



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TETRAFENILIMIDODIFOSFINATOS DE METALES ALCALINOS CON ETERES CORONA.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A:

MICHELLE HERNANDEZ ARGANIS



MEXICO, D. F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Dra. Lena Ruiz Azuara
Vocal	Dr. Raymundo Cea Olivares
Secretario	Dra. Laura M. Gasque Silva
1er suplente	Dra. Mirna R. Estrada Yáñez
2do suplente	Q. Daniel Méndez Iturbide

Sitio donde se desarrollo el tema:

**Laboratorio 6 de Química Inorgánica del Instituto de Química de la UNAM.
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, 04510, D.F., México.**



Michelle Hernández Arganis
Sustentante



Dr. Raymundo Cea Olivares
Asesor

En Paz

*Muy cerca de mi ocaso, yo te bendigo vida,
porque nunca me diste ni esperanza fallida
ni trabajos injustos, ni pena inmerecida.*

*Porque veo al final de mi rudo camino
que yo fui el arquitecto de mi propio destino,
que si extraje las mieles o la hiel de las cosas,
fue porque en ellas puse hiel o mieles sabrosas;
cuando planté rosales coseche siempre rosas.*

*Cierto a mis lozanías va a seguir el invierno:
¡más tú no me dijiste que mayo fuese eterno!
Hallé sin duda largas las noches de mis penas;
más no me prometiste tú sólo noches buenas,
y en cambio tuve algunas santamente buenas...*

*Amé, fui amado, el sol acarició mi faz.
¡Vida, nada me debes! ¡Vida, estamos en paz!*

A mis Padres

Gracias por darme la libertad de tomar mis propias decisiones, de equivocarme y aprender de mis errores, por quererme como soy y por todo su apoyo y confianza. Gracias por ser un ejemplo para mí y por haberme dado la oportunidad de buscar esa llave que abre cualquier puerta que es el conocimiento. Espero que estén tan orgullosos de mí como yo lo estoy de ustedes.

A Ingrid

Gracias por ser como eres, por estar aquí y ser mi hermana.

A Joaquín

Gracias por tanto amor, por estar a mi lado, por sostenerme en mis caídas y por llenar mi mundo con tu sonrisa. Sin ti no hubiera llegado hasta aquí, gracias por no dejarme darme por vencida, por tu paciencia y tu apoyo, por todos los momentos que hemos pasado juntos y sobretodo gracias por ser como eres y por ser parte de este sueño. Te dedico este pedacito de mi contenido en 106 hojas.

Al Dr. Raymundo Cea

Dr. Gracias por enseñarme el gusto por la química inorgánica, por todo su apoyo, por creer en mí, por ser más que mi asesor mi maestro, por enseñarme que la química no es hermosa ni bella sino interesante. Gracias por permitirme aprender de usted, espero no defraudarlo

A mis amigos Lourdes, Alberto, Edgar, Eli y Raúl

Gracias por haber recorrido conmigo 12 años de esta aventura a la que llamamos vida, por los buenos y malos momentos que hemos compartido y por enseñarme lo que es la amistad.

A Angie, Chio y Ema

Gracias por su buen humor por brindarme su amistad y por todo lo que compartimos juntas durante estos cinco años dentro de este mundo de la química.

A Graciellilla, Vero y Ayo

Gracias por sus consejos, su ayuda, su amistad y por las charlas durante la comida.

Al Dr. Toscano

Gracias por haber obtenido a pesar de todos los problemas que le causaron, las ocho estructuras de este trabajo.

Al Dr Gracia Mora.

Por enseñarme que el trabajo de un químico empieza en la biblioteca y acaba en la biblioteca

A los que hoy ya no están conmigo pero que siempre los llevó en el corazón.

“La vida es demasiado importante para tomarla en serio”.

Michelle

Índice

Capítulos	Página
Introducción	1
Objetivos	2
1. Antecedentes	
1.1 Ligantes Imidodifosfinatos	3
1.2 Éteres corona y Química Supramolecular	12
2. Parte Experimental	21
3. Resultados	
3.1 Puntos de fusión, Rendimientos y pesos moleculares	27
3.2 Datos Espectroscópicos:	
Infrarrojo	28
Espectroscopía de masas	29
Resonancia nuclear magnética	30
3.1 Análisis elemental	33
3.2 Datos cristalográficos	34
4. Discusión de Resultados	77
5. Conclusiones	82
6. Espectros	83
Apéndice A	96
Referencias	97

INTRODUCCION:

En general se ha prestado muy poca atención al estudio de los derivados de metales alcalinos, a pesar de que son ampliamente utilizados como materias primas para la obtención de compuestos más complejos.

Las sales alcalinas de los ligantes tetrafenildicalcogenoimidodifosfinatos, $M[\phi_2EPNPE\phi_2]$ donde E= O, S ó Se y M= metal alcalino, han sido principalmente empleadas para sintetizar complejos de estos ligantes con metales tanto transicionales como representativos. A pesar de que el interés por el estudio de estos complejos ha aumentado en los últimos años, es muy poco lo que se conoce acerca de sus derivados alcalinos.

Este trabajo pretende ampliar un poco más la información sobre la estructura aniónica, $[\phi_2EPNPE\phi_2]^-$, de los complejos alcalinos, así como ver la posibilidad de generación de nuevos heterociclos inorgánicos (libres de carbono) de seis miembros con los metales alcalinos pesados Rb y Cs. Para esto se emplearán los ligantes macrocíclicos, éteres corona, con los cuales se coordinará a los metales alcalinos Li, Rb y Cs de tal forma que en los complejos resultantes la interacción con el catión sea menor y el anión se comporte con mayor libertad.

OBJETIVOS:

Sintetizar y caracterizar los complejos tetrafenildicalcogenoimidodifosfinatos 15-C-5 de Li y 18-C-6 de Rb y Cs, para obtener una mayor información acerca de las estructuras aniónicas de estos compuestos y la posible formación de anillos inorgánicos.

Se pretende observar la relación que existe entre el tamaño del catión y la corona con la interacción entre el catión alcalino y el anión tetrafenilimidodifosfinato. En estudios anteriores a este trabajo en los cuales se reportaron los compuestos tetrafenildicalcogenoimidodifosfinatos (S y Se) 18-C-6 con los metales Na y K, no se presentó una interacción catión-anión, lo cual es explicado por el ajuste del catión dentro de la corona. El ion potasio se ajusta perfectamente a la corona, en cambio el ion sodio es pequeño para la cavidad de la corona, en ambos casos la corona logra abstraer al catión, permitiendo que el anión se comporte con una mayor libertad. Tomando en cuenta estos antecedentes se espera que para el caso de los compuestos tetrafenilimidodifosfinatos (S y Se) 15-C-5 de Li, no se presente una interacción entre el litio y el anión, puesto que el litio tiene un diámetro menor que la corona. Sin embargo en el caso de los compuestos tetrafenildicalcogenoimidodifosfinatos 18-C-6 (S y Se) de Rb y Cs, se espera que presenten una interacción catión-anión, puesto que ambos son cationes muy grandes para la corona, con lo cual el catión trataría de completar su esfera de coordinación estableciendo interacciones con los calcógenos del ligante, formando anillos inorgánicos.

1. ANTECEDENTES

1.1 Ligantes Imidodifosfinatos.

El estudio de compuestos que contienen centros PNP, ha ido incrementándose en los últimos años. Los ligantes conocidos con el nombre genérico imidodifosfinatos, $[R_2EPNPER_2]$ donde E = O, S ó Se y R = alquilo ó fenilo, son ligantes β -difuncionales muy versátiles, que tienden a coordinarse de forma bidentada, por lo que son capaces de formar anillos inorgánicos (libres de carbono) de seis miembros, flexibles.¹ Este tipo de ligantes son considerados análogos inorgánicos de los β -dicetonatos $[R_2C(O)CHC(O)R_2]$ (R= alquilo ó arilo), muy ampliamente usados en la química de coordinación.

Se ha encontrado que algunos complejos metálicos de estos ligantes tienen importantes aplicaciones como reactivos de desplazamiento químico en RNM^{2,3}, como extrayentes selectivos de metales⁴ y en catálisis⁵.

El ligante tetrafenil imidodifosfinato presenta las siguientes estructuras tautoméricas

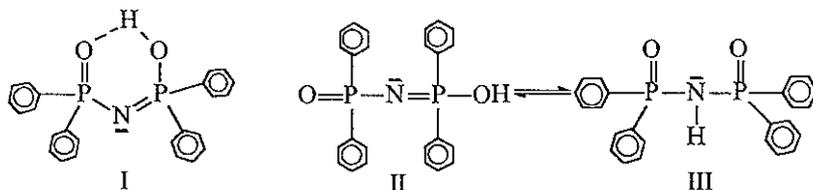


Figura 1

Antes de la determinación de la estructura cristalina, este ligante fue considerado como el tautómero III, con un enlace N-H⁶ ó como una molécula con la presencia de un tautómero cíclico no lineal I⁷. En 1982 Nöth⁸ determinó la estructura cristalina y molecular

del ligante (fig 2). Encontró que en el estado sólido el ligante se encuentra presente como el tauómero II, de esta manera el ligante es un ácido imidodifósfinico. El ángulo PNP es de 180° . La distancia P-N es corta lo que sugiere un orden de enlace aproximadamente de 2. En el estado cristalino las moléculas están unidas unas a otras a través de puentes de hidrógeno OH---O, formando cadenas infinitas. Su naturaleza polimérica hace que este compuesto sea insoluble en muchos disolventes. Una consecuencia de los puentes de hidrógeno son las distancias largas P-O. Los átomos de oxígeno se encuentran orientados en posición trans con respecto al segmento PNP. Las distancias P-N y P-O, son iguales respectivamente, debido a la migración del átomo de hidrógeno entre los dos átomos de oxígeno.

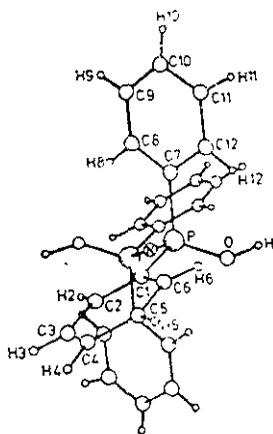


Figura 2. Estructura molecular del ácido tetrafenilimidodifosfínico.

En general el ligante en su forma aniónica se coordina de forma bidentada a través de los dos átomos de oxígeno, dando como resultado estructuras inorgánicas quelato, las cuales pertenecen a una clase particular de metalociclos libres de carbono. Para permitir la coordinación en los complejos metálicos se requiere de un giro sobre el enlace P-N dando como resultado una configuración cis de los enlaces P-O del anión.

Schmidpeter y Groeger⁹ fueron los primeros en preparar un quelato con este ligante, obteniendo el complejo tetrafenilimidodifosfinato de zinc. En este artículo sólo es reportada la síntesis.

Se han descrito en la literatura varios derivados del ligante tetrafenilimidodifosfinato $[(\phi_2\text{PO})_2\text{N}]$ tanto con metales representativos como transicionales, algunos ejemplos son: $\text{Na}^{10,11}$, K^{12} , Be^{13} , Al , Cd , Mn , Hg , U^{14} , In^{15} , Si , Ge^{16} , $\text{Sn}^{10,16,17,18}$, Pb^{12} , Bi^{19} , lantanidos^{2,20,21,22}, Ti^{23} , V^{11} , Cr^{24} , Mo^{25} , Re^{26} , Co , $\text{Ni}^{14,27}$, Cu^{28} y Ga^{29} entre otros.

Cea y colaboradores² prepararon quelatos imidotetrafenildifosfinatos con La, Pr, Nd y Eu. Posteriormente Rudler y colaboradores propusieron el uso de estos compuestos como reactivos de desplazamiento químico en RNM para ácidos carboxílicos. Los quelatos de los iones metálicos utilizados mostraron que el desplazamiento químico a campo alto al agregar diferentes compuestos con distintos grupos funcionales decrece en el orden ácidos carboxílicos > fenoles, alcoholes > aminas > ésteres >> cetonas. La efectividad de los quelatos a los desplazamientos químicos inducidos decrece en el orden Pr > Nd > Eu.

Muy recientemente el complejo de plata $[\{\text{Ag}(\phi_2\text{PONPO}\phi_2)\}_4] \cdot 2\text{EtOH}$ reportado por Rudler y colaboradores⁵, mostró en estudios preliminares ser un catalizador prometedor para la epoxidación de alquenos.

El ligante tetrafenilditioimidodifosfínico presenta las formas tautoméricas IIa y IIIa.

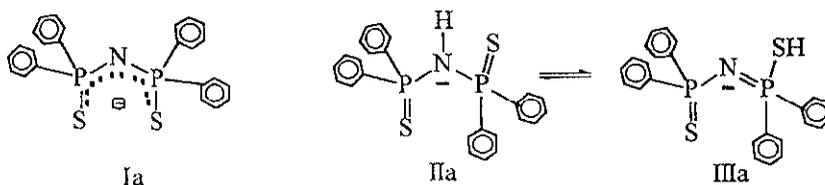


Figura 3

Schmidpeter y Groeger³⁰, a través del análisis de infrarrojo del sólido tetrafenilditioimidodifosfínico concluyeron que la molécula presenta preferentemente la estructura imido IIa y no la estructura tiol IIIa³¹. Estudios de rayos X de un cristal único de $[\phi_2PS]_2NH$ ³² muestran que efectivamente se presenta preferentemente la estructura imido IIa (figura 4), el esqueleto SPNPS presenta una conformación trans relativa al grupo central PNP, que contrasta con la conformación cis encontrada en el anión cuando actúa como agente quelante. Existen interacciones por puentes de H entre los grupos P-S y N-H de moléculas adyacentes que son las responsables de la formación de dímeros en el estado sólido^{32b} (figura 5). Este puente de hidrógeno explica porqué las distancias P-S son distintas, siendo más larga aquella donde se presenta la interacción con el hidrógeno. La distancia P-N en el ligante neutro de 1.67 Å, comparada con la distancia de otros sulfuros de fosfinas 1.77 Å es más corta, lo que indica que este enlace tiene algo de carácter de doble enlace. La distancia P=S es de 1.95 Å lo cual indica un orden de enlace de 2. El ángulo que forma el grupo PNP es de 132.6°. El átomo de hidrógeno enlazado al nitrógeno está solamente 0.17 Å por debajo del plano PNP, lo cual indica una tendencia hacia la hibridación sp^2 en el átomo de nitrógeno.

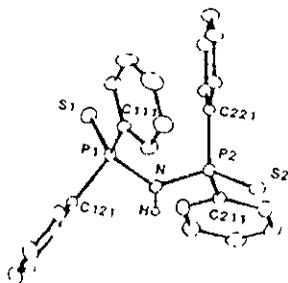


Figura 4. Estructura molecular del ácido Tetrafenilditioimidodifosfínico

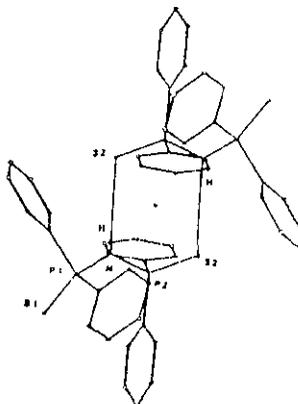


Figura 5. Formación del dímero en el estado sólido del $[\phi_2PS]_2NH$

Los primeros en preparar quelatos con un ligante ditionimidodifosfínico fueron Schmidpeter y Groeger³, los cuales reportaron la síntesis de los quelatos de Ni y Cd.

Estudios posteriores³³ demostraron que el Ni presenta una geometría tetraédrica, siendo el primer ejemplo de quelato tetraédrico de este metal con un centro NiS₄

Se han preparado quelatos de este ligante tanto con metales representativos como con metales de transición, algunos ejemplos: Mn³⁴, In¹⁵, Bi³⁵, Pb³⁶, Tl³⁷, Sn^{38,39}, Te⁴⁰, Au⁴¹, Cu^{31,42,43}, Ag⁴⁴, Rh, Ru⁴⁵, Pd, Pt^{27,31,45,46}, Fe^{27,43}, Ni^{27,46}, Co^{27,31,43,47}, Hg³¹, Zn^{27,31}, Y⁴⁸, Ba⁴⁹, Se⁵⁰, Sm⁵¹ entre otros.

Bereman y colaboradores⁴² prepararon el quelato tetrafenilditioimidodifosfinato de cobre II, debido a las semejanzas que tiene el quelato con un sistema enzimático de cobre tipo I. El quelato se puede utilizar como modelo de las propiedades físicas y químicas del sistema enzimático, el cual se encuentra en un ambiente pseudotetraédrico al igual que el complejo.

Woollins y colaboradores⁴⁶ en 1995, describieron la estructura cristalina del ligante NH[φ₂PSe]₂ (fig. 6). Las distancias de enlace P=Se 2.085 y 2.101 Å, son normales y como era de esperarse más largas que las distancia P=S en el análogo de azufre 1.937 y 1.95 Å. Las distancias P-N son 1.678 y 1.686 Å, con un ángulo PNP de 132.3°, el cual indica una sustancial cantidad de carácter sp² en el átomo de nitrógeno. Estos también se ve reflejado por el muy pequeño grado de piramidalización en el centro de nitrógeno; el átomo de nitrógeno está solamente 0.15 Å fuera del plano de sus sustituyentes. El enlace P=Se es trans. Las moléculas en el ligante están unidas por puentes de hidrógeno N-H--Se formando dímeros (fig 7). Es interesante que las distancias de enlace P=Se difieren significativamente con el puente de hidrógeno con el selenio, el Se(1) presenta una distancia más larga P=Se que el Se(2) como una consecuencia de este. El tetrafenildiselenoimidodifosfinato, frente a la desprotonación y la coordinación, actúa como un ligante bidentado y cambia su conformación. En este artículo también se presentan los datos espectroscópicos y la estructura de rayos X del primer ejemplo de un complejo conteniendo al ligante [N(φ₂SeP)₂]⁻ el complejo de [Pt{N(SePφ₂)₂-Se, Se'}₂]* CHCl₃

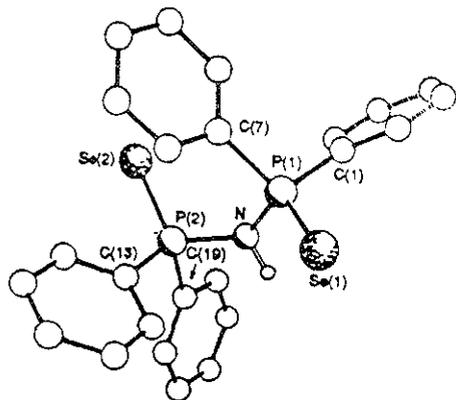


Figura 6. Estructura molecular del ligante tetrafenildiselenoimidodifosfínico.

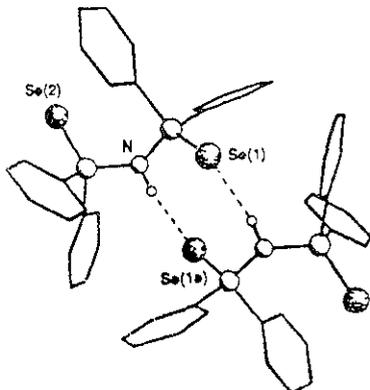


Figura 7. Formación del dímero en estado sólido del $\text{NH}[\phi_2\text{PSe}]_2$

Los complejos de este ligante en comparación con sus análogos de azufre y oxígeno han sido menos estudiados algunos ejemplos encontrados en la literatura son : Pd, Pt^{45,46}, Rh, Ru⁴⁵, In, Bi, Sb⁵², Sn^{53,54}, Zn, Cd, Pb, Hg⁵⁴, Y⁴⁸, Re⁵⁵, Al, Ga⁵⁶ y Sm⁵¹.

Los ligantes neutros de S y Se son isoestructurales, ya que en ambos el ángulo PNP es de 132°, con los enlaces P=E orientados en posición anti e interacciones de hidrógeno entre los grupos P=E y NH de moléculas adyacentes, dando como resultado la formación de dímeros en el estado sólido. A continuación se muestran algunas distancias de enlace y ángulos de los ligantes en su forma neutra.

Tabla 1. Distancias y ángulos de enlace para el bis(difenilfosfina)amina, $\phi_2\text{PNHP}\phi_2$ (dppa) y sus calcogénidos.⁵⁷

Ligante	P-E (Å)	P-N (Å)	N-H (Å)	NPE (°)	PNP (°)
$\phi_2\text{PNHP}\phi_2$	-	1.692(2)	0.977(4)	-	118.9(2)
$\phi_2\text{OPNPOH}\phi_2$	1.519(2)	1.535(1)	-	116.69(8)	180.0
$\phi_2\text{SPNHPS}\phi_2$	1.950(1)	1.671(2)	0.807(20)	114.73(7)	132.62(11)
	1.936(1)	1.684(2)		115.53(7)	
$\phi_2\text{SePNHPSe}\phi_2$	2.101(1)	1.686(3)	0.94	116.1(1)	132.3(2)
	2.085(1)	1.678(4)		114.5(1)	

Un enlace P-N sencillo presenta una longitud de enlace de 1.77 Å y la longitud de enlace para un enlace doble P=N es de 1.56 Å. Para todos los ligantes en su forma neutra la longitud del enlace P-N se encuentra entre aquellos valores de un enlace doble y uno sencillo, sugiriendo un enlace de carácter múltiple.

La reacción de estos ligantes con iones metálicos permite la desprotonación del grupo NH y la quelatación E, E' del anión, dando como resultado un incremento en la deslocalización electrónica de la cadena EPNPE.

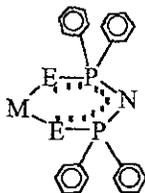


Figura 8. Coordinación del anión $[(EP\phi_2)_2N]^-$ (E= O, S ó Se) a un centro metálico.

Las sales alcalinas, $[M][(EP\phi_2)_2N]$ han sido ampliamente usadas para formar una gran variedad de complejos metálicos, sin embargo es poca la información que se tiene sobre de ellas. Las sales alcalinas del ligante tetrafenilditioimidodifosfinato, $[M][\phi_2SPNPS\phi_2]$, han sido objeto de algunos estudios. En este camino Schmidpeter³⁰ reportó la síntesis de los aductos de dioxano y THF de litio, así como el derivado de potasio y McQuillan³¹ reportó el espectro de infrarrojo de la sal de potasio.

Cea y colaboradores⁵⁸, informaron de la sal de potasio del ligante tetrafenilditioimidodifosfinato coordinada al éter corona 18-C-6, $[K(18-C-6)][\phi_2SPNPS\phi_2]$. El estudio cristalográfico reveló que no hay cambio en el ángulo de enlace PNP (132.6°) comparado con el de la molécula del mismo ligante en su forma neutra, $NH[PS\phi_2]_2$, además de que se acortan las distancias de enlace P-N y se alargan las distancias de enlace P-S

también en comparación con la misma molécula, lo que indica una pequeña deslocalización de la carga en el sistema SPNPS. No existe una interacción entre los átomos de azufre del anión y el ion potasio.

En 1994 se publicaron datos de la estructura de la sal de potasio del anión tetrafenilditiodifosfinato⁵⁹, $K[\phi_2\text{SPNPS}\phi_2]$ (fig. 9). La estructura de rayos x reveló que después de la formación de la sal y en comparación con la molécula del ligante en su forma neutra, la conformación de la cadena SPNPS cambia de anti a sin, al coordinarse ambos átomos de azufre al ion potasio. Se observó también que después de la desprotonación del átomo de nitrógeno, se presentó una pequeña contracción del ángulo PNP [de 132.6 a 128.6°], además de que se presenta una disminución en la longitud de enlace P-N [de 1.67 y 1.68 a 1.59 Å] y un aumento en la longitud de enlace P-S [de 1.95 y 1.93 a 1.978 Å]. También se presenta un incremento en el ángulo NPS [de 114.7 y 115.3 a 120.7°]. Estos cambios en las distancias de enlace reflejan un incremento en la deslocalización electrónica en el segmento SPNPS. Este compuesto se encuentra unido con átomos de potasio y azufre de moléculas adyacentes formando anillos de cuatro miembros K_2S_2 , produciendo un polímero escalonado (fig. 10). El potasio parece presentar una geometría octaédrica donde existen interacciones electrostáticas K-fenilo [3.36 Å], además de las interacciones del mismo potasio con los átomos de azufre de hecho las distancias de enlace K-S son de 3.203 y 3.279 Å dentro del anillo de seis miembros que se forma.

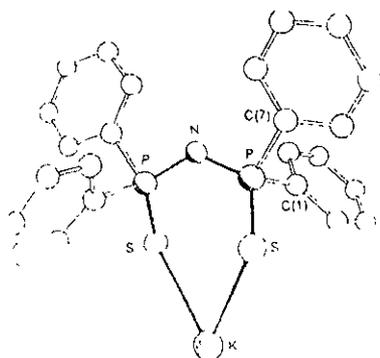


Figura 9. Estructura molecular del $K[\phi_2\text{SPNPS}\phi_2]$

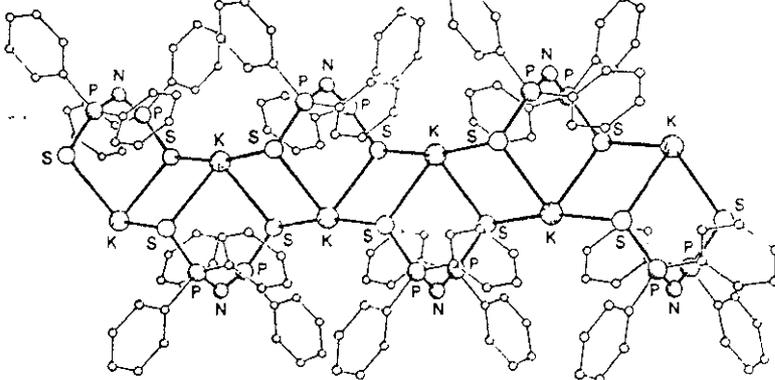


Figura 10. Cadena polimérica escalonada del compuesto tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio

Cea y colaboradores⁶⁰, presentaron la estructura cristalina del compuesto tetrafenilimidodifosfinato 18-C-6 de potasio, $[K(18-C-6)][\phi_2OPNPO\phi_2]$. La determinación de la estructura de rayos x muestra la presencia de un anillo inorgánico (libre de carbono) monohidratado. El ion potasio se encuentra directamente coordinado a los seis átomos de oxígeno del éter corona, a los dos átomos de oxígeno del anión bidentado, $[(\phi_2OP)_2N]^-$ y al átomo de oxígeno de una molécula de agua. Este compuesto presenta una estructura totalmente diferente a su análogo de azufre, muestra una interacción anión-metal y una conformación cis. Las seis distancias K-O del éter corona no son equivalentes [2.905(4)-3.037(5) Å]. Este hecho y la separación del potasio por arriba del plano de los oxígenos del éter corona 1.05 Å prueban la existencia de una interacción fuerte anión-cation. El fuerte enlace K-O, así como el efecto quelato, son los responsables del distinto comportamiento para el $[K(18-C-6)][\phi_2EPNPE\phi_2]$ (E = O, S). El complejo tiene una estructura cristalina ortorrómbica, con un grupo espacial $P2_12_12_1$ y cuatro moléculas en la celda unitaria.

En 1996 se publicó la estructura cristalina para el tetrafenildiselenoimidodifosfinato 18-C-6 de potasio, $[K(18-C-6)][\phi_2SePNPSe\phi_2]$ ⁶¹. El ion potasio presenta un inusual número de coordinación de 10. Se encuentra coordinado a los seis átomos de oxígeno del éter corona y a cuatro átomos de carbono, dos de cada uno de los dos ligandos aniónicos que se encuentran cercanos a la parte catiónica. Este compuesto es isoestructural, con su análogo de azufre, ambos son monoclinicos y presentan un grupo espacial $C2/c$ con cuatro moléculas en la celda unitaria

1.2 Éteres Corona y Química Supramolecular

Los éteres corona desarrollados por Pedersen⁶², pertenecen a una categoría de ligantes macrocíclicos más general, conocida como coronandos. Estas moléculas están formadas por arreglos cíclicos de heteróatomos unidos por unidades $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, que rodean al átomo metálico formando un arreglo tipo corona, los cuales tienen la capacidad de formar complejos estables con iones de metales alcalinos, empleando esencialmente interacciones electrostáticas entre la carga negativa de los oxígenos en el dipolo C-O y el catión metálico. Debido a que estos macrocíclicos contienen oxígenos hidrofílicos y grupos $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ lipofílicos, muchos de ellos son solubles tanto en medios hidrofílicos (metanol o agua) como en disolventes lipofílicos (cloroformo o tolueno).

La propiedad de estos compuestos de interactuar con iones y transportarlos a través de algún medio lipofílico, ha sido empleada para síntesis que de lo contrario serían muy difíciles de hacer, por esta propiedad a estos compuestos también se les ha denominado "ionóforos" (*portador de iones*), que se pueden comparar en cuanto estructura con cierto tipo de antibióticos⁶³. Estos compuestos parecen tener similitudes con ciertos antibióticos como la valinomicina y la nonactina, ya que éstas últimas tienen grupos éter, éster y amida cuyos efectos biológicos están relacionados con el transporte de Na^+ y K^+ a través de la membrana celular.

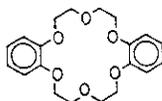
Los primeros ionóforos sintéticos que obtuvo Pedersen en 1967, fueron los hexaéteres cíclicos 18-C-6 y dibenzo [18-C-6]. La química que involucra a los éteres corona y sus análogos suele llamarse química anfitrión-huésped (acuñado por Pedersen) o química Supramolecular. Podemos definir un anfitrión como una molécula que puede interactuar en forma no covalente con un huésped enlazado. Los anfitriones pueden ser acíclicos, macrocíclicos u oligoméricos. Poseen cavidades o hendiduras en las cuales los huéspedes pueden acomodarse. El término "epitopo" se utiliza para referirse a la parte del huésped que se acompleja con el anfitrión. Los sitios de enlace de los anfitriones pueden interactuar con el huésped por la combinación de interacciones no covalentes, tales como enlaces de

hidrógeno, ion-dipolo, fuerzas electrostáticas, fuerzas de van der Waals, donador-aceptor de electrones, interacciones π e interacciones hidrofóbicas, las cuales mantienen unidos a los complejos resultantes.⁶⁴

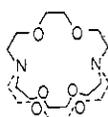
Los huéspedes son moléculas o átomos que pueden tener carga o pueden ser neutros cuyos epitopos presentan diversos sitios de enlace complementarios en carga y requerimientos estéricos al anfitrión.

Algunos de los anfitriones más representativos se presentan en la figura 11.

