con el descenso en el grupo 16 ( $O > S > Se$ ).<sup>[12]</sup>

Adicionalmente al grado de covalencia en las interacciones M–E (E = S, Se), existen otros factores que influyen en la estabilidad de los compuestos metálicos que presentan enlace M–E, entre los cuales están las propiedades electrónicas y estéricas del ligante y la naturaleza del centro metálico.

Algunas estrategias sintéticas utilizadas consisten en el uso de bases con átomos donadores duros, como éteres corona y piridinas. El uso de estas bases influye en el modo de coordinación de los átomos donadores hacia el centro metálico.

Se han descrito dos modos de asociación para los compuestos con metales alcalinos, que son: tipo I, donde existe una interacción metal-ligante conocida como *par contacto* y tipo II, donde no existe una interacción directa del calcógeno al centro metálico, conocida como *ión par separado* o *iones separados*.<sup>[13]</sup> Los conceptos de par contacto y ión par separado en los arreglos estructurales fueron introducidos por Winstein y Robinson,<sup>[14,15]</sup> determinando que la separación de iones en los arreglos puede ser inducida por el uso de bases con átomos donadores duros, donde la fuerza de la interacción del centro metálico con estas bases es más fuerte que con el ligante (Esquema 1).



**Esquema 1.** Modos de asociación descritos para los calcogenuros de los metales alcalinos, M = Metal, [EL]<sup>-</sup> = Ligante aniónico con calcógenos.

### 1.1.1. Métodos de síntesis de compuestos alcalinos.

En la obtención de los calcogenuros alcalinos que contienen unidades M–E (M = Li, Na, K; E = S, Se) la estrategia sintética juega un papel fundamental.<sup>[13]</sup>

### 1.1.1.1. Reacciones de metalación (síntesis directa).

En esta síntesis se usan metales en estado elemental con ligantes neutros que contengan unidades con átomos donadores blandos (S, Se) y duros (O), liberando H<sub>2</sub> proveniente del ligante. (Esquema 2).



**Esquema 2.** Reacción de metalación, M = Metal; HEL = Ligantes con calcógenos e hidrógenos ácidos.

### 1.1.1.2. Reacciones de Eliminación de alcanos (ácido-base).

Es usada en la preparación de compuestos de litio debido a la amplia existencia de derivados alquilo de este metal, dando así un excelente rendimiento en la síntesis (Esquema 3).



**Esquema 3.** Reacción de eliminación de alcanos  
HEL = Ligantes neutros con calcógenos e hidrógenos ácidos.

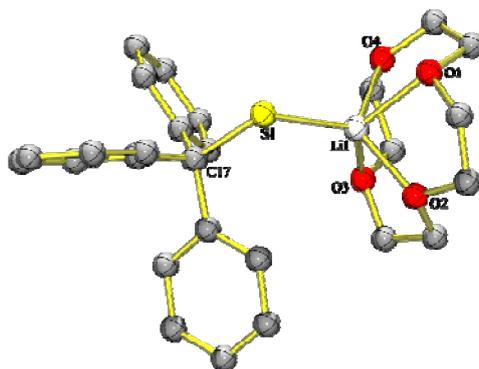
### 1.1.2. Compuestos de litio con interacciones M-E.

La química estructural de los compuestos que contienen unidades Li-E (E = S, Se) es extensa. Estos compuestos exhiben una variedad de arreglos estructurales monoméricos, diméricos y poliméricos. Asimismo, el átomo de Li suele presentar una gran diversidad de números de coordinación que van desde tres hasta seis, estabilizados por la presencia de grupos arilo.<sup>[16]</sup>

Se conocen algunas estrategias sintéticas para la formación de interacciones litio-calcógeno, que se basan en la utilización de éteres corona y ligantes [H{N(EPΦ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (E = S, Se).<sup>[17]</sup>

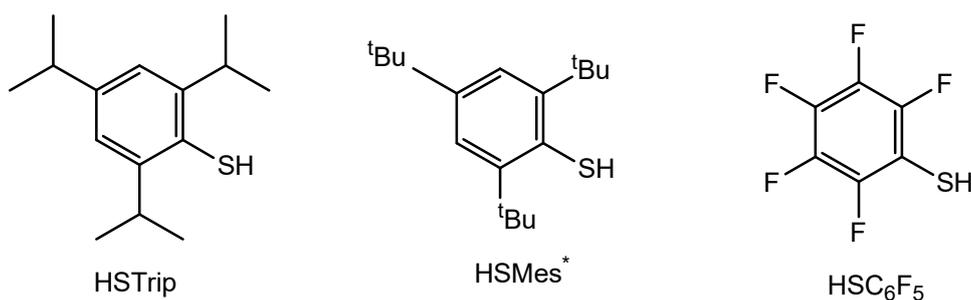
### 1.1.2.1. Utilización de éteres corona y ligantes monodentados para la formación de compuestos con interacciones M-E.

La estrategia sintética utilizada para la formación de interacciones M-E (M = Li, Na, K; E = S, Se) con el uso de ligantes monodentados (EL) se ha basado en la preparación de compuestos con éteres corona.<sup>[18]</sup> Al variar el tamaño de la cavidad de los ligantes macrocíclicos se puede inducir la formación de las interacciones metal-calcógeno (Figura 1).

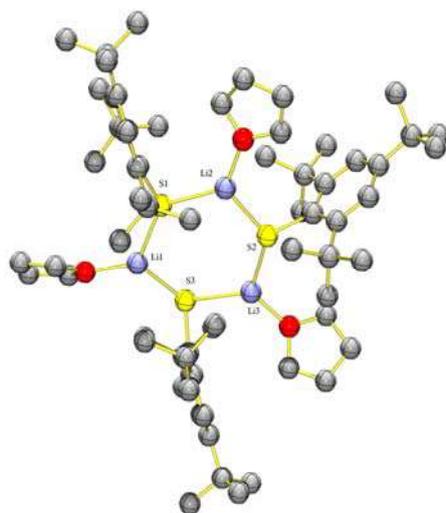


**Figura 1.** Influencia del éter corona en el modo de coordinación, induciendo la formación de la interacción metal-calcógeno.<sup>[7]</sup>

Ruhlandt-Senge utilizó los ligantes monodentados HStrip, HSMes\* y HSC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (Figuras 2) con metales alcalinos, con los cuales fue posible obtener compuestos discretos que contienen interacciones M-E (Figura 3).<sup>[16]</sup>



**Figura 2.** Ligantes monodentados HStrip, HSMes\* y HSC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> utilizados en la obtención de interacciones M-S.

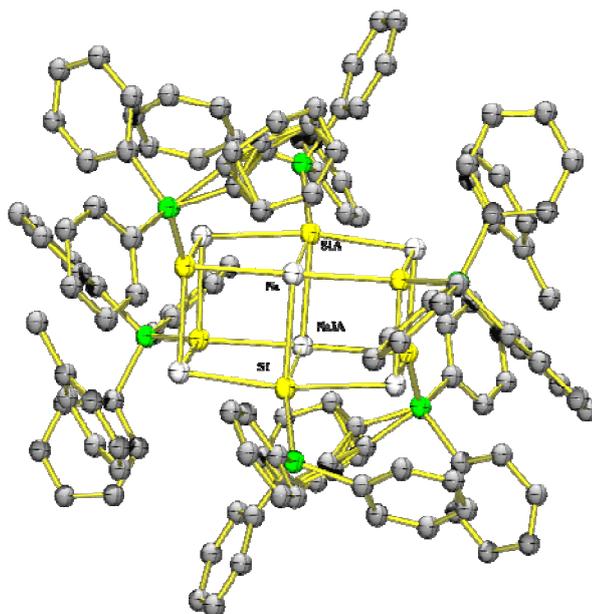


**Figura 3.** Arreglo molecular de  $[\text{Li}\{\text{SMes}^*\}(\text{thf})]$ , compuesto de litio con enlace  $\text{Li}-\text{S}$ .<sup>[12]</sup>

### 1.1.3. Compuestos de sodio y potasio con interacciones M-E.

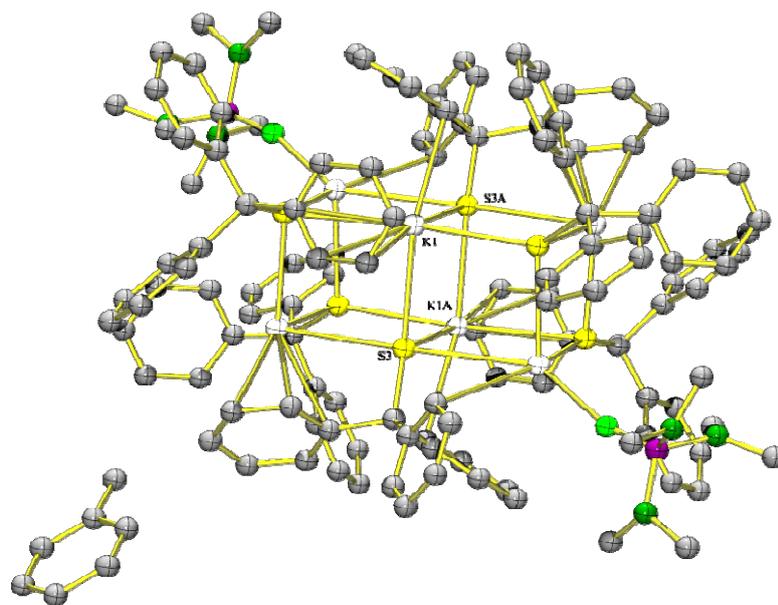
Se ha informado sobre la síntesis y caracterización de un compuesto con interacciones  $\text{K}-\text{S}$ , el cual presenta un arreglo oligomérico (Figura 4).<sup>[19]</sup> A la fecha, pocos de estos calcogenuros han podido ser aislados y caracterizados estructuralmente.

Recientemente se han utilizado de ligantes tri(alquil y aril-imido)ortofosfatos  $[(\text{E})\text{P}\{\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{R} =$  grupo orgánico) con sodio y potasio.<sup>[20]</sup> Estos ligantes multidentados involucran la combinación de sitios de coordinación con átomos donadores duros ( $\text{N}, \text{O}$ ) y átomos donadores blandos ( $\text{S}, \text{Se}$ ). Asimismo, se han utilizado bases con átomos donadores duros como éteres corona y éteres alicíclicos (triglima, tetraglima, etc), a fin de completar la esfera de coordinación de los iones metálicos y obtener arreglos estructurales discretos.<sup>[21,22]</sup>

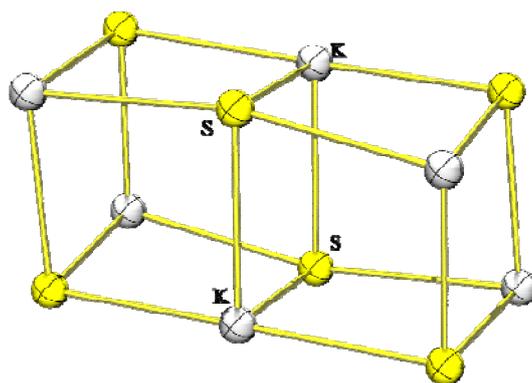


**Figura 4.** Arreglo oligomérico de  $[\text{Na}(\text{SSi}\phi_3)_6(\text{tolueno})_2]$ .<sup>[7]</sup>

Los compuestos monoaniónicos  $\text{N}[\text{P}(\text{E})\phi_2]_2^-$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{R} =$  grupo orgánico) y dianiónicos  $[\text{P}(\text{E})(\text{NtBu})_2]_2^{2-}$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) son usados como ligantes quelatantes con una variedad de centros metálicos para aplicaciones catalíticas.<sup>[23]</sup> Además, en reacciones de metátesis estos ligantes forman compuestos de coordinación oligoméricos, generando arreglos estructurales donde el metal posee diversos entornos de coordinación con interacciones  $\text{M-E}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ).<sup>[24]</sup> Ruhlandt-Senge y colaboradores sintetizaron una sal de potasio con el 2,4,6-tris-*i*-Pr-HSC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>. Este compuesto contiene tres unidades  $\{\text{K}_2\text{S}_2\}$  (Figura 5a) y la base estructural de este arreglo es una caja  $\text{K}_6\text{S}_6$  (Figura 5b).



(a)



(b)

**Figura 5.** a)Hexámero de calcogenuro de potasio con interacciones M-E 5b) Base estructural  $\{K_2S_2\}$ .<sup>[7]</sup>

## 1.2. Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol, [H{4,5-(EP $\phi$ )<sub>2</sub>Tz}]

[E = S (1), Se(2)].

Los ligantes pueden formar diversos sistemas quelato, debido a la presencia de sitios múltiples de coordinación, por lo que han atraído interés por su habilidad para estabilizar arreglos discretos de calcogenuros metálicos.<sup>[25]</sup>

Los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [H{4,5-(EP $\phi$ )<sub>2</sub>Tz}] pueden ofrecer diversos modos de coordinación debido a la presencia de átomos donadores duros (N) y blandos (S y Se)(Figura 6).

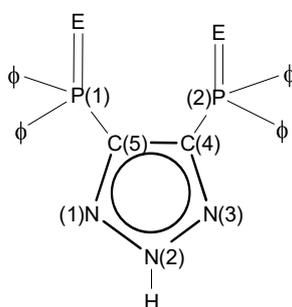
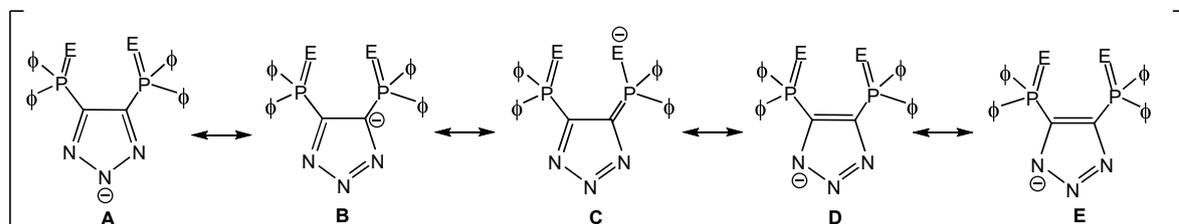


Figura 6. Ligante [H{4,5-(EP $\phi$ )<sub>2</sub>Tz}] [E = S (1), Se(2)].

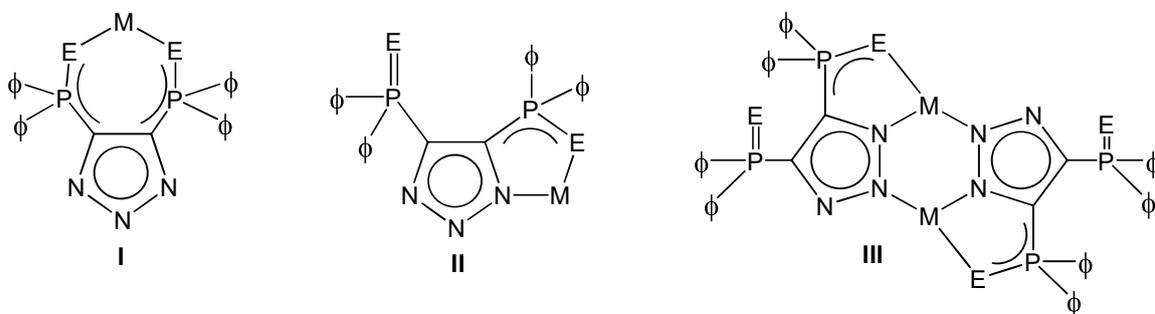
Los compuestos **1** y **2** son ligantes novedosos que permiten la deslocalización electrónica efectiva metal-ligante, además de ser térmica, oxidativa e hidrolíticamente estables. Asimismo, el átomo de hidrógeno del anillo triazólico de estos ligantes (Figura 6), posee una acidez que varía de acuerdo con la dureza del calcógeno insertado, en el orden O > S > Se.<sup>[26]</sup> Estos ligantes presentan sitios múltiples de coordinación, por lo que pueden actuar como ligantes monodentados a través de un átomo de nitrógeno N(2), de manera bidentada a través de la coordinación del átomo de nitrógeno N(1) y la unidad P=E o por las dos unidades P=E. Adicionalmente, existe la posibilidad de que los centros metálicos se coordinen a la densidad electrónica  $\pi$  del anillo triazólico, generando coordinación  $\eta^5$  o una hapticidad menor del anillo triazólico hacia el centro metálico.

Los aniones  $[4,5-(EP\phi_2)_2Tz]^-$  exhiben una extensa deslocalización electrónica alrededor de su estructura, para lo cual se proponen las formas canónicas A-E (Figura 7).



**Figura 7.** Estructuras canónicas propuestas para el sistema aniónico  $[4,5-(EP\phi_2)_2Tz]^-$ .

Se han descrito tres modos de coordinación para los ligantes  $[4,5-(EP\phi_2)_2Tz]^-$ ; a) la coordinación simétrica del ligante al centro metálico a través de los calcógenos (I),<sup>[26]</sup> b) la coordinación asimétrica del ligante al metal a través de un átomo de N del anillo triazólico y un calcógeno (II),<sup>[26]</sup> y c) la coordinación asimétrica con la formación de arreglos diméricos y anillos centrales  $M_2N_4$  (III).<sup>[5]</sup>



**Figura 8.** Modos de coordinación descritos para los ligantes  $[4,5-(EP\phi_2)_2Tz]^-$  (E = S, Se).

## 2. Objetivos.

Sintetizar compuestos de metales alcalinos (Li, Na y K) con los ligantes [H{4,5-(EP $\phi$ )<sub>2</sub>Tz}], [E = S(1), Se(2)].

Estudiar el comportamiento estructural en disolución y en estado sólido de los compuestos obtenidos a través de las técnicas de IR, espectrometría de masas, RNM multinuclear en estado sólido (<sup>6</sup>Li, <sup>23</sup>Na, <sup>77</sup>Se) y en disolución (<sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>23</sup>Na, <sup>77</sup>Se, <sup>31</sup>P) y por estudios de difracción de rayos-X.

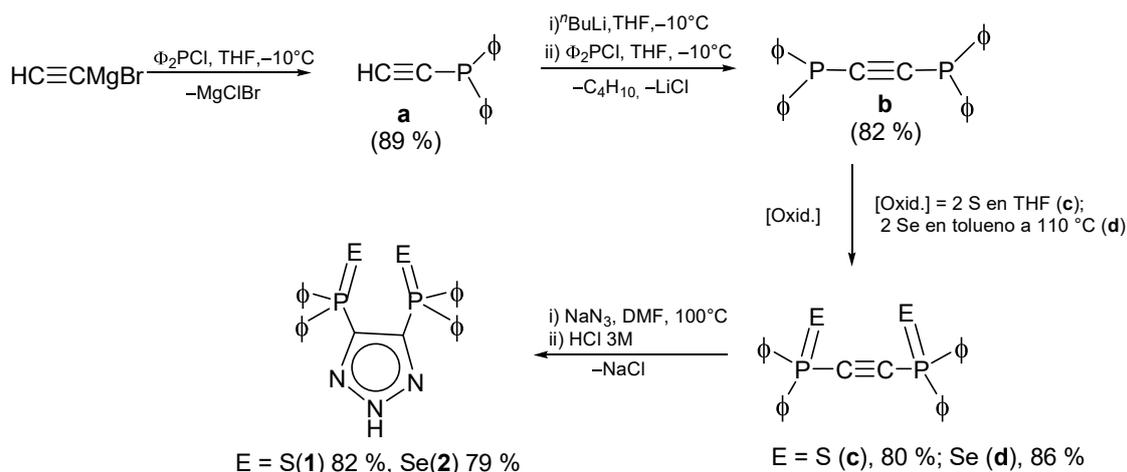
### 3. Hipótesis.

Los ligantes [4,5-(EP $\phi$ )<sub>2</sub>Tz]<sup>-</sup> (E = S, Se) ofrecen a los centros metálicos alcalinos un entorno de coordinación apropiado para la formación de enlaces metal-calcógeno, debido a la presencia de átomos donadores duros (N). Asimismo, estos ligantes puede ofrecer una variedad de modos de coordinación, al poseer diversos sitios de coordinación

## 4. Discusión de Resultados.

### 4.1. Preparación de los ligantes [H{4,5-(EP $\phi_2$ )<sub>2</sub>Tz}] [E = S(1), Se(2)].

La preparación de los ligantes [H{4,5-(EP $\phi_2$ )<sub>2</sub>Tz}] [(E= S(1), Se(2))] se realizó utilizando modificaciones a los métodos informados en la literatura (Esquema 4).[26]



Esquema 4. Síntesis de los ligantes [H{4,5-(EP $\phi_2$ )<sub>2</sub>Tz}] [E = S(1), Se(2)].

#### 4.1.1. Espectroscopía de infrarrojo de 1 y 2.

Los ligantes **1** y **2** exhiben bandas en el intervalo de  $3100\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la elongación del enlace N-H. De igual modo, se observó una banda de flexión débil para este enlace que aparece cerca de  $1620\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[27]</sup> La banda de elongación asimétrica para la unidad  $\text{P}\phi_2$  se encontró en  $700\text{ cm}^{-1}$  y se caracterizó por ser una señal fuerte y bien definida.<sup>[28]</sup> Para el anillo triazólico se informan en la literatura<sup>[26]</sup> bandas de elongación asimétrica entre  $2080\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$  y de flexión entre  $1150\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[29]</sup> las cuales no se observan en este caso, posiblemente debido a la sustitución presente en el anillo de triazol. Asimismo, se observó la presencia de las bandas de estiramiento correspondientes a los enlaces  $\text{P}=\text{S}$  y  $\text{P}=\text{Se}$  en regiones de  $1105$  y  $1099\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4.1.2. Resonancia nuclear magnética de los compuestos 1 y 2.

Los espectros de RNM  $^1\text{H}$  de los ligantes **1** y **2** exhiben dos de señales en la región aromática. En el caso de **1**, se observó un multiplete en  $\delta 7.60$  ppm asignado a los hidrógenos *orto* de los grupos fenilo (8H) y una señal múltiple en  $\delta 7.26$  ppm asignada a los hidrógenos *meta* y *para* (12H). El compuesto **2** presenta dos multipletes en  $\delta 7.64$  y  $7.30$  ppm, correspondientes a los hidrógenos *orto* (8H) y *meta* y *para* (12H), respectivamente. Por otra parte, se observó una señal ancha que integra para 1H, correspondiente al grupo NH del anillo triazólico en  $\delta 2.80$  y  $2.08$  ppm correspondiente a ligantes **1** y **2**, respectivamente. Los espectros de RNM  $^{31}\text{P}$  de los ligantes **1** y **2** mostraron una señal sencilla debido a la simetría de la molécula, en  $\delta 31.9$  y  $20.9$  ppm, respectivamente.

#### 4.1.3. Estructuras moleculares de los compuestos a, 1 y 2.

Durante el proceso de síntesis de los ligantes **1** y **2** fue posible obtener monocristales del intermediario difenilfosfinoacetileno  $\phi_2\text{PCCH}$  (**a**). Los monocristales de **a** se obtuvieron a partir de una solución saturada de THF a  $-24$  °C. El compuesto cristalizó en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial  $P2_12_12_1$ , con una molécula en la unidad asimétrica (Figura 9).

