

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

Departamento de Química



ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL CENTRO DE TELURIO(IV),

OXO Y HALURO TELURACICLOPENTANOS,

POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIAS

DE MASAS, INFRARROJO, RESONANCIA MAGNÉTICA

NUCLEAR Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

RICARDO ANTONIO MONTOYA SEGURA

Guatemala

2000

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

Departamento de Química

ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL CENTRO DE TELURIO(IV),

OXO Y HALURO TELURACICLOPENTANOS,

POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIÁS

DE MASAS, INFRARROJO, RESONANCIA MAGNÉTICA

NUCLEAR Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

RICARDO ANTONIO MONTOYA SEGURA

Guatemala

2000







ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL CENTRO DE TELURIO(IV),  
OXO Y HALURO TELURACICLOPENTANOS,  
POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIÁS  
DE MASAS, INFRARROJO, RESONANCIA MAGNÉTICA  
NUCLEAR Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X



UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

Departamento de Química

ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL CENTRO DE TELURIO(IV),

OXO Y HALURO TELURACICLOPENTANOS,

POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIAS

DE MASAS, INFRARROJO, RESONANCIA MAGNÉTICA

NUCLEAR Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

RICARDO ANTONIO MONTOYA SEGURA

Trabajo de Graduación presentado para optar  
al grado académico de Licenciado en Química

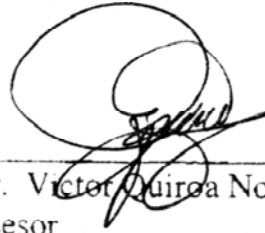
Guatemala

2000



Vo. Bo.

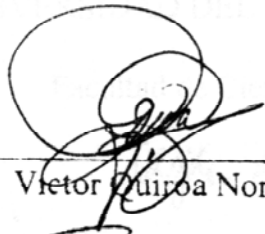
(f)



Dr. Víctor Quiroa Noriega  
Asesor

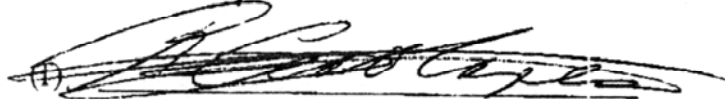
Tribunal

(f)



Dr. Víctor Quiroa Noriega

(f)



Dr. Raymundo Cea-Olivares

(f)



Lic. Guillermo Álvarez Monzón

Fecha de aprobación: 26 de mayo de 2000



Dedicatoria:

A mis padres Víctor Hugo y Luz Aurora

A mis hermanos Álvaro Estuardo y Sergio Alejandro

A mis hermanas Luz de María y Ana Cristina



## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por regalarme el don de la vida y la capacidad de alcanzar mis metas.

A la Virgen María, mi Buena Madre, por ser mi guía a lo largo de la vida.

A mis padres, hermanos y hermanas, por el apoyo que me brindaron a lo largo de la carrera y durante la realización de este trabajo.

A la Universidad del Valle de Guatemala, por darme la oportunidad de formarme a nivel profesional.

Al Doctor Raymundo Cea Olivares, investigador titular en el área de Química Inorgánica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Muchas gracias por darme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su dirección y supervisión, y por el apoyo brindado en tiempo y recursos.

Al Doctor José Víctor Quiroa Noriega, por su asesoría en el análisis e interpretación de resultados, así como en la redacción de esta tesis.

A mis amigos en Guatemala, por su apoyo moral durante mi estancia en México.

A mis amigos en México, en especial a Andrés Liho, por su valioso apoyo, sobre todo en los momentos más difíciles de mi estadía en México, D.F.



## CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS .....	xvii
LISTA DE CUADROS .....	xix
RESUMEN .....	xxi
Capítulos	
I. INTRODUCCIÓN .....	1
II. ELEMENTOS DEL GRUPO XVI .....	3
III. TELURIO .....	7
A. Complejos Organometálicos de Telurio .....	7
B. Geometría octaédrica distorsionada AX <sub>6</sub> E. La unidad TeS <sub>2</sub> X <sub>2</sub> R <sub>2</sub> .....	9
IV. COMPUESTOS DE AZUFRE COMO LIGANDOS: TIOCARBAMATOS .....	13
V. METODOLOGÍA .....	19
VI. RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS .....	25
A. Espectros de masas .....	28
B. Espectros de infrarrojo (IR) .....	29
C. Espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C .....	31
VII. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	33
VIII. DISCUSIÓN .....	37

	Página
IX. CONCLUSIONES .....	43
X. REFERENCIAS .....	45
XI. BIBLIOGRAFÍA .....	49
XII. APÉNDICE .....	53

## LISTA DE FIGURAS

	Página
III.1 ESTRUCTURA DIMÉRICA CON PUENTE DE YODO PARA UNA UNIDAD DE $\text{TeS}_2\text{X}_2\text{R}_2$ .....	11
IV.1 CLASES DE TIOCARBAMATOS .....	16
IV.2 DESCRIPCIÓN ELECTRÓNICA DE LAS FORMAS DE RESONANCIA DE LOS TIOCARBAMATOS .....	16
IV.3 MODOS DE COORDINACIÓN, ESTABLECIDOS POR TÉCNICAS DE RAYOS X, PARA LOS TIOCARBAMATOS	18
V.1 REACCIÓN DE SÍNTESIS DEL 1,1-DIYODO-1-TELURACICLOPENTANO .....	21
V.2 REACCIÓN DE SÍNTESIS DEL 1,1-DIYODO-3,4-BENZO-1-TELURACICLOPENTANO	22
V.3 REACCIÓN DE SÍNTESIS DE LOS TIOCARBAMATOS	22
V.4 REACCIÓN DEL 1,1-DIYODO-1-TELURACICLOPENTANO CON EL 1-PIRROLIDINATIOCARBAMATO DE POTASIO	22
V.5 REACCIÓN DEL 1,1-DIYODO-1-TELURACICLOPENTANO CON EL 1-MORFOLINATIOCARBAMATO DE POTASIO	23
V.6 REACCIÓN DEL 1,1-DIYODO-1-TELURACICLOPENTANO CON EL 1-PIPERIDINATIOCARBAMATO DE POTASIO	23
V.7 REACCIÓN DEL 1,1-DIYODO-3,4-BENZO- 1-TELURACICLOPENTANO CON EL 1-PIRROLIDINATIOCARBAMATO DE POTASIO .....	23
V.8 REACCIÓN ESPERADA DEL 1,1-DIYODO-3,4-BENZO- 1-TELURACICLOPENTANO CON EL 1-MORFOLINATIOCARBAMATO DE POTASIO .....	24

	Página
V.9 REACCIÓN ESPERADA DEL 1,1-DIYODO-3,4-BENZO- 1-TELURACICLOPENTANO CON EL 1-PIPERIDINATIOCARBAMATO DE POTASIO .....	24
VI.1 NUMERACIÓN UTILIZADA PARA RMN .....	31
VII.1 REPRESENTACIÓN EN PERSPECTIVA DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DETERMINADA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X, PARA EL 1-(S-PIPERIDINATIOCARBAMATO)-1-YODO- 1-TELURACICLOPENTANO .....	35

## LISTA DE CUADROS

	Página
II.1 ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO XVI .....	5
II.2 ESTEREOQUÍMICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO XVI, PARA VALENCIAS II Y IV .....	6
III.1 RADIO COVALENTE Y RADIO DE VAN DER WAALS PARA ALGUNOS ÁTOMOS DE INTERÉS .....	11
IV.1 SEÑALES CARACTERÍSTICAS EN LA REGIÓN INFRARROJA REPORTADAS PARA COMPLEJOS DE TIOCARBAMATOS CON ALGUNOS METALES REPRESENTATIVOS Y DE TRANSICIÓN .....	17
IV.2 SEÑALES CARACTERÍSTICAS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR REPORTADAS PARA COMPLEJOS DE MONOTIOCARBAMATOS CON ALGUNOS METALES DE TRANSICIÓN .....	18
VI.1 NOMBRE, REPRESENTACIÓN PLANA Y NÚMERO DE IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS PREPARADOS	25
VI.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS .....	27
VI.3 FRAGMENTOS IMPORTANTES ENCONTRADOS POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS (FAB+) PARA LOS COMPLEJOS PREPARADOS .....	28
VI.4 FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN EN LA REGIÓN INFRARROJA ( $\text{cm}^{-1}$ ), SELECCIONADAS PARA LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS .....	30
VI.5 DESPLAZAMIENTO QUÍMICO Y MULTIPLICIDAD PARA LAS SEÑALES DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS .....	32

	Página
VII.1 SUMATORIA DE RADIOS COVALENTES Y DE VAN DER WAALS .....	33
VII.2 DISTANCIAS INTERATÓMICAS DE LOS ENLACES DE Te-X (X = I, S, O, C), PARA EL COMPUESTO 1-(S-PIPERIDINATIOCARBAMATO)-1-YODO-1-TELURACICLOPENTANO .....	34
VII.3 ÁNGULOS FORMADOS ALREDEDOR DE LA ESFERA DE COORDINACIÓN DEL TELURIO, PARA EL COMPUESTO 1-(S-PIPERIDINATIOCARBAMATO)-1-YODO-1-TELURACICLOPENTANO .....	34

## RESUMEN

Se prepararon por primera vez seis complejos de la forma  $[(R_2NCOS)TeR_2'I]$  ( $R_2 = (CH_2)_4, (CH_2)_5, (CH_2)_2O(CH_2)_2$ ;  $R_2' = (CH_2)_4, C_8H_8$ ), los cuales fueron analizados por medio de espectroscopías de masas, infrarrojo y resonancia magnética nuclear de  $^1H$  y  $^{13}C$ . Además, se obtuvo la estructura cristalina por difracción de rayos X para  $[((CH_2)_5NCOS)Te(CH_2)_4I]$ . Los resultados indican que la geometría para el centro de telurio (IV) de los seis compuestos es octaédrica muy distorsionada, debido a la presencia de un par electrónico libre activo estereoquímicamente en la esfera de coordinación del telurio. Se observa una modificación en la rigidez del centro de telurio (IV) para el  $[((CH_2)_4NCOS)Te(CH_2)_4I]$ . Se determina que el ligando  $[((CH_2)_5NCOS)]^-$  se comporta como bidentado en  $[((CH_2)_5NCOS)Te(CH_2)_4I]$ , y se predice un comportamiento similar para los ligandos en los demás complejos estudiados.



## I. INTRODUCCIÓN

El telurio es el elemento 52, pertenece a la familia del oxígeno y está incluido en el grupo de los metales representativos. Se conoce poco acerca de la estructura y comportamiento de los complejos de este metal.

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal profundizar en el conocimiento de los complejos organometálicos de telurio (IV), para determinar la geometría del centro de telurio y la influencia que puede tener sobre ésta la presencia de diferentes tiocarbamatos como ligandos.

Se estudian los siguientes compuestos: 1,1-diiodo-1-teluraciclopentano y 1,1-diiodo-3,4-benzo-1-teluraciclopentano, y sus reacciones 1:1 con tres monotiocarbamatos: 1-pirrolidinatiocarbamato de potasio, 1-morfolinatiocarbamato de potasio y 1-piperidinatiocarbamato de potasio.

Los complejos obtenidos son analizados por medio de espectroscopías de masas, infrarrojo y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Además, se presenta el resultado cristalográfico por difracción de rayos X para uno de los 6 complejos sintetizados.

Para este análisis se consideran las distancias internucleares para los átomos que interaccionan con el centro de telurio, la geometría adoptada por átomo de telurio, la influencia de pares electrónicos libres activos estereoquímicamente y el patrón de coordinación adoptado por el ligando tiocarbamato.

Los resultados indican que la geometría para el centro de telurio del complejo 1-(S-piperidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano es octaédrica

muy distorsionada, debido a la presencia de un par electrónico libre activo estereoquímicamente en la esfera de coordinación del telurio; los demás complejos adoptan la misma geometría.

Se observa una modificación en la rigidez del centro de telurio para el caso del 1-(S-pirrolidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano, debido a la disminución de la fuerza de la interacción Te-O.

Se determina que el compuesto 1-piperidinatiocarbamato de potasio se comporta como un ligando bidentado en el complejo 1-(S-piperidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano, y se predice un comportamiento similar para los ligandos en los demás complejos estudiados.

## II. ELEMENTOS DEL GRUPO XVI

Los átomos de este grupo poseen dos electrones menos en su configuración que el correspondiente gas noble, y los elementos presentan una química covalente no metálica, a excepción del polonio y algunos casos de telurio (Cotton and Wilkinson, 1988). Algunas de sus propiedades se encuentran en el Cuadro II.1. Pueden completar su configuración de gas noble de las siguientes formas (Cotton and Wilkinson, 1988):

1. Como iones calcónuro:  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  y  $Te^{2-}$ ;
2. formando dos enlaces sencillos;
3. como especies iónicas con un enlace y una carga negativa, y
4. formando tres enlaces y una carga positiva.