(a)

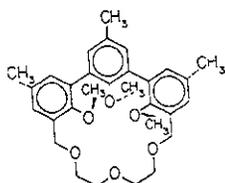


(1) éteres corona o coronandos

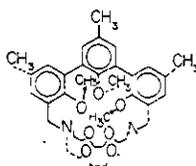


(2) criptando

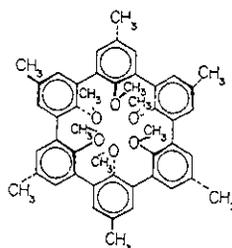
(b)



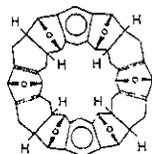
(3) hemiesferando



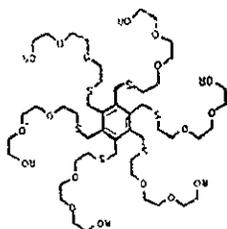
(4) criptahemiesferando



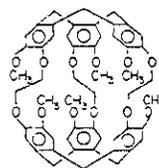
(5) esferando



(6) cavitando



(7) podando



(8) anfitrión ciclofano

Figura 11. Tipos de anfitriones y miembros representativos. a) anfitriones conformacionalmente móviles. b) anfitriones conformacionalmente restringidos

Los anfitriones se pueden clasificar en dos tipos: los conformacionalmente no restringidos y conformacionalmente restringidos. De los primeros se incluyen a coronatos y criptandos. Los ligantes multidentados y monocíclicos que poseen cualquier tipo de átomos donadores se denominan coronandos (compuestos "corona"), mientras que el término "éter corona" se reserva para los oligoéteres cíclicos que contienen exclusivamente oxígeno como átomo donador. Para diferenciar los ligantes corona de sus respectivos complejos de iones metálicos surgió el término coronato. Los criptandos están conformadas no sólo por un anillo corona, sino que además constan de una cadena oligoéter lo que da lugar a un ligante bicíclico. Los criptandos convencionales poseen dos átomos de nitrógeno como cabezas puente que son unidades características y que además están unidas por tres cadenas oligoéter de diferente longitud y número de átomos donadores. Lehn fue el que diseñó su síntesis y los obtuvo, llamándolos criptandos (derivado de la palabra griega *cryptos* que significa ocultar) para expresar su especial forma topológica. Sus complejos correspondientes se denominan criptatos.

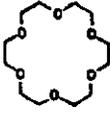
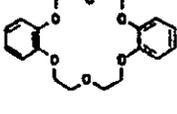
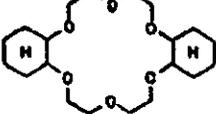
Entre los anfitriones conformacionalmente restringidos se encuentran los hemiesferandos que se pueden definir como anfitriones macrocíclicos con tres ó más grupos contiguos rígidos, como pueden ser unidades anillo que forman una parte del anillo. Las unidades rígidas tienen grupos que pueden formar parte del enlace y se proyectan hacia la cavidad. Los critahemiesferandos se pueden pensar como el resultado de unir un criptando y un hemiesferando. Los esferandos son anfitriones que están compuestos completamente de unidades rígidas. Los grupos de enlace se encuentran unidos a las unidades rígidas y convergen en los sitios de enlace. Los cavitandos han sido definidos como moléculas con cavidades que se amoldan de tal forma que tienen al menos las dimensiones de iones pequeños, átomos o moléculas. Los podandos son compuestos tipo corona y criptandos de cadenas abiertas con sitios donadores como O, N, S, P y As.

Los huéspedes típicos incluyen a los iones metálicos, iones amonio, especies polares neutras como el acetonitrilo, halogenuros entre otros.

Nomenclatura.

La nomenclatura en la química anfitrión-huésped puede ser sistemática o no sistemática. Es más sencillo utilizar la nomenclatura no sistemática propuesta por Pedersen, en la cual el prefijo denota los sustituyentes mayores en el anfitrión, el primer número denota el tamaño del macrociclo, la palabra corona por ejemplo identifica al compuesto como éter corona y el último número especifica el número total de heteroátomos en el anillo. Esta nomenclatura sin embargo corre el riesgo de no ser muy específica cuando se trata de definir la localización exacta de los átomos donadores, núcleos de benceno, unidades de ciclohexano u otras unidades que pudieran acompañar al anillo principal del éter corona. Así surge una nomenclatura más sistemática, a parte de la recomendada por la IUPAC. (tabla 2)

Tabla 2. Comparación de la nomenclatura empleada para éteres corona a través del tiempo.

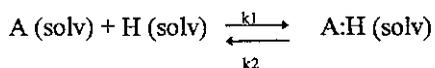
Estructura			
Designación IUPAC	1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctodecano	2,5,8,15,18,21-hexaoxatriciclo[20.4.0.0]hexacosano-1(22),8,11,13,23,24-hexaeno	2,5,8,15,18,21-hexaoxatriciclo[20.4.0.0]-hexacosano
Nombre corto (nomenclatura propuesta por Pedersen)	[18]corona-6	dibenzo [18]corona-6	dicyclohexano[18]corona-6
Notación corta	[18]C6	DB[18]C-6	DCH[18]C-6
Nuevo sistema	18<O ₆ coronando-6>	18<O ₆ (1,2)benzo.2 ₂ -(1,2)benzeno 2 ₂ coronand o-6>	18<O ₆ (1,2)ciclohexano.2 ₂ (1,2)cicl ohexano.2 ₂ coronando-6>

Desde el descubrimiento de los éteres corona no se han dejado de sintetizar especies corona con otras distribuciones así en número y tipo de heteroátomos o sitios donadores diferentes como nitrógeno, fósforo, arsénico o azufre. Así se ha logrado obtener: a) anillos rígidos⁶⁵; b) una gran variedad de tamaños de anillo. Cualquier número de miembros en el anillo y átomos donadores en el mismo⁶⁶; c) Diferentes arreglos geométricos de los átomos donadores en el anillo⁶⁷; d) moléculas en las que el azufre es un átomo donador alternativo⁶⁸,

e) moléculas con nitrógeno como átomo donador⁶⁹; f) coronandos mixtos (O, N, S, P)⁷⁰; g) coronandos heteroaromáticos, los cuales implican la incorporación de un núcleo aromático dentro del anillo del éter corona, en el cual el átomo donador del heterociclo (furano, piridina, tiofeno, etc.) se localiza en la posición etano con lo que se logra una óptima capacidad donadora⁷¹; h) sitios donadores incorporados a grupos funcionales⁷².

La interacción de un huésped con su anfitrión, genera una supermolécula o complejo que se caracteriza por su estabilidad termodinámica y cinética.

La expresión de equilibrio para el complejamiento de un anfitrión (A) y un huésped (H) es simple, aunque se tienen que tomar en consideración muchos factores que sobre ella influyen.



$$K_{\text{equilibrio}} = K_1/K_2$$

Entre estos factores se encuentran los cambios conformacionales que afectan tanto a anfitriones como huéspedes antes y durante el evento de complejación, así como la reorganización del disolvente durante el proceso de enlace.

La fuerza del enlace en un macrociclo es mayor que la de su análogo acíclico. A este fenómeno se le llama efecto macrociclo o efecto quelato⁷³, que junto con la complementariedad y la preorganización son los factores que contribuyen en la capacidad total de enlace de un anfitrión.

La complementariedad se refiere al enlace óptimo, el epitopo del huésped debe acomodarse en el sitio de reconocimiento de su anfitrión tan exacto como pueda ser posible en términos de tamaño, complementariedad electrónica y compatibilidad estérica con grupos vecinos. El anfitrión debe proveer al huésped con el número correcto y tipo de sitios de enlace.

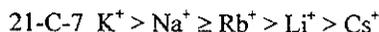
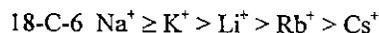
La tabla 3 muestra los diámetros de las cavidades de los éteres corona y los diámetros iónicos de algunos metales.

Poliéter	diámetro de la cavidad (Å)	Ion	diámetro iónico (Å)
14-C-4	1.2-1.5	Li ⁺	1.36
15-C-5	1.7-2.2	Na ⁺	1.94
18-C-6	2.6-3.2	K ⁺	2.66
21-C-7	3.4-4.3	Rb ⁺	2.94
		Cs ⁺	3.34
		NH ₄ ⁺	2.86
		Ag ⁺	2.52
		Ba ⁺²	2.68

Tabla 3. Tamaño del anillo para diferentes éteres corona y diámetros iónicos.⁷⁴

Los tamaños óptimos del anillo son aquellos que proveen el mejor ajuste entre el catión y la cavidad.

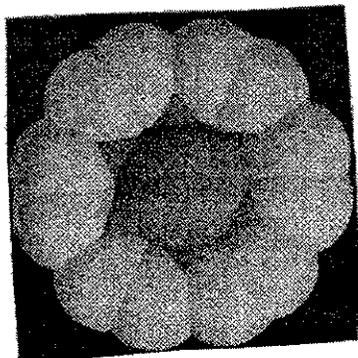
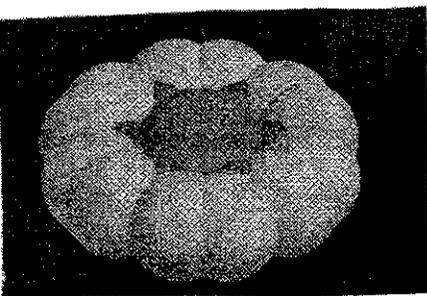
La selectividad de complejación de los éteres corona por los iones alcalinos fue investigada en fase gaseosa por la aplicación del método cinético. El concepto de máximo punto de contacto describe mejor las selecciones en fase gaseosa debido a que se prefiere el enlace por el metal con el menor diámetro que aquel metal predicho por el concepto de mejor ajuste. El siguiente orden de selectividad fue observado para iones alcalinos:



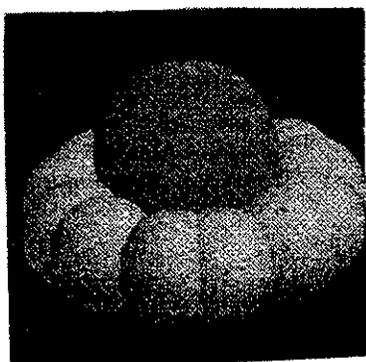
La diferencia de afinidades que se observan en fase gaseosa y en solución, sugiere que los efectos del disolvente son muy importantes⁷⁵. En general los anfitriones neutros son complejantes más pobres de cationes en agua que en metanol. Siendo este último un disolvente más conveniente que el agua evidentemente porque el metanol es un medio solvatante más débil y compite menos con el poliéter por los cationes.

Los complejos más fuertes se forman cuando el ion se acomoda muy bien dentro de la cavidad. Por ejemplo el 18-C-6 tiene una gran selectividad por los iones K^+ , comparado con otros iones de metales alcalinos, debido a que el diámetro del ion permite un acoplamiento perfecto dentro de la cavidad. Esto maximiza la interacción electrostática entre el plano de los oxígenos y el catión. En el caso de cationes más pequeños, el éter corona no adopta una configuración plana y trata de hacer máxima la interacción electrostática envolviendo a su alrededor al ion metálico a expensas del incremento en la rigidez del macrociclo. A su vez, los cationes más grandes no pueden entrar en la cavidad y en lugar de ello permanecen sobre el plano del éter corona, disminuyéndose de esta manera la interacción electrostática. Para estos cationes se puede lograr la complejación mediante un arreglo tipo sandwich entre dos macrociclos.

Se determinó la estructura molecular del 18-C-6 con su huésped ideal K^+ ⁷⁶ y Cs^+ (fig.12). Es claro que el Cs^+ no ejemplifica el principio de complementariedad debido a su gran tamaño respecto a las dimensiones de la cavidad de enlace. El catión todavía se puede enlazar pero debe “posarse”, en el anfitrión más que “anidarse” en su cavidad. Las diferencias de compatibilidad entre K^+ y Cs^+ para la complejación 1:1 por el 18-C-6 se refleja en las energías libres de enlace en metanol de -8.2 y -6.5 Kcal/mol respectivamente.



(a)



(b)

Figura 12. a) Estructura de rayos x del $[K(18-C-6)]^+$.

b) Estructura de rayos X del $[Cs(18-C-6)]^+$ ^{77 78}

Se ha encontrado que los agentes complejantes más efectivos para los metales alcalinos son aquellos que contienen de 5 a 10 átomos de oxígeno cada uno separado del otro por dos átomos de carbono. Estos compuestos forman complejos 1:1 sal-poliéter en donde el catión queda atrapado dentro del anillo por los átomos de oxígeno. Es en el anillo, donde se presentan interacciones electrostáticas entre el catión y los oxígenos en el dipolo

C-O". En ocasiones el huésped debe llenar adicionalmente sitios de coordinación con el disolvente. Los cationes alcalinos se complejan al menos con 8 sitios de enlace si están disponibles, debido a la necesidad de vencer sus enormes energías de hidratación. Es claro que para que un anfitrión sea complementario con su huésped debe proveerlo con sus tipos apropiados de sitios de enlace.

La habilidad de los éteres corona de unirse a cationes específicos no depende solamente del tamaño de la cavidad, sino que se puede modificar incorporando heteroátomos (S, N ó P) e introduciendo sustituyentes al macrociclo. Por ejemplo la introducción de átomos de N ó S al éter corona reduce la fuerza de complejación con los iones de los metales alcalinos mientras que incrementa su habilidad para complejar iones Ag^+ .

Los criptandos encapsulan a los iones alcalinos y alcalino térreos con una estabilidad mayor que aquella de los éteres corona. Esto es debido a que estos compuestos tienen la capacidad de envolver completamente al catión, con lo cual toda la superficie del catión entra en contacto con los átomos donadores del ligante.

2. Parte Experimental

Se siguió el siguiente plan de trabajo:

- a) Síntesis de la bis(difenilfosfino)amina, $\phi_2\text{PNHP}\phi_2$, a partir de hexametildisilazano, $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$, y clorodifenilfosfina, $\phi_2\text{PCl}$.
- b) Obtención de los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos, $\phi_2(\text{E})\text{PNHP}(\text{E})\phi_2$, donde $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ o Se , a partir de la bis(difenilfosfino)amina.
- c) Preparación de las sales de Li , Rb y Cs de los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos.
- d) Obtención de los complejos tetrafenildicalcogenoimidodifosfinatos de Li (15-C-5), Rb (18-C-6) y Cs (18-C-6).
- e) Caracterización de los compuestos obtenidos por medio de su pf, IR, espectrometría de masas, RNM y análisis elemental.
- f) Crecimiento de cristales por difusión y obtención de su estructura por medio de difracción de Rayos X.

Síntesis de la bis(difenilfosfino)amina, $\phi_2\text{PNHP}\phi_2$ ⁸⁰.

Para sintetizar los ligantes tetrafenildicalcogenoimidodifosfinatos es necesario sintetizar primero la bis(difenilfosfino)amina.

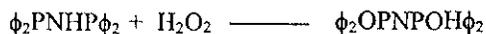
Se dejó gotear una disolución de $\phi_2\text{PCl}$ (24.4ml, 0.136mol) en 60ml de tolueno por un periodo de 30 min. a una disolución de $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$ (14.34 ml, 0.068mol) en 30ml de tolueno caliente (80 a 90°C). Se dejó a reflujo durante cinco horas a una temperatura de 90°C, bajo atmósfera inerte y con agitación constante. Pasado el tiempo de reacción se extrajo el tolueno y el subproducto formado (Me_3SiCl) del matraz de reacción mediante vacío. Se recristalizó con etanol seco en un reflujo de 3 horas, luego de las cuales se dejó el matraz de reacción en reposo lo que dio lugar a la formación de cristales. Se filtró y se guardó bajo atmósfera de Ar. El punto de fusión del producto fue de 145-146 °C (lit⁷⁹ 149 - 151°C) y se obtuvo un rendimiento del 61%.

La reacción general es:



Síntesis del ácido tetrafenilimidodifosfínico, $\phi_2(\text{O})\text{PNP}(\text{O})\text{H}\phi_2$.

Se adicionó gota a gota 3ml de H_2O_2 (50%) a una solución fría y en agitación de 5g (0.013mol) de $\phi_2\text{PNHP}\phi_2$ en 50ml de THF seco. Se obtuvo un sólido blanco que se filtró y lavó con THF y etanol. Se obtuvo un rendimiento del 70.53% y un pf de 271 -272 °C (lit⁷⁹ 268-269 °C).



Síntesis del ácido tetrafenilditioimidodifosfínico, $\phi_2(\text{S})\text{PNHP}(\text{S})\phi_2$.

Para obtener este compuesto, se dejó reaccionar en un reflujo de 6 horas y bajo atmósfera inerte, 1g (0.031 mol) de azufre con 5g (0.013mol) de $\phi_2\text{PNHP}\phi_2$, todo en 100ml de tolueno anhidro. Se obtuvieron cristales que se lavaron con hexano. El rendimiento fue de 74% y los cristales funden a 215- 216°C (lit⁷⁹ 212- 215°C).



Síntesis del ácido tetrafenildiselenoimidodifosfínico, $\phi_2(\text{Se})\text{PNHP}(\text{Se})\phi_2$.

Se dejó reaccionar en un reflujo de 6 horas y bajo atmósfera inerte 1.621g (0.00424mol) de $\phi_2\text{PNHP}\phi_2$, y 0.667g de selenio gris, todo en tolueno anhidro. Después de terminado el reflujo se dejó reposar el matraz de reacción por varias horas, lo cual dio pie a la formación de cristales. El pf fue de 212- 213°C con un rendimiento del 81.62%.



Síntesis de las sales de Li de los ácidos $\phi_2(\text{E})\text{PNHP}(\text{E})\phi_2$.

La sal de Li $[(\phi_2\text{PO})_2\text{N}]$ se obtuvo mediante la reacción en proporciones 1:1 del LiOH (0.0234g , 0.00098 mol) con el $\phi_2(\text{O})\text{PNP}(\text{O})\text{H}\phi_2$ (0.408g, 0.00098 mol) en 40 ml de metanol. Después de dos horas de agitación a temperatura ambiente, se filtró y se extrajo el disolvente con vacío. Obteniéndose un polvo color blanco con un punto de fusión de 244-248 °C.

seco, con un exceso de Li^0 . Posteriormente la solución se filtró y se extrajo el THF con vacío. La sal de Li del ligante con S funde en 163-165°C y la sal del ligante con Se en 166 - 168°C .

Síntesis de las sales de Rb de los ácidos $\phi_2(\text{E})\text{PNHP}(\text{E})\phi_2$.

Para la obtención de estas sales, se hizo reaccionar por dos horas a cada uno de los ácidos por separado en proporción 1:1, con RbOH el cual se puso en exceso, en 40ml de metanol. La sal del ligante con oxígeno fue la única que se disolvió completamente no se le extrajo el disolvente usándose así para obtener el compuesto con la corona. Las sales de ligantes con S y Se no se disolvieron en el metanol, por tanto sólo se filtraron y se secaron con vacío. La sal de Rb del ligante con S tuvo un punto de fusión de 335-340°C y la sal del ligante con Se descompone en 294°C.

Síntesis de las sales de Cs de los ácidos $\phi_2(\text{E})\text{PNHP}(\text{E})\phi_2$.

Para la obtención de estas sales, se hizo reaccionar por dos horas a cada uno de los ácidos por separado con un exceso de CsOH, en 40ml de metanol. La sal del ligante con oxígeno fue la única que se disolvió, se filtró para extraer lo que no se disolvió y posteriormente se extrajo el disolvente con vacío obteniéndose un polvo que fundió en 344-347 °C. Las sales de ligantes con S y Se no se disolvieron en el metanol, por tanto sólo se filtraron y se secaron con vacío. La sal de Cs del ligante con S tuvo un punto de fusión de 329 -332 °C y la sal del ligante con Se descompone en 280 °C.

Síntesis de los compuestos $\text{Li}(15\text{-C-5})[\phi_2(\text{E})\text{PNP}(\text{E})\phi_2]$

Para la obtención de estos compuestos se emplearon las sales obtenidas y se hicieron reaccionar por separado con un exceso del 15-C-5.

Para el compuesto del ligante con S la reacción se puso en etanol a reflujo por 24 horas, al cabo de las cuales la solución se coloreó de amarillo claro, se extrajo el disolvente y se obtuvo un polvo que tuvo un punto de fusión de 113 a 114 °C, utilizando sus propiedades de solubilidad, se cristalizó por difusión con CH_2Cl_2 / hexano. Se obtuvieron unos cristales incoloros con un punto de fusión en 128- 129°C.

Para los compuestos de los ligantes con oxígeno y selenio, la reacción se efectuó en metanol, a temperatura ambiente por un periodo de 3 horas, después de las cuales la solución se filtró y se extrajo el metanol con vacío. Se intentó obtener de ambos compuestos un monocristal, para lo cual se utilizó la técnica de cristalización por difusión usando como disolventes CH_2Cl_2 / hexano, del compuesto de selenio se obtuvo un cristal con un punto de fusión de 123-124 °C, sin embargo del compuesto con oxígeno se obtuvo un cristal gemelo con un punto de fusión de 294-296 °C.

Síntesis de los compuestos $\text{Rb}(18\text{-C-6})[\phi_2(\text{E})\text{PNP}(\text{E})\phi_2]$.

Para obtener estos compuestos se emplearon las sales de los ácidos por separado con un exceso del 18-C-6, todo en 40ml de etanol a temperatura ambiente, por un periodo de 3 horas, al final de las cuales se filtraron las soluciones y se extrajo el disolvente, todos los polvos se pusieron a cristalizar por difusión utilizando como disolventes CH_2Cl_2 / hexano. Del compuesto con S se obtuvieron cristales con un punto de fusión de 198-200°C, del compuesto con Se los cristales tuvieron un punto de fusión de 240-241 °C, y del de oxígeno el punto de fusión fue de 150-151°C.

Síntesis de los compuestos Cs(18-C-6)[$\phi_2(E)PNP(E)\phi_2$].

Para la obtención de estos compuestos también se utilizaron las sales de los ácidos por separado con un exceso del 18-C-6.

El compuesto con Se después de 1 hora de reacción en metanol, la solución se coloreó de amarillo se le evaporó el disolvente y se formaron unos cristales, los cristales se tornaron rosas, así que se disolvieron en CH_2Cl_2 y se filtró, posteriormente se le evaporó el disolvente, quedando un polvo blanco que funde con descomposición en $203^\circ C$.

Los compuestos con los ligantes con oxígeno y azufre se dejaron en agitación con la corona por un periodo de 2 horas en metanol, posteriormente se filtraron y se les evaporó el metanol con vacío. El compuesto con azufre funde en $200-202^\circ C$ y el de oxígeno descompone en $220^\circ C$. Estos compuestos tuvieron rendimientos altos 89.8% y 85.28% respectivamente. Se obtuvieron monocristales por el método de difusión, para los tres compuestos.

3. Resultados

3.1 PUNTOS DE FUSIÓN, RENDIMIENTOS Y PESOS MOLECULARES DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS.

COMPUESTO	Punto de Fusión (°C)	% Rendimiento	Peso molecular (g/mol)
$\phi_2\text{PNHP}\phi_2$	145-146	61	385
$\text{NH}[\text{PO}\phi_2]_2$	271-272	70.5	417
$\text{NH}[\text{PS}\phi_2]_2$	215-216	74	449
$\text{NH}[\text{PSe}\phi_2]_2$	212-213	81.62	543
$\text{Li}[\text{PO}\phi_2]_2\text{N}$	244-248	60.4	423
$\text{Li}[\text{PS}\phi_2]_2\text{N} * 2\text{THF}$	163-165	52.16	599
$\text{Li}[\text{PSe}\phi_2]_2\text{N} * 2\text{THF}$	166-168	82.11	693
$[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{PONPO}\phi_2]$	294-296	43.95	643
$[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{PSNPS}\phi_2]$	128-129	41.63	675
$[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{PSeNPSe}\phi_2]$	123-124	59.85	769
$\text{Rb}[\text{PS}\phi_2]_2\text{N}$	335-340	45.81	533
$\text{Rb}[\text{PSe}\phi_2]_2\text{N}$	desc. 294	72.81	627
$[\text{Rb}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PONPO}\phi_2]$	150-151	94.04	765
$[\text{Rb}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PSNPS}\phi_2]$	198-200	94.29	797
$[\text{Rb}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PSeNPSe}\phi_2]$	240-241	47.14	891
$\text{Cs}[\text{PO}\phi_2]_2\text{N}$	344-347	84.91	549
$\text{Cs}[\text{PS}\phi_2]_2\text{N}$	329-332	85.5	581
$\text{Cs}[\text{PSe}\phi_2]_2\text{N}$	desc. 280	72.55	675
$[\text{Cs}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PONPO}\phi_2]$	desc. 220	85.28	813
$[\text{Cs}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PSNPS}\phi_2]$	200-202	89.81	845
$[\text{Cs}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PSeNPSe}\phi_2]$	f c/desc. 203	84.6	939

desc. = descompone a

f c/d= funde con descomposición

3.2 DATOS ESPECTROSCÓPICOS OBTENIDOS

IR.

COMPUESTO	Vibraciones más importantes observadas cm^{-1}
$\text{NH}[\text{PO}\phi_2]_2$	$\nu \text{P}_2\text{N}$ 1185; νPO 1308, 1020, 1000
$\text{NH}[\text{PS}\phi_2]_2$	νNH 2630; δNH 1325; $\nu\text{P}_2\text{N}$ 923, 919, 781; νPS 645, 622
$\text{NH}[\text{PSe}\phi_2]_2$	νNH 2622; δNH 1322; $\nu\text{P}_2\text{N}$ 926, 918, 736; νPSe 596, 547
$[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{PONPO}\phi_2]$	$\nu\text{P}_2\text{N}$ 1226; νPO 1381, 696, 557; νCO 1125.
$[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{PSNPS}\phi_2]$	$\nu\text{P}_2\text{N}$ 1216, 944; νPS 578, 504; νCO 1101
$[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{PSeNPSe}\phi_2]$	$\nu\text{P}_2\text{N}$ 1208, 960, 749; νPSe 539, 496; νCO 1101
$[\text{Rb}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PONPO}\phi_2]$	$\nu\text{P}_2\text{N}$ 1215; νPO 1352, 697, 548; νCO 1111
$[\text{Rb}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PSNPS}\phi_2]$	$\nu\text{P}_2\text{N}$ 1215, 959 ; νPS 582, 512; νCO 1106
$[\text{Rb}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PSeNPSe}\phi_2]$	$\nu\text{P}_2\text{N}$ 1225, 958; νPSe 543, 504; νCO 1106
$[\text{Cs}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PONPO}\phi_2]$	$\nu\text{P}_2\text{N}$ 1220; νPO 1349, 958, 697; νCO 1109
$[\text{Cs}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PSNPS}\phi_2]$	$\nu\text{P}_2\text{N}$ 1242, 957, 837; νPS 608, 579; νCO 1107
$[\text{Cs}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PSeNPSe}\phi_2]$	$\nu\text{P}_2\text{N}$ 1242, 957, 836; νPSe 543, 498 νCO 1106

ESPECTROSCOPIA DE MASAS:

Para los compuestos de $[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{PENPE}\phi_2]$.

Fragmentos observados en FAB ⁺	E = O	E = S	E = Se
$[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{PENPE}\phi_2]$	-	675	769
$\text{Li}(15\text{-C-5})^+$ (100%)	227	227	227
$\text{Li}[\text{PE}\phi_2]_2\text{N}$	424	-	-
$[\phi_4\text{P}_2\text{E}_2\text{NH}]^+$	-	449	543
$[\phi_4\text{P}_2\text{EN}]^+$	(+ Li) 407	416	463
$[\phi_3\text{P}_2\text{EN}]^+$	(+ Li) 330	339	-
$[\phi_3\text{P}_2\text{N}]^+$	-	307	307
$[\phi_2\text{PN}]^+$	200	200	200
$[\phi\text{P}_2\text{N}]^+$	154	154	154

Para los compuestos de $[\text{Rb}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PENPE}\phi_2]$

Fragmentos observados en FAB ⁺	E = O	E = S	E = Se
$[\text{Rb}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PENPE}\phi_2]$	765	-	891
$\text{Rb}(18\text{-C-6})^+$ (100%)	349	349	349
$\text{Rb}[\text{PE}\phi_2]_2\text{N}$	501	-	-
$[\phi_4\text{P}_2\text{E}_2\text{N}]^+$	416	448	544
$[\phi_4\text{P}_2\text{EN}]^+$	-	416	-
$[\phi_3\text{P}_2\text{N}]^+$	-	307	307
$[\phi\text{P}_2\text{N}]^+$	-	154	-
$[\text{Rb}]^+$	85	-	85

Para los compuestos de $[\text{Cs}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PENPE}\phi_2]$

Fragmentos observados en FAB ⁺	E = O	E = S	E = Se
$[\text{Cs}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{PENPE}\phi_2]$	813	845	939
$\text{Cs}(18\text{-C-6})^+$ (100%)	397	397	397
$\text{Cs}[\text{PE}\phi_2]_2\text{N}$	549	581	675
$[\phi_4\text{P}_2\text{E}_2\text{N}]^+$	416	448	542
$[\phi_4\text{P}_2\text{N}]^+$	-	-	384
$[\phi_4\text{P}_2\text{EN}]^+$	-	-	464
$\text{Cs}[\phi\text{PEN}]^+$	286	287	-
$[\text{Cs}]^+$	133	133	133

RNM:

Compuesto	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)	³¹ P (ppm)
[Li(15-C-5)][(φ ₂ PONPOφ ₂)]	7.7 (H's de los fenilos en posición orto, integra para 8 H's) 7.1 (H's de los fenilos en posición meta y para, integra para 12 H's) 3.6 (H's de los metilenos del éter corona, integra para 20 H's)	De 127.4 a 131.4 se observan los Carbonos aromáticos. 70.8 se ve la señal de los carbonos equivalentes del éter corona.	Una señal en 19.1 de los fósforos equivalentes
[Li(15-C-5)][(φ ₂ PSNPSφ ₂)]	8.03 (H's de fenilo en posición orto, integra para 8 H's) 7.22 (H's de fenilos meta y para, integra para 12 H's) 3.48 (H's de los metilenos del éter corona, integra para 20 H's).	De 127.2 a 131.3 aparecen señales debidas a los carbonos aromáticos. 68.5 aparece la señal debida a los carbonos equivalentes del éter corona	Aparece una señal debida a los fósforos equivalentes en 37.8
[Li(15-C-5)][(φ ₂ PSeNPSφ ₂)]	8.03 (H's de los fenilos en posición orto, integra para 8 H's) 7.2 (H's de los fenilos en posición meta y para, integra para 12 H's) 3.5 (H's de los metilenos del éter corona, integra para 20 H's)	Señales de 127- 131 pertenecen a los carbonos aromáticos. 68.8 señal debida a los carbonos del éter corona	Una señal en 27.75 correspondiente a los fósforos equivalentes. En 30.6 y 25.18 aparecen señales debidas a los satélites de Se. ¹ J (³¹ P- ⁷⁷ Se) 655.82 Hz.

