



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE HIDALGO**

**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Área Académica de Química**

**Diseño de agentes extractantes para la separación de mercurio(II)  
mediante extracción líquido-líquido, membranas líquidas soportadas  
y composite activadas**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN QUÍMICA**

**Presenta:**

**Francisco Pérez García**

**Directores de tesis:**

**Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez  
Dr. Carlos Andrés Galán Vidal**

Mineral de la Reforma, Hidalgo

2010

La presente tesis se realizó bajo la dirección de los Dres. **José Guadalupe Alvarado Rodríguez** y **Carlos Andrés Galán Vidal**, en los laboratorios de Química Inorgánica y de Electroquímica del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Esta tesis se realizó con el financiamiento parcial de CONACyT de los proyectos:

*“Acciones dirigidas a la conservación y fortalecimiento de la consolidación del Cuerpo Académico de Química Básica del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.”* (Ref: PIFI UAEH-CA-17).

*“Obtención de aminoderivados y su aplicación en la síntesis de complejos metálicos de los grupos 8-12 con potencial actividad catalítica en transformaciones orgánicas selectas”* (Ref: 84453).

Agradezco al CONACYT la Beca otorgada para la realización de esta tesis (No. De registro: 203365).

Parte de este trabajo se presentó en:

XLII Congreso Mexicano de Química, Guadalajara Jalisco.

**Selectividad de alquilditiofosatos hacia Hg<sup>II</sup>.**

22–26 de Septiembre de 2007.

Parte de este trabajo ha sido publicado en:

Francisco Pérez-García, José G. Alvarado-Rodríguez, Carlos Andrés Galán-Vidal, M. Elena Páez-Hernández, Noemí Andrade-López, Rafael Moreno Esparza. Synthesis, characterization and crystal structure of n-alkyldiorganodithiophosphates  $RS_2P(OC_6H_4)_2$ , *Structural Chemistry*, **21**, (2010), 191–196.

Francisco Pérez-García, Carlos Andrés Galán-Vidal\*, José G. Alvarado-Rodríguez, Ma. Elena Páez-Hernández, Noemí Andrade-López. Selective liquid-liquid extraction of mercury(II) from aqueous solution by n-alkyldithiophosphate compounds  $CH_3(CH_2)_nS_2P(OC_6H_4)_2$  (n = 0 to 4), enviado a la revista “Solvent extraction and ion exchange”.

## **A G R A D E C I M I E N T O S**

Agradezco de manera general a las personas que me han ayudado para poder terminar este proyecto en mi vida.

A mi familia por estar siempre apoyándome en este largo camino.

A mis compañeros y amigos de la universidad por siempre estar en los momentos divertidos e importantes de la vida.

A mis profesores y asesores de trabajo por apoyarme para poder terminar esta tesis y espero que siempre estén ahí para ayudarme a resolver las dudas que la vida profesional me depara.

## RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis de nuevos compuesto químico con características apropiadas para ser utilizado como acarreador en el transporte de especies metálicas en membranas composite activadas.

La estrategia de síntesis se basó en la introducción de un grupo alquilo lineal al compuesto O,O'-(2,2'-bifenilen)ditiofosfato de potasio (compuesto **1**). De esta manera se obtuvo la serie de cinco nuevos compuestos  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$  ( $n = 0-4$ , compuestos **2-6**), en donde va en aumento el tamaño de la cadena, desde metilo (compuesto **2**) hasta *n*-pentilo (compuesto **6**).

De los cinco compuestos sintetizados, los dos de mayor cadena alquílica fueron líquidos a temperatura ambiente y los tres restantes fueron sólidos; de éstos se obtuvieron cristales apropiados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. El análisis estructural mostró que el fragmento  $\text{PS}_2$  en **1** se coordina de forma isobidentada; los compuestos **2-4** presentaron un modo monodentado. El empaquetamiento cristalino de los compuestos está estabilizado por interacciones de hidrógeno débiles y por interacciones pi aromáticas y anillo aromático-cación.

La capacidad de extracción de los cinco compuestos obtenidos fue evaluada frente a  $\text{Hg}^{\text{II}}$  mediante la técnica de extracción líquido-líquido, siendo el compuesto derivado de *n*-pentilo (**6**) el que presentó los mejores porcentajes de extracción. Así, **6** fue elegido como el ligante preferido para los experimentos posteriores.

Se realizaron estudios de selectividad con el ligante **6** frente a metales como  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$  y  $\text{Bi}^{\text{III}}$ , encontrando que este ligante extrae selectivamente a  $\text{Hg}^{\text{II}}$  de la solución que contiene a los cinco iones metálicos, una situación que es poco común ya que este es uno de los primeros resultados donde se extrae selectivamente  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en presencia de  $\text{Ag}^{\text{I}}$ .

Se realizaron experimentos de transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  con **6** utilizando una membrana líquida soportada y se lograron obtener porcentajes de extracción de 94 % y de transporte de 50 %. De igual manera se comprobó la selectividad del ligante hacia mercurio en experimentos de transporte con diferentes iones metálicos.

Por último, se realizaron experimentos de transporte de mercurio utilizando una membrana composite activada y se logró obtener un máximo de extracción de 75 % y un transporte de 13 %. La cantidad remanente del metal en la membrana permite proponer su uso como dispositivo de confinamiento.

## ABSTRACT

In the present work the synthesis of a new compound with appropriate features to be used as carrier in the metal transport by means of activate composite membranes is described.

The synthesis approach was based on the insertion of a linear alkyl group into the potassium O,O'-(2,2'-biphenyl)dithiophosphate (compound **1**). As a result, a series of five organodithiophosphates  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$  ( $n = 0-4$ , compounds **2-6**) to get a hydrophobic liquid by increasing the length chain of an aliphatic group was obtained; the chain size goes from the methyl (compound **2**) to the n-pentyl (compound **6**) group.

Two of the five compounds synthesized containing the longest alkyl chain were liquids at room temperature; the remainder were solids. Single crystal X-ray analyses of the solid compound revealed that the  $\text{PS}_2$  fragment in **1** displays an isobidentate coordination pattern; compounds **2-4** display a monodentate binding pattern. The crystal packing of compounds **1-4** is stabilized by cation- $\pi$ , weak hydrogen bonding C-H—O as well as aromatic non-bonded interactions.

The extraction of  $\text{Hg}^{\text{II}}$  by the five compounds **2-6** was evaluated by means of the liquid-liquid extraction; the compound **6** displayed the best extraction results and it was chosen for the following experiments.

Selectivity studies of compound **6** were carried out in single cation solutions of  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$  and  $\text{Bi}^{\text{III}}$  as well as in mixtures, and was observed that **6** selectively extracts  $\text{Hg}^{\text{II}}$  from a five-cation mixture.

The transport studies of  $\text{Hg}^{\text{II}}$  with **6** contained in a supported liquid membrane displayed extraction and transport values of 94 and 50 %, respectively. The selectivity of the ligand was also evaluated in several mixtures.

Lastly, some transport studies of  $\text{Hg}^{\text{II}}$  were carried out in activated composite membranes containing **6** as carrier; the extraction and transport values were 75 and 13 %, respectively. The remaining metal in the membrane let to propose it as a confinement device.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCIÓN.....	2
1.2 GENERALIDADES.....	3
1.2.1 Procesos de separación.....	3
1.2.2 Membranas.....	4
1.2.2.1 <i>Clasificación de las membranas</i> .....	5
1.2.2.1.1 <i>Membrana líquida</i> .....	8
1.2.2.1.1.1 Tipos de membranas líquidas.....	9
1.2.2.1.2 <i>Membrana composite activada</i> .....	11
1.2.3 Compuesto acarreador.....	12
1.3 OBJETIVOS.....	13
1.4 REFERENCIAS.....	13

## CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE LOS LIGANTES $RS_2P(OC_6H_4)_2$

2.1 ANTECEDENTES.....	16
2.1.1 Compuestos ditiofosforados.....	16
2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	18
2.2.1 Síntesis de los compuestos RDTF <b>2–6</b> .....	18
2.2.2 Espectroscopía de infrarrojo.....	19
2.2.3 Espectroscopía Raman.....	20
2.2.4 Espectrometría de masas.....	21
2.2.5 Difracción de rayos X de los compuestos <b>2–4</b> .....	22
2.2.6 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	26
2.2.6.1 <i>RMN de <math>^1H</math></i> .....	26
2.2.6.2 <i>RMN de <math>^{13}C\{^1H\}</math> y <math>^{31}P\{^1H\}</math></i> .....	27
2.3 CONCLUSIÓN.....	29
2.4 PARTE EXPERIMENTAL.....	30
2.4.1 Material y equipo.....	30
2.4.2 Síntesis de los ligantes R–DTF ( <b>2–6</b> ).....	30
2.5 REFERENCIAS.....	33

## CAPÍTULO 3. EXPERIMENTOS DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

3.1 ANTECEDENTES .....	36
3.2 PARTE EXPERIMENTAL .....	38
3.2.1 Reactivos, soluciones y equipos .....	38
3.2.2 Procedimiento experimental .....	38
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	39
3.3.1 Efecto del tamaño de la cadena alquílica de los ligantes.....	39
3.3.2 Selectividad del ligante Pen-DTF (6) .....	41
3.3.3 Selectividad del ligante PenDTF en mezcla de Hg <sup>II</sup> y Ag <sup>I</sup> .....	43
3.3.4 Variación de parámetros que afectan la extracción de Hg <sup>II</sup> .....	44
3.3.4.1 Extracción de Hg <sup>II</sup> en diferentes medios ácidos .....	44
3.3.4.2 Extracción de Hg <sup>II</sup> a diferentes pH.....	45
3.3.4.3 Extracción de Hg <sup>II</sup> a diferentes concentraciones de ligante Pen-DTF.....	46
3.3.5 Re-extracción de Hg <sup>II</sup> .....	47
3.4 CONCLUSIONES.....	48
3.5 REFERENCIAS .....	49

## CAPÍTULO 4. TRANSPORTE DE Hg<sup>II</sup> CON LA MEMBRANA LÍQUIDA SOPORTADA

4.1 ANTECEDENTES .....	52
4.2 PARTE EXPERIMENTAL .....	53
4.2.1 Celda de transporte .....	53
4.2.2 Procedimiento experimental .....	54
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	55
4.3.1 Transporte de Hg <sup>II</sup> utilizando condiciones de re-extracción líquido-líquido ....	55
4.3.2 Efecto del disolvente orgánico en el transporte de Hg <sup>II</sup> .....	56
4.3.3 Transporte de Hg <sup>II</sup> a diferentes concentraciones de PenDTF.....	58
4.3.4 Influencia de la naturaleza del agente re-extractante en el transporte de Hg <sup>II</sup> ..	59
4.3.5 Transporte facilitado de Hg <sup>II</sup> mediante la renovación de la FR .....	60
4.3.6 Selectividad del ligante Pen-DTF en la MLS .....	61
4.4 CONCLUSIONES.....	62
4.5 REFERENCIAS .....	63

## CAPÍTULO 5. TRANSPORTE DE $\text{Hg}^{\text{II}}$ CON LA MEMBRANA COMPOSITE ACTIVADA

5.1 ANTECEDENTES .....	66
5.2 PARTE EXPERIMENTAL .....	67
5.2.1 Elaboración de la MCA .....	67
5.2.2 Procedimiento experimental .....	69
5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	69
5.3.1 Transporte de $\text{Hg}^{\text{II}}$ utilizando tiourea en la FR .....	69
5.3.2 Transporte de $\text{Hg}^{\text{II}}$ utilizando HCl en la FR .....	70
5.3.3 Selectividad en la MCA en mezcla de $\text{Hg}^{\text{II}}$ y $\text{Ag}^{\text{I}}$ .....	71
5.4 CONCLUSIONES .....	72
5.5 REFERENCIAS .....	73

**1**

**Introducción  
y  
Generalidades**

## 1.1 INTRODUCCIÓN

La química de extracción o separación selectiva de iones metálicos constituye una rama de gran importancia dentro de la química. La diversidad de los métodos de separación utilizados en este campo y los beneficios que se han obtenido en diferentes áreas como la minería y el medio ambiente entre otras, promueve que cada día incrementa su importancia tanto a nivel de ciencia básica como aplicada.

Desde la técnica más simple de extracción que es la extracción con disolventes o extracción líquido-líquido hasta las nuevas tecnologías como es el uso de membranas en sus diferentes morfologías, se han utilizado compuestos químicos actuando como ligantes que los han convertido sin duda en métodos más eficientes para llevar a cabo separaciones de manera selectiva. Una de las ventajas que ofrecen los ligantes en los métodos de separación es que pueden ser sintetizados con diferentes grupos funcionales afines a los iones metálicos que se desean separar o con propiedades químicas específicas que se requieren dependiendo de las condiciones del método utilizado; en este sentido, el uso de membranas composite activadas que surge como una alternativa para el transporte selectivo de iones metálicos, se ve limitado debido a que existen muy pocos compuestos que cumplen con las propiedades necesarias para ser utilizados (por ejemplo ser líquido a temperatura ambiente, insoluble en medio acuoso y que presenten una alta estabilidad).

Por tal razón en este trabajo se presenta una alternativa de síntesis para la obtención de compuestos líquidos y además una evaluación en cuanto a su capacidad de extracción frente a  $\text{Hg}^{\text{II}}$ .

La presente tesis se ha ordenado en cinco capítulos con la finalidad de que la lectura de cada uno sea independiente. En el primer capítulo se presentan aspectos generales relacionados a las membranas y a los compuestos acarreadores.

En el segundo capítulo se describe el proceso de síntesis de cinco compuestos (de los cuales solo uno ha sido reportado) del tipo ditiofosfato así como su caracterización estructural mediante técnicas espectroscópicas.

El tercer capítulo muestra los resultados de los experimentos de extracción líquido-líquido a los que fueron sometidos los cinco compuestos.

El cuarto capítulo muestra los resultados de los experimentos de transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en una membrana líquida soportada y utilizando uno de los compuestos ditiofosfato como agente acarreador.

Por último en el capítulo cinco se muestran los resultados de los experimentos de transporte utilizando una membrana composite activada que utiliza como acarreador a uno de los compuestos líquidos que presentó las mejores propiedades de extracción.

## 1.2 GENERALIDADES

### 1.2.1 Procesos de separación

Por lo general las muestras a ser analizadas están constituidas por múltiples componentes que pueden interferir entre sí en sus respectivas determinaciones. Por eso es común que la etapa determinante en el análisis de un analito dado sea precedida por su separación respecto de los componentes de la muestra que pueden interferir. Desde el siglo pasado las separaciones analíticas se llevan a cabo por métodos clásicos como son la precipitación, destilación y extracción; sin embargo, la necesidad de incrementar la eficiencia en el proceso de separación obliga a los científicos a buscar técnicas cada vez más precisas.

El desarrollo de métodos de separación nuevos y más eficientes es una tarea constante, debido a la gran variedad de propósitos para los cuales son creados. Sin importar el objetivo, el desarrollo de un proceso de separación se basa en el aprovechamiento de las diferencias en las propiedades fisicoquímicas entre los diversos componentes de una mezcla, siendo las más utilizadas la volatilidad, solubilidad, carga, tamaño molecular, forma y polaridad.<sup>1</sup> En la tabla 1.1 se muestra una clasificación de los diversos métodos de separación tomando en cuenta las propiedades físicas o químicas de los componentes por separar en una muestra dada.<sup>2</sup>

**Tabla 1.1.** Procesos de separación y propiedades fisicoquímicas en que se basan.

Procesos de separación	Propiedad molecular
Filtración, microfiltración, ultrafiltración, diálisis	Tamaño
Destilación, destilación por membranas	Presión de vapor
Extracción, adsorción, cromatografía por afinidad, hiperfiltración	Afinidad
Intercambio iónico, electrodiálisis, electroforesis	Carga
Centrifugación	Densidad
Complejación, membranas líquidas	Naturaleza química

Así es posible observar que para elegir una técnica de separación, además de tener en cuenta los criterios económicos y de accesibilidad, hay que atender a dos tipos de consideraciones: unas tienen que ver con las propiedades físicas y estructurales de las moléculas que se pretende separar, o de las características de la matriz en que se encuentran; y otras se derivan de los objetivos del análisis (sensibilidad, resolución, tiempo de análisis, necesidad de una detección específica, etc.).

La posibilidad de manejar mayores cantidades de muestra sin la intervención humana, conlleva a mayores beneficios económicos. En este sentido la tecnología de membranas es una excelente alternativa ya que permite la posibilidad de incorporar en su estructura receptores químicos que hagan que el transporte sea selectivo.

## 1.2.2 Membranas

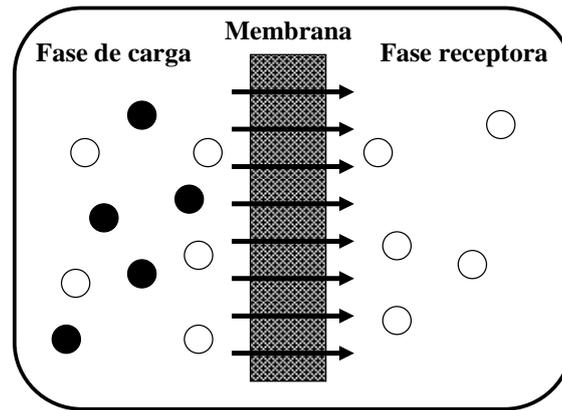
Aunque muchas veces no nos damos cuenta, las membranas están presentes en la mayor parte de las actividades que se realizan a lo largo de la vida, ya no sólo dentro de nuestro cuerpo, sino también en otro tipo de aplicaciones a nivel industrial y que se extienden a diferentes campos como lo son el químico, farmacéutico, biológico, alimenticio, medio ambiente, etc.

Sin embargo, a pesar del auge y la importancia de las membranas, aún hoy sigue sin estar del todo claro lo que se entiende por membrana. Esto deriva de la gran variedad morfológica, estructural y de composición que presentan los distintos materiales agrupados bajo este término tan genérico.

Una definición bastante acorde con el tipo de membrana, tal y como aquí se considera, es la siguiente: *“Cualquier región que actúa como una barrera entre dos fluidos, restringiendo o favoreciendo el movimiento de uno o más componentes, de uno o ambos fluidos a través de ella”*.<sup>3,4</sup>

El flujo de esta sustancia puede venir determinada por diferentes fuerzas impulsoras, principalmente la presión, la concentración y el potencial eléctrico.

La figura 1.1 muestra el proceso de separación de un analito a través de una membrana. La disolución donde se encuentra inicialmente la especie que se quiere transportar se denomina fase de carga (FC), y la disolución de destino se denomina fase receptora (FR). El caso más habitual es aquel en que la fase membrana (FM) está formada por una solución orgánica mientras que las FC y FR son fases acuosas.



**Figura 1.1.** Representación de un sistema de dos fases separado por una membrana

### 1.2.2.1 Clasificación de las membranas

Las membranas semipermeables ya se utilizaban en el siglo XIX en el riñón artificial por lo tanto lo justo no es hablar de una nueva tecnología, si no más bien de nuevas aplicaciones y desarrollo de nuevos materiales dentro de la tecnología de membranas.

Una clasificación posible toma como punto de partida cuatro enfoques distintos basados en su naturaleza, su estructura, su mecanismo de transferencia de materia y sus posibilidades de aplicación.<sup>5</sup>

En la tabla 1.2 se hace una recopilación del tipo de membranas que existen tomando en cuenta su naturaleza, estructura y el transporte.

Los procesos de separación en los que se hace uso de membranas no se consideraron relevantes hasta hace 50 años aproximadamente; sin embargo, ahora es bien sabido que el empleo de membranas en diferentes procesos provee de ciertas ventajas técnicas y económicas como las siguientes:<sup>6</sup>

- ❖ Representan una tecnología limpia de fácil operación.
- ❖ Permiten un apreciable ahorro de energía.
- ❖ No perjudican al medio ambiente.
- ❖ Los procesos donde se emplean membranas pueden combinarse con otros procesos de separación.
- ❖ Permiten una operación continua.
- ❖ Las propiedades de la membrana pueden ser modificadas según la separación requerida.
- ❖ Tienen una amplia gama de aplicación.

Tabla 1.2.- Clasificación de las membranas

<b>NATURALEZA</b>	Biológicas		
	Sintéticas	Inorgánicas	Metálicas De vidrio Cerámicas
		Orgánicas	Porosas Densas (Polímeros)
	Mixtas		
<b>ESTRUCTURA</b>	Estructura Microscópica	Porosidad	Densas Porosas (homo y heteroporosas)
		Configuración	Simétricas Asimétricas
		Líquida	Soportadas No soportadas
	Estructura Macroscópica	Laminares Tubulares Fibras huecas	
<b>TRANSPORTE</b>	Porosas	Flujo fase gaseosa	Tipo Knudsen Flujo viscoso
		Flujo fase líquida	
	Difusión		
	Densas		
De cambio iónico	Catiónico Aniónico		

Sin embargo, es innegable que también existen algunas desventajas, entre las cuales se pueden citar:

- ❖ Baja selectividad.
- ❖ Baja estabilidad térmica y química.
- ❖ Corto tiempo de vida.
- ❖ Alto costo de la producción de la membrana.

Aún con sus desventajas la utilización de membranas se incrementa año tras año, debido principalmente a que las normas ambientales exigen cada vez más procesos donde se genere la menor cantidad de desechos.

Una lista de los procesos de separación donde se utiliza una membrana y que son muy comúnmente empleados se muestra en la tabla 1.3, donde también puede ser apreciada la fuerza impulsora responsable de la separación.<sup>2,7</sup>

**Tabla 1.3** Procesos de membranas más comúnmente empleados a escala industrial.

Proceso de separación	Fuerza impulsora	Aplicación
Filtración por gravedad	Gradiente de potencial gravitacional	Filtración de mezclas heterogéneas
Microfiltración	Presión hidrostática	Filtración estéril, clarificación
Ultrafiltración	Presión hidrostática	Separación de soluciones macromoleculares
Nanofiltración	Presión hidrostática	Desalinización, eliminación de dureza
Hiperfiltración u ósmosis inversa	Presión hidrostática	Separación de solutos de bajo peso molecular (sal, glucosa, lactosa)
Diálisis	Gradiente de concentración	Separación de pequeños compuestos orgánicos y determinadas sales de macromoléculas en solución
Electrodiálisis	Potencial eléctrico	Desalinización de soluciones iónicas
Separación de gases	Presión hidrostática y gradiente de concentración	Separación de mezclas de gases, recuperación de H <sub>2</sub> o He, remoción de H <sub>2</sub> O, eliminación de vapores orgánicos el aire
Pervaporación	Gradiente de presión de vapor y de concentración	Separación de mezclas de líquidos volátiles
Destilación con membranas	Temperatura	Producción de agua pura
Membranas líquidas	Gradiente de concentración y/o reacción química	Eliminación de iones específicos (cationes, aniones), de gases, líquidos orgánicos

Una última clasificación de los procesos de membrana (la cual será de utilidad en el desarrollo del presente trabajo) reúne las diferencias en cuanto a la estructura, transporte y aplicación. De esta forma, tres tipos básicos de membranas pueden distinguirse (figura 1.2):<sup>4,8</sup>

**a).- Membrana Porosa:** Su selectividad está determinada principalmente por el tamaño de los poros, los cuales son consecuencia del método de fabricación de la membrana.

b).- **Membrana no porosa:** Su mecanismo de transporte depende de la solubilidad y difusión de la molécula transportada y su permeabilidad está controlada por las propiedades del polímero como el grado de cristalinidad o la estructura.

c).- **Membrana líquida:** El mecanismo de transporte se ve facilitado por la inclusión de un compuesto que actúa como acarreador y proporciona selectividad a la membrana.

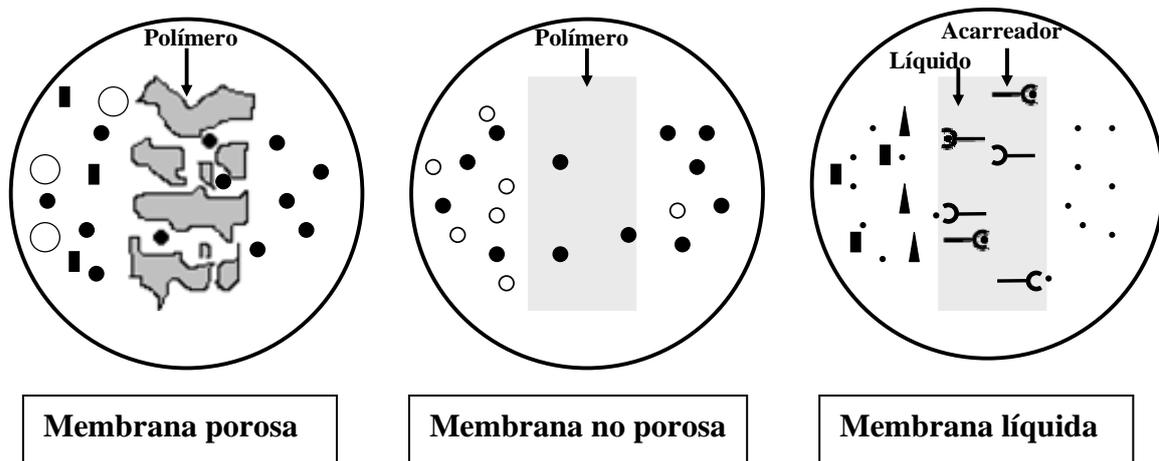


Figura 1.2. Representación de los tres tipos principales de membranas.

(●) Analito, (○, □, ▲) interferentes.

### 1.2.2.1.1 Membrana líquida

Como ya se ha mencionado, una membrana es, en general, una barrera semipermeable entre dos fases que permite el paso a través de ella de diversos compuestos. En el caso de las membranas líquidas, esta barrera está constituida por una fase líquida que separa dos disoluciones inmiscibles con ella y a través de la cual se produce el transporte de alguna especie química.<sup>9,10</sup>

Aunque pareciera que únicamente los sólidos pueden ser considerados como material para la elaboración de membranas, lo cierto es que también es posible considerar para el mismo fin a un líquido inmiscible.