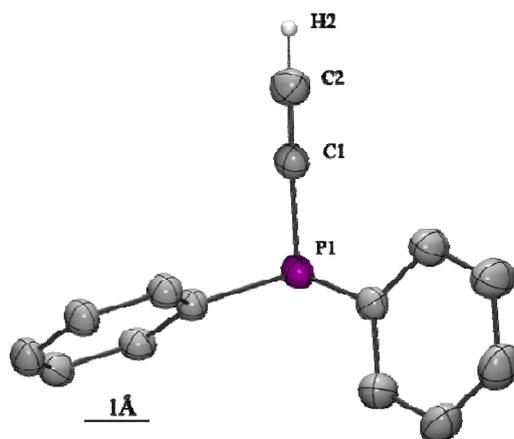
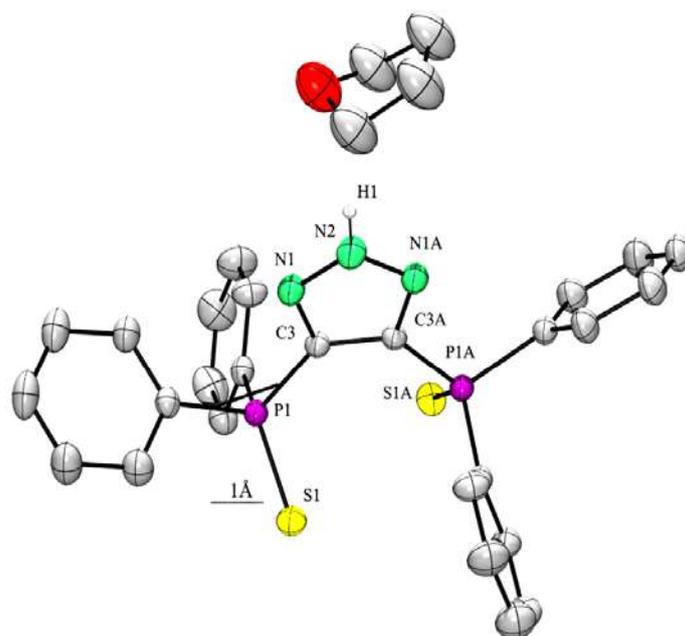


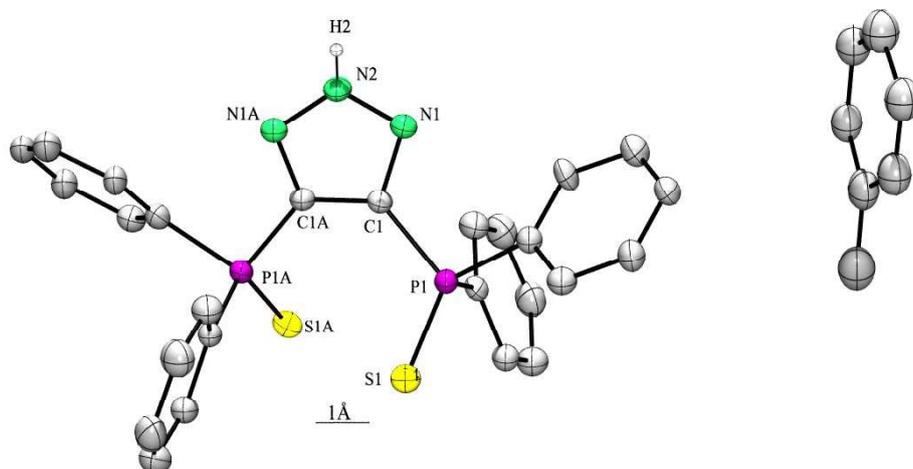
Figura 9. Estructura molecular de  $\phi_2\text{PCCH}$  (**a**). (ORTEP al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad).

Las distancias de enlace P-C corresponden a 1.841(2) y 1.828(2) Å y son comparables con las distancias informadas en la base de datos CSD para compuestos similares. De igual manera, la distancia C-C con 1.170(3) Å, se encuentra en el intervalo informado para enlaces triples C-C.<sup>[30]</sup>

Durante el proceso de síntesis del ligante **1** se obtuvieron dos tipos de monocristales, cuyas estructuras cristalinas revelaron ser pseudopolimorfos de la estructura informada por Trofimenko en 2002.<sup>[26]</sup> Los monocristales de **1** se obtuvieron a partir de una disolución saturada de THF (**1**·thf) (Figura 10) y de tolueno (**1**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (Figura 11) a -24 °C. Ambos cristalizaron en un sistema ortorrómbico con grupo espacial *Pccn* con media molécula y media molécula de disolvente en la unidad asimétrica.



**Figura 10.** Estructura molecular de **1**·thf (ORTEP al 50% de probabilidad, los átomos de H se han omitido por claridad).

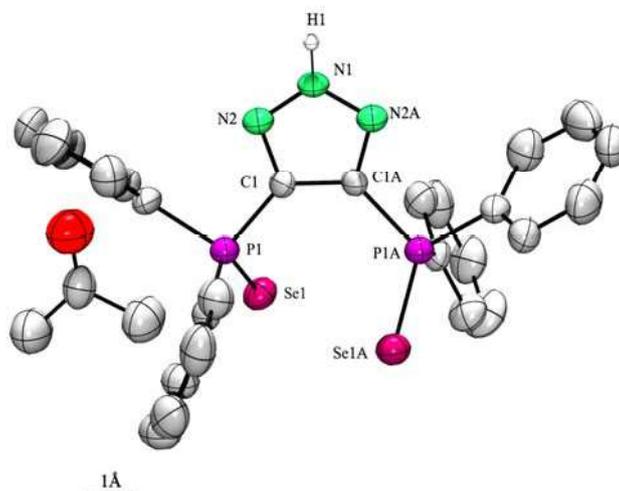


**Figura 11.** Estructura molecular de  $1 \cdot C_7H_8$ . (ORTEP al 50% de probabilidad, los átomos de H se han omitido por claridad).

En ambas estructuras el anillo triazólico es plano y los átomos de fósforo presentan una geometría tetraédrica distorsionada. Los parámetros geométricos observados en ambas moléculas son similares a los informados en la literatura.<sup>[26]</sup>

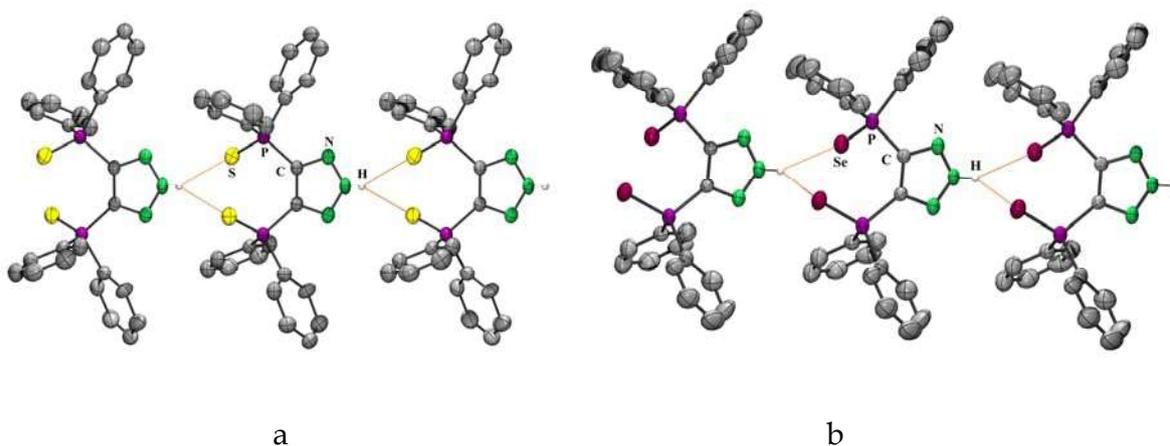
Asimismo, se obtuvieron monocristales del compuesto **2** a partir de una disolución saturada de acetona a  $-24$  °C. El compuesto **2** cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial  $C_2$  con media molécula y la inclusión de media molécula de disolvente en la unidad asimétrica (Figura 12).

El anillo triazólico presente en **2** es plano mientras que los átomos de fósforo presentan una geometría tetraédrica distorsionada. Las distancias de enlace P-C con 1.815(5) Å, C-N con 1.330(7) Å, N-N con 1.312(1) Å y P-Se con 2.094(1) Å, se encuentran en los intervalos informados para sistemas semejantes.



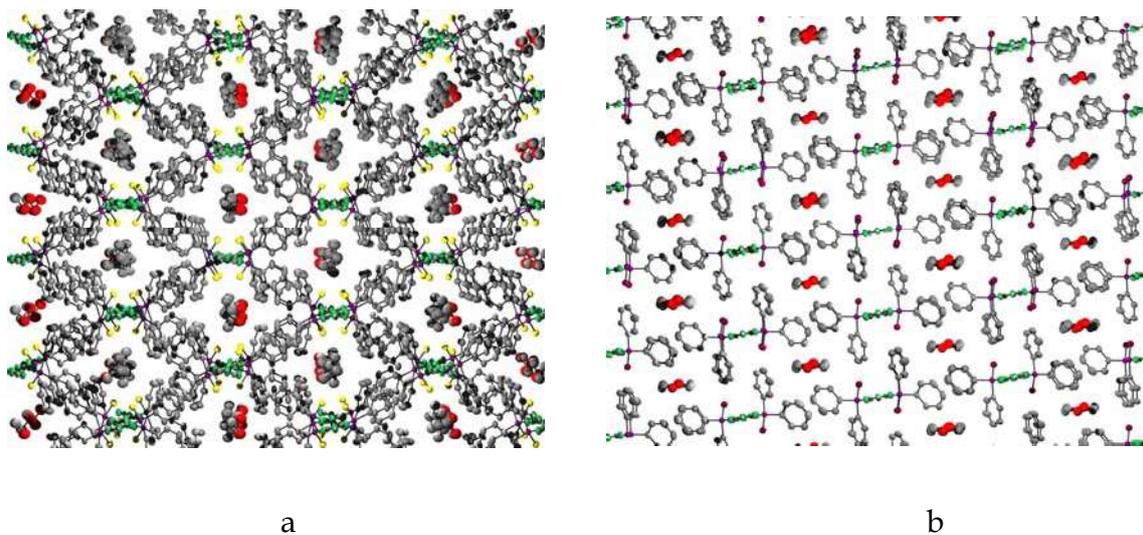
**Figura 12.** Estructura molecular de  $2\text{-C}_3\text{H}_6\text{O}$  con ORTEP al 50% de probabilidad. Los átomos de H se han omitido por claridad.

Por otro lado, las estructuras cristalinas de los ligantes **1** y **2** se encuentran estabilizadas por medio de interacciones intermoleculares, generando conectividad entre moléculas del ligante mediante puentes de hidrógeno tricéntricos con interacciones  $\text{N-H}\cdots(\text{E})_2$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ).<sup>[26,31]</sup> La fuerza de estos enlaces es moderada, según la clasificación de Steed,<sup>[32]</sup> por presentar distancias entre un intervalo de 2.5–3.2 Å (2.698 Å para **1**·thf, 2.890 Å para  $2\text{-C}_3\text{H}_6\text{O}$  y 2.886 Å para **2**) (Figura 13).



**Figura 13.** Conectividad de las unidades  $[\text{H}\{4,5\text{-(EP}\Phi)_2\text{Tz}}]$  en estado sólido; a) **1**·thf, b)  $2\text{-C}_3\text{H}_6\text{O}$ . (ORTEP al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad).

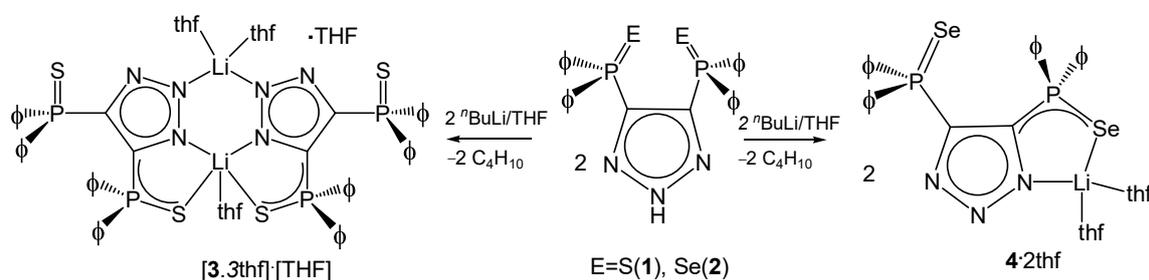
El empaquetamiento cristalino de las estructuras  $1 \cdot \text{thf}$  y  $2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  corresponde a arreglos supramoleculares, donde se observa la formación de canales que alojan moléculas de disolvente en los intersticios, las cuales no presentan interacciones significativas con las unidades  $[\text{H}\{4,5\text{-(EP}\Phi_2\text{)Tz}\}]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) (Figura 14).



**Figura 14.** Empaquetamiento cristalino de los compuestos a)  $1 \cdot \text{thf}$ , b)  $2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

## 4.2. Preparación de los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·nthf ( $n = 1, 2$ )

Los compuestos **3** y **4** se prepararon mediante reacciones ácido-base entre  $n$ BuLi y los ligantes [H{4,5-(EP $\Phi$ )<sub>2</sub>Tz}], [E = S(**1**), Se(**2**)], y se obtienen como los aductos de THF, [3·3thf]·[THF] y 4·nthf ( $n = 1, 2$ ), respectivamente. El esquema 5 presenta las estructuras de los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·2thf, de acuerdo con la estructura determinada por los estudios de difracción de rayos-X, donde en el caso de [3·3thf]·[THF] existen tres moléculas de THF coordinadas al centro metálico y una cuarta molécula de THF en la unidad asimétrica.



Esquema 5. Síntesis de los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·2thf.

Por otra parte, los datos obtenidos por RNM  $^1H$  permite proponer las formulaciones [3·3thf]·[THF] y 4·thf. La obtención de los dos aductos para **4** (4·thf y 4·2thf) depende del método utilizado en el aislamiento de los productos, ya sea que se obtengan como monocristales (4·2thf) o como polvo cristalino (4·thf). Particularmente, se observa que si los cristales de 4·2thf se someten al alto vacío, existe la pérdida de una molécula de THF. Los rendimientos de estas reacciones se calcularon a partir de los compuestos con fórmula [3·3thf]·[THF] (75%) y 4·thf (90%).

Los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·nthf ( $n = 1, 2$ ) son solubles en benceno, tolueno y THF e insolubles en hexano, además de ser sensibles a la humedad y al oxígeno.

La caracterización de estos compuestos se realizó por medio de análisis elemental y las técnicas espectroscópicas de IR, RNM multinuclear en disolución ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ,  $^7Li$ ,  $^{77}Se$ ) y RNM (MAS) en estado sólido ( $^6Li$ ,  $^{77}Se$ ), espectrometría de

masas (ESI) (para [3·3thf]·[THF] y 4·thf) y estudios de difracción de rayos-X en el caso de [3·3thf]·[THF] y 4·2thf.

El compuesto [3·3thf]·[THF] presentó un comportamiento estructural distinto tanto en disolución como en estado sólido. La estructura propuesta para [3·3thf]·[THF] en el esquema 5, corresponde a la estructura obtenida por estudios de difracción de rayos-X (ver sección 4.2.5).

#### 4.2.1. Espectroscopía de infrarrojo de los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·thf.

Los espectros de estos compuestos no presentan la elongación N-H, con lo cual se confirma la desprotonación de los ligantes. Asimismo, se observaron las bandas correspondientes a la elongación asimétrica de la unidad  $P\phi_2$  en 711 y 691  $\text{cm}^{-1}$  para [3·3thf]·[THF] y 4·thf, respectivamente. En el espectro de IR del compuesto [3·3thf]·[THF] aparece una banda intensa en 1105  $\text{cm}^{-1}$  (P=S) y en el compuesto 4·thf esta banda se observa en 1095  $\text{cm}^{-1}$  (P=Se).<sup>[33]</sup>

#### 4.2.2. Espectrometría de masas por electrospray de los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·thf.

El análisis del espectro de masas de [3·3thf]·[THF] exhibió dos cúmulos de picos correspondientes a fragmentos de naturaleza multimetálica. El fragmento con  $m/z$  514 corresponde a una especie bimetálica con una distribución isotópica correspondiente a  $C_{26}H_{20}Li_2N_3P_2S_2$ , cuya estructura propuesta se presenta en la Figura 15. El segundo cúmulo de picos corresponde a un fragmento trimetálico y se observó en  $m/z$  1021, con una distribución isotópica correspondiente a  $C_{52}H_{40}Li_3N_6P_4S_4$ .

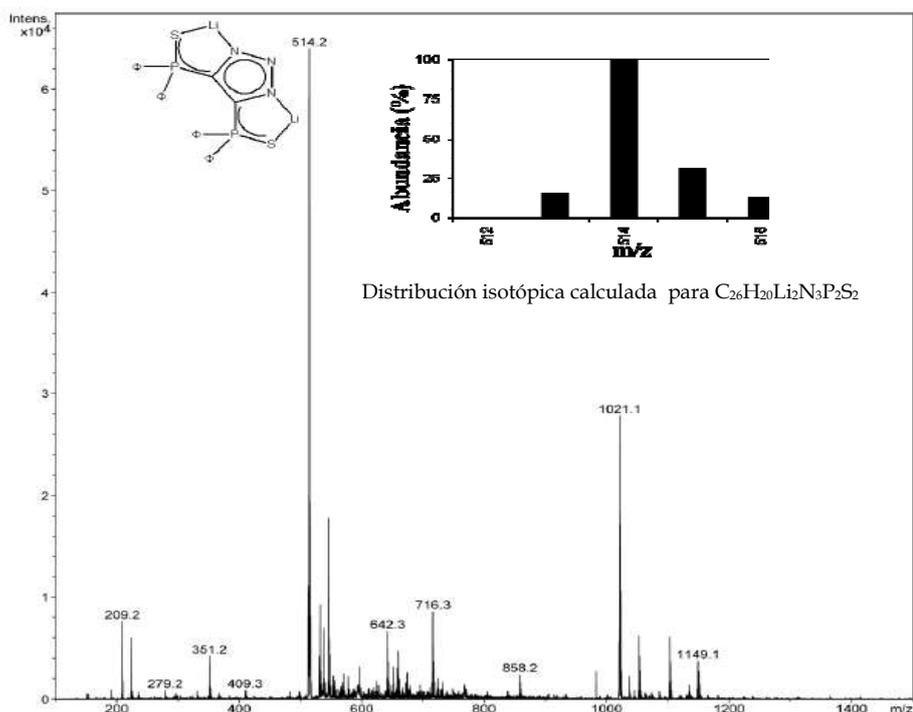


Figura 15. Espectro de masas del compuesto [3-3thf].[THF].

Para el caso de 4-thf, se observó un cúmulo de picos en  $m/z$  674 con una distribución isotópica correspondiente a C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>LiN<sub>3</sub>OP<sub>2</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub> (Figura 16).

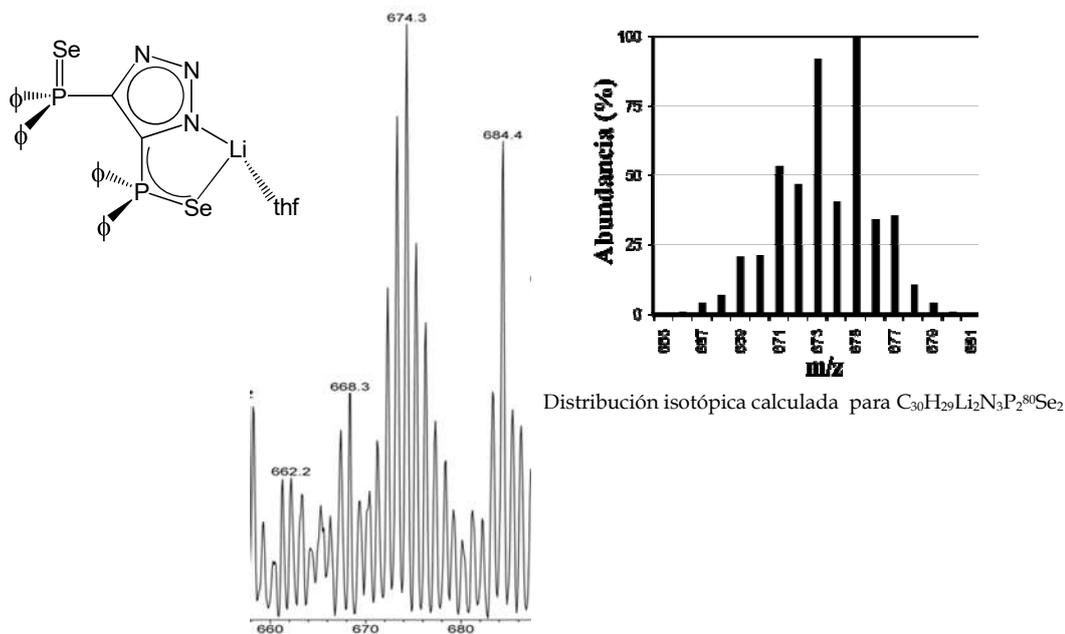


Figura 16. Ampliación del fragmento  $m/z$  674 de 4-thf.

#### 4.2.3. Resonancia nuclear magnética de [3·3thf]·[THF].

Se realizaron estudios de RNM multinuclear tanto en disolución como en estado sólido para observar el comportamiento de coordinación en ambas fases. El espectro de RNM  $^1\text{H}$  del compuesto [3·3thf]·[THF] exhibe una señal múltiple en  $\delta$  7.74 ppm asignada a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H y un multiplete en  $\delta$  6.91 ppm asignado a los protones *meta* y *para*, el cual integró para 12H. Además, se observaron dos señales en  $\delta$  3.50 y 1.37 ppm, las cuales integraron para 8H cada una, lo cual sugiere la presencia de dos moléculas de THF por cada unidad de ligante (Figura 17).

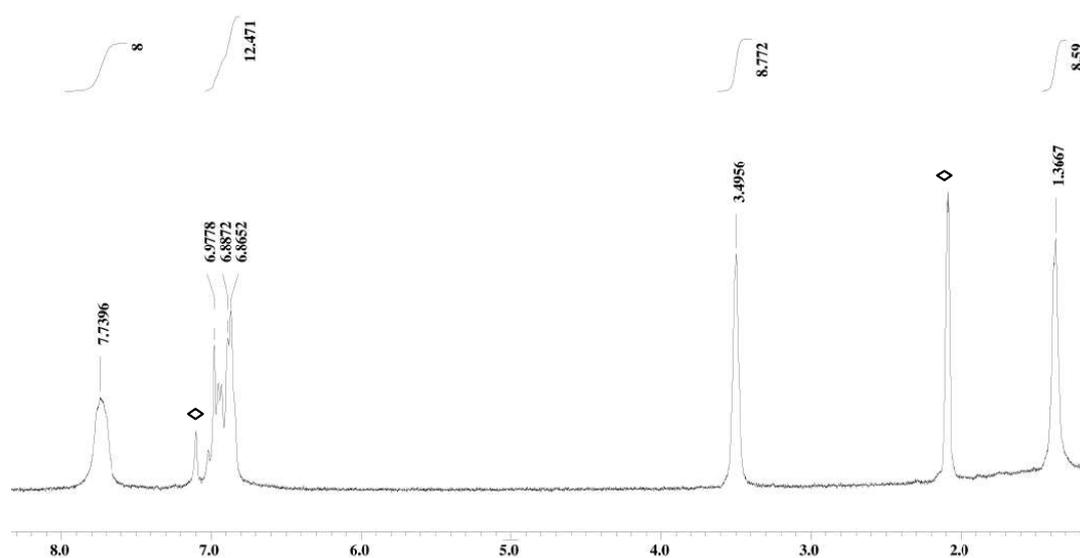
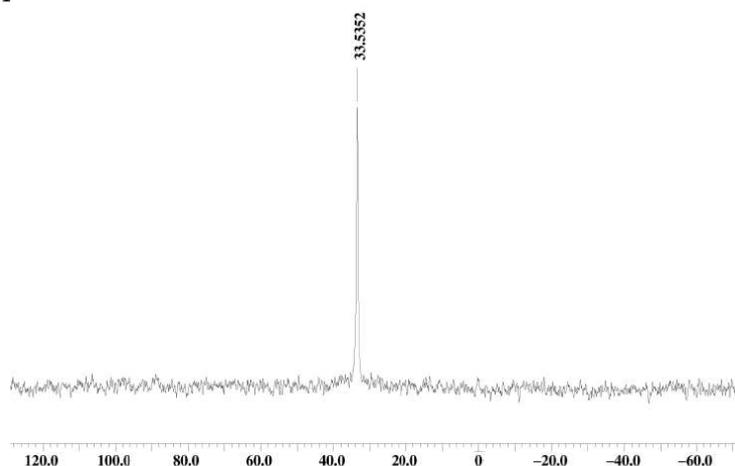


Figura 17. Espectro de RNM  $^1\text{H}$  de [3·3thf]·[THF] en tolueno- $d_8$ . ( $\diamond$  = Residuo de disolvente no deuterado)

Los espectros de RNM  $^{31}\text{P}$  y  $^7\text{Li}$  del compuesto [3·3thf]·[THF] mostraron en ambos casos una señal sencilla. En el espectro de  $^{31}\text{P}$  aparece una señal sencilla en  $\delta$  33.5 ppm (Figura 18), y en el espectro de  $^7\text{Li}$  se observa una señal sencilla en  $\delta$  1.90 ppm. Lo anterior contrastó con la estructura obtenida en estado sólido por estudios de difracción de rayos-X (ver sección 4.2.5), donde existen dos ambientes químicos distintos para los dos átomos de fósforo y litio. Este comportamiento puede

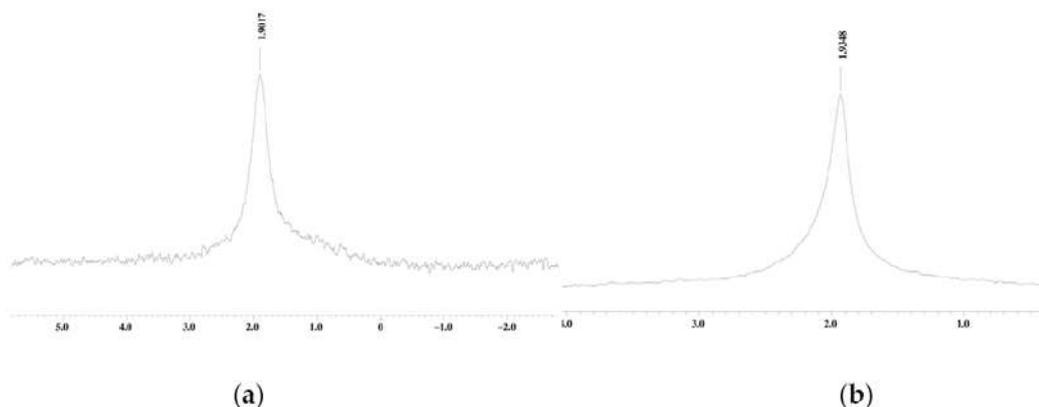
atribuirse en principio a dos razones a la presencia de iones separados en disolución,<sup>[34]</sup> o a un equilibrio dinámico en disolución.