Compuesto	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)	³¹ P (ppm)
[Rb(18-C-6)][ϕ_2 PONPO ϕ_2]	7.5 (H's de los fenilos en posición orto, integra para 8 H's) 7.1 (H's de los fenilos en posición meta y para, integra para 12 H's) 3.39 (H's de los metilenos del éter corona, integra para 24 H's)	De 127.1 a 131.6 se observan las señales debidas a los Carbonos aromáticos. 69.94 se ve la señal de los carbonos equivalentes del éter corona.	Una señal en 12.12 de los fósforos equivalentes
[Rb(18-C-6)][ϕ_2 PSNPS ϕ_2]	8.03 (H's de fenilo en posición orto, integra para 8 H's) 7.2 (H's de fenilos meta y para, integra para 12 H's) 3.5 (H's de los metilenos del éter corona, integra para 24 H's).	De 127.1 a 131.3 a parecen señales debidas a los carbonos aromáticos. 69.99 aparece la señal debida a los carbonos equivalentes del éter corona	Aparece una señal debida a los fósforos equivalentes en 38.19
[Rb(18-C-6)][ϕ_2 PScNPS ϕ_2]	8.03 (H's de los fenilos en posición orto, integra para 8 H's) 7.2 (H's de los fenilos en posición meta y para, integra para 12 H's) 3.47 (H's de los metilenos del éter corona, integra para 24 H's)	127.1-131.2 señales que pertenecen a los carbonos aromáticos. 69.95 señal debida a los carbonos del éter corona	Una señal en 29.23 correspondiente a los fósforos equivalentes y en 26.5 y 31.8 aparecen señales debidas a los satélites de Se. ¹ J (³¹ P- ⁷⁷ Se) 643.72 Hz.

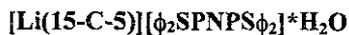
Compuesto	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)	³¹ P (ppm)
[Cs(18-C-6)][φ ₂ PONPOφ ₂]	7.7 (H's de los fenilos en posición orto, integra para 8 H's) 7.1 (H's de los fenilos en posición meta y para, integra para 12 H's) 3.49 (H's de los metilenos del éter corona, integra para 24 H's)	De 127 a 131.5 se observan las señales debidas a los Carbonos aromáticos. 70.04 se ve la señal de los carbonos equivalentes del éter corona.	Señal en 11.43 de los fósforos equivalentes
[Cs(18-C-6)][φ ₂ PSNPSφ ₂]	8.2 (H's de fenilo en posición orto, integra para 8 H's) 7.2 (H's de fenilos meta y para, integra para 12 H's) 3.48 (H's de los metilenos del éter corona, integra para 24 H's).	De 127.1 a 131.3 a parecen señales debidas a los carbonos aromáticos. 70.05 aparece la señal debida a los carbonos equivalentes del éter corona.	Aparece una señal debida a los fósforos equivalentes en 37.6
[Cs(18-C-6)][φ ₂ PSeNPSφ ₂]	8.08 (H's de los fenilos en posición orto, integra para 8 H's) 7.2 (H's de los fenilos en posición meta y para, integra para 12 H's) 3.47 (H's de los metilenos del éter corona, integra para 24 H's)	127.2-131.4 señales que pertenecen a los carbonos aromáticos. 69.5 señal debida a los carbonos del éter corona	Una señal en 28.78 correspondiente a los fósforos equivalentes y en 26.2 y 31.7 aparecen señales debidas a los satélites de Se. ¹ J (³¹ P- ⁷⁷ Se) 665.5 Hz.

3.3 ANÁLISIS ELEMENTAL:

Compuesto	% teórico	% Experimental
[Li(15-C-5)][ϕ_2 PONPO ϕ_2]	C 63.45; H 6.22	C 60.43; H 5.77
[Li(15-C-5)][ϕ_2 PSNPS ϕ_2]	C 60.44; H 5.92	C 58.48; H 6.17
[Li(15-C-5)][ϕ_2 PSeNPSe ϕ_2]	C 53.05; H 5.20	C 51.55; H 5.43
[Rb(18-C-6)][ϕ_2 PONPO ϕ_2]	C 56.47; H 5.75	C 53.94; H 6.14
[Rb(18-C-6)][ϕ_2 PSNPS ϕ_2]	C 54.2; H 5.52	C 54.1; H 5.82
[Rb(18-C-6)][ϕ_2 PSeNPSe ϕ_2]	C 48.48; H 4.94	C 48.6; H 5.07
[Cs(18-C-6)][ϕ_2 PONPO ϕ_2]	C 53.13; H 5.41	C 47.2; H 5.78
[Cs(18-C-6)][ϕ_2 PSNPS ϕ_2]	C 51.12; H 5.2	C 50.91; H 5.62
[Cs(18-C-6)][ϕ_2 PSeNPSe ϕ_2]	C 46; H 4.68	C 46; H 4.82

3.4 DATOS CRISTALOGRÁFICOS

A continuación se presentan los resultados del análisis de Rayos X para el compuesto



Fórmula empírica: $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{LiNO}_5\text{P}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Peso fórmula: 693.69

Temperatura de trabajo: 293(2) K

Longitud de onda: 0.71073 Å

Sistema cristalino: Triclínico

Grupo espacial: $\overline{P1}$

Dimensiones de la celda: $a = 11.473 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.49 (2)^\circ$
 $b = 12.017 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 90.96 (1)^\circ$
 $c = 13.736 (2) \text{ \AA}$ $\gamma = 103.93 (3)^\circ$

Volumen: 1824.4 (6) Å³

Z: 2

Densidad calculada: 1.263 g / cm³

Coefficiente de absorción: 0.276 mm⁻¹

F (000) 732

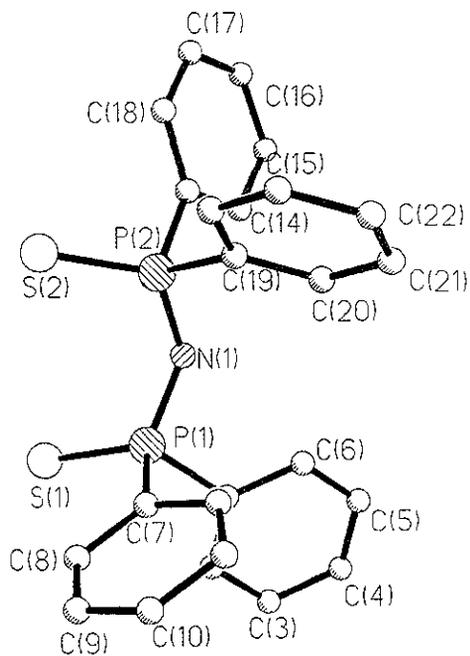
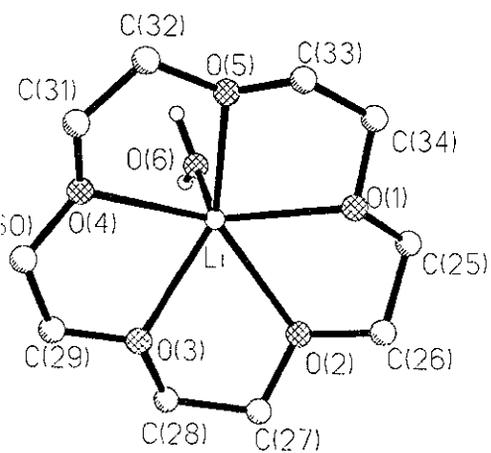
Dimensiones del cristal: 0.32 x 0.32 x 0.14 mm cristal incoloro

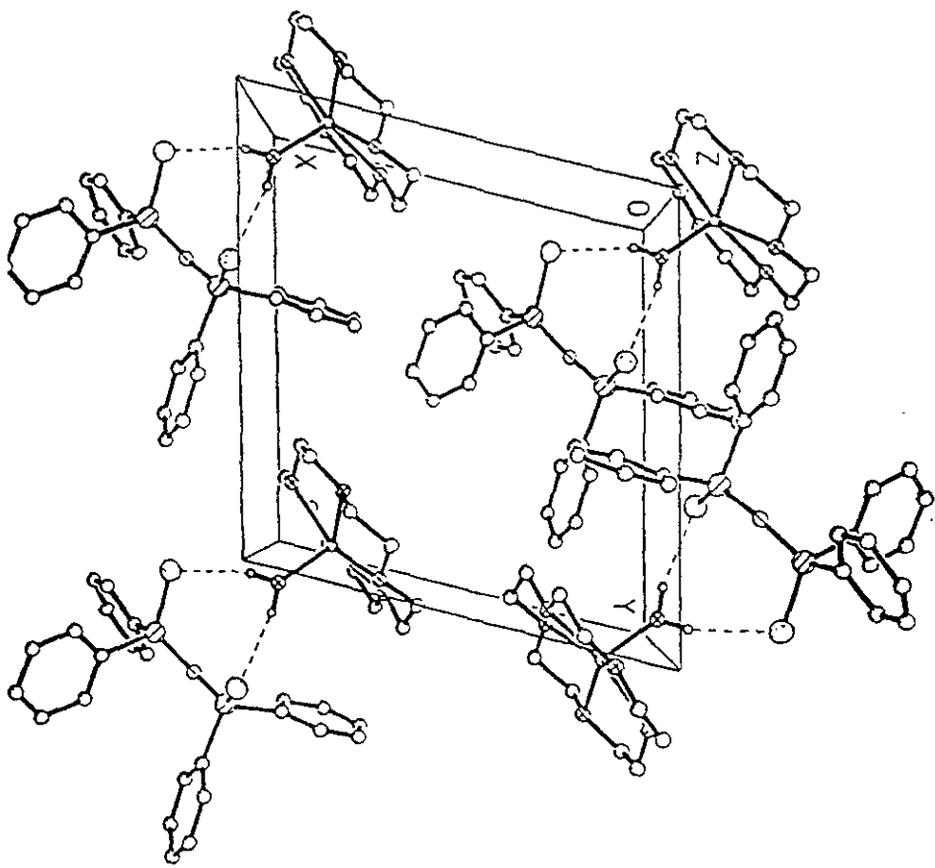
Reflexiones colectadas 6777

Indices R finales [I > 2σ (I)] R1 = 0.0631, wR2 = 0.1594

Indices R (todos los datos) R1 = 0.1022, wR2 = 0.1788

Estructura del compuesto $[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{SPNPS}\phi_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$





Celda cristalina del compuesto $[\text{Li}(15\text{-C-5})]\{\phi_2\text{SPNPS}\phi_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabla 4. Longitudes de enlace [Å] para el compuesto $[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{SPNPS}\phi_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

P(1)-N(1)	1.593(3)	P(1)-C(7)	1.822(4)
P(1)-C(1)	1.837(4)	P(1)-S(3)	1.9873(10)
P(2)-N(1)	1.595(3)	P(2)-C(13)	1.831(4)
P(2)-C(19)	1.833(4)	P(2)-S(2)	1.9775(10)
C(1)-C(2)	1.376(6)	C(1)-C(6)	1.354(6)
C(2)-C(3)	1.392(6)	C(3)-C(4)	1.377(7)
C(4)-C(5)	1.370(7)	C(5)-C(6)	1.398(6)
C(7)-C(12)	1.366(6)	C(7)-C(8)	1.356(6)
C(8)-C(9)	1.378(8)	C(9)-C(10)	1.366(8)
C(10)-C(11)	1.355(8)	C(11)-C(12)	1.387(7)
C(13)-C(14)	1.365(6)	C(13)-C(18)	1.365(6)
C(14)-C(15)	1.397(6)	C(15)-C(16)	1.377(7)
C(16)-C(17)	1.361(7)	C(17)-C(18)	1.357(7)
C(19)-C(20)	1.390(6)	C(19)-C(24)	1.406(6)
C(20)-C(21)	1.362(7)	C(21)-C(22)	1.367(6)
C(22)-C(23)	1.363(8)	C(23)-C(24)	1.377(7)
O(1)-C(25)	1.395(7)	O(1)-C(34)	1.426(6)
O(1)-L ₁	2.224(5)	O(2)-C(27)	1.366(7)
O(2)-C(26)	1.380(7)	O(2)-L ₂	2.421(5)
O(3)-C(29)	1.315(6)	O(3)-C(28)	1.360(6)
O(3)-L ₁	2.209(5)	O(4)-C(33)	1.409(6)
O(4)-C(30)	1.314(8)	O(4)-L ₂	2.269(10)
O(5)-C(33)	1.305(7)	O(5)-C(32)	1.416(6)
O(5)-L ₂	2.223(5)	O(6)-L ₂	1.859(10)
C(25)-C(26)	1.471(6)	C(27)-C(28)	1.471(10)
C(29)-C(30)	1.457(10)	C(31)-C(32)	1.363(10)
C(33)-C(34)	1.450(8)		

Tabla 4'. Enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares para el compuesto



D	H	A	D _A	D _H	D _{H_A}	Symmetry
O6	H6A	S1	2.467(16)	2.534(4)	163(4)	-x, -y, 1-z
O6	H6B	S2	2.364(17)	2.255(4)	165(4)	-x, -y, 1-z

Tabla 5. Ángulos [°] del compuesto $[\text{Li}(\text{15-C-5})][\phi_2\text{SPNPS}\phi_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

N(1)-P(1)-C(7)	110.11(18)	N(1)-P(1)-C(1)	103.52(17)
C(7)-P(1)-C(1)	102.30(16)	N(1)-P(1)-S(1)	120.63(15)
C(7)-P(1)-S(1)	109.98(14)	C(1)-P(1)-S(1)	106.29(14)
N(1)-P(2)-C(13)	104.68(17)	N(1)-P(2)-C(19)	107.65(16)
C(13)-P(2)-C(19)	100.67(17)	N(1)-P(2)-S(2)	121.93(13)
C(13)-P(2)-S(2)	110.39(13)	C(19)-P(2)-S(2)	109.42(14)
P(1)-N(1)-P(2)	136.1(2)	C(2)-C(1)-C(6)	118.5(4)
C(2)-C(1)-P(1)	120.7(3)	C(6)-C(1)-P(1)	120.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)	120.6(4)	C(4)-C(3)-C(2)	120.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	119.2(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(4)
C(1)-C(6)-C(5)	120.5(4)	C(12)-C(7)-C(8)	116.1(4)
C(12)-C(7)-P(1)	119.7(3)	C(8)-C(7)-P(1)	122.2(4)
C(5)-C(8)-C(7)	120.7(5)	C(10)-C(5)-C(15)	120.6(5)
C(9)-C(10)-C(11)	119.8(5)	C(12)-C(11)-C(10)	119.2(6)
C(11)-C(12)-C(7)	121.3(5)	C(14)-C(13)-C(18)	116.9(4)
C(14)-C(13)-P(2)	120.1(3)	C(18)-C(13)-P(2)	120.9(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.2(4)	C(16)-C(15)-C(14)	120.3(4)
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(4)	C(18)-C(17)-C(16)	120.1(4)
C(13)-C(18)-C(17)	120.4(4)	C(20)-C(19)-C(24)	118.5(4)
C(20)-C(19)-P(2)	119.9(3)	C(24)-C(19)-P(2)	123.4(3)
C(21)-C(20)-C(19)	121.1(5)	C(20)-C(21)-C(22)	119.7(5)
C(23)-C(22)-C(21)	120.0(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.5(5)
C(23)-C(24)-C(19)	120.3(5)	C(25)-O(1)-C(34)	114.9(5)
C(25)-O(1)-Li	113.4(4)	C(34)-C(1)-Li	109.9(4)
C(27)-O(2)-C(26)	116.7(5)	C(27)-O(2)-Li	112.0(4)
C(26)-O(2)-Li	112.3(4)	C(29)-O(3)-C(28)	116.2(6)
C(29)-O(3)-Li	114.1(5)	C(28)-O(3)-Li	116.4(5)
C(31)-O(4)-C(30)	125.5(8)	C(31)-O(4)-Li	115.5(6)
C(30)-O(4)-Li	114.9(5)	C(33)-O(5)-C(32)	117.1(6)
C(33)-O(5)-Li	115.2(5)	C(32)-O(5)-Li	115.2(5)
O(6)-Li-O(5)	107.1(4)	O(6)-Li-O(5)	94.3(4)
O(3)-Li-O(5)	140.2(5)	O(6)-Li-O(1)	111.5(4)
O(3)-Li-O(1)	125.5(4)	O(5)-Li-O(1)	73.0(3)
O(6)-Li-O(4)	99.5(4)	O(3)-Li-O(4)	71.8(3)
O(5)-Li-O(4)	71.7(5)	C(1)-Li-O(4)	134.1(4)
O(6)-Li-O(2)	96.0(4)	C(3)-Li-O(2)	69.6(3)
O(5)-Li-O(2)	142.2(4)	O(1)-Li-O(2)	69.4(3)
O(4)-Li-O(2)	141.1(4)	O(1)-C(25)-C(26)	107.3(5)
O(2)-C(26)-C(25)	108.9(5)	O(2)-C(27)-C(28)	110.5(6)
O(3)-C(28)-C(27)	108.5(6)	C(3)-C(29)-C(30)	113.5(6)
O(4)-C(30)-C(29)	114.5(6)	C(4)-C(31)-C(32)	120.7(6)
C(31)-C(32)-O(5)	114.5(7)	O(5)-C(33)-C(34)	110.5(5)
O(1)-C(34)-C(33)	109.4(5)		

Datos cristalográficos para el compuesto [Li(15-C-5)][ϕ_2 SePNPSe ϕ_2]*H₂O

Fórmula empírica: C₃₄H₄₀LiNO₅P₂Se₂ * H₂O

Peso fórmula: 787.49

Temperatura de trabajo: 293(2) K

Longitud de onda: 0.71073 Å

Sistema cristalino: Triclínico

Grupo espacial: P $\bar{1}$

Dimensiones de la celda: a = 11.449 (5) Å α = 97.60 (2)°
b = 12.050 (3) Å β = 91.13 (3)°
c = 13.894 (3) Å γ = 103.26 (3)°

Volumen: 1846.9 (10) Å³

Z: 2

Densidad calculada: 1.416 g /cm³

Coefficiente de absorción: 2.131 mm⁻¹

F (000) 804

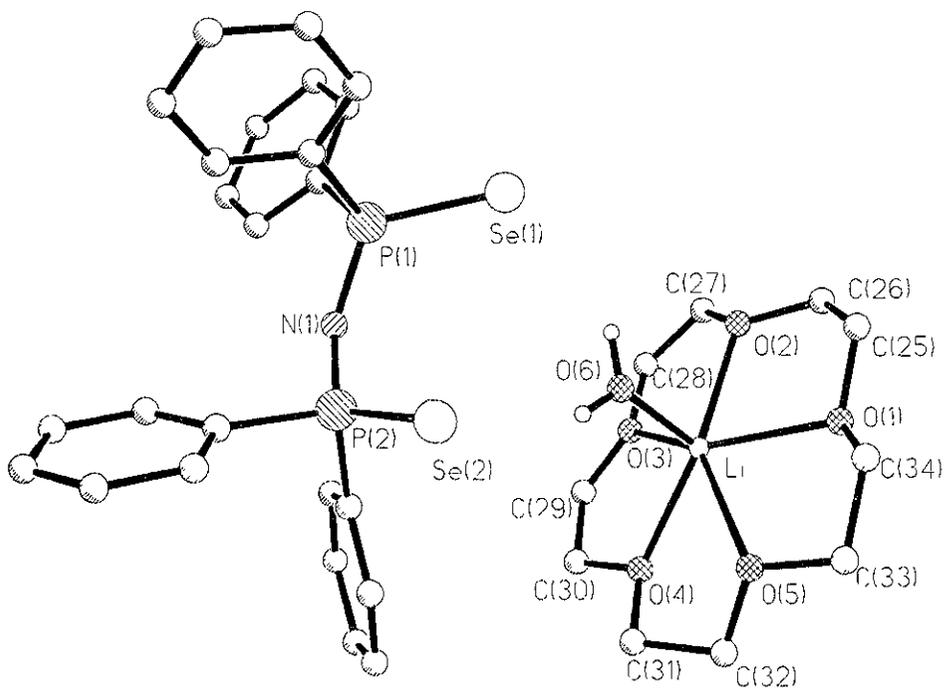
Dimensiones del cristal: 0.28 x 0.24 x 0.20 mm cristal incoloro

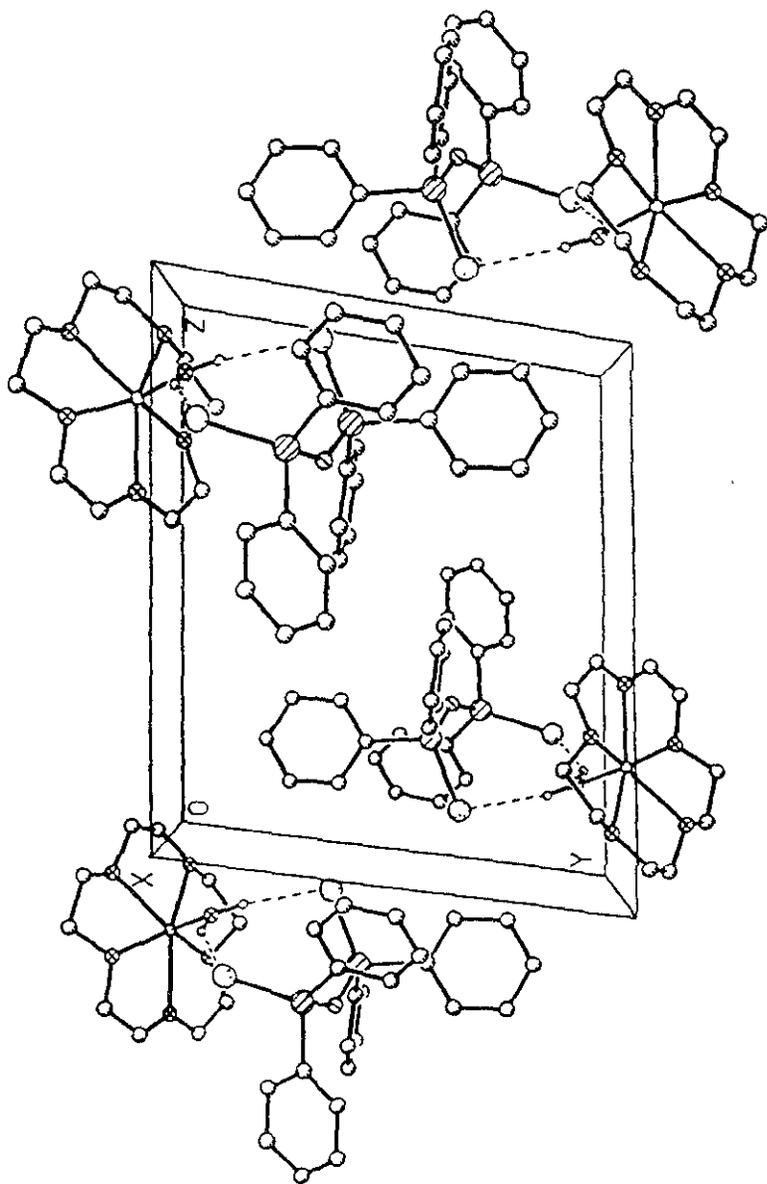
Reflexiones colectadas 6793

Indices R finales [I > 2 σ (I)] R1 = 0.0461, wR2 = 0.0976

Indices R (todos los datos) R1 = 0.0955, wR2 = 0.1111

Estructura del compuesto $[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$





Celda cristalina del copuesto $[\text{Li}(15\text{-C-5})][\phi_2\text{ScPNPSc}\phi_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabla 8. Angulos [°] para el compuesto $[Li(15-C-5)][\phi_2SePNPSe\phi_2] \cdot H_2O$

N(1)-P(1)-C(7)	110.2(2)	N(1)-P(1)-C(1)	103.5(2)
C(7)-P(1)-C(1)	103.2(2)	N(1)-P(1)-Se(1)	120.45(17)
C(7)-P(1)-Se(1)	110.03(17)	C(1)-P(1)-Se(1)	107.87(16)
N(1)-P(2)-C(13)	104.6(2)	N(1)-P(2)-C(19)	108.0(2)
C(13)-P(2)-C(19)	101.2(2)	N(1)-P(2)-Se(2)	121.76(15)
C(13)-P(2)-Se(2)	110.15(15)	C(19)-P(2)-Se(2)	109.14(16)
P(2)-N(1)-P(1)	135.9(3)	C(2)-C(1)-C(6)	119.5(5)
C(2)-C(1)-P(1)	120.4(4)	C(6)-C(1)-P(1)	120.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)	120.5(5)	C(4)-C(3)-C(2)	119.9(6)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(5)	C(4)-C(5)-C(6)	119.7(6)
C(1)-C(6)-C(5)	120.0(5)	C(8)-C(7)-C(12)	119.0(5)
C(8)-C(7)-P(1)	122.7(4)	C(12)-C(7)-P(1)	118.2(4)
C(9)-C(8)-C(7)	120.2(7)	C(10)-C(9)-C(8)	122.1(7)
C(9)-C(10)-C(11)	118.6(6)	C(12)-C(11)-C(10)	120.1(7)
C(11)-C(12)-C(7)	119.9(6)	C(14)-C(13)-C(18)	118.5(5)
C(14)-C(13)-P(2)	121.5(4)	C(18)-C(13)-P(2)	119.8(4)
C(13)-C(14)-C(15)	121.8(5)	C(16)-C(15)-C(14)	118.9(5)
C(15)-C(16)-C(17)	120.3(5)	C(18)-C(17)-C(16)	120.2(6)
C(17)-C(18)-C(13)	120.3(5)	C(20)-C(19)-C(24)	118.8(5)
C(20)-C(19)-P(2)	119.2(4)	C(24)-C(19)-P(2)	121.8(4)
C(19)-C(20)-C(21)	121.6(6)	C(22)-C(21)-C(20)	119.3(6)
C(21)-C(22)-C(23)	119.8(6)	C(22)-C(23)-C(24)	120.8(6)
C(23)-C(24)-C(19)	119.7(5)	C(34)-O(1)-C(25)	113.5(5)
C(34)-O(1)-Li	112.3(5)	C(25)-O(1)-Li	109.4(4)
C(26)-O(2)-C(27)	115.2(6)	C(26)-O(2)-Li	116.3(5)
C(27)-O(2)-Li	116.1(6)	C(28)-O(3)-C(29)	130.8(8)
C(28)-O(3)-Li	115.4(6)	C(29)-O(3)-Li	113.7(6)
C(30)-O(4)-C(31)	115.2(7)	C(30)-O(4)-Li	116.9(6)
C(31)-O(4)-Li	116.9(6)	C(32)-O(5)-C(33)	115.7(6)
C(32)-O(5)-Li	112.1(5)	C(33)-O(5)-Li	112.4(4)
O(6)-Li-O(4)	107.8(5)	O(6)-Li-O(2)	93.0(5)
O(4)-Li-O(2)	139.5(6)	O(6)-Li-O(1)	107.3(5)
O(4)-Li-O(1)	129.1(5)	O(2)-Li-O(1)	72.7(3)
O(6)-Li-O(3)	102.6(5)	O(4)-Li-O(3)	70.5(4)
O(2)-Li-O(3)	71.3(4)	O(1)-Li-O(3)	133.7(5)
O(6)-Li-O(5)	95.8(5)	O(4)-Li-O(5)	70.5(4)
O(2)-Li-O(5)	142.8(5)	O(1)-Li-O(5)	70.3(3)
O(3)-Li-O(5)	140.4(5)	O(1)-C(25)-C(26)	109.0(6)
O(2)-C(26)-C(25)	107.9(6)	C(28)-C(27)-O(2)	114.5(7)
O(3)-C(28)-C(27)	122.2(8)	O(3)-C(29)-C(30)	119.0(8)
O(4)-C(30)-C(29)	112.9(7)	O(4)-C(31)-C(32)	105.2(7)
O(5)-C(32)-C(31)	109.1(7)	O(5)-C(33)-C(34)	107.8(6)
O(1)-C(34)-C(33)	106.6(6)		

Datos cristalográficos para el compuesto [Rb(18-C-6)][(φ₂OPNPOφ₂)]*H₂O

Fórmula empírica: C₃₆H₄₄NO₈P₂Rb* H₂O

Peso fórmula: 784.15

Temperatura de trabajo: 293 (2) K

longitud de onda: 0.71073 Å

Sistema cristalino: Ortorómbico

Grupo espacial: P2₁2₁2₁

Dimensiones de la celda: a = 10.114 (4) Å α = 90°

b = 15.598 (2) Å β = 90°

c = 24.412 (3) Å γ = 90°

Volumen: 3851.2 (17) Å³

Z: 4

Densidad calculada: 1.352 Mg / m³

Coefficiente de absorción: 1.420 mm⁻¹

F (000) 1632

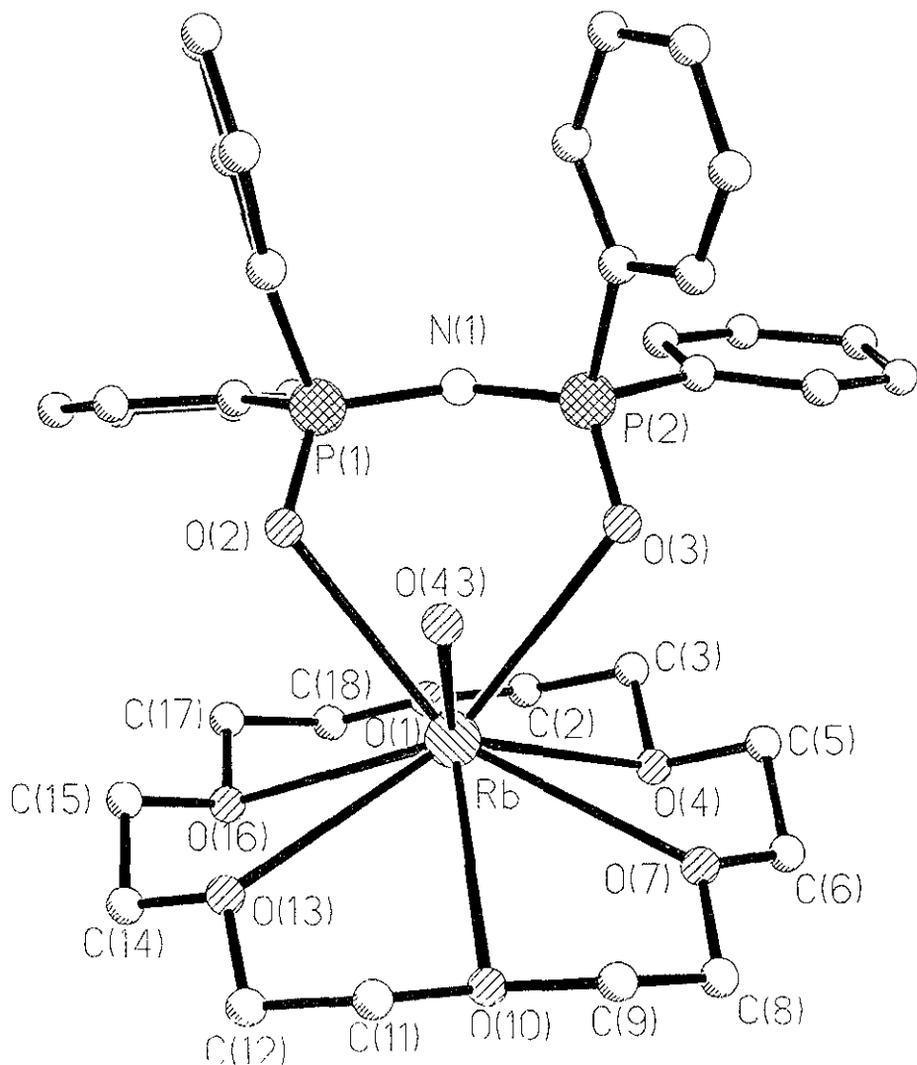
Dimensiones del cristal: 0.60 x 0.32 x 0.28 mm prisma incoloro