El transporte de especies a través de una membrana líquida puede llevarse a cabo por dos tipos de mecanismos: transporte simple y transporte asistido o facilitado.

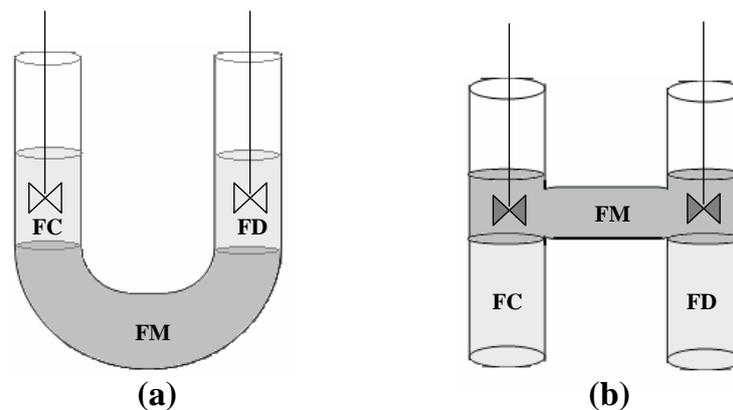
a).- **Transporte simple:** La membrana líquida es simplemente un disolvente orgánico y el transporte de la especie a separar se lleva a cabo por una difusión simple, teniendo como fuerza impulsora el gradiente de concentración.

**b).- Transporte asistido o facilitado:** La disolución orgánica empleada como membrana contiene un agente extractante disuelto, que actúa como transportador de la especie que se desea transferir desde la disolución acuosa cargada hasta la receptora. <sup>11</sup>

#### 1.2.2.1.1 Tipos de membranas líquidas

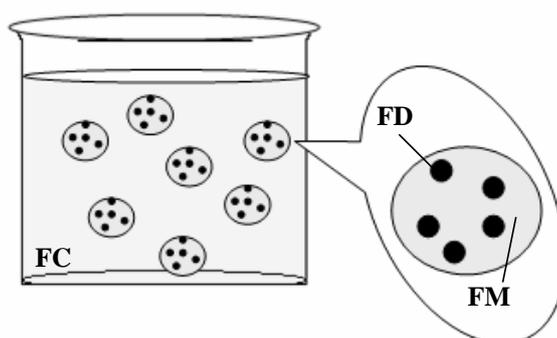
Estas pueden utilizarse en diferentes configuraciones, clasificándose en función de la forma física en que se emplee; actualmente tres tipos básicos de membranas líquidas pueden distinguirse: membranas líquidas de volumen (MLV), membranas líquidas de emulsión (MLE) y membranas líquidas soportadas (MLS).

La MLV es la configuración más simple en cuanto a membranas líquidas. El acarreador se disuelve en un disolvente orgánico (inmiscible con la fase acuosa) formando así la FM. Dependiendo de la densidad de esta última con respecto a la fase acuosa se tienen dos configuraciones de MLV, en forma de U para fases membranas más densas que el agua (figura 1.3a) y en forma de H para fases membranas menos densas que el agua (figura 1.3b).



**Figura 1.3.** Diferentes configuraciones de las MLV (a) en forma de U y (b) en forma de H.

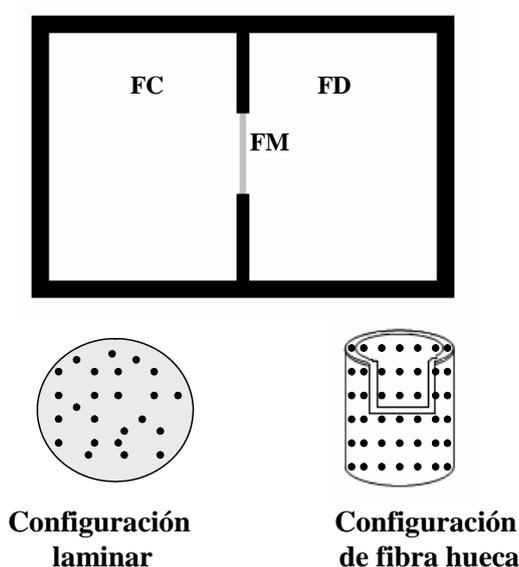
Las MLE se preparan emulsionando una fase líquida receptora (FR) con un líquido inmiscible (disolvente orgánico más acarreador) que constituye la FM. La agitación vigorosa de estas soluciones produce una emulsión la cual puede ser estabilizada mediante la adición de un agente tensioactivo. Esta emulsión es agitada posteriormente en una disolución acuosa donde se encuentra la especie de interés (FC), la transferencia de masa tiene lugar entre la fase acuosa externa y la fase acuosa interna a través de la fase orgánica (figura 1.4).



**Figura 1.4.** Transporte mediante MLE.

Las MLS consisten principalmente en una lámina polimérica microporosa (soporte sólido) cuyos poros se impregnan con una disolución orgánica que contiene al compuesto acarreador y que permite el transporte de la especie de interés.

Dicho soporte está elaborado con polipropileno, polisulfona o algún otro material hidrofóbico y tiene un tamaño de poro promedio de 0.02 y 1  $\mu\text{m}$ . El soporte sólido puede tener la forma de hoja plana (laminar) o de capilar de fibra hueca (figura 1.5) en cuyo caso la fase membrana es absorbida en las paredes microporosas de la fibra.



**Figura 1.5.** Configuraciones de las MLS.

La MLS de configuración laminar posee la ventaja de utilizar una membrana líquida muy fina, lo que acelera el transporte y permite la utilización de muy poca cantidad de disolvente orgánico, haciendo de esta una tecnología económicamente viable para una

separación a gran escala; sin embargo, el contacto con las fases acuosas puede causar pérdidas de la fase orgánica del interior de los poros. Debido a lo anterior es conveniente que tanto disolvente como acarreador presenten alta hidrofobicidad. Asimismo, las reacciones químicas que se llevan a cabo en la membrana pudieran generar cambios graduales en las propiedades físicas como tensión interfacial y viscosidad, las cuales tienen gran influencia en la fase membrana.

Las causas por las cuales una MLS se desestabiliza han sido objeto de varios estudios.<sup>12,13,14,15</sup> Así se tienen identificadas siete principalmente:

- (1) Solubilidad de la FM en las fases acuosas adyacentes.
- (2) Efecto del soporte de la membrana.
- (3) Efecto de la presión transmembrana.
- (4) Efecto de la presión osmótica.
- (5) Emulsificación de la membrana.
- (6) Penetración de agua a los poros del soporte de la membrana.
- (7) Bloqueo y contaminación de los poros del soporte de la membrana.

Existen varias soluciones para alargar el tiempo de vida de las MLS; sin embargo, hay propuestas que implican la modificación física y química de éstas. Neplenbroek<sup>16</sup> retoma una propuesta hecha en 1967 en donde la FM era gelificada, y reporta dos tipos de membranas gelificadas: una en la que el soporte polimérico es impregnado con una FM gelificada y otra en la que el gel se deposita en una de las caras del soporte polimérico una vez que fue impregnado con la FM.

Por otro lado Kemperman<sup>17</sup> y Wijers<sup>18</sup> reportan la estabilización de las MLS por recubrimiento del soporte polimérico con otra capa de polímero. La membrana una vez formada (membrana composite) es impregnada con la solución del acarreador.

### ***1.2.2.1.2 Membrana composite activada***

Recientemente y con el fin de desarrollar un dispositivo que permita reunir las ventajas de la MLS, se ha desarrollado la membrana composite activada (MCA). En este tipo de membranas, la película polimérica superficial contiene un compuesto acarreador en estado líquido atrapado o encapsulado en una capa denominada como densa.<sup>19</sup>

La elaboración de la MCA involucra la preparación de dos tipos de capas: capa porosa y capa densa. La primera generalmente es el resultado de un proceso llamado polimerización por inversión de fase, mientras que la segunda es formada por lo regular por polimerización interfacial.

### 1.2.3 Compuesto acarreador

Dentro de la MCA, el compuesto químico considerado como acarreador se encuentra encapsulado dentro de la capa densa, lo que disminuye la posibilidad de pérdidas del compuesto y por lo tanto se incrementa la estabilidad y tiempo de vida de la membrana; sin embargo, este compuesto debe cumplir con ciertas características. Debido a que el espacio dentro de la capa densa es pequeño, se requiere de muy poca cantidad de compuesto para formar la FM; para esto es preferible que el compuesto sea líquido (inmiscible con la FC y FR) a temperatura ambiente con la finalidad de que pueda moverse dentro de ella. Si el compuesto acarreador fuera sólido se tendría que agregar en solución por lo que la presencia del disolvente disminuye la población de moléculas de acarreador y disminuye también la eficiencia de extracción de la membrana.

Cuando el analito es un ion metálico, se debe considerar una característica importante basada en la fuerza de enlace metal–ligante, es decir, el complejo que se forma debe de ser lo suficientemente estable para poder ser extraído, aunque el metal debe ser posteriormente liberado con una posterior re-extracción y completar a sí el fenómeno de transporte.

Todas estas características hacen que pocos compuestos sean considerados como acarreadores dentro de una MCA, y por lo tanto son pocos los reportes que involucran el empleo de esta tecnología; sin embargo, los resultados han sido alentadores ya sea para el transporte continuo o para el confinamiento.<sup>20,21,22,23</sup>

Tomando en cuenta que el compuesto acarreador es parte importante en el uso de las MCA, y que muy pocos compuestos pueden considerarse como tal debido a que tienen que cumplir con diferentes propiedades, el presente trabajo ofrece una alternativa de síntesis para obtener compuestos líquidos con grupos funcionales selectivos a iones metálicos

### 1.3 OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo, es sintetizar un nuevo compuesto químico que pueda ser utilizado en membranas composite activadas para el transporte de especies metálicas principalmente  $\text{Hg}^{\text{II}}$ .

Para poder lograr este objetivo principal se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar una serie de compuestos derivados del O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de alquilo con la finalidad de obtener un compuesto líquido, y caracterizarlos por métodos fisicoquímicos y espectroscópicos de análisis.
- Evaluar la capacidad de extracción de los compuestos sintetizados frente a  $\text{Hg}^{\text{II}}$  mediante la técnica de extracción líquido-líquido, y elegir al mejor agente extractante.
- Evaluar la selectividad del ligante hacia  $\text{Hg}^{\text{II}}$  frente a diferentes iones metálicos como  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  y  $\text{Bi}^{\text{III}}$ .
- Desarrollar una membrana líquida soportada y evaluar la capacidad de transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  utilizando el nuevo agente extractante y evaluar su selectividad.
- Desarrollar una membrana composite activada utilizando como agente acarreador el nuevo ligante líquido y evaluar su capacidad de transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$ .

### 1.4 REFERENCIAS

- 
- [1].- F. W. Fifield , D. Kealey, *Principles and practice of analytical Chemistry*, 4a. Ed. Blackie Academic and Professional, Australia, (1995)
  - [2].- M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Londres (1992).
  - [3].- N. Lakshminarayana, *Equations of membrane biophysics*, Academic Press, Nueva York, EEUU, (1984).
  - [4].- H. K. Lonsdale, *J. Memb. Sci.*, **34**, (1987), 125.

- [5].- H. K. Lonsdale, *J. Memb. Sci.*, **43**, (1989), 1.
- [6].- G. Srikanth, Membrane separation processes-Technology and business opportunities, <http://www.tifac.org.in/news/memb.htm>, (2000).
- [7].- R. E. Kesting, *Synthetic polymeric membranes: a structural perspective*. 2a Ed, John Wiley & Sons, New York, (1985).
- [8].- Ma. E. Páez-Hernández, Membranas composite activadas para la recuperación de plata y mercurio, tesis de doctorado, UAM. (2005).
- [9].- R. D. Noble, y J. D. Way, *Liquid Membranes. Theory and Applications*. ACS Symposium Series 347, ACS, Washington, (1987).
- [10].- R. A. Bartsch y J. D. Way, *Chemical Separations with Liquid Membranes*. ACS Symposium Series 642, ACS, Washington, (1996).
- [11].- P. R. Danesi, *Sep. Sci. Technol.*, **10:11&12**, (1984), 857–894.
- [12].- X. J. Yang, A. G. Fane, K. Soldenhoff, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, (2003), 392–403.
- [13].- P. R. Danesi, L. Reichley-Yinger, P. G. Rickert, *J. Membr. Sci.* **31**, (1987), 117–145.
- [14].- A. J. B. Kemperman, D. Bargeman, T. Van Den Boomgaard, H. Strathmann, *Sep. Sci. Tech.* **31:20**, (1996), 2733–2762.
- [15].- A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **67**, (1992), 121–132.
- [16].- A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **67**, (1992), 133–148.
- [17].- A. J. B. Kemperman, H. H. M. Rolevink, D. Bargeman, *J. Membr. Sci.*, **138**, (1998), 43–55.
- [18].- M. C. Wijers, M. Jin, M. Wessling, H. Strathmann, *J. Membr. Sci.*, **147**, (1998), 117–131.
- [19].- J. Benavente, M. Oleinkova, M. Muñoz, M. Valiente, *J. Electroanal. Chem.*, **451**, (1998), 173–180.
- [20].- A. Calzado, C. Palet, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta*, **431**, (2001), 59–67.
- [21].- Ma. E. P.-Hernández, K. A.-Arteaga, C. A. G.-Vidal, M. P.-Pardavé, M. R.-Romo y Ma. T. R. Silva, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, (2005), 7667-7670.
- [22].- G. Arslan, A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, *J. Hazard. Mater.*, **165**, (2009), 729–735.
- [23].- G. Arslan, A. Tor, H. Muslu, M. Ozmen, I. Akin, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, *J. Membr. Sci.*, **337**, (2009), 224–231.

**2**

**Síntesis y análisis**

**de los ligantes**

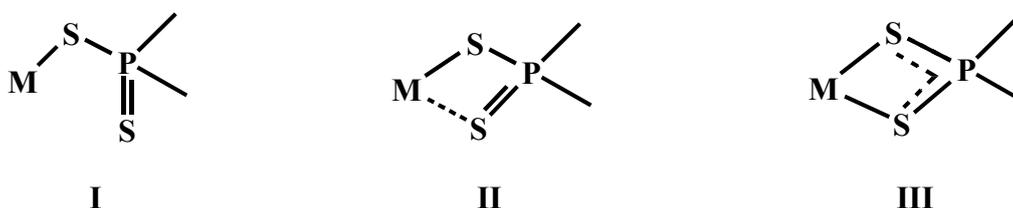
**$RS_2P(OC_6H_4)_2$**

## 2.1 ANTECEDENTES

### 2.1.1 Compuestos ditiofosforados

Los ésteres del ácido ditiofosfórico contienen en su estructura al fragmento  $PS_2$  y al menos un fragmento orgánico. La química de este tipo de compuestos es muy importante debido a que su utilidad se ha extendido a campos como la industria y la medicina. Compuestos de tipo O,O'-dialquil(aril)ésteres de ácidos ditiofosfóricos  $(RO)_2P(S)SH$  son utilizados como inhibidores en la hidrólisis de la enzima acetilcolinesterasa al sustrato acetilcolina la cual es causante de parálisis muscular.<sup>1</sup> De igual manera, los ditiofosfatos han sido utilizados en la industria en el proceso de vulcanización del caucho, como insecticidas, rodenticidas y funguicidas<sup>2,3</sup> pero actualmente han atraído particularmente la atención por sus propiedades tribológicas,<sup>4,5</sup> propiedades extractantes<sup>6,7</sup> y como acarreadores en membranas composite activadas, debido a la gran afinidad que los átomos de azufre tienen sobre metales blandos del grupo principal y de transición.<sup>8,9,10</sup> En este sentido la importancia de sintetizar nuevos ligantes azufrados se ha incrementado debido a que presentan propiedades de extracción selectiva a iones metálicos, lo cual es de gran relevancia para su utilidad en la industria minera y en la preservación del medio ambiente.<sup>11,12,13</sup>

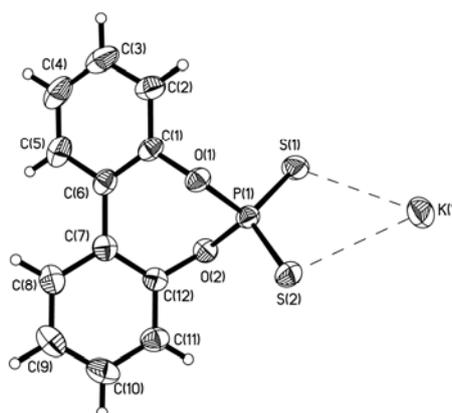
La versatilidad de enlace que presenta el fragmento  $PS_2^-$  en los ligantes ditiofosforados da origen a tres modos de coordinación hacia un centro metálico, teniendo la coordinación monodentada **I**, bidentada asimétrica **II** y bidentada simétrica **III** (figura 2.1).



**Figura 2.1** Modos de coordinación de los ligantes ditiofosforados.

En particular los ligantes del tipo ditiofosfato, que son objeto del presente trabajo de investigación son preparados mediante la reacción de alcoholes (o fenoles) con decasulfuro de tetrafósforo.<sup>14</sup> La reacción de bifenol con  $P_4S_{10}$  y posterior adición de carbonato de

potasio genera el compuesto O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de potasio **1** (figura 2.2), cuya estructura molecular y cristalina ha sido determinada.<sup>15</sup>



**Figura 2.2** Compuesto **1** en modo de coordinación bidentado simétrico con potasio.

En nuestro grupo de trabajo se ha estudiado la reactividad de **1** frente a metales del grupo principal (14, 15 y 16) y se han logrado obtener compuestos que han sido caracterizados en estado sólido como en disolución.<sup>16,17</sup> Por otra parte, es sabido también que los ligantes azufrados presentan afinidad a metales de transición considerados blandos según el concepto de Pearson.<sup>18</sup>

Tomando en cuenta la reactividad que presentan los ligantes de tipo ditiofosfato, el compuesto **1** se eligió como compuesto base para la síntesis de nuevos acarreadores que puedan ser utilizados en la tecnología de membranas; sin embargo, puesto que **1** es un compuesto sólido fue necesario proponer una estrategia de síntesis para modificar su estado de agregación y cumplir con las características que debe tener un acarreador para ser utilizado en las MCA (capítulo 1).

En condiciones normales los alcanos lineales sufren un cambio en su estado de agregación conforme se incrementa la cadena alquílica. Así los alcanos  $\text{CH}_4$  hasta  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  son gases,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  hasta  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  son líquidos; y los posteriores a  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$  son sólidos. Esto es debido al incremento en el peso molecular pero principalmente a la presencia de interacciones intermoleculares que se incrementan conforme crece la cadena ya que existe una mayor superficie de contacto.<sup>19</sup>

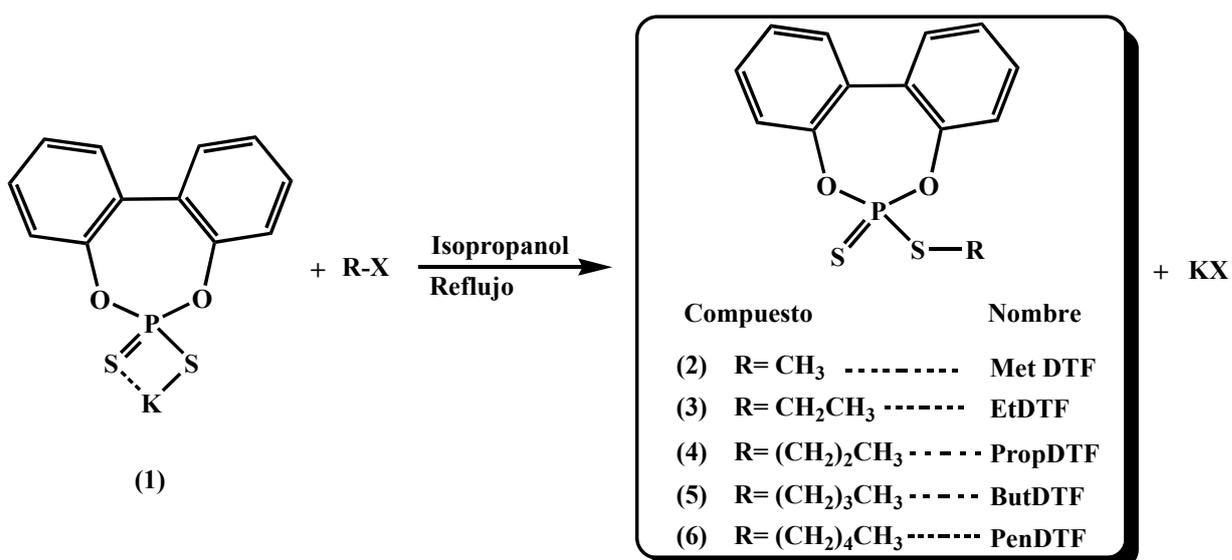
Tomando en cuenta las propiedades que el tamaño de una cadena alquílica puede conferir; se propone una estrategia de síntesis para la obtención de compuestos líquidos haciendo reaccionar al compuesto **1** con una serie de compuestos alquil-halogenados, donde el grupo

alquilo va creciendo de metilo a pentilo. Cabe mencionar que de los cinco compuestos sintetizados la síntesis del compuesto metilado ha sido informada mediante el uso de la sal de amonio de O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato en dioxano, agua y yoduro de metilo; sin embargo ni la estructura de rayos-X ni estudios de extracción han sido reportados.<sup>20</sup>

## 2.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.2.1 Síntesis de los compuestos RDTF 2–6

Para la síntesis de los compuestos 2–6 se hizo reaccionar **1** con el correspondiente halogenuro de alquilo, donde el grupo alquilo va de radical metilo a pentilo para la obtención de los correspondientes ésteres ditiofosforados (esquema 2.1).



**Esquema 2.1.** Obtención de los ligantes R-DTF (la terminación DTF corresponde al grupo: Di-Tio-Fosfato).

Todos los compuestos son estables al medio ambiente y solubles en cloroformo y tolueno e insolubles en agua, con lo que se cumple con la hidrofobicidad requerida para un compuesto acarreador. Algunas de las propiedades físicas y químicas de los compuestos 2–6 se encuentran enlistadas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades físicas y químicas de los compuestos 2–6.

Compuesto	Estado Físico	Punto de fusión °C
2	Sólido blanco	57
3	Sólido blanco	86
4	Sólido blanco	55
5	Líquido viscoso café	–
6	Líquido viscoso amarillo	–

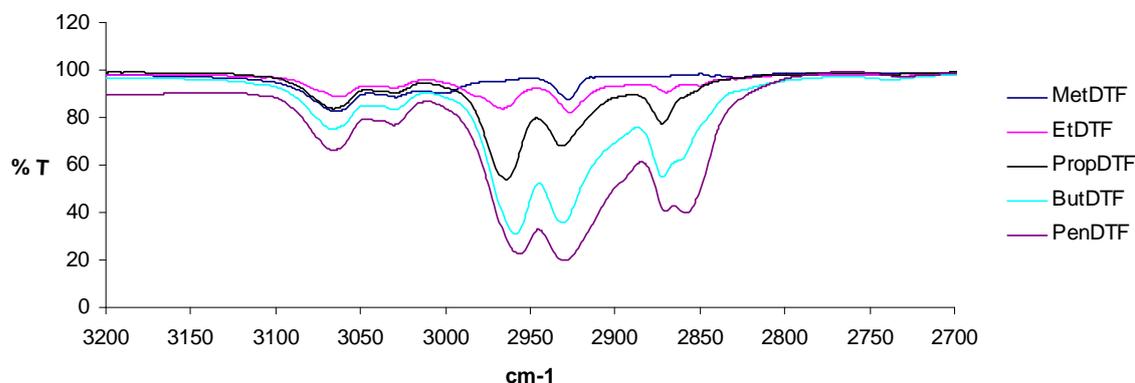
Sin duda la presencia de grupos alquilo origina cambios importantes en el resto de la molécula. Los compuestos 2–4 son sólidos a temperatura ambiente; sin embargo, los compuestos 5 y 6 resultaron ser líquidos. La naturaleza de la unión del grupo ditiofosfato hacia el grupo R, deja solamente como posibilidad de enlace con otra especie el enlace de coordinación (por la presencia de pares de electrones libres en los átomos de azufre) dicho enlace suele ser más débil que un enlace covalente puro. Con estos se cumple con dos de las propiedades necesarias de acarreador para su uso en MCA.

La caracterización estructural de los compuestos 2–6 se realizó mediante diversas técnicas de análisis como; espectrometría de masas, espectroscopía de IR y Raman, análisis elemental, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  y para los tres compuestos sólidos se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X.

## 2.2.2 Espectroscopía de infrarrojo

Debido a que los compuestos 5 y 6 son líquidos, los espectros de IR para los cinco compuestos se obtuvieron en disolución de  $\text{CHCl}_3$  en película de CsI. En la región de  $2,850\text{--}2,980\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda característica de tensión simétrica y asimétrica de C-H alifático, cuya banda va incrementando su intensidad conforme aumenta la cadena alquílica (figura 2.3). En general, existen bandas importantes para compuestos que contienen el fragmento  $(\text{RO})_2\text{PS}_2$ . Sowerby y colaboradores.<sup>21</sup> han propuesto que las bandas observadas en las regiones  $580\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  y  $680\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones simétricas y asimétricas del fragmento  $\text{PS}_2$ . Las bandas encontradas en las regiones  $1,025\text{--}975$  y  $890\text{--}745$  se han atribuido a los modos de estiramiento (P)-O-C y P-

O-(C) respectivamente. En la tabla 2.2 se resumen las bandas más relevantes de IR para 2–6.