Para investigar estos fenómenos, se realizaron experimentos a baja temperatura ( $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en tolueno- $d_8$ , se utilizó tolueno- $d_8$  con el fin de disminuir en lo posible la solvatación de los iones (Figura 19). En el espectro de  $^{31}\text{P}$  se observó una señal sencilla en  $\delta 33.0\text{ ppm}$ , mientras que en  $^7\text{Li}$  se observó también una señal única en  $\delta 1.93\text{ ppm}$ .



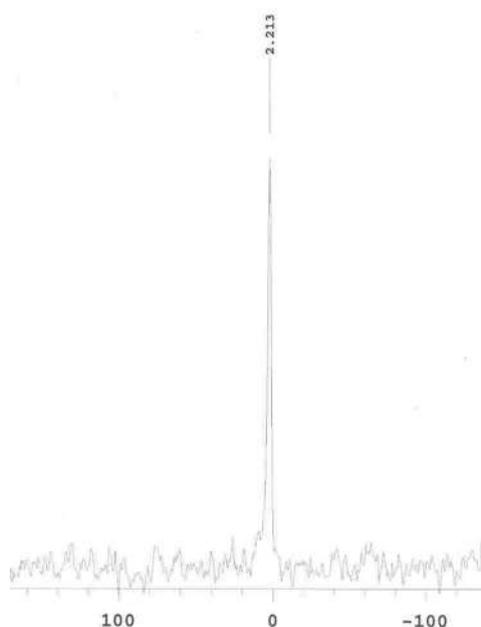
**Figura 18.** Espectro de RNM  $^{31}\text{P}$  de  $[\mathbf{3-3thf}]\cdot[\text{THF}]$  en tolueno  $d_8$ .

Los experimentos anteriores sugieren que existe un equilibrio dinámico en disolución que es relativamente rápido en la escala de tiempo de RNM. Para confirmar lo anterior se realizaron estudios de RNM  $^6\text{Li}$  (MAS) en estado sólido del polvo cristalino de  $[\mathbf{3-3thf}]\cdot[\text{THF}]$ . (Figura 20).



**Figura 19.** Espectros de RNM  $^7\text{Li}$  de  $[\mathbf{3-3thf}]\cdot[\text{THF}]$  en tolueno- $d_8$ . a)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b)  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

El espectro de RNM  ${}^6\text{Li}$  (MAS) de  $[\mathbf{3}\cdot\mathbf{3thf}]\cdot[\text{THF}]$  resultó casi idéntico al correspondiente a  ${}^7\text{Li}$  en disolución. En el espectro de RNM de  ${}^6\text{Li}$  se observó una señal sencilla ancha en  $\delta$  2.2 ppm (Figura 20), esta señal corresponde a los dos átomos de Li presentes en el compuesto  $[\mathbf{3}\cdot\mathbf{3thf}]\cdot[\text{THF}]$ . El traslape de las dos señales correspondientes a los dos átomos de Li, se debe probablemente a una interacción homonuclear dipolo-dipolo entre los núcleos Li.<sup>[35]</sup> Esto último se propone teniendo en cuenta la distancia de separación Li...Li (3.750 Å), la cual es muy cercana a la suma de los radios de van der Waals [ $\sum r_{vdW}(\text{Li},\text{Li}) = 3.64$  Å]. Asimismo, dado que el momento cuadrupolar del isótopo  ${}^6\text{Li}$  es menor que el del  ${}^7\text{Li}$ , es probable pensar que también en el experimento de RNM  ${}^7\text{Li}$  exista transposición de señales.



**Figura 20.** Espectro de RNM de  ${}^6\text{Li}$  (MAS) de  $[\mathbf{3}\cdot\mathbf{3thf}]\cdot[\text{THF}]$ .

#### 4.2.4. Resonancia nuclear magnética de 4·thf

En el espectro de RNM  ${}^1\text{H}$  del compuesto  $\mathbf{4}\cdot\text{thf}$  se observan dos señales en la región aromática, en  $\delta$  7.84 ppm un multiplete asignado a los protones *orto* de los grupos fenilo y en  $\delta$  6.90 ppm una señal múltiple asignada a los protones *meta* y

para. Además, se observan dos señales múltiples en  $\delta$  1.33 y 3.50 ppm, asignadas al THF, mismas que integraron para 4H cada una, confirmando así la presencia de una molécula de THF en disolución por cada unidad de ligante. De esta manera, se propone la formulación de **4**·thf para este compuesto en disolución.

De manera similar a como ocurre para [3·3thf]·[THF], en los espectros de RNM  $^{31}\text{P}$  y  $^7\text{Li}$  de **4**·thf se observaron señales sencillas en  $\delta$  20.8 y 2.8 ppm, respectivamente (Figura 21). Se realizaron experimentos de RNM  $^{31}\text{P}$  a temperatura variable, sin poder llegar a ver la decoalescencia de la señal (hasta  $-75^\circ\text{C}$ ).<sup>[36]</sup> Sin embargo, la formación del sistema anular de cinco miembros monometálico NCPSeLi se propuso con base en los datos provenientes de los estudios de difracción de rayos-X (ver sección 4.2.6).

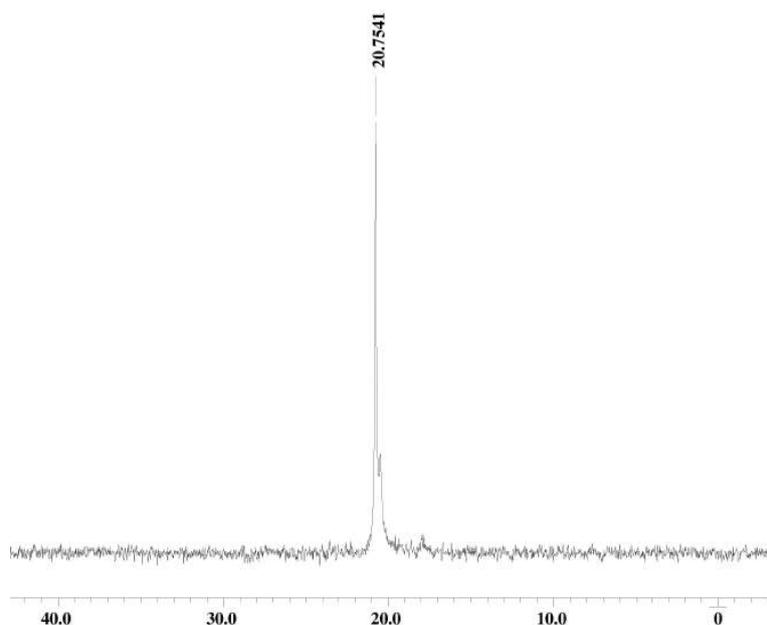


Figura 21. Espectro de RNM  $^{31}\text{P}$  de **4**·thf en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

El espectro de RNM  $^7\text{Li}$  muestra una señal en  $\delta$  2.80 ppm (Figura 22), debido posiblemente a un equilibrio dinámico en disolución, mientras que el espectro de  $^{77}\text{Se}$  exhibió una señal doble en  $\delta$  -242.2 ppm con una constante de acoplamiento,  $^1J_{^{77}\text{Se},^{31}\text{P}} = -723$  Hz (Figura 23).

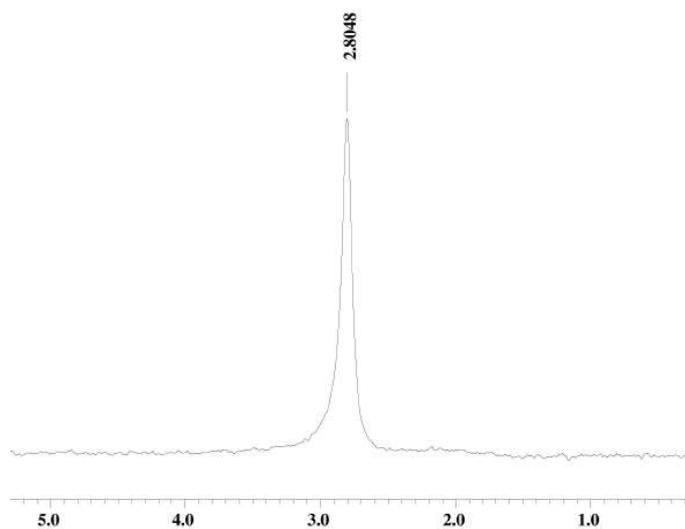


Figura 22. Espectro de RNM  ${}^7\text{Li}$  4-thf en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

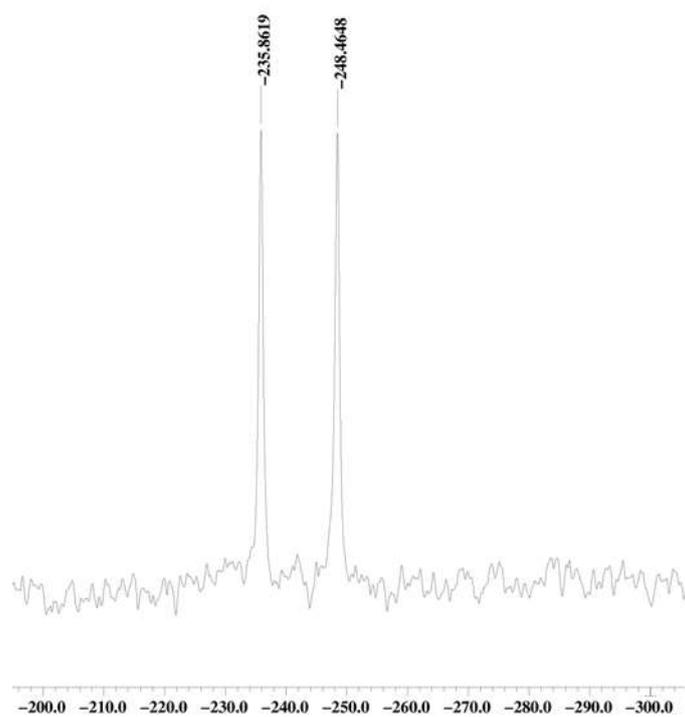
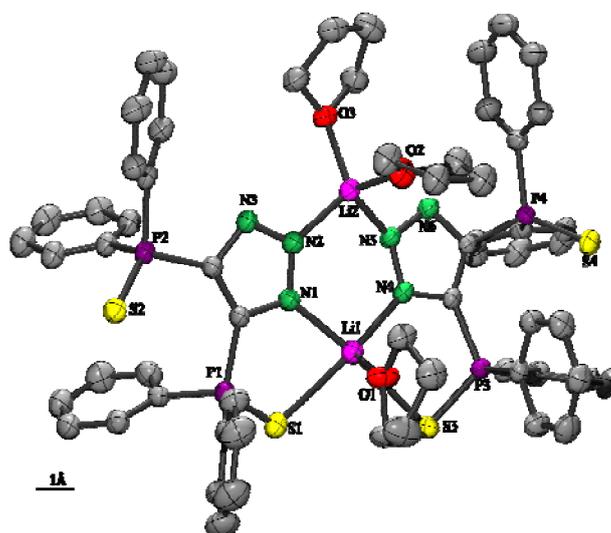


Figura 23. Espectro de RNM  ${}^{77}\text{Se}$  de 4-thf en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

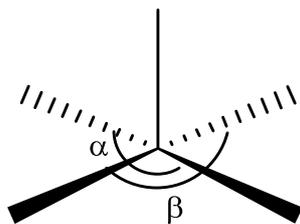
#### 4.2.5. Estructura molecular del compuesto [3·3thf]·[THF].

Los monocristales de [3·3thf]·[THF] se obtuvieron a partir de una solución saturada de THF a  $-24^{\circ}\text{C}$ . El compuesto [3·3thf]·[THF] cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial  $P2_1/n$  y una molécula de disolvente en la unidad asimétrica (Figura 24). La estructura molecular de [3·3thf]·[THF] reveló un sistema bimetalico con átomos de litio tetra- y pentacoordinados. El átomo de Li(1) se coordina a dos unidades del ligante a través de los átomos de N y S, formando anillos de cinco miembros definidos por los átomos CPSLiN. La quinta posición se encuentra ocupada por una molécula de THF coordinada al centro metálico.



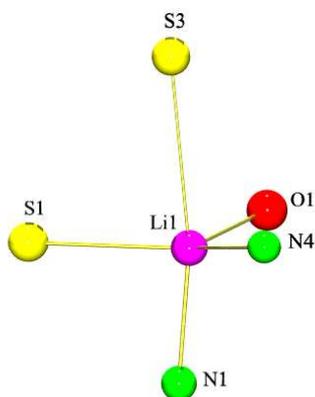
**Figura 24.** Estructura molecular de [3·3thf]·[THF]. (ORTEP al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad), existe una cuarta molécula de THF en la unidad asimétrica proveniente del disolvente de cristalización que no presenta interacción con los átomos de litio.

La distorsión presente en la geometría alrededor del centro metálico Li(1), se determinó por el método propuesto por Addison y colaboradores, donde se define un parámetro geométrico  $\tau$ , denominado *índice de trigonalidad* (Figura 25). La fórmula está dada por  $\tau = (\alpha - \beta) / 60$ . Para la molécula ideal de pirámide de base cuadrada,  $\alpha = \beta = 180^{\circ}$  y, por lo tanto,  $\tau = 0$ , mientras que en una geometría de bipirámide trigonal,  $\alpha = 180^{\circ}$  y  $\beta = 120^{\circ}$ , en cuyo caso  $\tau = 1$ .<sup>[37]</sup>

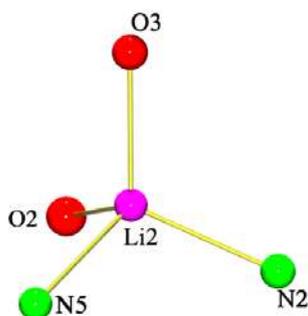


**Figura 25.** Ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  que definen el parámetro de trigonalidad  $\tau$ .

En el compuesto [3·3thf]·[THF], el ángulo  $\alpha$  está descrito por los átomos N(1)-Li(1)-S(3) con  $169.8(2)^\circ$ , el ángulo  $\beta$  está determinado por los átomos S(1)-Li(1)-N(4) con  $143.5^\circ$  (2) donde el valor  $\tau = 0.44$ , indicando una geometría intermedia entre la geometría de pirámide de base cuadrada (PC) y bipirámide de base triangular (BPT) (Figura 26). El átomo tetracoordinado Li(2) exhibe una geometría tetraédrica, determinada por los O(2), O(3), N(2) y N(5) (Figura 27). Los parámetros geométricos más representativos del compuesto [3·3thf]·[THF] se enlistan en la Tabla 1.



**Figura 26.** Arreglo geométrico del átomo de Li(1) en [3·3thf]·[THF].



**Figura 27.** Arreglo geométrico del átomo de Li(2) en [3·3thf]·[THF].

**Tabla 1.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para [3·3thf]·[THF].

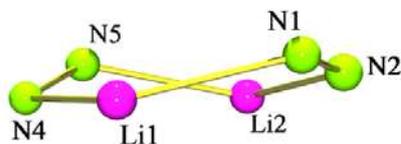
Li(1)–S(1)	2.659(4)	N(2)–N(3)	1.337(3)
Li(1)–S(3)	2.973(4)		
P(2)–S(2)	1.944(1)	N(4)–Li(1)–N(1)	103.6(2)
P(1)–S(1)	1.971(1)	P(1)–S(1)–Li(1)	94.5(1)
Li(1)–N(4)	2.102(5)	N(1)–Li(1)–S(3)	169.8(2)
Li(1)–N(1)	2.114(5)	S(1)–Li(1)–N(4)	143.5(2)
Li(1)–O(1)	1.935(1)	S(1)–Li(1)–O(1)	106.2(2)
Li(2)–O(3)	1.932(5)	N(4)–Li(2)–O(1)	107.7(2)
Li(2)–N(5)	2.011(5)	N(2)–Li(2)–O(2)	111.9(6)
Li(2)–N(2)	1.984(5)	N(5)–Li(2)–O(2)	103.7(5)
N(1)–N(2)	1.338(3)	O(3)–Li(2)–O(2)	105.7(7)

Las distancias de enlace Li–S, encontradas en [3·3thf]·[THF] (2.973(4) y 2.659(4) Å), son significativamente mayores a aquellas observadas en los compuestos con unidades Li–S(P),<sup>[38]</sup> pero comparables con las encontradas para compuestos donde el átomo de litio se encuentra pentacoordinado; [Li(tmeda)]<sub>2</sub>·[Zr(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-Me<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (2.643 y 2.810 Å)<sup>[39]</sup> y [LiN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SC)(S)(pmdien)] (2.730 Å).<sup>[40]</sup>

Por otra parte, las distancias Li–S presentes en 3·3thf son más largas que la suma de los radios covalentes de Li y S [ $\sum r_{cov}(\text{Li,S}) = 1.70 \text{ Å}$ ]<sup>[41]</sup> en un 75% para Li(1)–S(3) (2.973 (4) Å) y 56% para Li(1)–S(1) (2.659 (4) Å) y menores a la suma de los radios de van der Waals [ $\sum r_{vdW}(\text{Li,S}) = 3.62 \text{ Å}$ ]. De esta forma, las magnitudes de estas distancias son consistentes con la existencia de un enlace secundario.<sup>[42]</sup> Las distancias de enlace P–S (1.957(1) y 1.971(1) Å) se encontraron sólo ligeramente elongadas, comparadas con las correspondientes a las unidades P=S no coordinadas al centro metálico (1.947(1) y 1.944(1) Å).

De manera general, las distancias de enlace promedio Li–N (2.053(5) Å) se encontraron dentro de los valores promedio informados en CSD para compuestos

tetra y pentacoordinados de litio (ver apéndice Figura 1A).<sup>[43]</sup> Los valores de los ángulos N-Li-N ( $103.6(2)^\circ$  y  $104.8(2)^\circ$ ) son ligeramente mayores que los valores informados para sistemas con anillos  $\text{Li}_2\text{N}_4$ . El anillo central  $\text{Li}_2\text{N}_4$ , presentó una conformación tipo bote torcido (Figura 28), y los valores de sus ángulos de torsión se enlistan en la Tabla 2.



**Figura 28.** Conformación anular de  $\text{Li}_2\text{N}_4$  en  $[\mathbf{3}\cdot\mathbf{3thf}]\cdot[\text{THF}]$ .

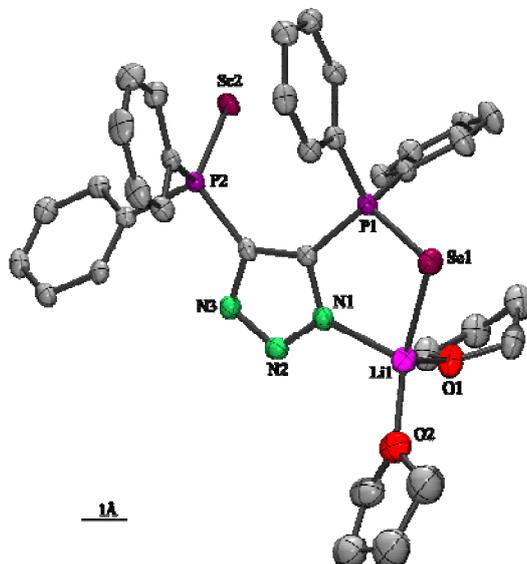
**Tabla 2.** Ángulos de torsión ( $^\circ$ ) del anillo  $\text{Li}_2\text{N}_4$  en  $[\mathbf{3}\cdot\mathbf{3thf}]\cdot[\text{THF}]$ .

Ángulos de torsión	( $^\circ$ )
Li(1)-N(1)-N(2)-Li(2)	18.2
N(1)-N(2)-Li(2)-N(5)	9.6
N(2)-Li(2)-N(5)-N(4)	-41.9
Li(2)-N(5)-N(4)-Li(1)	37.6
N(5)-N(4)-Li(1)-N(1)	-5.7
N(4)-Li(1)-N(1)-N(2)	-23.6

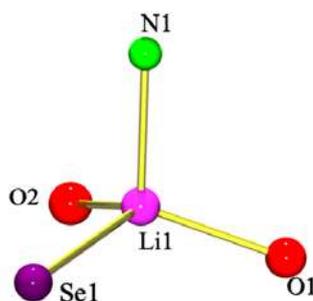
#### 4.2.6. Estructura molecular del compuesto $\mathbf{4}\cdot\mathbf{2thf}$ .

Los monocristales de  $\mathbf{4}\cdot\mathbf{2thf}$  se obtuvieron a partir de una solución saturada en THF a  $-24^\circ\text{C}$ . El compuesto  $\mathbf{4}\cdot\mathbf{2thf}$  cristalizó en un sistema triclinico con grupo espacial  $P\bar{1}$  con una molécula en la unidad asimétrica (Figura 29). La estructura molecular de  $\mathbf{4}\cdot\mathbf{2thf}$  exhibe un arreglo monomérico con un átomo de Li tetracoordinado. El átomo de Li(1) está coordinado a dos moléculas de THF y a los átomos de Se(1) y N(1), exhibiendo una geometría tetraédrica (Figura 30). La estructura molecular exhibe un sistema anular de cinco miembros definido por los átomos CPSeLiN, donde el anillo presentó una conformación tipo sobre. Los ángulos de torsión se enlistan en la Tabla 3. La conformación está determinada por los átomos de Li(1), N(1), C(1) y P(1) que se encuentran ligeramente desviados del

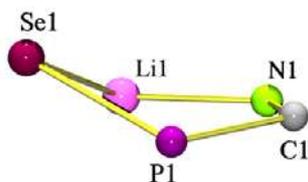
plano y el átomo Se(1) que se encuentra fuera de él (Figura 31). Las distancias de enlace y ángulos más significativos del compuesto 4·2thf se enlistan en la Tabla 4.



**Figura 29.** Estructura molecular de 4·2thf. (ORTEP al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad).



**Figura 30.** Arreglo geométrico para el átomo de Li(1) en 4·2thf.



**Figura 31.** Conformación anular CPSeLiN en 4·2thf.

**Tabla 3.** Ángulos de torsión (°) del anillo CPSeLiN en 4·2thf.

Ángulos de torsión	(°)
Li(1)-N(1)-C(1)-P(1)	2.5
N(1)-C(1)-P(1)-Se(1)	29.1
C(1)-P(1)-Se(1)-Li(1)	31.8
P(1)-Se(1)-Li(1)-N(1)	-25.5
Se(1)-Li(1)-N(1)-C(1)	18.6

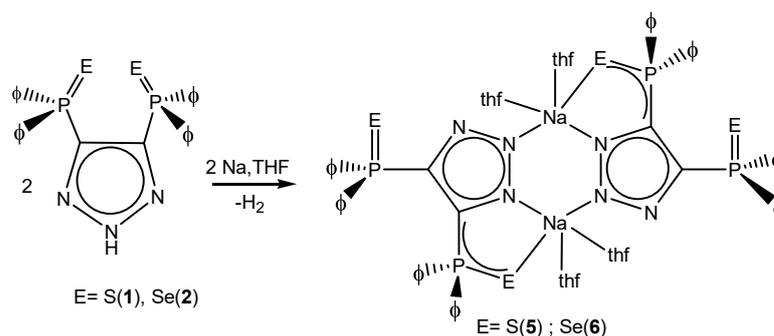
**Tabla 4.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 4·2thf.