Pueden formar compuestos con estados de oxidación IV y VI, con 4, 5 ó 6 enlaces, incluso hasta un ion de coordinación 8 (hipervalentes), como en el caso del telurio, ya que la hibridación *d* ocurre comúnmente, lo cual se explica más adelante (King, 1995; Cotton and Wilkinson, 1988; Heslop and Robinson, 1967). La estereoquímica de estos elementos puede consultarse en el Cuadro II.2.

Existen grandes diferencias entre la química del oxígeno y la del azufre, con variaciones graduales en la secuencia S, Se, Te y Po. Estas diferencias se deben principalmente a (King, 1985; Cotton and Wilkinson, 1988; Heslop and Robinson, 1967):

1. Las menores electronegatividades de los elementos S a Po, disminuyen el carácter iónico de éstos en los compuestos análogos a los del

oxígeno, ya que alteran la estabilidad de las diferentes clases de enlaces y disminuyen drásticamente la importancia del puente de hidrógeno;

2. el máximo número de coordinación no está limitado a 4, ni la valencia limitada a 2, ya que los orbitales  $d$  pueden utilizarse para formar enlaces. Por esta razón, el azufre forma muchos compuestos hexacoordinados y el número de coordinación característico del telurio es 6, y
3. el azufre tiene una gran tendencia a la catenación, la cual es menor en el selenio y el azufre.

Las propiedades de estos elementos sufren cambios graduales, que se muestran al incrementar el tamaño, reducir la electronegatividad, etc., tales como (King, 1985; Cotton and Wilkinson, 1988; Heslop and Robinson, 1967):

1. Disminución de la estabilidad termodinámica de los compuestos  $H_2X$ .  
Por esto, el  $H_2Te$  es considerablemente endotérmico;
2. aumento del carácter metálico de los elementos;
3. aumento en la tendencia a formar complejos aniónicos, tales como  $SeBr_6^{2-}$  y  $TeBr_6^{2-}$ ;
4. reducción de la estabilidad de los compuestos con estados de oxidación elevados, y
5. surgimiento de propiedades catiónicas para el Po, y, marginalmente, para el Te.

Los elementos S a Po emplean orbitales  $d$  junto con los  $s$  y  $p$ , para formar más de 4 enlaces  $\sigma$ , y frecuentemente utilizan orbitales  $d\pi$  para formar enlaces

múltiples. Esto se aprecia principalmente con el S (Cotton and Wilkinson, 1988; Heslop and Robinson, 1967).

En general, los compuestos de selenio y telurio son tóxicos. Por otro lado, el selenio, en cantidades traza, es biológicamente esencial y puede tener propiedades contra el cáncer (Cotton and Wilkinson, 1988).

**CUADRO II.1**  
**ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO XVI**  
 ((Rodgers, 1995; Cruz-Garriz *et al.*, 1991;  
 Cotton and Wilkinson, 1988; Heslop and Robinson, 1967)

Elemento	Número atómico	Estructura Electrónica	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)	Radio X <sup>2-</sup> (Å)	Radio covalente —X— (Å)	Electro-negatividad
S	16	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	119 <sup>a</sup>	444.6	1.70	1.02	2.44
Se	34	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	221 <sup>b</sup>	684.8	1.84	1.16	2.48
Te	52	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	450	990	2.07	1.37	2.01
Po	84	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	254	962		1.64	1.76

<sup>a</sup> Para S<sub>β</sub> monoclinico

<sup>b</sup> Para Se gris

**CUADRO II.2**  
**ESTEREOQUÍMICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO XVI, PARA**  
**VALENCIAS II Y IV**

(Cotton and Wilkinson, 1988; Mortimer, 1983; Heslop and Robinson, 1967)

Valencia	Número de enlaces	Orbitales atómicos sencillos	Tipo de hibridación	Geometría
II	2	s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , p <sub>z</sub>	sp <sup>3</sup>	Angular
	3	s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , p <sub>z</sub>	sp <sup>3</sup>	Piramidal
	4	s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , p <sub>z</sub>	sp <sup>3</sup>	Cuadrada
IV	2	s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub>	sp <sup>2</sup>	Angular
	3	s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , p <sub>z</sub>	sp <sup>3</sup>	Piramidal
		s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub>	sp <sup>2</sup>	Trigonal plana
	4	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , p <sub>z</sub>	dsp <sup>3</sup>	ψ-Trigonal bipyramidal
		s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , p <sub>z</sub>	sp <sup>3</sup>	Tetraédrica
	5	d <sub>z<sup>2</sup></sub> , s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , p <sub>z</sub>	dsp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	Tetraédrica deformada ψ-Octaédrica o piramidal cuadrada
6	d <sub>z<sup>2</sup></sub> , d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> , s, p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , p <sub>z</sub>	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	Octaédrica	

### III. TELURIO

El telurio se presenta como un sólido plateado, semimetálico e isomorfo con el selenio gris. Es insoluble en los líquidos, excepto en los que reacciona. Tiene una conductividad eléctrica intermedia ( $2 \cdot 10^5 \mu\Omega\text{-cm}$ ) y su coeficiente de resistividad térmica es negativo, lo cual se considera como una característica de los no metales (Cotton and Wilkinson, 1988; Heslop and Robinson, 1967).

Al calentar el telurio, éste se quema en el aire para formar dióxido de telurio ( $\text{TeO}_2$ ). En su forma elemental reacciona al ser calentado con halógenos y muchos metales y no metales; además, no es afectado por ácidos no oxidantes (Cotton and Wilkinson, 1988).

#### A. Complejos Organometálicos de Telurio

Este elemento presenta un comportamiento catiónico, el cual se manifiesta en la formación de complejos y derivados orgánicos (Cotton and Wilkinson, 1988). Debido a su capacidad de presentar varios estados de oxidación y números de coordinación, puede presentar gran variedad de composiciones y estructuras. Con átomos “suaves”, como azufre, el telurio parece preferir bajos estados de oxidación, y sólo con elementos muy electronegativos y donadores “fuertes”, como oxígeno y flúor, presenta su máximo estado de oxidación, +6 (Haiduc *et al.*, 1994).

La estructura de los ligandos monodentados de azufre, como la tiourea y sus derivados, se ha investigado ampliamente y su geometría refleja las propiedades de enlace del telurio. Con ligandos bidentados del tipo 1,1-ditiolato

que presentan un pequeño “diente”, tales como ditiocarbamatos, xantatos y ditiofosfinatos, la capacidad de coordinación del ligando influye en la estructura, y se observan fuertes distorsiones en comparación con los ligandos monodentados de azufre (Haiduc *et al.*, 1994).

Se debe considerar en la estructura de estos complejos la presencia de pares electrónicos libres del telurio, los cuales pueden estar activos estereoquímicamente e influir de modo significativo en la geometría de coordinación. En general, estos pares libres aparecen activos estereoquímicamente en bajos estados de oxidación y números de coordinación. En estados de oxidación mayores y en compuestos con mayor número de coordinación, es difícil localizar el par libre de telurio (IV), por lo que parece estar inactivo estereoquímicamente. Esta inactividad significa que el par electrónico no ocupa un vértice en el poliedro de coordinación, pero puede tener un carácter antienlazante y debilitar el enlace telurio-ligando (Haiduc *et al.*, 1994).

El enlace entre telurio y azufre presenta algunas peculiaridades al considerar las distancias interatómicas. Además de los enlaces cuya longitud corresponde a la suma de los radios covalentes aceptados, con frecuencia también se observan enlaces más largos. Éstos son llamados “enlaces tres-centros cuatro-electrones” (3c-4e), formados por el uso de un orbital *p* simple de telurio para formar dos enlaces covalentes. En muchos complejos de telurio-azufre, también ocurren enlaces secundarios o semienlaces significativamente más largos que los enlaces covalentes, pero más cortos que la suma de los radios de van der Waals

(Haiduc *et al.*, 1994). En el cuadro III.1 pueden consultarse los radios covalentes y los radios de van der Waals para algunos átomos de interés.

En los sistemas C-Te-X (X = halógeno), el enlace Te-C presenta una fuerte influencia *trans* y reduce la interacción telurio-halógeno a un contacto de van der Waals o a una interacción secundaria muy débil. En la secuencia S-Te-X se presenta una situación intermediaria, que corresponde a un enlace 3c-4e asimétrico. Puesto que los ligandos de azufre tienen una gran influencia *trans*, se fortalece el enlace Te-S y se debilita el enlace Te...X, siendo este último reducido a una interacción secundaria, aunque menor que un contacto de van der Waals (Haiduc *et al.*, 1994).

En conclusión, un ligando que se traslape más eficientemente con el orbital *p* del telurio involucrado en el enlace 3c-4e, debilitará el enlace *trans* a su posición si este último presenta un menor traslape (Haiduc *et al.*, 1994).

#### **B. Geometría octaédrica distorsionada AX<sub>6</sub>E. La unidad TeS<sub>2</sub>X<sub>2</sub>R<sub>2</sub>**

Al aumentar el tamaño del átomo central se favorece la tendencia del par electrónico libre (E) de acercarse al núcleo y dispersarse alrededor de éste. Esto provoca que en esas moléculas dicho par libre se encuentre en la capa de valencia, rodeando el núcleo en un orbital *s*, convirtiéndose en la capa exterior del núcleo. Esta tendencia también aumenta por la presencia de 6 pares enlazantes en la capa de valencia, los cuales reducen el espacio para el par libre. Con la adición del par electrónico no enlazante, el tamaño del núcleo aumenta y su carga se reduce a +4, ya que provoca que los pares enlazantes se alejen del núcleo central y aumenten las longitudes de los enlaces. Por esta razón, los enlaces en este tipo de moléculas

son más largos de lo que se espera según la suma de los radios covalentes (Gillespie and Hargittai, 1991; Gillespie, 1967).

Como un caso particular se presenta una unidad  $\text{TeS}_2\text{X}_2\text{R}_2$ , en la cual el telurio (IV) ofrece un número de coordinación de 6 (Haiduc *et al.*, 1994; Husebye, 1988). Un ejemplo de este tipo de complejos es el derivado de benzotelurol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{I}$ , que forma dímeros debido a dos puentes de yodo, por lo que cada átomo de telurio en el compuesto resultante está rodeado por dos átomos de carbono, dos de azufre y dos de yodo (ver Figura III.1).

La geometría de la molécula anterior puede ser descrita como octaédrica muy distorsionada. Algunos ángulos de enlace tienen valores cercanos a  $90^\circ$ , pero el ángulo  $\text{S}_1\text{-Te-S}_2$  del anillo del quelato es menor a lo esperado ( $63.83^\circ$ ), mientras que el ángulo de  $\text{S}_2\text{-Te-I}'$  ( $115.74^\circ$ ) sugiere que un par electrónico libre activo estereoquímicamente puede ocupar una posición opuesta al grupo  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$ . Si se considera el espacio ocupado por el par electrónico libre como un enlace más, la geometría se describe como  $\psi$ -pentagonal bipyramidal. Si se ignoran las interacciones largas de  $\text{Te}\cdots\text{S}_2$  y  $\text{Te}\cdots\text{I}'$  y la presencia del par electrónico libre, la geometría es  $\psi$ -trigonal bipyramidal (Haiduc *et al.*, 1994).

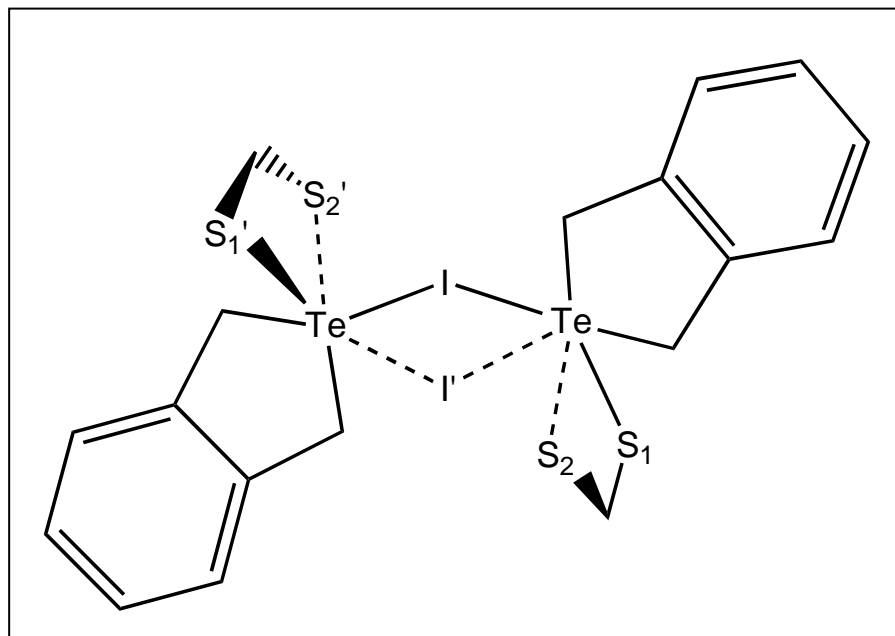
**CUADRO III.1**  
**RADIO COVALENTE Y RADIO DE VAN DER WAALS**  
**PARA ALGUNOS ÁTOMOS DE INTERÉS**

(Rodgers, 1995; Cruz-Garritz *et al.*, 1991)

Átomo	Radio Covalente (Å)	Radio de van der Waals (Å)
H	0.37	1.20
C	0.77	1.70
N	0.75	1.55
O	0.73	1.52
S	1.02	1.80
Te	1.36	2.06
I	1.33	1.97

**FIGURA III.1**  
**ESTRUCTURA DIMÉRICA CON PUENTE DE YODO**  
**PARA UNA UNIDAD  $\text{TeS}_2\text{X}_2\text{R}_2$**

(Haiduc *et al.*, 1994)





#### IV. COMPUESTOS DE AZUFRE COMO LIGANDOS: TIOCARBAMATOS (tic)

Se sabe que los tiocarbamatos ejercen muchas acciones biológicas, desde actividad hipnótica, analgésica y anestésica hasta actividad fungicida, bactericida y tuberculostática (Walter and Bode, 1967). En el campo de la química inorgánica, el interés en estos compuestos se centra principalmente en su capacidad de formar complejos coordinados con diferentes metales y cómo influyen en la esfera de coordinación de dichos complejos (Pijpers *et al.*, 1974; Magee and O'Connor, 1971).