**Figura 2.3.** Región de la banda de tensión C–H, la cual incrementa con respecto al incremento de la cadena alquílica.

**Tabla 2.2** Bandas más relevantes de los compuestos 2–6 en la región de 4,000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$	$\nu(\text{PS}_2 \text{ sim})$	$\nu(\text{PS}_2 \text{ asim})$	$\nu(\text{P-OC})$	$\nu(\text{PO-C})$
<b>2</b>	2,972	3,064	518	604	918	775,794
<b>3</b>	2,955, 2,867	3,065	518	604	917	775,793
<b>4</b>	2,954, 2,872	3,065	518	604	918	775,794
<b>5</b>	2,958, 2,871	3,066	518	604	918	775,793
<b>6</b>	2,956, 2,858	3,066	518	604	918	793

### 2.2.3 Espectroscopía Raman

Se analizaron las bandas más relevantes para los compuestos 2–6. Como se puede observar en la figura 2.4 (donde se encuentra el espectro de IR y Raman del compuesto 4 para mayor comparación), se confirma la banda tensión C-H correspondiente al grupo alquilo en la región 2,915–2,936  $\text{cm}^{-1}$ , además de la banda de tensión C-H del anillo aromático presentes en 3,064–3,066  $\text{cm}^{-1}$  y las correspondientes C=C debidas a las vibraciones del anillo aromático en 1,607–1,609  $\text{cm}^{-1}$ . Para compuestos de tipo ditiofosforado se observa la banda de tensión  $\text{PS}_2$  asimétrica en 679–681  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>22</sup> En la tabla 2.3 se resumen las bandas más relevantes encontradas por espectroscopía Raman para 2–6.

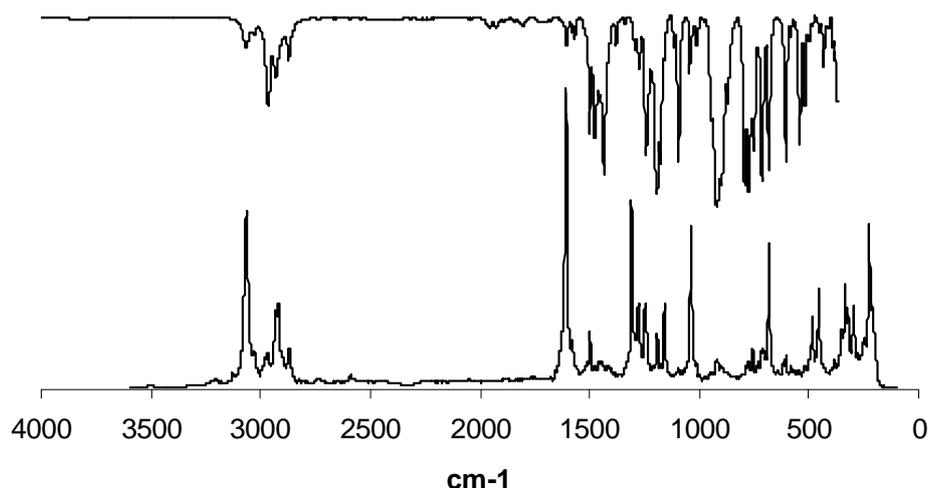


Figura 2.4 Espectro de IR y Raman del compuesto 4.

Tabla 2.3 Bandas de Raman más relevantes de los compuestos 2–6 en  $\text{cm}^{-1}$ .

	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$	$\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$	$\nu(\text{PS}_2 \text{ asim})$
2	2,932	3,064	1,607	679
3	2,936	3,059	1,607	679
4	2,917	3,064	1,607	681
5	2,915	3,061	1,609	681
6	2,915	3,061	1,608	681

## 2.2.4 Espectrometría de masas

Los espectros de masa de los compuestos 2–6 fueron obtenidos mediante el método de impacto electrónico utilizando una energía de ionización de 70 eV.

Para los cinco compuestos, los espectros de masas muestran el pico correspondiente al ión molecular. Para los compuestos 3–6 se observa un pico en  $m/z = 280$  correspondiente a un reacomodo común para compuestos azufrados unidos directamente a grupos alquilo que involucra la pérdida del alqueno correspondiente.<sup>23</sup> Tanto el espectro como el patrón de fragmentación encontrados son similares para los cinco compuestos. Los principales fragmentos de los compuestos 2–6 se muestran en la figura 2.5.

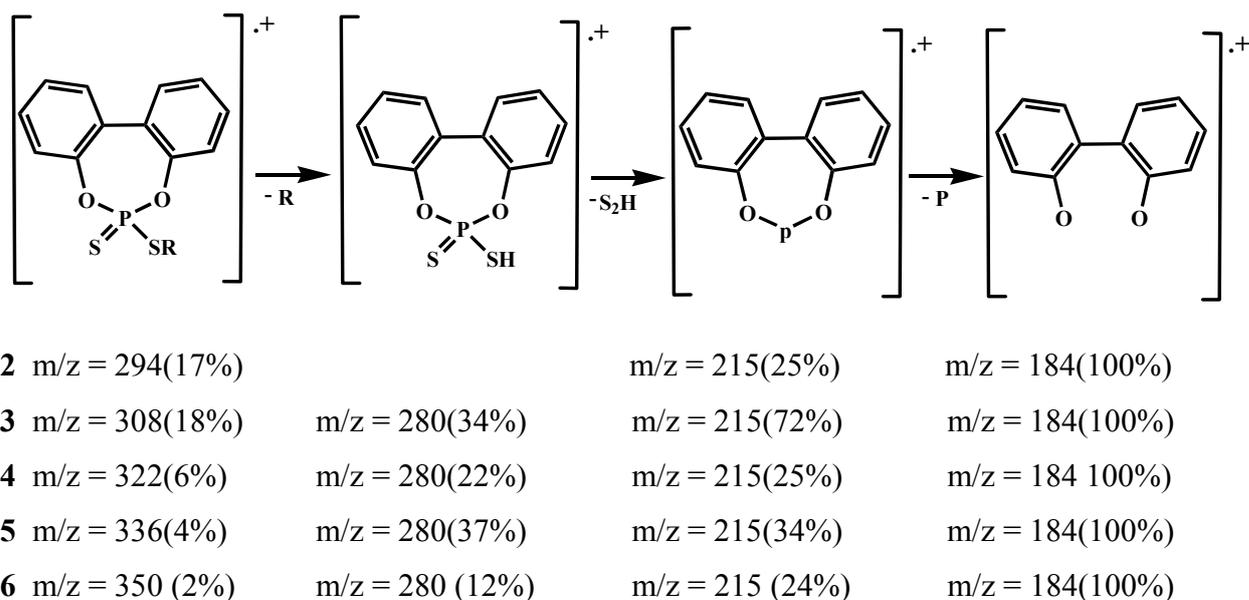


Figura 2.5. Principales fragmentos de los compuestos 2–6.

### 2.2.5 Difracción de rayos X de los compuestos 2–4

Las estructuras moleculares y cristalinas en estado sólido de los compuestos 2–4 fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal a temperatura ambiente para 2 y 3 pero para 4 la estructura se determinó a baja temperatura (141 K), con el fin de evitar el desorden posicional en la cadena del grupo *n*-propilo. Los datos cristalográficos correspondientes a la estructura de los compuestos 2–4 se muestran en la tabla 2.4. Los tres compuestos cristalizaron en un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial Cc, P2(1)/c y C2/c respectivamente.

Las estructuras moleculares de los compuestos 2–4 se muestran en la figura 2.6 en donde se señala la numeración empleada. Por otra parte, en la tabla 2.5, se presentan los valores de distancias y ángulos de enlace más relevantes.

Las estructuras de rayos-X de los compuestos 2–4 muestran la tetracoordinación del átomo de fósforo con dos distancias de enlace P–S, donde la distancia P–S(1) es significativamente menor que la distancia P–S(2) lo cual es consistente con valores de enlace doble y sencillo de acuerdo a lo informado por Haiduc,<sup>24</sup> y por lo tanto el patrón de coordinación del fragmento PS<sub>2</sub> se describe como monodentado (figura 2.1 I). La geometría encontrada para el átomo de fósforo se describe como tetraédrica distorsionada, donde los ángulos que involucran al átomo de S(1) (el que forma el enlace doble con el

átomo de fósforo) son mayores al valor ideal ( $109.5^\circ$ ). Esto puede ser explicado debido a que el enlace doble demanda mayor espacio, incrementando así su valor y en consecuencia, fuerza a que los demás ángulos de enlace sean menores. Además al aumentar el tamaño de la cadena alquílica, el ángulo de enlace P–S2–C13 se incrementa también debido a que se arregla de tal manera que la cadena alifática quede estéricamente menos impedida.

**Tabla 2.4** Datos cristalográficos correspondientes a los compuestos **2–4**.

Compuesto	2	3	4
Fórmula	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>
M[g/mol]	294.31	308.33	322.36
Temperatura (K)	295	295	141
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Cc	P2(1)/c	C2/c
<i>a</i> (Å)	10.176(2)	12.179(2)	25.8197(9)
<i>b</i> (Å)	17.709(4)	9.7356(17)	9.7745(3) A
<i>c</i> (Å)	7.7889(17)	12.648(2)	12.0611(4) A
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	93.137(4)	99.260(4)	92.914(3)
$\gamma$ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1401.5(5)	1480.1(4)	3039.98(17)
<i>Z</i>	4	4	8
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.484	0.462	0.453
<i>F</i> (000)	608	640	1344
$\theta$ (°)	2.30–24.07	1.69–24.08	3.16–26.07
Reflexiones colectadas	3871	7949	12022
Reflexiones únicas	1850	2339	2994
	[ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0306]	[ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.054]	[ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.027]
Datos/restricciones/parámetros	1850/2/163	2339/0/172	2994/0/182
Ajuste	1.062	0.987	1.055
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0416, 0.0929	0.0473, 0.1009	0.0277, 0.0729
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (todos los datos)	0.0556, 0.0998	0.0913, 0.1254	0.0344, 0.0751
Residuales (eÅ <sup>-3</sup> )	0.220 / -0.157	0.232 / -0.176	0.267 / -0.363

**Tabla 2.5** Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) relevantes de los compuestos **2–4**.

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
P–S1	1.899(2)	1.913(2)	1.9092(5)
P–S2	2.056(2)	2.057(2)	2.0528(6)
S2–C13	1.791(7)	1.825(5)	1.8180(16)
O1–P–O2	102.71(16)	103.33(13)	102.64(5)
O1–P–S1	117.99(14)	118.14(12)	118.86(5)
O1–P–S2	97.12(14)	96.17(11)	95.51(14)
O2–P–S1	109.66(14)	108.62(11)	109.11(4)
O2–P–S2	109.19(13)	109.72(11)	109.74(4)
S1–P–S2	118.55(9)	119.35(7)	119.27(2)
P–S2–C13	100.7(2)	101.36(17)	102.81(6)
C1–C6–C7–C12	-41.7(7)	-42.4(5)	-43.7(2)

El empaquetamiento cristalino de los compuestos **2–4** es estabilizado por diferentes interacciones intermoleculares C–H···O menores a la suma de los radios de van der Wals, por ejemplo, en los compuestos **3** y **4** (figura 2.7) las moléculas están asociadas en un arreglo centrosimétrico por interacciones de hidrógeno así como por interacciones paralelas desplazadas.<sup>25</sup>

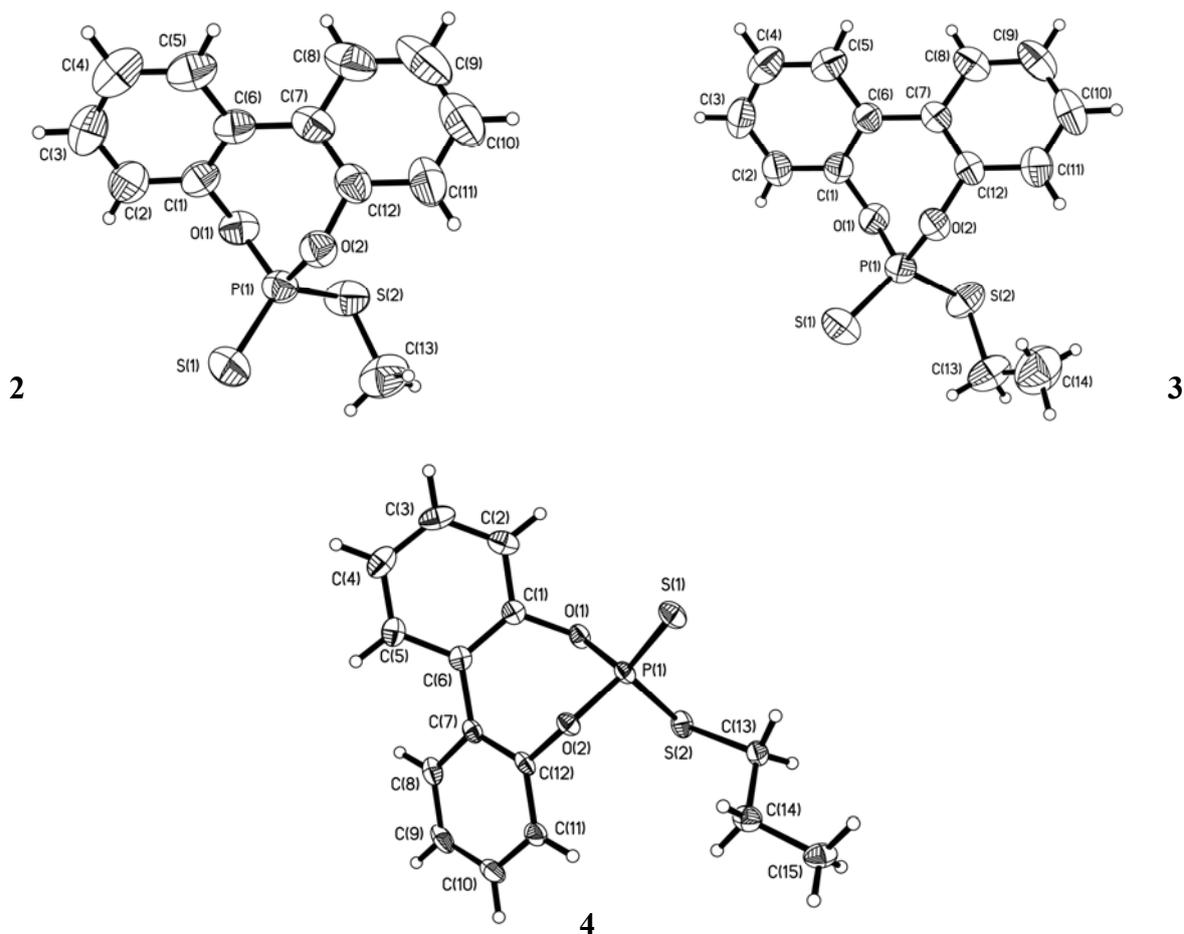


Figura 2.6 Estructura molecular de los compuestos 2–4 (ORTEP al 40 % de probabilidad)

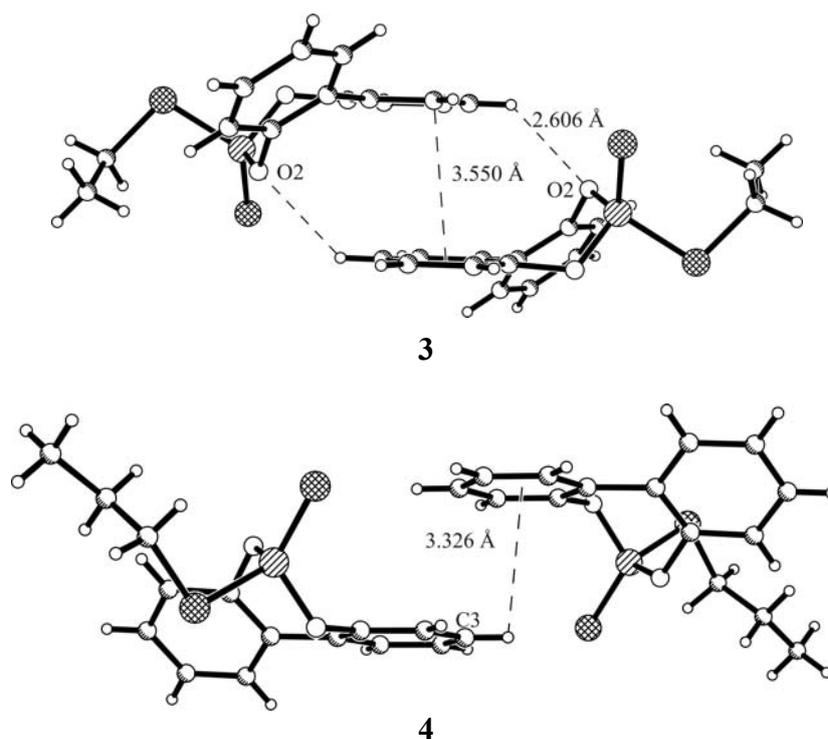


Fig. 2.7 Interacciones intermoleculares en  $RS_2P(OC_6H_4)_2$  (R = Et, **3**; Pr<sup>n</sup>, **4**)

## 2.2.6 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

### 2.2.6.1 RMN de $^1\text{H}$

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **2–6** se obtuvieron en  $\text{CDCl}_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Las asignaciones de todos los compuestos fueron realizadas con ayuda de experimentos en dos dimensiones (HETCOR, COLOC y COSY).

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para **2–6** muestran cuatro señales para un sistema *orto* sustituido en la zona de aromáticos; mientras que en la región alifática la señal más relevante corresponde a los protones unidos al carbono alfa a azufre la cual se muestra como una señal con multiplicidad doble para el compuesto **2** y doble de triple para los compuestos **3–6**; dicha multiplicidad se deriva del acoplamiento a tres enlaces con el átomo de fósforo con valores aproximados de  $^3J_{\text{H-P}} = 19\text{ Hz}$  para los cinco compuestos.

En la figura 2.8 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4** como ejemplo representativo de los cinco compuestos.

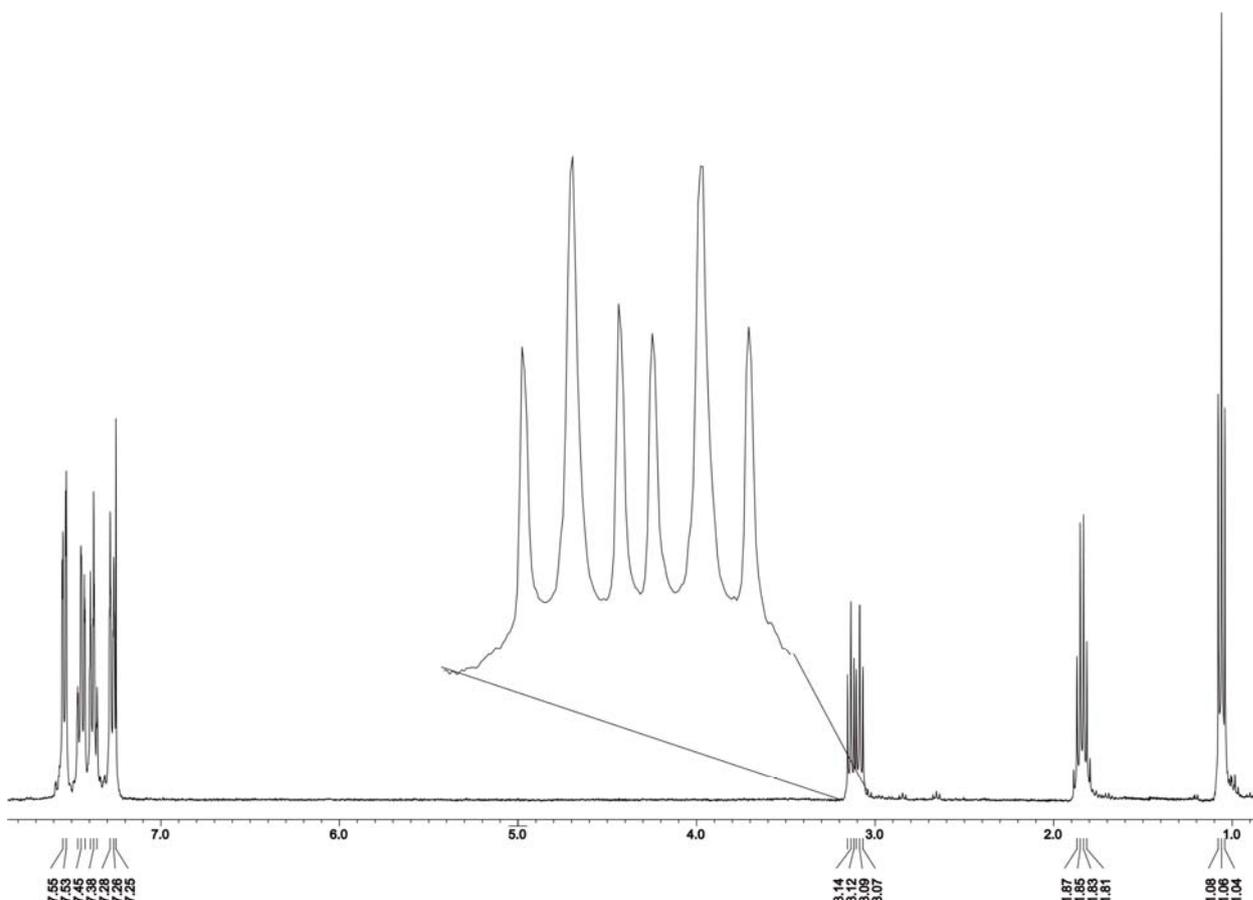
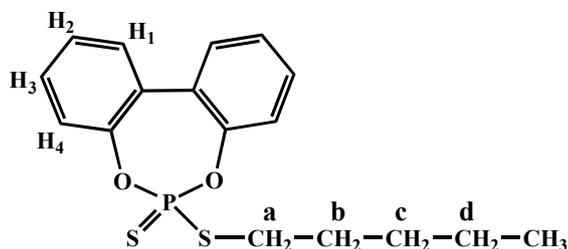


Figura 2.8 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4** en  $\text{CDCl}_3$ .

En la tabla 2.6 se enlistan los desplazamientos químicos de los compuestos 2–6, además de las constantes de acoplamiento encontradas.



**Tabla 2.6** Desplazamiento químico de  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ) en ppm, y constantes de acoplamiento  $^3J\ ^1\text{H}-^{31}\text{P}$  en Hz para 2-6.

	$\text{H}_1$	$\text{H}_2$	$\text{H}_3$	$\text{H}_4$	$\text{H}_a$ $^3J_{\text{H-P}}$	$\text{H}_b$	$\text{H}_c$	$\text{H}_d$	$\text{CH}_3$ $^3J_{\text{H-P}}$
<b>2</b>	7.54	7.38	7.45	7.29	-	-	-	-	2.53 19.0
<b>3</b>	7.54	7.38	7.45	7.26	3.15 19.9	-	-	-	1.49
<b>4</b>	7.54	7.38	7.45	7.26	3.11 19.4	1.84	-	-	1.06
<b>5</b>	7.54	7.37	7.45	7.26	3.13 19.4	1.79	1.47	-	0.96
<b>6</b>	7.54	7.37	7.44	7.26	3.12 19.4	1.81	1.38	1.38	0.92

### 2.2.6.2 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

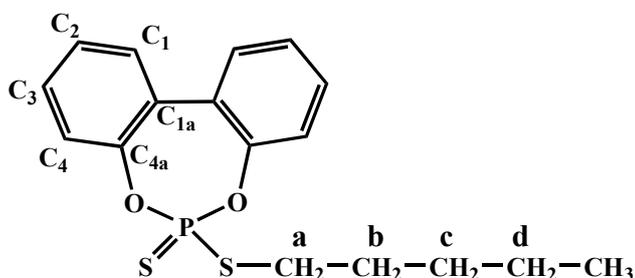
Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los compuestos 2–6 presentan seis señales en la región de los carbonos aromáticos lo que indica que es un sistema totalmente simétrico. El desplazamiento químico más relevante corresponde al del carbono *ipso* a oxígeno en el anillo de siete miembros ( $\text{C}_{4a}$ ) con valor aproximado de  $\delta = 148.5$  ppm para los cinco compuestos y con multiplicidad doble debido al acoplamiento a dos enlaces con el átomo de fósforo, con valores de constante de acoplamiento de  $^2J_{\text{C-P}}$  iguales a 12–13 Hz para 2–6.

De igual manera, el carbono  $C_4$  muestra acoplamiento a tres enlaces con el átomo de fósforo con valor de constante de acoplamiento de  ${}^3J_{C-P} = 3.8$  Hz para los cinco compuestos.

En la región alifática se observan las señales correspondientes al número de átomos de carbono según el tamaño de la cadena alquílica. De igual manera, se observan acoplamientos a dos y tres enlaces con el átomo de fósforo con valores de  ${}^2J_{C-P} = 2.3$ – $3.1$  Hz y  ${}^3J_{C-P} = 5.4$ – $6.1$  Hz.

En la tabla 2.6 se enlistan los valores de desplazamiento químico de  ${}^{13}C\{^1H\}$  y  ${}^{31}P\{^1H\}$  así como el valor de constantes de acoplamientos observadas.

En la figura 2.9 se muestra el espectro de RMN de  ${}^{13}C\{^1H\}$  del compuesto **4** como ejemplo representativo de los cinco compuestos.



**Tabla 2.6** Desplazamiento químico de  ${}^{13}C\{^1H\}$  y  ${}^{31}P$  ( $\delta$ ) ppm y constantes de acoplamiento  ${}^3J^{13}C-{}^{31}P$  y  ${}^2J^{13}C-{}^{31}P$  en Hz para **2**–**6**.