Li(1)-Se(1)	2.641(8)	C(1)-N(1)-Li(1)	126.8(4)
P(2)-Se(2)	2.105(1)	P(1)-Se(1)-Li(1)	86.9(2)
P(1)-Se(1)	2.136(1)	N(1)-Li(1)-Se(1)	89.4(3)
Li(1)-N(1)	2.001(1)	N(1)-Li(1)-O(1)	109.5(6)
Li(1)-O(1)	1.901(1)	N(1)-Li(1)-O(2)	111.9(6)
Li(1)-O(2)	1.904(1)	O(1)-Li(1)-O(2)	110.0(9)
-	-	O(1)-Li(1)-O(2)	119.3(4)

La distancia de enlace Li-Se, igual a 2.641(8) Å, se encuentra dentro de los intervalos informados para compuestos conteniendo la unidad Li-Se(P).<sup>[44]</sup> Esta distancia es más larga que la suma de los radios covalentes de los átomos de Li y Se [ $\sum r_{cov}(\text{Li,Se}) = 1.90 \text{ Å}$ ] en un 39% y menor que la suma de los radios de van der Waals [ $\sum r_{vdW}(\text{Li,Se}) = 3.72 \text{ Å}$ ]. De esta forma, la magnitud de esta distancia es consistente con la presencia de un enlace secundario. La distancia de enlace P-Se (2.136(1) Å) es ligeramente mayor que la distancia P=Se (2.105(1) Å). De manera general, las distancias de enlace Li-N (2.001(9) Å) se encuentran dentro de los valores promedio informados en CSD para compuestos tetracoordinados de litio (Ver apéndice Figura 1A).

### 3. 4.2. Preparación de los compuestos $5\cdot nthf$ ( $n = 2, 4$ ) y $6\cdot nthf$ ( $n = 2, 4$ )

Los compuestos **5** y **6** se obtuvieron mediante la reacción de síntesis directa entre sodio metálico y los ligantes  $[H\{4,5-(EP\Phi)_2Tz\}]$  [ $E = S(1), Se(2)$ ], y se obtienen como los aductos de THF,  $5\cdot nthf$  ( $n = 2, 4$ ) y  $6\cdot nthf$  ( $n = 2, 4$ ), respectivamente. El esquema 6 presenta las estructuras de los compuestos  $5\cdot 4thf$  y  $6\cdot 4thf$ , de acuerdo con la estructura determinada por los estudios de difracción de rayos-X.



Esquema 6. Síntesis de los compuestos  $5\cdot 4thf$  y  $6\cdot 4thf$ .

Por otra parte,  $5\cdot 2thf$  y  $6\cdot 2thf$  se proponen de acuerdo con los datos observados en los experimentos de RMN  $^1H$ . La obtención de los diferentes aductos depende del método utilizado en el aislamiento de los productos, ya sea que se obtengan como monocristales ( $5\cdot 4thf$  y  $6\cdot 4thf$ ) o como polvo cristalino ( $5\cdot 2thf$  y  $6\cdot 2thf$ ). Particularmente, se observa que si los cristales de  $5\cdot 4thf$  y  $6\cdot 4thf$  se someten al alto vacío, existe la pérdida de dos moléculas de THF en ambos casos. Los rendimientos de estas reacciones se calcularon a partir de los compuestos con fórmula  $5\cdot 2thf$  (78%) y  $6\cdot 2thf$  (83%).

Los compuestos  $5\cdot nthf$  ( $n = 2, 4$ ) y  $4\cdot nthf$  ( $n = 2, 4$ ) son sensibles a la humedad y al oxígeno; son solubles en disolventes como metanol, acetonitrilo y DMSO, e insolubles en cloroformo, hexano, THF, benceno y tolueno.

Los compuestos se caracterizaron por medio de análisis elemental, técnicas espectroscópicas de IR, RNM multinuclear en disolución ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ,  $^{23}Na$ ,  $^{77}Se$ ), RNM

(MAS) ( $^{77}\text{Se}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ) en estado sólido, espectrometría de masas (ESI) (para **5·2thf** y **6·4thf**) y estudios de difracción de rayos-X en el caso de **5·4thf** y **6·4thf**

#### **4.3.1. Espectroscopía de infrarrojo de los compuestos 5·2thf y 6·2thf.**

Los espectros de IR de **5·2thf** y **6·2thf** presentan bandas intensas en 714 y 694  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, correspondientes a la elongación asimétrica del grupo  $\text{P}\phi_2$ . En el espectro de IR del compuesto **5·2thf** se observó esta señal de una forma intensa en 1102  $\text{cm}^{-1}$  (P=S). Asimismo, esta banda de igual intensidad se observó para el compuesto **6·2thf** en 1097  $\text{cm}^{-1}$  (P=Se).

#### **4.3.2. Espectrometría de masas por electrospray de los compuestos 5·2thf y 6·2thf.**

En el espectro de masas de **5·2thf** se observó un cúmulo de picos correspondiente a un fragmento de naturaleza bimetalica en  $m/z$  546 con una distribución isotópica correspondiente a  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_2$ . La estructura propuesta se presenta en la Figura 32.

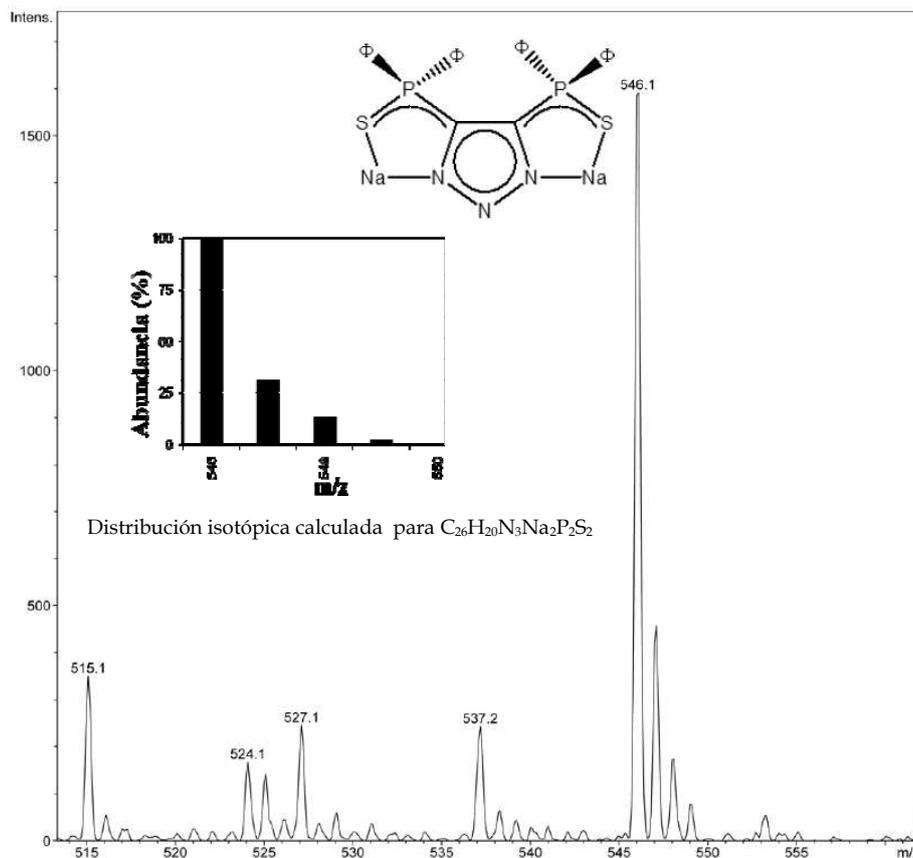


Figura 32. Espectro de masas del compuesto 5·2thf.

El espectro de masas de 6·2thf mostró un cúmulo de picos correspondiente a un fragmento de naturaleza multimetálica en  $m/z$  642 con una distribución isotópica correspondiente a  $C_{26}H_{20}N_3Na_2P_2^{80}Se_2$ . La estructura propuesta para este cúmulo de picos se muestran en la Figura 33.

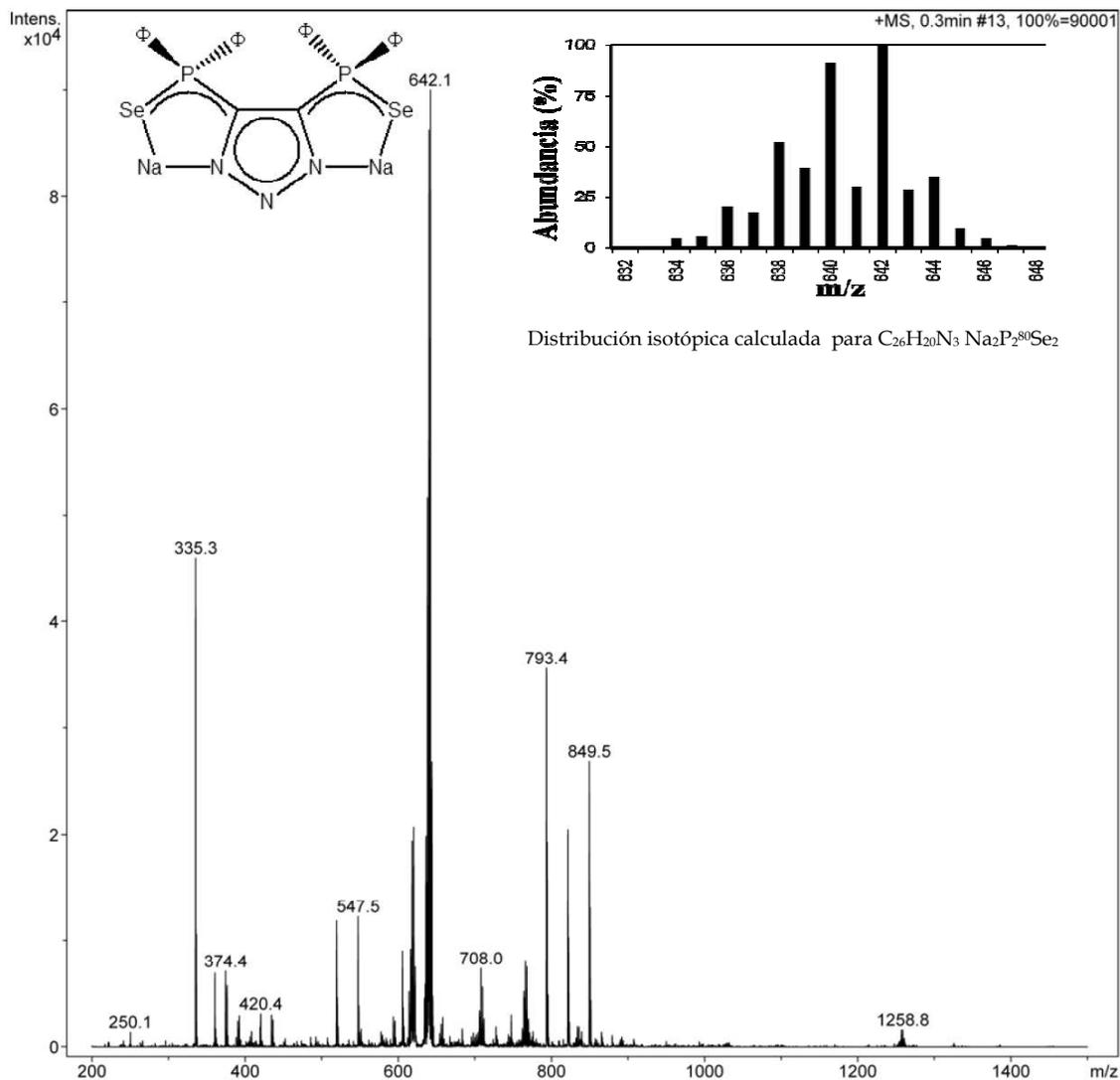


Figura 33. Espectro de masas del compuesto 6·2thf

#### 4.3.3. Resonancia nuclear magnética de 5·2thf

En el espectro de RNM  $^1H$  se observó un multiplete en  $\delta$  7.61 ppm asignado a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H. Asimismo, en  $\delta$  7.28 y 7.40 ppm se observan dos multipletes, los cuales integraron para 8H y 4H, respectivamente, correspondientes a los protones *meta* y *para*. Además, se observó la presencia de THF coordinado al centro metálico en  $\delta$  3.72 y 1.86 ppm, señales

que integraron para 4H cada una, con lo cual se sugiere la presencia de una molécula de THF coordinada al centro metálico por unidad de ligante (Figura 34).

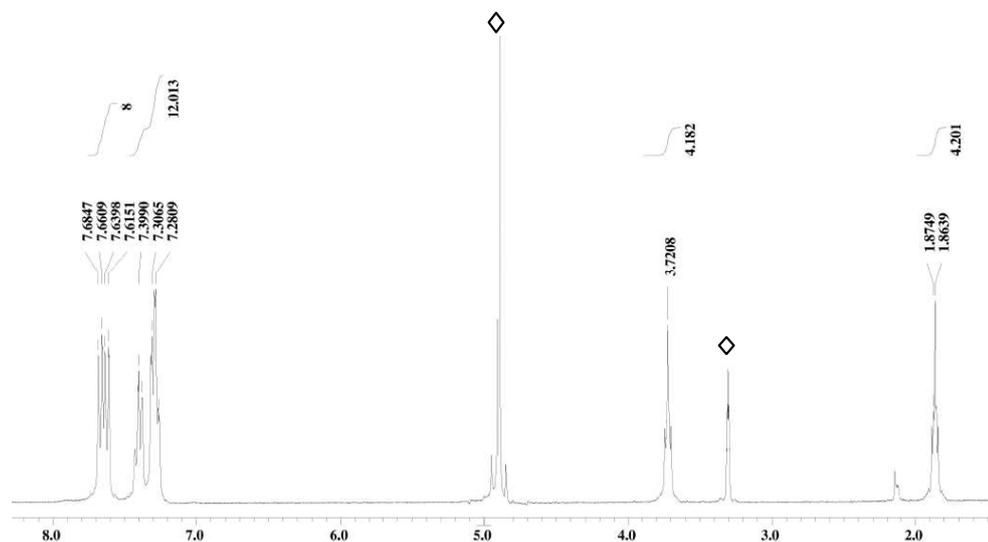


Figura 34. Espectro de RNM  $^1\text{H}$  de 5-2thf en  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ( $\diamond$  = Residuo de disolvente no deuterado).

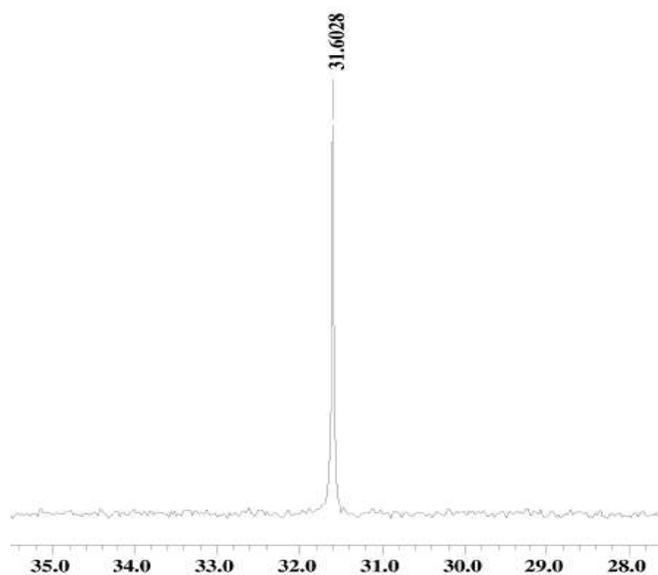


Figura 35. Espectro de RNM  $^{31}\text{P}$  de 5-2thf en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Los espectros de RNM  $^{31}\text{P}$  y  $^{23}\text{Na}$  de 5-2thf en  $\text{CD}_3\text{OD}$  mostraron una señal sencilla, con desplazamiento en  $\delta$  31.6 y -2.56 ppm, respectivamente (Figuras 35 y 36). La señal observada en  $^{31}\text{P}$  se puede atribuir a dos factores: a un equilibrio

dinámico o a la presencia de iones separados en disolución. El espectro de RNM  $^{23}\text{Na}$  (MAS) en estado sólido presenta una señal no homogénea en  $\delta$  -17.5 ppm (Figura 36). La variación de los desplazamientos en los espectros de RNM  $^{23}\text{Na}$  en estado sólido y en disolución, se atribuyó a la solvatación del ión metálico por el disolvente polar ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ).<sup>[45]</sup> En ambos experimentos de  $^{23}\text{Na}$ , tanto en disolución como en estado sólido, se observó un ensanchamiento de la señal, el cual se debe a que el momento cuadrupolar del núcleo de  $^{23}\text{Na}$  es distinto a cero.<sup>[46]</sup>

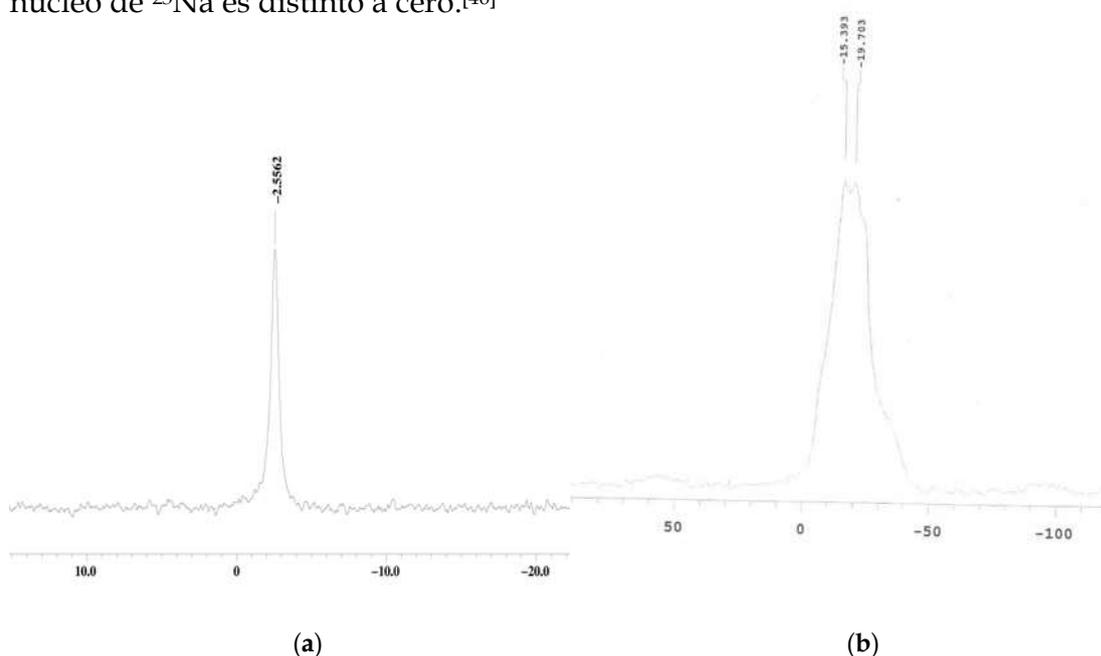


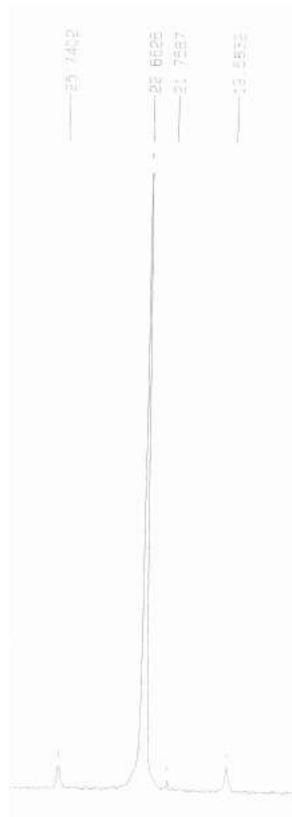
Figura 36. Espectros de RNM de 5·2thf a)  $^{23}\text{Na}$  en  $\text{CD}_3\text{OD}$ , b)  $^{23}\text{Na}$  (MAS).

#### 4.3.4 Resonancia nuclear magnética de 6·2thf

El espectro de RNM  $^1\text{H}$  del compuesto 6·2thf presentó las características del ligante desprotonado, con una señal múltiple en  $\delta$  7.62 ppm, que corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo, mientras que en  $\delta$  7.15 ppm se observó una segunda señal múltiple que corresponde a los protones *meta* y *para*. Asimismo, se observaron dos señales en  $\delta$  3.62 y 1.80 ppm que se atribuyen a la presencia de THF coordinado al centro metálico. La integración de estas señales sugiere la

presencia de una molécula de THF coordinada al centro metálico por cada unidad de ligante.

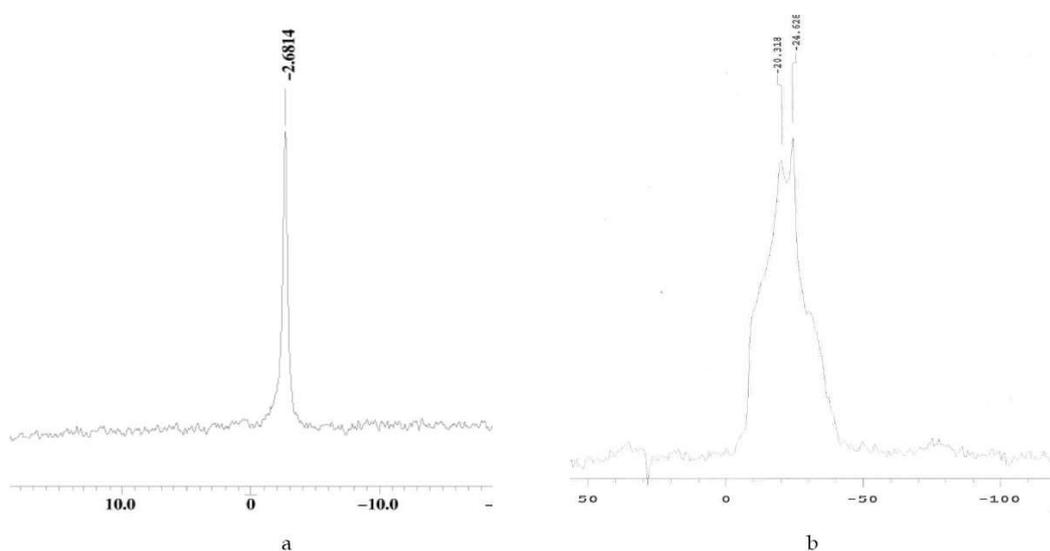
En el espectro de RNM  $^{31}\text{P}$  de **6·2thf** se observó una señal en  $\delta$  22.6 ppm con satélites en  $\delta$  25.7 y 19.6 ppm que corresponden al acoplamiento presente con el núcleo de  $^{77}\text{Se}$ , ( $^1J_{^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}} = -742$  Hz) (Figura 37). Con el fin de identificar un posible fenómeno dinámico en disolución, se realizaron experimentos de RNM  $^{31}\text{P}$  a baja temperatura ( $-80$  °C) sin que con esto se lograra el desdoblamiento de la señal. En este caso es posible que la señal sencilla se deba a la formación de un sistema de iones separados al disolver **6·2thf** en  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Esto se ve sustentado por los resultados observados en los experimentos de RNM  $^{23}\text{Na}$  en disolución y en estado sólido (MAS) (Figura 38). El espectro de  $^{23}\text{Na}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) de **6·2thf** mostró una señal sencilla en  $\delta$  -2.68 ppm, muy similar a la observada para el compuesto **5·2thf** ( $\delta$  -2.56 ppm).



**Figura 37.** Espectro de RNM  $^{31}\text{P}$  de **6·2thf** en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

La señal sencilla en el espectro de  $^{23}\text{Na}$  en disolución ( $\delta$  -2.68 ppm) difiere sustancialmente del valor de desplazamiento químico observado para este núcleo en estado sólido ( $\delta$  -22.4 ppm) (Figura 38).

La similitud en los valores de  $\delta$  en los espectros de RMN  $^{23}\text{Na}$  en disolución para 5·2thf y 6·2thf, sugiere la existencia de iones separados en este medio. Esto se ve reforzado por la diferencia existente entre los valores de  $\delta$  (desplazamiento) de los espectros de RMN  $^{23}\text{Na}$  en disolución comparados con los observados en estado sólido.