Los tiocarbamatos se pueden separar en tres clases (ver Figura IV.1):

- a. *O*-alquil tiocarbamatos,
- b. *S*-alquil tiocarbamatos y
- c. ditiocarbamatos.

Según la sustitución del grupo amino, estos compuestos pueden ser tiocarbamatos primarios, secundarios o terciarios (Walter and Bode, 1967). Los alquil tiocarbamatos reciben diferentes nombres, entre los cuales sobresale el de *monotiocarbamatos* (mtc), por el hecho de poseer un solo átomo de azufre unido al carboxilo.

Los complejos de metal con ditiocarbamatos se han conocido por muchos años, y sus propiedades químicas y estructurales se encuentran ampliamente descritas (Pierpont *et al.*, 1974). A diferencia de estos compuestos, los complejos de tiocarbamatos fueron desarrollados más recientemente y la mayoría de los conocidos hasta ahora se comenzaron a preparar a partir de 1970 (Springsteen *et*

*al.*, 1977). Se han descubierto grandes diferencias entre estos dos tipos de complejos; por ejemplo, los ditiocarbamatos forman complejos quelados bis, tris y tetrakis simples con una gran variedad de iones metálicos, mientras que los tiocarbamatos, en ausencia de otros ligandos, forman especies poliméricas unidas por puentes de azufre (Pierpont *et al.*, 1974).

Las diferentes características de enlace observadas en los tiocarbamatos respecto de los ditiocarbamatos y otros ligandos de azufre-oxígeno parecen estar relacionadas con un incremento en el carácter mercapturo del enlace C-S en el sistema del monotiocarbamato. Además, en la descripción electrónica del ligando coordinado (ver Figura IV.2) existe una disminución en la importancia de la forma (c) de resonancia (Pierpont *et al.*, 1974).

Generalmente los ligandos tiocarbamatos se coordinan con metales en bajos estados de oxidación, ya que presentan alguno de los siguientes modos de coordinación (ver Figura IV.3):

- a) Ligandos monodentados, que forman complejos en los que el tic suele estar unido por medio del átomo de azufre;
- b) ligandos bidentados, en cuyos complejos el tic está unido por medio del azufre y el oxígeno al mismo metal;
- c) ligandos bidentados similares al caso anterior, con la diferencia que también existe un puente de azufre con iones metálicos adyacentes, ya que forman complejos diméricos, hexaméricos y oligómeros; y

- d) ligandos monodentados, ya que forman complejos intermedios entre a) y c), i.e., el oxígeno y el azufre están unidos a diferentes metales, y además existe un puente de azufre con otro metal.

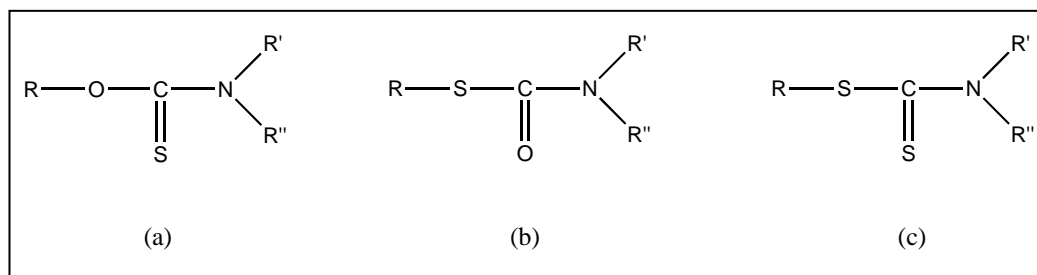
(Van der Linden *et al.*, 1977; Springsteen *et al.*, 1977)

A partir de los diferentes estudios realizados acerca de las propiedades de enlace de los tiocarbamatos como ligandos, se pueden mencionar tres aspectos importantes (Springsteen *et al.*, 1977):

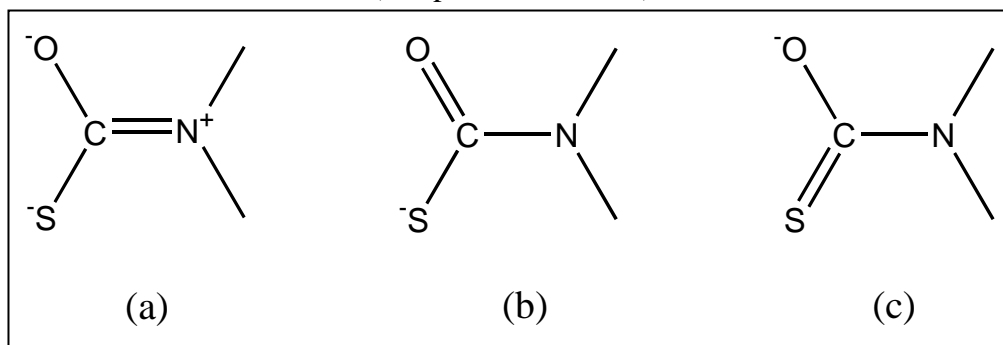
1. La síntesis de complejos de tiocarbamatos es mucho más difícil e impredecible respecto de la que involucra a los ditiocarbamatos;
2. existe mucha diferencia entre las afinidades de los ligandos dtc y tic hacia los iones metálicos; y
3. los ligandos tic presentan una mayor variedad de modos de enlace comparados con los ligandos dtc, lo cual se ha comprobado por técnicas de rayos X.

Los complejos de metal-tiocarbamato han sido analizados por varias técnicas espectrométricas, entre las que sobresale la espectrofotometría infrarroja (IR). Al estudiar los espectros IR obtenidos se ha mostrado especial interés en la región de  $1500$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , en la cual se han asignado las frecuencias de estiramiento de  $\text{C}=\text{N}$  y  $\text{C}=\text{O}$  (Pierpont *et al.*, 1974). En el Cuadro IV.1 se presentan algunas de las señales reportadas en la región infrarroja para diferentes complejos de metal-tic. También pueden consultarse en el Cuadro IV.2 las señales de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN reportadas para algunos de estos compuestos.

**FIGURA IV.1**  
**CLASES DE TIOCARBAMATOS: (a) O-ALQUIL TIOCARBAMATOS, (b)**  
**S-ALQUIL TIOCARBAMATOS Y (c) DITIOCARBAMATOS**  
 (Walter and Bode, 1967)



**FIGURA IV.2**  
**DESCRIPCIÓN ELECTRÓNICA DE LAS FORMAS DE RESONANCIA**  
**DE LOS TIOCARBAMATOS**  
 (Pierpont *et al.*, 1974)



**CUADRO IV.1**  
**SEÑALES CARACTERÍSTICAS EN LA REGIÓN INFRARROJA REPORTADAS**  
**PARA COMPLEJOS DE TIOCARBAMATOS CON ALGUNOS METALES**  
**REPRESENTATIVOS Y DE TRANSICIÓN**

Compuesto	Señal (cm <sup>-1</sup> )	Estiramiento de los Enlaces
$((\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})^a$	1500	C--N y C--O
$((\text{CH}_2)_5\text{NH}_2)((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})^a$	1500	C--N y C--O
$\text{Ni}((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})_2^a$	1539 Banda ancha	C--N y C--O
$\text{Ni}((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})_2^a$	1537, 1515 (débil)	C--N y C--O
$\text{Ni}((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})_2(\text{piridina})_2^a$	1532 (débil), 1500	C--N y C--O
$\text{Zn}((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})_2(\text{piperidina})_2^b$	1575, 1565	C--N y C--O
$[((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})\text{PdPh}_2\text{NCS}_2]_2^c$	1648 669	C--N y C--O en el tic C--S en el tic
$[((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})\text{PdEt}_2\text{NCS}_2]_2^c$	1640 665, 653	C--N y C--O en el tic C--S en el tic
$\text{Pd}(\text{Az})((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})^c$	1550 653	C--N y C--O en el tic C--S en el tic
$\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{NCS}_2)((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})(\text{PPh}_3)^c$	1586	C--N y C--O en el tic
$\text{Fe}((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})_3^d$	1520 Banda ancha	C--N y C--O
$\text{Fe}((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})_3^d$	1529	C--N y C--O
$\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6^d$	1589	C--N y C--O
$(\text{Ph}_3\text{P})_2((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})_2\text{Pd}^e$	1573, 1580 670	C--N y C--O C--S
$(\text{Ph}_3\text{P})_2((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})_2\text{Pd}^e$	1573, 1584 675	C--N y C--O C--S
$(\text{MePPh})_2((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})_2\text{Pd}^e$	1570, 1587 668	C--N y C--O C--S
$(\text{pirrolidina})_2((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})_4\text{Pd}^e$	1526 672	C--N y C--O C--S
$(\text{pirrolidina})_2((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})_4\text{Pt}^e$	1530 671	C--N y C--O C--S
$(\text{piperidina})_2((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})_2\text{Zn}^e$	1565, 1575 673	C--N y C--O C--S
$\text{Ph}_3\text{PAu}((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})^f$	1595, 1585	C--N y C--O
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})^f$	1565	C--N y C--O
$\text{Tl}((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})^g$	1525 665	C--N y C--O C--S

<sup>a</sup> McCormick and Stormer, 1972.

<sup>b</sup> Citado por Van Der Linden *et al.*, 1977.

<sup>c</sup> Van Der Linden *et al.*, 1977.

<sup>d</sup> Springsteen *et al.*, 1977.

<sup>e</sup> Krankovitz *et al.*, 1973.

<sup>f</sup> Pijpers *et al.*, 1974.

<sup>g</sup> Magee and O'Connor, 1971.

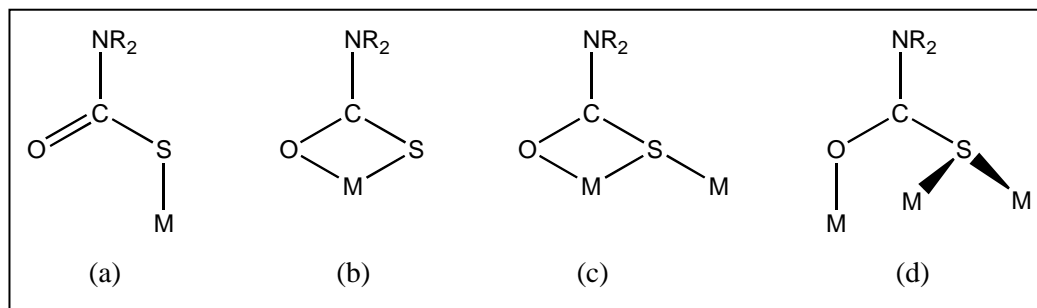
Ph = fenil

Et = etil

Me = metil

Az = azobenceno -2-C,N

**FIGURA IV.3**  
**MODOS DE COORDINACIÓN, ESTABLECIDOS POR TÉCNICAS DE**  
**RAYOS X, PARA LOS TIOCARBAMATOS**  
 (Cotton and Wilkinson, 1988; Springsteen *et al.*, 1977)



**CUADRO IV.2**  
**SEÑALES CARACTERÍSTICAS DE RESONANCIA MAGNÉTICA**  
**NUCLEAR REPORTADAS PARA COMPLEJOS DE**  
**MONOTIOCARBAMATOS CON ALGUNOS METALES DE**  
**TRANSICIÓN**

Compuesto	Tipo de RMN	Desplazamiento (ppm)	Asignación
$[(\text{CH}_2)_4\text{NCOS})\text{PdPh}_2\text{NCS}_2]_2$ <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> a 30°C	3.85, 3.38, 3.23 <sup>c</sup>	$\alpha\text{CH}_2$
$[(\text{CH}_2)_5\text{NCOS})\text{PdPh}_2\text{NCS}_2]_2$ <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> a 30°C	3.99, 3.64, 3.38 <sup>c</sup>	$\alpha\text{CH}_2$
$\text{Pd}(\text{Az})((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})$ <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H en C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> a 24.5°C	3.97	$\alpha\text{CH}_2$
$\text{Pd}(\text{Az})((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})$ <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> a 30°C	3.61	$\alpha\text{CH}_2$
$\text{Pd}(\text{Az})((\text{CH}_2)_4\text{NCOS})$ <sup>a</sup>	<sup>13</sup> C en CDCl <sub>3</sub> a 30°C	164.5 47.3, 46.3	N—C=O $\alpha\text{CH}_2$
$\text{Pd}(\text{Az})((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})$ <sup>a</sup>	<sup>13</sup> C en CDCl <sub>3</sub> a 30°C	164.0 46.5, 43.4	N—C=O $\alpha\text{CH}_2$
$\text{Ph}_3\text{PAu}((\text{CH}_2)_5\text{NCOS})$ <sup>b</sup>	<sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> a -30°C	3.68 3.50 1.50	$\alpha_1\text{CH}_2$ $\alpha_2\text{CH}_2$ $(\beta+\gamma)\text{CH}_2$

<sup>a</sup> Información reportada por Van Der Linden *et al.*, 1977.