P	$C_{1a}$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_{4a}$	$C_a$	$C_b$	$C_c$	$C_d$	$CH_3$
					${}^3J_{C-P}$	${}^2J_{C-P}$	${}^2J_{C-P}$	${}^3J_{C-P}$			${}^2J_{C-P}$
<b>2</b>	112.9	129.3	130.1	126.9	130.0	122.4	148.5	-	-	-	16.0
						3.8	13.0	-	-	-	3.1
<b>3</b>	112.7	129.4	130.1	126.8	129.9	122.5	148.4	29.5	-	-	16.5
						3.8	12.2	2.3	-	-	6.1
<b>4</b>	113.1	129.4	130.1	126.8	129.9	122.5	148.5	36.9	24.4	-	13.4
						3.8	13.0	2.3	5.4	-	-
<b>5</b>	113.2	129.4	130.1	126.8	129.9	122.5	148.5	34.7	33.0	21.9	13.6
						3.8	13.0	2.3	5.4	-	-
<b>6</b>	113.2	129.4	130.1	126.7	129.9	122.4	148.5	35.0	30.6	30.9	14.0
						3.8	13.0	2.3	5.4	22.2	-

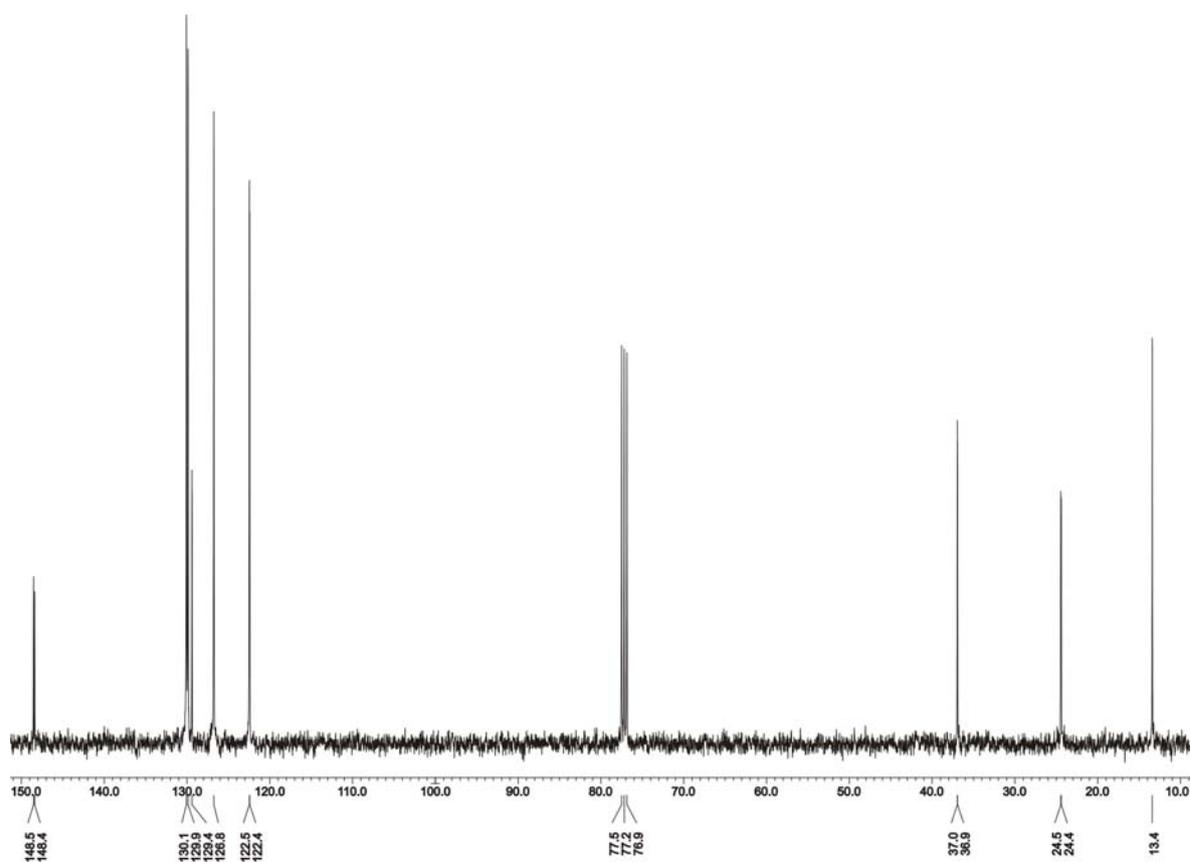


Figura 2.9 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **4** en  $\text{CDCl}_3$ .

## 2.3 CONCLUSIÓN

La estrategia de síntesis para la obtención de compuestos líquidos a partir de **1** con el incremento de la cadena alquímica, dio como resultado que de los cinco compuestos preparados, los compuestos **5** y **6** que contienen el grupo n-butilo y n-pentilo respectivamente fueron líquidos a temperatura ambiente, por lo que con esto se cumple con el objetivo propuesto para esta parte del trabajo.

## 2.4 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.4.1 Material y equipo

Todas las reacciones fueron realizadas en condiciones anhidras. Los disolventes utilizados fueron secados de acuerdo a métodos reportados.<sup>26</sup> Los reactivos fueron empleados tal como se recibieron. Los puntos de fusión de los ligantes **2–4** se determinaron en un aparato Mel-Temp. II y se informan sin corregir. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000 FT-IR en un intervalo de 4,000-400  $\text{cm}^{-1}$  en película de CsI. Los espectros de RMN se determinaron en un espectrofotómetro Eclipse 400 marca Jeol a una frecuencia de  $^1\text{H}$  (399.78 MHz),  $^{13}\text{C}$  (100.53 MHz) y  $^{31}\text{P}$  (161.84 MHz), utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. Las estructuras moleculares y cristalinas de los ligantes **2** y **3** obtenidas mediante difracción de rayos X de monocristal se determinaron por medio de un difractómetro SMART 6000 CCD Bruker mientras que para **4** se utilizó un difractómetro Xcalibur 3 CCD Oxford. Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson, con refinamiento por mínimos cuadrados en  $F^2$  utilizando el paquete de programas Shelx1.<sup>27</sup> El análisis elemental de los ligantes **1–5** fue obtenido en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

### 2.4.2 Síntesis de los ligantes R-DTF (2–6)

#### Met-DTF ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ )<sub>2</sub>P(S)S-CH<sub>3</sub> (**2**).

A una solución de O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de potasio (1.00 g, 3.13 mmol) en isopropanol (20 mL) se agregaron 0.19 mL (3.13 mmol) de yodometano y la mezcla resultante se refluyó durante 12 h. El producto se filtró y se pasó por una columna de sulfato de sodio anhidro; el compuesto precipitó por evaporación lenta del disolvente obteniéndose cristales incoloros. P.f. 57.2–58.5 °C, rendimiento 83 % RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.54 (dd, 2H, H-1/H-1'), 7.38 (td, 2H, H-2/H-2'), 7.45 (td, 2H H-3/H-3'), 7.29 (dt, 2H H-4/H-4'), 2.53 (d, 3H,  $^3J_{\text{H-P}} = 19.0$ , CH<sub>3</sub>), RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 129.3 (C-1a/C-1a'), 130.1 (C-1/C-1'), 126.9 (C-2/C-2'), 130.0 (C-3/C-3'), 122.4 (d, C-4/C-4',  $^3J_{\text{C-P}} = 3.82$ ), 148.5 (d, C-4a/C-4a',  $^2J_{\text{C-P}} = 12.99$ ), 16.0 (d, CH<sub>3</sub>,  $^2J_{\text{C-P}} = 3.06$ ), RMN de  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ }

(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 112.9, IR (CsI)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 518 (PS<sub>2</sub> sim); 604 (PS<sub>2</sub> asim); 918 (P-OC); 775, 794 (PO-C); 2972 (C-H). Análisis elemental: Calculado C, 53.05, H, 3.77, Determinado: C, 53.44, H, 3.93.

#### **Et-DTF (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>P(S)S-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (3).**

A una solución de O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de potasio (1.00 g, 3.13 mmol) en isopropanol (20 mL) se agregaron 0.25 mL (3.13 mmol) de Bromoetano y la mezcla resultante se reflujo durante 12 h. El producto se filtró y se pasó por una columna de sulfato de sodio anhidro; el compuesto precipitó por evaporación lenta del disolvente obteniéndose cristales incoloros. P.f. 86–88 °C, rendimiento 95 % RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.54 (dd, 2H, H-1/H-1'), 7.38 (td, 2H, H-2/H-2'), 7.45 (td, 2H H-3/H-3'), 7.26 (dt, 2H H-4/H-4'), 3.15 (dc, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 19.94, CH<sub>2</sub>a), 1.49 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 129.4 (C-1a/C-1a'), 130.1 (C-1/C-1'), 126.8 (C-2/C-2'), 129.9 (C-3/C-3'), 122.5 (d, C-4/C-4', <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3.82), 148.4 (d, C-4a/C-4a', <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 12.23), 29.5 (d, CH<sub>2</sub>a, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.3), 16.5 (d, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 6.11), RMN de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 112.7, IR (CsI)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 518 (PS<sub>2</sub> sim); 604 (PS<sub>2</sub> asim); 917 (P-OC); 775, 793 (PO-C); 2955, 2867 (C-H). Análisis elemental: Calculado C, 54.53, H, 4.25, Determinado: C, 54.88, H, 4.35.

#### **Prop-DTF (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>P(S)S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (4).**

A una solución de O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de potasio (1.00 g, 3.13 mmol) en isopropanol (20 mL) se agregaron 0.29 mL (3.13 mmol) de n-Bromopropano y la mezcla resultante se reflujo durante 12 h. El producto se filtró y se pasó por una columna de sulfato de sodio anhidro; el compuesto precipitó por evaporación lenta del disolvente obteniéndose cristales incoloros. P.f. 55–56 °C, rendimiento 89 % RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.54 (dd, 2H, H-1/H-1'), 7.38 (td, 2H, H-2/H-2'), 7.45 (td, 2H H-3/H-3'), 7.26 (dt, 2H H-4/H-4'), 3.11 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 19.44, CH<sub>2</sub>a), 1.84 (sextuplete, 2H, CH<sub>2</sub>b) 1.06 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), ), RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 129.4 (C-1a/C-1a'), 130.1 (C-1/C-1'), 126.8 (C-2/C-2'), 129.9 (C-3/C-3'), 122.5 (d, C-4/C-4', <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3.83), 148.5 (d, C-4a/C-4a', <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13), 36.9 (d, CH<sub>2</sub>a, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.29), 24.4 (d, CH<sub>2</sub>b, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.35), 13.4 (CH<sub>3</sub>), RMN de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 113.1, IR (CsI)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 518 (PS<sub>2</sub> sim); 604 (PS<sub>2</sub> asim); 918 (P-OC); 775,794 (PO-C); 2954, 2872 (C-H). Análisis elemental: Calculado: C, 55.88, H, 4.69, Determinado: C, 55.87, H, 4.64.

**But-DTF (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>P(S)S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (5).**

A una solución de O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de potasio (1.00 g, 3.13 mmol) en isopropanol (20 mL) se agregaron 0.34 mL (3.13 mmol) de n-Bromobutano y la mezcla resultante se reflujo durante 12 h. El producto se filtró y se pasó por una columna de sulfato de sodio anhidro; el compuesto precipitó por evaporación lenta del disolvente obteniéndose un líquido color amarillo, rendimiento 81 %, RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.54 (dd, 2H, H-1/H-1'), 7.37 (td, 2H, H-2/H-2'), 7.45 (td, 2H H-3/H-3'), 7.26 (dt, 2H H-4/H-4'), 3.13 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 19.40, CH<sub>2a</sub>), 1.79 (q, 2H, CH<sub>2b</sub>) 1.47 (sextuplete, 2H, CH<sub>2c</sub>) 0.96 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) δ: 129.4 (C-1a/C-1a'), 130.1 (C-1/C-1'), 126.8 (C-2/C-2'), 129.9 (C-3/C-3'), 122.5 (d, C-4/C-4', <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3.83), 148.5 (d, C-4a/C-4a', <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13), 34.7 (d, CH<sub>2a</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.29), 33.0 (d, CH<sub>2b</sub>, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.35), 21.9 (CH<sub>2c</sub>) 13.6 (CH<sub>3</sub>), RMN de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) δ: 113.2, IR (CsI) ν (cm<sup>-1</sup>): 518 (PS<sub>2</sub> sim); 604 (PS<sub>2</sub> asim); 918 (P-OC); 775,793 (PO-C); 2958, 2871 (C-H). Análisis elemental: Calculado: C, 57.12, H, 5.09, Determinado: C, 57.22, H, 5.09.

**Pen-DTF (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>P(S)S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (6).**

A una solución de O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de potasio (1.00 g, 3.13 mmol) en isopropanol (20 mL) se agregaron 0.39 mL (3.13 mmol) de n-Bromopentano y la mezcla resultante se reflujo durante 12 h. El producto se filtró y se pasó por una columna de sulfato de sodio anhidro; el compuesto precipitó por evaporación lenta del disolvente obteniéndose un líquido color amarillo, rendimiento 78 % RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), 7.54 (dd, 2H, H-1/H-1'), 7.37 (td, 2H, H-2/H-2'), 7.44 (td, 2H H-3/H-3'), 7.26 (dt, 2H H-4/H-4'), 3.12 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 19.40, CH<sub>2a</sub>), 1.81 (q, 2H, CH<sub>2b</sub>) 1.38 (m, 2H, CH<sub>2c</sub>), 1.38 (m, 2H, CH<sub>2d</sub>), 0.92 (t, 3H, CH<sub>3</sub>) RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) δ: 129.4 (C-1a/C-1a'), 130.1 (C-1/C-1'), 126.7 (C-2/C-2'), 129.9 (C-3/C-3'), 122.4 (d, C-4/C-4', <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3.83), 148.5 (d, C-4a/C-4a', <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13), 35.0 (d, CH<sub>2a</sub>, <sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.29), 30.6 (d, CH<sub>2b</sub>, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.36), 30.9 (CH<sub>2c</sub>), 22.2 (CH<sub>2d</sub>) 14.0 (CH<sub>3</sub>), RMN de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) δ: 113.2, IR (CsI) ν (cm<sup>-1</sup>): 518 (PS<sub>2</sub> sim); 604 (PS<sub>2</sub> asim); 918 (P-OC); 793 (PO-C); 2956, 2858 (C-H). Análisis elemental: Calculado: C, 58.27, H, 5.46, Determinado: C, 58.32, H, 5.63.

## 2.5 REFERENCIAS

- 
- [1].- A. K. S. Gupta, R. C. Srivastava, S. S. Parma, *Can. J. Chem.*, **45**, (1967), 2293.
- [2].- S. E. Livingstone, A. E. Mihkelson, *Inorg. Chem.*, **9**, (1970), 2545.
- [3].- J. A., S. Gill, R. S. J. Kowalski, N. A. Bailey, H. Adams, K. W. Lumbard, M.A. Murphy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982), 493–504.
- [4].- Y. R. Li, G. Pereira, M. Kasrai, P. R. Norton, *Tribol Lett*, **29**, (2008), 201–211.
- [5].- A. Morina, A. Neville, *J Phys D: Appl Phys*, **40**, (2007), 5476–5487.
- [6].- H. F. Maltez, D. L. G. Borges, E. Carasek, B. Welz, A. J. Curtius *Talanta*, **74**, (2008), 800–805.
- [7].- I. M. Dittert, T. A. Maranhão, D.L G. Borges, M. A. Vieira, B. Welz, A. J. Curtius *Talanta*, **72**, (2007), 1786–1790.
- [8].- M. Oleinikova, C. González, M. Valiente, M. Muñoz *Polyhedron*, **18**, (1999), 3353–3359.
- [9].- S. Wingefors, *Acta Chem. Scand.* **A34** (1980) 327.
- [10].- M. E. Páez-Hernández, K. Aguilar-Arteaga, M. Valiente, M. T. Ramírez Silva, M Romero Romo, M. Pardavé, *Anal. Bioanal. Chem.*, **380(4)**, (2004), 690–697.
- [11].- M. W. Matlock, B. S. Howerton, M. A. Van Aelstyn, F. L. Nordstrom and D. A. Atwood, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, (2002), 1636–1639.
- [12].- R. Singh, S. N. Tandon, *Talanta*. **44** (1997), 843–848.
- [13].- C. Fontas, M. Hidalgo, V. Salvado, E. Antico, *Anal. Chim. Acta*, **547**, (2005), 255–261.
- [14].- B.-F. Hung, Q.F. Sheng, Z. M. Li, *Phosphorus Sulfur.*, (1987), 372.
- [15].- Francisco Pérez García, Tesis de licenciatura, U.A.E.H., México (2002).
- [16].- Benito Flores Chávez, Tesis de licenciatura, U.A.E.H., México (2001).
- [17].- Simplicio González Montiel, Tesis de maestría U.A.E.H., México (2004).
- [18].- R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, (1963), 3533–3539.
- [19].- F. A. Carey, *Química orgánica*, 3<sup>a</sup> edición, Mc Graw Hill, (1999).
- [20].- W. Kuchen, H. F. Mahler, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, **8**, (1980), 139–146.
- [21].- D. B. Sowerby, I. Haiduc, A. Ma. Barbul-Rusu, M. Salajan, *Inorg. Chim. Acta*, **68** (1983), 89.

- 
- [22].- J. E. Drake, L. N. Khasrou, A. G. Mislankar, R. Ratnani, *Inorg. Chem.*, **38**, (1999), 3994–4004.
- [23].-R. M. Silverstein y F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6a ed., John Wiley & Sons, Inc., (1998).
- [24].-I Haiduc, D. B. Sowerby, S. F. Lu, *Polyhedron*, **14**, (1995), 3389–3472.
- [25].- W. B. Jennings, B. M. Farrell, J. F. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **34**, (2001), 885–894.
- [26].- W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 4a ed., Butterworth Heinemann, (1999).
- [27].- George Sheldrick, SHEXTL 5.10 Bruker AXS, Inc. Madison. WI. USA, 1998.

**3**

**Experimentos de  
extracción  
líquido-líquido**

### 3.1 ANTECEDENTES

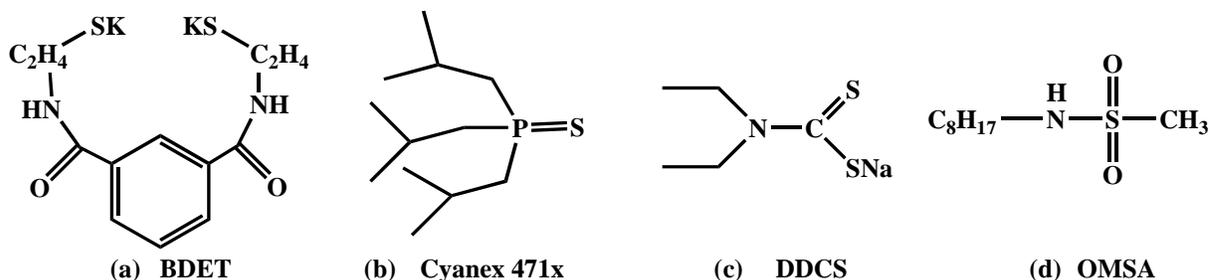
El grado de distribución que poseen los solutos tanto inorgánicos como orgánicos que se distribuyen entre dos líquidos inmiscibles difiere enormemente y estas diferencias se han utilizado por décadas para llevar a cabo separaciones de especies químicas.<sup>1</sup> Uno de los métodos de separación que utiliza esta propiedad es la extracción líquido-líquido. Este método permite llevar a cabo separaciones que preparan a una muestra para un análisis o determinación posterior (separaciones preparativas), con la finalidad de eliminar el efecto interferente que una o varias sustancias tienen en la cuantificación de una especie de interés. En otras ocasiones; sin embargo, la separación efectuada se requiere como la etapa final de un proceso químico (separación final) a fin de purificar, aislar, recuperar o concentrar un compuesto.<sup>2,3</sup>

La extracción líquido-líquido a menudo llamada extracción con disolventes consiste en la separación de los constituyentes de una mezcla líquida por contacto con otro líquido parcial o totalmente inmiscible. Si los componentes de la mezcla original se distribuyen de forma diferenciada entre las dos fases líquidas, se produce un cierto grado de separación que se incrementa con múltiples acumulaciones.<sup>4</sup>

La extracción selectiva de iones metálicos de matrices complejas ha sido una tarea importante en laboratorio, en la industria y en el medio ambiente. La toxicidad que presentan los metales pesados es cada vez más reconocida, debido a sus efectos adversos en la salud del ser humano. En particular el mercurio es un elemento tóxico de gran importancia en el medio ambiente debido a que se encuentra tanto en la litósfera como en el agua.<sup>5,6</sup> La afinidad que tiene por los grupos sulfhidrilos presentes en distintos sistemas enzimáticos (por ejemplo glutation-S-transferasa) y enlaces disulfuros en las proteínas, ocasiona que se concentre en el sistema humano.<sup>7,8,9,10</sup>

En la actualidad un gran número de ligantes azufrados han sido utilizados para la separación selectiva de mercurio frente a diferentes iones metálicos como  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  entre otros

(figura 3.1 ); sin embargo, hasta el momento no se ha comprobado la selectividad de un **ligantes** cuando el catión plata se encuentra en el medio.<sup>11,12,13,14</sup>



**Figura 3.1** Ligantes azufrados, (a) sal de potasio de 1,3-bencendiamidoetanotiol, (b) Sulfuro de triisobutilfosfina, (c) dietilditiocarbamato de sodio y (d) octilmetilsulfonamida.

Los ligantes de tipo ditioposforado son otro tipo de compuestos azufrados que también han sido empleados en procesos analíticos de separación de metales pesados,<sup>15,16,17</sup> entre estos destaca sin duda, el ácido O,O'-di(2-etilhexil)ditioposfórico (DTPA), esto debido a que presenta una gran afinidad hacia metales divalentes,<sup>18,19</sup> además que es un compuesto líquido a temperatura ambiente por lo que tiene la ventaja de poder ser utilizado en tecnologías de extracción como lo son las membranas composite activadas.<sup>20</sup>

La búsqueda de nuevos ligantes que generen mejores resultados de extracción y separación selectiva de metales es un área de investigación que no cae en desuso, debido a que cada vez surgen nuevas problemáticas que necesitan la presencia de ligantes con características adecuadas como estado de agregación, solubilidad etc.

En esta parte del trabajo se presentan los estudios de extracción líquido-líquido de Hg<sup>II</sup> utilizando la serie de cinco compuestos ditioposforados (RDTF) cuya síntesis fue presentada en el capítulo II.

## 3.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 3.2.1 Reactivos, soluciones y equipos

Los reactivos químicos usados en este estudio se encuentran comercialmente disponibles con excepción de la serie de ligantes RDTF los cuales fueron preparados en este trabajo (capítulo II). La solución acuosa de cada metal de concentración 10 ppm se preparó a partir de soluciones estándar de 1,000 ppm de  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$  y  $\text{Bi}^{\text{III}}$  (ALDRICH) en solución de  $\text{HNO}_3$  1M utilizando agua desionizada como disolvente. La solución orgánica de cada ligante en concentración  $3.4 \times 10^{-3}$  M se preparó en tolueno (Fluka) previamente saturado en agua.

Las mezclas de extracción fueron agitadas mediante un equipo de rotación mecánica (Labquake), y la concentración de metal fue determinada mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (SpectraAA 880 Varian) por la técnica de llama.

### 3.2.2 Procedimiento experimental

El experimento de extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  con la serie de cinco ligantes, se realizó haciendo una mezcla de volúmenes iguales de solución acuosa, 5 mL de 10 ppm de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en  $\text{HNO}_3$  1M, con 5 mL de solución  $3.4 \times 10^{-3}$  M de cada uno de los ligantes disueltos en tolueno previamente saturado en agua. La mezcla fue agitada por 10 minutos. La fase acuosa fue separada de la mezcla de extracción y la cantidad de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  fue determinada mediante absorción atómica utilizando una longitud de onda de 253.7 nm. Cada experimento se realizó por triplicado y entre paréntesis se muestra el porcentaje de desviación estándar obtenido.

Los estudios de selectividad del ligante Pen-DTF se realizaron en mezcla de metales como  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$  y  $\text{Bi}^{\text{III}}$ , en las mismas condiciones; el porcentaje de extracción de cada metal se determinó por absorción atómica utilizando longitudes de onda de 253.7, 328.1, 228.8, 217 y 223.1 nm respectivamente.

Los experimentos de variación de parámetros que afectan la extracción se realizaron bajo las mismas condiciones de tiempo de extracción y cantidad de muestra pero con las modificaciones correspondientes.

Para el experimento de re-extracción se realizó un experimento de extracción en una sola etapa utilizando las condiciones iniciales, la fase acuosa fue cuantificada y a la fase orgánica resultante se le agregaron 5 mL de solución de HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M respectivamente. La fase acuosa que fue resultado de esta parte del experimento fue analizada por absorción atómica.

### 3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3.1 Efecto del tamaño de la cadena alquílica de los ligantes

Los grupos alquilo son unidades estructurales que carecen de uno de los hidrógenos del alcano correspondiente y son considerados como sustituyentes donadores de electrones, por lo que pueden conferir estabilidad o inestabilidad en las moléculas dependiendo del número de átomos que contenga la cadena alquílica.

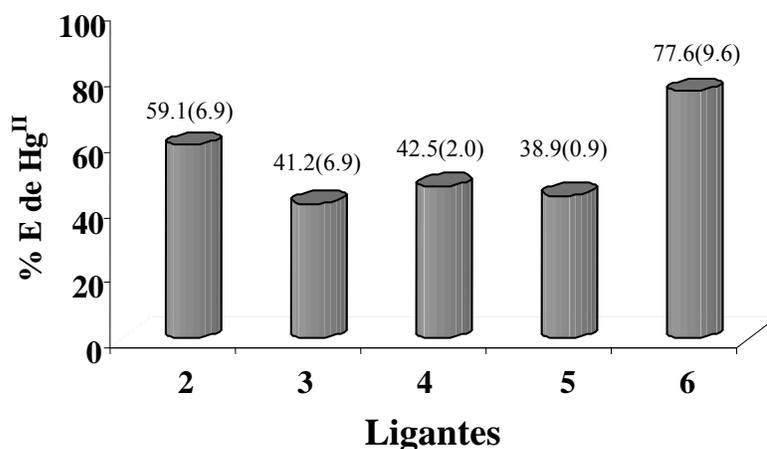
Algunas de las propiedades que se derivan del tamaño del grupo alquilo son: efecto inductivo y efecto estérico.