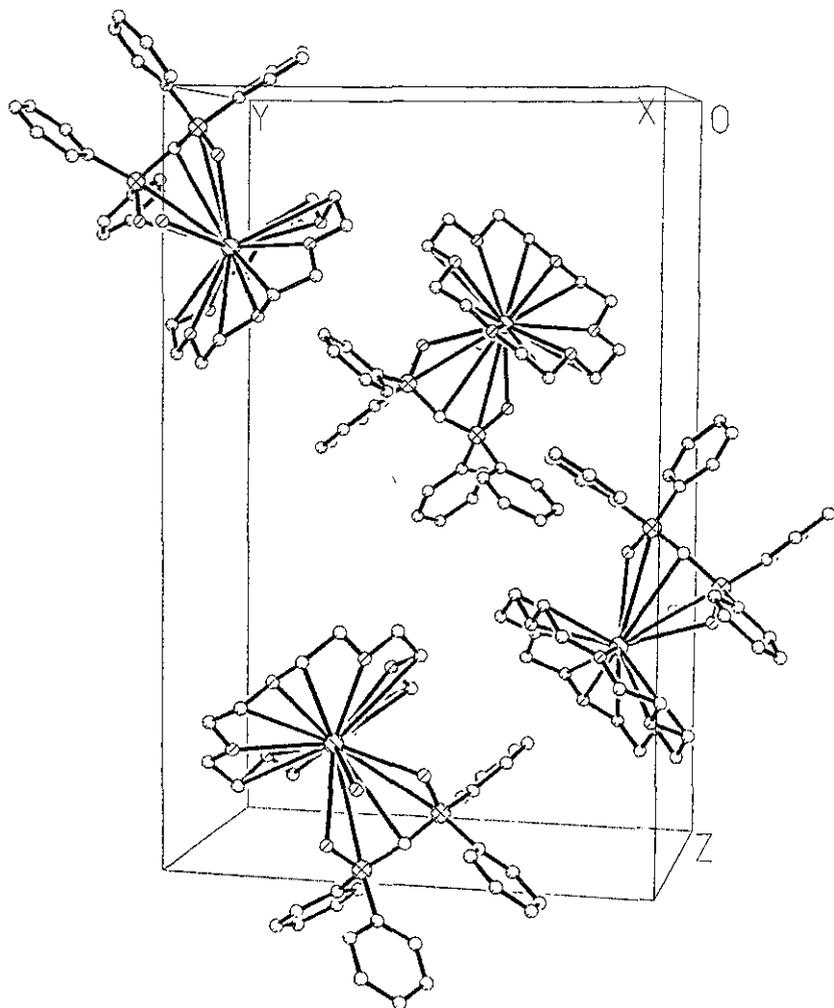
Reflexiones colectadas: 7620

Indices R finales [I > 2σ (I)] R1 = 0.0844, wR2 = 0.1658

Indices R (todos los datos) R1 = 0.2032, wR2 = 0.2338

Estructura del compuesto $[\text{Rb}(18\text{-C-}6)][\phi_2\text{OPNPO}\phi_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$





Celda cristalina del compuesto $[\text{Rb}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{OPNPO}\phi_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tabla 9. Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para el compuesto [Rb(18-C-6)][(φ₂OPNPOφ₂)]*H₂O

Rb-O(2)	2.931(8)	Rb-O(1)	2.954(10)
Rb-O(7)	2.953(12)	Rb-O(13)	3.026(13)
Rb-O(3)	3.049(9)	Rb-O(10)	3.045(12)
Rb-O(16)	3.062(12)	Rb-O(4)	3.092(11)
Rb-O(43)	3.205(12)	P(1)-O(2)	1.494(8)
P(1)-N(1)	1.614(10)	P(1)-C(19)	1.811(13)
P(1)-C(25)	1.818(13)	P(2)-O(3)	1.502(9)
P(2)-N(1)	1.582(10)	P(2)-C(37)	1.816(14)
P(2)-C(31)	1.817(12)	O(1)-C(18)	1.36(2)
O(1)-C(2)	1.44(2)	C(2)-C(3)	1.49(3)
C(3)-O(4)	1.42(3)	O(4)-C(5)	1.40(2)
C(5)-C(6)	1.47(3)	C(6)-O(7)	1.45(2)
O(7)-C(8)	1.38(3)	C(8)-C(9)	1.48(3)
C(9)-O(10)	1.42(3)	O(10)-C(11)	1.42(3)
C(11)-C(12)	1.48(4)	C(12)-O(13)	1.36(3)
O(13)-C(14)	1.45(3)	C(14)-C(15)	1.39(4)
C(15)-O(16)	1.41(3)	O(16)-C(17)	1.40(3)
C(17)-C(18)	1.48(3)	C(19)-C(24)	1.377(17)
C(19)-C(20)	1.387(17)	C(20)-C(21)	1.369(19)
C(21)-C(22)	1.364(19)	C(22)-C(23)	1.39(2)
C(23)-C(24)	1.377(18)	C(25)-C(30)	1.373(18)
C(25)-C(26)	1.398(17)	C(26)-C(27)	1.362(18)
C(27)-C(28)	1.34(2)	C(28)-C(29)	1.40(2)
C(29)-C(30)	1.377(19)	C(31)-C(32)	1.373(17)
C(31)-C(36)	1.392(18)	C(32)-C(33)	1.349(19)
C(33)-C(34)	1.39(2)	C(34)-C(35)	1.38(2)
C(35)-C(36)	1.37(2)	C(37)-C(42)	1.35(2)
C(37)-C(38)	1.39(2)	C(38)-C(39)	1.40(2)
C(39)-C(40)	1.34(3)	C(40)-C(41)	1.35(3)
C(41)-C(42)	1.34(3)		
O(2)-Rb-O(1)	96.2(3)	O(2)-Rb-O(7)	143.8(3)
O(1)-Rb-O(7)	109.4(4)	O(2)-Rb-O(13)	80.0(3)
O(1)-Rb-O(13)	111.1(4)	O(7)-Rb-O(13)	112.3(4)
O(2)-Rb-O(3)	72.5(2)	O(1)-Rb-O(3)	107.0(3)
O(7)-Rb-O(3)	75.7(3)	O(13)-Rb-O(3)	134.8(3)
O(2)-Rb-O(10)	120.4(3)	O(1)-Rb-O(10)	134.6(3)
O(7)-Rb-O(10)	56.0(4)	O(13)-Rb-O(10)	56.8(4)
O(3)-Rb-O(10)	109.0(3)	O(2)-Rb-O(16)	80.4(3)
O(1)-Rb-O(16)	56.4(4)	O(7)-Rb-O(16)	135.2(3)
O(13)-Rb-O(16)	55.2(4)	O(3)-Rb-O(16)	146.6(3)
O(10)-Rb-O(16)	101.3(4)	O(2)-Rb-O(4)	135.0(3)
O(1)-Rb-O(4)	55.1(4)	O(7)-Rb-O(4)	55.4(4)
O(13)-Rb-O(4)	139.1(3)	O(3)-Rb-O(4)	83.4(3)
O(10)-Rb-O(4)	103.0(4)	O(16)-Rb-O(4)	103.4(4)
O(2)-Rb-O(43)	56.6(3)	O(1)-Rb-O(43)	149.6(3)
O(7)-Rb-O(43)	90.9(4)	O(13)-Rb-O(43)	79.7(4)
O(3)-Rb-O(43)	55.2(3)	O(10)-Rb-O(43)	75.5(3)
O(16)-Rb-O(43)	122.8(4)	O(4)-Rb-O(43)	133.4(4)
O(2)-P(1)-N(1)	118.9(5)	O(2)-P(1)-C(19)	108.2(5)
N(1)-P(1)-C(19)	109.7(5)	O(2)-P(1)-C(25)	110.1(5)
N(1)-P(1)-C(25)	103.4(6)	C(19)-P(1)-C(25)	105.9(6)
O(2)-P(1)-Rb	44.5(3)	N(1)-P(1)-Rb	77.9(4)
C(19)-P(1)-Rb	143.8(4)	C(25)-P(1)-Rb	106.47(4)

P(1)-O(2)-Rb	114.6(4)	O(3)-P(2)-N(1)	120.1(6)
O(3)-P(2)-C(37)	108.0(6)	N(1)-P(2)-C(37)	111.8(6)
O(3)-P(2)-C(31)	108.7(5)	N(1)-P(2)-C(31)	104.6(6)
C(37)-P(2)-C(31)	102.1(6)	O(3)-P(2)-Rb	46.2(3)
N(1)-P(2)-Rb	75.3(4)	C(37)-P(2)-Rb	141.3(5)
C(31)-P(2)-Rb	113.1(4)	P(2)-O(3)-Rb	112.9(4)
P(2)-N(1)-P(1)	129.6(7)	C(18)-O(1)-C(2)	114.2(15)
C(18)-O(1)-Rb	121.9(12)	C(2)-O(1)-Rb	121.1(11)
O(1)-C(2)-C(3)	110.8(18)	O(4)-C(3)-C(2)	108.2(19)
C(5)-O(4)-C(3)	105.3(16)	C(5)-O(4)-Rb	105.9(12)
C(3)-O(4)-Rb	104.2(13)	O(4)-C(5)-C(6)	103.5(17)
C(5)-C(6)-O(7)	114.4(18)	C(8)-O(7)-C(6)	115.5(17)
C(8)-O(7)-Rb	122.3(14)	C(6)-O(7)-Rb	117.0(11)
O(7)-C(8)-C(9)	109.1(18)	O(10)-C(9)-C(8)	112.2(17)
C(9)-O(10)-C(11)	117(2)	C(9)-O(10)-Rb	106.4(12)
C(11)-O(10)-Rb	106.8(11)	O(10)-C(11)-C(12)	113(2)
O(13)-C(12)-C(11)	112(3)	C(12)-O(13)-C(14)	115(2)
C(12)-O(13)-Rb	118.3(16)	C(14)-O(13)-Rb	116.4(14)
C(15)-C(14)-O(13)	111(2)	O(16)-C(15)-C(14)	109(2)
C(15)-O(16)-C(17)	114.8(19)	C(15)-O(16)-Rb	106.1(14)
C(17)-O(16)-Rb	105.8(13)	O(16)-C(17)-C(18)	114.7(19)
O(1)-C(18)-C(17)	110.6(17)	C(24)-C(19)-C(20)	115.9(13)
C(24)-C(19)-P(1)	123.2(10)	C(20)-C(19)-P(1)	120.5(11)
C(21)-C(20)-C(19)	122.0(14)	C(22)-C(21)-C(20)	121.4(13)
C(21)-C(22)-C(23)	117.9(14)	C(24)-C(23)-C(22)	119.9(14)
C(23)-C(24)-C(19)	122.8(14)	C(30)-C(25)-C(26)	118.1(12)
C(30)-C(25)-P(1)	121.6(10)	C(26)-C(25)-P(1)	120.0(10)
C(27)-C(26)-C(25)	121.2(13)	C(28)-C(27)-C(26)	120.6(15)
C(27)-C(28)-C(29)	119.9(14)	C(30)-C(29)-C(28)	119.5(14)
C(25)-C(30)-C(29)	120.7(14)	C(32)-C(31)-C(36)	119.0(13)
C(32)-C(31)-P(2)	118.6(11)	C(36)-C(31)-P(2)	122.2(10)
C(33)-C(32)-C(31)	121.3(15)	C(32)-C(33)-C(34)	121.3(15)
C(35)-C(34)-C(33)	116.3(15)	C(34)-C(35)-C(36)	123.1(16)
C(35)-C(36)-C(31)	118.3(14)	C(42)-C(37)-C(38)	118.0(15)
C(42)-C(37)-P(2)	121.8(14)	C(38)-C(37)-P(2)	120.1(11)
C(39)-C(38)-C(37)	116.7(17)	C(40)-C(39)-C(38)	120(2)
C(39)-C(40)-C(41)	124(2)	C(42)-C(41)-C(40)	113(2)
C(37)-C(42)-C(41)	127(2)		

Tabla 9°. Enlaces de hidrógeno para el compuesto $[\text{Rb}(\text{18-C-6})][\text{C}_2\text{OPNPOC}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(43)-H(43B)...O(2)	0.85	2.51	2.921(15)	110.3
O(43)-H(43A)...O(3)	0.85	2.47	2.903(16)	112.8

Datos cristalográficos para el compuesto [Rb(18-C-6)] $[\phi_2$ SPNPS ϕ_2]

Fórmula empírica: C₃₆H₄₄NO₆P₂S₂ Rb

Peso fórmula: 798.25

Temperatura de trabajo: 293(2) K

Longitud de onda: 0.71073 Å

Sistema cristalino: ortorómbico

Grupo espacial: Fdd2

Dimensiones de la celda: a = 23.534 (2) Å $\alpha = 90^\circ$

b = 72.099 (5) Å $\beta = 90^\circ$

c = 9.043 (2) Å $\gamma = 90^\circ$

Volumen: 15344 (4) Å³

Z: 16

Densidad calculada: 1.382 Mg / m³

Coefficiente de absorción: 1.527 mm⁻¹

F (000) 6624

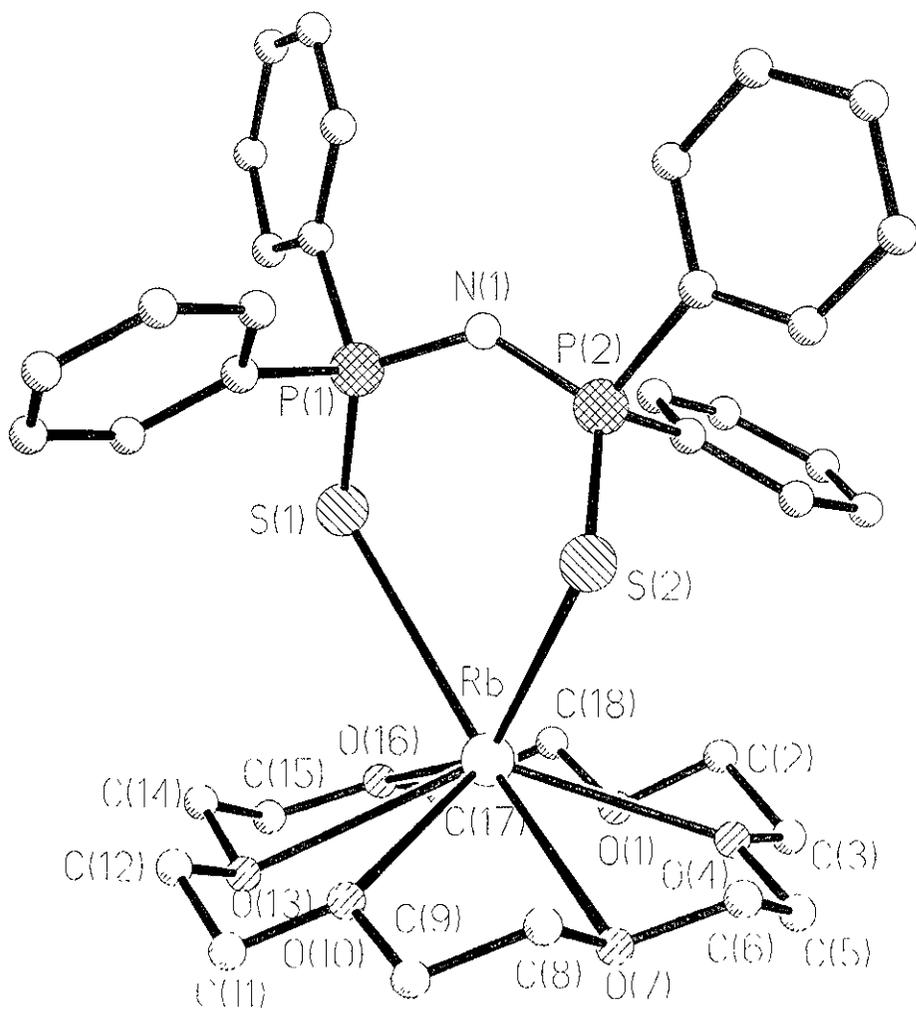
Dimensiones del cristal: 0.80 x 0.40 x 0.24 mm cristal incoloro

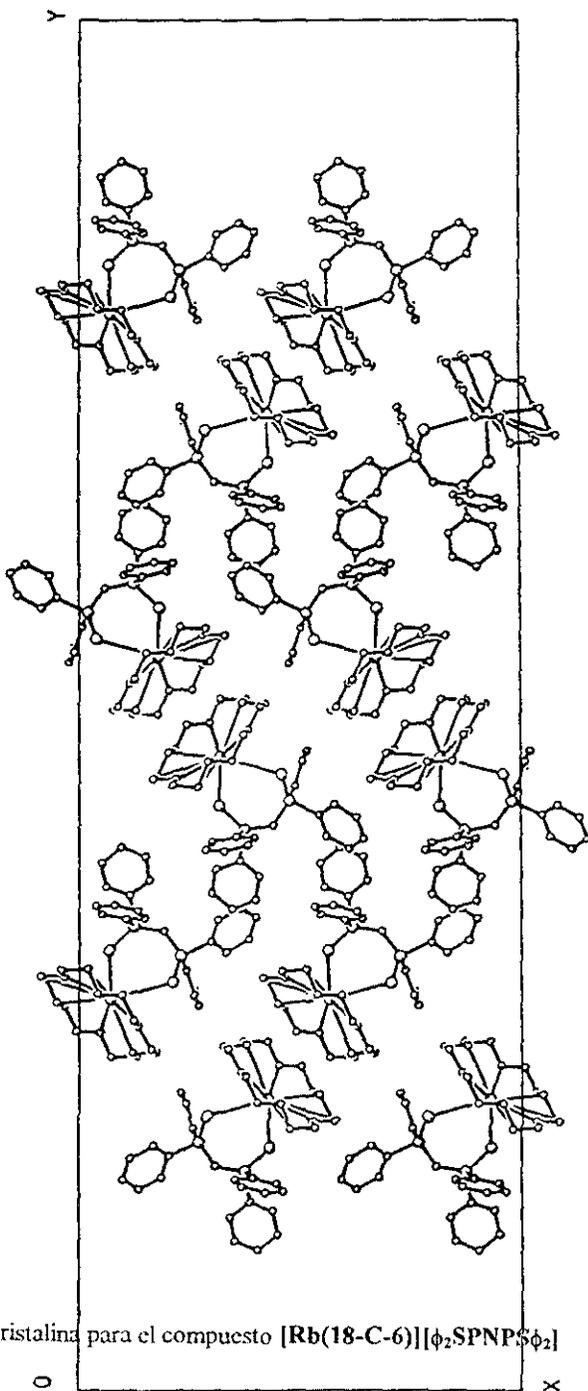
Reflexiones colectadas 6424

Indices R finales [I > 2 σ (I)] R1 = 0.0732, wR2 = 0.1184

Indices R (todos los datos) R1 = 0.1617, wR2 = 0.1517

Estructura del compuesto $[\text{Rb}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{SPNPS}\phi_2]$





Celda cristalina para el compuesto $[\text{Rb}(18\text{-C-}6)][\phi_2\text{SPNPS}\phi_2]$

Tabla 10. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el compuesto [Rb(18-C-6)](b₂SPNPS₆)

Rb-O(4)	2.882(8)	Rb-O(10)	2.945(9)
Rb-O(16)	2.950(9)	Rb-O(13)	3.078(8)
Rb-O(1)	3.105(9)	Rb-O(7)	3.133(8)
Rb-S(1)	3.398(3)	Rb-S(2)	3.398(4)
S(1)-P(1)	1.980(4)	S(2)-P(2)	1.967(4)
P(1)-N(1)	1.598(9)	P(1)-C(19)	1.812(12)
P(1)-C(25)	1.828(10)	P(2)-N(1)	1.598(8)
F(2)-C(37)	1.825(11)	P(2)-C(31)	1.832(10)
O(1)-C(2)	1.435(18)	O(1)-C(18)	1.447(17)
C(2)-C(3)	1.50(2)	C(3)-O(4)	1.402(15)
O(4)-C(5)	1.412(15)	C(5)-C(6)	1.488(19)
C(6)-O(7)	1.428(15)	O(7)-C(8)	1.450(14)
C(8)-C(9)	1.465(18)	C(9)-O(10)	1.418(14)
O(10)-C(11)	1.405(13)	C(11)-C(12)	1.492(19)
C(12)-O(13)	1.381(16)	O(13)-C(14)	1.439(14)
C(14)-C(15)	1.47(2)	C(15)-O(16)	1.410(17)
O(16)-C(17)	1.367(19)	C(17)-C(18)	1.50(2)
C(19)-C(24)	1.396(15)	C(19)-C(20)	1.404(17)
C(20)-C(21)	1.380(18)	C(21)-C(22)	1.36(2)
C(22)-C(23)	1.354(19)	C(23)-C(24)	1.376(16)
C(25)-C(26)	1.359(15)	C(25)-C(30)	1.376(15)
C(26)-C(27)	1.399(16)	C(27)-C(28)	1.346(17)
C(28)-C(29)	1.359(18)	C(29)-C(30)	1.394(16)
C(31)-C(32)	1.362(14)	C(31)-C(36)	1.362(14)
C(32)-C(33)	1.384(17)	C(33)-C(34)	1.377(18)
C(34)-C(35)	1.350(17)	C(35)-C(36)	1.389(17)
C(37)-C(38)	1.362(16)	C(37)-C(42)	1.402(14)
C(38)-C(39)	1.404(19)	C(39)-C(40)	1.34(2)
C(40)-C(41)	1.370(19)	C(41)-C(42)	1.394(18)
O(4)-Rb-O(10)	110.8(2)	O(4)-Rb-O(16)	110.7(3)
O(10)-Rb-O(16)	111.4(3)	O(4)-Rb-O(13)	135.7(2)
O(10)-Rb-O(13)	56.2(2)	O(16)-Rb-O(13)	55.7(3)
O(4)-Rb-O(1)	55.8(3)	O(10)-Rb-O(7)	139.2(2)
O(16)-Rb-O(1)	56.1(3)	O(13)-Rb-O(1)	103.9(3)
O(4)-Rb-O(7)	55.5(2)	O(10)-Rb-O(7)	55.8(2)
O(16)-Rb-O(7)	136.3(2)	O(13)-Rb-O(7)	102.6(2)
O(1)-Rb-O(7)	103.8(2)	O(4)-Rb-S(1)	135.7(2)
O(10)-Rb-S(1)	109.41(16)	O(16)-Rb-S(1)	69.94(17)
O(13)-Rb-S(1)	83.16(15)	O(1)-Rb-S(1)	101.84(17)
O(7)-Rb-S(1)	151.43(16)	O(4)-Rb-S(2)	85.32(19)
O(10)-Rb-S(2)	86.63(18)	O(16)-Rb-S(2)	147.86(17)
O(13)-Rb-S(2)	129.96(17)	O(1)-Rb-S(2)	125.4(2)
O(7)-Rb-S(2)	75.82(16)	S(1)-Rb-S(2)	79.17(8)
P(1)-S(1)-Rb	114.54(15)	P(2)-S(2)-Rb	103.05(16)
N(1)-P(1)-C(19)	107.9(5)	N(1)-P(1)-C(25)	102.6(5)
C(19)-P(1)-C(25)	103.0(5)	N(1)-P(1)-S(1)	121.9(4)
C(19)-P(1)-S(1)	109.6(4)	C(25)-P(1)-S(1)	110.1(4)
N(1)-P(2)-C(37)	107.8(5)	N(1)-P(2)-C(31)	103.6(5)
C(37)-P(2)-C(31)	102.5(5)	N(1)-P(2)-S(2)	121.5(4)
C(37)-P(2)-S(2)	110.5(4)	C(31)-P(2)-S(2)	109.1(4)
P(2)-N(1)-P(1)	133.5(6)	C(2)-O(1)-C(18)	113.0(13)
C(2)-O(1)-Rb	97.1(8)	C(18)-O(1)-Rb	103.0(7)
O(1)-C(2)-C(3)	108.3(11)	O(4)-C(3)-C(2)	106.6(12)

C(3)-O(4)-C(5)	112.2(10)	C(3)-O(4)-Rb	122.7(9)
C(5)-O(4)-Rb	123.4(7)	O(4)-C(5)-C(6)	110.5(10)
O(7)-C(6)-C(5)	108.1(12)	C(6)-O(7)-C(8)	111.1(10)
C(6)-O(7)-Rb	103.8(7)	C(8)-O(7)-Rb	101.6(6)
O(7)-C(8)-C(9)	107.7(12)	O(10)-C(9)-C(8)	110.5(11)
C(11)-O(10)-C(9)	112.3(10)	C(11)-O(10)-Rb	120.2(8)
C(9)-O(10)-Rb	120.4(7)	O(10)-C(11)-C(12)	109.3(11)
O(13)-C(12)-C(11)	110.3(11)	C(12)-O(13)-C(14)	113.8(10)
C(12)-O(13)-Rb	105.5(7)	C(14)-O(13)-Rb	103.9(7)
O(13)-C(14)-C(15)	111.7(10)	O(16)-C(15)-C(14)	109.2(13)
C(17)-O(16)-C(15)	113.3(13)	C(17)-O(16)-Rb	121.4(9)
C(15)-O(16)-Rb	122.2(9)	O(16)-C(17)-C(18)	111.1(14)
O(1)-C(18)-C(17)	109.0(13)	C(24)-C(19)-C(20)	116.5(11)
C(24)-C(19)-P(1)	120.4(9)	C(20)-C(19)-P(1)	123.1(9)
C(21)-C(20)-C(19)	121.5(12)	C(22)-C(21)-C(20)	120.0(12)
C(23)-C(22)-C(21)	120.0(14)	C(22)-C(23)-C(24)	121.3(13)
C(23)-C(24)-C(19)	120.7(11)	C(26)-C(25)-C(30)	119.0(10)
C(26)-C(25)-P(1)	119.6(9)	C(30)-C(25)-P(1)	121.3(8)
C(25)-C(26)-C(27)	120.7(11)	C(28)-C(27)-C(26)	121.2(12)
C(27)-C(28)-C(29)	117.5(12)	C(28)-C(29)-C(30)	123.1(12)
C(25)-C(30)-C(29)	118.4(12)	C(32)-C(31)-C(36)	117.6(10)
C(32)-C(31)-P(2)	120.0(8)	C(36)-C(31)-P(2)	122.3(8)
C(31)-C(32)-C(33)	122.7(11)	C(34)-C(33)-C(32)	118.8(11)
C(35)-C(34)-C(33)	118.7(12)	C(34)-C(35)-C(36)	121.7(12)
C(31)-C(36)-C(35)	120.2(11)	C(38)-C(37)-C(42)	116.7(11)
C(38)-C(37)-P(2)	123.2(6)	C(42)-C(37)-P(2)	120.0(9)
C(37)-C(38)-C(39)	120.4(13)	C(40)-C(39)-C(38)	121.5(14)
C(39)-C(40)-C(41)	120.7(13)	C(40)-C(41)-C(42)	117.7(13)
C(41)-C(42)-C(37)	122.8(13)		

Datos cristalográficos para el compuesto [Rb(18-C-6)][ϕ_2 SePNPSe ϕ_2]

Fórmula empírica: C₃₆H₄₄NO₆P₂Se₂ Rb

Peso fórmula: 892.05

Temperatura de trabajo: 293(2) K

Longitud de onda: 0.71073 Å

Sistema cristalino: ortorómbico

Grupo espacial: Fdd2

Dimensiones de la celda: a = 23.618 (3) Å $\alpha = 90^\circ$

b = 72.846 (8) Å $\beta = 90^\circ$

c = 9.100 (3) Å $\gamma = 90^\circ$

Volumen: 15656 (6) Å³

Z: 16

Densidad calculada: 1.514 Mg / m³

Coefficiente de absorción: 3.249 mm⁻¹

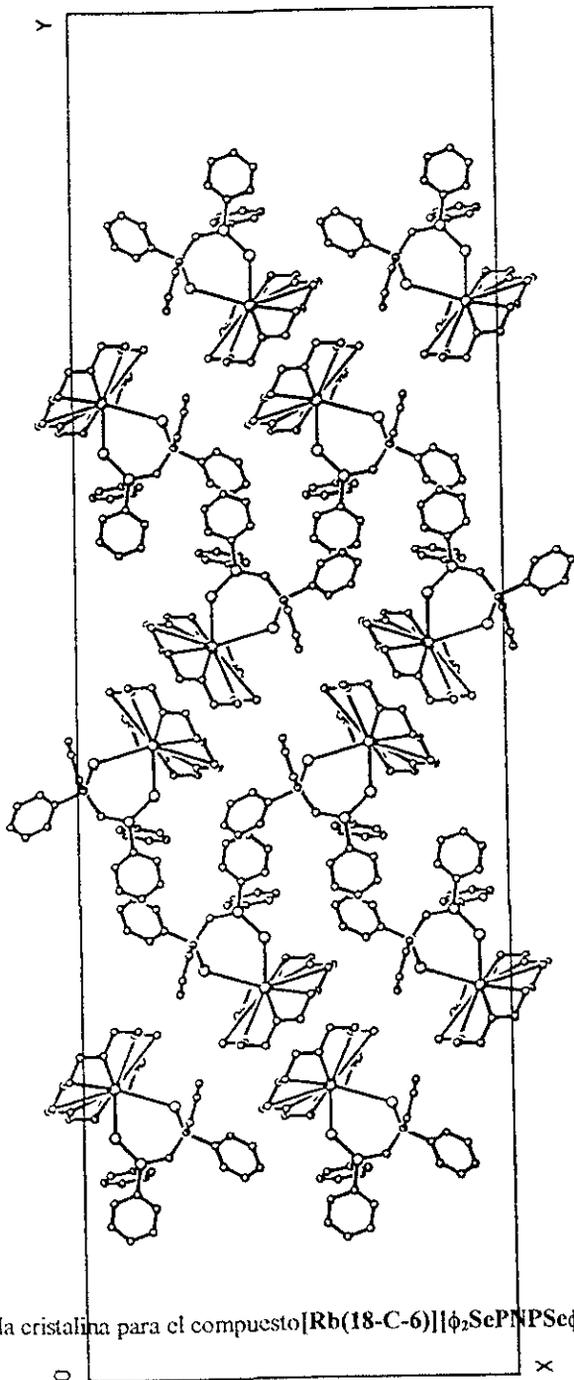
F (000) 7200

Dimensiones del cristal: 0.80 x 0.28 x 0.28 mm cristal incoloro

Reflexiones colectadas 7367

Indices R finales [$I > 2\sigma(I)$] R1 = 0.0716, wR2 = 0.1271

Indices R (todos los datos) R1 = 0.1542, wR2 = 0.1633



Celda cristalina para el compuesto $[\text{Rb}(18\text{-C-}6)](\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2)$