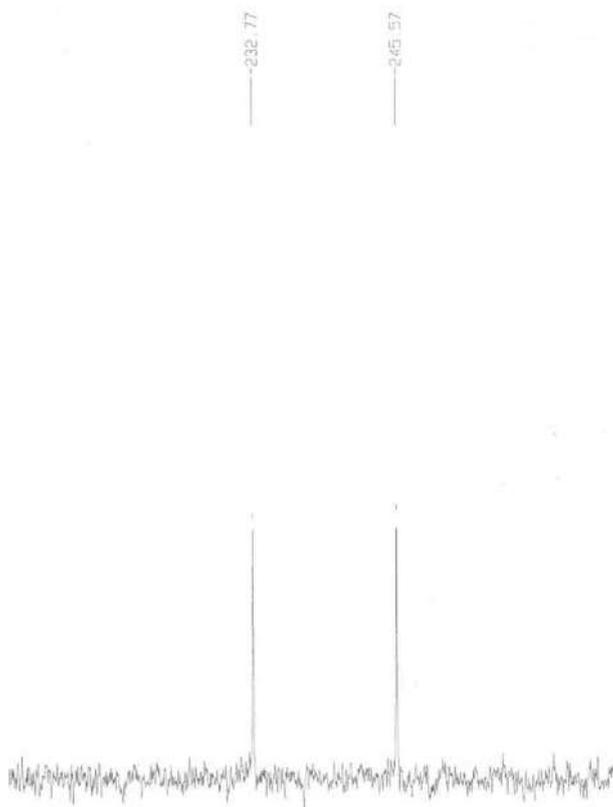


**Figura 38.** Espectros de RNM  $^{23}\text{Na}$  de 6·2thf a) en  $\text{CD}_3\text{OD}$ , b) en estado sólido (MAS).

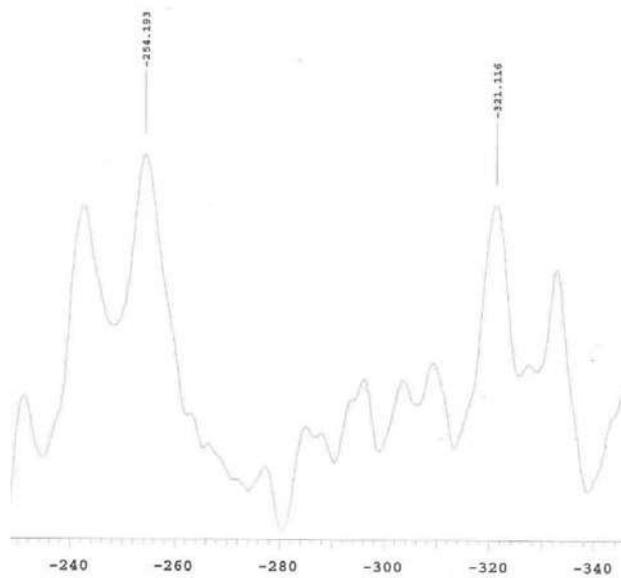
Se realizó la medición de  $^{77}\text{Se}$  del compuesto 6·2thf en  $\text{CD}_3\text{OD}$  (Figura 39), en el cual se observó una señal doble en  $\delta$  -239.2 ppm, con una constante de acoplamiento,  $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = -732$  Hz; este valor es consistente con el informado en la literatura.<sup>[47]</sup>

Por otra parte, en el espectro de  $^{77}\text{Se}$  (MAS) se observaron dos señales dobles en  $\delta$  -248.2 y -327.6 ppm con  $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}}$  de -685 y -647 Hz, respectivamente (Figura 40).<sup>[47]</sup> La comparación de los datos provenientes de RNM  $^{77}\text{Se}$  (en disolución y en

estado sólido) refuerza la afirmación de que el compuesto 6·2thf existe como un sistema de iones separados en disolución (Figura 39).



**Figura 39.** Espectro de RNM  $^{77}\text{Se}$  de 6·2thf en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .



**Figura 40.** Espectro de RNM  $^{77}\text{Se}$  (MAS) de 6·2thf.

### 4.3.5. Estructura molecular de los compuestos 5·4thf y 6·4thf.

#### 4.3.5.1. Estructura molecular del compuesto 5·4thf.

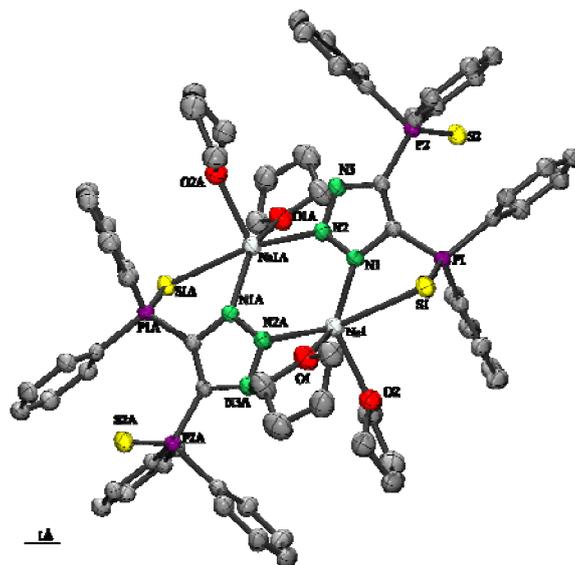
Los monocristales de 5·4thf se obtuvieron a partir de una solución saturada en THF a -24 °C y cristalizaron en un sistema triclinico con grupo espacial  $P\bar{1}$  (Figura 41). El compuesto 5·4thf presentó un arreglo centrosimétrico con un sistema bimetalico donde los iones de sodio se encuentran pentacoordinados. El átomo de Na(1) se encuentra coordinado a los átomos O(1) y O(2) pertenecientes a dos moléculas de THF. Asimismo, a este centro metálico se encuentran coordinados los átomos N(1), N(2A) y S(1). La distorsión presente en esta geometría se determinó por el método de Addison, donde el valor de  $\alpha$  esta definido por el ángulo N(2A)-Na(1)-S(1) y el valor de  $\beta$  se encuentra definido por el ángulo N(1)-Na(1)-O(1), con los ángulos anteriores se obtuvo un valor de  $\tau = 0.29$  (29% de distorsión) con lo que se determinó una geometría de pirámide de base cuadrada, donde la posición apical esta ocupada por el átomo de O(2) y la cara basal de esta pirámide se encuentra definida por los átomos O(1), N(2A), N(1) y S(1) (Figura 42).

Se observó una ligera variación entre las distancias de enlace P-S (1.962(1) Å) con respecto a las unidades P=S no coordinadas al centro metálico (1.950(1) Å). La distancia de enlace Na-S con 3.038(1) Å, se encuentra en el intervalo informado para unidades Na-S(P). Existe un solo ejemplo que presenta una unidad Na-S(P) y en donde el ión metálico se muestra pentacoordinado,  $[\text{Na}\{(\text{OP}\Phi_2)(\text{SP}\Phi_2)\text{N}\}(\text{thf})_2]_2$ .<sup>[48]</sup> En este compuesto existen dos distancias Na-S (2.975(6) y 2.790(1) Å) las cuales son menores a la distancia Na-S de 5·4thf. La distancia Na-S(P) (3.038(1) Å) es más larga que la suma de los radios covalentes entre los átomos de Na y S [ $\sum r_{cov}(\text{Na},\text{S}) = 1.99 \text{ Å}$ ] en un 53% y menor que la suma de los radios de van der Waals [ $\sum r_{vdW}(\text{Na},\text{S}) = 4.07 \text{ Å}$ ]. De esta forma, la magnitud de esta distancia es consistente con la existencia de un enlace secundario. Las

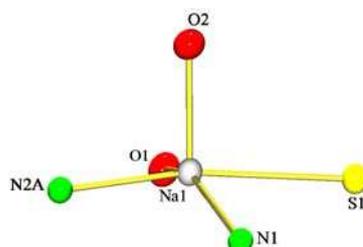
distancias de enlace y ángulos más significativos del compuesto 5·4thf se enlistan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 5·4thf.

Na(1)–S(1)	3.038(1)	N(2A)-Na(1)-N(1)	91.6(7)
P(2)–S(2)	1.950(1)	P(1)-S(1)-Na(1)	90.0(1)
P(1)–S(1)	1.962(1)	N(2A)-Na(1)-S(1)	166.9(1)
Na(1)–N(1)	2.462(2)	N(1)-Na(1)-O(2)	115.0(1)
Na(1)–O(2)	2.324(2)	N(1)-Na(1)-O(1)	149.6(1)
–	–	O(1)-Na(1)-O(2)	93.5(1)
		O(2)-Na(1)-S(1)	93.4(6)



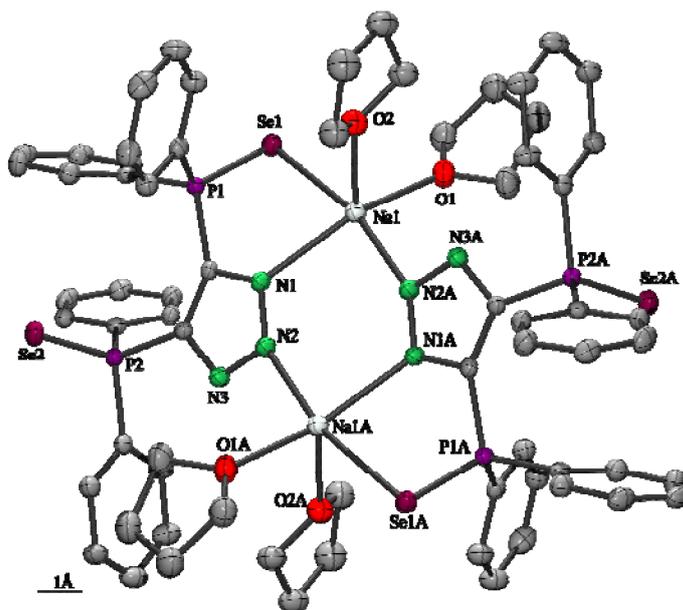
**Figura 41.** Estructura molecular de 5·4thf. (ORTEP al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad).



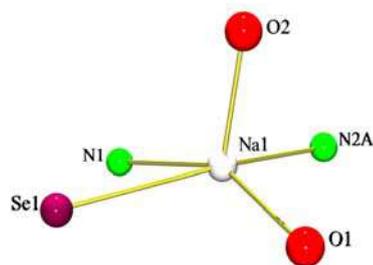
**Figura 42.** Arreglo geométrico del átomo Na(1) en 5·4thf.

#### 4.3.5.2. Estructura molecular del compuesto 6·4thf.

Los monocristales de 6·4thf se obtuvieron a partir de una solución saturada en THF a  $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La estructura molecular de 6·4thf es isomórfica a la del compuesto 5·4thf (Figura 43). Al igual que en el 5·4thf, se observó un arreglo molecular centrosimétrico con un sistema bimetálico, donde cada uno de los iones de sodio se encuentran pentacoordinados. El átomo de Na(1) se encuentra coordinado a los átomos de N(2A), Se(1) y N(1), asimismo a los átomos O(1) y O(2) que corresponden a dos moléculas de THF. Utilizando el método de Addison se asignó la geometría del centro metálico de Na(1). El ángulo  $\alpha$  está definido por los átomos N(2A)-Na(1)-Se(1) y  $\beta$  por el ángulo formado por los átomos N(1)-Na(1)-O(1). Se calculó un valor de  $\tau = 0.28$  (28% de distorsión) con los ángulos anteriores, determinando que la geometría presente en el centro metálico Na(1) corresponde a una pirámide de base cuadrada (Figura 44). La posición apical esta ocupada por el átomo de O(2) y la cara basal de esta pirámide se encuentra definida por los átomos O(1), N(2A), N(1) y Se(1). Los parámetros geométricos más significativos del compuesto 6·4thf se enlistan en la Tabla 6.



**Figura 43.** Estructura molecular de 6·4thf. (ORTEP al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógenos se han omitido por claridad).



**Figura 44.** Arreglo geométrico del átomo Na(1) en 6·4thf

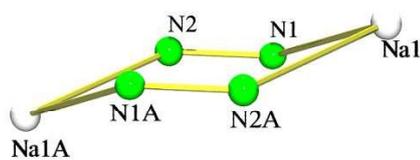
**Tabla 6.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 6·4thf.

Na(1)–Se(1)	3.120(1)	N(1)–Na–N(2A)	91.5(1)
P(2)–Se(2)	2.104(1)	P(1)–Se(1)–Na(1)	87.6(1)
P(1)–Se(1)	2.117(1)	N(2A)–Na(1)–Se(1)	166.7(1)
Na(1)–N(1)	2.485(3)	N(1)–Na(1)–O(2)	114.3(1)
Na(1)–O(1)	2.375(4)	N(1)–Na(1)–O(1)	150.2(2)
–	–	O(1)–Na(1)–O(2)	93.2(1)

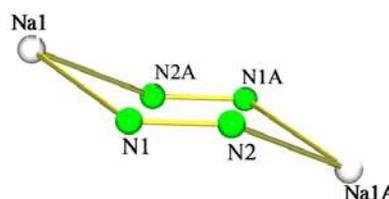
También se observó una ligera variación entre las distancias de enlace P–Se (2.117(1) Å) con respecto a las unidades P=Se no coordinadas al centro metálico (2.104(1) Å). La distancia de enlace Na–Se con 3.120(1) Å es mayor a las observadas en los sistemas pentacoordinados  $[\text{Na}\{(\Phi_2\text{PSe}_2)_2(\text{thf})(\text{H}_2\text{O})_5\}]$  (2.984(1) Å)<sup>[49]</sup>,  $^{1/2}[\text{Na}_2(\Phi\text{Se}_2\text{P}–\text{PSeSe}_2\Phi)_2(\text{thf})_3]_\infty$  (3.107(2) Å)<sup>[50]</sup> y  $[\text{NaNi}(\Phi\text{PSe}_2(\mu_2\text{-Se})(\text{thf})_3)]$  (3.099(2) Å).<sup>[51]</sup> La distancia de enlace Na–Se(P) (3.120(1) Å) es más larga que la suma de los radios covalentes entre los átomos de Na y Se [ $\sum r_{cov}(\text{Na},\text{Se}) = 2.19$  Å], en un 42% y menor que la suma de los radios de van der Waals [ $\sum r_{vdW}(\text{Na},\text{Se}) = 4.17$  Å]. Por lo tanto, la magnitud de estas distancias es consistente con la existencia de un enlace secundario.

#### 4.3.5.3. Conformación anular $\text{Na}_2\text{N}_4$ de los compuestos **5·4thf** y **6·4thf**.

Los sistemas de hidrocarburos anulares de seis miembros tienden a adoptar diferentes conformaciones. Comúnmente se conocen las conformaciones de silla, bote y bote torcido.<sup>[52]</sup> Estas conformaciones se observan debido a la tendencia a minimizar las interacciones electrónicas y estéricas presentes en estos sistemas cíclicos.<sup>[53]</sup> En este caso particular, los anillos  $\text{M}_2\text{N}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) adoptan conformaciones de tipo bote torcido (Figura 28) y de silla (Figuras 45 y 46). Los ángulos de torsión de los sistemas centrales anulares de **5·4thf** y **6·4thf** se enlistan en la tabla 7.



**Figura 45.** Conformación anular  $\text{Na}_2\text{N}_4$  en **5·4thf**.



**Figura 46.** Conformación anular  $\text{Na}_2\text{N}_4$  en **6·4thf**.

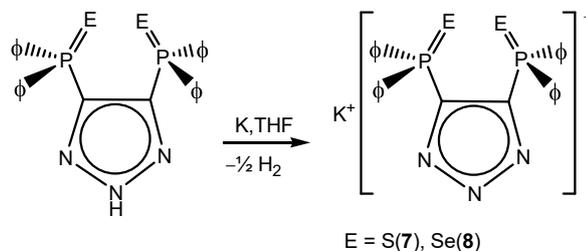
**Tabla 7.** Ángulos de torsión ( $^\circ$ ) de los anillos  $\text{Na}_2\text{N}_4$  para **5·4thf** y **6·4thf**.

Ángulos de torsión	5·4thf	6·4thf
Na(1)-N(2A)-N(1A)-Na(1A)	47.2	46.0
N(2A)-N(1A)-Na(1A)-N(2)	-29.0	-29.1
N(1A)-Na(1A)-N(2)-N(1)	39.9	38.2
Na(1)-N(2A)-N(1A)-Na(1A)	-47.2	-46.0
Na(1)-N(2A)-N(1A)-Na(1A)	29.0	29.1
Na(1)-N(2A)-N(1A)-Na(1A)	-39.9	-38.2

Se realizó una búsqueda en la base CSD para compuestos de sodio con anillos  $\text{Na}_2\text{N}_4$  donde el centro metálico se encontrara pentacoordinado. Lo anterior permitió concluir que las distancias promedio para los enlace Na-N (2.428(2) Å) en el compuesto **5·4thf** y (2.485(3) Å) para el compuesto **6·4thf**, se encuentran dentro de los valores promedio informados en la literatura. De igual forma, los ángulos N-Na-N, para los sistemas  $\text{Na}_2\text{N}_4$  se encontraron en 91.6(1)° para **5·4thf** y 91.5(1)° para **6·4thf**, los cuales son ligeramente más agudos que los informados para el sistema  $\text{Na}_2\text{N}_4$  en  $[\text{Na}(\text{Me}_2\text{Pz})(\text{thf})]_4$ ; (Pz = pirazol), (98.8(1)° y 111.1(1)°).<sup>[54,55]</sup> La conformación del anillo central es de silla, tanto para **5·4thf** como para **6·4thf** y donde los valores absolutos de los ángulos de torsión se encuentran en un intervalo entre 29 y 46°, valores que distan de 55°, ángulos para la conformación tipo silla para el ciclohexano.<sup>[56]</sup> Esto sugiere que la presencia de los anillos triazólicos establece una rigidez en el sistema de tal forma, que limita la flexibilidad de los anillos  $\text{Na}_2\text{N}_4$ .

#### 4.4. Preparación de los compuestos 7 y 8.

Los compuestos 7 y 8 se obtuvieron a través de la reacción de síntesis directa entre potasio metálico y los ligantes  $[H\{4,5-(EP\Phi)_2Tz}]$   $[E = S(1), Se(2)]$ , respectivamente (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis de los compuestos 7 y 8

Asimismo, de acuerdo con los datos observados en el experimento de RNM  $^1H$ , se propone la fórmula  $8 \cdot [1/4THF]$ . Los rendimientos de 7 y  $8 \cdot [1/4THF]$  corresponden a 87% y 83%, respectivamente. Los compuestos 7 y  $8 \cdot [1/4THF]$  son solubles en metanol y THF e insolubles en hexano, tolueno y diclorometano, además son sensibles a la humedad y al oxígeno.

La caracterización de los compuestos 7 y  $8 \cdot [1/4THF]$  se realizó por medio de las técnicas espectroscópicas de IR, RNM multinuclear ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ,  $^{77}Se$ ) en disolución y RNM (MAS) en estado sólido ( $^{77}Se$ ), espectrometría de masas (ESI) y en el caso del compuesto 7 a través de estudios de difracción de rayos-X.

##### 4.4.1. Espectroscopía de infrarrojo de los compuestos 7 y $8 \cdot [1/4THF]$ .

Los espectros de IR de los compuestos 7 y  $8 \cdot [1/4THF]$  presentan la banda característica de la elongación asimétrica de la unidad  $P\Phi_2$  en  $712\text{ cm}^{-1}$  para el compuesto 7, y para el compuesto  $8 \cdot [1/4THF]$  ésta aparece en  $691\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, se observaron las bandas de elongación asimétrica para los enlaces  $P=E$   $[E = S(7), Se(8)]$  en  $1100$  y  $1099\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4.4.2. Espectrometría de masas por electrospray de los compuestos 7 y 8·[1/4THF].

El espectro de masas del compuesto 7 exhibió un cúmulo de picos en  $m/z$  540 con una distribución isotópica correspondiente a  $C_{26}H_{20}KN_3P_2S_2$ . La estructura propuesta para este cúmulo se presenta en la Figura 47.

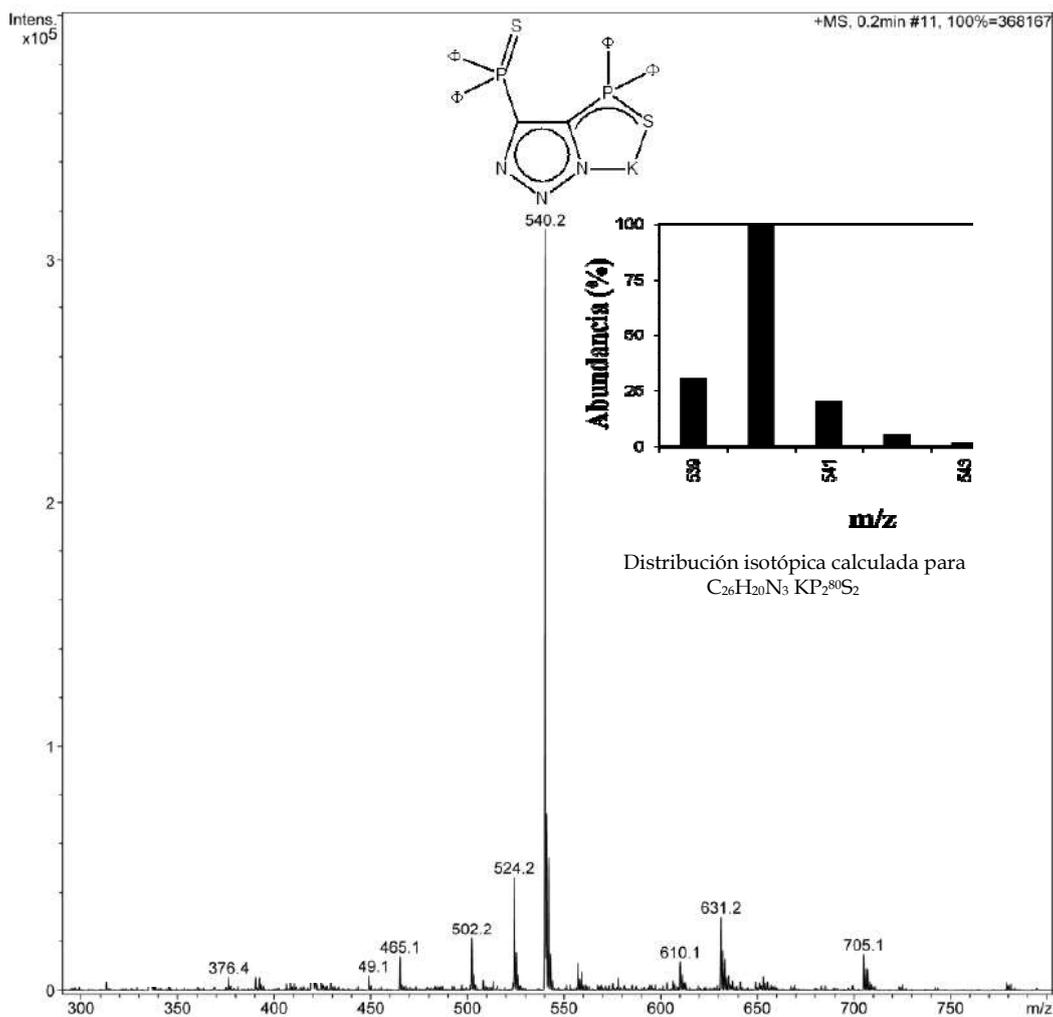


Figura 47. Espectro de masas del compuesto 7.

Por otra parte, el espectro de masas de  $8 \cdot [1/4THF]$  muestra un cúmulo de picos en  $m/z$  636 con la distribución isotópica correspondiente a  $C_{26}H_{20}P_2KN_3^{80}Se_2$ . La estructura propuesta a este cúmulo se propone en la Figura 48.