**Efecto inductivo:** Se define como el efecto donador de un grupo que se transmite por la polarización de electrones en los enlaces  $\sigma$ . Este efecto es capaz de estabilizar intermediarios catiónicos dispersando la carga positiva.

**Efecto estérico:** Se define como el efecto de repulsión relacionado con el volumen de un sustituyente que ocasiona desestabilización en una molécula y es llamado también tensión de van der Waals o tensión estérica.<sup>21,5</sup>

Los ligantes estudiados contienen en su estructura grupos alquilo que van desde un grupo pequeño como lo es el metilo hasta el grupo *n*-pentilo. De esta manera tomando en cuenta los efectos que produce el incremento del tamaño de la cadena, se realizó un experimento de extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  con el fin de seleccionar cuál de los cinco ligantes sintetizados presenta las mejores propiedades de extracción y por tanto elegirlo para realizar los experimentos posteriores.

Los resultados mostrados en la (figura 3.2) muestran que la extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  presenta un porcentaje mayor con el ligante Pen-DTF seguido del ligante Met-DTF; estos son los ligantes de mayor y menor tamaño de cadena alquílica respectivamente.



**Figura 3.2** Porcentaje de extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  de la fase acuosa a la fase orgánica por acción de los ligantes RDTF (% dsr  $n=3$ ).

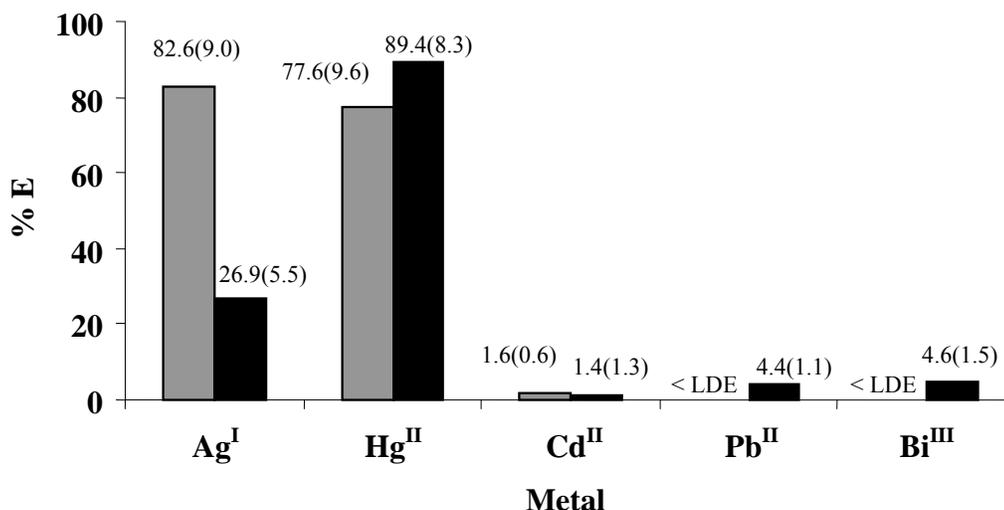
La mayor extracción del ligante 2 respecto a los ligantes 3, 4 y 5 es atribuida a que estéricamente se encuentra menos impedido por lo que se favorece la formación del complejo con mercurio; sin embargo, al incrementarse la longitud de la cadena alquílica, el efecto inductivo es mayor, llegando a predominar sobre el efecto estérico en el caso del ligante 6, lo que explica su mayor porcentaje de extracción.

Debido a que el ligante PenDTF es el que presenta las mejores propiedades de extracción, además de ser líquido a temperatura ambiente se eligió como el extractante para los experimentos posteriores.

### 3.3.2 Selectividad del ligante Pen–DTF (6)

Del principio de ácidos y bases duros y blandos de Pearson,<sup>22</sup> es sabido que los átomos de azufre contenidos en los ligantes ditiofosforados son bases blandas y por lo tanto afines a iones metálicos considerados como ácidos blandos. Por otra parte, en nuestro grupo de trabajo se ha estudiado la reactividad del ligante ditiofosforado O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de potasio frente a elementos del grupo principal (14–16), estudios en los que se han logrado obtener complejos caracterizados tanto en estado sólido como líquido.<sup>23,24</sup>

Tomando en cuenta la reactividad de este tipo de ligantes, se realizaron experimentos de extracción tanto por separado como en mezcla de cinco iones metálicos como:  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$  y  $\text{Bi}^{\text{III}}$  utilizando únicamente al ligante Pen–DTF como extractante. Los resultados se muestran en la figura 3.3.



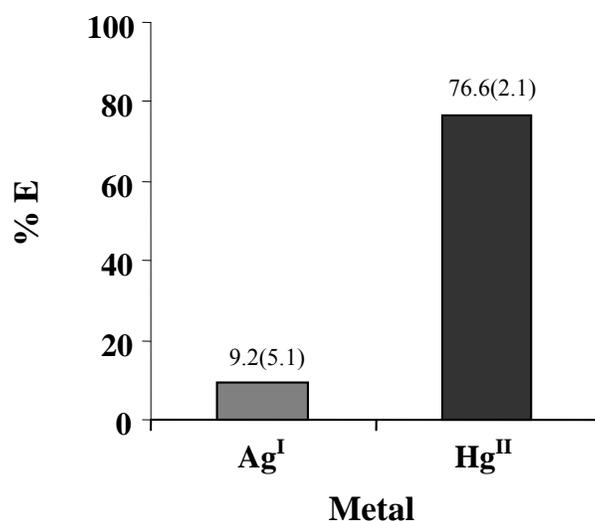
**Figura 3.3** (■) Extracción por separado y (■) en mezcla de Hg<sup>II</sup>, Ag<sup>I</sup>, Cd<sup>II</sup>, Pb<sup>II</sup> y Bi<sup>III</sup> con el ligante Pen-DTF. Limite de detección experimental (LDE) =  $1.92 \times 10^{-7}$  M para Pb<sup>II</sup> y  $4.05 \times 10^{-8}$  M para Bi<sup>III</sup> (% dsr n=3).

Los estudios de extracción por separado para cada uno de los metales muestran que los mayores porcentajes corresponden a Ag<sup>I</sup> [82.6 (9.0) %] y Hg<sup>II</sup> [77.6 (9.6) %]; siendo mínimos para Cd, Pb y Bi. Así, de la gráfica se observa que el ligante Pen-DTF parece mostrar mayor afinidad hacia Ag<sup>I</sup>. En este punto es importante considerar la influencia del tolueno en la extracción de plata debido a las interacciones  $\pi$  (tolueno---Ag<sup>+</sup>) muy comunes entre ellos.<sup>25</sup> Los resultados de extracción de plata en mezcla con los otros metales estudiados sugieren que el Pen-DTF es más afín al mercurio ya que la extracción de plata disminuye significativamente, por lo que se atribuye mayoritariamente al disolvente. Para el Cd<sup>II</sup> se aprecia un efecto similar.

En el caso del mercurio se observa un ligero efecto sinérgico al aumentar su extracción en mezcla con otros metales, pasando de 77.6(9.6) % por separado a 89.4(8.3) % en mezcla, aunque de acuerdo al contraste de medias, no existen diferencias significativas. La extracción de Pb y Bi, también se incrementa ligeramente en mezcla de metales.

### 3.3.3 Selectividad del ligante PenDTF en mezcla de $\text{Hg}^{\text{II}}$ y $\text{Ag}^{\text{I}}$

Debido a la importancia comercial y ambiental de la plata y mercurio respectivamente y a que ambos iones se encuentran con frecuencia juntos en minerales o en aguas de residuos industriales, su separación adquiere gran importancia.<sup>26</sup> Para corroborar la selectividad del ligante PenDTF hacia  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en presencia de  $\text{Ag}^{\text{I}}$  se realizó la extracción líquido-líquido de la mezcla de estos dos metales bajo las mismas condiciones (figura 3.4).



**Figura 3.4** Extracción en mezcla de (■)  $\text{Ag}^{\text{I}}$  y (■)  $\text{Hg}^{\text{II}}$  con el ligante Pen-DTF (% dsr n=3).

La amplia diferencia del porcentaje de extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  con respecto a  $\text{Ag}^{\text{I}}$  confirma la selectividad del ligante PenDTF hacia el mercurio, siendo éste uno de los primeros resultados donde, mediante la técnica de extracción líquido-líquido, se logra obtener una separación significativa de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en presencia de  $\text{Ag}^{\text{I}}$ .

### 3.3.4 Variación de parámetros que afectan la extracción de $\text{Hg}^{\text{II}}$

Con la finalidad de observar los factores que puedan afectar la extracción de mercurio, se realizaron experimentos modificando la composición tanto de la fase orgánica como acuosa. Las modificaciones realizadas fueron: diferentes medios ácidos en la fase acuosa, pH en la fase acuosa y concentración de ligante en la fase orgánica.

#### 3.3.4.1 Extracción de $\text{Hg}^{\text{II}}$ en diferentes medios ácidos

En la tabla 3.1 se muestra la variación del porcentaje de extracción de mercurio mediante extracción líquido-líquido utilizando HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$  1M en la fase acuosa.

El valor de extracción más bajo se presenta con HCl, ya que la presencia de iones cloruro favorece la formación de  $[\text{HgCl}_4^{2-}]$  a pH= 0 en la fase acuosa, afectando significativamente la extracción de mercurio (figura 3.5).<sup>27</sup>

**Tabla 3.1** %Extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en diferentes medios ácidos.

$[\text{H}^+]= 1\text{M}$	% Extracción con PenDTF
$\text{H}_2\text{SO}_4$	79.2
HCl	28.0
$\text{HNO}_3$	79.4

Por su parte la extracción en medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muestra un valor similar al que se obtiene cuando se usa  $\text{HNO}_3$ . Este resultado es un indicativo que no existe oxidación de este ligante por parte del  $\text{HNO}_3$  una situación que sí se ha reportado con ligantes de base ditiófosforada.<sup>28,29</sup>

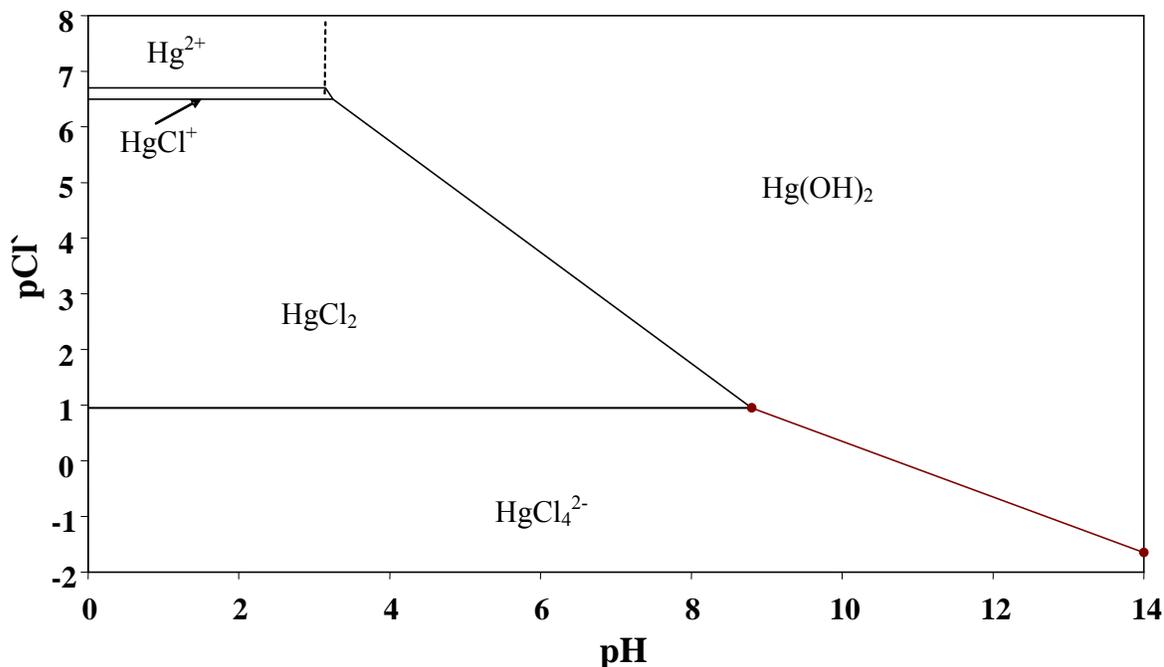
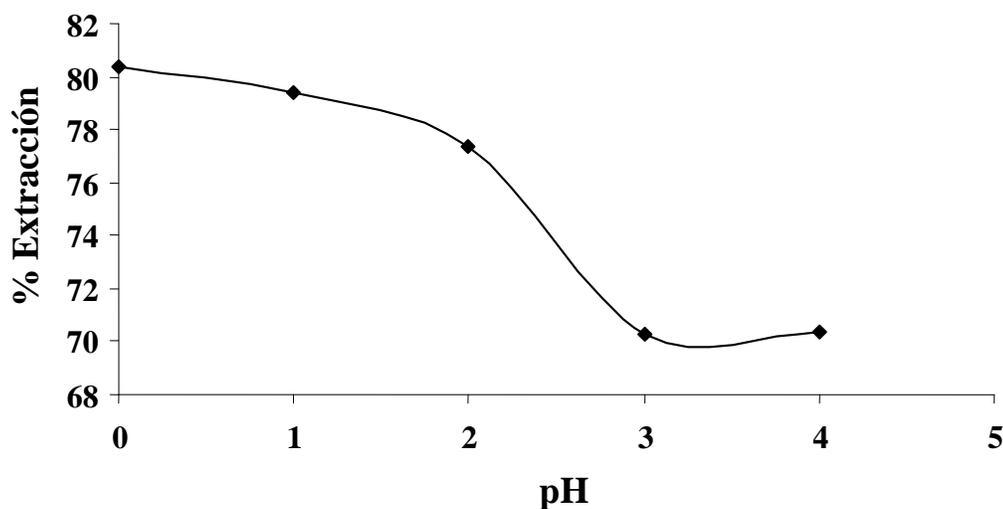


Figura 3.5 Diagrama de zonas de predominio de pH vs  $pCl^-$  para  $Hg^{II}$ .

### 3.3.4.2 Extracción de $Hg^{II}$ a diferentes pH

Los ácidos ditioposforados utilizados en el transporte de  $Hg^{II}$  en MCA, ven disminuida la extracción y por lo tanto el transporte del metal cuando las condiciones del medio se encuentran a pH cercano a cero; esto es debido, a que el proceso de formación del enlace metal-ligante involucra la pérdida del protón del compuesto acarreador para formar el enlace covalente con el metal. Sin embargo; a estos pH's bajos, el medio se encuentra saturado de protones disminuyendo la posibilidad de formar el enlace metal-ligante.<sup>30</sup>

Tomando en cuenta que el  $HNO_3$  no altera las condiciones del extractante, se realizó el experimento de extracción de  $Hg^{II}$  a diferentes valores de pH de  $HNO_3$  0, 1, 2, 3 y 4 (figura 3.6).

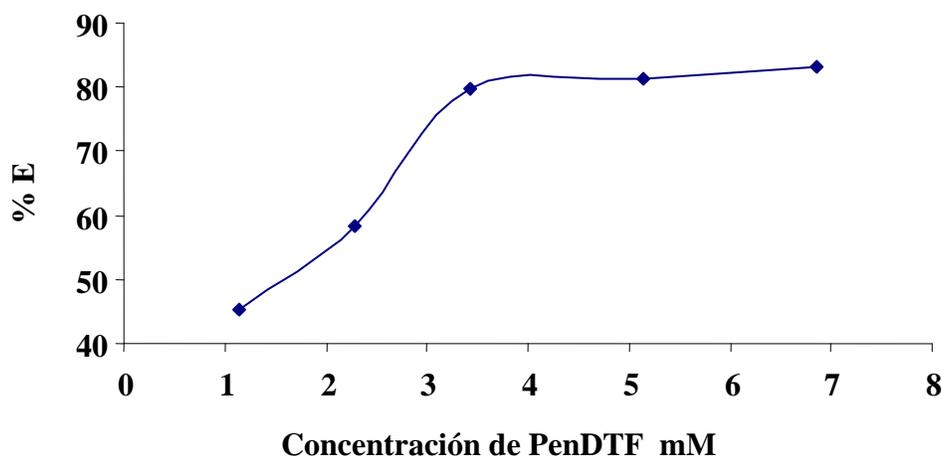


**Figura 3.6** Extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  a diferentes pH's de  $\text{HNO}_3$

En el ligante PenDTF la interacción metal-ligante es a través de un enlace de coordinación entre los pares de electrones libres en el fragmento  $\text{PS}_2$  y el metal y por lo tanto el incremento o disminución de protones en el medio no altera significativamente la extracción como ocurre con los ácidos ditiolosforados; sin embargo, la formación del complejo PenDTF- $\text{Hg}^{\text{II}}$  requiere la presencia de un contra-ion negativo como lo puede ser en este caso el anión  $\text{NO}_3^-$  que estabilice el complejo y pueda ser extraído a la fase orgánica, siendo esta la razón que a menor pH o mayor concentración de iones  $\text{NO}_3^-$  se observe una mayor extracción de metal.

### ***3.3.4.3 Extracción de $\text{Hg}^{\text{II}}$ a diferentes concentraciones de ligante Pen-DTF***

Con la finalidad de evaluar la influencia que tiene la cantidad de PenDTF en la fase orgánica sobre la extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , se realizaron experimentos utilizando diferentes concentraciones de ligante ( $1.1$ ,  $2.3$ ,  $3.4$ ,  $5.1$  y  $6.9 \times 10^{-3}$  M), los resultados se muestran en la Figura 3.7.



**Figura 3.7.** Extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}} 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  a diferentes concentraciones de Pen-DTF.

De la gráfica se observa que a menor concentración de ligante, el número de moléculas que pueden interactuar con el metal también es menor y esto se ve reflejado en el porcentaje de extracción. Conforme aumenta la concentración el % de extracción también aumenta hasta llegar a un punto de concentración de ligante de  $3.4 \times 10^{-3} \text{ M}$  a partir de la cual la extracción se mantiene prácticamente en 80 %.

### 3.3.5 Re-extracción de $\text{Hg}^{\text{II}}$

Como parte de los estudios de extracción líquido-líquido, el ligante Pen-DTF se seleccionó de la serie de cinco ligantes propuestos en este trabajo debido a que presentó los mejores resultados de extracción además de tener la propiedad de ser líquido a temperatura ambiente lo cual lo hace un candidato adecuado para su estudio en el transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en membranas composite activadas. Sin embargo, para el transporte de especies a través de membranas es necesario que el ligante, aparte de coordinar al metal en la extracción, tenga la capacidad de poder desprenderse de la especie capturada para que se complete así el fenómeno de transporte.

La naturaleza química del ligante Pen-DTF sólo permite la posibilidad de formar enlaces de coordinación con el metal; estos enlaces son más débiles que los enlaces covalentes por lo que

una especie que ha sido atrapada por el ligante puede ser removida de éste utilizando solamente un medio ácido como re-extractante.

Por lo anterior se realizó un experimento de re-extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  utilizando los ácidos HCl y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en concentración de 1M como medios re-extractantes. Los resultados de los experimentos se muestran en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Re-extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  con HCl y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0 M (% dsr n=3).

Valor inicial en % y en ppm de $\text{Hg}^{\text{II}}$ en la fase acuosa	Extracción de la fase acuosa a la fase orgánica con Pen-DTF	Re-extracción de la fase orgánica a la fase acuosa	
		HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4$
100 %	81.1 %	86.6 %	13.6 %
10.0 ppm	8.1 ppm	7.0 ppm	1.1 ppm

Los resultados muestran que de las 10.0 ppm iniciales de  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , 8.1 ppm fueron extraídas por el ligante a la fase orgánica. La re-extracción del metal de la fase orgánica es mayor cuando el extractante es HCl, por lo que de las 10.0 ppm iniciales de  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , 7.0 ppm son re-extraídas con HCl debido a que el complejo del metal con cloruros es más estable en medio acuoso (figura 3.5).

### 3.4 CONCLUSIONES

- De los cinco ligantes que fueron probados en la extracción de mercurio, el compuesto Pen-DTF mostró los mejores resultados de extracción.
- Las mejores condiciones de extracción de mercurio fueron  $\text{pH} = 0$  de  $\text{HNO}_3$ , concentración de ligante de  $3.4 \times 10^{-3}$  M y  $\text{HCl} = 1$  M.
- El ligante Pen-DTF además de ser líquido a temperatura ambiente se propone como candidato para ser usado como acarreador en membranas composite activadas.
- La selectividad del ligante PenDTF hacia  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en presencia de  $\text{Ag}^{\text{I}}$  como principal interferente y la estabilidad que presenta en medios ácidos, hacen de este nuevo ligante

una alternativa para ser utilizado como extractante o acarreador en diversos sistemas de separación como membranas composite activadas o extracción por gota suspendida.

### 3.5 REFERENCIAS

- 
- [1].- Skoog, West, Holler, *Química Analítica*, sexta edición, Mc Graw Hill, (1995).
- [2].- J. A. Jonson, L. Mathiasson, *Trends Anal. Chem.*, **18:5**, (1999), 318–325.
- [3].- J. A. Jonson, L. Mathiasson, *J. Chromatogr. A*, **902**, (2000), 205–225.
- [4].- A. M. Gomis, *Introducción a las operaciones de separación contacto continuo*, Ed. Espagrafic, Alicante España, (1999).
- [5].- E. Merian, *Metals and their Compounds in the Environment*, VCH, Weinheim, (1991).
- [6].- R. P. Mason, J.R. Reinfelder, F. M. M. Morel, *Water Air Soil Pollut*, **80**, (1995), 915–921.
- [7].- S. Engst, S. M. Miller, *Biochem.* **38**, (1999), 3519.
- [8].- L. M. Utschig, J. G. Wright, T. O'Halloran, *Methods Enzymol.* **226**, (1993), 71.
- [9].- H. Qian, L. Sahlman, P. O. Eriksson, C. Hambraeus, U. Edlund, I. Sethson, *Biochem.*, **37**, (1998), 9316.
- [10].- M. M. F. Morel, M. L. A. Kraepiel, M. Amyot, *Ann. Rev. Ecol. Syst.*, **29**, (1998), 543–566.
- [11].- M. M. Matlock, B. S. Howerton, M. A. Van Aelstyn, F. L. Nordstrom, D. A. Atwood, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, (2002), 1636–1639.
- [12].- R. Shing, S. N. Tandon, *Talanta*, **44**, (1997), 843–848.
- [13].- J. M. Lo, J. C. Yu, F. I. Hutchison, C. M. Wai, *Anal Chem.*, **54**, (1982), 2536–2539.
- [14].- N. Bicak, S. Sungur, M. Gazi and N. Tan, *Sep. Sci. Technol.*, **38**, (2003), 201–217.
- [15].- S. Wingefors, *Acta Chem. Scand.*, **A 34**, (1980), 327–331.
- [16].- H. F. Maltez, D. L.G. Borges, E. Carasek, B. Welz, A. J. Curtius, *Talanta*, **74** (2008), 800–805.
- [17].- S. Wingefors, J. Rydberg, *Acta Chem. Scand.*, **A 34**, (1980), 313–316.
- [18].- M. Touati, M. Bena-Zayani, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi-Ayadi, A. Buch, J. L. Grossiord, D. Pareau, M Stambouli, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **26**, (2008), 420–434.
- [19].- L. Lizhu, Z. Dali, X. Huiqin, K. Jiajun, *Chin. J. Chem. Eng.* **7(2)**, (1999), 132–138.

- 
- [20].- M. E. Páez-Hernández, K. Aguilar-Arteaga, M. Valiente, M. T. Ramírez Silva, M. Romero Romo, M. Pardavé, *Anal. Bioanal. Chem.*, **380(4)**, (2004), 690–697.
- [21].- F. A. Carey, *Química orgánica*, 3a edición, ed. Mc Graw Hill, (1999).
- [22].- R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, (1963), 3533–3539.
- [23].- Benito Flores Chávez, Tesis de licenciatura, U.A.E.H., México (2001).
- [24].- Simplicio González Montiel, Tesis de maestría U.A.E.H., México
- [25].- M. Chakraborty, H. Bart, *Fuel Process. Technol.*, **88**, (2007), 43–49.
- [26].- M. Shamsipur, O. R. Hashemi, V. Lippolis, *J. Membr. Sci.*, **282**, (2006), 322–327.
- [27].- M. M. F. Morel, M. L. A. Kraepiel, M. Amyot, *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, **29**, (1998), 543–566.
- [28].- M. E. Páez.-Hernández, K. Aguilar-Arteaga, C. A. Galán-Vidal, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo y M. T. Ramírez-Silva, *Environ. Sci. Technol*, **39**, (2005), 7667–7670.
- [29].- L. Bromberg, I. Lewin, H. Gottlieb y A. Warshawsky, *Inorg. Chim. Acta*, **197**, (1992), 95–99.
- [30].- M. E. Páez-Hernández, tesis de doctorado, U.A.M, (2005).

**4**

**Transporte de  
Hg<sup>II</sup> con la  
membrana  
líquida soportada**

## 4.1 ANTECEDENTES

Un paso fundamental en diversos procesos químicos lo constituye la etapa de separación; en ella, un analito es eliminado o separado de una matriz compleja. Para tal fin, existen diversas alternativas como la precipitación,<sup>1</sup> intercambio iónico,<sup>2</sup> procesos electroquímicos,<sup>3</sup> extracción con disolventes, entre otras. De estas alternativas, la última es una técnica ampliamente aplicada debido a que es muy sencilla y que requiere de menor tiempo de ejecución; sin embargo, este método presenta desventajas, ya que utiliza grandes cantidades de disolventes orgánicos a menudo clorados o en ocasiones carcinógenos.<sup>4</sup> En este sentido la tecnología de membranas se erige como una alternativa viable para la separación de una especie ya que permite desarrollar procesos exitosos sin alterar el estado físico ni químico del analito y además requieren de un pequeño volumen de fase membrana para realizar la separación, lo cual implica a su vez, pequeñas cantidades de disolventes orgánicos con una reducida producción de desechos.