Tabla 11. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el compuesto [Rb(18-C-6)](φ₂SePNPSeφ₂)

Rb-O(4)	2.872(10)	Rb-O(10)	2.932(12)
Rb-O(16)	2.959(10)	Rb-O(13)	3.079(10)
Rb-O(1)	3.085(11)	Rb-O(7)	3.111(10)
Rb-Se(1)	3.483(2)	Rb-Se(2)	3.520(2)
Se(1)-P(1)	2.136(4)	Se(2)-P(2)	2.141(4)
P(1)-N(1)	1.585(10)	P(1)-C(19)	1.834(13)
P(1)-C(25)	1.844(12)	P(2)-N(1)	1.599(10)
P(2)-C(31)	1.825(14)	P(2)-C(37)	1.834(13)
O(1)-C(2)	1.42(2)	O(1)-C(18)	1.47(2)
C(2)-C(3)	1.50(3)	C(3)-O(4)	1.42(2)
O(4)-C(5)	1.430(19)	C(5)-C(6)	2.46(3)
C(6)-O(7)	1.408(18)	O(7)-C(8)	1.405(19)
C(8)-C(9)	1.48(2)	C(9)-O(10)	1.433(18)
O(10)-C(11)	1.440(16)	C(11)-C(12)	1.47(3)
C(12)-O(13)	1.45(2)	O(13)-C(14)	1.452(19)
C(14)-C(15)	1.50(3)	C(15)-O(16)	1.42(2)
O(16)-C(17)	1.35(2)	C(17)-C(18)	1.51(3)
C(19)-C(20)	1.36(2)	C(19)-C(24)	1.373(18)
C(20)-C(21)	1.39(2)	C(21)-C(22)	1.36(2)
C(22)-C(23)	1.41(2)	C(23)-C(24)	1.33(2)
C(25)-C(30)	1.342(18)	C(25)-C(26)	1.394(18)
C(26)-C(27)	1.36(2)	C(27)-C(28)	1.35(2)
C(28)-C(29)	1.37(2)	C(29)-C(30)	1.404(19)
C(31)-C(36)	1.349(18)	C(31)-C(32)	1.402(19)
C(32)-C(33)	1.359(19)	C(33)-C(34)	1.34(2)
C(34)-C(35)	1.35(2)	C(35)-C(36)	1.41(2)
C(37)-C(38)	1.36(2)	C(37)-C(42)	1.360(19)
C(38)-C(39)	1.39(3)	C(39)-C(40)	1.37(3)
C(40)-C(41)	1.33(2)	C(41)-C(42)	1.39(2)
O(4)-Rb-O(10)	111.2(3)	O(4)-Rb-O(16)	112.2(3)
O(10)-Rb-O(16)	112.1(3)	O(4)-Rb-O(13)	137.1(3)
O(10)-Rb-O(13)	56.7(3)	O(16)-Rb-O(13)	55.8(4)
O(4)-Rb-O(1)	55.8(3)	O(10)-Rb-O(1)	140.2(3)
O(16)-Rb-O(1)	55.3(4)	O(13)-Rb-O(2)	103.9(3)
O(4)-Rb-O(7)	55.6(3)	O(10)-Rb-O(7)	56.1(3)
O(16)-Rb-O(7)	138.6(3)	O(13)-Rb-O(7)	103.6(3)
O(1)-Rb-O(7)	105.0(3)	O(4)-Rb-Se(1)	132.4(2)
O(10)-Rb-Se(1)	112.41(19)	O(16)-Rb-Se(1)	67.2(2)
O(13)-Rb-Se(1)	84.43(18)	O(1)-Rb-Se(1)	98.0(2)
O(7)-Rb-Se(1)	152.8(2)	O(4)-Rb-Se(2)	84.6(2)
O(10)-Rb-Se(2)	87.2(2)	O(16)-Rb-Se(2)	145.4(2)
O(13)-Rb-Se(2)	139.1(2)	O(1)-Rb-Se(2)	124.7(2)
O(7)-Rb-Se(2)	75.92(19)	Se(1)-Rb-Se(2)	79.09(5)
P(1)-Se(1)-Rb	113.94(11)	P(2)-Se(2)-Rb	103.25(12)
N(1)-P(1)-C(19)	108.4(6)	N(1)-P(1)-C(25)	103.0(5)
C(19)-P(1)-C(25)	104.2(6)	N(1)-P(1)-Se(1)	120.9(4)
C(19)-P(1)-Se(1)	109.5(4)	C(25)-P(1)-Se(1)	109.5(4)
N(1)-P(2)-C(31)	105.2(6)	N(1)-P(2)-C(37)	108.6(6)
C(31)-P(2)-C(37)	102.9(7)	N(1)-P(2)-Se(2)	119.7(4)
C(31)-P(2)-Se(2)	108.4(4)	C(37)-P(2)-Se(2)	110.6(5)
P(1)-N(1)-P(2)	134.7(7)	C(2)-O(1)-C(18)	109.9(15)
C(2)-O(1)-Rb	98.0(10)	C(18)-O(1)-Rb	100.7(9)
O(1)-C(2)-C(3)	108.5(14)	O(1)-C(2)-Rb	58.9(9)

C(3)-C(2)-Rb	86.3(11)	O(4)-C(3)-C(2)	110.5(26)
C(3)-O(4)-C(5)	115.7(11)	C(3)-O(4)-Rb	119.7(26)
C(5)-O(4)-Rb	123.6(10)	O(4)-C(5)-C(6)	109.3(11)
O(7)-C(6)-C(5)	110.6(14)	O(7)-C(6)-Rb	53.8(7)
C(5)-C(6)-Rb	83.8(9)	C(8)-O(7)-C(6)	112.7(14)
C(8)-O(7)-Rb	102.5(9)	C(6)-O(7)-Rb	104.7(9)
O(7)-C(8)-C(9)	110.2(15)	O(7)-C(8)-Rb	55.6(7)
C(9)-C(8)-Rb	86.0(9)	O(10)-C(9)-C(8)	109.2(12)
C(9)-O(10)-C(11)	114.4(12)	C(9)-O(10)-Rb	121.0(8)
C(11)-O(10)-Rb	118.2(12)	O(10)-C(11)-C(12)	111.4(14)
O(13)-C(12)-C(11)	105.2(14)	O(13)-C(12)-Rb	52.7(7)
C(11)-C(12)-Rb	82.5(9)	C(12)-O(13)-C(14)	110.3(13)
C(12)-O(13)-Rb	105.3(9)	C(14)-O(13)-Rb	105.9(9)
O(13)-C(14)-C(15)	110.2(15)	O(13)-C(14)-Rb	52.2(7)
C(15)-C(14)-Rb	85.1(10)	O(16)-C(15)-C(14)	109.3(15)
C(17)-O(16)-C(15)	112.0(14)	C(17)-O(16)-Rb	121.1(11)
C(15)-O(16)-Rb	122.7(11)	O(16)-C(17)-C(18)	108.6(16)
O(1)-C(18)-C(17)	107.8(15)	O(1)-C(18)-Rb	56.0(7)
C(17)-C(18)-Rb	85.1(11)	C(20)-C(19)-C(24)	119.8(13)
C(20)-C(19)-P(1)	120.6(11)	C(24)-C(19)-P(1)	119.5(10)
C(19)-C(20)-C(21)	119.8(15)	C(22)-C(21)-C(20)	121.3(14)
C(21)-C(22)-C(23)	116.7(14)	C(24)-C(23)-C(22)	122.2(16)
C(23)-C(24)-C(19)	120.1(14)	C(30)-C(25)-C(26)	116.9(12)
C(30)-C(25)-P(1)	123.7(9)	C(26)-C(25)-P(1)	119.4(10)
C(27)-C(26)-C(25)	121.4(15)	C(28)-C(27)-C(26)	120.2(15)
C(27)-C(28)-C(29)	121.1(14)	C(28)-C(29)-C(30)	117.1(15)
C(25)-C(30)-C(29)	123.3(14)	C(36)-C(31)-C(32)	118.0(13)
C(36)-C(31)-P(2)	121.9(10)	C(32)-C(31)-P(2)	120.1(10)
C(33)-C(32)-C(31)	120.6(13)	C(34)-C(33)-C(32)	121.4(15)
C(33)-C(34)-C(35)	119.5(14)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(15)
C(31)-C(36)-C(35)	120.1(13)	C(38)-C(37)-C(42)	118.4(14)
C(38)-C(37)-P(2)	121.4(11)	C(42)-C(37)-P(2)	120.1(12)
C(37)-C(38)-C(39)	120.0(17)	C(40)-C(39)-C(38)	119.2(19)
C(41)-C(40)-C(39)	121.5(19)	C(40)-C(41)-C(42)	118.4(19)
C(37)-C(42)-C(41)	122.3(17)		

Datos cristalográficos para el compuesto [Cs(18-C-6)][(ϕ_2 OPNPO ϕ_2)]*H₂O

Fórmula empírica: C₃₆H₄₄NO₈P₂Cs * H₂O

Peso fórmula: 831.59

Temperatura de trabajo: 293(2) K

Longitud de onda: 0.71073 Å

Sistema cristalino: ortorómbico

Grupo espacial: P2₁2₁2₁

Dimensiones de la celda: a = 10.059 (1) Å $\alpha = 90^\circ$

b = 15.769 (3) Å $\beta = 90^\circ$

c = 24.871 (3) Å $\gamma = 90^\circ$

Volumen: 3945.0 (10) Å³

Z: 4

Densidad calculada: 1.400 Mg / m³

Coefficiente de absorción: 1.070 mm⁻¹

F (000) 1704

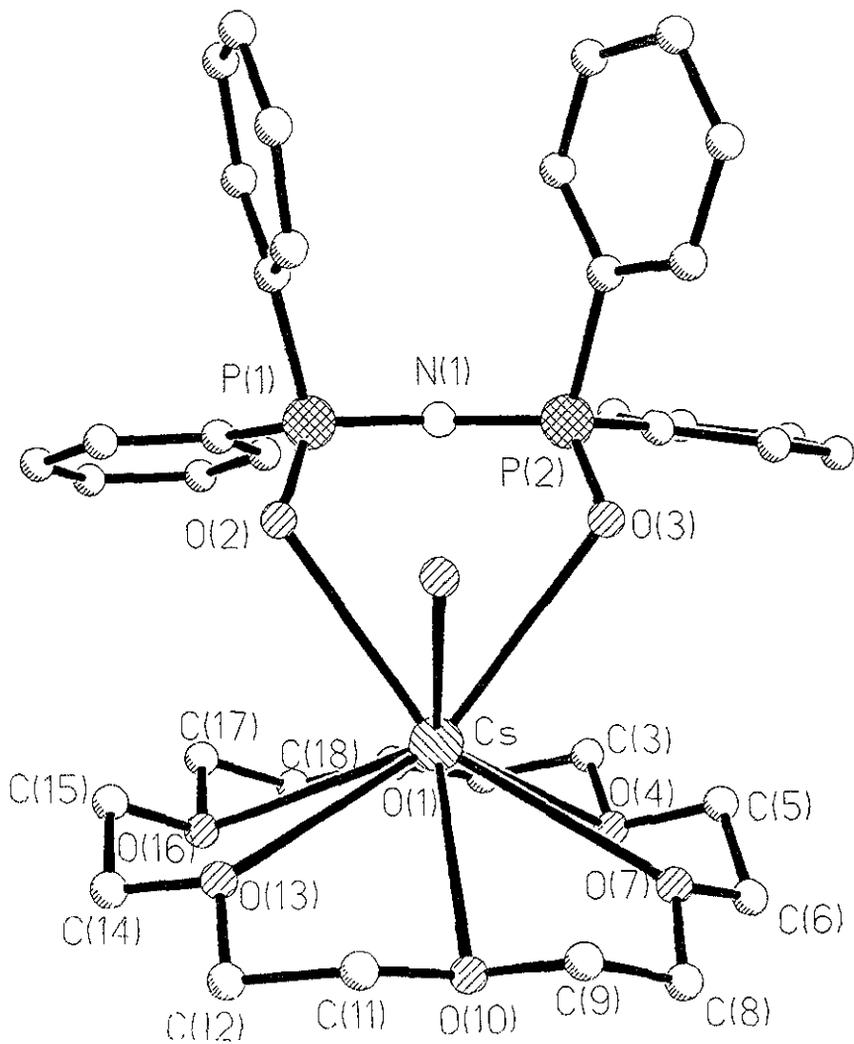
Dimensiones del cristal: 0.64 x 0.40 x 0.40 mm cristal incoloro

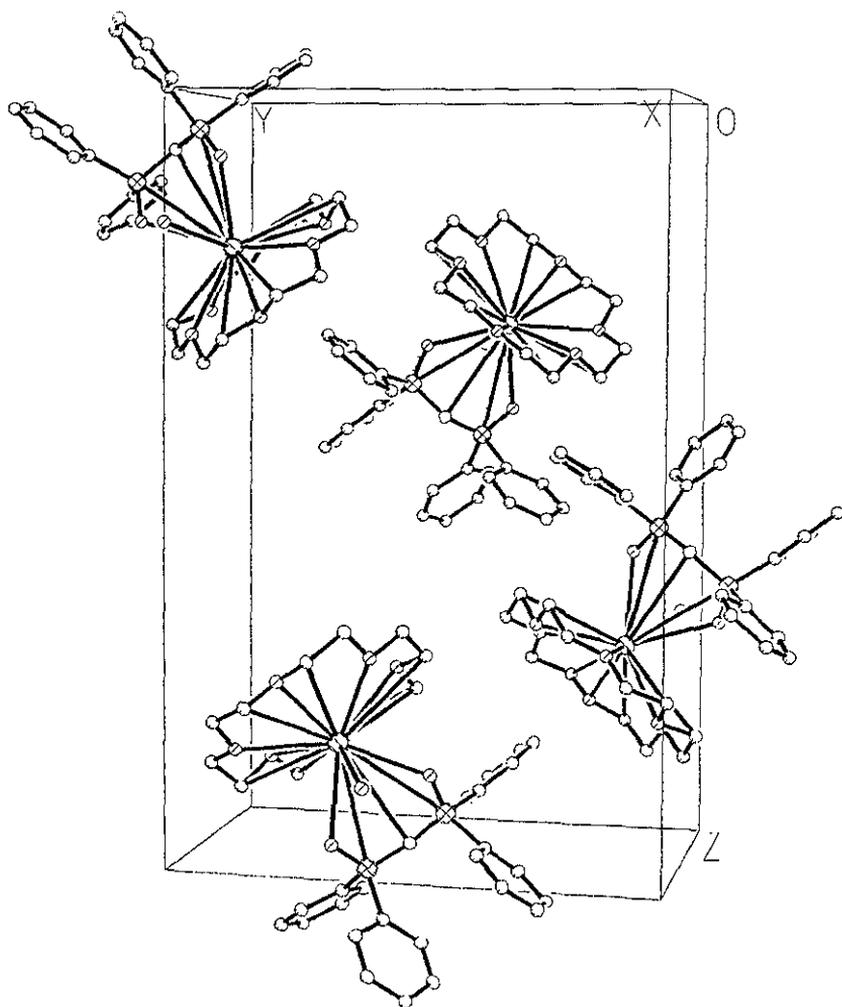
Reflexiones colectadas 7784

Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] R1 = 0.0586, wR2 = 0.1424

Índices R (todos los datos) R1 = 0.0920, wR2 = 0.1797

Estructura del compuesto $[\text{Cs}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{OPNPO}\phi_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$





Celda cristalina para el compuesto $[Cs(18-C-6)][\phi_2OPNPO\phi_2] \cdot H_2O$

Tabla 12. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el compuesto [Cs(18-C-6)][ϕ_2 OPNPO ϕ_2]*H₂O

Cs-O(1)	3.049(8)	Cs-O(7)	3.051(10)
Cs-O(2)	3.053(6)	Cs-O(13)	3.096(13)
Cs-O(10)	3.143(10)	Cs-O(3)	3.153(7)
Cs-O(16)	3.171(11)	Cs-O(4)	3.183(11)
Cs-O(43)	3.334(12)	Cs-C(5)	3.71(2)
Cs-C(3)	3.71(2)	Cs-C(17)	3.726(16)
P(1)-O(2)	1.493(6)	P(1)-N(1)	1.609(7)
P(1)-C(25)	1.814(9)	P(1)-C(19)	1.823(8)
P(2)-O(3)	1.489(8)	P(2)-N(1)	1.580(7)
P(2)-C(31)	1.818(10)	P(2)-C(37)	1.818(10)
O(1)-C(18)	1.35(2)	O(1)-C(2)	1.42(2)
C(2)-C(3)	1.46(3)	C(3)-O(4)	1.34(3)
O(4)-C(5)	1.43(2)	C(5)-C(6)	1.48(4)
C(6)-O(7)	1.40(3)	O(7)-C(8)	1.41(3)
C(8)-C(9)	1.53(4)	C(9)-O(10)	1.32(3)
O(10)-C(11)	1.44(3)	C(11)-C(12)	1.55(4)
C(12)-O(13)	1.26(3)	O(13)-C(14)	1.46(3)
C(14)-C(15)	1.45(4)	C(15)-O(16)	1.39(2)
O(16)-C(17)	1.40(3)	C(17)-C(18)	1.49(3)
C(19)-C(24)	1.375(12)	C(19)-C(20)	1.396(12)
C(20)-C(21)	1.368(15)	C(21)-C(22)	1.368(16)
C(22)-C(23)	1.375(16)	C(23)-C(24)	1.400(14)
C(25)-C(26)	1.375(14)	C(25)-C(30)	1.377(14)
C(26)-C(27)	1.372(14)	C(27)-C(28)	1.358(19)
C(28)-C(29)	1.381(19)	C(29)-C(30)	1.396(15)
C(31)-C(32)	1.378(14)	C(31)-C(36)	1.379(17)
C(32)-C(33)	1.372(18)	C(33)-C(34)	1.37(2)
C(34)-C(35)	1.36(2)	C(35)-C(36)	1.385(18)
C(37)-C(42)	1.374(16)	C(37)-C(38)	1.390(16)
C(38)-C(39)	1.334(17)	C(39)-C(40)	1.39(2)
C(40)-C(41)	1.39(3)	C(41)-C(42)	1.36(2)
O(1)-Cs-O(7)	105.4(4)	O(1)-Cs-O(2)	101.5(3)
O(7)-Cs-O(2)	145.9(2)	O(1)-Cs-O(13)	108.2(4)
O(7)-Cs-O(13)	108.0(4)	O(2)-Cs-O(13)	80.7(3)
O(1)-Cs-O(10)	126.5(3)	O(7)-Cs-O(10)	54.5(4)
O(2)-Cs-O(10)	120.1(3)	O(13)-Cs-O(10)	53.9(5)
O(1)-Cs-O(3)	111.0(3)	O(7)-Cs-O(3)	80.9(3)
O(2)-Cs-O(3)	71.04(19)	O(13)-Cs-O(3)	135.2(3)
O(10)-Cs-O(3)	113.2(3)	O(1)-Cs-O(16)	54.4(4)
O(7)-Cs-O(16)	129.6(3)	O(2)-Cs-C(17)	82.9(2)
O(13)-Cs-O(16)	54.9(4)	O(10)-Cs-O(16)	96.8(4)
O(3)-Cs-O(16)	147.2(2)	O(1)-Cs-O(4)	53.6(4)
O(7)-Cs-O(4)	54.4(4)	O(2)-Cs-O(4)	141.1(3)
O(13)-Cs-O(4)	132.0(3)	O(10)-Cs-O(4)	98.3(4)
O(3)-Cs-O(4)	89.5(2)	O(16)-Cs-C(4)	99.2(3)
O(1)-Cs-O(43)	152.6(3)	O(7)-Cs-C(43)	95.0(4)
O(2)-Cs-O(43)	53.1(3)	O(13)-Cs-C(43)	80.2(4)
O(10)-Cs-O(43)	79.9(3)	O(3)-Cs-O(43)	55.1(3)
O(16)-Cs-O(43)	122.3(4)	O(4)-Cs-O(43)	138.4(4)
O(1)-Cs-C(5)	74.3(5)	O(7)-Cs-C(5)	39.4(6)
O(2)-Cs-C(5)	138.3(4)	O(13)-Cs-C(5)	140.6(5)

O(10)-Cs-C(5)	92.1(6)	O(3)-Cs-C(5)	72.2(3)
O(16)-Cs-C(5)	121.5(4)	O(4)-Cs-C(5)	22.4(4)
O(43)-Cs-C(5)	116.2(5)	O(1)-Cs-C(3)	39.7(5)
O(7)-Cs-C(3)	73.5(6)	O(2)-Cs-C(3)	121.1(4)
O(13)-Cs-C(3)	140.2(4)	O(10)-Cs-C(3)	118.7(5)
O(3)-Cs-C(3)	84.6(4)	O(16)-Cs-C(3)	92.6(5)
O(4)-Cs-C(3)	20.7(5)	O(43)-Cs-C(3)	139.5(5)
C(5)-Cs-C(3)	35.9(6)	O(1)-Cs-C(17)	38.7(5)
O(7)-Cs-C(17)	136.7(4)	O(2)-Cs-C(17)	77.2(4)
O(13)-Cs-C(17)	74.9(6)	O(10)-Cs-C(17)	117.7(5)
O(3)-Cs-C(17)	128.5(4)	O(16)-Cs-C(17)	21.5(5)
O(4)-Cs-C(17)	90.7(5)	O(43)-Cs-C(17)	127.2(5)
C(5)-Cs-C(17)	112.5(7)	C(3)-Cs-C(17)	78.3(7)
O(2)-P(1)-N(1)	118.5(4)	O(2)-P(1)-C(25)	109.0(4)
N(1)-P(1)-C(25)	104.9(5)	O(2)-P(1)-C(19)	108.4(4)
N(1)-P(1)-C(19)	109.3(4)	C(25)-P(1)-C(19)	106.0(4)
O(2)-P(1)-Cs	47.6(2)	N(1)-P(1)-Cs	75.4(3)
C(25)-P(1)-Cs	104.1(3)	C(19)-P(1)-Cs	146.8(3)
P(1)-O(2)-Cs	111.2(3)	O(3)-P(2)-N(1)	119.9(4)
O(3)-P(2)-C(31)	108.1(5)	N(1)-P(2)-C(31)	105.2(5)
O(3)-P(2)-C(37)	108.8(5)	N(1)-P(2)-C(37)	110.7(4)
C(31)-P(2)-C(37)	102.8(4)	O(3)-P(2)-Cs	49.2(3)
N(1)-P(2)-Cs	73.4(3)	C(31)-P(2)-Cs	108.4(3)
C(37)-P(2)-Cs	146.3(4)	P(2)-O(3)-Cs	109.8(4)
P(2)-N(1)-P(1)	132.6(6)	P(2)-N(1)-Cs	83.0(3)
P(1)-N(1)-Cs	80.3(3)	C(18)-O(1)-C(2)	116.6(16)
C(18)-O(1)-Cs	121.7(13)	C(2)-O(1)-Cs	119.7(11)
O(1)-C(2)-C(3)	111.1(15)	O(4)-C(3)-C(2)	111.9(16)
O(4)-C(3)-Cs	56.8(9)	C(2)-C(3)-Cs	88.3(11)
C(3)-O(4)-C(5)	110.8(17)	C(3)-O(4)-Cs	102.5(12)
C(5)-O(4)-Cs	99.2(11)	O(4)-C(5)-C(6)	107.9(17)
O(4)-C(5)-Cs	57.8(9)	C(6)-C(5)-Cs	87.7(13)
O(7)-C(6)-C(5)	109.9(16)	C(6)-O(7)-C(8)	116.6(17)
C(6)-O(7)-Cs	119.6(12)	C(8)-O(7)-Cs	118.3(14)
O(7)-C(8)-C(9)	111.4(17)	O(10)-C(9)-C(8)	108.4(15)
O(10)-C(9)-Cs	54.1(9)	C(8)-C(9)-Cs	85.7(10)
C(9)-O(10)-C(11)	112.9(19)	C(9)-O(10)-Cs	106.0(13)
C(11)-O(10)-Cs	106.3(10)	O(10)-C(11)-C(12)	113(2)
O(10)-C(11)-Cs	52.4(7)	C(12)-C(11)-Cs	84.1(13)
O(13)-C(12)-C(11)	106(3)	C(12)-O(13)-C(14)	109(2)
C(12)-O(13)-Cs	125.6(19)	C(14)-O(13)-Cs	115.7(14)
C(15)-C(14)-O(13)	113.3(17)	O(16)-C(15)-C(14)	109.6(19)
O(16)-C(15)-Cs	55.9(8)	C(14)-C(15)-Cs	87.9(14)
C(15)-O(16)-C(17)	111.9(17)	C(15)-O(16)-Cs	102.8(10)
C(17)-O(16)-Cs	102.3(10)	O(16)-C(17)-C(18)	112.2(15)
O(16)-C(17)-Cs	56.3(7)	C(18)-C(17)-Cs	86.7(10)
O(1)-C(18)-C(17)	110.0(15)	C(24)-C(19)-C(20)	118.5(8)
C(24)-C(19)-P(1)	122.4(7)	C(20)-C(19)-P(1)	118.9(7)
C(21)-C(20)-C(19)	121.4(10)	C(20)-C(21)-C(22)	119.6(10)
C(23)-C(22)-C(21)	120.5(10)	C(22)-C(23)-C(24)	119.4(10)
C(19)-C(24)-C(23)	120.7(9)	C(26)-C(25)-C(30)	117.2(9)
C(26)-C(25)-P(1)	121.4(7)	C(30)-C(25)-P(1)	121.1(8)
C(27)-C(26)-C(25)	122.4(11)	C(28)-C(27)-C(26)	119.8(11)
C(27)-C(28)-C(29)	120.0(10)	C(28)-C(29)-C(30)	119.2(11)
C(25)-C(30)-C(29)	121.3(11)	C(32)-C(31)-C(36)	118.4(11)
C(32)-C(31)-P(2)	119.0(9)	C(36)-C(31)-P(2)	122.6(8)
C(33)-C(32)-C(31)	121.2(13)	C(34)-C(33)-C(32)	120.6(13)

C(35)-C(34)-C(33)	118.3(13)	C(34)-C(35)-C(36)	121.8(15)
C(31)-C(36)-C(35)	119.3(13)	C(42)-C(37)-C(38)	118.4(12)
C(42)-C(37)-P(2)	120.6(10)	C(38)-C(37)-P(2)	120.9(8)
C(39)-C(38)-C(37)	121.0(13)	C(38)-C(39)-C(40)	121.9(16)
C(41)-C(40)-C(39)	116.7(14)	C(42)-C(41)-C(40)	121.7(15)
C(41)-C(42)-C(37)	120.2(16)		

Tabla 12'. Enlaces de hidrógeno para el compuesto [Cs(18-C-6)][ϕ_2 OPNPO ϕ_2]*H₂O

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(43)-H(43B)...O(2)	0.86	2.46	2.866(15)	109.4
O(43)-H(43A)...O(3)	0.86	2.52	3.004(18)	116.4

Datos cristalográficos para el compuesto [Cs(18-C-6)][ϕ_2 SPNPS ϕ_2]

Fórmula empírica: C₃₆H₄₄NO₆P₂S₂Cs

Peso fórmula: 845.69

Temperatura de trabajo: 293(2) K

Longitud de onda: 0.71073 Å

Sistema cristalino: Monoclínico

Grupo espacial: P2₁/c

Dimensiones de la celda: a = 9.136 (3) Å $\alpha = 90^\circ$

b = 20.316 (3) Å $\beta = 94.37 (2)^\circ$

c = 21.355 (2) Å $\gamma = 90^\circ$

Volumen: 3952.1 (15) Å³

Z: 4

Densidad calculada: 1.421 Mg / m³

Coefficiente de absorción: 1.166 mm⁻¹

F (000) 1728

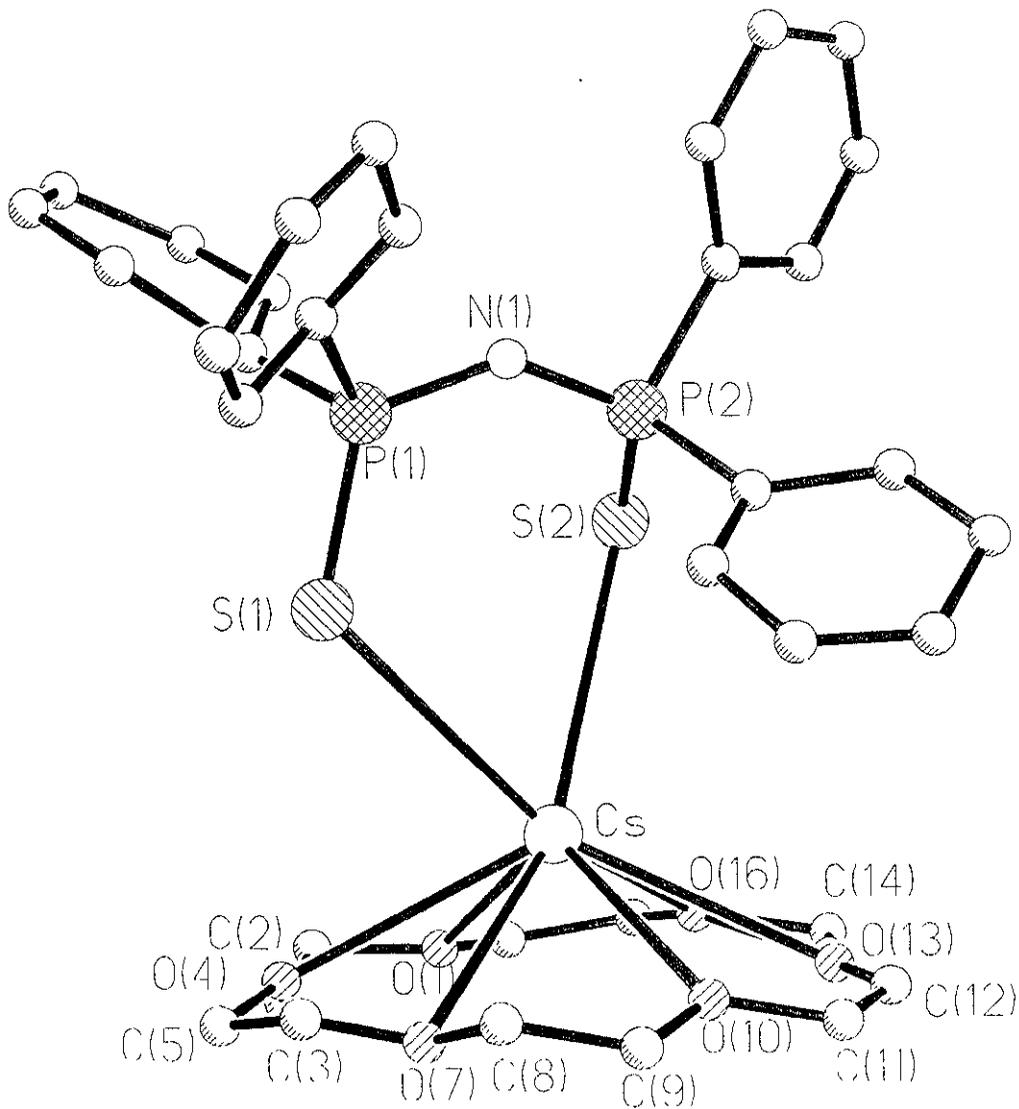
Dimensiones del cristal: 0.60 x 0.30 x 0.26 mm cristal incoloro