<sup>b</sup> Información reportada por Pijpers *et al.*, 1974.

<sup>c</sup> Dos picos de señales fuertemente traslapadas

Ph = fenil

Et = etil

Me = metil

Az = azobenceno -2-C,N

## V. METODOLOGÍA

Para la síntesis del 1,1-diyodo-1-teluraciclopentano se utilizó el siguiente procedimiento (Al-Rubaie *et al.*, 1985):

1. En un vaso de precipitados abierto colocar 1-bromo-4-clorobutano (0.04 mol), telurio en polvo (0.04 átomo-gramo) y yoduro de sodio (0.16 mol) con 2-butoxietanol (100 mL).
2. Agitar y calentar suavemente la mezcla por 1 hora.
3. Enfriar y agregar agua.
4. Filtrar el precipitado, lavar con agua, enjuagar con acetona y secar al aire.
5. Recristalizar el producto con dimetilformamida, para obtener cristales rojo-naranja, con un punto de fusión de 153°C.

El 1,1-diyodo-3,4-benzo-1-teluraciclopentano se preparó de la siguiente manera (Ziolo y Günther, 1978):

1. En un vaso de precipitados tipo Fleaker abierto colocar  $\alpha,\alpha'$ -dicloro-*o*-xileno (0.02 mol), telurio finamente pulverizado (0.02 átomo-gramo) y yoduro de sodio (0.08 mol) con 2-metoxietanol (~100 mL).
2. Agitar y calentar la mezcla con una ebullición suave. Después de una hora la mezcla contendrá un precipitado naranja y una pequeña cantidad de telurio sin reaccionar.
3. Agregar 200 mL de agua desionizada, que causará más precipitación.
4. Filtrar por succión el precipitado, lavar con agua, enjuagar con acetona y secar al aire.

5. Recristalizar el producto con metoxietanol caliente, se obtendrán formas cristalinas color amarillo-naranja y rojo-naranja, que corresponden a los isómeros  $\alpha$  y  $\beta$  del 1,1-diyodo-3,4-benzo-1-teluraciclopentano.

La preparación de los ligandos se realizó con el siguiente procedimiento (Springsteen *et al.*, 1977; Krankovits *et al.*, 1973; Magee and O'Connor, 1971):

1. Mezclar HCl concentrado con  $\text{NaHCO}_3$  para generar  $\text{CO}_2$ .
2. Burbujear el  $\text{CO}_2$  en azufre fundido.
3. El gas producido (COS) debe pasar por tres trampas: agua y hielo, solución de hidróxido de potasio y anilina con etanol.
4. Durante unos 10 minutos burbujear el COS a través de la amina pura apropiada (reacción exotérmica).
5. Disolver el precipitado blanco en una solución de KOH 8M.
6. Enfriar a temperatura ambiente.
7. Evaporar el agua.
8. Lavar con acetato de etilo.

La reacción de los teluraciclopentanos con los diferentes tiocarbamatos se realizó de la siguiente forma:

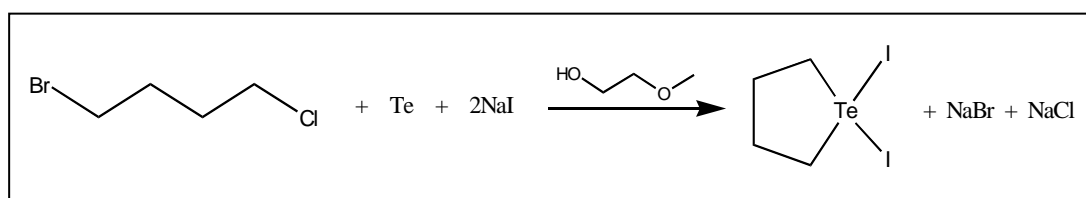
1. Colocar aproximadamente 0.15 g del tiocarbamato y la cantidad equivalente de la materia prima, con unos 100 mL de diclorometano y una barra de agitación, en un balón de 250 mL.
2. Cerrar el sistema con un tapón perforado, para permitir la liberación de presión con la menor pérdida posible de disolvente.

3. Colocar el balón sobre un aparato que permita aplicar una agitación constante al menos durante 12 horas.
4. Filtrar por succión la solución resultante y evaporar el filtrado a sequedad en un rotavapor, para recuperar la mayor cantidad de disolvente.
5. Determinar el punto de fusión del producto obtenido y realizarle pruebas de solubilidad con los disolventes disponibles para determinar la mejor forma de recrystalizarlo.
6. Después de purificarlo, realizarle los análisis de espectrometría de masas, espectrofotometría infrarroja y resonancia magnética nuclear de protones y carbono-13.
7. Obtener monocristales a partir de una solución de cada complejo en diclorometano, difundiéndola a través de hexano.
8. Realizar análisis por difracción de rayos X.

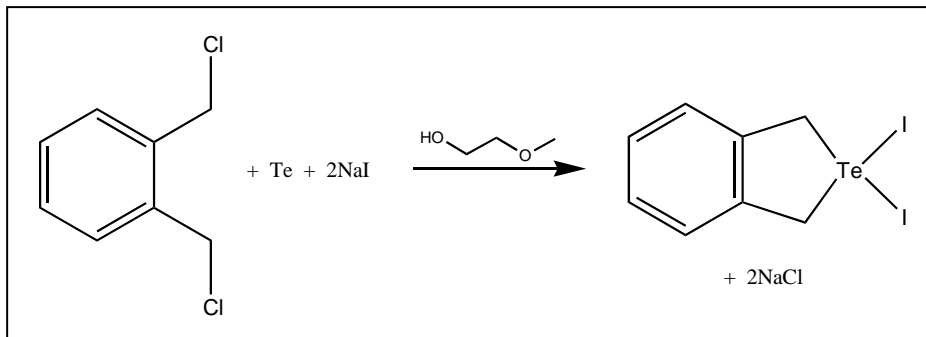
Las reacciones correspondientes a cada síntesis se presentan en las Figuras

V.1 a V.9.

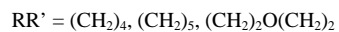
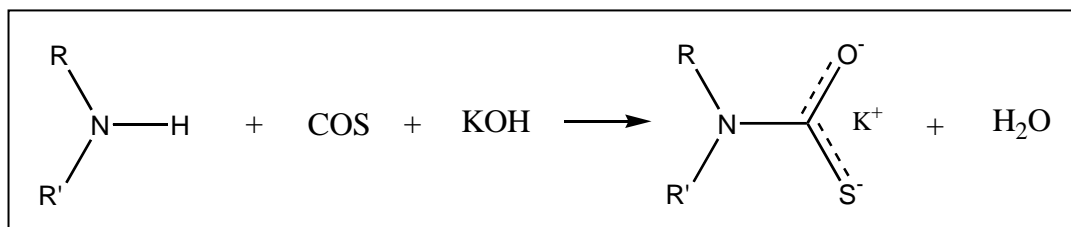
**FIGURA V.1**  
**REACCIÓN DE SÍNTESIS DEL 1,1-DIYODO-1-TELURACICLOPENTANO**



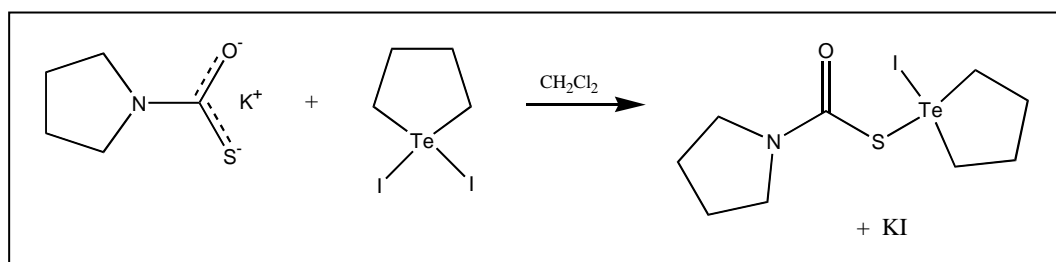
**FIGURA V.2**  
**REACCIÓN DE SÍNTESIS DEL 1,1-DIYODO-3,4-BENZO-1-TELURACICLOPENTANO**



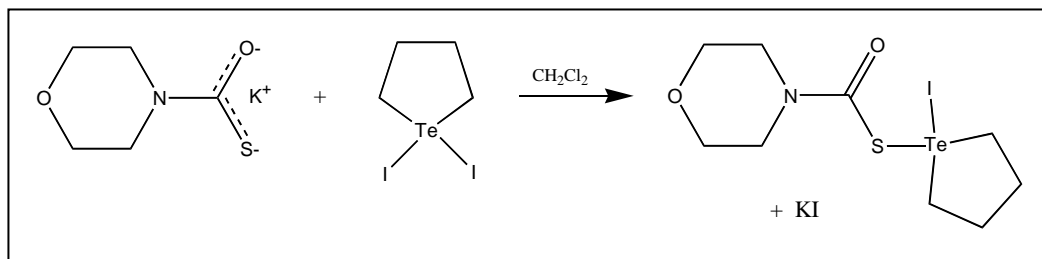
**FIGURA V.3**  
**REACCIÓN DE SÍNTESIS DE LOS TIOCARBAMATOS**



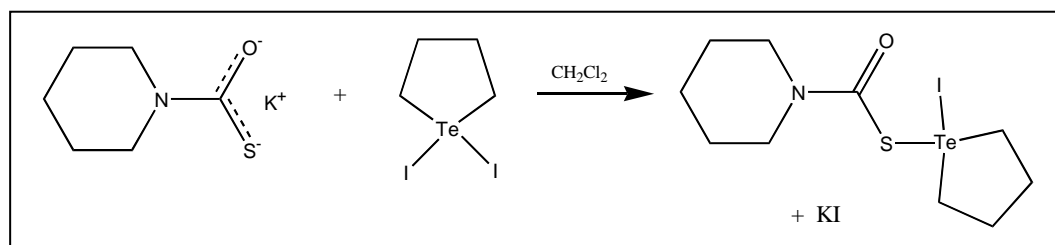
**FIGURA V.4**  
**REACCIÓN DEL 1,1-DIYODO-1-TELURACICLOPENTANO CON EL 1-PIRROLIDINATIOCARBAMATO DE POTASIO**



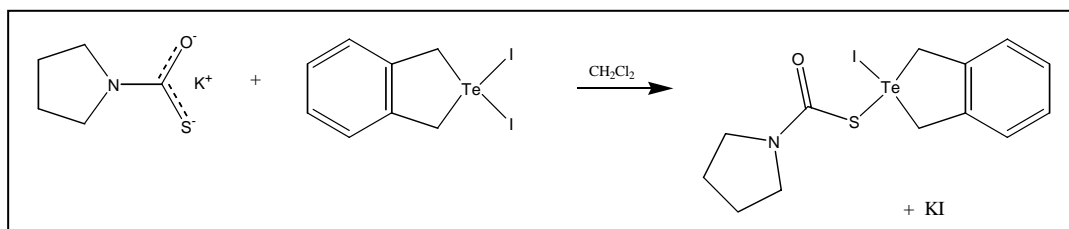
**FIGURA V.5**  
**REACCIÓN DEL 1,1-DIYODO-1-TELURACICLOPENTANO CON EL**  
**1-MORFOLINATIOCARBAMATO DE POTASIO**



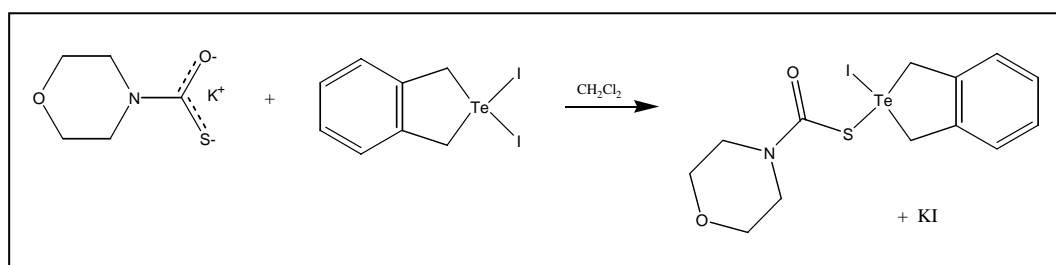
**FIGURA V.6**  
**REACCIÓN DEL 1,1-DIYODO-1-TELURACICLOPENTANO CON EL**  
**1-PIPERIDINATIOCARBAMATO DE POTASIO**