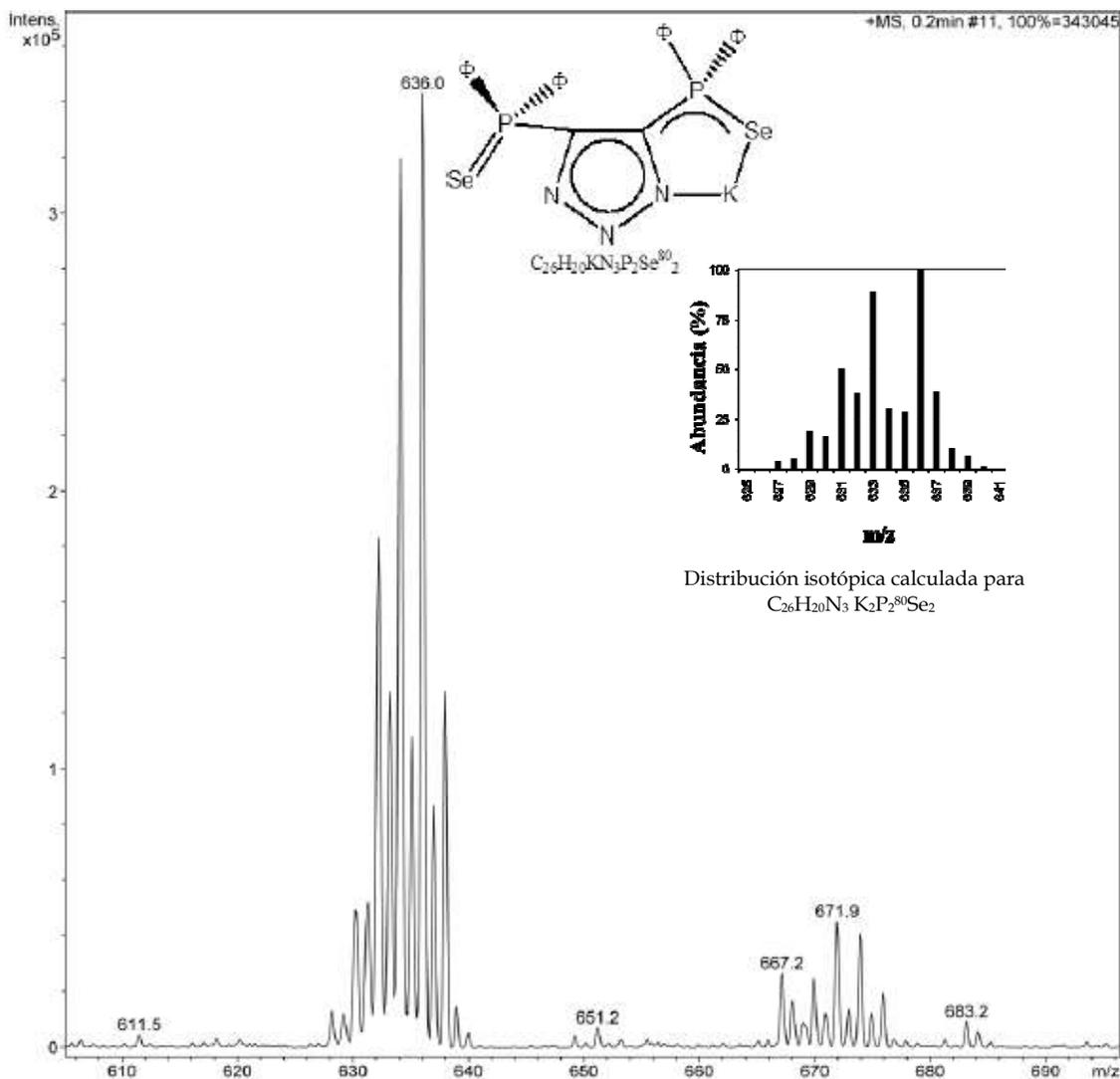
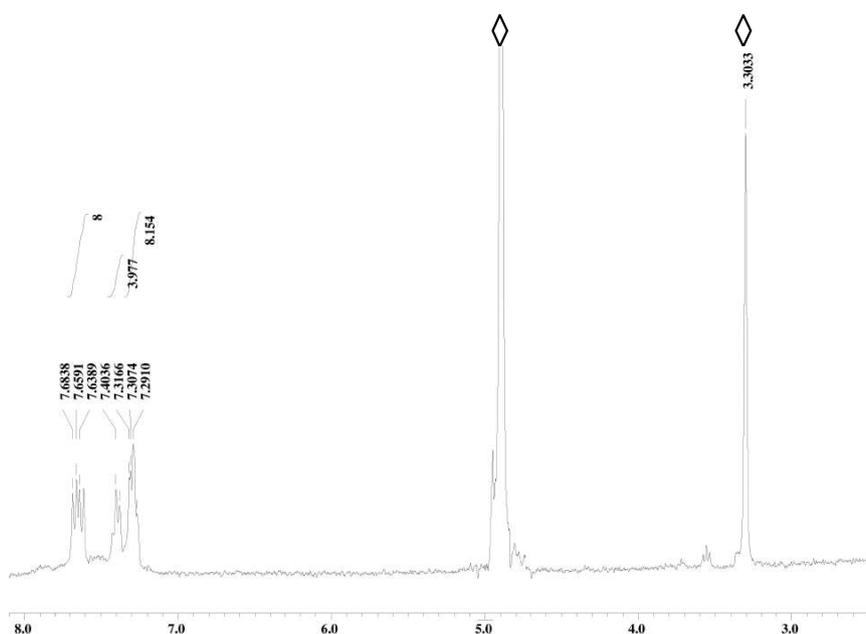


Figura 48. Espectro de masas del compuesto 8·[1/4THF].

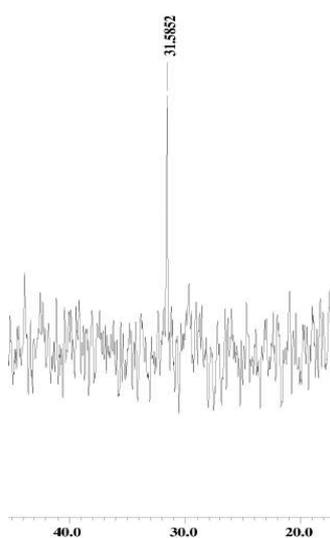
#### 4.4.3. Resonancia nuclear magnética de 7.

El espectro de RNM <sup>1</sup>H del compuesto 7 presentó tres señales en la región de los protones aromáticos. En δ 7.66 ppm se observó un multiplete que integra para 8H correspondiente a los hidrógenos *orto* de los grupos fenilo. Asimismo, las señales de los protones *meta* y *para* aparecen en δ 7.40 ppm (8H) y δ 7.31 ppm (4H), respectivamente. Es notable la ausencia de moléculas de THF coordinado, contrario a lo observado en los compuestos 3 - 6 (Figura 49).



**Figura 49.** Espectro de RNM  $^1\text{H}$  de **7** en  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ( $\diamond$  = Residuo de disolvente no deuterado).

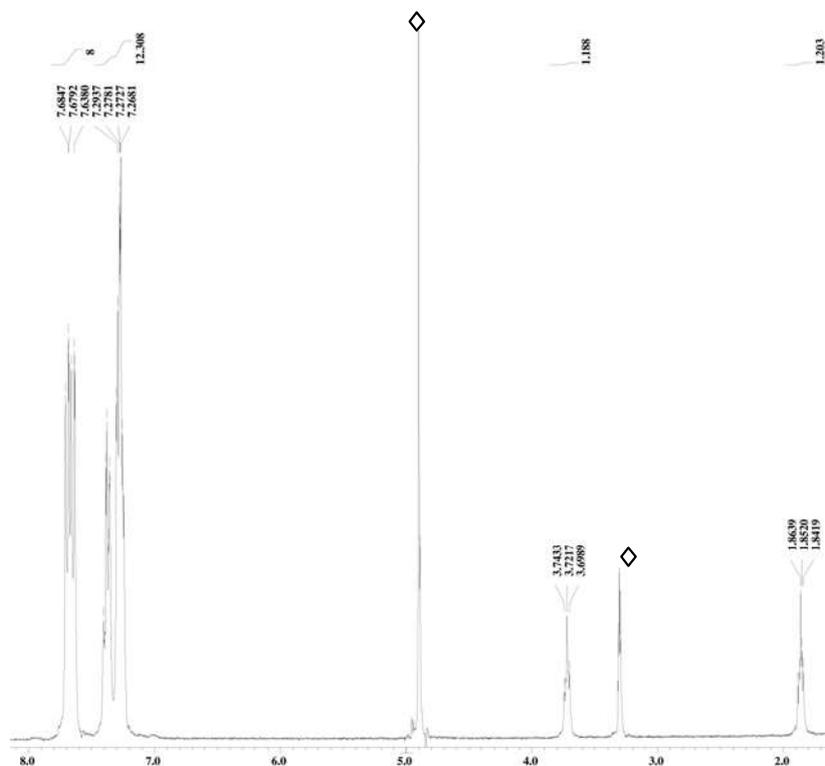
En el espectro de RNM  $^{31}\text{P}$  (Figura 50) se observó una señal sencilla en  $\delta$  31.6 ppm, factor que contrasta con lo observado en los estudios de difracción de rayos-X (ver sección 4.4.5), ya que el átomo de P presenta dos ambientes químicos distintos en estado sólido.



**Figura 50.** Espectro de RNM  $^{31}\text{P}$  de **7** en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

#### 4.4.4. Resonancia nuclear magnética de $8[\frac{1}{4}\text{THF}]$ .

El espectro de RNM  $^1\text{H}$  del compuesto  $8\cdot[\frac{1}{4}\text{THF}]$  presenta tres grupos de señales en la región de los protones aromáticos (Figura 51). En  $\delta$  7.68 ppm se observó un multiplete, asignado a los protones *orto* de los grupos fenilo que integra para 8H. Asimismo, en  $\delta$  7.39 ppm se observó un multiplete que corresponde a los hidrógenos *para* que integra para 4H y en  $\delta$  7.39 ppm se observa un multiplete correspondiente a los hidrógenos *meta* que integran para 8H. A diferencia del compuesto 7, en el espectro de RNM  $^1\text{H}$  de  $8\cdot[\frac{1}{4}\text{THF}]$  se observa la presencia de THF ( $\delta$  3.72 y 1.86 ppm), donde la integración de estas señales corresponde a una molécula de THF por cuatro unidades de ligante.



**Figura 51.** Espectro de RNM  $^1\text{H}$  de  $8\cdot[\frac{1}{4}\text{THF}]$  en  $\text{CD}_3\text{OD}$ , ( $\diamond$  = Residuo de solvente no deuterado).

El espectro de RNM  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $8\cdot[\frac{1}{4}\text{THF}]$  (Figura 52) mostró una señal en  $\delta$  21.5 ppm con satélites en  $\delta$  24.4 y 18.4 ppm que corresponde al acoplamiento presente con el núcleo de  $^{77}\text{Se}$ , ( $^1\text{J}^{31}\text{P}-^{77}\text{Se} = -728$  Hz).

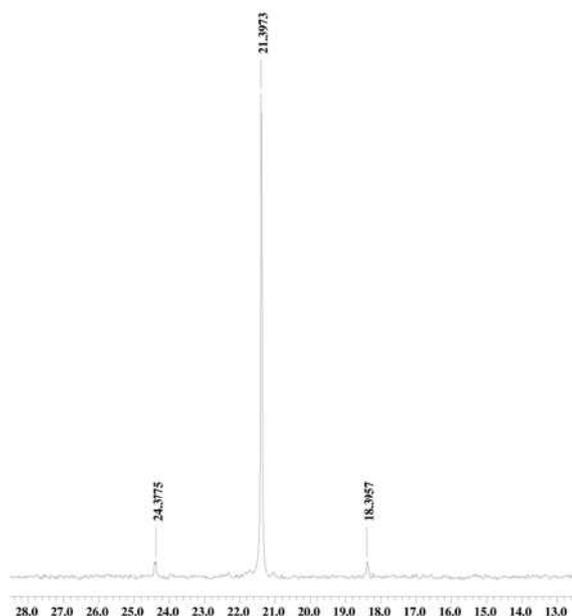


Figura 52. Espectro de RNM  $^{31}\text{P}$  de  $8\cdot[\frac{1}{4}\text{THF}]$  en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Se midió en disolución el espectro de RNM  $^{77}\text{Se}$ , donde se presentó una señal doble en  $\delta -241.9$  ppm, con una constante de acoplamiento  $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = -731$  Hz (Figura 53).

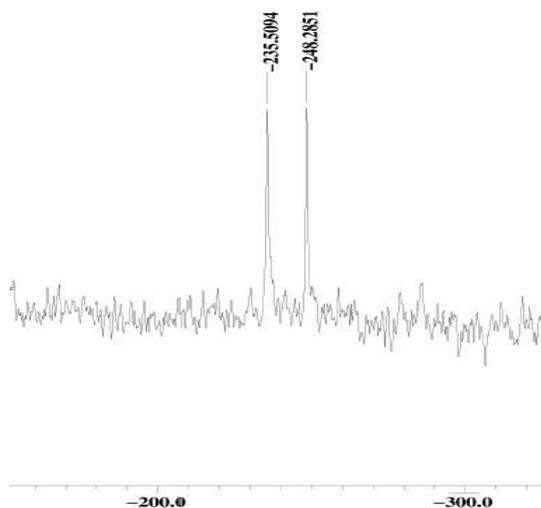


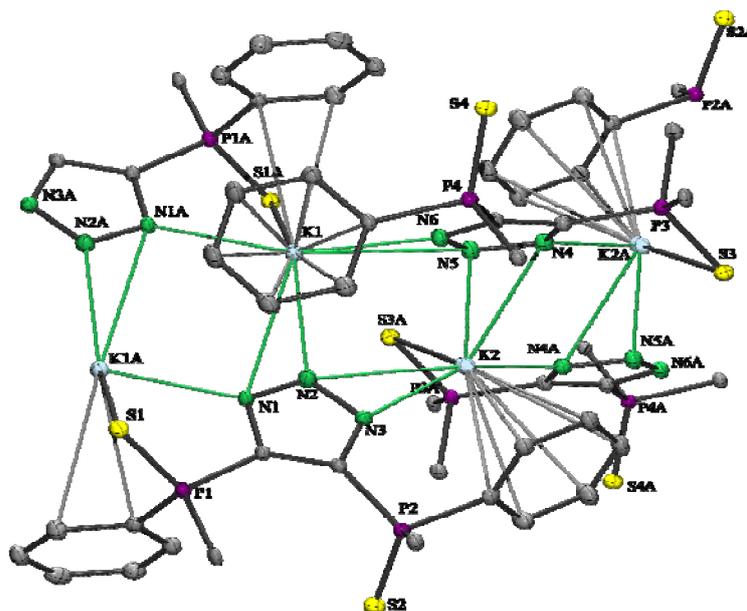
Figura 53. Espectro de RNM  $^{77}\text{Se}$  de  $8\cdot[\frac{1}{4}\text{THF}]$  en  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

La similitud entre los valores de  $\delta$  de  $^{31}\text{P}$  y  $^{77}\text{Se}$  en  $\text{CD}_3\text{OD}$  ( $\delta$  22.6 y  $-239.2$  ppm para  $6\cdot 4\text{thf}$  y  $\delta$  21.5 y  $-241.9$  ppm para  $8\cdot[\frac{1}{4}\text{THF}]$ , respectivamente), sugiere que en ambos compuestos existen iones separados en disolución.

Lamentablemente, no fue posible obtener la estructura cristalina del compuesto  $8 \cdot \frac{1}{4}\text{thf}$  y debido, a que las sales alcalinas de los ligantes  $[4,5-(\text{EP}\Phi_2)_2\text{Tz}]^-$  presentan una gran variedad de arreglos estructurales en estado sólido, no existe la posibilidad de determinar de manera inequívoca la estructura de este compuesto en estado sólido.

#### 4.4.5. Estructura cristalina del compuesto 7.

Se obtuvieron monocristales del compuesto 7 a partir de una solución saturada en THF a  $-24\text{ }^\circ\text{C}$ . Este compuesto cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial  $P\bar{1}$  y con una molécula en la unidad asimétrica en presencia de media molécula de disolvente (THF) (Figura 54). Los parámetros geométricos selectos de este compuesto se enlistan en la Tabla 8.



**Figura 54.** Estructura cristalina de 7. (ORTEP al 50% de probabilidad, los átomos de hidrogeno y la molécula de THF en el arreglo cristalino se han omitido por claridad. La molécula de THF no presenta interacción significativa con el arreglo cristalino).

**Tabla 8.** Distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) selectos para 7.

K(1)–S(1A)	3.343(2)	K(2)–N(5)	2.789(3)
P(2)–S(2)	1.950(1)	K(2)–N(4A)	2.792(3)

P(1)-S(1)	1.960(1)		
K(1)-N(1)	3.256(3)	N(1A)-K(1)-N(1)	88.9(1)
K(1)-N(2)	2.746(3)	P(1)-S(1)-K(1A)	82.7(1)
K(1)-N(1A)	2.787(3)	N(2A)-K(1A)-N(1A)	23.8(1)
K(1)-N(5)	3.216(3)	N(6)-K(1)-N(5)	24.2(2)
K(1)-N(6)	2.722(3)	N(3)-K(2)-C(21)	52.6(1)
K(2)-N(2)	3.200(3)	C(2)-N(3)-K(2)	152.6(2)
K(2)-N(3)	2.706(3)	C(2)-P(2)-C(21)	102.1(2)
K(2)-N(4)	3.280(3)	P(2)-C(21)-K(2)	112.8(1)

El arreglo estructural que exhibe el compuesto **7** consiste en una cadena polimérica unidimensional, donde existen dos entornos de coordinación distintos para los átomos de potasio (Figura 54).

El átomo de K(1) se encuentra coordinado a una unidad de ligante a través del átomo S(1A), el átomo de N(1A) y de un grupo fenilo de manera  $\eta^2$ . El átomo de K(1) se coordina a una segunda unidad de ligante a través de los átomos N(5) y N(6) de manera  $\eta^2$  y a un grupo fenilo de forma  $\eta^6$ . Finalmente, existe la coordinación del átomo de K(1) a una tercera unidad de ligante de manera  $\eta^2$  a través de los átomos N(1) y (N2). El átomo de K(1) se considera hexacoordinado, sin embargo su geometría resulta difícil de describir dada la complejidad de la coordinación del centro metálico.

Por otra parte, el átomo de K(2) se coordina a una unidad de ligante de manera  $\eta^1$  a través del N(4A) y a través del S(3A). Asimismo, el K(2) se encuentra coordinado a una segunda unidad de ligante a través de un grupo fenilo de manera  $\eta^6$  y al anillo triazólico de manera  $\eta^2$  (N(2) y N(3)). Finalmente, el átomo de K(2) exhibe una coordinación a una tercera unidad de ligante, donde se encuentra coordinado  $\eta^2$  a través de los átomos N(5) y N(4). El átomo de K(2) se encuentra pentacoordinado y su geometría resulta difícil de describir.

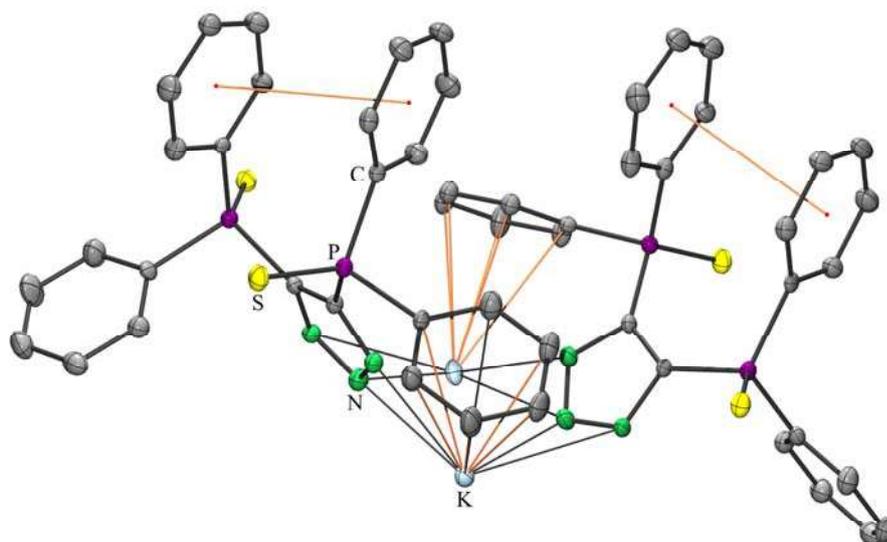
Las distancias de los enlaces K(1)-S(1A) (3.343(2) Å) y K(2)-S(3A) (3.224(1) Å) en **7** se encuentran dentro de los intervalos informados para sistemas semejantes. Las distancias de enlace K-S (3.224(1) Å y 3.224(1) Å) son más largas que la suma de los radios covalentes de los átomos de K y S [ $\sum r_{cov}(K,S) = 2.35$  Å] en un promedio del 40% y menores que la suma de los radios de van der Waals [ $\sum r_{vdW}(K, S) = 4.55$  Å]. De esta forma, la magnitud de estas distancias es consistente con la existencia de enlaces secundarios.

La coordinación  $\eta^2$  de los átomos de N del triazol a los centros metálicos K(1) y K(2), exhibe un patrón de distancias K-N largas (3.256(3), 3.216(3), 3.200(3) y 3.280(3) Å) y cortas (2.746(3), 2.722(3), 2.706(3) y 2.789(3) Å). De manera general, los átomos de N centrales del anillo triazólico N(2), N(2A), N(5) y N(5A) presentan distancias de enlace mayor a las observadas para los átomos de N vecinos N(1), N(3), N(1A), N(3A), N(4), N(6), N(4A) y N(6A). La distancia promedio entre los centroides formados por los átomos de N con coordinación  $\eta^2$  y los centros metálicos K(1) y K(2) corresponde a 2.920 Å. Las distancias de enlace K(1)-N(1A) (2.787(3) Å) y K(2)-N(4A) (2.792(3) Å), correspondientes a una coordinación  $\eta^1$ , son similares a los valores observados para las distancias K-N cortas  $\eta^2$ . Las distancias de enlace K-N se encuentran en intervalos informados para sistemas similares (ver apéndice Tabla 3A).<sup>[57,58]</sup>

La distancia entre el centroide definido por los átomos C(47), C(48), C(49), C(50), C(51) y C(52) y el átomo de K(1) corresponde a 3.283 Å, mientras que la distancia determinada por el centroide formado por los átomos C(21), C(22), C(23), C(24), C(25) y C(26) y el átomo de K(2) corresponde a 3.206 Å.

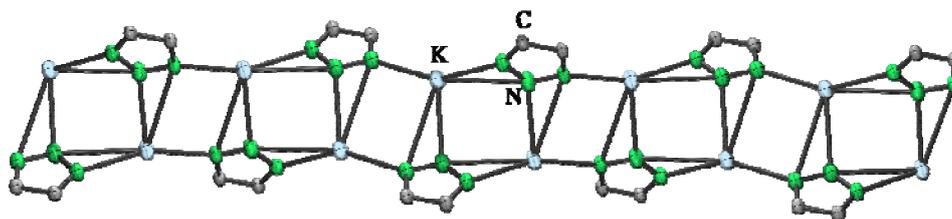
Por otra parte, la distancia entre el centroide formado por los átomos C(9) y C(10) y el K(1) es de 3.453 Å.

Existe la presencia de interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  entre los grupos fenilo de los ligantes, los cuales exhiben dos distancias distintas entre los centroides de dichos grupos (3.616 y 3.735 Å) (Figura 55).



**Figura 55.** Interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  observado en el compuesto 7. (ORTEP al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógeno se han omitido para claridad).

El esqueleto de la cadena polimérica adopta una forma escalonada (Figura 56), donde los escalones están determinados por las interacciones  $\eta^2$  del anillo triazólico. No se observan contactos intermoleculares significativos entre cadenas adyacentes. La parte frontal del esqueleto esta determinada por los planos N(1A)K(1)N(1)K(1) y N(2A)K(1A)N(1A), los cuales forman un ángulo diedro con valor de  $136.3^\circ$ , mientras que el ángulo definido los planos K(2)N(3)N(2) y N(2)K(1)N(5)K(2) es  $91.2^\circ$ .



**Figura 56.** Esqueleto  $K_2N_2$  del compuesto 7. (ORTEP al 50%, los átomos de hidrógeno se han omitido para claridad).

## 5. Comparación de la información estructural de los compuestos 3 – 8.

Los calcogenuros de metales alcalinos sintetizados muestran una variedad de arreglos estructurales.

En los espectros de IR de los compuestos **3** – **8** se observó la ausencia de la banda asignada a la elongación del enlace N-H en 3200 cm<sup>-1</sup>, así como una banda débil atribuida a la flexión del mismo enlace. Con base en esta evidencia se propone la desprotonación del ligante para la formación de los compuestos con metales alcalinos. También se identificó la banda correspondiente a la elongación asimétrica de la unidad Pφ<sub>2</sub>, localizada cerca de los 700 cm<sup>-1</sup>, la cual se caracteriza por ser una banda intensa y bien definida presente en los compuestos **1** – **8**.