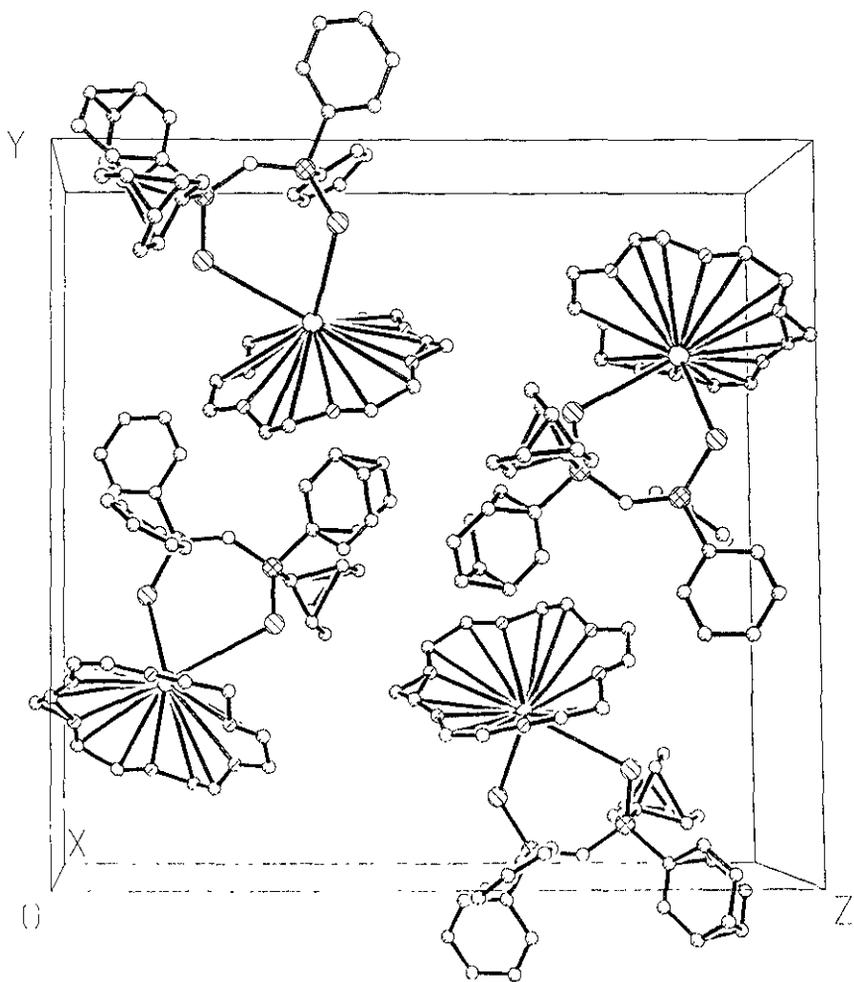
Reflexiones colectadas 7426

Indices R finales [I > 2 σ (I)] R1 = 0.0738, wR2 = 0.1727

Indices R (todos los datos) R1 = 0.1596, wR2 = 0.2268

Estructura del compuesto $[\text{Cs}(18\text{-C-6})][\phi_2\text{SPNPS}\phi_2]$





Celda cristalina para el compuesto $[\text{Cs}(18\text{-C-}6)][\phi_2\text{SPNP}5\phi_2]$

Tabla 13. Distancias de enlace [Å] y ángulos para el compuesto [Cs(18-C-6)][ϕ_2 SPNPS ϕ_2]

Cs-O(10)	3.05(2)	Cs-O(4)	3.149(16)
Cs-O(1)	3.18(2)	Cs-O(13)	3.170(12)
Cs-O(16)	3.205(18)	Cs-O(7)	3.221(15)
Cs-C(14)	3.47(4)	Cs-S(2)	3.525(4)
Cs-C(3)	3.61(4)	Cs-C(6)	3.65(3)
Cs-S(1)	3.660(4)	Cs-C(12)	3.76(3)
S(1)-P(1)	1.957(4)	S(2)-P(2)	1.973(4)
P(1)-N(1)	1.591(8)	P(1)-C(25)	1.772(12)
P(1)-C(19)	1.788(11)	P(2)-N(1)	1.591(7)
P(2)-C(37)	1.813(10)	P(2)-C(31)	1.825(10)
O(1)-C(18)	1.14(3)	O(1)-C(2)	1.39(4)
C(2)-C(3)	1.20(5)	C(3)-O(4)	1.24(3)
O(4)-C(5)	1.36(3)	C(5)-C(6)	1.39(4)
C(6)-O(7)	1.20(3)	O(7)-C(8)	1.36(3)
C(8)-C(9)	1.34(4)	C(9)-O(10)	1.230(19)
O(10)-C(11)	1.33(2)	C(11)-C(12)	1.27(3)
C(12)-O(13)	1.23(3)	O(13)-C(14)	1.14(4)
C(14)-C(15)	0.97(5)	C(15)-O(16)	1.49(4)
O(16)-C(17)	1.18(4)	C(17)-C(18)	1.43(4)
C(19)-C(20)	1.314(16)	C(19)-C(24)	1.49(2)
C(19)-C(24B)	1.53(2)	C(20)-C(21)	1.398(18)
C(21)-C(22)	1.28(3)	C(21)-C(22B)	1.52(3)
C(22)-C(23)	1.37(5)	C(23)-C(24)	1.37(4)
C(22B)-C(23B)	1.35(3)	C(23B)-C(24B)	1.37(3)
C(25)-C(26)	1.292(16)	C(25)-C(30B)	1.45(2)
C(25)-C(30)	1.70(3)	C(26)-C(27)	1.350(18)
C(27)-C(28B)	1.17(3)	C(27)-C(28)	1.50(5)
C(28)-C(29)	1.35(5)	C(29)-C(30)	1.37(4)
C(28B)-C(29B)	1.39(4)	C(29B)-C(30B)	1.35(3)
C(31)-C(32)	1.328(14)	C(31)-C(36)	1.413(17)
C(32)-C(33)	1.361(16)	C(33)-C(34)	1.28(2)
C(34)-C(35)	1.39(2)	C(35)-C(36)	1.38(2)
C(37)-C(42)	1.373(16)	C(37)-C(38)	1.386(13)
C(38)-C(39)	1.366(17)	C(39)-C(40)	1.332(19)
C(40)-C(41)	1.368(19)	C(41)-C(42)	1.378(17)
O(10)-Cs-O(4)	102.9(5)	O(10)-Cs-O(1)	125.4(6)
O(4)-Cs-O(1)	55.3(7)	O(10)-Cs-O(13)	53.6(4)
O(4)-Cs-O(13)	126.8(4)	O(1)-Cs-O(13)	97.0(5)
O(10)-Cs-O(16)	102.7(6)	O(4)-Cs-O(16)	104.6(6)
O(1)-Cs-O(16)	51.9(7)	O(13)-Cs-O(16)	52.1(5)
O(10)-Cs-O(7)	52.0(5)	O(4)-Cs-O(7)	53.7(6)
O(1)-Cs-O(7)	100.9(7)	O(13)-Cs-O(7)	55.9(4)
O(16)-Cs-O(7)	126.7(5)	O(10)-Cs-C(14)	71.9(9)
O(4)-Cs-C(14)	122.6(9)	O(1)-Cs-C(14)	81.0(10)
O(13)-Cs-C(14)	19.1(6)	O(16)-Cs-C(14)	33.1(10)
O(7)-Cs-C(14)	112.0(9)	O(10)-Cs-S(2)	125.8(3)
O(4)-Cs-S(2)	127.6(4)	O(1)-Cs-S(2)	101.4(5)
O(13)-Cs-S(2)	99.7(3)	O(16)-Cs-S(2)	84.4(4)
O(7)-Cs-S(2)	148.8(2)	C(14)-Cs-S(2)	92.8(9)
O(10)-Cs-C(3)	113.4(6)	O(4)-Cs-C(3)	19.7(6)
O(1)-Cs-C(3)	35.6(8)	O(13)-Cs-C(3)	118.4(5)

O(16) -Cs-C(3)	85.8(7)	O(7) -Cs-C(3)	70.1(7)
C(14) -Cs-C(3)	108.7(10)	S(2) -Cs-C(3)	120.7(5)
O(10) -Cs-C(6)	70.6(6)	O(4) -Cs-C(6)	38.7(6)
O(1) -Cs-C(6)	92.0(8)	O(13) -Cs-C(6)	116.7(6)
O(16) -Cs-C(6)	131.9(6)	O(7) -Cs-C(6)	18.8(5)
C(14) -Cs-C(6)	127.4(10)	S(2) -Cs-C(6)	139.3(5)
C(3) -Cs-C(6)	57.5(7)	O(10) -Cs-S(2)	103.2(4)
O(4) -Cs-S(1)	77.0(3)	O(1) -Cs-S(1)	115.9(5)
O(13) -Cs-S(1)	147.1(3)	O(16) -Cs-S(1)	152.9(4)
O(7) -Cs-S(1)	76.6(2)	C(14) -Cs-S(1)	160.0(9)
S(2) -Cs-S(1)	74.21(8)	C(3) -Cs-S(1)	91.1(5)
C(6) -Cs-S(1)	65.4(4)	O(10) -Cs-C(12)	37.2(5)
O(4) -Cs-C(12)	127.4(8)	O(1) -Cs-C(12)	112.4(8)
O(13) -Cs-C(12)	18.0(5)	O(16) -Cs-C(12)	70.0(7)
O(7) -Cs-C(12)	86.7(7)	C(14) -Cs-C(12)	37.0(9)
S(2) -Cs-C(12)	104.4(7)	C(3) -Cs-C(12)	126.1(9)
C(6) -Cs-C(12)	105.5(8)	S(1) -Cs-C(12)	130.9(6)
P(1) -S(1) -Cs	116.85(15)	F(2) -S(2) -Cs	102.87(14)
N(1) -P(1) -C(25)	108.4(5)	N(1) -P(1) -C(19)	103.8(5)
C(25) -P(1) -C(19)	104.8(7)	N(1) -P(1) -S(1)	122.4(3)
C(25) -P(1) -S(1)	107.7(5)	C(19) -P(1) -S(1)	108.6(5)
N(1) -P(2) -C(37)	105.2(4)	N(1) -P(2) -C(31)	107.9(5)
C(37) -P(2) -C(31)	104.0(5)	N(1) -P(2) -S(2)	120.5(4)
C(37) -P(2) -S(2)	108.5(3)	C(31) -P(2) -S(2)	109.5(4)
P(1) -N(1) -P(2)	139.9(6)	C(18) -O(1) -C(2)	139(3)
C(18) -O(1) -Cs	112(3)	C(2) -O(1) -Cs	103.5(19)
C(3) -C(2) -O(1)	109(3)	C(3) -C(2) -Cs	74(2)
O(1) -C(2) -Cs	55.5(14)	O(4) -C(3) -C(2)	137(4)
O(4) -C(3) -Cs	58.8(18)	C(2) -C(3) -Cs	88(2)
C(3) -O(4) -C(5)	140(3)	C(3) -O(4) -Cs	101(2)
C(5) -O(4) -Cs	115.6(16)	O(4) -C(5) -C(6)	113.8(19)
O(7) -C(6) -C(5)	133(3)	O(7) -C(6) -Cs	59.8(15)
C(5) -C(6) -Cs	91.2(18)	C(6) -O(7) -C(8)	127(2)
C(6) -O(7) -Cs	101.3(19)	C(8) -O(7) -Cs	104.6(13)
C(9) -C(8) -O(7)	111.3(19)	C(9) -C(8) -Cs	78.5(14)
O(7) -C(8) -Cs	55.2(11)	O(10) -C(9) -C(8)	127(3)
O(10) -C(9) -Cs	46.3(15)	C(8) -C(9) -Cs	81.0(17)
C(9) -O(10) -C(11)	126(3)	C(9) -O(10) -Cs	116.8(18)
C(11) -O(10) -Cs	116.7(15)	C(12) -C(11) -O(10)	122(3)
C(12) -C(11) -Cs	77.0(18)	O(10) -C(11) -Cs	45.2(12)
O(13) -C(12) -C(11)	131(3)	O(13) -C(12) -Cs	52.7(14)
C(11) -C(12) -Cs	83.8(18)	C(14) -O(13) -C(12)	155(3)
C(14) -O(13) -Cs	56(3)	C(12) -O(13) -Cs	109.3(18)
C(15) -C(14) -O(13)	167(6)	C(15) -C(14) -Cs	111(4)
O(13) -C(14) -Cs	65(2)	C(14) -C(15) -O(16)	101(4)
C(17) -O(16) -C(15)	135(3)	C(17) -O(16) -Cs	117(2)
C(15) -O(16) -Cs	108.0(16)	O(16) -C(17) -C(18)	118(2)
O(16) -C(17) -Cs	47.3(16)	C(18) -C(17) -Cs	74.6(17)
O(1) -C(18) -C(17)	134(4)	O(1) -C(18) -Cs	51(2)
C(17) -C(18) -Cs	64(2)	C(20) -C(19) -C(24)	106.8(16)
C(20) -C(19) -C(24B)	107.3(13)	C(24) -C(19) -C(24B)	74.0(15)
C(20) -C(19) -P(1)	125.7(9)	C(24) -C(19) -P(1)	114.7(14)
C(24B) -C(19) -P(1)	116.5(12)	C(19) -C(20) -C(21)	128.3(12)
C(22) -C(21) -C(20)	110.8(19)	C(22) -C(21) -C(22B)	63.1(16)
C(20) -C(21) -C(22B)	111.8(14)	C(21) -C(22) -C(23)	126(3)
C(22) -C(23) -C(24)	117(3)	C(23) -C(24) -C(19)	120(3)
C(23B) -C(22B) -C(21)	119.3(18)	C(22B) -C(23B) -C(24B)	120(2)

C(23B)-C(24B)-C(19)	123 (2)	C(26)-C(25)-C(30B)	103.3 (14)
C(26)-C(25)-C(30)	104.9 (14)	C(30B)-C(25)-C(30)	76.3 (14)
C(26)-C(25)-P(1)	129.7 (10)	C(30B)-C(25)-P(1)	118.5 (13)
C(30)-C(25)-P(1)	110.9 (12)	C(25)-C(26)-C(27)	126.9 (14)
C(28B)-C(27)-C(26)	120 (2)	C(28B)-C(27)-C(28)	57.1 (19)
C(26)-C(27)-C(28)	120.0 (19)	C(29)-C(28)-C(27)	115 (2)
C(28)-C(29)-C(30)	124 (3)	C(29)-C(30)-C(25)	118 (2)
C(27)-C(28B)-C(29B)	119 (2)	C(30B)-C(29B)-C(28B)	118 (2)
C(29B)-C(30B)-C(25)	122 (2)	C(32)-C(31)-C(36)	114.0 (11)
C(32)-C(31)-P(2)	122.5 (8)	C(36)-C(31)-P(2)	123.1 (10)
C(31)-C(32)-C(33)	124.4 (12)	C(34)-C(33)-C(32)	120.5 (14)
C(33)-C(34)-C(35)	120.6 (15)	C(36)-C(35)-C(34)	117.4 (16)
C(35)-C(36)-C(31)	121.7 (15)	C(42)-C(37)-C(38)	115.9 (10)
C(42)-C(37)-P(2)	121.1 (8)	C(38)-C(37)-P(2)	123.0 (9)
C(39)-C(38)-C(37)	121.8 (12)	C(40)-C(39)-C(38)	121.0 (11)
C(39)-C(40)-C(41)	119.6 (13)	C(40)-C(41)-C(42)	119.7 (14)
C(37)-C(42)-C(41)	122.0 (12)		

Datos cristalográficos para el compuesto $[\text{Cs}(\mathbf{18-C-6})][\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2]$

Fórmula empírica: $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{NO}_6\text{P}_2\text{Se}_2\text{Cs}$

Peso fórmula: 939.49

Temperatura de trabajo: 293(2) K

Longitud de onda: 0.71073 Å

Sistema cristalino: Monoclínico

Grupo espacial: $P2_1/c$

Dimensiones de la celda: $a = 9.232(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$

$b = 20.359(3)$ Å $\beta = 94.80(1)^\circ$

$c = 21.385(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$

Volumen: 4005.3 (12) Å³

Z: 4

Densidad calculada: 1.558 Mg / m³

Coefficiente de absorción: 2.864 mm⁻¹

F (000) 1872

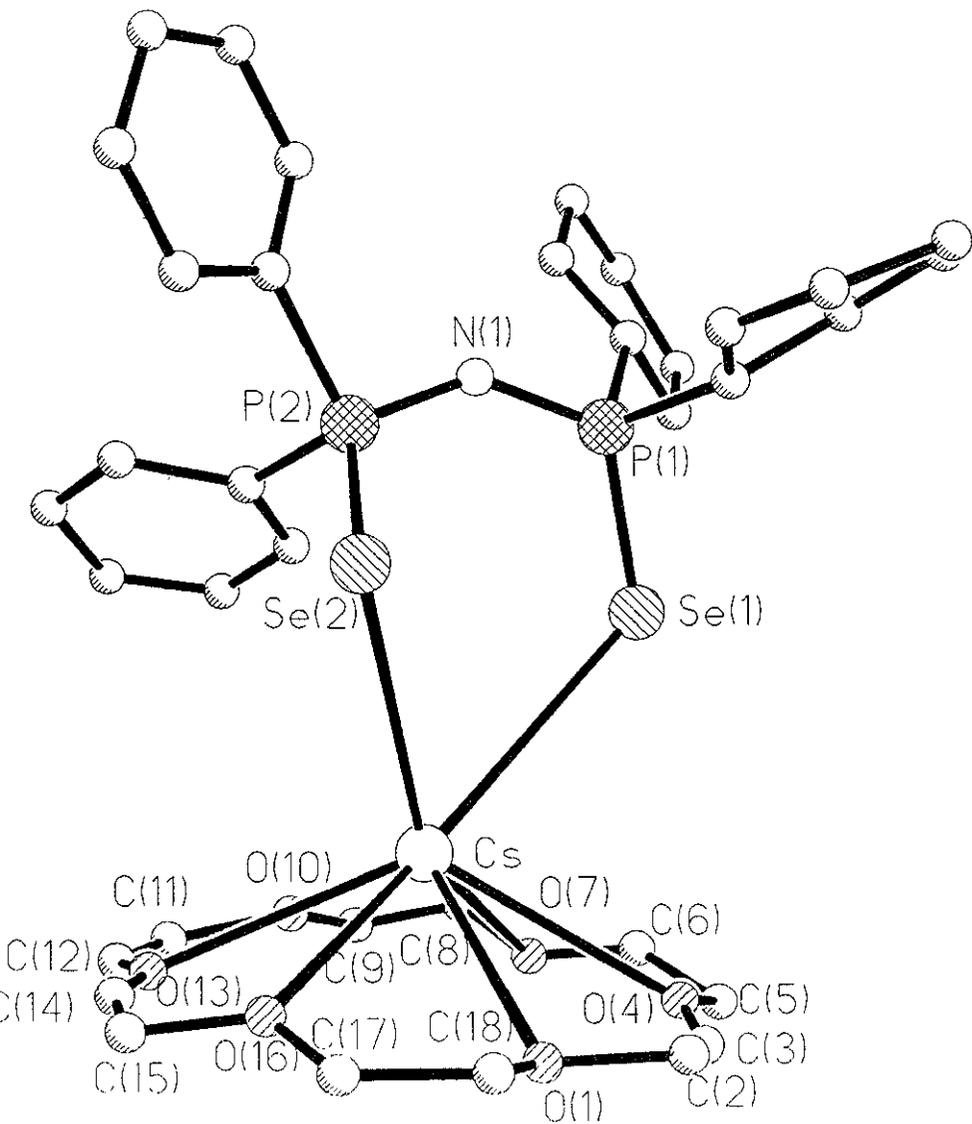
Dimensiones del cristal: 0.60 x 0.44 x 0.32 mm cristal incoloro

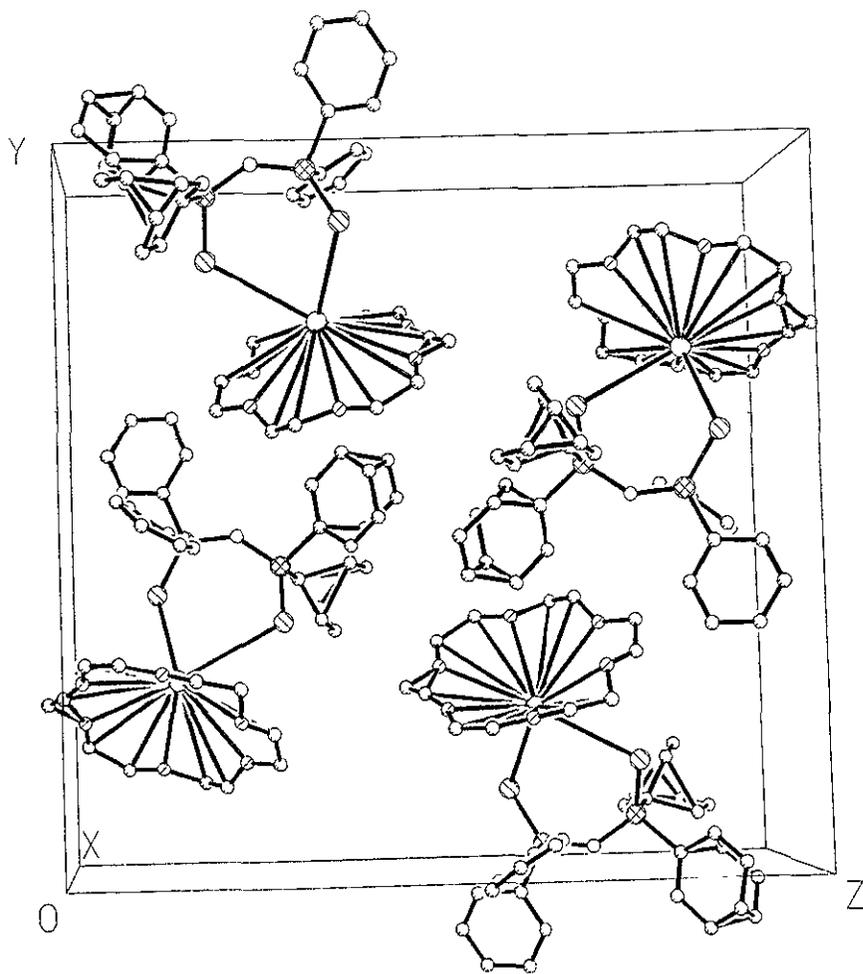
Reflexiones colectadas 7512

Indices R finales [$I > 2\sigma(I)$] $R1 = 0.0808$, $wR2 = 0.1548$

Indices R (todos los datos) $R1 = 0.1952$, $wR2 = 0.2045$

Estructura del compuesto $[\text{Cs}(18\text{-C-}6)][\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2]$





Celda cristalina para el compuesto $[\text{Cs}(18\text{-C-}6)]\{\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2\}$

Tabla 14. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el compuesto [Cs(18-C-6)](O₄SePNPSeO₄)

Cs-O(10)	3.013(19)	Cs-O(4)	3.123(18)
Cs-O(16)	3.175(19)	Cs-O(13)	3.148(15)
Cs-O(1)	3.16(3)	Cs-O(7)	3.205(17)
Cs-C(3)	3.54(5)	Cs-Se(2)	3.629(2)
Cs-C(6)	3.65(3)	Cs-C(9)	3.70(3)
Cs-C(12)	3.73(4)	Cs-Se(1)	3.720(2)
Se(1)-P(1)	2.114(4)	Se(2)-P(2)	2.119(4)
P(1)-N(1)	1.593(9)	P(1)-C(19)	1.778(14)
P(1)-C(25)	1.787(15)	P(2)-N(1)	1.584(9)
P(2)-C(31)	1.831(13)	P(2)-C(37)	1.855(13)
O(1)-C(18)	1.16(5)	O(1)-C(2)	1.45(5)
C(2)-C(3)	1.26(6)	C(3)-O(4)	1.11(4)
O(4)-C(5)	1.44(4)	C(5)-C(6)	1.34(5)
C(6)-O(7)	1.21(3)	O(7)-C(8)	1.40(4)
C(8)-C(9)	1.25(5)	C(9)-O(10)	1.22(2)
O(10)-C(11)	1.39(3)	C(11)-C(12)	1.24(4)
C(12)-O(13)	1.16(3)	O(13)-C(14)	1.16(3)
C(14)-C(15)	1.07(6)	C(15)-O(16)	1.44(4)
O(16)-C(17)	1.23(4)	C(17)-C(18)	1.46(5)
C(19)-C(20)	1.318(16)	C(19)-C(24B)	1.54(3)
C(19)-C(24)	1.56(3)	C(20)-C(21)	1.370(19)
C(21)-C(22)	1.39(4)	C(21)-C(22B)	1.49(3)
C(22)-C(23)	1.41(5)	C(23)-C(24)	1.32(4)
C(22B)-C(23B)	1.32(4)	C(23B)-C(24B)	1.41(4)
C(25)-C(26)	1.271(19)	C(25)-C(30B)	1.48(3)
C(25)-C(30)	1.66(3)	C(26)-C(27)	1.34(2)
C(27)-C(28B)	1.14(4)	C(27)-C(28)	1.54(5)
C(28)-C(29)	1.41(5)	C(29)-C(30)	1.36(4)
C(28B)-C(29B)	1.36(5)	C(29B)-C(30B)	1.38(4)
C(31)-C(32)	1.346(17)	C(31)-C(36)	1.41(2)
C(32)-C(33)	1.358(19)	C(33)-C(34)	1.30(2)
C(34)-C(35)	1.40(3)	C(35)-C(36)	1.36(2)
C(37)-C(42)	1.354(19)	C(37)-C(38)	1.373(16)
C(38)-C(39)	1.39(2)	C(39)-C(40)	1.38(2)
C(40)-C(41)	1.36(2)	C(41)-C(42)	1.37(2)
O(10)-Cs-O(4)	102.9(5)	O(10)-Cs-C(16)	104.2(6)
O(4)-Cs-O(16)	104.1(7)	O(10)-Cs-O(13)	54.1(5)
O(4)-Cs-O(13)	125.8(5)	O(16)-Cs-O(13)	52.5(6)
O(10)-Cs-O(1)	126.4(7)	O(4)-Cs-O(1)	55.6(10)
O(16)-Cs-O(1)	51.2(10)	O(13)-Cs-O(1)	96.3(8)
O(10)-Cs-O(7)	51.8(6)	O(4)-Cs-O(7)	53.9(7)
O(16)-Cs-O(7)	127.5(5)	O(13)-Cs-O(7)	98.7(5)
O(1)-Cs-O(7)	101.7(10)	O(10)-Cs-C(3)	115.8(7)
O(4)-Cs-C(3)	17.9(8)	O(16)-Cs-C(3)	88.5(10)
O(13)-Cs-C(3)	122.0(9)	O(1)-Cs-C(3)	38.3(12)
O(7)-Cs-C(3)	70.5(8)	O(10)-Cs-Se(2)	125.8(3)
O(4)-Cs-Se(2)	127.3(4)	O(16)-Cs-Se(2)	84.1(5)
O(13)-Cs-Se(2)	100.7(3)	O(1)-Cs-Se(2)	100.8(7)
O(7)-Cs-Se(2)	148.3(3)	C(3)-Cs-Se(2)	117.9(7)
O(10)-Cs-C(6)	70.6(7)	O(4)-Cs-C(6)	38.6(7)
O(16)-Cs-C(6)	132.0(7)	O(13)-Cs-C(6)	116.4(7)