Debido a su carácter multidisciplinario y a los múltiples beneficios que su utilización implica, las membranas han extendido su ámbito de aplicación en un gran número de procesos de separación.<sup>5,6</sup> Si bien, son variados los procedimientos en los que las membranas son empleadas para la separación de especies, también lo es la gran variedad de membranas disponibles mismas que son elaboradas de diferentes materiales y con diferentes morfologías (capítulo 1). Las membranas líquidas soportadas (MLS) tienen como objetivo primordial el proporcionar mayor selectividad a los procesos de separación por membranas, hecho que fue logrado gracias a la incorporación de un agente acarreador cuya elección dependerá de su afinidad y selectividad hacia la especie que se desea transportar, separar o eliminar. Adicionalmente el uso de un disolvente líquido como parte de la membrana posibilita el hecho de poder modificar el flujo de la especie al variar el tipo de disolvente y, por lo consiguiente, las características del medio.<sup>7</sup>

La separación selectiva de iones metálicos ha sido un tema de gran relevancia tanto en la industria como en la química analítica, debido a la importancia tanto ambiental como de salud que pueden acarrear. De acuerdo con la organización mundial de la salud los metales que requieren mayor atención por estos problemas son: cromo, cobre, zinc, hierro, plomo y mercurio.<sup>8</sup>

El mercurio es uno de los elementos tóxicos cuya separación con membranas ha atraído mayor atención<sup>9,10,11</sup> debido a su capacidad de evaporarse en el suelo y en el agua y por las

bajas concentraciones en las que se encuentra,<sup>12</sup> en este sentido, es importante saber que los límites de concentración permitidos de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en descargas de aguas residuales. Según la presente legislación en México se encuentra entre el intervalo de  $0.005 \text{ mg L}^{-1}$  ( $2.49 \times 10^{-8} \text{ M}$ ) a  $0.02 \text{ mg L}^{-1}$  ( $9.97 \times 10^{-8} \text{ M}$ ).<sup>13</sup>

Por otra parte diferentes compuestos han sido utilizados como acarreadores tales como ligantes de tipo calixareno,<sup>14</sup> éter corona,<sup>15</sup> compuestos aminados<sup>12</sup> y azufrados,<sup>11</sup> dentro de las membranas líquidas para separación selectiva de mercurio frente a metales como  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

En cuanto a la separación selectiva de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  con respecto a  $\text{Ag}^{\text{I}}$  utilizando la tecnología de MLS, Shamsipur y colaboradores han logrado separar a estos metales utilizando un sistema de dos membranas con dos distintos acarreadores y una celda de transporte de tres compartimentos.<sup>16</sup>

En este capítulo se presentan los estudios de transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  utilizando el ligante ditioposforado de pentilo (Pen-DTF) que fue el compuesto que mostró los mejores resultados de extracción (capítulo 3). Así diversos parámetros como concentración de Pen-DTF en la membrana y naturaleza de la solución en la fase de descarga entre otros fueron estudiados.

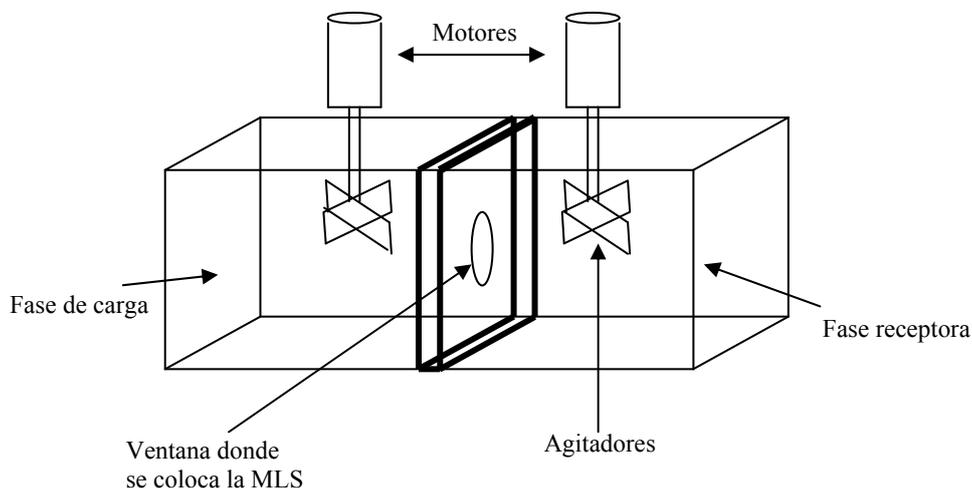
## 4.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Celda de transporte

La celda utilizada para el transporte del metal está constituida por dos compartimentos: uno para la fase de carga (FC) y otro para la fase receptora (FR). La abertura que comunica ambos compartimentos es utilizada para colocar la membrana líquida soportada y tiene un área de  $11.34 \text{ cm}^2$ . Las fases contenidas en la celda son agitadas mediante palas de teflón conectadas a motores, cuya velocidad fue controlada con la ayuda de un tacómetro y una fuente de poder (Cole-Parmer) a una velocidad de 600 rpm. Esta velocidad de agitación fue

elegida de acuerdo a reportes anteriores, donde fue optimizada para sistemas de membranas de comportamiento semejante.<sup>17,18</sup>

La figura 4.1 muestra la celda utilizada para la evaluación del transporte.



**Figura 4.1** Celda de transporte

## 4.2.2 Procedimiento experimental

La capacidad de transporte de la MLS hacia  $\text{Hg}^{\text{II}}$  se realizó utilizando una membrana Millipore con tamaño de poro de  $0.22 \mu\text{m}$  la cual se colocó en un vaso de precipitado donde se le agregaron 2 mL de solución de ligante Pen-DTF y se dejó en un sistema de ultrasonido (Branson 2510) durante 1 minuto con la finalidad de que el ligante se impregnara en la membrana.

La concentración del ligante en la membrana fue una variable que se modificó con valores de concentración de  $3.4 \times 10^{-3}$ , 0.1 y 0.5 M utilizando queroseno como disolvente.

En la FC de la celda de transporte se colocaron 200 mL de solución de 10 ppm de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en  $\text{HNO}_3$  1.0 M en todos los casos; en la FR se colocaron 200 mL de solución de diferente composición como se puede apreciar en los experimentos mas adelante. Se consideró como

inicio del experimento cuando la agitación en la celda de transporte comienza, con tiempos de experimento de 180, 270 y 540 minutos.

La cantidad de metal extraída y transportada fue determinada mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (SpectraAA 880 Varian).

## 4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.3.1 Transporte de $\text{Hg}^{\text{II}}$ utilizando condiciones de re-extracción líquido-líquido

En los experimentos de extracción líquido-líquido (capítulo 2), en la re-extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  con  $\text{HCl}$  1.0 M se lograron recuperar 7.0 ppm a la fase acuosa de las 10.0 ppm iniciales. Este resultado sugirió realizar un primer experimento de transporte en membrana líquida soportada, utilizando las mismas condiciones que en la re-extracción líquido-líquido.

En la fase de carga se pusieron 200 mL de solución de 10 ppm de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en  $\text{HNO}_3$  1.0 M, mientras que en la fase de descarga se colocaron 200 mL de solución de  $\text{HCl}$  1.0 M. La concentración del ligante Pen-DTF en la membrana fue de  $3.4 \times 10^{-3}$  M en tolueno, el tiempo de transporte fue de 180 minutos. Los resultados en la tabla 4.1 muestran en la columna de la FC la disminución de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  por efecto de extracción del ligante hacia la membrana, mientras que en la columna de la FR se muestran las ppm de metal transportado.

**Tabla 4.1** Transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  a  $3.4 \times 10^{-3}$  M de ligante

t (minutos)	Transporte de $\text{Hg}^{\text{II}}$ (ppm)	
	FC	FR
0	10.0	0.0
15	9.8	0.1
30	9.6	0.1
60	9.6	0.2
90	9.4	0.3
120	9.3	0.5
150	9.2	0.5
180	9.1	0.5

En este primer experimento no hubo disminución considerable de la concentración en la FC y por lo tanto el transporte hacia la FR se ve interrumpido. Estos valores tan bajos tanto de extracción como de transporte, pueden ser atribuidos al tipo de disolvente orgánico utilizado y a la baja concentración de ligante Pen-DTF utilizado en la membrana.

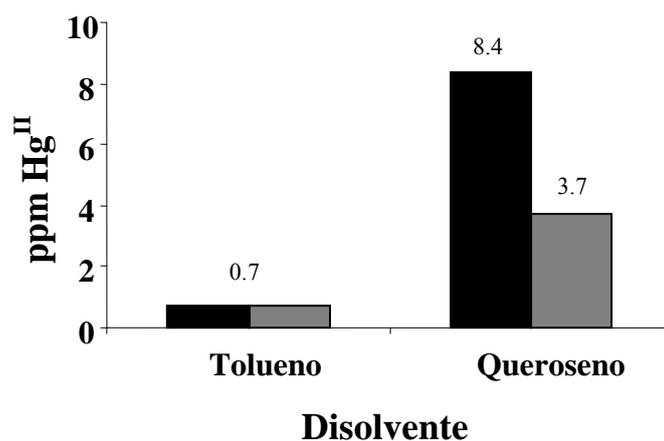
### 4.3.2 Efecto del disolvente orgánico en el transporte de $\text{Hg}^{\text{II}}$

El disolvente es un parámetro muy importante dentro de las membranas líquidas, debido a que sus características químicas son responsables no sólo del tiempo de vida de la membrana sino también de la solubilidad del compuesto y la estabilidad del soporte polimérico.

El disolvente utilizado en el experimento anterior fue tolueno, debido a que los experimentos de extracción líquido-líquido se han realizado usualmente en este medio. Fontas y colaboradores,<sup>11,19</sup> han reportado que los disolventes aromáticos pueden dañar el soporte de la membrana líquida incrementando el tamaño del poro y destruyéndola, por lo que sólo en mezcla de disolventes pueden ser utilizados. El queroseno es un disolvente que ha sido empleado en la dilución de acarreadores para el transporte de especies metálicas

por membranas,<sup>20,21</sup> además de que está constituido por una mezcla de hidrocarburos lo que disminuye el riesgo de destruir la membrana.

Para comprobar el efecto del disolvente en el transporte de mercurio se realizó un experimento utilizando tolueno y queroseno como disolventes orgánicos y en concentración de ligante de 0.1 M (figura 4.2).

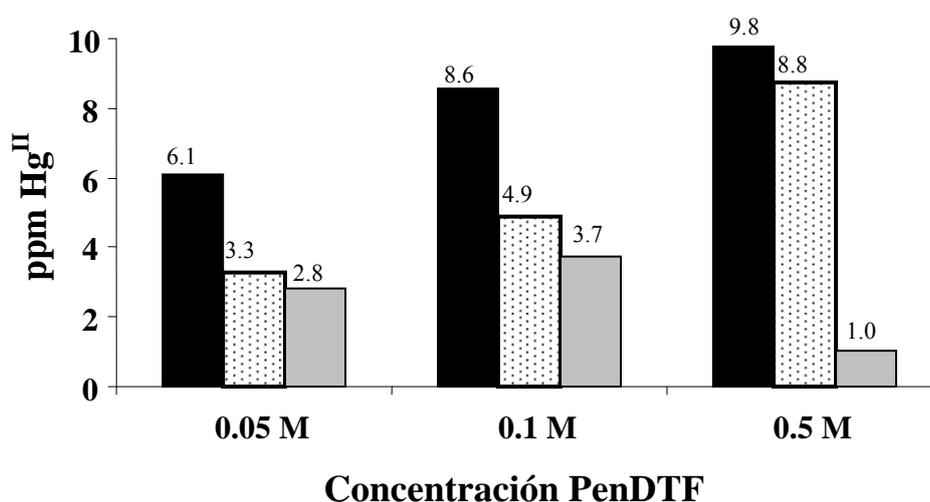


**Figura 4.2.** Efecto del disolvente en el transporte de Hg<sup>II</sup> (■) extraído a la fase membrana desde la fase de carga y (■) re-extraído hacia la FR después de 180 minutos, FC 200 mL de HNO<sub>3</sub> 1.0 M y FR 200 mL HCl 1.0 M.

Con queroseno los valores de extracción y transporte (84 y 37 % respectivamente) son mayores que para tolueno (7 %); cabe mencionar que la humectación de la membrana es visiblemente mejor con queroseno que con tolueno, lo cual indica que el queroseno es el disolvente que presenta mejores propiedades para ser utilizado en MLS.

### 4.3.3 Transporte de $\text{Hg}^{\text{II}}$ a diferentes concentraciones de PenDTF

Una vez elegido al disolvente adecuado para el transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , se evaluó el contenido de ligante Pen-DTF presente en la MLS. Para ello se prepararon diferentes membranas utilizando concentraciones de ligante de 0.05, 0.1 y 0.5 M en queroseno. Los resultados mostrados en la figura 4.3 nos permiten observar que la cantidad extraída de mercurio hacia la membrana se ve favorecido con el incremento de la concentración de Pen-DTF; sin embargo, en el proceso de re-extracción hacia la FR se observa una disminución considerable a concentración de ligante mayor, muy probablemente debido a cambios importantes en la porosidad de la membrana.



**Figura 4.3.** Ppm de extracción y re-extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$ . (■) Extraído a la fase membrana desde la FC, (▨) remanente en la membrana y (■) re-extraído hacia la FR después de 270 minutos. FC 200 mL de  $\text{HNO}_3$  1.0 M y FR 200 mL  $\text{HCl}$  1.0 M.

A concentración de Pen-DTF de 0.1 M se tiene el mejor resultado de transporte por lo que esta concentración es adoptada para experimentos posteriores.

También es de destacar el hecho de que la cantidad remanente de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en la MLS (obtenida mediante la diferencia entre la cantidad inicial total de metal y la suma de las fases de carga y receptora al final del experimento) depende de la concentración de Pen-DTF con la que fue preparada la membrana. Así, aunque la cantidad de mercurio en la membrana

puede ser de hasta un 87 % (para el caso de PenDTF 0.5 M), lejos de ser una desventaja este hecho permite proponer la utilización de las MLS a concentraciones altas de ligante como dispositivos de eliminación o confinamiento de especies y no sólo de transporte.

#### 4.3.4 Influencia de la naturaleza del agente re-extractante en el transporte de Hg<sup>II</sup>

Con la finalidad de elegir las mejores condiciones de transporte de mercurio con la MLS, se evaluaron diferentes soluciones receptoras (tabla 4.2). La composición en la FR fue propuesta con base en la información descrita en la literatura donde se involucra el transporte de mercurio.<sup>14,16,22</sup>

**Tabla 4.2** Transporte de Hg<sup>II</sup> con diferentes fases receptoras y con una constitución en la FC de HNO<sub>3</sub> 1 M y 10 ppm de Hg<sup>II</sup> y concentración de 0.1 M de PenDTF en la MLS.

Constituyente principal en la FR	% Hg remanente en la FC <sup>j</sup>	% Hg transportado <sup>j</sup>
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA <sup>a</sup>	46	7
K-DTF <sup>b</sup>	23	6
NH <sub>4</sub> Cl <sup>c</sup>	50	<L.D.E. <sup>i</sup>
HCl <sup>d</sup>	16	31
HCl <sup>e</sup>	11	49
HCl <sup>f</sup>	8	30
tu <sup>g</sup>	6	50
tu <sup>h</sup>	13	27

<sup>a</sup> Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA= Ácido etilendiaminotetracético disódico 0.025 M.

<sup>b</sup> K-DTF= O,O'-(2,2'-bifenileno)ditiofosfato de potasio 0.05 M.

<sup>c</sup> NH<sub>4</sub>Cl= Cloruro de amonio 5% en NH<sub>3</sub> 1:10.

<sup>d</sup> HCl = Ácido clorhídrico 1.0 M.

<sup>e</sup> HCl = Ácido clorhídrico 2.0 M.

<sup>f</sup> HCl = Ácido clorhídrico 3.0 M.

<sup>g</sup> tu = Tiourea 0.1 M en HCl 2.0 M.

<sup>h</sup> tu = Tiourea 0.3 M en HCl 2.0 M.

<sup>i</sup> L.D.E. = Límite de detección experimental (1.4 x 10<sup>-6</sup> M)

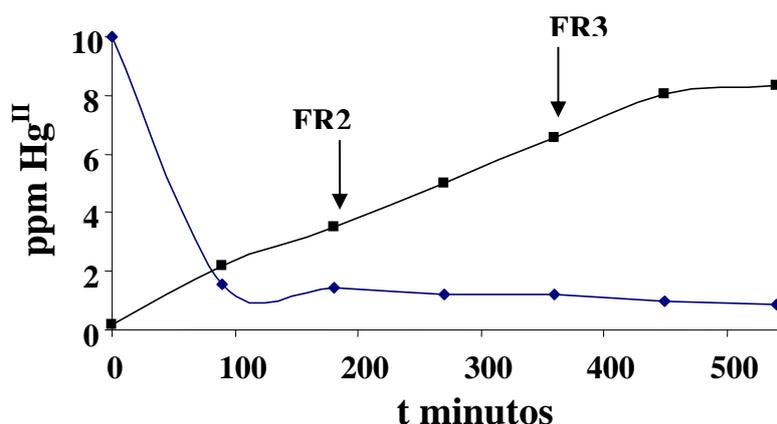
<sup>j</sup> Porcentajes considerados a los 270 minutos de iniciado el experimento. Ambos porcentajes están referidos a la concentración inicial de Hg<sup>II</sup> en la FC a tiempo cero.

Puede apreciarse que los valores de transporte más altos se encuentran en los experimentos que contienen ácido clorhídrico en la FR; sin embargo, si la concentración de HCl es alta la re-extracción se ve disminuida debido tal vez a que medios muy ácidos modifican la morfología de la membrana.

La presencia de tiourea en concentración 0.1M con HCl 2.0 M, favorece tanto la extracción como la re-extracción del metal por lo que se consideran como las mejores condiciones encontradas.

### 4.3.5 Transporte facilitado de $\text{Hg}^{\text{II}}$ mediante la renovación de la FR

Con el propósito de incrementar el transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  por la MLS, se realizó un experimento donde la FR es renovada en tres ocasiones cada 180 minutos en un lapso de 540 minutos. Utilizando las mejores condiciones de transporte del experimento anterior (FC= 200 mL de  $\text{HNO}_3$  1.0 M y 10.0 ppm de  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , FR = 200 mL de tiourea 0.1 M en HCl 2.0 M y concentración de Pen-DTF en la MLS de 0.1 M). El resultado del transporte acumulado de las tres fases receptoras se muestra en la figura 4.4.



**Figura 4.4** (▼) Extraído hacia la fase membrana desde la FC (■) transporte acumulado de tres FR.

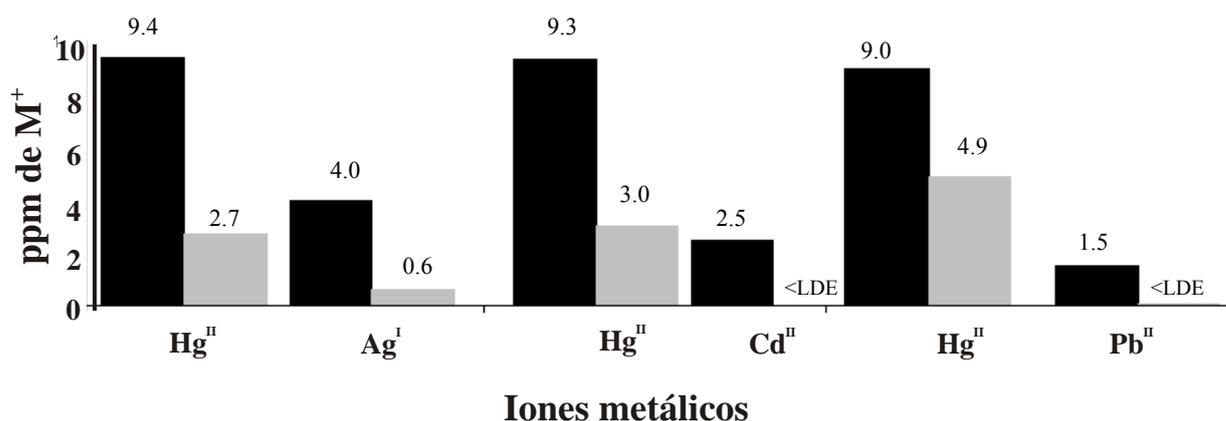
En los primeros 90 minutos de iniciado el experimento la extracción de metal hacia la fase membrana alcanza un valor de 84%, lo que denota la gran afinidad del ligante PenDTF hacia el mercurio. Cada una de las soluciones de FR re-extrae aproximadamente 3 ppm de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en los 180 minutos cada una. En un tiempo aproximado de 420 minutos la re-extracción se hace prácticamente constante hasta llegar al final del experimento con un transporte total de 83 % de las 10 ppm iniciales.

El hecho de renovar la FR perturba el equilibrio de transporte alcanzado a determinado tiempo; por lo tanto, al remplazar la FR el sistema tiende al equilibrio transportando una cantidad semejante. Este hecho es congruente con lo descrito en el principio de Le-Chatelier.<sup>23</sup>

#### 4.3.6 Selectividad del ligante Pen-DTF en la MLS

Los resultados previos en el estudio de extracción líquido-líquido del ligante Pen-DTF, muestran la selectividad de este ligante hacia  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en presencia de diferentes iones metálicos (capítulo 2).

Para conocer el comportamiento selectivo del ligante en la MLS, se realizaron experimentos de transporte en mezcla de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  con otro metal, teniendo así los sistemas:  $\text{Hg}^{\text{II}}-\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}-\text{Cd}^{\text{II}}$  y  $\text{Hg}^{\text{II}}-\text{Pb}^{\text{II}}$ . Los resultados de estos experimentos son mostrados en la figura 4.5.



**Figura 4.5** (■) Extraído a la fase membrana desde la FC, (■) re-extraído hacia la FR después de 300 minutos. FC= HNO<sub>3</sub> 1.0 M y 10.0 ppm de M<sup>+</sup>. FR= H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.0 M y tiourea 0.1 M y concentración de 0.1 M de Pen-DTF en la MLS. LDE=  $8.82 \times 10^{-8}$  para Cd<sup>II</sup> y  $2.27 \times 10^{-7}$  para Pb<sup>II</sup>.

Es notable observar que la extracción por el ligante PenDTF hacia la fase membrana se encuentra en el orden: Hg<sup>II</sup> > Ag<sup>I</sup>, > Cd<sup>II</sup> > Pb<sup>II</sup>. En los tres casos la extracción de Hg<sup>II</sup> es mayor al 90 % al término del experimento. La re-extracción de mercurio hacia la FR es mayor cuando se encuentra en mezcla con Pb<sup>II</sup> que es precisamente el que presenta menor extracción hacia la fase membrana.

## 4.4 CONCLUSIONES

- Fue posible elaborar una membrana líquida soportada conteniendo al ligante PenDTF como acarreador.
- Las mejores condiciones de transporte se lograron utilizando queroseno como disolvente, una concentración de ligante de 0.1 M y tiourea en la fase receptora.
- Al igual que en la extracción líquido-líquido se comprobó la selectividad del ligante hacia Hg<sup>II</sup> en presencia de metales como Ag<sup>I</sup>, Cd<sup>II</sup>, y Pb<sup>II</sup> teniendo como resultado una mayor extracción de mercurio hacia la fase membrana en los tres casos y un transporte considerable con respecto a los otros metales.

## 4.5 REFERENCIAS

- 
- [1].- S. A. Mirbagheri, S. N. Hosseini, *Desalination*, **171**, (2005), 85–93.
- [2].- G. M. Kolosova, A. A. Zaborskii, N. V. Bytsan, *J. Appl. Chem. USSR*, **64**, (1991) 1116–1122.
- [3].- T. L. Hatfield, T. L. Kleven, D. T. Pierce, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, (1996), 567–574.
- [4].- A. Safavi, E. Shams, *J. membr. Sci.*, **157**, (1999), 171–176.
- [5].- M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Londres (1992).
- [6].- J. A. Jonson, L. Mathiasson, *J. Chromatogr. A*, **902**, (2000), 205–225.
- [7].- R. D. Noble, y J. D. Way, *Liquid Membranes. Theory and Applications*. ACS Symposium Series 347, ACS, Washington, (1987).
- [8].- Organización Mundial de la Salud, Ginebra, reglamento para calidad de agua potable, (1984).
- [9].- A. Parham, M. Shamsipur, *J. Membr. Sci.*, **86**, (1994), 29–35.
- [10].- M. Shamsipur, M. H. Mashhadizadeh, G. Azimi, *Sep. Purif. Technol.*, **27**, (2002), 155–161.
- [11].- C. Fontas, M. Hidalgo, V. Salvado, E. Antico, *Anal. Chim. Acta*, **547**, (2005), 255–261.
- [12].- E. Uedee, P. Ramakul, U. Pancharoen, A. W. Lothongkum, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, (2008), 1486–1494.
- [13].- Procuraduría Federal de Protección al Ambiente. Emitido en el *Diario Oficial de la Federación*; NOM-001-ECOL-1996; México, (1998).
- [14].- H. K. Alpoguz, A. Kaya, H. Deligoz, *Sep. Sci. Tech.*, **41**, (2006), 1155–1167.
- [15].- A. Jabbari, M. Esmaeili, M. Shamsipur, *Sep. Sci. Tech.*, **24**, (2001), 139–145.
- [16].- M. Shamsipur, O. R. Hashemi, V. Lippolis, *J. Membr. Sci.*, **282**, (2006), 322–327.
- [17].- C. Palet, M. Muñoz, S. Daunert, L. G. Bachas, M. Valiente, *Anal. Chem.*, **65**, (1993), 1533–1536.
- [18].- M. E. Páez-Hernández, tesis de doctorado, U.A.M., 2005.
- [19].- C. Fontas, V. Salvado, M. Hidalgo, *J. Membr. Sci.*, **223**, (2003), 39–48.
- [20].- Ma. E. P. Hernández, K. A.-Arteaga, C. A. G. Vidal, M. P.-Pardavé, M. R. Romo y Ma. T. R. Silva, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, (2005), 7667–7670.