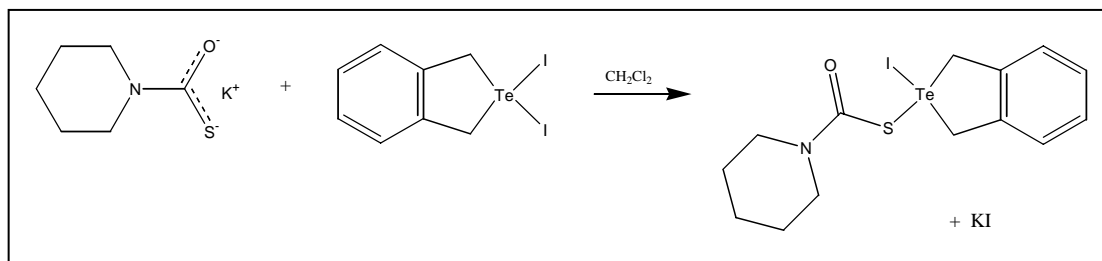
**FIGURA V.7**  
**REACCIÓN DEL 1,1-DIYODO-3,4-BENZO-1-TELURACICLOPENTANO CON**  
**EL**  
**1-PIRROLIDINATIOCARBAMATO DE POTASIO**



**FIGURA V.8**  
**REACCIÓN DEL 1,1-DIYODO-3,4-BENZO-1-TELURACICLOPENTANO CON**  
**EL**  
**1-MORFOLINATIOCARBAMATO DE POTASIO**



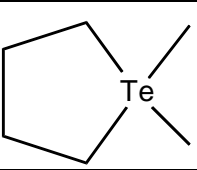
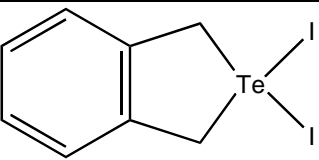
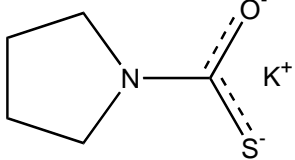
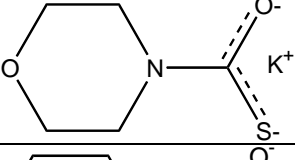
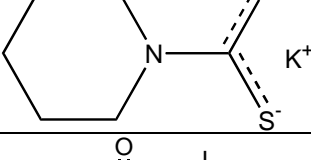
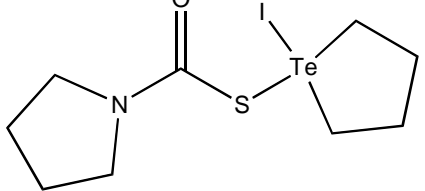
**FIGURA V.9**  
**REACCIÓN DEL 1,1-DIYODO-3,4-BENZO-1-TELURACICLOPENTANO CON**  
**EL**  
**1-PIPERIDINATIOCARBAMATO DE POTASIO**

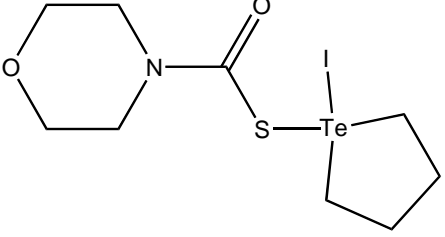
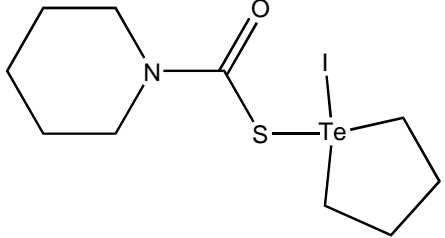
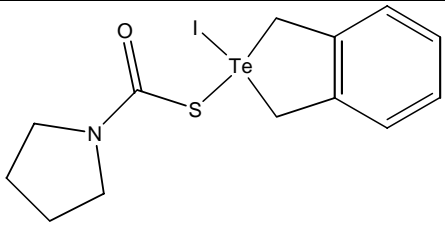
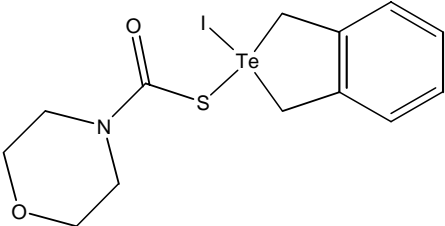
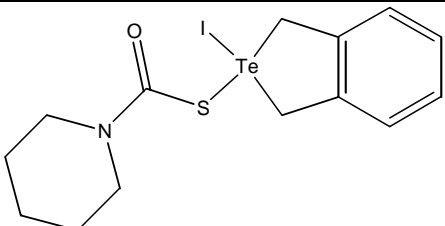


## VI. RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS

En el Cuadro VI.1 se presenta el nombre y la estructura de los compuestos estudiados junto con su respectivo número de identificación.

**CUADRO VI.1  
NOMBRE, REPRESENTACIÓN PLANA  
Y NÚMERO DE IDENTIFICACIÓN  
DE LOS COMPUESTOS PREPARADOS**

Nombre	Representación Plana	Número de Identificación
1,1-diyodo-1-teluraclopentano		(1)
1,1-diyodo-3,4-benzo-1-teluraclopentano		(2)
1-pirrolidinatiocarbamato de potasio		(3)
1-morfolinatiocarbamato de potasio		(4)
1-piperidinatiocarbamato de potasio		(5)
1-(S-pirrolidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraclopentano		(6)

Nombre	Representación Plana	Número de Identificación
1-(S-morfolinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano		(7)
1-(S-piperidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano		(8)
1-(S-pirrolidinatiocarbamato)-1-yodo-3,4-benzo-1-teluraciclopentano		(9)
1-(S-morfolinatiocarbamato)-1-yodo-3,4-benzo-1-teluraciclopentano		(10)
1-(S-piperidinatiocarbamato)-1-yodo-3,4-benzo-1-teluraciclopentano		(11)

En el Cuadro VI.2 pueden consultarse algunas de las propiedades físicas de los compuestos estudiados.

**CUADRO VI.2**  
**PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS**

Compuesto	Fórmula y Apariencia	Peso Fórmula (g/mol)	Punto de Fusión (°C)	Solubilidad
(1)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> I <sub>2</sub> Te  Cristales rojo-naranja <sup>a</sup>	437.51	153 <sup>a</sup>	insoluble en agua y acetona, parcialmente soluble en dimetilformamida y alcohol, y soluble en disolventes orgánicos comunes <sup>a</sup>
(2)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> I <sub>2</sub> Te  $\alpha$ : cristales amarillo-naranja <sup>b</sup> $\beta$ : cristales rojo-naranja <sup>b</sup>	485.63	225( $\alpha$ ) <sup>b</sup> 222( $\beta$ ) <sup>b</sup>	Soluble en acetona, cloruro de metileno, metil etil cetona y dimetilformamida, parcialmente soluble en 2-metoxietanol <sup>b</sup>
(3)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> KNOS Cristales blancos <sup>c</sup>	169.29	>250 <sup>c</sup>	Soluble en agua. Insoluble en acetato de etilo <sup>c</sup>
(4)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> KNO <sub>2</sub> S Cristales blancos <sup>c</sup>	185.29	>250 <sup>c</sup>	Soluble en agua. Insoluble en acetato de etilo <sup>c</sup>
(5)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> KNOS Cristales blancos <sup>c</sup>	183.32	>250 <sup>c</sup>	Soluble en agua. Insoluble en acetato de etilo <sup>c</sup>
(6)	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> INOSTe  Polvo amarillo	440.80	dec. 125-128°C	Soluble en diclorometano y cloroformo. Descompone en tetrahydrofurano y acetona. Insoluble en hexano, tolueno, etanol y agua.
(7)	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> INO <sub>2</sub> STe  Polvo amarillo	456.80	dec. 104-106°C	Soluble en diclorometano y cloroformo. Descompone en tetrahydrofurano y acetona. Insoluble en hexano, tolueno, etanol y agua.
(8)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> INOSTe  Polvo amarillo	454.82	dec. 136°C	Soluble en diclorometano y cloroformo. Descompone en tetrahydrofurano y acetona. Insoluble en hexano, tolueno, etanol y agua.
(9)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> INOSTe	489.04	dec. 108°C	Soluble en diclorometano y cloroformo. Descompone en tetrahydrofurano. Insoluble en hexano.
(10)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> INO <sub>2</sub> STe	505.04	dec. 91°C	Soluble en diclorometano y cloroformo. Descompone en tetrahydrofurano. Insoluble en hexano.
(11)	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> INOSTe	503.07	dec. 115°C	Soluble en diclorometano y cloroformo. Descompone en tetrahydrofurano. Insoluble en hexano.

<sup>a</sup> Al-Rubaie *et al*, 1985.

<sup>b</sup> Ziolo y Günther, 1978.

<sup>c</sup> Reportado por Laboratorio 6 de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM.

### A. Epectros de masas

En el Cuadro VI.3 se presentan los resultados de espectrometría de masas para todos los complejos preparados. La técnica utilizada fue FAB+. Únicamente se identifican las señales correspondientes a fragmentos de interés, indicando su intensidad relativa. Para cada compuesto se realizó con negrilla la señal que se consideró más importante.

**CUADRO VI.3**  
**FRAGMENTOS IMPORTANTES ENCONTRADOS POR**  
**ESPECTROMETRÍA DE MASAS (FAB+)**  
**PARA LOS COMPLEJOS PREPARADOS**

Compuesto	Relación e/m	Altura Relativa	Fragmento Asignado
(1) <sup>a</sup>	39 55 127 130 186 254 <b>313</b> 384	9 100 29 10 42 95 <b>47</b> 4	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> I <sup>+</sup> Te <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te <sup>+</sup> I <sub>2</sub> <sup>+</sup> <b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>TeI<sup>+</sup></b> TeI <sub>2</sub> <sup>+</sup>
(6)	39 55  65 77 89  98 186 <b>316</b>	3 5  5 9 12  17 5 <b>36</b>	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S <sup>+</sup> [C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NCO] <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te <sup>+</sup> <b>[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCOS]TeC<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup></b>
(7)	39 55  65 77 89  114 186 313 <b>332</b>	3 3  4 8 11  8 5 8 <b>28</b>	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S <sup>+</sup> [OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NCO] <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Te <sup>+</sup> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> TeI <sup>+</sup> <b>[OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCOS]TeC<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup></b>

Compuesto	Relación e/m	Altura Relativa	Fragmento Asignado
(8)	41 55  69 112 186 313 <b>330</b>	2 4  6 44 6 12 <b>100</b>	$C_3H_5^+$ $C_4H_7^+$ $C_3H_3O^+$ $C_5H_9^+$ $[C_5H_{10}NCO]^+$ $C_4H_8Te^+$ $C_4H_8TeI^+$ <b><math>[C_5H_{10}NCOS]TeC_4H_8^+</math></b>
(9)	55  73 98 <b>364</b>	24  100 31 <b>10</b>	$C_4H_7^+$ $C_3H_3O^+$ $C_4H_9O^+$ $[C_4H_8NCO]^+$ <b><math>[C_4H_8NCOS]TeC_8H_8^+</math></b>
(10)	39 55  73 89  114 <b>380</b>	5 17  100 12  11 <b>4</b>	$C_3H_3^+$ $C_4H_7^+$ $C_3H_3O^+$ $C_4H_9O^+$ $C_4H_9O_2^+$ $C_4H_9S^+$ $[OC_4H_8NCO]^+$ <b><math>[OC_4H_8NCOS]TeC_8H_8^+</math></b>
(11)	41 55  69 73 89  112 361 <b>378</b>	3 4  7 13 12  38 5 <b>28</b>	$C_3H_5^+$ $C_4H_7^+$ $C_3H_3O^+$ $C_5H_9^+$ $C_4H_9O^+$ $C_4H_9O_2^+$ $C_4H_9S^+$ $[C_5H_{10}NCO]^+$ $C_8H_8TeI^+$ <b><math>[C_5H_{10}NCOS]TeC_8H_8^+</math></b>

<sup>a</sup> Este compuesto se analizó por la técnica de Impacto Electrónico.

<sup>b</sup> Para la señal más fuerte.

## B. Espectros de infrarrojo (IR)

En el Cuadro VI.4 se presentan las señales de mayor relevancia encontradas en la región infrarroja para los compuestos estudiados. Se trabajó en la región de 4000-400  $cm^{-1}$ , utilizando pastillas de KBr.

La región IR de mayor interés para los complejos preparados es: 1600-1500  $cm^{-1}$ , en la cual se presenta la frecuencia correspondiente al estiramiento (C=-N)(C=-O), propio de los tiocarbamatos. Estos resultados pueden compararse con los valores reportados en la literatura para otros

complejos metal-tic, los cuales se encuentran resumidos en el Cuadro IV.1.

También se reportan las frecuencias asignadas a C=S y CH<sub>2</sub>, junto con las señales que no fueron asignadas.