O(1)-Cs-C(6)	92.3(10)	O(7)-Cs-C(6)	19.0(7)
C(3)-Cs-C(6)	56.4(9)	Se(2)-Cs-C(6)	139.0(6)
O(10)-Cs-C(9)	17.4(6)	O(4)-Cs-C(9)	88.3(7)
O(16)-Cs-C(9)	117.6(8)	O(13)-Cs-C(9)	70.6(6)
O(1)-Cs-C(9)	124.5(9)	O(7)-Cs-C(9)	35.2(7)
C(3)-Cs-C(9)	103.4(8)	Se(2)-Cs-C(9)	134.2(5)
C(6)-Cs-C(9)	53.6(8)	O(10)-Cs-C(12)	37.8(6)
O(4)-Cs-C(12)	124.7(9)	O(16)-Cs-C(12)	69.2(8)
O(13)-Cs-C(12)	16.9(6)	O(1)-Cs-C(12)	109.8(10)
O(7)-Cs-C(12)	85.8(8)	C(3)-Cs-C(12)	127.2(12)
Se(2)-Cs-C(12)	107.1(8)	C(6)-Cs-C(12)	104.5(9)
C(9)-Cs-C(12)	54.8(8)	O(10)-Cs-Se(1)	101.4(4)
O(4)-Cs-Se(1)	77.2(4)	O(16)-Cs-Se(1)	153.4(5)
O(13)-Cs-Se(1)	147.0(4)	O(1)-Cs-Se(1)	116.7(7)
O(7)-Cs-Se(1)	75.3(3)	C(3)-Cs-Se(1)	87.1(9)
Se(2)-Cs-Se(1)	74.81(4)	C(6)-Cs-Se(1)	64.6(5)
C(9)-Cs-Se(1)	89.0(6)	C(12)-Cs-Se(1)	132.3(7)
P(1)-Se(1)-Cs	116.07(10)	P(2)-Se(2)-Cs	102.31(11)
N(1)-P(1)-C(19)	103.7(6)	N(1)-P(1)-C(25)	108.0(6)
C(19)-P(1)-C(25)	104.6(9)	N(1)-P(1)-Se(1)	122.6(4)
C(19)-P(1)-Se(1)	109.3(5)	C(25)-P(1)-Se(1)	107.3(6)
N(1)-P(2)-C(31)	108.9(6)	N(1)-P(2)-C(37)	104.0(6)
C(31)-P(2)-C(37)	105.6(6)	N(1)-P(2)-Se(2)	119.9(4)
C(31)-P(2)-Se(2)	108.9(5)	C(37)-P(2)-Se(2)	108.6(4)
P(2)-N(1)-P(1)	140.9(7)	C(18)-O(1)-C(2)	123(4)
C(18)-O(1)-Cs	118(4)	C(2)-O(1)-Cs	105(2)
C(3)-C(2)-O(1)	109(3)	C(3)-C(2)-Cs	68(3)
O(1)-C(2)-Cs	53.5(16)	O(4)-C(3)-C(2)	151(5)
O(4)-C(3)-Cs	60(3)	C(2)-C(3)-Cs	92(3)
C(3)-O(4)-C(5)	141(4)	C(3)-O(4)-Cs	103(3)
C(5)-O(4)-Cs	116.0(18)	C(6)-C(5)-O(4)	111(2)
O(7)-C(6)-C(5)	134(4)	O(7)-C(6)-Cs	59.3(19)
C(5)-C(6)-Cs	94(2)	C(6)-O(7)-C(8)	129(3)
C(6)-O(7)-Cs	102(2)	C(8)-O(7)-Cs	106.6(15)
C(9)-C(8)-O(7)	108(2)	C(9)-C(8)-Cs	74.1(19)
O(7)-C(8)-Cs	53.1(11)	O(10)-C(9)-C(8)	134(4)
O(10)-C(9)-Cs	47.5(17)	C(8)-C(9)-Cs	87(3)
C(9)-O(10)-C(11)	129(3)	C(9)-O(10)-Cs	115(2)
C(11)-O(10)-Cs	115.4(16)	C(12)-C(11)-O(10)	121(3)
C(12)-C(11)-Cs	76(3)	O(10)-C(11)-Cs	45.4(13)
O(13)-C(12)-C(11)	135(4)	O(13)-C(12)-Cs	52(2)
C(11)-C(12)-Cs	85(3)	C(12)-O(13)-C(14)	145(4)
C(12)-O(13)-Cs	111(2)	C(14)-O(13)-Cs	103(2)
O(13)-C(14)-C(15)	156(5)	O(13)-C(14)-Cs	59(2)
C(15)-C(14)-Cs	102(3)	C(14)-C(15)-O(16)	110(3)
C(17)-O(16)-C(15)	132(3)	C(17)-O(16)-Cs	115(3)
C(15)-O(16)-Cs	112(2)	O(16)-C(17)-C(18)	127(4)
O(1)-C(18)-C(17)	115(5)	O(1)-C(18)-Cs	47(3)
C(17)-C(18)-Cs	80(3)	C(20)-C(19)-C(24B)	108.0(16)
C(20)-C(19)-C(24)	105.9(17)	C(24B)-C(19)-C(24)	72.7(17)
C(20)-C(19)-P(1)	127.9(11)	C(24B)-C(19)-P(1)	115.8(14)
C(24)-C(19)-P(1)	112.8(14)	C(19)-C(20)-C(21)	128.2(15)
C(20)-C(21)-C(22)	113(2)	C(20)-C(21)-C(22B)	113.4(17)
C(22)-C(21)-C(22B)	62.5(18)	C(21)-C(22)-C(23)	119(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120(3)	C(23)-C(24)-C(19)	121(3)
C(23B)-C(22B)-C(21)	121(2)	C(22B)-C(23B)-C(24B)	119(3)
C(23B)-C(24B)-C(19)	121(2)	C(26)-C(25)-C(30B)	102.8(18)

C(26)-C(25)-C(30)	109.9(17)	C(30B)-C(25)-C(30)	74.5(15)
C(26)-C(25)-P(1)	129.0(13)	C(30B)-C(25)-P(1)	117.3(15)
C(30)-C(25)-P(1)	110.2(15)	C(25)-C(26)-C(27)	128.1(18)
C(28B)-C(27)-C(26)	123(3)	C(28B)-C(27)-C(28)	51(3)
C(26)-C(27)-C(28)	115(2)	C(29)-C(28)-C(27)	119(3)
C(30)-C(29)-C(28)	121(3)	C(29)-C(30)-C(25)	118(3)
C(27)-C(28B)-C(29B)	117(4)	C(28B)-C(29B)-C(30B)	119(3)
C(29B)-C(30B)-C(25)	119(3)	C(32)-C(31)-C(36)	116.8(13)
C(32)-C(31)-P(2)	121.7(11)	C(36)-C(31)-P(2)	121.5(12)
C(33)-C(32)-C(31)	122.8(14)	C(34)-C(33)-C(32)	120.8(18)
C(33)-C(34)-C(35)	119.9(18)	C(36)-C(35)-C(34)	119.8(19)
C(35)-C(36)-C(31)	119.5(18)	C(42)-C(37)-C(38)	120.4(13)
C(42)-C(37)-P(2)	120.0(10)	C(38)-C(37)-P(2)	119.6(11)
C(37)-C(38)-C(39)	119.2(16)	C(40)-C(39)-C(38)	120.3(16)
C(41)-C(40)-C(39)	117.9(17)	C(40)-C(41)-C(42)	122.6(18)
C(37)-C(42)-C(41)	119.5(15)		

4. Discusión de Resultados:

Los nueve compuestos sintetizados se obtuvieron con buen rendimiento.

Respecto a los resultados de la espectroscopía de infrarrojo, podemos afirmar que efectivamente se formaron las respectivas sales, por la desaparición de la banda correspondiente a la vibración ν_{NH} en 2630 cm^{-1} y el desplazamiento alrededor de $1208\text{-}1242$ de la banda P_2N , lo cual es característico cuando se forma el anión. También se observa la aparición de la banda debida a la vibración C-O de éter corona en alrededor de 1100 cm^{-1} para todos los compuestos obtenidos. La vibración P-N para el ligante libre $\text{NH}[\phi_2\text{SP}]_2$ ocurre a 922 y 781 cm^{-1} , y se encuentran en la frecuencia normal de vibración para un enlace sencillo P-N. En el caso de los aniones $[\text{N}(\phi_2\text{SP})_2]^-$ la vibración P-N aparece a mayores frecuencias 1215 a 1242 cm^{-1} , que es la región usual de la vibración P=N, lo cual indica un cambio en el orden de enlace. Las vibraciones P-S en los aniones aparecen a menores frecuencias que aquellas para el ligante en su forma neutra, estos valores son consistentes con el decremento en el orden de enlace P=S asociado con la formación del anión $[\text{N}(\phi_2\text{SP})_2]^-$. Lo mismo ocurre para el análogo de selenio, hay un incremento en el orden de enlace que se observa en el aumento en la frecuencia P-N y hay un decremento en el orden del enlace P-Se, que se ve reflejado en la disminución de la frecuencia comparada con la molécula en su forma neutra.

La espectroscopía de masas en general nos indica para todos los derivados que incluyen a la corona que el fragmento más estable (100% de abundancia) es aquel formado por el éter corona y su respectivo catión, lo cual confirma que el catión está siendo atrapado en la cavidad de la corona, formando un complejo estable.

Los resultados obtenidos para RNM de ^1H , ^{13}C y ^{31}P son los esperados. De hecho para la RNM de ^{31}P no hay una gran variación del desplazamiento químico con el cambio de catión para los diferentes ligantes, solamente para el ligante tetrafenilimidodifosfinato se

observa un desplazamiento mayor a bajo campo para el derivado de litio 19.13 ppm, comparado con los desplazamientos de Rb y Cs en 12.12 y 11.4 ppm, respectivamente. Esto era de esperarse puesto que el litio es un ácido duro, y según esta teoría ácido-base este tipo de ácido forma interacciones fuertes con bases duras como es el caso del ligante con oxígeno, por lo cual hay una menor densidad electrónica sobre el átomo de fósforo lo que provoca que el desplazamiento químico ocurra a campo bajo. Para el ^{31}P de los compuestos tetrafenildiselenoimidodifosfinatos se observa la aparición de los satélites de selenio. Las constantes de acoplamiento 1J (^{31}P - ^{77}Se) son menores en magnitud que la constante de acoplamiento para el ligante en su forma neutra [1J (^{31}P - ^{77}Se) 790 Hz], este decremento sugiere una reducción en el orden de enlace P-Se.

Es necesario para hacer el análisis de los resultados obtenidos por difracción de rayos X, el hacer una comparación de los datos de los complejos obtenidos con aquellos datos reportados para los derivados alcalinos, así como de los datos de los ligantes en su forma neutra.

A continuación se presentan los datos de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) obtenidos para los complejos alcalinos del tetrafenilimidodifosfinato y el ligante en su forma neutra:

Compuesto	P-O	P-N	PNP	OPN	M-O	suma de los radios de van der Waal M-O
$\phi_2^o\text{PNPOH}\phi_2$	1.519	1.535	180	116.69	—	—
[K(18-C-6)][$\phi_2\text{OPNPO}\phi_2$]* H_2O ⁶⁰	1.503	1.592	129	119.3	2.925	4.30
	1.496	1.585		118.8	2.832	
[Rb(18-C-6)][$\phi_2\text{OPNPO}\phi_2$]* H_2O	1.502	1.614	129.6	118.9	2.931	3.5*
	1.494	1.582		120.1	3.049	
[Cs(18-C-6)][$\phi_2\text{OPNPO}\phi_2$]* H_2O	1.489	1.609	132.6	118.5	3.153	3.5*
	1.493	1.580		119.9	3.053	

Nota: * Los radios de van der Waals para el Rb y Cs no se encuentran reportados en la literatura por lo cual se utiliza el criterio de tomarlo como 2 Å convenio utilizado en los programas cristalográficos

De los datos anteriores se puede afirmar que hay un ligero incremento en la distancia de enlace P-N y un decremento en la distancia de enlace P-O, así como un aumento en el ángulo de enlace ONP. El ángulo PNP de los derivados alcalinos deja de ser lineal como lo era en la molécula del ligante en su forma neutra. Los valores obtenidos para los diferentes compuestos oscilan entre valores de un enlace sencillo y uno doble tanto para la distancia de enlace P-N como para la distancia de enlace P-O (P-N 1.77 Å y P=N 1.56 Å; P-O 1.526 Å y P=O 1.486 Å¹⁸), lo cual es indicativo de que se presenta un ligero incremento en deslocalización electrónica sobre la cadena OPNPO. Los resultados obtenidos no varían mucho entre sí por lo cual no se puede hablar de una tendencia clara. Todos los complejos reportados para este ligante en la tabla resultaron ser isoestructurales, presentan una interacción catión-anión, formando un anillo inorgánico(libre de carbono) de seis miembros. Se encuentran monohidratados, y tienen la misma celda cristalina ortorrómbica, el mismo grupo espacial P2₁2₁ y cuatro moléculas dentro de la celda cristalina.

Datos de distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de los complejos alcalinos del tetrafeniliditioimidodifosfinato y el ligante en su forma neutra:

Compuesto	P-S	P-N	PNP	SPN	M-S	suma de los radios de van der Waals M-S
$\phi_2\text{SPNHPS}\phi_2$	1.950	1.671	132.62	114.73	—	—
	1.936	1.684		115.57		
[Li(15-C-5)][$\phi_2\text{SPNPS}\phi_2$]*H ₂ O	1.98	1.593	136.1	120.8	—	—
	1.97	1.595		121.9		
[Na(18-C-6)][$\phi_2\text{SPNPS}\phi_2$] ⁸⁰	1.968	1.608	132.8	121	—	—
K[$\phi_2\text{SPNPS}\phi_2$] ⁵⁹	1.978	1.592	128.6	120.7	3.203	4.60
[K(18-C-6)][$\phi_2\text{SPNPS}\phi_2$] ⁵⁸	1.976	1.599	132.8	120.8	—	—
[Rb(18-C-6)][$\phi_2\text{SPNPS}\phi_2$]	1.967	1.598	133.5	121.5	3.398	3.80
	1.98			121.9		
[Cs(18-C-6)][$\phi_2\text{SPNPS}\phi_2$]	1.973	1.591	139.9	120.5	3.525	3.80
	1.957			122.4	3.660	

Datos de las distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de enlace para el ligante neutro tetrafenildiselenoimidofosfinato y sus derivados alcalinos:

Compuesto	P-Se	P-N	PNP	SePN	M-Se	suma de los radios de van der Waals M-Se
$\phi_2\text{SePNHPSe}\phi_2$	2.101	1.686	132.3	116.1	—	—
	2.085	1.678		114.5		
[Li(15-C-5)][$\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2$]*H ₂ O	2.147	1.60	135.9	120.45	—	—
	2.127	1.592		121.76		
[Na(18-C-6)][$\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2$] ⁸¹	2.145	1.58	138.2	121.04	—	—
	2.146	1.596		120.56		
[K(18-C-6)][$\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2$] ⁶¹	2.128	1.608	131.8	120.9	—	—
[Rb(18-C-6)][$\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2$]	2.141	1.585	134.7	120.9	3.483	3.90
	2.136	1.599		119.7	3.520	
[Cs(18-C-6)][$\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2$]	2.119	1.593	140.9	119.9	3.720	3.90
	2.114	1.584		122.6	3.629	

De los datos anteriores se observa un aumento en la distancia de enlace P-E (E = S ó Se) y una disminución en la distancia de enlace P-N, las cuales oscilan entre los valores de un enlace sencillo y uno doble (P-S 2.14 Å y P=S 1.95 Å; P-Se 2.291 Å y P=Se 2.085 Å^{32,46}). También se observa un aumento en el ángulo de enlace EPN. Estos cambios en las distancias de enlace representan un incremento en la deslocalización electrónica sobre la cadena EPNPE. Tampoco aquí se observa una tendencia clara puesto que los valores obtenidos no son significativamente diferentes.

En todos los complejos se observa un cambio de conformación en el ligante de anti-a sin- frente a la desprotonación, lo cual ya había sido observado para otros complejos metálicos ya antes mencionados.

Los complejos de Se y S son isoestructurales para cada catión metálico, es decir, ambos presentan la misma celda cristalina, el mismo grupo espacial y el mismo número de moléculas en la celda.

Los complejos formados con los cationes de Rb^+ y Cs^+ presentan una interacción con los respectivos calcógenos de los ligantes, puesto que las distancias M-E son menores a la suma de sus radios de Van der Waals, dando como resultado la formación de anillos inorgánicos de seis miembros.

Los complejos de Li, tanto con el ligante con S y su análogo de Se, no presentan una interacción directa Li - E. De hecho la interacción del metal con su respectivo ligante se da a través de puentes de hidrógeno de una molécula de agua que se encuentra unida al metal, con los calcógenos del ligante.

El hecho de que el Li no se coordine con los ligantes que contienen azufre y selenio, era algo esperado, puesto que el litio se ajusta bien al 15-C-5 con lo cual completa su esfera de coordinación y además presenta poca tendencia a combinarse con el S y Se. Por el contrario el Rb y el Cs no se logran ajustar a la cavidad del éter corona 18-C-6, debido a sus radios iónicos grandes por lo cual quedan por arriba del plano de los oxígenos, aproximadamente 1.1 Å para el átomo de rubidio y 1.4 Å aproximadamente para el átomo de cesio. Esto implica que queden posados sobre la corona más que anidados y por tanto como parte del catión no esta en contacto con la corona busca llenar su esfera de coordinación, coordinándose a los calcógenos del ligante, formando un anillo inorgánico de seis miembros.

5. Conclusiones

Se obtuvieron nueve compuestos nuevos de tipo PNP, de los cuales los complejos formados con los metales alcalinos rubidio y cesio presentan un enlace metal-calcógeno, formando heterocícllos inorgánicos de seis miembros libres de carbono.

Todos los derivados alcalinos de los ligantes tetrafenildicalcogenoimidodifosfinatos presentan un ligero incremento en la deslocalización electrónica sobre la cadena EPNPE, y presentan un cambio en la conformación del ligante de anti a sin, incluyendo los compuestos de Litio los cuales no presentaron interacción entre el catión y el ligante aniónico.

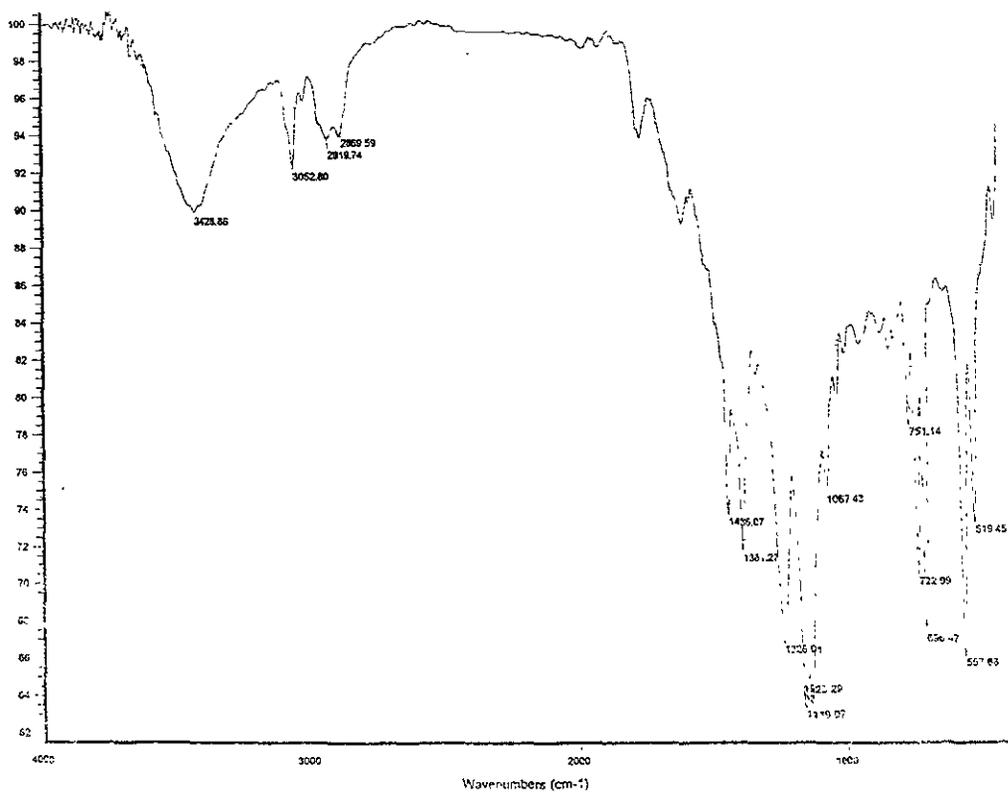
Se ha diseñado un método para la generación de alcalino heterocícllos inorgánicos a partir de la hipótesis de que un catión voluminoso con una corona pequeña no ha cubierto sus necesidades de coordinación, las cuales se pueden cumplir con la formación del anillo, independientemente de la poca tendencia del catión alcalino a unirse con átomos muy blandos como lo son el S y Se

Por primera vez se informan de distancias de enlace Rb y Cs hacia Se en sistemas discretos y carentes de interacciones intermoleculares.

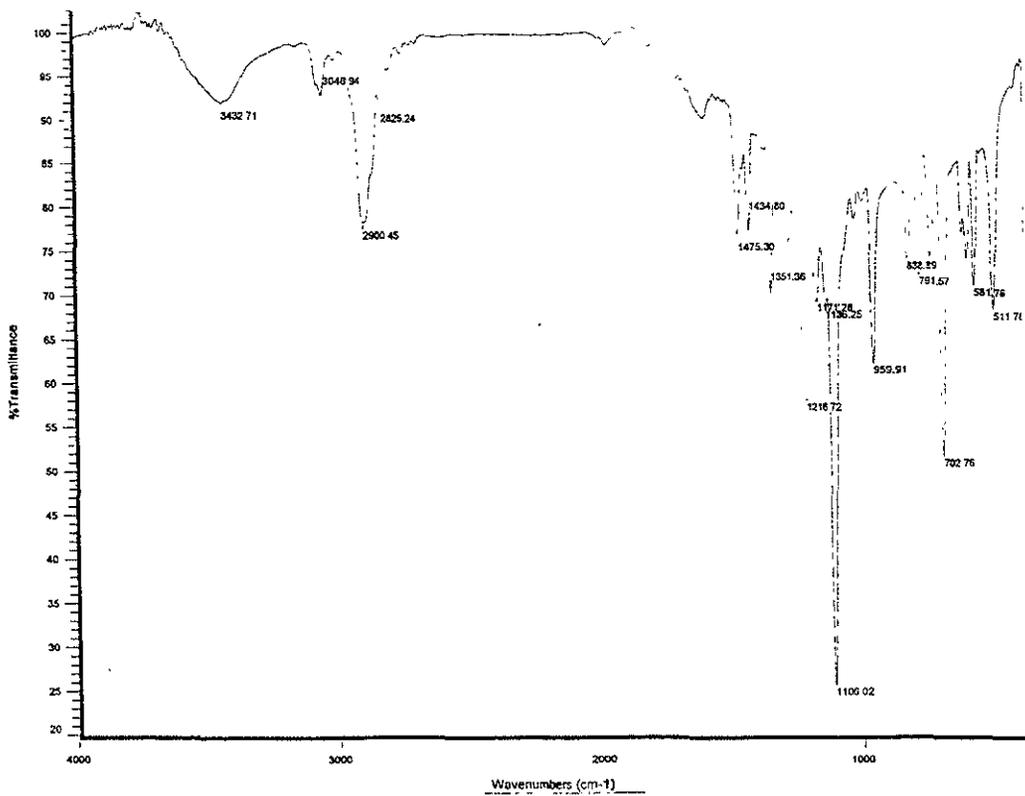
Este trabajo ha ampliado el diseño de síntesis de heterocícllos inorgánicos con un nuevo modelo basado en la química supramolecular. Por primera vez, al menos de nuestro conocimiento, la química heterocíclica inorgánica sintética se ve enriquecida por la química supramolecular.

6. Espectros

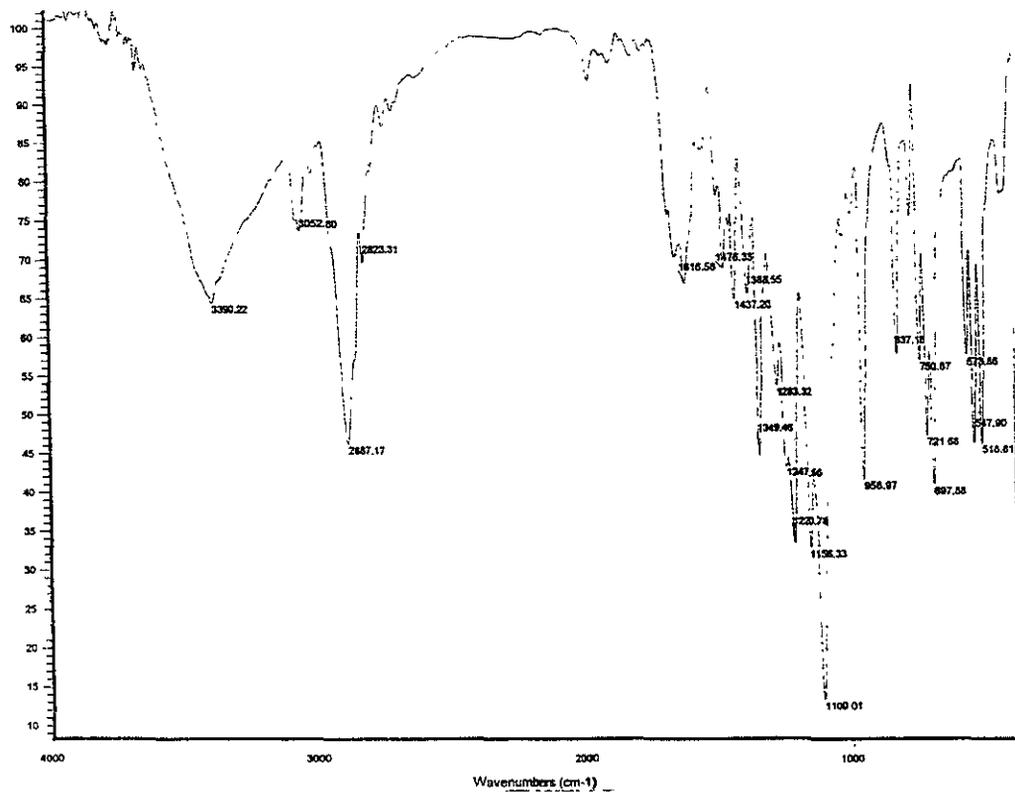
En las siguientes páginas se muestran algunos espectros representativos de los compuestos sintetizados en este trabajo.



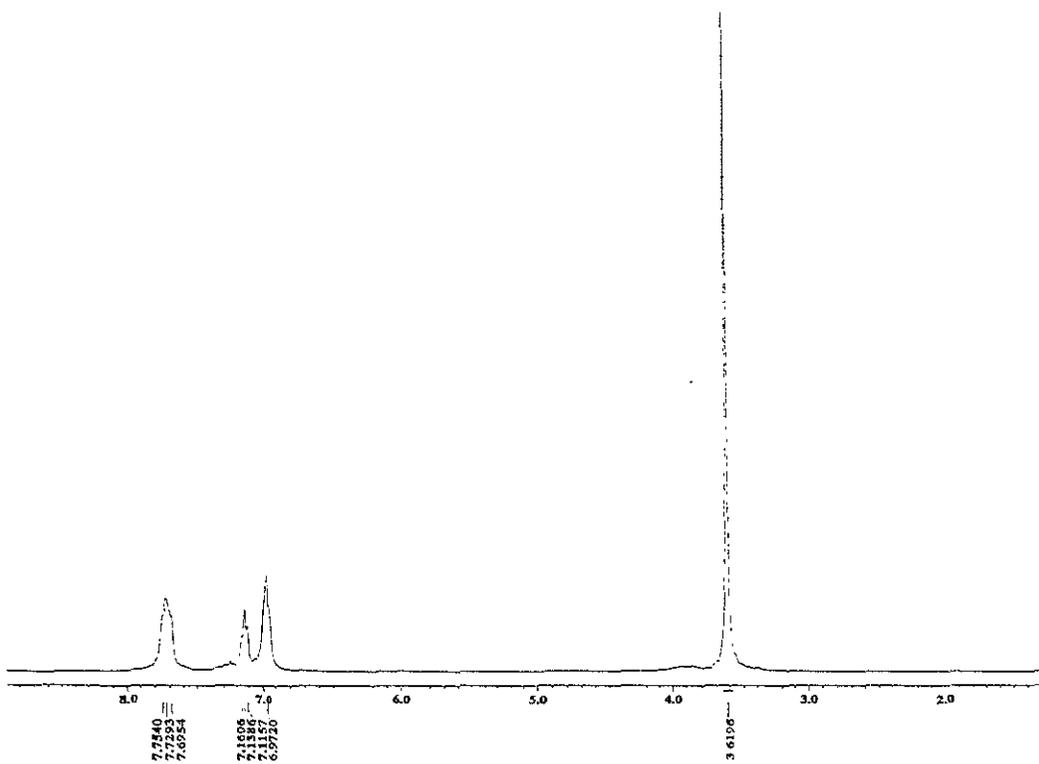
Espectro de IR para el compuesto $[\text{Li}(15\text{-C-}5)][\phi_2\text{OPNPO}\phi_2]$



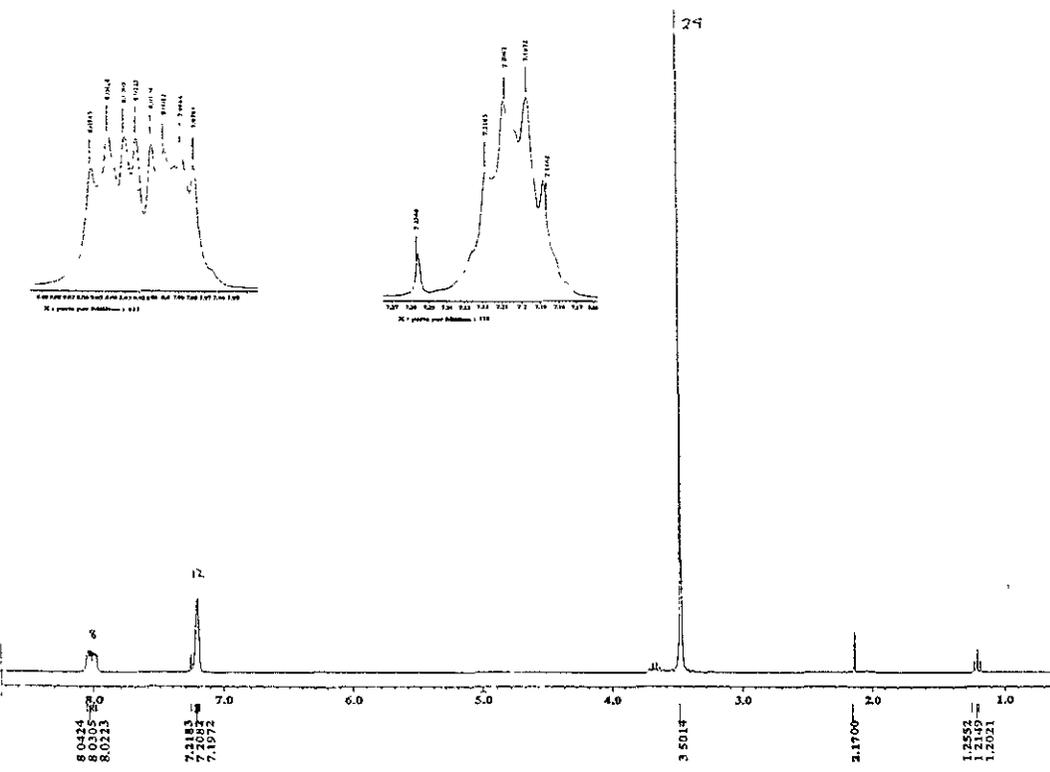
Espectro de IR para el compuesto $[Rb(18-C-6)][\phi_2SPNPS\phi_2]$