- 
- [21].- Ma. E. P. Hernández, K. A. Arteaga, M. Valiente, Ma. T. R. Silva, M. R. Romo y M. P. Pardavé, *Anal Bioanal Chem*, **380**, (2004), 690–697.
- [22].- Shing, S. N. Tandon, *Talanta*, **44**, (1997), 843-848.
- [23].- D. A. Skoog, D. M. West y F. J. Holler, *Química analítica*, 6<sup>a</sup> ed., Mc Graw-Hill, (1995), México D.F.

**5**

**Transporte de Hg<sup>II</sup>  
con la membrana  
composite activada**

## 5.1 ANTECEDENTES

Las membranas líquidas han sido desarrolladas para la separación de metales, compuestos orgánicos y otras especies;<sup>1,2,3,4</sup> sin embargo, carecen de estabilidad debido a diferentes factores como la pérdida gradual del acarreador de los poros del soporte, la formación de emulsiones en esos poros y la pérdida de disolvente orgánico.<sup>5,6,7</sup>

Para estabilizar las MLS se han sugerido diferentes estrategias tales como: la formación de un gel en los poros del soporte<sup>8</sup> o la aplicación de una capa delgada de poliamida que cubre el soporte impregnado, con la cual se evita la pérdida del acarreador de la fase membrana.<sup>9</sup>

Basados en estos métodos, surgen las membranas composite activadas (MCA) como un simple y práctico dispositivo que tiene la finalidad de llevar a cabo rápida y efectivamente separaciones de analitos químicos, basados en el principio de operación de las membranas líquidas soportadas, pero incrementando su estabilidad.

Las MCA han sido utilizadas para la separación de diferentes iones metálicos como  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  principalmente;<sup>10,11,12</sup> sin embargo, otros iones metálicos como el mercurio son separados mediante el uso de MCA debido principalmente a su efecto tóxico.

El primer reporte del uso de MCA para el transporte de mercurio fue realizado por Páez y colaboradores.<sup>13</sup> Los autores destacan que las MCA pueden ser utilizadas para la extracción y transporte de mercurio utilizando el ácido O,O'-di(2-etilhexil)ditioposfórico como acarreador.

En esta parte del trabajo se presentan los primeros estudios de transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  utilizando al ligante ditioposforado de pentilo (PenDTF) como compuesto acarreador en una MCA, además de su estudio de selectividad frente a  $\text{Ag}^{\text{I}}$ .

## 5.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Elaboración de la MCA

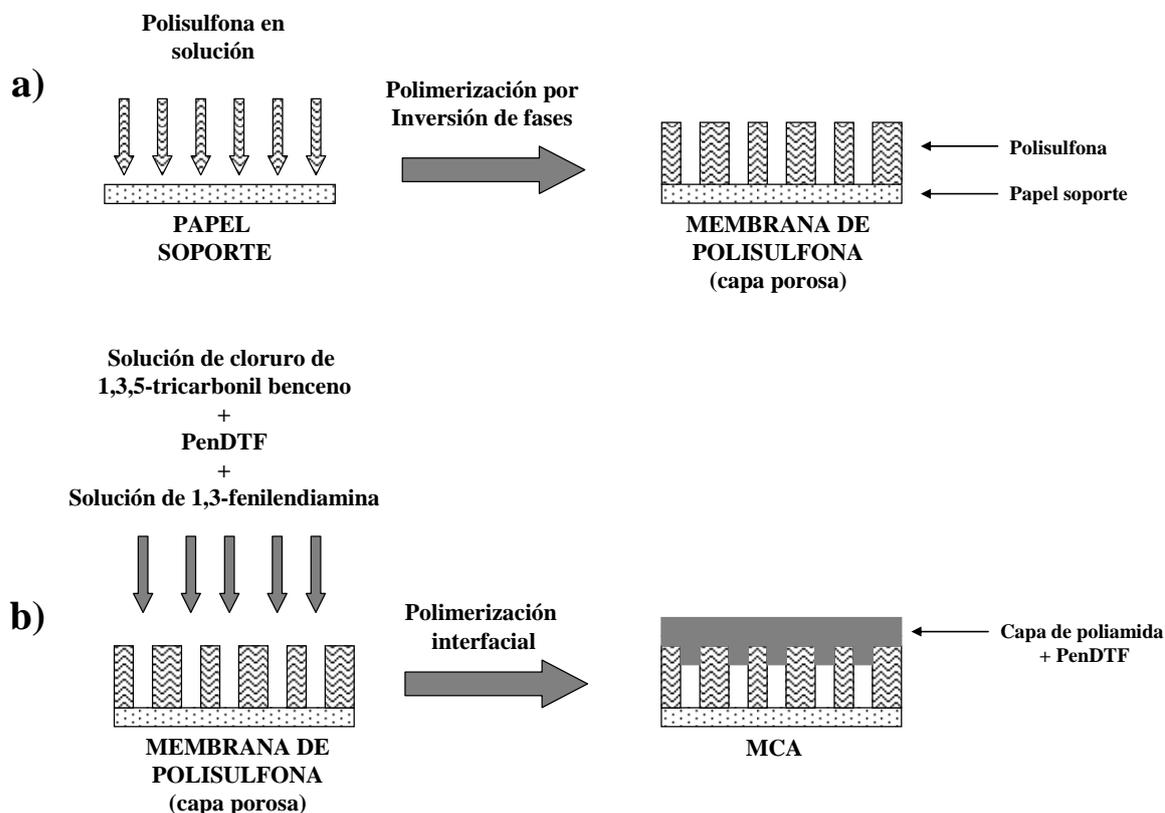
La elaboración de la MCA involucra la preparación de dos tipos de membranas o capas: la capa porosa y la capa densa. La primera generalmente es el resultado de un proceso llamado polimerización por inversión de fase, mientras que la segunda es formada por lo regular por polimerización interfacial.<sup>14</sup>

La polimerización por inversión de fase es un proceso en el cual un polímero que se encuentra en estado líquido es solidificado de manera controlada. Este procedimiento se lleva a cabo de la siguiente manera: una solución de polímero se deposita en un soporte adecuado y posteriormente se sumerge en un baño de coagulación que contiene un líquido en el que el polímero es insoluble. La precipitación comienza cuando los dos disolventes se ponen en contacto. Su mutua difusión (el disolvente al baño y el líquido insoluble a la película depositada) llega a tal extremo en que la disolución se vuelve termodinámicamente inestable y se rompe creando la película polimérica. Dependiendo de la afinidad entre el disolvente y el líquido insoluble del baño coagulante pueden crearse polímeros porosos o no porosos.<sup>15</sup>

La elaboración de la capa densa o no porosa se realiza mediante la polimerización interfacial: en este caso la polimerización ocurre entre dos monómeros reactivos en la interfase de dos disolventes inmiscibles. Así el soporte de la capa densa (usualmente la capa porosa) se impregna con una solución acuosa que contiene al monómero comúnmente de tipo amina. Esta capa es cubierta por una segunda disolución de otro monómero reactivo disuelto en un disolvente inmiscible con el primero (por lo regular un cloruro de ácido). Una vez en contacto, los dos monómeros reaccionan para formar una capa polimérica densa.

Siguiendo los procedimientos descritos anteriormente las membranas composite activadas fueron preparadas de la siguiente manera: una solución de polisulfona (Aldrich, ACS) fue preparada disolviéndola toda la noche en N,N-dimetilformamida (Aldrich, ACS). Esta

solución fue depositada en un papel soporte (Hollytex 3329) e inmediatamente el papel impregnado se sumergió en un baño de agua a temperatura ambiente por espacio de 5 minutos, con el fin de inducir su polimerización por inversión de fase (figura. 5.1a). Posteriormente, sobre esta capa se prepara la capa densa depositando en un primer paso una solución acuosa que contiene una mezcla de 1,3-fenilendiamina 0.28 M y dodecil sulfato de sodio  $3.47 \times 10^{-2}$  M, inmediatamente después se coloca una solución orgánica que contiene una mezcla de tricloruro de 1,3,5-tricarbonil benceno (que desempeña el papel de iniciador de la reacción)  $5.65 \times 10^{-3}$  M y el compuesto acarreador Pen-DTF en concentración 0.5 M utilizando queroseno como disolvente (figura 5.1b). La MCA así preparada fue lavada con agua desionizada ( $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) y secada en la estufa por espacio de 30 minutos a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.1** Proceso de elaboración de la MCA.

## 5.2.2 Procedimiento experimental

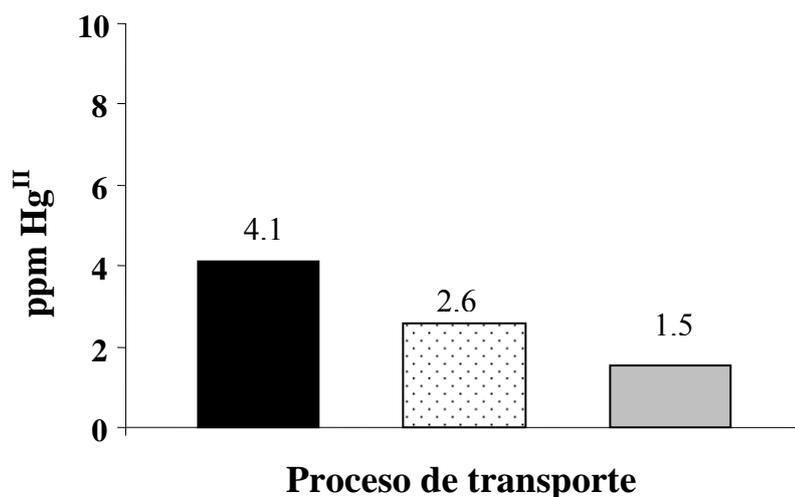
Una vez preparada la MCA, ésta se coloca dentro de la celda de transporte (capítulo 4), en donde en la FC se colocaron 200 mL de solución de 10.0 ppm de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en  $\text{HNO}_3$  1.0 M en todos los casos; mientras que en la FR se colocaron 200 mL de solución de diferente composición. Se consideró el inicio del experimento cuando la agitación en la celda de transporte comienza, con tiempos de experimento de 360 y 270 minutos.

La cantidad de metal extraído y transportado fue determinada mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (SpectraAA 880 Varian) por la técnica de llama.

## 5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.3.1 Transporte de $\text{Hg}^{\text{II}}$ utilizando tiourea en la FR

Tomando en consideración que en los experimentos de transporte de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  utilizando la MLS (capítulo 4) se obtuvieron los mejores resultados utilizando condiciones de FC= 10.0 ppm de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  en  $\text{HNO}_3$  1.0 M y FR= tiourea 0.1 M en  $\text{HCl}$  2.0 M, se realizó un primer experimento para evaluar el transporte del metal con la MCA bajo estas mismas condiciones en un tiempo de 270 minutos. Los resultados de este experimento se muestran en la figura 5.2.

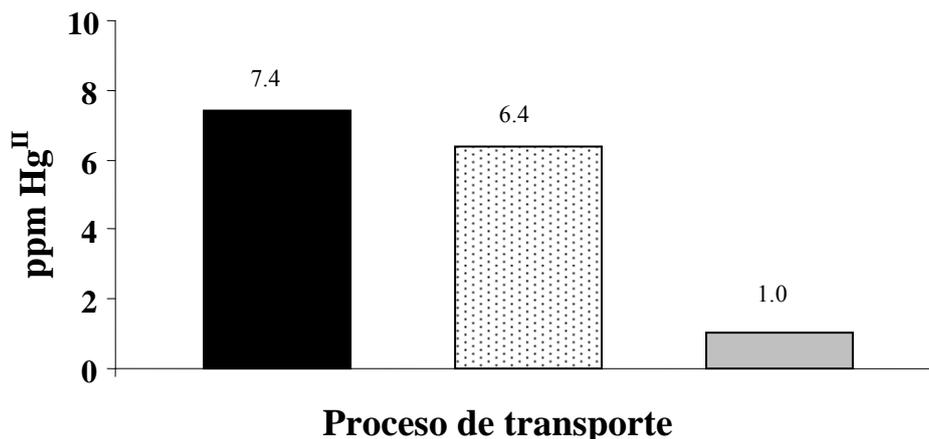


**Figura 5.2** Transporte de Hg<sup>II</sup> con la MCA, (■) Extraído a la FM desde la FC, (▨) remanente en la membrana y (■) transportado hacia la FR.

En este primer experimento se observa que sí hay extracción y transporte de metal con la MCA y con Pen-DTF como acarreador (41 y 15 % respectivamente); sin embargo, estos resultados son menores comparados con los obtenidos en el experimento análogo con la MLS (94 y 50 % de extracción y transporte respectivamente). Por tal motivo se realizó otro experimento modificando algunas condiciones como más adelante se detalla.

### 5.3.2 Transporte de Hg<sup>II</sup> utilizando HCl en la FR

Como se mencionó en el capítulo cuatro, los estudios de transporte con MLS y únicamente de HCl 2.0 M en la FR fue una de las condiciones que produjo los valores de extracción más altos. Por tal motivo se realizó el experimento utilizando condiciones de FC= 10 ppm de Hg<sup>II</sup> en HNO<sub>3</sub> 1.0 M y FR= HCl 2.0 M en un tiempo igual de 270 minutos obteniéndose los siguientes resultados (figura 5.3).

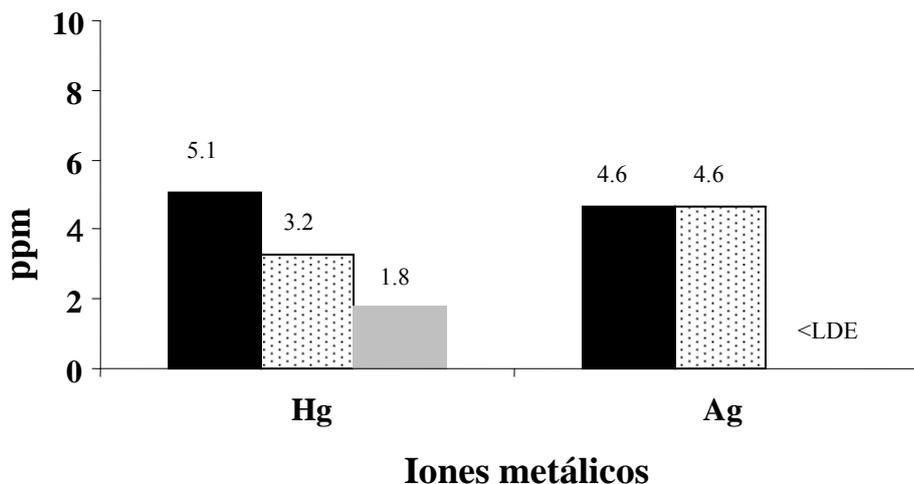


**Figura 5.3** Transporte de Hg<sup>II</sup> con la MCA, (■) Extraído a la FM desde la FC, (▨) remanente en la membrana y (■) transportado hacia la FR.

Utilizando estas condiciones se logró obtener un incremento considerable en la extracción del metal hacia la fase membrana (75 %), mientras que el transporte se mantiene aproximadamente a 13 %. Cabe señalar que la cantidad remanente en la membrana (62 %) permite proponer a estas condiciones el uso de MCA con Pen-DTF como dispositivo de confinamiento de Hg<sup>II</sup>.

### 5.3.3 Selectividad en la MCA en mezcla de Hg<sup>II</sup> y Ag<sup>I</sup>

La selectividad que el ligante PenDTF tiene sobre Hg<sup>II</sup> en mezcla de metales como Ag<sup>I</sup> fue demostrada en experimentos de extracción líquido-líquido y en el transporte con MLS. Con el fin de observar el comportamiento de selectividad del ligante en la MCA, se realizó un experimento de extracción mezclando a estos dos metales en la FC. El resultado de este experimento se muestra en la figura 5.4.



**Figura 5.4** Experimento de selectividad con la MCA, (■) Extraído a la FM desde la FC, (▨) remanente en la membrana y (■) transportado hacia la FR después de 270 minutos, FC 200 mL de  $\text{HNO}_3$  1.0 M, 10.0 ppm de  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , 10.0 ppm  $\text{Ag}^{\text{I}}$  y FR 200 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0 M.  $\text{LDE} = 6.58 \times 10^{-8}$  M.

La extracción hacia la fase membrana por parte del ligante Pen-DTF, muestra una extracción ligeramente mayor para  $\text{Hg}^{\text{II}}$  (51 %) con respecto a  $\text{Ag}^{\text{I}}$  (46%); sin embargo, el transporte hacia la FR es de 18 % para mercurio mientras que para plata no se observa transporte (dentro de los límites de detección) por lo que puede decirse que la separación selectiva del metal sí ocurre en esta etapa del proceso.

## 5.4 CONCLUSIONES

- Se logró elaborar una MCA utilizando un nuevo compuesto químico ditioposforado como agente acarreador.
- De los experimentos realizados se logró obtener un máximo de extracción de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  de 75 % y 13 % de metal transportado en condiciones de: FC:  $\text{HNO}_3$  1.0 M, 10.0 ppm de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  y FR:  $\text{HCl}$  2.0 M.
- Los resultados obtenidos en el transporte de mercurio y plata en mezcla, sugiere el uso de la MCA elaborada como una alternativa de separación si se utiliza  $\text{HCl}$  2.0

M en la FR, ya que con estas condiciones se favorece la re-extracción de mercurio y no la de plata.

- Es importante resaltar que el ligante Pen-DTF es un compuesto nuevo y por lo tanto son los primeros estudios de extracción y transporte que se reportan, por lo que aún resta un sin fin de posibilidades para experimentar.

## 5.5 REFERENCIAS

- 
- [1].- J. A. Calzado, C. Palet, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta*, **431**, (2001) 59–67.
- [2].- P. F. M. M. Correia, J. M. R. D. Carvalho, *J. Membr. Sci.*, **179**, (2000), 175–183.
- [3].- J. A. Calzado, C. Palet, M. Valiente, *J. Sep. Sci.*, **24**, (2001), 533–543.
- [4].- M. Rezos, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **134–135**, (2007), 96–104.
- [5].- P. R. Danesi, L. Reichley-Yinger, P. G. Rickert, *J. Membr. Sci.*, **31**, (1987), 117–145.
- [6].- A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **67**, (1992), 121–132.
- [7].- A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **67**, (1992), 133–148.
- [8].- L. Bromberg, G. Levin, O. Kedem, *J. Membr. Sci.*, **71**, (1992), 41–50.
- [9].- A. J. B. Kemperman, H. H. M. Rolevink, D. Bargeman, *J. Membr. Sci.*, **138**, (1998), 43–55.
- [10].- G. Arslana, A. Tor, Y. Cengelglua, M. Ersoz, *J. Hazard. Mater.*, **165** (2009) 729–735.
- [11].- G. Arslana, A. Tor, H. Muslua, M. Ozmena, I. Akina, Y. Cengelglua, M. Ersoz, *J. Membr. Sci.*, **337**, (2009), 224–231.
- [12].- J. Macanas, D. N. Muraviev, M. Oleinikova; M. Muñoz, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **24**, (2006), 565–587.
- [13].- Ma. E. P. Hernández, K. A. Arteaga, M. Valiente, Ma. T. R. Silva, M. R. Romo y M. P. Pardavé, *Anal Bioanal Chem*, **380**, (2004), 690–697.
- [14].- R. E. Kesting, *Synthetic Polymeric Membrans: A Structural Perspective*. 2a Ed, John Wiley & Sons, New York, (1985).

---

[15].- M. Mulder, Basic principles of membrane technology, Kluwer Academia Publishers, Londres, 1992.

**Artículo  
publicado**

# Synthesis, characterization, and crystal structures of n-alkyldiorganodithiophosphates $RS_2P(OC_6H_4)_2$

Francisco Pérez-García · José G. Alvarado-Rodríguez ·  
Carlos Andrés Galán-Vidal · M. Elena Páez-Hernández ·  
Noemí Andrade-López · Rafael Moreno-Esparza

Received: 11 August 2009 / Accepted: 20 November 2009 / Published online: 2 December 2009  
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

**Abstract** Treatment of  $KS_2P(OC_6H_4)_2$  (**1**) with five n-alkyl halides afforded the stable n-alkyldithiophosphate compounds  $RS_2P(OC_6H_4)_2$  (**2–6**). Single crystal X-ray analysis revealed that the  $PS_2$  fragment in **1** displays an isobidentate coordination pattern; compounds **2–4** display a monodentate binding pattern. The crystal packing of title compounds is stabilized by cation- $\pi$ , weak hydrogen bonding C–H—O, as well as aromatic non-bonded interactions.

**Keywords** Dithiophosphate compounds ·  
Cation- $\pi$  interactions · Structure elucidation

## Introduction

Elemental mercury and its derivatives as methylmercury are considered some of the most toxic chemical species found in the environment due to its tendency to concentrate in the human body by its high affinity to the sulfhydryl groups [1–3]. For this reason, several removal process of mercury from water as precipitation, ionic exchange, solvent extraction, and sorption have been designed and tested

[4, 5]. An important part of these processes is the adequate choice of the chemical compound to be used.

On the other hand, diorganodithiophosphates (DTP) have attracted wide attention due to, for e.g., their tribology applications [6, 7], extraction properties [8, 9], and use as carriers in activated composite membranes (ACM) [10, 11]. The presence of sulfur, a soft donor atom, in the DTP moiety has been widely exploited to use the DTP compounds as efficient ligands toward heavy atoms of environmental relevance as mercury, arsenic, and lead [8, 12]. Most of the DTP used as carriers use to be liquids, immiscible with water. For this reason, we decide to systematically synthesize a series of organodithiophosphates to get a hydrophobic DTP liquid by increasing the length chain of an aliphatic group. Compounds described herein are a part of a project aimed toward extraction of heavy metals and the inclusion of DTP in ACM as carriers in the selective transport of mercury. In the protocol of our research, we needed the structures of the non-liquid compounds. Here, we report the synthesis and structural characterization of five  $RS_2P(OC_6H_4)_2$  and the crystal structures of four compounds.

## Experimental

### Materials and physical measurements

Solvents were dried by standard methods and distilled prior to use. All the starting reagents were of analytical grade and used without further purification. The potassium salt **1** was prepared by in situ from  $K_2CO_3$  and O,O'-biphenylendithiophosphoric acid,  $HS_2P(OC_6H_4)_2$ , prepared from biphenol and  $P_4S_{10}$  by a reported method [13].

F. Pérez-García · J. G. Alvarado-Rodríguez (✉) ·  
C. A. Galán-Vidal · M. Elena Páez-Hernández ·  
N. Andrade-López  
Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del  
Estado de Hidalgo, km. 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, Col.  
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo C.P. 42184, Mexico  
e-mail: jgar@uaeh.edu.mx

R. Moreno-Esparza  
Facultad de Química (UNAM), Edificio B. Ave. Universidad  
3000, C.P. 04510 Coyoacán, Mexico D.F, Mexico

Melting points were determined with a Mel-Temp II instrument and are uncorrected. Elemental analyses were recorded on a Perkin–Elmer Series II CHNS/O Analyzer. The IR spectra were recorded on a Perkin–Elmer System 2000 FT-IR spectrometer as KBr pellets and in CsI films in the 4,000–400  $\text{cm}^{-1}$  range. NMR spectra were recorded on a Jeol Eclipse 400 spectrometer at 25 °C, with the residual protio-solvent signal used as reference for  $^1\text{H}$  NMR (399.78 MHz) spectra.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100.53 MHz) and  $^{31}\text{P}$  (161.84 MHz) spectra were referred through the solvent peaks. Chemical shifts are quoted on the  $\delta$  scale (downfield shifts are positive) relative to tetramethylsilane ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra) and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

General synthesis of the alkyl-O,O'-biphenylendithiophosphate compounds  $\text{RS}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$  (R = Me, Et, Pr<sup>n</sup>, Bu<sup>n</sup>, Pen<sup>n</sup>)

A mixture of an alkyl halide and the potassium salt **1** was dissolved in isopropanol and refluxed for 12 h. The suspension was cooled and passed through a column of celite and anhydrous sodium sulphate to remove the potassium halide by-product. The clear solution was slowly evaporated and a solid or oil was obtained. The preparation of compound **2** by a similar method as well as the physicochemical characterization has been previously reported. [14].

#### $\text{KS}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$ (**1**)

$\text{P}_4\text{S}_{10}$  (3.0 g, 6.8 mmol); 2,2'-biphenol (5.0 g, 27.0 mmol), toluene (25 mL), and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.1 g, 6.7 mmol). Colorless crystals. Yield 62%. M.p. 259 °C. *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{PS}_2\text{K}$ : C, 45.27; H, 2.53. Found: C, 45.36; H, 2.53.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.55, 7.35, 7.46, 7.26.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 149.2 [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 13.0$  Hz]  $\text{C}^1$ , 130.1  $\text{C}^2$ , 130.0  $\text{C}^3$ , 126.4  $\text{C}^4$ , 129.9  $\text{C}^5$ , 122.6 [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3.1$  Hz]  $\text{C}^6$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 130.1. IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 518$  ( $\text{PS}_2$  sym); 605 ( $\text{PS}_2$  asym); 906 (P-OC); 704, 783 (PO-C).

#### $\text{MeS}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$ (**2**)

**1** (1.00 g, 3.13 mmol); MeI (0.19 mL, 3.13 mmol), isopropanol (20 mL). Colorless crystals. Yield 83%. M.p. 57 °C. Mass spectra (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  (rel int) = 294 (17) [ $\text{M}^+$ ], 215 (25) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{P}$ ], 184 (100) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$ ], 168 (26) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$ ]. *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{PS}_2$ : C, 53.05, H, 3.77. Found: C, 53.44, H, 3.93.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.55, 7.38, 7.45, 7.29, 2.53 [ $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 19.0$  Hz]  $\text{CH}_3$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.5 [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 13.0$  Hz]  $\text{C}^1$ , 129.3  $\text{C}^2$ , 130.1  $\text{C}^3$ , 126.9  $\text{C}^4$ , 130.0  $\text{C}^5$ , 122.4 [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3.8$  Hz]  $\text{C}^6$ , 16.0 [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 3.1$  Hz]  $\text{CH}_3$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 112.9. IR (CsI):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 518$

( $\text{PS}_2$  sym); 604 ( $\text{PS}_2$  asym); 918 (P-OC); 775, 794 (PO-C); 2972 (C-H).