**CUADRO VI.4**  
**FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN EN LA REGIÓN INFRARROJA (cm<sup>-1</sup>),**  
**SELECCIONADAS PARA LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS**

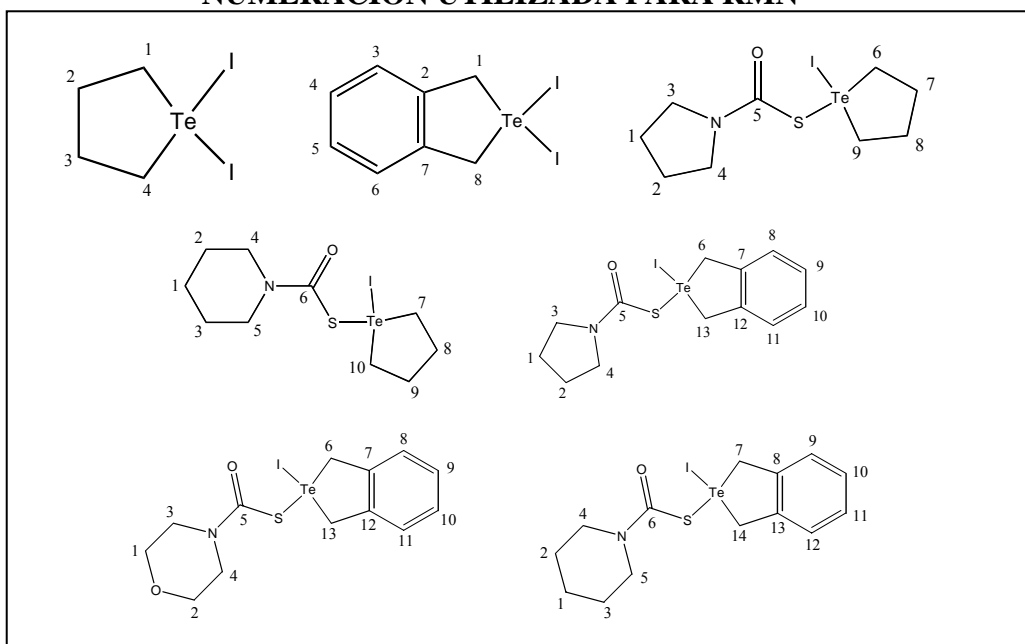
Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})(\text{C}=\text{O})^a$	$\nu(\text{C}=\text{S})^a$	$\nu(\text{CH}_2)^a$	No Asignadas <sup>a</sup>
(1)			2941md, 2910md, 2857.6d, 938md, 812md	1430f, 1396f, 1304m, 1235mf, 1179md, 1133m, 1087.6m
(3)	1558f	646.1md	2962mf, 2872mf, 2851mf, 1010.7d, 815.4m	3384mf, 1491m, 1430f, 1346mf, 1247d, 571.8 md
(4)	1554.6f	~670d	2977.8m, 2925.6md, 2872.7m, 2850m, 997.6mf, 815.9m	1628m, 1432.7mf, 1362mf, 1274.5mf, 1107.7mf, 702d, 578.6md
(5)	Traslapada con 1629.8f	661.7d	2952m, 1005.6mf, 832.7mf	3075.9md, 2721m, 2626.9m, 1856.6d, 1651f, 1629.8f, 1402.5f, 702.5mf
(6)	1594f	Traslapada con 617.8m	2954d, 2869d, 894.9d	3431d, 1371.9f, 1310.4md, 1165md, 731d, 457d
(7)	1589mf	654.9mf	2920d, 2856d, 1015mf, 835.6m	3734md, 1405mf, 1307.7m, 1267.9mf, 1206.7f, 1106.5mf, 618mf, 491.8m
(8)	1600.8f	672md	2939d, 2852.6d, 999.9m, 873.7md, 804md	3734d, 3238d, 1443.8md, 1405.6mf, 1242.5mf, 1212mf, 1124.5m, 486d
(9)	1575.8m, 1609.5mf	655.8d	2966md, 2923.9md, 2869.9md, 1029.9, 803mf	1448.5md, 1370f, 1305.7m, 1165m, 1095.5m, 732mf
(10)	1598.7f	678md	2962.5d, 2922d, 2854.5d, 1021f, 803mf	3433d, 1444.7m, 1403.7mf, 1266mf, 1212f, 1112.96mf, 735md, 493.8d
(11)	1599f	673m	2964.5md, 2923.9m, 2854.5m, 1001m 874d, 802m	1486.9md, 1445m, 1410mf, 1278d, 1246mf, 1209.7mf, 1125.9m, 733md

<sup>a</sup> f = fuerte; m = mediana; d = débil; mf = mediana-fuerte; md = mediana-débil.

### C. Espectros de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

En el Cuadro VI.5 se presentan los resultados obtenidos de los espectros de RMN, para los complejos estudiados. Se utilizó  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. En la Figura VI.1 se describe la numeración dada a los hidrógenos y carbonos para facilitar su identificación en según la asignación de señales presentada en el Cuadro VI.5. Estos resultados pueden compararse con los valores reportados en la literatura para otros complejos metal-tic, los cuales se encuentran resumidos en el Cuadro IV.2.

**FIGURA VI.1**  
**NUMERACIÓN UTILIZADA PARA RMN**



**CUADRO VI.5**  
**DESPLAZAMIENTO QUÍMICO Y MULTIPLICIDAD PARA LAS**  
**SEÑALES DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**  
**DE LOS COMPUESTOS ESTUDIADOS**

Compuesto	Desplazamiento y Multiplicidad	
	Núcleo <sup>1</sup> H (ppm)	Núcleo <sup>13</sup> C (ppm)
(1)	2.84m (H <sub>2</sub> y H <sub>3</sub> ) <sup>a</sup> 3.60m (H <sub>1</sub> y H <sub>4</sub> ) <sup>a</sup>	32.8s (C <sub>2</sub> y C <sub>3</sub> ) <sup>b</sup> 42.9s (C <sub>1</sub> y C <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>
(2)	4.99s (H <sub>1</sub> y H <sub>8</sub> ) <sup>c</sup> 7.0-7.5m (H <sub>3</sub> a H <sub>6</sub> ) <sup>c</sup>	
(6) <sup>d</sup>	1.7296m (H <sub>1</sub> y H <sub>2</sub> ) 2.5235m (H <sub>7</sub> ) 2.6993m (H <sub>9</sub> ) <sup>e,f</sup> 2.7689m (H <sub>8</sub> ) <sup>f</sup> 3.1947m (H <sub>4</sub> ) <sup>g</sup> 3.2487m (H <sub>6</sub> ) <sup>g</sup> 3.4557m (H <sub>9</sub> ) <sup>e</sup> 3.6388m (H <sub>3</sub> )	25.0045s (C <sub>1</sub> y C <sub>2</sub> ) <sup>h</sup> 25.6838s (C <sub>1</sub> y C <sub>2</sub> ) <sup>h</sup> 33.6609s (C <sub>7</sub> ) 34.3861s (C <sub>8</sub> ) 41.3478s (C <sub>6</sub> ) 46.6608s (C <sub>9</sub> ) 47.4165s (C <sub>4</sub> ) 48.6073s (C <sub>3</sub> ) 166.1635s (C <sub>5</sub> )
(8) <sup>d</sup>	1.5757d (H <sub>1</sub> a H <sub>3</sub> ) 2.6837m (H <sub>8</sub> ) 2.9154m (H <sub>9</sub> ) 3.3373m (H <sub>7</sub> ) 3.4790d (H <sub>4</sub> y H <sub>5</sub> ) 3.6695m (H <sub>10</sub> )	24.2182s (C <sub>1</sub> a C <sub>3</sub> ) <sup>h</sup> 25.5464s (C <sub>1</sub> a C <sub>3</sub> ) <sup>h</sup> 26.1342s (C <sub>1</sub> a C <sub>3</sub> ) <sup>h</sup> 33.8441s (C <sub>8</sub> y C <sub>9</sub> ) 41.5692s (C <sub>4</sub> y C <sub>5</sub> ) 45.0196s (C <sub>7</sub> ) 49.7065s (C <sub>10</sub> ) 167.3162s (C <sub>6</sub> )
(9) <sup>d</sup>	1.8944s (H <sub>1</sub> y H <sub>2</sub> ) 3.3256t (H <sub>4</sub> ) 3.4740t (H <sub>3</sub> ) 4.6942d (H <sub>6</sub> ) 5.0925d (H <sub>13</sub> ) 7.2247d (H <sub>8</sub> a H <sub>11</sub> )	25.1571s (C <sub>1</sub> y C <sub>2</sub> ) <sup>h</sup> 25.7602s (C <sub>1</sub> y C <sub>2</sub> ) <sup>h</sup> 46.0119s (C <sub>4</sub> ) 47.5463s (C <sub>3</sub> ) 48.6989s (C <sub>6</sub> y C <sub>13</sub> ) 127.9349s (C <sub>9</sub> y C <sub>10</sub> ) 129.8661s (C <sub>8</sub> y C <sub>11</sub> ) 139.2325s (C <sub>7</sub> y C <sub>12</sub> )
(10) <sup>d</sup>	3.3586t (H <sub>3</sub> y H <sub>4</sub> ) 3.4593t (H <sub>1</sub> y H <sub>2</sub> ) 4.4492s (H <sub>6</sub> y H <sub>13</sub> ) 7.1748d (H <sub>8</sub> a H <sub>11</sub> )	66.2484s (C <sub>1</sub> y C <sub>2</sub> ) 127.8051s (C <sub>9</sub> y C <sub>10</sub> ) 129.7440s (C <sub>8</sub> y C <sub>11</sub> ) 139.2706s (C <sub>7</sub> y C <sub>12</sub> )
(11) <sup>d</sup>	1.5757m (H <sub>1</sub> a H <sub>3</sub> ) 3.4254d (H <sub>5</sub> ) 3.5225d (H <sub>4</sub> ) 4.6750d (H <sub>7</sub> ) 5.0833d (H <sub>14</sub> ) 7.2302d (H <sub>9</sub> a H <sub>12</sub> )	24.1648s (C <sub>1</sub> a C <sub>3</sub> ) <sup>h</sup> 25.5388s (C <sub>1</sub> a C <sub>3</sub> ) <sup>h</sup> 26.0732s (C <sub>1</sub> a C <sub>3</sub> ) <sup>h</sup> 45.0501s (C <sub>5</sub> ) 45.9127s (C <sub>4</sub> ) 49.6913s (C <sub>7</sub> y C <sub>14</sub> ) 127.9501s (C <sub>10</sub> y C <sub>11</sub> ) 129.8738s (C <sub>9</sub> y C <sub>12</sub> ) 139.2172s (C <sub>8</sub> y C <sub>13</sub> ) 167.9727s (C <sub>6</sub> )

<sup>a</sup> Centro del multiplete. Srivastava y Bajpai, 1997.  
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> Al-Rubaie *et al*, 1985. Disolvente: DMSO-d<sub>6</sub>.

<sup>c</sup> Ziolo and Günther, 1978. Disolvente: DMF-d<sub>5</sub>.

<sup>d</sup> El desplazamiento de cada señal corresponde al centro del multiplete.

<sup>e</sup> Cada señal corresponde sólo a uno de los dos protones unidos al carbono 9.

<sup>f</sup> Las señales están traslapadas.

<sup>g</sup> Las señales están traslapadas.

<sup>h</sup> No fue posible identificar a qué carbono correspondía cada señal.

## VII. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Debido a la dificultad para obtener cristales adecuados para el análisis por difracción de rayos X, únicamente se logró analizar por esta técnica el compuesto 1-(S-piperidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano.

En el Cuadro VII.1 se presenta la sumatoria de los radios covalentes y de van der Waals para los tipos de enlace presentes alrededor del telurio en los complejos preparados. Los datos originales pueden consultarse en el Cuadro III.1.

**CUADRO VII.1**  
**SUMATORIA DE RADIOS COVALENTES**  
**Y DE VAN DER WAALS**

Átomos	Sumatoria de Radios Covalentes (Å)	Sumatoria de Radios de van der Waals (Å)
Te-I	2.69	4.03
Te-S	2.38	3.86
Te-O	2.09	3.58
Te-C	2.13	3.76

En el Cuadro VII.2 se presentan las distancias interatómicas de los enlaces Te-X (X = I, S, O, C), para el compuesto 1-(S-piperidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano. En el Cuadro VII.3 pueden consultarse los ángulos formados alrededor de la esfera de coordinación del telurio.