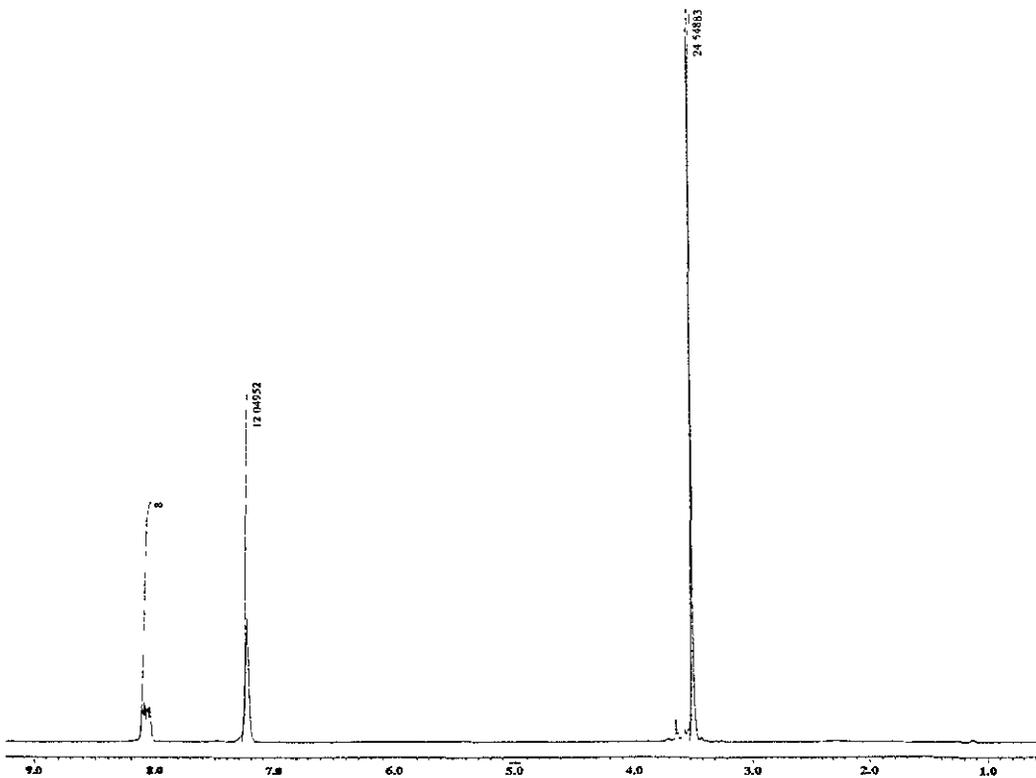
Espectro de IR para el compuesto $[\text{Cs}(18\text{-C-}6)][\phi_2\text{SePNPSe}\phi_2]$



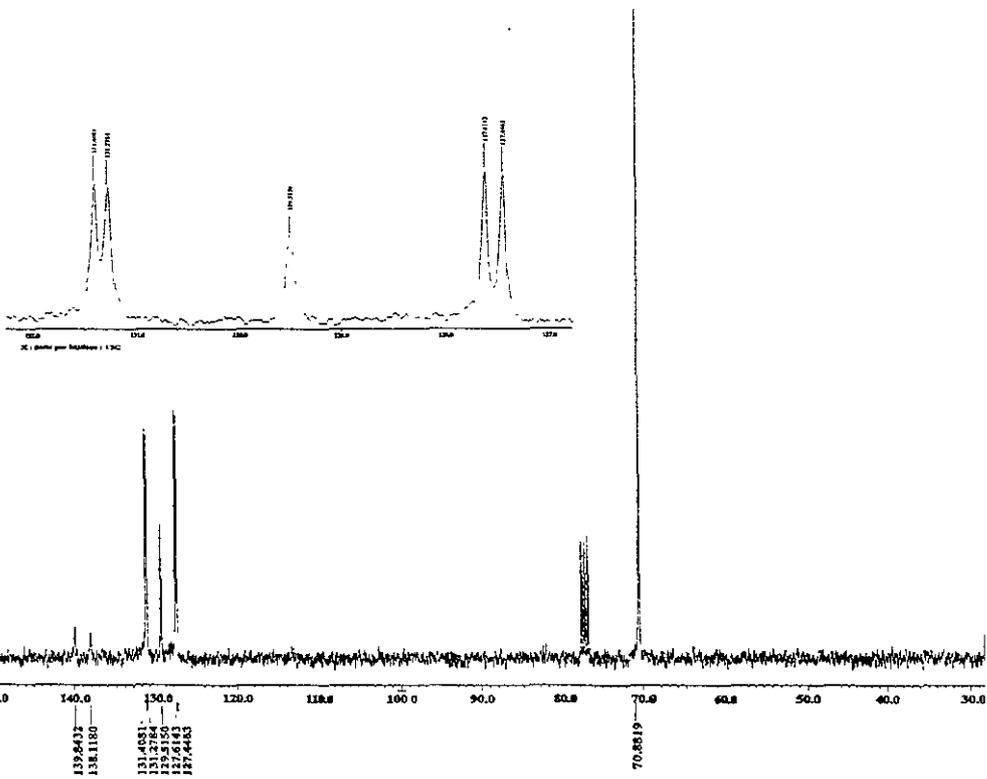
Espectro de RNM de ^1H para el compuesto $[\text{Li}(15\text{-C-5})][(\phi)_2\text{OPNPO}\phi_2]$



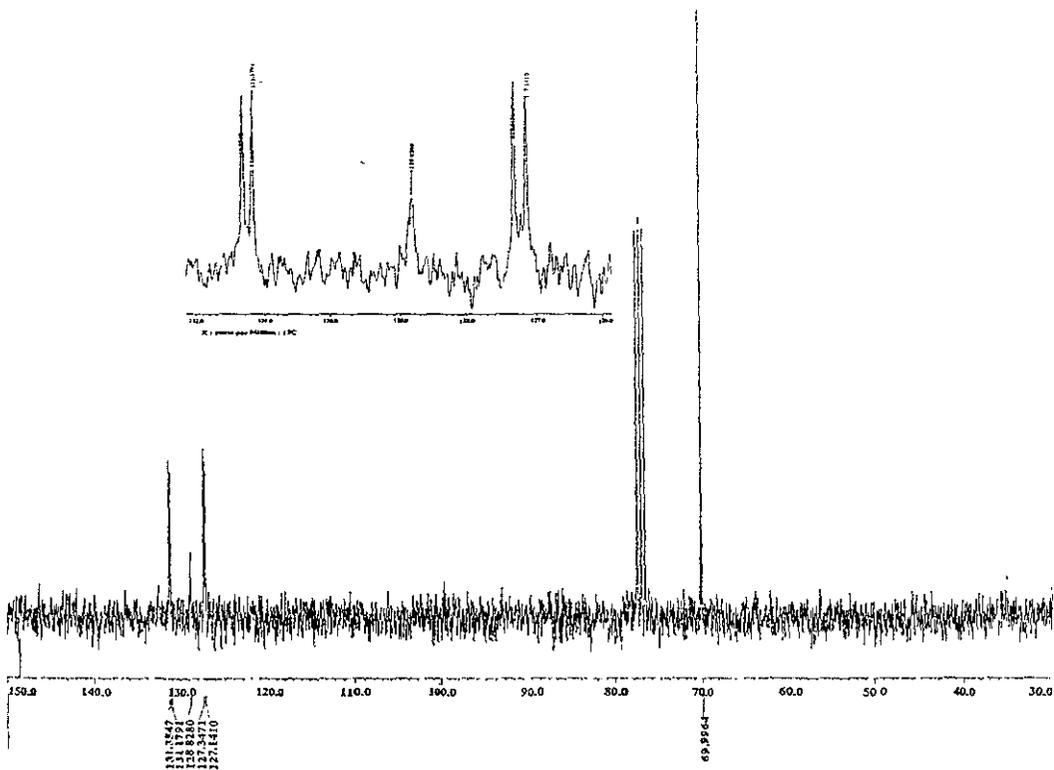
Espectro de Resonancia de ¹H para el compuesto [Rb(18-C-6)][φ₂SPNPSφ₂]



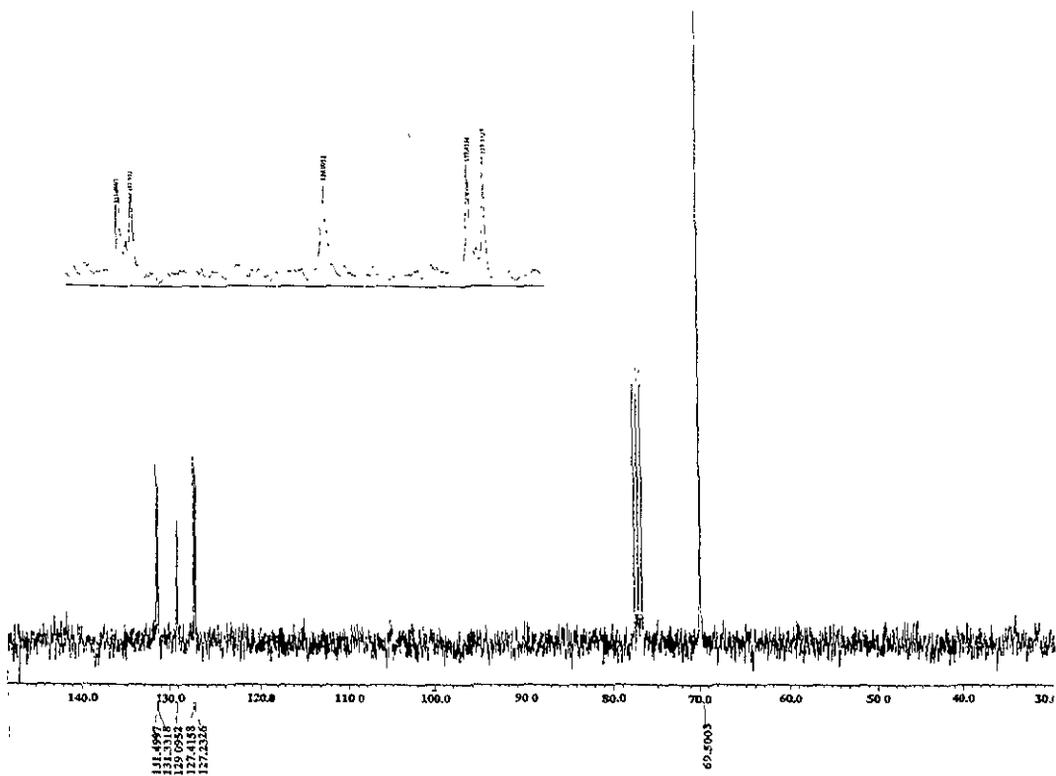
Espectro de RNM de ^1H para el compuesto $[\text{Cs}(18\text{-C-}6)][(\text{p}_2)\text{SePNPSe}(\text{p}_2)]$



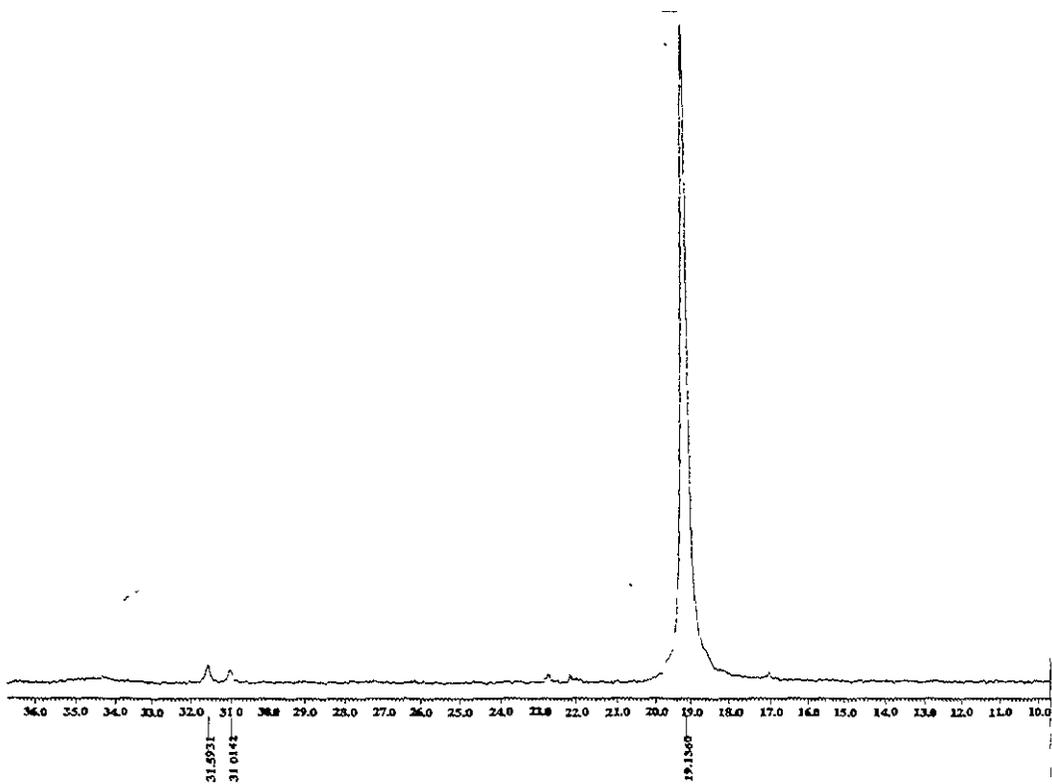
Espectro de RNM de ¹³C para el compuesto [Li(15-C-5)][φ₂OPNPOφ₂]



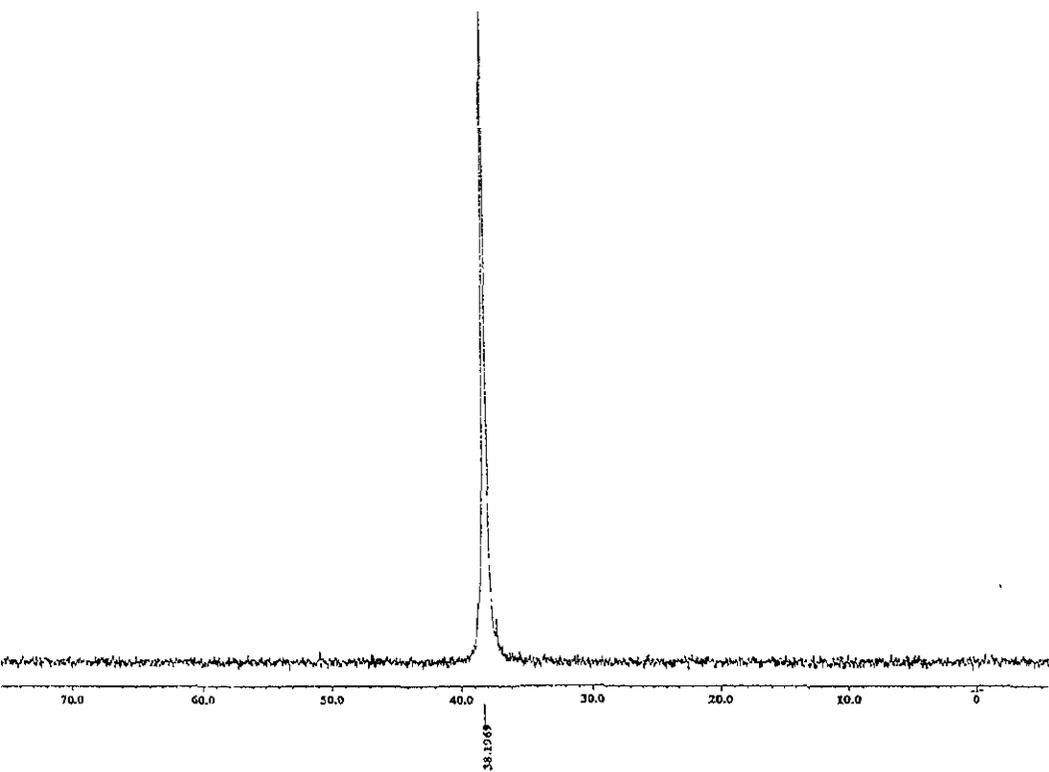
Espectro de RNM de ^{13}C para el compuesto $[\text{Rb}(18\text{-C-}6)][(\phi)_2\text{SPNPS}(\phi)_2]$



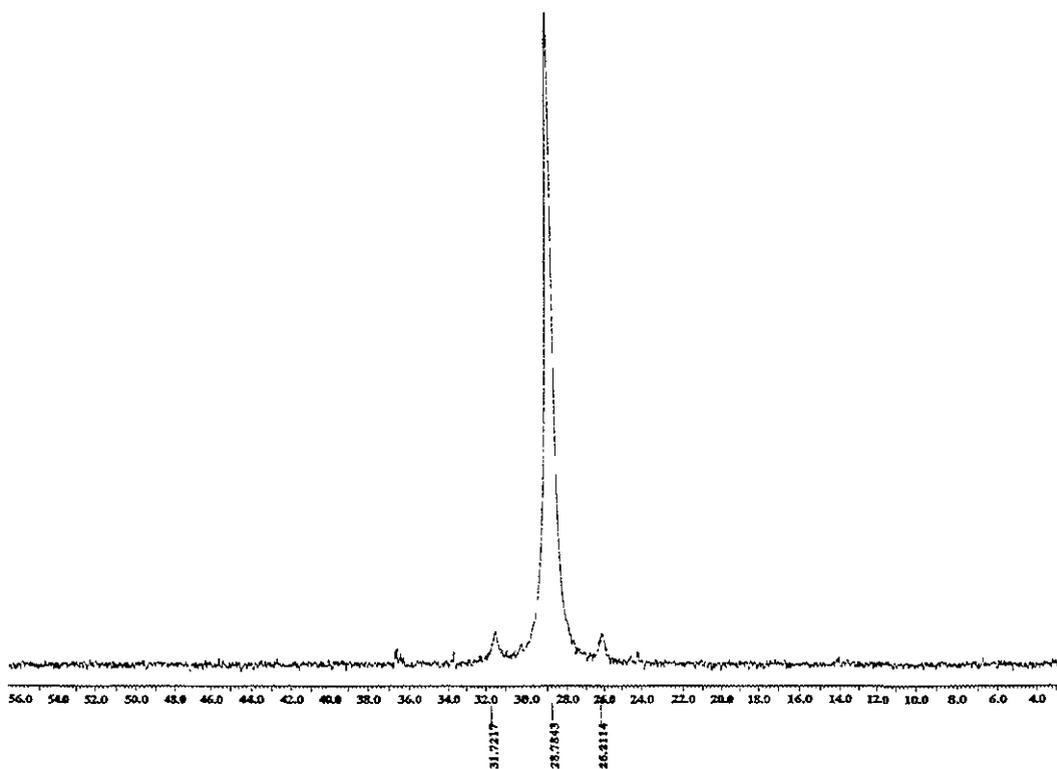
Espectro de RNM de ^{13}C para el compuesto $[\text{C}_5(18\text{-C-}6)][(\phi)_2\text{SePNPSe}(\phi)_2]$



Espectro de RNM de ^{31}P para el compuesto $[\text{Li}(15\text{-C-5})][(\phi)_2\text{OPNPO}\phi_2]$



Espectro de RNM de ^{31}P para el compuesto $[\text{Rb}(18\text{-C-}6)][\phi_2\text{SPNPS}\phi_2]$



Espectro de RNM de ^{31}P para el compuesto $[\text{Cs}(18\text{-C-}6)][(\text{O}_2)\text{SePNPSeO}_2]$

Apéndice A

Todos los reactivos comerciales fueron adquiridos de Aldrich Chemical Co., Inc. (Milwaukee, E.U.A.) y utilizados sin purificación adicional.

Especificaciones sobre los aparatos empleados para los análisis espectroscópicos y de difracción de Rayos X.

- Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un aparato FTIR Nicolet Magna 750, en el intervalo $200-4000\text{ cm}^{-1}$, como pastillas de KBr.
- Los espectros de masas FAB^+ se obtuvieron en un espectrómetro Jeol JMS-SX 102A, las muestras se disolvieron en CH_2Cl_2 y se empleó una matriz de alcohol 3- nitrobenfílico.
- Los espectros de RNM de ^1H (300 MHz), ^{13}C (75 MHz) (empleando como referencia externa TMS) y ^{31}P (121 MHz) (utilizando como referencia H_3PO_4 al 85%) se obtuvieron en un aparato Jeol utilizando como disolvente cloroformo deutrerado.
- Para el análisis por difracción de Rayos X se empleó el difractómetro Siemens modelo P4/PC. Todos los estudios se verificaron a temperatura ambiente. Se empleó un sistema de solución SHEXS-97 (Sheldrick, 1990).
- El análisis elemental fue obtenido por los laboratorios Galbraith.

REFERENCIAS

- 1.- I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.*, 158, 17, 325.
- 2.- R. Cea Olivares, I. Rodriguez y colaboradores, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1502, 187.
- 3.- L. Barkaoui, M. Charrouf, H. Rudler y colaboradores, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1997, 134, 167.
- 4.- O. Navrátil, E. Herrmann, G. Grossmann y J. Těplý, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1990, 55, 364.
- 5.- H. Rudler, B. Denise, J. R. Gregorio y J. Vaissermann, *Chem. Commun.*, 1997, 2299.
- 6.- V. V. Korshak, I. A. Gribova, T. V. Artamanova, A. N. Bushmarina, *Progr. Inorg. Chem.*, 4:275.
- 7.- E. Fluck, F. L. Goldmann, *Chem. Ber.*, 96:3091, 1963.
- 8.- H. Nöth, *Z. Naturforsch.*, 37b, 1491, 1982.
- 9.- A. Schmidpeter y H. Groeger, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 3, 704, 1964.
- 10.- R. O. Day, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, K. Stoll y L. Howe, *Chem. Ber.*, 1991, 124, 2243.
- 11.- M. Rietzel, H. W. Roesky, K. V. Katti y colaboradores, *Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1991, 1285.
- 12.- B. M. Dillard, Ph. D. Dissertation, Universidad de Georgia (1975); *Chem. Abstr.* 1975, 83, 90105.
- 13.- K. L. Paciorek y R. H. Kratzer, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 538.
- 14.- I. Haiduc, V. P. Botha y A. Ziegler, *Ier Symposium Internationale de Chimie Hétérocyclique Minérale Besancon*, 437 (Abstr.) (1975).
- 15.- R. Cea Olivares, R. A. Toscano, G. Carreón y J. Valdés Martínez, *Monatsh. Chem.*, 1992, 123, 391.
- 16.- A. Schmidpeter y K. Stoll, *Angew. Chem.*, 1968, 80, 558; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 1968, 7, 549.
- 17.- A. Schmidpeter y K. Stoll, *Angew. Chem.*, 1967, 79, 242; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 1967, 6, 252.

-
- 18.- C. Silvestru, I. Haiduc, R. Cea Olivares y A. Zimbron, *polyhedron*, 13, 23, 3159, 1994.
 - 19.- D. J. Williams, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1980, 16, 189.
 - 20.- C. Alvarez, L. Barkaoui, N. Goasdoue y colaboradores, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 1507.
 - 21.- A. O. Gudima, E. O. Berezhnoi y V.A. Kalibachuk, *Koord. Khim.*, 1990, 16, 1147.
 - 22.- I. Rodriguez, C. Alvarez, J. Gómez Lara y R. Cea Olivares, *Lanthanide Actinide Res.*, 1986, 1, 253; *Chem. Abstr.*, 1987, 106, 42884.
 - 23.- A. Mazzah, H. J. Gosink, J. Liebermann y H. W. Roesky, *Chem. Ber.*, 1991, 124, 753.
 - 24.- J. P. King y B. P. Block, *Chem. Abstr.* 1973, 79, 121364.
 - 25.- M. Rietzel, H. W. Roesky y colaboradores, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 2387.
 - 26.- A. Rossi, A. Marchi, L. Magón, U. Casellato, S. Tamburini y R. Graziani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 263.
 - 27.- A. Davidson y E. Switkes, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 837.
 - 28.- H. J. Keller y A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.*, 1977, 22B, 231.
 - 29.- V. Garcia-Montalvo, R. Cea-Oliveros, D. J. Williams y G. Espinoza-Pérez, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 3948.
 - 30.- A. Schmidpeter y H. Groeger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 345, 1966, 106.
 - 31.- G. P. McQuillan y I. A. Oxtan, *Inorg. Chim. Acta*, 29, 1978, 69.
 - 32.- La estructura de rayos X del ácido tetrafenilditioimidodifosfínico ha sido reportada en tres ocasiones: a) Ver referencia 8, b) S. Husebye y K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand.*, Ser A, 1983, 37, 439, c) J. F. Nixon y P. B. Hitchcock, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, 96, 77. La estructura reportada en la referencia a) presenta el mejor factor R.
 - 33.- M. R. Churchill, J. Cooke, J. P. Fennessey y J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 10, 5, 1971, 1778 y 1031
 - 34.- O. Siiman y H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 1185.
 - 35.- D. J. Williams, C. O. Quicksall y K. M. Barkigia, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 2097.
 - 36.- J. S. Casas, I. Haiduc y colaboradores, *Polyhedron*, 13, 20, 2873, 1994.
 - 37.- J. S. Casas, I. Haiduc, J. Sordo y colaboradores, *polyhedron*, 14, 6, 805, 1995.

-
- 38.- I. Haiduc, C. Silvestru, H. W. Roesky, H. G. Schmidt y M Noltemeyer, *polyhedron*, 1993, 12, 69.
- 39.- R. Rösler, C. Silvestru, I. Haiduc, F. Kayser, y colaboradores, *Main Group Met. Chem.*, 1993, 435.
- 40.- a) S. Husebye, K. Maartmann- Moe y O. Mikalsen, *Acta Chem. Scand.*, 1990,44, 802.
b) S Bjornevag, S. Husebye y K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand.* , 1982, A36, 195.
- 41.- A. Laguna, M. Laguna, A. Rojo y M. N. Fraile, *J. Organomet. Chem.*, 1986, 315,269.
- b) H. W. Chen, C. Paporizos y J. P. Fackler Jr, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, 96, 137. c) A. Laguna, M. Laguna, A. Rojo y M. N. Fraile, E. Fernández y P. G. Jones, , *Inorg. Chim. Acta*, 1988, 150, 233.
- 42.- R. D Bereman, F. T. Wang, J. Najdzionek y D. M. Braitsch, *JACS*, 98:23, 1976, 7266.
- 43.- R. Czernuszewicz, E. Maslowsky y K. Nakamoto, , *Inorg. Chim. Acta*, 1980, 40, 199.
- 44.- R. Uson, A. Laguna y M. Concepción Gimeno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, 1883.
- 45.- P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin y M. B. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*,1998, 2467.
- 46.- P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillips, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams y J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*,1995, 1607.
- 47.- O. Suman, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 2285.
- 48.- C. G. Pernin y J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 5478.
- 49.- A Kräuter, S.K. Suuny y W. S. Rees, *polyhedron*, 1998, 17, 391.
- 50.- S. Husebye y K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand.*,A37, 219, 1983.
- 51.- M. Geissinger, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1997, 623, 755.
- 52.- V. García Montalvo, R. Cea Olivares, J. Novosad y colaboradores, *Chem. Ber.*, 1996, 129, 919
- 53.- R. Cea Olivares, V. García Montalvo, L. Flores Santos y colaboradores, *J Organomet. Chem.*, 544, 37, 1997.
- 54.- R. Cea Olivares, V. García Montalvo, J. Novosad y colaboradores, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1997, 1025.

-
- 55.- R. Rossi, A. Marchi y otros, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1992, 435. b) R. Rossi, A. Marchi y otros, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1993, 723.
- 56.- M. A. Muñoz Hernández, A. Singer, D. A. Atwood, R. Cea Olivares, *J. Organomet. Chem.*, 1998, 571, 15.
- 57.- P Bhattacharyya y J. Derek Woollins, *polyhedron*, 14, 23-24, 3367-3388, 1995.
- 58.- R. Cea Olivares y H Nöth, *Z. Naturforsch.*, 42b, 1507, 1987.
- 59.- A. M.Z. Slawin, J. Ward, D. J. Williams y J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 421.
- 60.- R. Cea Olivares y M.A. Muñoz, *Monatshefte für Chemie*, 124, 471, 1993.
- 61.- R. Cea Olivares, H. E. Klaus, V. García Montalvo, J. Novosad y colaboradores, *Z. Naturforsch.*, 51b, 1145, 1996
- 62.- C. J. Pedersen, *J.A.C.S.*, 1967, 89, 2495 y 7017.
- 63.- a) Y. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov y A. M. Shkrods, "Membrane Active Complexones", Elsevier, New York, 1974; b) B. C. Pressman, *Annu. Rev. Biochem.*, 1976, 45, 501; c) R. W. Hay, "Bio- Inorganic Chemistry", Ellis Horwood, Chichester, 1984.
- 64.- *Chemistry & Industry*, 3 Jan, 1994, 14.
- 65.- G. Oepen, J. P. Dix y F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.*, 1978, 1592.
- 66.- M. Ouchi, V. Inoue, T. Kanzaki y Y. T. Hakushi, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 1405.
- 67.- E. Weber y F. Vögtle, *Chem Ber.*, 1976, 109, 1803.
- 68.- W. N. Setzer, Y. Tang, G.T. Grant y D. G. Van Derveer, *Inor. Chem.*, 1991, 30, 3652.
- 69.- I. Tabushi, H. Okino y Y. Kuroda, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 4339.
- 70.- J. S. Bradshaw, J. Y. Hui, Y. Cham y colaboradores *J. Heterocycl. Chem.*, 1974, 11, 45.
- 71.- S.M. Nelson, C.V. Fnox, M. McCam y M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1981, 1669.
- 72.- R. M. Izatt, J. D. Lamb, G. E. Maas y colaboradores, *J.A.C.S.*, 1977, 99, 2365.
- 73.- B. C. Cox, H. Schneider y J. Stroba, *J.A.C.S.*, 100, 4746, 1978.
- 74.- C.J Pedersen, *J.A.C.S.*, 92, 386, 1970.
- 75.- S. Malekma y J. Brodbelt, *J.A.C.S.*, 1992, 114, 4295.
- 76.- F. H Allen y colaboradores, *Acta Crystallogr.*, Sect B, 35, 2331, 1979.

-
- 77.- E. Weber, J.L. Toner, I. Goldberg, F. Vögtle, y colaboradores. "Crown ethers and Analogs, John Wiley e hijos, 1989.
- 78.- Estas figuras se hicieron con el programa ISIS-Chem Draw y el modelo de espacio lleno fue realizado a través del programa RasMol
- 79.- C. J. Pedersen y H.K Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 11, 1972, 16.
- 80.- F. T. Wang, J Najdzionek, D. M. Braitsch, y colaboradores, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 8, 2, 119, 1978.
- 81.- C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. De. Engl.* 27 (1988) 1021.
- 81.- R.A. García Díaz, Tesis de Licenciatura: "Estudios espectroscópicos y obtención de sales derivadas de iones tetrafenildicalcogenoimidodifosfinato", UNAM, México D.F., 1999.
- 82.- J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, "Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactividad", 4ª edición, Editorial Harla, México, 1997.