#### $\text{EtS}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$ (**3**)

**1** (1.00 g, 3.13 mmol); EtBr (0.25 mL, 3.13 mmol), isopropanol (20 mL). Colorless crystals. Yield 95%. M.p. 86 °C. Mass spectra (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  (rel int) = 308 (18) [ $\text{M}^+$ ], 280 (34) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{PS}_2\text{-H}$ ], 215 (72) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{P}$ ], 184 (100) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$ ], 168 (35) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$ ]. *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{PS}_2$ : C, 54.53; H, 4.25. Found: C, 54.88; H, 4.35.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.54, 7.38, 7.45, 7.26, 3.15 [ $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 19.9$  Hz]  $\text{H}^7$ , 1.49.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.4 [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 12.2$  Hz]  $\text{C}^1$ , 129.4  $\text{C}^2$ , 130.1  $\text{C}^3$ , 126.8  $\text{C}^4$ , 129.9  $\text{C}^5$ , 122.5 [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3.8$  Hz]  $\text{C}^6$ , 29.5 [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 2.3$  Hz]  $\text{C}^7$ , 16.5 [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 6.1$  Hz]  $\text{CH}_3$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 112.7. IR (CsI):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 518$  ( $\text{PS}_2$  sym); 604 ( $\text{PS}_2$  asym); 917 (P-OC); 775, 793 (PO-C); 2955, 2867 (C-H).

#### $\text{Pr}^n\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$ (**4**)

**1** (1.00 g, 3.13 mmol); Pr<sup>n</sup>Br (0.29 mL, 3.13 mmol), isopropanol (20 mL). Colorless crystals. Yield 89%. M.p. 55 °C. Mass spectra (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  (rel int) = 322 (6) [ $\text{M}^+$ ], 280 (22) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{PS}_2\text{-H}$ ], 215 (25) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{P}$ ], 184 (100) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$ ], 168 (30) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$ ]. *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PS}_2$ : C, 55.88; H, 4.69. Found: C, 55.87; H, 4.64.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.54, 7.38, 7.45, 7.26, 3.11 [ $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 19.4$  Hz]  $\text{H}^7$ , 1.84, 1.06.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.5 [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 13.0$  Hz]  $\text{C}^1$ , 129.4  $\text{C}^2$ , 130.1  $\text{C}^3$ , 126.8  $\text{C}^4$ , 129.9  $\text{C}^5$ , 122.5 [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3.8$  Hz]  $\text{C}^6$ , 36.9 [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 2.3$  Hz]  $\text{C}^7$ , 24.4 [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5.4$  Hz]  $\text{C}^8$ , 13.4  $\text{CH}_3$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 113.1. IR (CsI):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 518$  ( $\text{PS}_2$  sym); 604 ( $\text{PS}_2$  asym); 918 (P-OC); 775, 794 (PO-C); 2954, 2872 (C-H).

#### $\text{Bu}^n\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$ (**5**)

**1** (1.00 g, 3.13 mmol); Bu<sup>n</sup>Br (0.34 mL, 3.13 mmol), isopropanol (20 mL). Viscous yellow oil. Yield 81%. Mass spectra (EI-MS, 70 eV):  $m/z$  (rel int) = 336 (4) [ $\text{M}^+$ ], 280 (37) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{PS}_2\text{-H}$ ], 215 (34) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{P}$ ], 184 (100) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$ ], 168 (24) [ $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$ ]. *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{PS}_2$ : C, 57.12; H, 5.09. Found: C, 57.22; H, 5.09.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.54, 7.37, 7.45, 7.26, 3.13 [ $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 19.4$  Hz]  $\text{H}^7$ , 1.79, 1.47, 0.96.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.5 [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 13.0$  Hz]  $\text{C}^1$ , 129.4  $\text{C}^2$ , 130.1  $\text{C}^3$ , 126.8  $\text{C}^4$ , 129.9  $\text{C}^5$ , 122.5 [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 3.8$  Hz]  $\text{C}^6$ , 34.7 [ $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 2.3$  Hz]  $\text{C}^7$ , 33.0 [ $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 5.4$  Hz]  $\text{C}^8$ , 21.9  $\text{C}^9$ , 13.6  $\text{CH}_3$ .  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 113.2. IR (CsI):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 518$  ( $\text{PS}_2$  sym); 604 ( $\text{PS}_2$  asym); 918 (P-OC); 775, 793 (PO-C); 2958, 2871 (C-H).

*Pen*<sup>n</sup>S<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**6**)

**1** (1.00 g, 3.13 mmol); Pen<sup>n</sup>Br (0.39 mL, 3.13 mmol), isopropanol (20 mL). Viscous yellow oil. Yield 78%. Mass spectra (EI-MS, 70 eV): *m/z* (rel int) = 350 (2) [M<sup>+</sup>], 280 (12) [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>-H], 215 (24) [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>P], 184 (100) [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>], 168 (25) [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O]. *Anal.* Calc. for C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>: C, 58.27; H, 5.46, Found: C, 58.32; H, 5.63. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 7.54, 7.37, 7.44, 7.26, 3.12 [<sup>3</sup>J<sub>H-P</sub> = 19.4 Hz] H<sup>7</sup>, 1.81, 1.38, 1.38, 0.92. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 148.5 [<sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 13.0 Hz] C<sup>1</sup>, 129.4 C<sup>2</sup>, 130.1 C<sup>3</sup>, 126.7 C<sup>4</sup>, 129.9 C<sup>5</sup>, 122.4 [<sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 3.8 Hz] C<sup>6</sup>, 35.0 [<sup>2</sup>J<sub>C-P</sub> = 2.3 Hz] C<sup>7</sup>, 30.6 [<sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 5.4 Hz] C<sup>8</sup>, 30.9 C<sup>9</sup>, 22.2 C<sup>10</sup>, 14.0 CH<sub>3</sub>. <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 113.2. IR (CsI): ν(cm<sup>-1</sup>) = 518 (PS<sub>2</sub> sym); 604 (PS<sub>2</sub> asym); 918 (P-OC); 793 (PO-C); 2956, 2858 (C-H).

## X-Ray crystallography and structure solution

Suitable single crystals of compounds **1–4** were grown by slow evaporation from an isopropanol solution. X-ray diffraction data of **1–3** were collected at room temperature on a CCD SMART 6000 diffractometer through the use of Mo-K<sub>α</sub> radiation (λ = 0.71073 Å, graphite monochromator). Data were integrated, scaled, sorted, and averaged using the SMART software package. An empirical absorption correction based on the multiple measurement of equivalent reflections was applied by using the program SADABS [15]. X-ray diffraction data of **4** were collected at 141 K on an Oxford Diffraction Xcalibur 3 CCD diffractometer with graphite-monochromated Mo-K<sub>α</sub> radiation (λ = 0.71073 Å). Data were integrated, scaled, sorted, and averaged using the CrysAlis software package [16]. The structures were solved by direct methods, using SHELXTL NT Version 5.10 and refined by full-matrix least squares against F<sup>2</sup> [17]. The displacement parameters of non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The positions of the hydrogen atoms were kept fixed with a common isotropic displacement parameter. Selected crystallographic data are given in Table 1.

## Results and discussion

## Synthesis

The potassium salt **1** was prepared by a modified method [13]. The reaction of **1** with the corresponding alkyl halide in isopropanol yielded the corresponding compounds RS<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **2–6** (see Scheme 1). All compounds are air-stable, soluble in chloroform and toluene. It is very important to note that compounds **5** and **6** bearing the

longest aliphatic chains in the series are liquids at room temperature. In particular, **5** has shown the best extraction properties toward mercury in aqueous solution [18].

## Mass spectra

Electron impact mass spectra for all compounds RS<sub>2</sub>(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> exhibit a variable intensity ion representing the molecular ion (M<sup>•+</sup>). In all cases, the base peak corresponds to the C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> fragment. More assigned peaks are listed in the Experimental section.

## NMR spectroscopy

NMR spectra of **1** were recorded in D<sub>2</sub>O at 25 °C; spectra of compounds RS<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **2–6** were recorded in CDCl<sub>3</sub> solutions. The assignments were carried out by heteronuclear and homonuclear correlation two dimension experiments (HETCOR, COLOC, and COSY).

In solution both P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) halves are equivalent. The formation of compounds **2–6** was confirmed by the <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR data; in **1** the interaction K—S<sub>2</sub>P is essentially ionic, isobidentate, and high-frequency shifted, whereas in **2–6** all <sup>31</sup>P chemical shifts are similar and the bonding R—S<sub>2</sub>P is essentially covalent, monodentate and low-frequency shifted. [19] <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum for the free salt **1** showed six signals at 122.6–149.2 ppm. The spectra of the alkyl dithiophosphates, besides expected alkyl signals, also displayed the aromatic signals almost at the same chemical shift; only the C<sup>1</sup> carbon in **2–5** is shifted to lower frequencies (148.5–148.4 ppm) respect to **1** (149.2 ppm). The observed shielding is attributed to the different chemical environment of the PS<sub>2</sub> fragment in **2–6** in comparison with **1** as has been already mentioned.

## Description of the structures of compounds 1–4

The molecular structures in crystalline solid state of **1–4** were determined by single crystal X-ray diffraction analyses. The X-ray determination of **4** was carried out at 141 K to avoid positional disorder in the n-propyl chain. The molecular ORTEP drawings are depicted in Fig. 1 and selected bond lengths, angles, and torsion angles are given in Table 2.

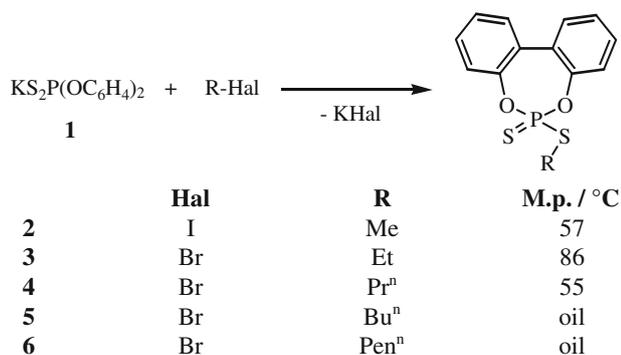
In all compounds, the two benzenic planes are twisted across the C6–C7 bridging bond in the seven-membered ring [torsion angles range from -44.2(3) to -41.7(7)°].

*KS*<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**1**)

The X-ray structure of **1** shows a tetracoordinate phosphorus atom in a tetrahedral geometry. The P–S distances are significantly equal, reflecting the electronic delocalization on the PS<sub>2</sub> fragment, a situation also observed in solution by

**Table 1** Selected crystallographic data for compounds **1–4**

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> KO <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>
Formula weight	318.37	294.31	308.33	322.36
Temperature (K)	295	295	295	141
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/c	Cc	P2(1)/c	C2/c
<i>a</i> (Å)	11.562(2)	10.176(2)	12.179(2)	25.8197(9)
<i>b</i> (Å)	11.402(2)	17.709(4)	9.7356(17)	9.7745(3)
<i>c</i> (Å)	11.140(2)	7.7889(17)	12.648(2)	12.0611(4)
$\beta$ (°)	110.724(4)	93.137(4)	99.260(4)	92.914(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1373.6(4)	1401.5(5)	1480.1(4)	3039.98(17)
<i>Z</i>	4	4	4	8
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.796	0.484	0.462	0.453
<i>F</i> (000)	648	608	640	1344
$\theta$ range for data collection (°)	1.88–25.12	2.30–24.07	1.69–24.08	3.16–26.07
Reflections collected	8,265	3,871	7,949	12,022
Independent reflections	2,441 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0234]	1,850 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0306]	2,339 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.054]	2,994 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.027]
Completeness to $\theta$	99.5%	99.4%	99.8%	99.9%
Data/restraints/parameters	2,441/0/163	1,850/2/163	2,339/0/172	2,994/0/182
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.051	1.062	0.987	1.055
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0297, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0705	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0416, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0929	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0473, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1009	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0277, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0729
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0395, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0754	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0556, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0998	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0913, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1254	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0344, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0751
Largest diff. peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.304 and -0.291	0.220 and -0.157	0.232 and -0.176	0.267 and -0.363

**Scheme 1** Synthesis of compounds **2–6**

NMR; these distances are similar to those reported for the potassium salts [KS<sub>2</sub>P(OMe)<sub>2</sub>] [20] and [KS<sub>2</sub>P(OCH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] [21]. The rigidity of the biphenylene moiety causes that the S<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> anion displays a symmetry close to C<sub>2</sub> and is coordinate in an isobidentate fashion to the potassium cation; the same coordination pattern has been observed in the potassium salts above-mentioned and in the nickel(II) complex [Ni{S<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] [22] as well as in the binaphthyl analog [Ni{S<sub>2</sub>P(OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] [23]. However, in both nickel complexes, the distance P–S is significantly longer

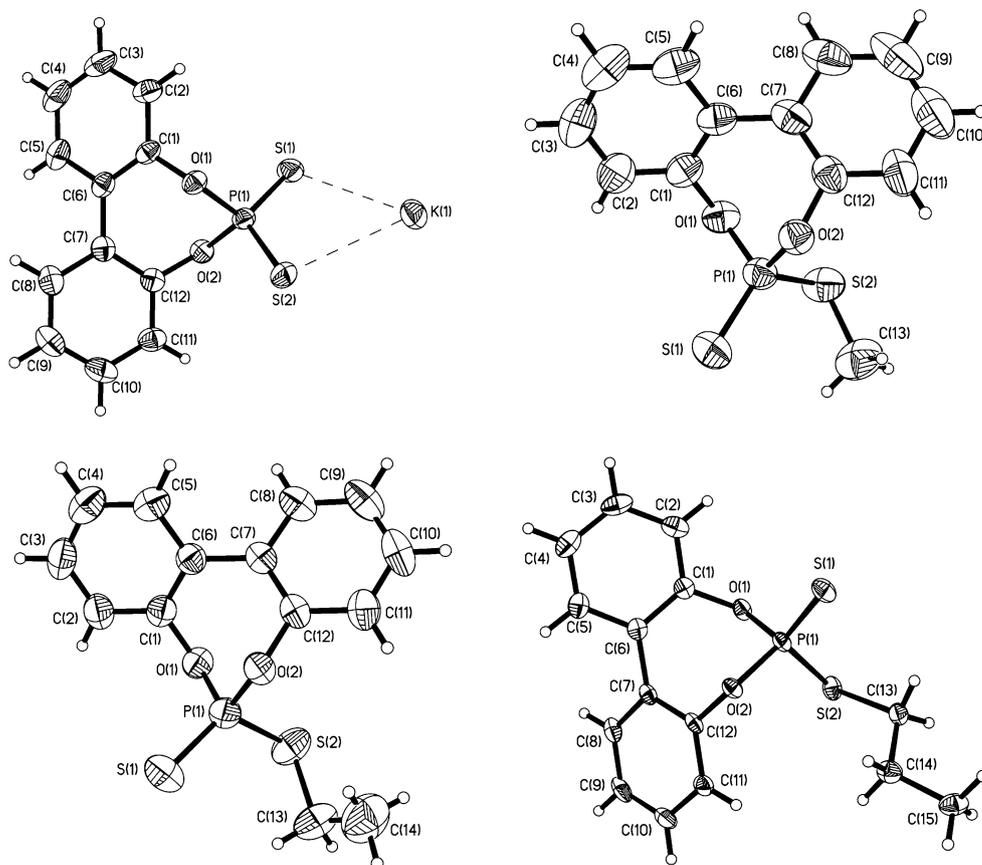
than in **1**, due to the hardness of the potassium cation as compared with the nickel atom.

In the coordination sphere of the potassium cation, there are several contacts (Fig. 2); there are two significantly equal S–K1 bonds with its own S<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> anion [3.297(2) and 3.301(3) Å], a pair of K1–O2A [3.161(2) Å] and K–S1A [3.305(1) Å] interactions with an anion in a centrosymmetric arrangement, another analog pair with an anion related by a two fold screw axis [K1–O1B, 3.023(2) Å and K1–S2B, 3.268(1) Å], and a  $\pi$  interaction with a benzenic ring [distance to the centroid: 3.486(2) Å]. The magnitude of this last distance is similar to those observed in [KS<sub>2</sub>P(OCH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (estimated from the CIF file by re-drawing the crystal structure with the Mercury software version 2.2) as well as in several compounds where the importance of the cation– $\pi$  interactions of alkali metals with aromatic rings has been claimed to have repercussions in the design of new materials and molecular devices [24, 25].

*RS*<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (*R* = Me, **2**; Et, **3**; Pr<sup>n</sup>, **4**)

The X-ray structures of **2–4** show a tetracoordinate phosphorus atom in a tetrahedral geometry. However, the

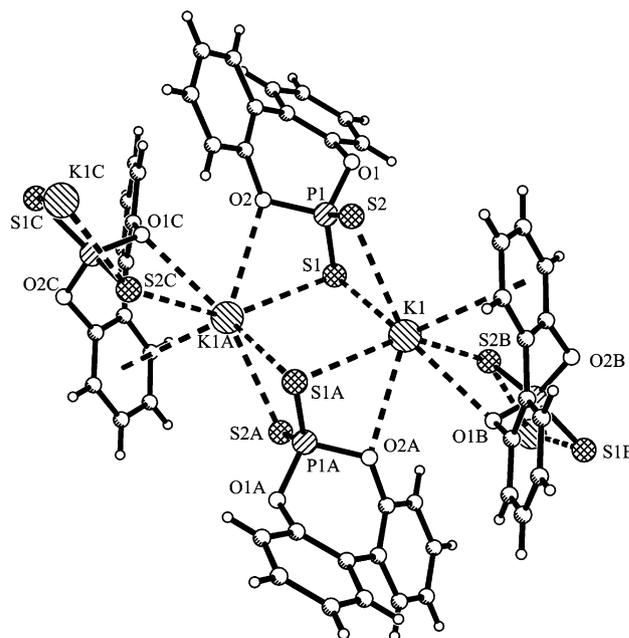
**Fig. 1** Molecular structures of  $\text{KS}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$  (**1**),  $\text{MeS}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$  (**2**),  $\text{EtS}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$  (**3**), and  $\text{Pr}^n\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$  (**4**). ORTEP at 40% probability



**Table 2** Selected bond lengths [Å], bond angles and torsion angles [°] of 1–4

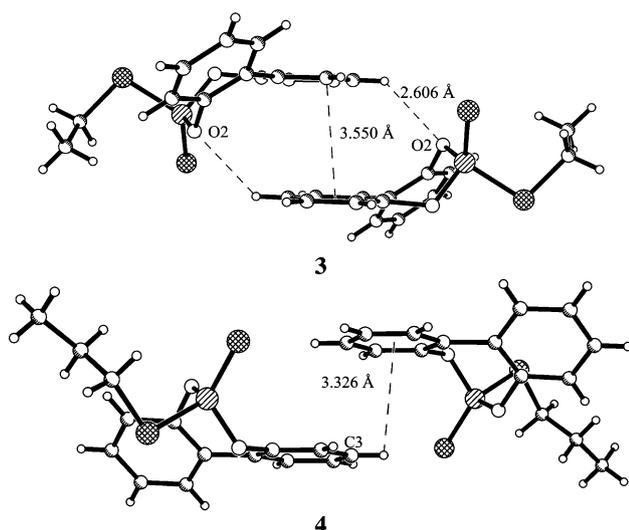
R	K	Me	Et	Pr <sup>n</sup>
Compound	1	2	3	4
P–S1	1.951(1)	1.899(2)	1.913(2)	1.9092(5)
P–S2	1.956(1)	2.056(2)	2.057(2)	2.0528(6)
S1–K	3.297(1)	–	–	–
S2–K	3.301(1)	–	–	–
S2–C13	–	1.791(7)	1.825(5)	1.8180(16)
S1–P–S2	119.09(4)	118.55(9)	119.35(7)	119.27(2)
O1–P–O2	100.55(8)	102.71(16)	103.33(13)	102.64(5)
P–S2–C13	–	100.7(2)	101.36(17)	102.81(6)
C1–C6–C7–C12	–44.2(3)	–41.7(7)	–42.4(5)	–43.7(2)

binding of the  $\text{PS}_2$  fragment to the carbon atom causes two P–S different distances; the P–S1 is significantly shorter than the P–S2 bond length and is consistent with a double bond character [26]. Hence, the coordination pattern of the  $\text{PS}_2$  fragment can be described as monodentate. These observations are consistent with the  $^{31}\text{P}$  NMR data in solution. The lack of structural studies by X-ray crystallography of alkyl dithiophosphates containing biphenylene or binaphthyl moieties hinders the possibility of making structural comparisons. On the other hand, the increase in



**Fig. 2** Intermolecular interactions in  $\text{KS}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$  (**1**)

the chain aliphatic length is reflected in the S2–P–C13 angle: the larger the chain the larger the angle in all compounds.



**Fig. 3** Intermolecular interactions in  $RS_2P(OC_6H_4)_2$  ( $R = Et$ , **3**;  $Pr^n$ , **4**)

The crystal packing of compounds **2–4** is stabilized by several non-bonded interactions; for example in **3** and **4** (Fig. 3), the molecules are associated in a centrosymmetric arrangement by weak hydrogen bonding  $C-H\cdots O$  as well as offset-stacked parallel-displaced aromatic interactions [27].

### Supplementary material

Crystallographic data of the structures reported in this article have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre, with the deposition numbers CCDC- 743614 (**1**), - 743613 (**2**), - 743612 (**3**), 743615 (**4**). Copies of this information are available free of charge from the Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (Fax: +44 1223 336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

**Acknowledgments** FPG fully acknowledges the scholarship from CONACYT. This research was supported partially by SEP (Project PIFI UAEH-CA-17) and CONACYT (Project 84453).

### References

1. EPA, Roadmap for Mercury, EPA-HQ-OPPT-2005-0013, <http://www.epa.gov/mercury/roadmap.htm> Accessed on July 2009
2. Engst S, Miller SM (1999) *Biochemistry* 38:3519. doi:10.1021/bi982680c

3. Sahlman HQL, Eriksson P, Hambraeus C, Edlund U, Sethson I (1998) *Biochemistry* 37:9316. doi:10.1021/bi9803628
4. Singh R, Tandon SN (1997) *Talanta* 44:843. doi:10.1016/S0039-9140(96)02124-8
5. Wang T, Ma J, Shen Z (2001) *Sep Sci Technol* 36:3267. doi:10.1081/SS-100107772
6. Li YR, Pereira G, Kasrai M, Norton PR (2008) *Tribol Lett* 29: 201. doi:10.1007/s11249-008-9297-2
7. Morina A, Neville A (2007) *J Phys D Appl Phys* 40:5476. doi:10.1088/0022-3727/40/18/S08
8. Maltez HF, Borges DLG, Carasek E, Welz B, Curtius AJ (2008) *Talanta* 74:800. doi:10.1016/j.talanta.2007.07.010
9. Dittert IM, Maranhão TA, Borges DLG, Vieira MA, Welz B, Curtius AJ (2007) *Talanta* 72:1786. doi:10.1016/j.talanta.2007.02.012
10. Oleinikova M, González C, Valiente M, Muñoz M (1999) *Polyhedron* 18:3353. doi:10.1016/S0277-5387(99)00273-9
11. Páez-Hernández ME, Aguilar-Arteaga K, Valiente M, Ramírez-Silva MT, Romero-Romo M, Palomar-Pardavé M (2004) *Anal Bioanal Chem* 380:690. doi:10.1007/s00216-004-2756-1
12. Kumar A, Kumar D, Pandey SK (2007) *Synth React Inorg Met Org Nano Met Chem*. <http://www.informaworld.com/smpp/title~db=all~content=t713597303~tab=issueslist~branches=37-v37-37:697>
13. Hu BF, Sheng QF, Li ZM (1988) *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* 35(3–4):371. doi:10.1080/03086648808074343
14. Kuchen W, Mahler HF (1980) *Phosphorus Sulfur* 8:139. doi:10.1080/03086648008078178
15. SADABS: Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation, Inc. Madison, WI, 1996[1] Oxford Diffraction (2009) CrysAlis software system, version 1.171.33.31. Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK
16. Oxford Diffraction (2009) CrysAlis software system, version 1.171.33.31. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, UK
17. SHEXTL 5.10 Bruker AXS, Inc. Madison, WI, USA, 1998
18. Pérez-García F, Páez ME, Andrade L, Galán CA, Alvarado JG (2007) *Bol Soc Quim Mex (Special volume)* 1:99
19. Glidewell C (1977) *Inorg Chim Acta* 24:255. doi:10.1016/S0020-1693(00)93885-4
20. Coppens P, MacGillavry CH, Hovenkamp SG, Douwes H (1962) *Acta Crystallogr* 15:765
21. Hazel JP, Collin RL (1972) *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem* 28:2279
22. Xu Z, Lin JH, You XZ, Liu WX, Zheng PJ (1991) *Youji Huaxue (Chin J Org Chem)* 11:632
23. Poll W, Wunderlich H (1980) *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem* 36:1191
24. Schmitt W, Anson CE, Hill JP, Powell AK (2003) *J Am Chem Soc* 125:11142. doi:10.1021/ja029409+
25. Gokel GW, Barbour LJ, Ferdani R, Hu J (2002) *Acc Chem Res* 35:878. doi:10.1021/ar000093p
26. Haiduc I, Sowerby DB, Lu SF (1995) *Polyhedron* 14:3389. doi:10.1016/0277-5387(95)00108-5
27. Jennings WB, Farrell BM, Malone JF (2001) *Acc Chem Res* 34:885. doi:10.1021/ar0100475