**CUADRO VII.2**  
**DISTANCIAS INTERATÓMICAS DE LOS ENLACES DE Te-X (X = I, S, O, C), PARA EL COMPUESTO 1-(S-PIPERIDINATIOCARBAMATO)-1-YODO-1-TELURACICLOPENTANO**

Te-X	Distancia (Å)	Te-X	Distancia (Å)
I(1)-Te(1)	3.1203	Te(1)-C(5)	2.152
Te(1)-O(1)	2.844	Te(1)-C(2)	2.149
Te(1)-S(1)	2.490	Te(1)-I(1)#1	3.7031

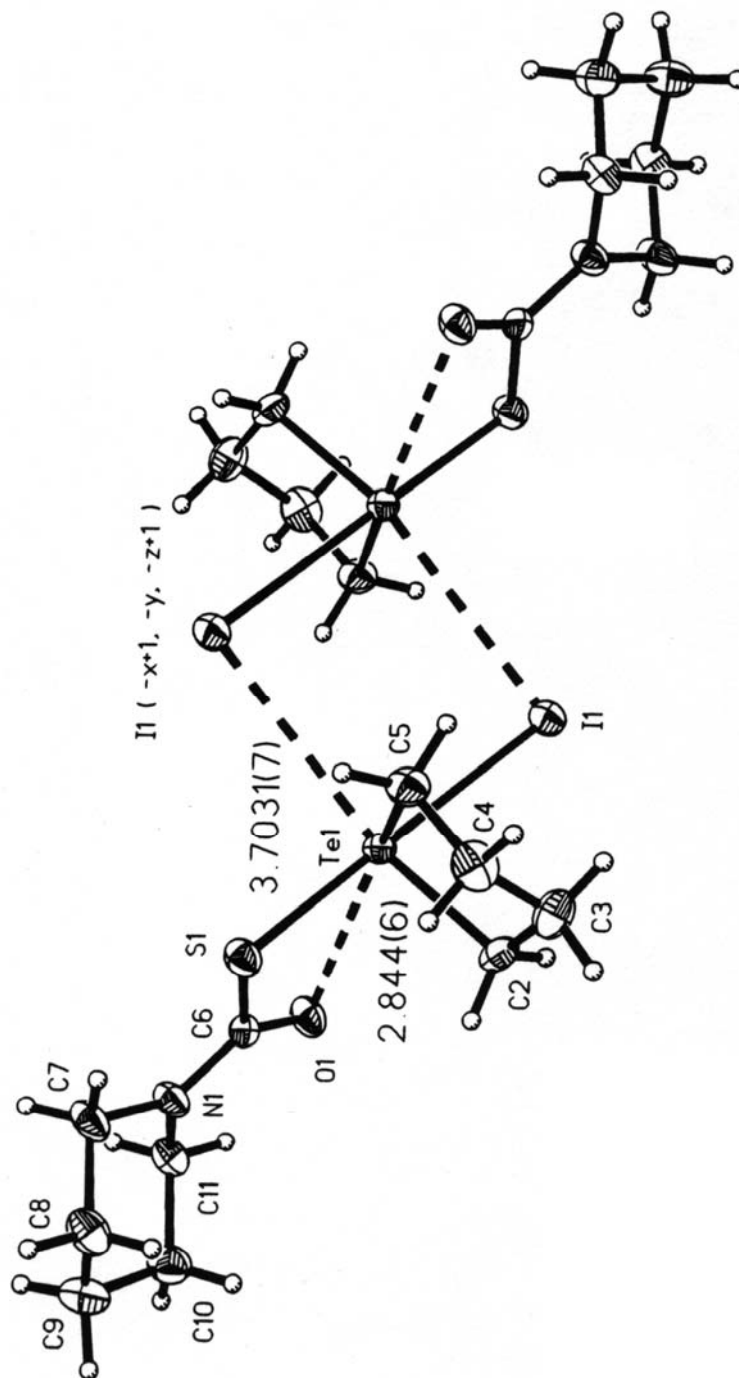
**CUADRO VII.3**  
**ÁNGULOS FORMADOS ALREDEDOR DE LA ESFERA DE COORDINACIÓN DEL TELURIO, PARA EL COMPUESTO 1-(S-PIPERIDINATIOCARBAMATO)-1-YODO-1-TELURACICLOPENTANO**

	Ángulo		Ángulo
C(2)-Te(1)-C(5)	84.6	C(2)-Te(1)-S(1)	92.6
C(5)-Te(1)-S(1)	87.8	C(2)-Te(1)-O(1)	80.2
C(5)-Te(1)-O(1)	142.1	S(1)-Te(1)-O(1)	58.71
C(2)-Te(1)-I(1)	86.3	C(5)-Te(1)-I(1)	88.7
S(1)-Te(1)-I(1)	176.37	O(1)-Te(1)-I(1)	124.36
C(2)-Te(1)-I(1)#1*	161.2	C(5)-Te(1)-I(1)#1*	77.2
S(1)-Te(1)-I(1)#1*	91.23	O(1)-Te(1)-I(1)#1*	117.19
I(1)-Te(1)-I(1)#1*	88.774	C(3)-C(2)-Te(1)	105.6
C(4)-C(3)-C(2)	111.6	C(3)-C(4)-C(5)	110.9
C(4)-C(5)-Te(1)	106.0	C(6)-S(1)-Te(1)	90.7
C(6)-O(1)-Te(1)	89.6	C(6)-N(1)-C(7)	125.4
O(1)-C(6)-N(1)	123.7	O(1)-C(6)-S(1)	120.3
N(1)-C(6)-S(1)	115.9	N(1)-C(7)-C(8)	111.4
C(7)-C(8)-C(9)	109.5	C(8)-C(9)-C(10)	110.9
C(11)-C(10)-C(9)	111.7	N(1)-C(11)-C(10)	110.8

\* #1 se refiere al átomo de yodo de la molécula vecina.

En la Figura VII.1 se muestra la estructura cristalina obtenida para el 1-(S-piperidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano.

**FIGURA VII.1**  
**REPRESENTACIÓN EN PERSPECTIVA DE LA ESTRUCTURA**  
**CRISTALINA DETERMINADA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X, PARA**  
**EL 1-(S-PIPERIDINATIOCARBAMATO)-1-YODO-1-**  
**TELURACICLOPENTANO**





## VIII. DISCUSIÓN

Debido a la gran influencia *trans* que poseen los ligandos con azufre, el enlace Te-I es mucho más débil que el enlace Te-S (Haiduc *et al.*, 1994). El análisis de los espectros de masas obtenidos confirma la debilidad del enlace Te-I respecto del Te-S, ya que en ningún espectro se logra determinar la presencia del ion molecular, sino solamente el fragmento de la molécula sin yodo. Además, en tres casos (moléculas 7, 8 y 11) está presente un fragmento correspondiente al ligante de telurio original con un átomo de yodo, pero la intensidad de la señal es baja comparada con la del ion molecular sin yodo. No se logra determinar la presencia de algún fragmento con el enlace Te-S, excepto para el ion molecular sin yodo, lo que indica que dicho enlace es más débil que los demás enlaces de los complejos analizados. Esto se confirmó al encontrar que la longitud del enlace Te-S es mayor que la suma de los radios covalentes de ambos átomos, pero menor que la suma de los radios de van der Waals para el compuesto (8) (ver Cuadros VII.1 y VII.2), lo cual convierte a este enlace en un “contacto de van der Waals” (Haiduc *et al.*, 1994). La información acerca de los principales fragmentos encontrados puede consultarse en el Cuadro VI.3.

En todos los espectros IR de los complejos preparados es posible encontrar una banda angosta y de intensidad mediana-fuerte a fuerte en la región de 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es característica de la vibración combinada de (C=N)(C=O). Esta región se utiliza para determinar la formación de los complejos de metal-tiocarbamato, aunque la posición e intensidad de dicha señal no es suficiente para determinar la forma es que se encuentra enlazado el tic con el

átomo de metal. La presencia de una señal en la región de  $680\text{-}640\text{ cm}^{-1}$  puede ser indicativa de la vibración del enlace  $\text{C}=\text{S}$ , lo cual explica la poca fuerza del enlace  $\text{Te-S}$  y la ausencia de más fragmentos que contengan dicho enlace en los espectros de masas. La asignación de las principales bandas para los espectros de IR puede consultarse en el Cuadro VI.4.

Los espectros de RMN obtenidos son sencillos, por lo que no es posible extraer mucha información de los mismos, excepto que se presenta correspondencia en las señales de los complejos análogos, lo cual podría indicar que poseen una estructura tridimensional en fase líquida similar. Únicamente para el compuesto (6) se obtuvo un espectro de  $^1\text{H}$ -RMN complejo, encontrándose separación de señales incluso para protones unidos al mismo carbono, en este caso, los protones en posición  $\alpha$  al telurio (posiciones 6 y 9, según la Figura VI.1). Esto indica que cambiar el ligando (5) por el (3), en los complejos del compuesto (1), altera la rigidez de los enlaces de  $\text{O-Te-S}$ , ya que hace más frágil el enlace  $\text{O-Te}$  y provoca que el oxígeno se enlace alternativamente al telurio en dos posiciones distintas. Al modificar la estructura del compuesto (6) por la presencia de un anillo bencénico (compuesto 9), se observa nuevamente el cambio de rigidez de la molécula, ya que el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del complejo (9) presenta menor cantidad de señales.

En todos los espectros  $^1\text{H}$ -RMN, con la excepción del espectro del compuesto (10), se presenta una separación en las señales correspondientes a los dos pares de hidrógenos  $\alpha$  al átomo de nitrógeno del ligando tic. Esta diferenciación de señales puede deberse a la ausencia de rotación alrededor del

enlace N=C, debido a la temperatura a la cual se realizaron las mediciones (temperatura ambiente). Esta diferenciación deberá desaparecer al obtener los espectros a una temperatura mayor a 50°C. Esto concuerda con el hecho de que los complejos de metal-tic son más rígidos que los complejos de metal-dtc correspondientes (Hawthorne *et al.*, 1983).

Únicamente se logró realizar el análisis por difracción de rayos X para el compuesto (8), puesto que no se logró obtener cristales adecuados para los otros compuestos. Como puede observarse en los Cuadros VII.2 y VII.3, existen varios ángulos entre enlaces con valores alrededor de 90° en la esfera de coordinación del telurio. Si no se consideran las interacciones Te(1)-O(1) y Te(1)-I(1)#1, se puede concluir que la geometría del centro de telurio es *ψ-trigonal bipyramidal*.

Al comparar los cálculos del Cuadro VII.1 con los resultados del Cuadro VII.2, se encuentra que la distancia Te(1)-I(1)#1 (3.7031 Å) es menor a la suma de los radios de van der Waals para dichos átomos (4.03Å), lo cual indica que existe una interacción del tipo “contacto de van der Waals” entre el centro de telurio y el átomo de yodo de la molécula vecina. El mismo resultado se encuentra para la distancia Te(1)-O(1). La interacción Te---I permite que el compuesto (8) en estado cristalino se comporte como un dímero. Además, el ángulo entre los enlaces S(1)-Te(1)-I(1) es muy cercano a 180°, lo cual sugiere la presencia de un par electrónico activo estereoquímicamente ubicado en la posición opuesta al grupo (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Al considerar todos estos factores, se puede concluir que la geometría alrededor del centro de telurio en estado cristalino

corresponde a un *octaedro muy distorsionado* (ver Figura VII.1), que corresponde a la geometría de un centro de la forma AX<sub>6</sub>E (ver Sección III.B y Figura III.1). De esta forma, el plano axial está conformado por los enlaces S(1)-Te(1)-I(1), mientras que en el plano ecuatorial se encuentran el grupo (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> enlazado al telurio, los enlaces Te(1)-O(1) y Te(1)-I(1)#1, y el par electrónico libre. Incluso si se considerara que el par electrónico libre ocupa una quinta posición alrededor del telurio, se puede afirmar que la geometría es *ψ-pentagonal bipiramidal*.

Un hecho que apoya la importancia de la interacción Te(1)-O(1) es la presencia de la señal de 1600 cm<sup>-1</sup> en el espectro IR del compuesto (8). Esta señal indica que tanto el enlace N(1)-C(6) como C(6)-O(1) poseen un carácter parcial de doble enlace, el cual da oportunidad al átomo de oxígeno de interactuar con otro átomo donador de electrones, en este caso el centro de telurio. En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN, es posible diferenciar los protones enlazados a C(7) y C(11); esta diferencia indica que el tiocarbamato está ligado al telurio por medio de uno o más enlaces rígidos, que impiden la rotación del grupo piperidina tanto sobre el enlace N(1)-C(6) como Te(1)-S(1), proporcionando ambientes distintos.

Al comparar los espectros de todos los compuestos obtenidos con los resultados del compuesto (8), es posible afirmar que casi todos presentan una geometría similar para el centro de telurio, lo cual se puede extender para los dos derivados del 1-morfolinatiocarbamato de potasio (compuestos 7 y 10), aunque con reserva, ya que no se cuenta con suficiente información espectroscópica para realizar la comparación.

De los resultados anteriores, para el caso del compuesto (8), se puede observar que el 1-piperidinatiocarbamato de potasio (5) se comporta como un ligando bidentado al combinarse con el 1,1-diyodo-1-teluraciclopentano (1). Si se admite que los demás complejos presentarán la misma geometría para el centro de telurio (IV), entonces tanto el 1-pirrolidinatiocarbamato de potasio (3) como el 1-morfolinatiocarbamato de potasio (4) se comportan como ligandos bidentados al coordinarse con el mismo centro metálico. Esta tendencia debe observarse en otros complejos de estos tiocarbamatos con telurio (IV).