Las bandas de elongación asimétrica correspondientes al anillo triazólico, informadas como señales intensas en 2080–2250 cm<sup>-1</sup> y de flexión en 1150–1350 cm<sup>-1</sup> no se observan, debido a la sustitución del anillo. [26] Finalmente, las bandas de elongación asimétrica para las vibraciones de los enlaces P-E y P=E (E = S, Se), se observaron en todos los compuestos, permite sugerir una deslocalización de la densidad electrónica en el sistema. Las bandas principales se enlistan en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Bandas principales observadas en los espectros IR para los compuestos **3** – **8**

Compuestos	$\nu_{P-E}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{P=E}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{P\phi}$ (cm <sup>-1</sup> )
[H{4,5-(SPφ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz}]	718, 530	1102	718
[H{4,5-(SePφ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz}]	578	1096	694
[ <b>3</b> -3thf].[THF]	531	1105	713
<b>5</b> -2thf	539	1102	714
<b>7</b>	533	1100	712
<b>4</b> -thf	586	1095	692
<b>6</b> -2thf	571	1097	694
<b>8</b> ·[¼THF]	567	1099	700

En los espectros de RNM (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>23</sup>Na, <sup>7</sup>Li y <sup>77</sup>Se) en disolución y en estado sólido (MAS) (<sup>23</sup>Na, <sup>6</sup>Li y <sup>77</sup>Se) se observaron diferentes comportamientos estructurales. Los desplazamiento observados en <sup>7</sup>Li en tolueno-*d*<sub>8</sub> y <sup>6</sup>Li (MAS) en estado sólido no difieren significativamente, por lo que se sugiere un equilibrio

dinámico en disolución para los compuestos [3·3thf]·[THF] y 4·thf. Asimismo, se observó la presencia de iones separados en disolución en los compuestos 5·2thf y 6·2thf en CD<sub>3</sub>OD, debido a la diferencia entre los desplazamientos de <sup>23</sup>Na en disolución y en estado sólido (Tabla 10).

**Tabla 10.** Datos espectroscópicos de RNM para los compuestos 3 – 7.

Compuestos	<sup>31</sup> P	<sup>23</sup> Na		Li		<sup>77</sup> Se	
		Dis	(MAS), (d*)	<sup>6</sup> Li(MAS)	<sup>7</sup> Li	Dis, (d*)	(MAS), (d*)
[H{4,5-(SPΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz}(thf)] (1) <sup>a</sup>	30.2						
[H{4,5-(SePΦ <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tz}(acetona)] (2) <sup>a</sup>	21.9						
[3·3thf]·[THF] <sup>b, c</sup>	33.5			2.2	1.9		
5·2thf <sup>d</sup>	31.6	-2.6	-17.5				
7 <sup>d</sup>	31.6						
4·thf <sup>b, c</sup>	20.8				2.8	-242.2	
6·2thf <sup>d</sup>	22.6	-2.7	-22.4			-239.2	-248.2
							-327.6
8·[1/4THF] <sup>d</sup>	21.4					-241.9	

a) CDCl<sub>3</sub>, b) tolueno-*d*<sub>8</sub>, c) C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, d) CD<sub>3</sub>OD, d\* = Señal doble

Los espectros de RNM <sup>77</sup>Se para los compuestos 4·thf, 6·2thf y 8·[1/4THF] muestran señales dobles, las cuales presentan constantes de acoplamiento a un enlace con el átomo de fósforo entre -723 y -732 Hz en disolución y en estado sólido (MAS) en -647 y -685 Hz para el compuesto 6·2thf. La comparación del espectro de RNM <sup>77</sup>Se (MAS) de 6·2thf, donde se observan dos ambientes químicos diferentes para el átomo de selenio, y los espectros de RNM <sup>77</sup>Se de los compuestos 4·thf, 6·2thf y 8·[1/4THF] que muestran un sólo ambiente químico para el átomo de selenio, permite confirmar un equilibrio dinámico para 4·thf y la existencia de iones separados en disolución para 6·2thf y 8·[1/4THF].

La similitud entre los valores de los desplazamientos observados en RNM <sup>31</sup>P de los ligantes y los compuestos con metales alcalinos, sugieren que al

desprotonarse el grupo triazólico, existe una mayor concentración de densidad electrónica en el sistema concentrándose en los anillos del triazol.

Finalmente, de manera general se observó por estudios de difracción de rayos-X una ligera elongación de la unidad P-E(M) (E = S, Se; M = Li, Na, K) (Tablas 11).

**Tabla 11.** Distancias de enlace P-E (E = S, Se) en los compuestos **1** - **7**

Compuestos	P(1)-E(1) (Å)
<b>1</b> ·(THF)	1.994(1) Å
<b>2</b> ·(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	2.094(1) Å
[ <b>3</b> :3thf]·[THF]	1.971(1)
<b>5</b> :2thf	1.962(1)
<b>7</b>	1.960(1)
<b>4</b> :2thf	2.136(1)
<b>6</b> :4thf	2.117(1)

Las distancias M-E (E= S, Se) son mayores que la suma de radios covalentes del metal y el calcógeno y menores a la suma de sus radios de van der Waals, considerando por lo tanto, los enlaces entre ellos como enlaces secundarios.

Por otro lado, las distancias de enlace M-Se (M = Li, Na) son más cercanas a la suma de los radios covalentes entre estos átomos, que las distancias M-S. Esta observación sugiere una mayor contribución covalente en los enlaces M-Se, siguiendo la tendencia Li > Na > K (Tabla 12).

**Tabla 12.** Distancias de enlace M-E (E = S, Se) en los compuestos **3** - **7**

Compuestos	M-E (Å)
[ <b>3</b> :3thf]·[THF]	2.659(4)
	2.973(4)

5:2thf	3.038(1)
7	3.343(2)
4:2thf	2.641(1)
6:4thf	3.120(1)

---

## 6. Conclusiones.

La presencia de los distintos átomos donadores duros (N) y blandos (S, Se) en los ligantes  $[H\{4,5-(EP\Phi_2)_2Tz\}]$   $[E = S(1), Se(2)]$  generan diversos arreglos estructurales, **4**·2thf monomérico,  $[3\cdot3thf]\cdot[THF]$ , **5**·4thf, **6**·4thf diméricos y arreglos supramoleculares **7**.

La presencia de las interacciones M-E (M = Li, Na, K; E = S, Se) en los compuestos **3** - **8** se identificó mediante las diferentes técnicas espectroscópicas RNM en disolución y estado sólido (MAS), espectrometría de masas y estudios de difracción de rayos-X.

Debido a que las distancias de enlace M-E (M = Li, Na, K; E = S, Se) son mayores que la suma de los radios covalentes y menores que la suma de radios de van der Waals, estas interacciones se pueden considerar como enlaces secundarios.

En general, los arreglos discretos presentes en **3** - **6** se deben a diversos factores, como la saturación de la esfera de coordinación de los iones metálicos por parte de los ligantes y a la coordinación de moléculas de disolvente (THF).

Los compuestos que contienen enlaces M-Se presentan mayor contribución covalente en comparación con los compuestos con enlaces M-S, debido a que las distancias de enlace M-Se de los compuestos **4**·2thf y **6**·4thf se encuentran más cerca a la suma de radios covalente.

Los compuestos  $[3\cdot3thf]\cdot[THF]$ , **5**·4thf y **6**·4thf exhiben la formación sistemas inorgánicos anulares  $M_2N_4$ , (M = Li, Na) con conformación de bote torcido en  $[3\cdot3thf]\cdot[THF]$  y de silla para **5**·4thf y **6**·4thf. En el caso del compuesto **4**·2thf se observó la formación de un anillo de cinco miembros LiNCPS<sub>e</sub> con una conformación de sobre.

El compuesto **7** es el primer ejemplo de un compuesto estructuralmente caracterizado, donde los átomos de nitrógeno de un anillo 1,2-azólico exhibe coordinación a través de interacciones  $\eta^1$  y  $\eta^2$  hacia el átomo de potasio.

## 7. Parte experimental.

### 7.1. Condiciones generales.

Los reactivos empleados fueron grado analítico marca Aldrich. Los disolventes se secaron y destilaron previo a su uso, utilizando los métodos informados en la literatura.<sup>[59]</sup> Las reacciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno, mediante técnicas de Schlenk y utilizando caja de guantes. El material de vidrio se secó en un horno a 140 °C, se montó en caliente y se enfrió al vacío. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel-Temp II, con un termoregistrador digital Fluke 51 K/J y no están corregidos.

La caracterización de los compuestos por espectroscopía de IR se realizó en un espectrómetro FT IR Bruker Tensor 27, empleando como técnica la reflectancia difusa para polvos, usando KBr en una región de 4000–350 cm<sup>-1</sup>. Para la medición de los espectros de RNM multinuclear en disolución <sup>1</sup>H (300 MHz); <sup>31</sup>P (121.6 MHz), <sup>7</sup>Li (116.8 MHz), <sup>23</sup>Na (79.5 MHz) y <sup>77</sup>Se (57.2 MHz), se utilizó un equipo JEOL ECLIPSE GX 300 a 25°C (a menos que se indique otra cosa). Se utilizaron como referencias externas, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85% (<sup>31</sup>P), LiCl en D<sub>2</sub>O (1.0 M) (<sup>7</sup>Li), Φ<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> en CDCl<sub>3</sub> (<sup>77</sup>Se), NaCl en D<sub>2</sub>O (1.0M) (<sup>23</sup>Na) y para <sup>1</sup>H se referenciaron con los residuos no deuterados de los disolventes. Los disolventes deuterados utilizados fueron THF-*d*<sub>8</sub>, CD<sub>3</sub>OD, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, tolueno-*d*<sub>8</sub> y CDCl<sub>3</sub>. En estado sólido se midió <sup>77</sup>Se (57.2 MHz), <sup>23</sup>Na (79.3 MHz) y <sup>6</sup>Li (44.4 MHz) utilizando como referencia Φ<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, NaCl y LiCl, respectivamente. Se utilizó un equipo Varian Unity de 300 MHz equipado con una sonda de 7 mm a temperatura ambiente, con rotores de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para la caracterización por espectrometría de masas, se utilizó la técnica de Electrospray, en un equipo marca Bruker Daltonics con trampa de iones modelo Esquire 6000.

Los estudios de difracción de rayos-X se realizaron en un difractómetro marca Bruker Smart Apex CCD de tres ciclos, con un monocromador de grafito, de radiación MoK<sub>α</sub> (λ = 0.71073) a temperatura ambiente 25 °C para los compuestos **a**, **1**·thf y **2**·C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O. Los estudios de difracción de rayos-X para los compuestos **1**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> y **3** - **7**, se realizaron a -100 °C. Los datos fueron colectados

con un barrido tipo omega e integrados utilizando una celda unitaria del programa de paquetería Bruker SAINT.<sup>[60]</sup> La resolución de las estructuras se realizó utilizando el programa SHELXLS,<sup>[61]</sup> y posteriormente el refinamiento de las estructuras se realizó utilizando el método de mínimos cuadrados sobre  $F^2$  con SHELXL.<sup>[62]</sup>

## 7.2. Síntesis de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol.

### 7.2.1. Difenilfosfinoilacetileno (a).

A una solución de 150.0 mL de bromuro de etinil magnesio 0.5 M se le agregó gota a gota una solución de 13.6 mL de clorodifenilfosfina en THF (35 mL) a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se dejó la mezcla de reacción alcanzar temperatura ambiente y bajo agitación por dos horas más. Posteriormente se realizó una hidrólisis ácida con 7.0 mL de ácido acético glacial en 175 mL de agua destilada. Inmediatamente se neutralizó la mezcla de reacción aproximadamente con 175 mL de una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$ . Enseguida, se realizaron extracciones con hexano (4 x 30 mL); la fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se retiró el disolvente al vacío, obteniendo un aceite café oscuro que se recristalizó de etanol frío a  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sólido beige, 14.0 g (89%); **pf.** 32 – 33  $^{\circ}\text{C}$ . **RNM** en  $\text{CDCl}_3$ ,  $^{31}\text{P}$   $\delta$  -33.2 ppm,  $^1\text{H}$   $\delta$  4.81 ppm (s, H alquínico, 1H),  $\delta$  7.45 ppm (m, H Ar, 10H).

### 7.2.2. bis(difenilfosfinoil)acetileno (b).

A una solución de 14.0 g (66.7 mmol) de difenilfosfinacetileno en THF (30 mL), se le agregó gota a gota 40 mL (80.0 mmol), de una solución 2.0 M de  $n\text{BuLi}$  en ciclohexano bajo agitación constante a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Enseguida se le agregaron 12.0 mL (66.7 mmol) de clorodifenilfosfina, previamente disueltos en THF (20 mL), se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente bajo agitación por 3 horas más. Luego se realizó una hidrólisis ácida con una mezcla de ácido acético - $\text{H}_2\text{O}$ , inmediatamente la mezcla de reacción se neutralizó con una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$ . Posteriormente, se realizaron extracciones con éter etílico (4 x 20 mL). La fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y el disolvente

se evaporó al vacío. El sólido obtenido se recrystalizó de etanol frío. Obteniéndose un sólido blanco cristalino, 21.4 g (82%); **pf.** 86 - 87 °C. **RNM** en CDCl<sub>3</sub>, <sup>31</sup>P δ31.5 ppm, <sup>1</sup>H δ7.33 ppm (m, H Ar, 12H), δ7.62 ppm (m, H Ar, 8H).

### 7.2.3. bis(difeniltiofosfinoil)acetileno (c).

A una solución de 10.0 g (25.4 mmol) de bis(difenilfosfinoil)acetileno (b) en THF (45 mL), se le agregó 2.84 g (11.1 mmol) de azufre elemental, se dejó aproximadamente por dos horas bajo agitación y atmósfera de N<sub>2</sub>. El disolvente fue extraído al vacío y el sólido obtenido se recrystalizó de una mezcla de diclorometano - etanol. Sólido rosa, 9.2 g (80%); **pf.** 186 - 187 °C. **RNM** en CDCl<sub>3</sub>, <sup>31</sup>P δ22.2 ppm, <sup>1</sup>H δ7.33 ppm (m, H Ar, 12H), δ7.62 ppm (m, H Ar, 8H).

### 7.2.4. bis(difenilselenofosfinoil)acetileno (d).

A una solución de 15.4 g (39.1 mmol) de bis(difenilfosfinoil)acetileno (b) en tolueno (60 mL), se agregó 6.2 g (78.5 mmol) de selenio elemental, calentando a reflujo durante doce horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró en caliente para eliminar el selenio sin reaccionar, se obtuvieron cristales transparentes de recrystalizaciones sucesivas de las aguas madres en diclorometano - hexano. Sólido blanco, 18.5 g (86%); **pf.** 190 °C. **RNM** en CDCl<sub>3</sub>, <sup>31</sup>P δ9.78 ppm, <sup>1</sup>H δ7.33 ppm (m, H Ar, 12H), δ7.62 ppm (m, H Ar, 8H).

### 7.2.5. 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol, [H{4,5-(SPφ<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (1).

Una suspensión de 6.0 g (13.1 mmol) de bis(difeniltiofosfinoil)acetileno (c) con 1.1 g (16.9 mmol) de azida de sodio en DMF (25 mL), se calentó a 100 °C durante dos horas. Terminada la reacción se adicionó lentamente una solución 4.0 M de HCl hasta que se observó la formación de un precipitado blanco, el cual fue filtrado y neutralizado con agua destilada. El sólido obtenido se secó al vacío. Sólido rosa, 5.4 g (82%); **pf.** 305 °C. **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3427 ν<sub>(N-H)</sub>, 718 ν<sub>(P-S)</sub>, 530 ν<sub>(P-S)</sub>. **RNM** en CDCl<sub>3</sub>, <sup>31</sup>P δ 30.2 ppm, <sup>1</sup>H δ 2.89 ppm (s, ancho, H triazol, 1H), δ7.60 ppm (m, H Ar *orto*, 8H), δ7.26 (m, H Ar *meta-para*, 12H).

### 7.2.6. 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol, [H{4,5-(SeP $\phi$ <sub>2</sub>)<sub>2</sub>}] (2).

Una suspensión de 14.0 g (25.4 mmol) de Bis(difenilselenofosfinoil)acetileno (**d**) con 2.14 g (32.9 mmol) de azida de sodio disueltos en DMF (35 mL), se calentó a 100 °C. Terminada la reacción se adicionó lentamente una solución 4.0 M de HCl hasta que se observó la formación de un precipitado blanco, el cual fue filtrado y neutralizado con agua destilada y secado al vacío. Sólido blanco, 11.9 g (79%); **pf.** 281 °C. **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3438, 3176  $\nu$ (N-H), 578  $\nu$ (P-Se), 1096  $\nu$ (P=Se). **RNM** en CDCl<sub>3</sub>, <sup>31</sup>P  $\delta$  21.9 ppm, <sup>1</sup>H  $\delta$  2.08 ppm (s, ancho, H triazol, 1H),  $\delta$  7.64 ppm (m, H Ar *orto*, 8H),  $\delta$  7.30 (m, H Ar *meta-para*, 12H).

### 7.3. Síntesis de compuestos alcalinos del 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazol [H{4,5-(E $\phi$ <sub>2</sub>)<sub>2</sub>Tz}], (E = S, Se).

#### 7.3.1. Compuesto [3·3thf]·[THF].

A una suspensión de 0.20 g de **1**·thf (0.4 mmol) en THF (15 mL), se le agregó gota a gota 0.24 mL (0.48 mmol) de una solución de <sup>n</sup>BuLi 2.0 M en ciclohexano a -10 °C, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se dejó agitando por 45 min más. Posteriormente, se filtró la mezcla de reacción para eliminar el material insoluble, la solución se concentró a 10 mL, se dejó cristalizar a -10 °C. Sólido blanco, 0.39 g (75%); **pf.** 170 °C (desc). **FM.** C<sub>68</sub>H<sub>72</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>· (1303.3 g/mol). **AE (cal):** C, 60.5; H 5.6; N, 6.45. **AE (enc):** C, 58.5; H, 5.2; N, 6.0. **ESI** (CH<sub>3</sub>OH) (+) *m/z* 514, *m/z* 1021 (-) *m/z* 501. **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>), 1105  $\nu$ (P=S), 531  $\nu$ (P-S), 713  $\nu$ (P $\phi$ <sub>2</sub>). **RNM** (THF-*d*<sub>8</sub>) <sup>1</sup>H  $\delta$  7.74 ppm (m, H Ar, 8H),  $\delta$  6.91 ppm (m, H Ar, 12H),  $\delta$  3.50 ppm (m, O-CH<sub>2</sub> (THF), 8H),  $\delta$  1.37 ppm (m, -CH<sub>2</sub> (THF), 8H); <sup>31</sup>P  $\delta$  33.5 ppm; <sup>7</sup>Li  $\delta$  1.9 ppm, <sup>6</sup>Li (MAS)  $\delta$  2.2 ppm.

### 7.3.2. Compuesto 4·thf.

A una suspensión de 0.50 g de **2**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (0.84 mmol), en THF (15 mL), se agregó gota a gota 0.5 mL (1.0 mmol) de una solución de <sup>n</sup>BuLi 2.0 M en ciclohexano a -10 °C, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se dejó agitando por 45 min más. Posteriormente, se filtró para eliminar el material insoluble y se concentró a 10 mL. La solución se dejó cristalizar a -10 °C obteniendo unos cristales incoloros. Sólido blanco, 0.51 g (90%); **pf.** 158 °C (desc). **FM.** C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Li (745.5 g/mol). (C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>OP<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>Li) **AE (cal):** C, 53.5; H, 4.2; N, 6.2. **AE (enc):** C, 53.3; H, 4.6; N, 5.8. **ESI** (CH<sub>3</sub>OH) (+) (C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>LiN<sub>3</sub>OP<sub>2</sub><sup>80</sup>Se<sub>2</sub>) *m/z* 674 (-) *m/z* 594. **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 1095  $\nu_{(P=Se)}$ , 586  $\nu_{(P-Se)}$ , 692  $\nu_{(P\phi_2)}$ . **RNM** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) <sup>1</sup>H  $\delta$  7.84 ppm (m, H Ar, 8H),  $\delta$  6.90 ppm (m, H Ar, 12H),  $\delta$  3.50 ppm (m, O-CH<sub>2</sub> (THF), 4H),  $\delta$  1.33 ppm (m, -CH<sub>2</sub> (THF), 4H); <sup>31</sup>P  $\delta$  20.7 ppm; <sup>7</sup>Li  $\delta$  2.8 ppm, <sup>77</sup>Se (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  -242.2 ppm (d, <sup>1</sup>J<sup>77</sup>Se-<sup>31</sup>P = -732 Hz).

### 7.3.3. Compuesto 5·2thf.

A una suspensión de 0.50 g de **1** (1.0 mmol) en THF (25 mL), se le agregó 25 mg de Na (1.09 mmol). La mezcla de reacción se dejó agitando por 24 horas hasta que se consumió todo el metal. Se obtuvo una solución de color amarillo, la cual se filtró para eliminar el material insoluble, se concentró a 10 mL y se dejó cristalizar a -10 °C, obteniendo unos cristales incoloros. Sólido Blanco, 0.93 g (78%); **pf.** 338 °C (desc). **FM.** C<sub>68</sub>H<sub>72</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> (1335.4 g/mol). **AE (cal):** C, 61.2; H, 5.4; N, 6.3. **AE (enc):** C, 60.7; H, 5.2; N, 6.2. **ESI** (CH<sub>3</sub>OH) (+) *m/z* 546 (-) *m/z* 500, **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 1102  $\nu_{(P=S)}$ , 539  $\nu_{(P-S)}$ , 714  $\nu_{(P\phi_2)}$ . **RNM** (CD<sub>3</sub>OD) <sup>1</sup>H  $\delta$  7.61 ppm (m, H Ar, 8H),  $\delta$  7.28 ppm (m, H Ar, 12H),  $\delta$  3.72 ppm (m, O-CH<sub>2</sub> (THF), 4H),  $\delta$  1.86 ppm (m, -CH<sub>2</sub> (THF), 4H); <sup>31</sup>P  $\delta$  31.6 ppm; <sup>23</sup>Na  $\delta$  -2.5 ppm; <sup>23</sup>Na (MAS)  $\delta$  -15.3 ppm.

### 7.3.4. Compuesto 6-2thf.

A una suspensión de 0.60 g de **2** (0.98 mmol) en THF (25 mL), se le agregó 25 mg de Na (1.09 mmol). La mezcla de reacción se dejó agitando por 24 horas hasta que se consumió todo el metal, obteniéndose una solución de color verde pálido, la cual se filtró para eliminar el material insoluble. Posteriormente se concentró a 10 mL y se dejó cristalizar  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  obteniendo unos cristales incoloros. Sólido Blanco, 1.12 g (83%); **pf.**  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  (desc). **FM.**  $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_4\text{Se}_4\text{Na}_2$  (1523.02 g/mol). ( $\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Se}_4$ ); **AE (cal):** C, 52.2; H, 4.1; N, 6.1. **AE (enc):** C, 50.0; H, 4.7; N, 4.9. **ESI** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (+) ( $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{Na}_3\text{P}_4^{80}\text{Se}_4$ )  $m/z$  1259, y ( $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Na}_2\text{P}_2^{80}\text{Se}_2$ )  $m/z$  642, (-)  $m/z$  594. **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ), 1097  $\nu_{(\text{P}=\text{Se})}$ , 571  $\nu_{(\text{P}-\text{Se})}$ , 694  $\nu_{(\text{P}\phi_2)}$ . **RNM** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $^1\text{H}$   $\delta$  7.62 ppm (m, H Ar, 8H),  $\delta$  7.15 ppm (m, H Ar, 12H),  $\delta$  3.62 ppm (m, O- $\text{CH}_2$  (THF), 4H),  $\delta$  1.80 ppm (m, - $\text{CH}_2$  (THF), 4H);  $^{31}\text{P}$   $\delta$  21.4 ppm;  $^{31}\text{P}$  ( $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$  22.6 ppm,  $^{23}\text{Na}$   $\delta$  -2.7 ppm;  $^{23}\text{Na}$  (MAS)  $\delta$  -24.6 ppm,  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  -239.2 ppm (d,  $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = -732$  Hz),  $^{77}\text{Se}$  (MAS)  $\delta$  -248.2 ppm (d,  $^1J_{^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}} = -685$  Hz),  $\delta$  -321.9 ppm (d  $^1J_{^{77}\text{Se}-^{1}\text{P}} = -647$  Hz).