## IX. CONCLUSIONES

- La interacción entre los átomos de telurio y yodo es más débil que la interacción entre telurio y azufre, cuando un ligando azufrado se encuentra unido al telurio en posición *trans* respecto del yodo.
- El enlace Te-S es bastante débil, ya que está dentro de la categoría de “contacto de van der Waals”.
- Los complejos de telurio-tiocarbamato son más rígidos a temperatura ambiente que los complejos de telurio-ditiocarbamato, debido al carácter parcial de doble enlace de C=N y C=O presente en los primeros.
- La modificación del ligando tic afectó la rigidez del complejo telurio-tic en el compuesto 1-(S-pirrolidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano.
- No se observa rotación alrededor del enlace N=C a temperatura ambiente, para ninguno de los complejos estudiados.
- La geometría para el centro de telurio del compuesto 1-(S-piperidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano es octaédrica muy distorsionada, la cual corresponde al modelo AX<sub>6</sub>E (A = Te).
- El 1-piperidinatiocarbamato de potasio se comporta como un ligando bidentado en el complejo 1-(S-piperidinatiocarbamato)-1-yodo-1-teluraciclopentano. Se predice el mismo comportamiento para el compuesto 1-(S-piperidinatiocarbamato)-1-yodo-3,4-benzo-1-teluraciclopentano.

- Se espera que los ligandos 1-pirrolidinatiocarbamato de potasio y 1-morfolinatiocarbamato de potasio se comporten como ligandos bidentados en los otros cuatro complejos sintetizados.

## X. REFERENCIAS

- Al-Rubaie, A. Z.; H. A. Y. Alshirayda; P. Granger and S. Chapelle. 1985. "Synthesis and Spectroscopic Investigations of 1-Organo-1-Halo-1-Telluracyclopentane". *Journal of Organometallic Chemistry*, 287 : 321-327.
- Budavari, S. (ed.) 1989. *The Merck Index*. 11<sup>th</sup> ed. Merck & Co., Inc., USA.
- Cotton, F.A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*. 5<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons, USA. 1455 pp.
- Cruz-Garriz, D; J. A. Chamizo y A. Garriz. 1991. *Estructura Atómica. Un Enfoque Químico*. Addison-Wesley Iberoamericana, USA. 820 pp.
- Gillespie, R.J. 1967. "Electron-Pair Repulsions and Molecular Shape". *Angewandte Chemie International Edition*, 6(10) : 819-896.
- Gillespie, R.J. and I. Hargittai. 1991. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*. Allyn and Bacon, USA. 248 + viii pp.
- Haiduc, I.; R. B. King and M. G. Newton. 1994. "Stereochemical Aspects of Tellurium Complexes with Sulfur Ligands: Molecular Compounds and Supramolecular Associations". *Chemical Reviews*, 94 : 301-326.

- Hawthorne, S.L.; A. H. Bruder and R. C. Fay. 1983. "Stereochemistry of Eighth-Coordinate Dodecahedral Complexes of the Type  $\text{MX}_4\text{Y}_4$ . 3. Kinetics of Metal-Centered Rearrangement and C=N Bond Rotation in Titanium (IV) and Zirconium (IV) *N,N*-Dialkylthiocarbamates". *Inorganic Chemistry*, 22 : 3368-3375.
- Heslop, R. B. and P. L. Robinson. 1967. *Inorganic Chemistry*. 3<sup>rd</sup> ed. Elsevier Publishing Company, Netherlands. 774 pp.
- Husebye, S. 1988. "Recent Developments on the Structural Chemistry of Complexes of Selenium and Tellurium with Sulfur and Selenium Containing Ligands". *Phosphorus and Sulfur*, 38 : 271-280.
- King, R. B. 1995. *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*. VCH Publishers, USA. 326 pp.
- Krankovits, E. M.; R. J. Magee and M. J. O'Connor. 1973. "Monothiocarbamate Complexes of Divalent Nickel, Palladium, and Platinum". *Australian Journal of Chemistry*, 26 : 1645-1652.
- Magee, R. J. and M. J. O'Connor. 1971. "Metal Complexes of Di- and Monothiocarbamates and Related Compounds. I. Preparation and Characterization of Thallium(I) Compounds". *Inorganica Chimica Acta*, 5(4) : 554-558.

- McCormick, B. J.; B. P. Stormer. 1972. "Thiocarbamate Complexes. I. Preparation and Properties of Nickel(II) Derivatives". *Inorganic Chemistry*, 11(4) : 729-735.
- Morgan, G. T. and F. H. Burstall. 1931. "Cyclotellurobutane (Tetrahydrotellurophen)". *Journal of the Chemical Society*, 180-184.
- Mortimer, C. E. 1983. *Química*. 5<sup>a</sup> ed. Grupo Editorial Iberoamérica, México. 768 pp.
- Pierpont, C. G.; R. C. Dickinson and B. J. McCormick. 1974. "Amine Adducts of Thiocarbamate Complexes. Synthesis, Characterization, and Molecular Structure of Bis(cyclotetramthylenethiocarbamato)-bis(pyrrolidine)cobalt(II)". *Inorganic Chemistry*, 13 : 1674-1678.
- Pijpers, F. W.; A. H. Dix and J. G. M. Van Der Linden. 1974. "Preparation and Properties of Monothio- and Monoselenocarbamate Complexes of Gold(I) and Rhodium(I)". *Inorganica Chimica Acta*, 11 : 41-45.
- Pretsch, E.; T. Clerc; J. Seibl and W. Simon. 1983. *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*. Springer-Verlag, Germany.
- Rodgers, G. E. 1995. *Química Inorgánica: Introducción a la Química de Coordinación del Estado Sólido y Descriptiva*. McGraw-Hill, España. 663 pp.

- Springsteen, K. R. M.; D. L. Greene and B. J. McCormick. 1977. "Thiocarbamate Complexes. IV. Synthetic Study Involving Iron, Molybdenum, Palladium and Platinum". *Inorganica Chimica Acta*, 23 : 13-18.
- Srivastava, P. C. and S. Bajpai. 1997. "<sup>1</sup>H NMR Studies of Telluracyclopentane-dihalides, -dipseudohalides and Tetrahalotelluracyclopentane Anions". *Journal of the Indian Chemical Society*, 74 : 37-38.
- Van Der Linden, J.G.M.; W. Blommerde; A. H. Dix and F. W. Pijpers. 1977. "Mixed Ligand Monothio- and Dithiocarbamate Complexes of Palladium(II)". *Inorganica Chimica Acta*, 24 : 261-267.
- Walter, W. and K. D. Bode. 1967. "Syntheses of Thiocarbamates". *Angewandte Chemie, International Edition*, 6 : 281-293.
- Weir, J. R. and R. C. Fay. 1986. "Stereochemistry and Metal-Centered Rearrangements of Eight-Coordinate Niobium (V) and Tantalum (V) Dithiocarbamates and Monothiocarbamates". *Inorganic Chemistry*, 25 : 2969-2976.
- Ziolo, R. F. and W. H. H. Günther. 1978. "The Synthesis and Characterization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -1,1-Diiodo-3,4-Benzo-1-Telluracyclopentane, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>TeI<sub>2</sub>". *Journal of Organometallic Chemistry*, 146 : 245-251.

## XI. BIBLIOGRAFÍA

- Abed-Ali, S. S. and W. R. McWhinnie. 1984. "New Organytellurium(IV) Carboxylates, Maleates,  $\beta$ -Mercaptopropionates and Related Compounds". *Journal of Organometallic Chemistry*, 277 (3): 365-377.
- Ahmed, M. A. K.; A. E. McCarthy and W. R. McWhinnie. 1986. "Organytellurium-(IV) and -(II) Dithiocarbamates: Crystal and Molecular Structure of Dimethyldithiocarbamato(2-phenylazophenyl-*C,N*)tellurium(II)". *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 771-775.
- Alcock, N. W. and W. D. Harrison. 1982. "Secondary Bonding. Part 7. Crystal and Molecular Structures of Diphenyltellurium Dichloride and Phenyltellurium Trichloride". *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 251-255.
- Alcock, N. W. and W.D. Harrison. 1982. "Secondary Bonding. Part 8. The Crystal and Molecular Structure of Diphenyl Telluroxide". *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*, 709-712.
- Burns, R. C.; R. J. Gillespie; J. A. Barnes and M. J. McGlinchey. 1982. "Molecular Orbital Investigation of the Structure of Some

Polyatomic Cations and Anions of the Main-Group Elements”.  
*Inorganic Chemistry*, 21 : 799-807.

Colthup, N. B.; L. H. Daly and S. E. Wiberley. 1990. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3<sup>rd</sup> ed. Academic Press, USA. 547 pp.

Dalton, R. F. and K. Jones. 1970. “Reactions of Metal-Nitrogen Compounds with Unsaturated Substrates. Part I. Reactions of Aminostannanes, Stannazanes, and Stannylamines with Carbon Dioxide, Carbon Disulphide, and Carbonyl Sulphide”. *Journal of the Chemical Society (A)*, 590-594.

Esperås, S. and S. Husebye. 1973. “The Crystal Structure of an Eight-Coordinated Tellurium(IV) Complex”. *Acta Chemica Scandinavica*, 27 (2): 706-707.

Gardner, S. 1980. “Mercapto Acid Compounds of Tellurium(II): Stabilization of Tellurium-Sulfur Bonded Compounds Via Intramolecular Chelation”. *Journal of Organometallic Chemistry*, 190 : 363-369.

Gysling, H. J.; H. R. Luss and D. L. Smith. 1979. “New Dialkyl Tellurides. Synthesis and Ligand Properties of  $\text{Te}((\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  ( $n = 1, 3$ ) and Crystal Structure of *trans*- $\text{Pd}(\text{SCN})_2[\text{Te}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ ”. *Inorganic Chemistry*, 18 (10): 2696-2700.

- Hoskins, B. F. and C. D. Pannan. 1976. "The Role of Non-Bonding Electron Pairs in the Asymmetric Coordination Environments of 1,1-Dithiolate Complexes". *Australian Journal of Chemistry*, 29 : 2541-2547.
- Husebye, S.; K. Maartmann-Moe and W. Steffensen. 1990. "The Crystal Structure of Chlorobis(diethyldithiocarbamato)-4ethoxyphenyltellurium(IV) Hemidioxane Solvate,  $[\text{TeCl}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2(\text{EtOPh})\cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]$ ". *Acta Chemica Scandinavica*, 44 : 139-143.
- Joseph-Nathan, P. and E. Díaz. 1993. *Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno*. 2<sup>a</sup> ed. Grupo Editorial Iberoamérica, México. 147 pp.
- King, R.B. 1995. *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*. VCH Publishers, USA. 326 pp.
- Kovtonyuk, V. N.; A. Yu. Makarov; M. M. Shakirov and A. V. Zibarev. 1996. "A Polyfluoroaromatic Tellurium-Nitrogen Compound: Synthesis and Properties of 4,5,6,7-Tetrafluoro- $2\lambda^4\delta^2$ ,1,3-Benzotelluradiazole". *Chemical Communication*, 1991-1992.
- Mazurek, W.; A. G. Moritz and M. J. O'Connor. 1986. "Tellurium-125 NMR and Mass Spectra of Dithiotellurides". *Inorganica Chimica Acta*, 113 : 143-146.
- Münzenberg, J.; H. W. Roesky; S. Besser; R. Herbst-Irmer and G. M. Sheldrick. 1992. "Reactions of Tellurium Halides with Sulfur *N,N'*-

Bis(trimethylsilyl)diimide—Preparation of the First Fluorotellurium Nitride”. *Inorganic Chemistry*, 31 : 2986-2987.

Skoog, D. A. y J. J. Leary. 1992. *Análisis Instrumental*. 4<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill, España. 935 pp.

Srivastava, T. N.; M. A. Siddiqui and S. K. Srivastava. 1988. “Molecular Adducts of Tellurocyclopentane Diperchlorate with Neutral Donors”. *Indian Journal of Chemistry*, 27A : 550-551.

Srivastava, T. N.; R. C. Srivastava and M. Singh. 1979. “Insertion of Diaryltellurium(II) into N-Halogen Bonds”. *Inorganica Chimica Acta*, 33 : L99-L100.

Srivastava, T. N.; R. C. Srivastava and M. Singh. 1978. “Organotellurium Derivatives. III. Synthesis of Anionic Complexes of 1-Telluracyclopentane(IV) 1/1 Diiodide”. *Journal of Organometallic Chemistry*, 157 : 405-411.

Srivastava, T. N.; V. K. Srivastava and R. C. Srivastava. 1985. “Organotellurium Cations: Organotellurium Perchlorates and Their Complexes with Lewis Bases”. *Polyhedron*, 4 (7): 1223-1229.

Yoder, C. H.; A. Komoriya; J. E. Kochanowski and F. H. Suydam. 1971. “Hidered Rotation in Some Organometallic Carbamates, Thiocarbamates, and Dithiocarbamates”. *Journal of the American Chemical Society*, 93 : 6515-6518.

## APÉNDICE ALGUNOS ESPECTROS DE LOS COMPLEJOS ESTUDIADOS