### 7.3.5. Compuesto 7.

A una suspensión de 0.30 g de **1** (0.6 mmol) en THF (25 mL), se le agregó 26 mg de K (0.7 mmol). La mezcla de reacción se dejó agitando por 24 horas, hasta que el metal se consumió y se obtuvo una solución de color naranja, la cual se filtró para eliminar el material insoluble. Posteriormente se concentró a 10 mL y se dejó cristalizar  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , obteniendo unos cristales incoloros. Sólido blanco, 0.58 g (87%); **pf.**  $332\text{ }^{\circ}\text{C}$  (desc), **FM.**  $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{K}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_{0.5}$  (1115.02 g/mol).  $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{K}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{S}_4$ , **AE (cal):** C, 57.9; H, 3.7; N, 7.4. **AE (enc):** C, 57.9; H, 3.8; N, 6.4. **ESI** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (+)  $m/z$  540 y  $m/z$  420, (-)  $m/z$  500; **IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1100  $\nu_{(\text{P}=\text{S})}$ , 533  $\nu_{(\text{P}-\text{S})}$ , 712  $\nu_{(\text{P}\phi_2)}$ . **RNM** ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $^1\text{H}$   $\delta$  7.66 ppm (m, H Ar, 8H),  $\delta$  7.31 ppm (m, H Ar, 12H),  $^{31}\text{P}$   $\delta$  31.6 ppm.

### 7.3.6. Compuesto 8·[1/4THF].

A una suspensión de 0.30 g de **2** (0.50 mmol) en 25 mL de THF, se agregó 26 mg de K (0.7 mmol). La mezcla de reacción se dejó agitando por 24 horas, hasta que se consumió todo el metal y se obtuvo una solución de color verde pálido, la cual se filtró para eliminar el material insoluble. Posteriormente se concentró a 10 mL y se dejó cristalizar a -10 °C. Sólido blanco, 0.28 g (82%); **pf.** 349 °C (desc). **ESI** (CH<sub>3</sub>OH) (+) *m/z* 636 y *m/z* 672, (-) *m/z* 594. **IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 1099  $\nu_{(P=Se)}$ , 567  $\nu_{(P-Se)}$ , 700  $\nu_{(P\phi_2)}$ . **RNM** (CD<sub>3</sub>OD) <sup>1</sup>H  $\delta$  7.68 ppm (m, H Ar, 8H),  $\delta$  7.27 ppm (m, H Ar, 12H),  $\delta$  3.72 ppm (m, O-CH<sub>2</sub> (THF), 1H),  $\delta$  1.82 ppm (m, -CH<sub>2</sub> (THF), 1H), <sup>31</sup>P  $\delta$  21.4 ppm, <sup>77</sup>Se  $\delta$  -241.9 ppm (d,  $^1J_{^{77}Se-^{31}P} = -732$  Hz).

## Referencias

1. Bittar, E. E. Membranes and Ion Transport. Vol 1, Wiley-Interscience, Londres, **1970**, pp 257-263. b) Dietrich, B. *J. Chem. Edu.* **1985**, *62*, 954-965.
2. Lehn, J. -M. Nobel lecture. **1987**, 445-491. Lehn, J.-M. *Pure & Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871-892. Lehn, J.-M. *Science* **1993**, *260*, 1762-1763.
3. Pededen, B. S.; Scheibye, S.; Clausen, K.; Lawesson, S. O. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 293-297.
4. Gray, I. P.; Bhattacharyya, P.; Slawin, M. Z.; Woollins, J. D. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2705-2711. b) Pilkington, M. J.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Wood, P. T.; Woollins, J. D. *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 351-355.
5. a) Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Castro, R.; Herbst-Irmer, R.; Roesky, H. *W Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5167-5171. b) Alcantara, G. J.; Moya, C. M. Resultados sin publicar.
6. Beswick, M. A.; Choi, N.; Harmer, C. N.; Hopkins, A. D.; McPartlin, M.; Wright, D. *Science* **1998**, *281*, 1500-1501.
7. Chadwick, S.; English, U.; Ruhlandt-Senge, K. *Organometallics* **1997**, *16*, 5792-5803.
8. Song, X.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2689-2692.
9. Blake, A. J.; Darr, J. A.; Howdle, S. M.; Poliakoff, M.; Li, W-S.; Webb, P. B. *J. Chem Crystallogr.* **1999**, *29*, 547-554.
10. Pappas, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6023-6027.
11. Mingos, D. M. P. Essential Trends in Inorganic Chemistry. Oxford University Press. New York. **1998**, p 43.
12. Ruhlandt-Senge, K.; English, U.; Senge, M.; Chadwick, S. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5820-5827.
13. English, U.; Ruhlandt-Senge, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 135-179.
14. Winstein, S.; Robinson, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 169-181.
15. Chadwick, S.; English, U.; Ruhlandt-Senge, K.; Watson, C.; Bruce, A.; Bruce, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2167-2173.
16. Ruhlandt-Senge, K.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3683-3686.

17. Hernández-Arganis, M.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; García-Montalvo, V.; Cea-Olivares, R. *Chem. Commun.* **2004**, 310-311.
18. Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495-2495; b) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 7017-7036.
19. Chadwick, S.; English, U.; Noll, B.; Ruhlandt-Senge, K. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4718-4725.
20. Brooker, S.; Edelman, F. T.; Kottke, T.; Roesky, H. W.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D.; Whitmire, K. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 144-146. b) Weiss, E.; Joergens, U. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 481-486.
21. Hernández-Arganis, M.; Toscano, R. A.; Moya-Cabrera, M.; García-Montalvo, V.; Cea-Olivares, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1627-1631.
22. Blake, A. J.; Darr, J. A.; Howdle, S. M.; Poliakov, M.; Li, W. C.; Webb, P. *B. J. Chem. Crystallogr.* **1999**, *29*, 547-554.
23. Alajarín, M.; Lopez-Leonardo, C.; Llamas-Lorente, P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 605-607.
24. Chivers, T.; Krahn, M.; Parvez, M. *Chem. Commun.* **2000**, 463-464. b) Briand, G.; Chivers, T.; Krahn, M.; Parvez, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6808-6815. c) Hanusa, T. *Chem. Rev.* **1993**, 1023-1036.
25. Ellison, K.; Ruhlandt-Senge, K.; Power, P. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1178-1180.
26. Trofimenko, S.; Rheingold, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3506-3509, b) Rheingold, L. A.; Liable, M.; Trofimenko, S. *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, *330*, 38-43. c) Rheingold, L. A.; Liable, M.; Trofimenko, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3321-3332. d) Hartmann, V. H.; Beermann, C.; Czempik, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *46*, 321. e) Charrier, C.; Chodkiewicz, W.; Cadot, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1002-1011.
27. Cervera, E.; Romo, A. Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación, UNAM, México, **2003**.
28. Silvestru, I.; Haiduc, R.; Cea-Olivares, R.; Zimbrón, A. *Polyhedron* **1994**, *13*, 3159-3165.
29. Hill, M.; Hitchcock, P.; Smith, N. *Polyhedron* **2004**, *23*, 801-807.
30. McMurry, J. Química orgánica. Thomson editors, 5ª ed: México. **2000**, pp 18-24.

31. Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
32. Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. Londres, **2000**, pp 22-24.
33. Cerrada, A.; Laguna, M.; Hursthouse, R.; Terroba, R. *Polyhedron* **2001**, *20*, 2863-2867. b) Zuñiga-Villareal, N.; German-Acacio, J. M.; Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2827-2832.
34. Fraenkel, G.; Hallden-Abberton, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5657-5664.
35. Nagel, R.; Wickel, Ch.; Senker, J.; Lutz, H. D. *Solid State Ionics.* **2000**, *130*, 169-173. b) Espidel, J.; Harris, R. K.; Wade, K. *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *31*, 166-172. c) Xu, Z.; Stebbins, J. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1995**, *5*, 103-112.
36. Clegg, W.; Davies, R.; Snaith, R.; Wheatley, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1411-1413.
37. a) Addison, A.; Nageswara, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356. b) McLanchlan, G. A.; Fallon, G. B.; Martin, R. L.; Spiccia, L. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 254-261. c) Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *94*, 1748-1756.
38. Chivers, T.; Krahn, M.; Parvez, M.; Schatte, G. *Chem. Commun.* **2001**, 1922-1923.
39. Friese, J.; Krol, A.; Puke, C.; Kirstin, K.; Giolando, D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1496-1599.
40. Andrews, P.; Koutsantonis, G.; Raston, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 4059-4065.
41. Los radios covalentes y de van der Waals, se obtuvieron de la lista de la base de datos CCDC. <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii>.
42. Alcock, N. W. *Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 2-53 b) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
43. Noth, H.; Sachdev, H.; Schmidt, M.; Schwenk, H. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 105-113.

44. Chivers, T.; Krahn, M.; Parvez, M.; Schatte, G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2547–2553. b) Chivers, T.; Krahn, M.; Parvez, M.; Schatte, G. *Inorg. Chem.* **2003**, *44*, 3994–4005.
45. Edwards, P. P.; Ellaboudy, A.; Holton, D. M.; Pyper, N. C. *NMR Studies of alkali anions in non-aqueous solvents. Annual Report on NMR spectroscopy.* **1988**, *20*, 315–365.
46. Jagger, C. *NMR Basic principles and progress.* Springer-Verlag. **1994**, *31*, 135–169.
47. Duddeck, H. *Annual Repport on nmr spectroscopy. <sup>77</sup>Se NMR spectroscopy and its applications in chemistry.* **2004**, *52*, 105–164.
48. Yang, J.; Drake, J.; Hernández, S.; Rosler, R.; Silvestru, C. *Polyhedron* **1997**, *16*, 4061–4071.
49. Pilkington, M. J.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **1991**, *10*, 2641–2645
50. Shi, W.; Shafaei-Fallah, M.; Zhang, L.; Anson, C.; Matern, E.; Rothenberg, A. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 598–603.
51. Shi, W.; Shafaei-Fallah, M.; Anson, C.E.; Rothenberger, A. *Dalton Trans.* **2006**, 2979–2983.
52. Hendrickson, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4854–4867. b) Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5727–5733.
53. Siiman, O.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1185–1190.
54. Cortés-Llamas, S.; Velásquez-Carmona, M. A.; Muñoz-Hernández, M. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 155–158.
55. Davies, P.; Martinelli, G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 348–352.
56. Juaristi, E. *Conformational behavior of six-membered ring: analysis, dynamics, and stereoelectronic effects.* VCH Publisher, Inc: Mexico. **1995**, pp 51–95.
57. Klein, H. F.; Hammer, R.; Wenninger, J.; Friedrich, P.; Huttner, G. *Z. Naturforsch; B: Chem. Sci.* **1978**, *33*, 1267–1272.
58. Cortés-Llamas, S. A.; Hernández-Lamonedá, R.; Velásquez-Carmona, M. A.; Muñoz-Hernández, M. A.; Toscano, R. A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 286–294.

59. <sup>1</sup>a) Hill, M.; Hitchcock, P.; Smith, N. *Polyhedron* **2004**, *23*, 801–807. b) Silvestru, A.; Silvestru, C.; Haiduc, C.; Drake, J.; Yang, J.; Caruso, F. *Polyhedron* **1997**, *16*, 949–961. c) Pernin, A. G.; Ibers, J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* 1222–1226.
60. BRUKER AXS. SAINT Software Reference Manual v. 6.23C; Madison, WI, **2002**.
61. Sheldrick, G. M. "SHELXS-97. Program for Crystal Structure Solution". *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467-473
62. Sheldrick, G. M. "SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement". Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

## Apéndice.

**Tabla 1A.** Distancias de enlace (Å) y ángulos promedio (°) para los compuestos **3** (E = S) y **4** (E = Se)

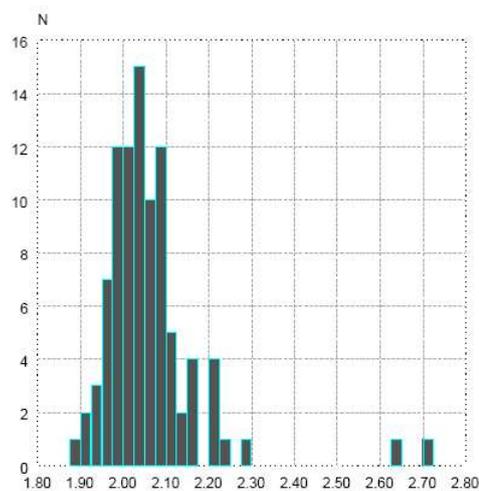
	Li-E	P-E(Li)	P-E	Li-N	E-Li-N	N-Li-N	P-E-Li
<b>3</b>	2.816(4)	1.971(1)	1.944(1)	2.053(5)	80.5(1)	104.2(2)	92.4(1)
<b>4</b>	2.641(8)	2.136(1)	2.105(1)	2.001(9)	89.4(3)	-	87.0(2)

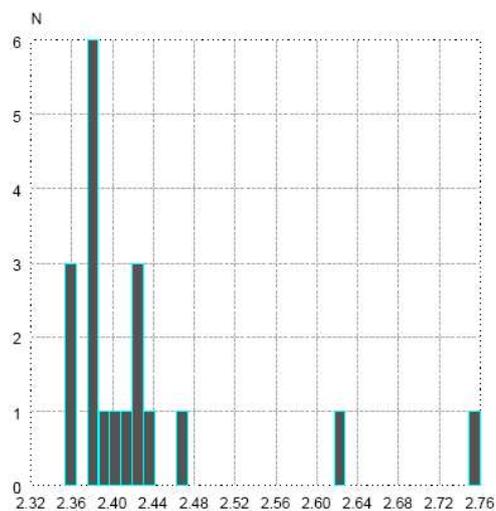
**Tabla 2A.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los compuestos **5** (E = S) y **6** (E = Se)

	Na-E	P-E(Na)	P-E	Na-N	E-Na-N	N-Na-N	P-E-Na
<b>5</b>	3.038(1)	1.962(1)	1.950(1)	2.437(2)	76.1(1)	91.6(1)	90.0(1)
<b>6</b>	3.120(1)	2.117(1)	2.104(1)	2.451(3)	76.6(7)	91.5(1)	87.6(1)

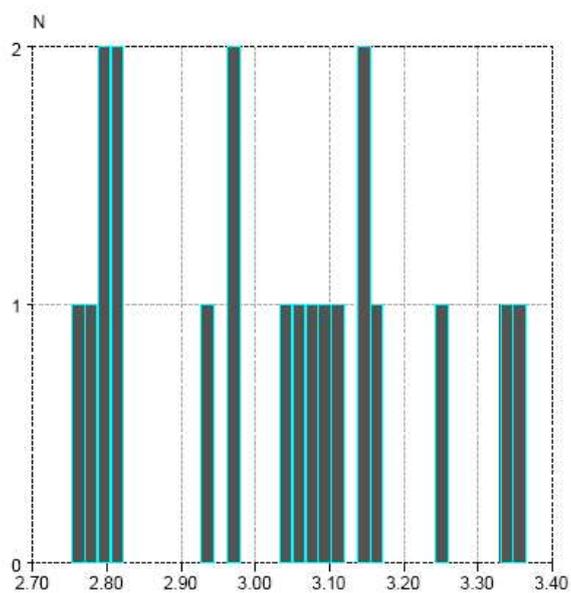
**Tabla 3A.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para el compuesto (**7**)

	K-E	P-E(K)	P-E	K-N	E-K-N	P-E-K
<b>7</b>	3.224(1)	1.962(1)	1.949(1)	3.256(3), 2.746(3)	108,9(1), 77.6(1)	85.9(1)

**Figura 1A.** Histograma de intervalos de distancias de enlace Li-N en sistemas anulares  $\text{Li}_2\text{N}_4$ , donde uno de los átomos de litio es tetracoordinado y un segundo átomo de litio se encuentra pentacoordinado, informados en CSD.



**Figura 2A.** Histograma de intervalos de distancias de enlace Na-N en sistemas anulares  $\text{Na}_2\text{N}_4$ , donde los átomos de Na se encuentra pentacoordinados, informados en CSD.



**Figura 3A.** Histograma de intervalos de distancias de enlace K-N para compuestos con pirazoles informados en CSD.

	a		I'thf		I'C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		2'C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	
Fórmula	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> P	C <sub>36</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>36</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
Peso Molecular (gmol <sup>-1</sup> )	210.20	573.62	593.65	653.40	653.40	653.40	653.40	653.40
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Pccn	Pccn	C <sub>2</sub>				
Temp, (K)	294(2)	294(2)	173(2)	294(2)	294(2)	294(2)	294(2)	294(2)
λ, (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
a, (Å)	5.841(2)	19.861(4)	18.988(4)	16.139(3)	16.139(3)	16.139(3)	16.139(3)	16.139(3)
b, (Å)	8.162(2)	9.837(2)	10.632(3)	7.437(2)	7.437(2)	7.437(2)	7.437(2)	7.437(2)
c, (Å)	24.291(4)	14.876(3)	14.855(3)	13.696(3)	13.696(3)	13.696(3)	13.696(3)	13.696(3)
α, (°)	90	90	90	90	90	90	90	90
β, (°)	90	90	90	116.91(3)	116.91(3)	116.91(3)	116.91(3)	116.91(3)
γ, (°)	90	90	90	90	90	90	90	90
V, (Å <sup>3</sup> )	1158.1(5)	2906(1)	2999(12)	1466(1)	1466(1)	1466(1)	1466(1)	1466(1)
Z	4	4	4	2	2	2	2	2
ρ <sub>cal.5</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1.206	1.311	1.315	1.480	1.480	1.480	1.480	1.480
M <sub>r</sub> (mm <sup>-1</sup> )	0.200	0.322	0.312	2.658	2.658	2.658	2.658	2.658
F(000)	440	1200	1240	656	656	656	656	656
Tamaño del cristal, (mm <sup>3</sup> )	0.50 x 0.23 x 0.20	0.30 x 0.27 x 0.15	0.31 x 0.28 x 0.22	0.34 x 0.17 x 0.04				
Intervalo θ (°)	1.68 – 25.03	2.05 – 25.03	2.15 – 25.35	2.55 – 25.09	2.55 – 25.09	2.55 – 25.09	2.55 – 25.09	2.55 – 25.09
Índices	-6 < h < 6 -9 < k < 9 -28 < l < 28	-23 < h < 23 -11 < k < 11 -17 < l < 17	-22 < h < 22 -12 < k < 7 -17 < l < 9	-19 < h < 19 -8 < k < 8 -16 < l < 16	-19 < h < 19 -8 < k < 8 -16 < l < 16	-19 < h < 19 -8 < k < 8 -16 < l < 16	-19 < h < 19 -8 < k < 8 -16 < l < 16	-19 < h < 19 -8 < k < 8 -16 < l < 16
Reflexiones colectadas	9487	21944	7763	6844	6844	6844	6844	6844
Reflexiones indep. (R <sub>int</sub> )	2036 (0.0321)	2565 (0.0627)	2728 (0.0372)	2571 (0.0491)	2571 (0.0491)	2571 (0.0491)	2571 (0.0491)	2571 (0.0491)
No. de datos / Restricciones / Parámetros	2036 / 0 / 136	2565 / 178 / 242	2728 / 699 / 337	2571 / 29 / 189	2571 / 29 / 189	2571 / 29 / 189	2571 / 29 / 189	2571 / 29 / 189
GoF on F <sup>2</sup>	1.078	1.067	1.035	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
R1 <sup>a</sup> , wR2 <sup>b</sup> (I > 2σ(I))	0.0374, 0.0885	0.0526, 0.1209	0.0517, 0.1237	0.0442, 0.0969	0.0442, 0.0969	0.0442, 0.0969	0.0442, 0.0969	0.0442, 0.0969
R1 <sup>a</sup> , wR2 <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0395, 0.0898	0.0657, 0.1288	0.0678, 0.1348	0.0505, 0.1005	0.0505, 0.1005	0.0505, 0.1005	0.0505, 0.1005	0.0505, 0.1005
Mayor dif. Max / Min. (e·Å <sup>-3</sup> )	0.230 / -0.203	0.373 / -0.174	0.341 / -0.414	0.720 / -0.252	0.720 / -0.252	0.720 / -0.252	0.720 / -0.252	0.720 / -0.252

<sup>a</sup> R = Σ||F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||/Σ|F<sub>o</sub>|. <sup>b</sup> wR2 = [Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/Σw(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]<sup>1/2</sup>.

	[3·3thf][THF]	4·2thf	5·4thf	6·4thf	7[½THF]
<b>Fórmula</b>	$C_{52}H_{40}Li_2N_6P_4S_4 \cdot 4C_4H_8O$	$C_{26}H_{20}LiN_3P_2Se_2 \cdot 2C_4H_8O$	$C_{52}H_{40}N_6Na_2P_4S_4 \cdot 4C_4H_8O$	$C_{52}H_{40}N_6Na_2P_4Se_4 \cdot 4C_4H_8O$	$C_{52}H_{40}K_2N_6P_4S_4 \cdot \frac{1}{2}C_4H_8O$
<b>Peso molecular (g mol<sup>-1</sup>)</b>	1303.32	745.46	1335.42	1523.02	1115.27
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclinico	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Triclinico
<b>Grupo espacial</b>	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<b>Temp, K</b>	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
<b><i>a</i>, (Å)</b>	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<b><i>a</i>, (Å)</b>	20.330(4)	9.038(3)	10.577(2)	10.552(2)	13.546(2)
<b><i>b</i>, (Å)</b>	16.401(3)	11.920(3)	12.779(2)	13.014(3)	13.881(2)
<b><i>c</i>, (Å)</b>	21.848(4)	16.286(4)	12.988(3)	13.042(2)	15.687(3)
<b><math>\alpha</math>, (°)</b>	90	82.82(4)	75.46(2)	75.75(2)	105.41(3)
<b><math>\beta</math>, (°)</b>	114.99(3)	87.09(3)	78.20(3)	83.16(2)	109.62(2)
<b><math>\gamma</math>, (°)</b>	90	74.29(3)	82.76(2)	78.23(3)	90.31(2)
<b><i>V</i>, (Å<sup>3</sup>)</b>	6603(3)	1676(1)	1658(1)	1695(1)	2664(1)
<b><i>Z</i></b>	4	2	1	1	2
<b><math>\rho_{cal.}</math> (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	1.311	1.478	1.337	1.492	1.390
<b><math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.294	2.337	0.306	2.324	0.499
<b><i>F</i>(000)</b>	2736	756	700	772	1152
<b>Tamaño del cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.30 x 0.21 x 0.12	0.27 x 0.07 x 0.06	0.23 x 0.23 x 0.13	0.21 x 0.15 x 0.13	0.18 x 0.16 x 0.05
<b>Intervalos <math>\theta</math> (°)</b>	1.15 – 25.10	1.79 – 25.40	1.65 – 25.03	1.62 – 25.39	1.53 – 25.03
<b>Índices</b>	-24 < <i>h</i> < 24	-9 < <i>h</i> < 10	-12 < <i>h</i> < 12	-12 < <i>h</i> < 12	-16 < <i>h</i> < 16
	-19 < <i>k</i> < 19	-14 < <i>k</i> < 14	-15 < <i>k</i> < 15	-15 < <i>k</i> < 15	-16 < <i>k</i> < 16
	-25 < <i>l</i> < 26	-19 < <i>l</i> < 19	-15 < <i>l</i> < 15	-15 < <i>l</i> < 15	-18 < <i>l</i> < 18
<b>Reflexiones colectadas</b>	35523	16902	20737	18748	26380
<b>Reflexiones indep. (<math>R_{int}</math>)</b>	11687 (0.0580)	6122 (0.0709)	5837 (0.0420)	6203 (0.0511)	9412 (0.0709)
<b>No. de datos / Restricciones / Parámetros</b>	11687 / 356 / 885	6122 / 837 / 489	5837 / 0 / 397	6203 / 248 / 443	9412 / 180 / 704
<b>GoF on <math>F^2</math></b>	1.023	0.995	1.056	1.013	1.013
<b><math>R1,^a wR2^b</math> (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0.0499, 0.1087	0.0531, 0.1010	0.0441, 0.1004	0.0406, 0.0861	0.0569, 0.1154
<b><math>R1,^a wR2^b</math> (todos los datos)</b>	0.0686, 0.1180	0.0798, 0.1114	0.0537, 0.1050	0.0554, 0.0922	0.0869, 0.1278
<b>Mayor dif. Max / Min (e·Å<sup>-3</sup>)</b>	0.401 / -0.272	0.597 / -0.47	0.499 / -0.210	0.548 / -0.317	0.519 / -0.368

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