



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

CUAUTITÁN

NUEVOS LIGANTES ORGANOTELURADOS

Y ORGANOSELENURADOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U Í M I C O

PRESENTA:

ERICK FRAGOSO CANALES

ASESOR:

DR. PANKAJ SHARMA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2015



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautilán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Nuevos ligantes organotelurados y organoselenurados

Que presenta el pasante: Erick Fragoso Canales
Con número de cuenta: 365118622 para obtener el Título de: Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautilán local, Méx. a 10 de Octubre de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Enrique Ramón Ángeles Anguiano	
VOCAL	M. en C. Ofelia Vega Vázquez	
SECRETARIO	Dr. Pankaj Sharma	
1er. SUPLENTE	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
2do. SUPLENTE	Dr. Fernando Ortega Jiménez	

NOTA: los suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HM/nc

*“Un científico debe tomarse la libertad
de plantear cualquier cuestión,
de dudar de cualquier afirmación,
de corregir errores.”*

Julius Robert Oppenheimer

DEDICATORIAS.

Dedico el presente trabajo de forma mi especial a mi familia, a mis amigos, a mis profesores, a mi carrera, a mi generación, a mi facultad, a la UNAM y a todas aquellas personas que han influido grandemente en mi desarrollo personal y profesional, por su apoyo y sus enseñanzas muchas gracias yo no sería nada sin todos ustedes.

A mis padres:

Por mi formación, mis valores y el apoyo y confianza incondicional que tienen en mí, y por apoyarme tanto en esta etapa de mi vida, créanme cuando les digo que nada de lo que han hecho ha sido en vano, esto es solo el comienzo de una largo camino donde ustedes siempre serán el núcleo de todo lo que soy y llegare a ser, muchas gracias los amo.

A mis amigos:

Lo que logre con mi vida y lo que deseo hacer de la misma es el claro reflejo de lo mucho que han influido en mi vida, muchas gracias por quitarme a punta de patadas lo corrosivo e idiota, siempre pueden contar conmigo, siempre estaré aquí para todos ustedes, de una u otra forma.

A Montse:

Una persona muy especial para mí que siempre aparece cuando más la necesito, cuyas palabras me han sacado de los profundos momentos de desesperación y cansancio y que me han permitido terminar con este gran proyecto al que llamo mi carrera, aun cuando creas que no haces nada por mí, la verdad es que eso no podría ser más falso, gracias por todo. Recuerda que yo creo en ti. Lamento estar lejos casi todo el tiempo, pero no te preocupes ya encontrare una forma muy mañosa de solucionarlo es una promesa.

A mis compañeros de laboratorio:

Por todo lo que he aprendido a su lado, al laboratorio de Química Inorgánica 3 del Instituto de Química, Ciudad Universitaria, de ustedes he aprendido mucho, cada día pasamos por momentos a veces complicados y estresantes pero siempre salimos adelante, y un cordial agradecimiento a los alumnos del Dr. David Morales y al mismo doctor, por que su compañía y enseñanzas; han hecho mi estancia en el laboratorio placentera, instructiva, divertida e interesante.

AGRADECIMIENTOS.

El trabajo de investigación que se presenta para obtener el título de Químico fue realizado gracias al apoyo financiero otorgado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (DGAPA) proyecto No. IG200113.

Al Dr. Pankaj Sharma, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, por su apoyo, su tiempo, su ayuda y todo lo que me ha enseñado

A los técnicos de masas el Dr. Francisco Javier Pérez Flores y el Ing. Luis Velasco Ibarra, sin su apoyo este trabajo no se habría concluido.

A la familia De Anda Alejandro, Blanca mi querida hermanita, muchas gracias a ti y a tus padres por su confianza y amabilidad, por darme un lugar a donde llegar, y por todos estos años de amistad que seguramente son solo el comienzo, quiero verte crecer y ser feliz como la gran bióloga que eres, ya nos tocara ver momentos difíciles, pero siempre saldremos adelante amiga mía, ya nos toca construir nuestro caminos y hacernos de lo nuestro y de nuestro espacio, esas son tus palabras siempre sabias y útiles.

A la Jessy Pérez Pérez, mi otra querida hermanita, durante la preparatoria nunca fuimos grandes amigos, pero una vez en la facultad, cada quien por su lado nuestra amistad creció y seguramente seguirá creciendo mi QBP favorita, sigue adelante siempre adelante y recuerda que aunque no nos veamos puedes contar conmigo.

A mis amigos de Farmacia Héctor, Miriam, Mafer, Fanny, Angie, entre otros tantos, por compartir con los Químicos de la casa, esos

momentos de estrés estudiantil y también de fiestas y momentos geniales y divertidos que nunca olvidare.

A mis BQD favoritas, Montse, Pili y Anita, saben que las adoro es bueno contar con ustedes y poder platicar por horas de cosas bobas, absurdas o serias por igual, siempre han tenido mi confianza plena, cuídense mucho y recuerden que son una parte vital de mi vida, y aunque no pudimos pasar mucho tiempo juntos en la facultad recuerden que esto seguirá por mucho tiempo más.

A mis amigos, Gerardo, Guillermo, Yemeri, Jorge, Héctor, Gonzalo, Andrés, Alehli, Getze e Isabel por su apoyo, comprensión, tolerancia y sobre todo por dejarme compartir con ustedes esos maravillosos años en la FESC, saben que cuentan conmigo para lo que sea, perdón por las rabietas, y en verdad muchas gracias por el tiempo que pudimos pasar juntos, no lo cambio por nada en el mundo.

A mi generación Q36, por haberme permitido pasar con ustedes por esa terrible etapa llamada la quema de batas, seguramente muchos terminaron hartos y cansados, yo así termine, pero lo logramos, cambiamos todo lo que las demás carreras veían en la nuestra nos ganamos un lugar y fuimos el inicio de lo que seguramente en algunos años lograremos ver, para muchos no puede significar nada pero esos logros extracurriculares, el haber sacado a la carrera del anonimato, me siento muy orgulloso de haber formado parte de ello a su lado.

A mi equipo de trabajo, Rocío y Agustín por enseñarme a trabajar en atmósfera inerte, a Rodary, Gaby, Ruby y Claudia , por permitirme aprender de ustedes y dejarme enseñarles lo poco que sé, por las risas, y el trabajo, por el lindo equipo de investigación que tenemos muchas gracias.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

ÍNDICE

I. Introducción	2
II. Objetivos	
2.1. Objetivo General.....	4
2.2 Objetivos particulares.....	4
III. Hipótesis	5
IV. Antecedentes	
4.1 Tendencias generales de los elementos del grupo 16.....	6
4.2 Química de coordinación del selenio y telurio.....	14
4.2.1 Efecto <i>trans</i> debido a aceptores π	15
4.3 Ligantes y complejos de tipo pinza.....	20
4.4 Métodos de síntesis de compuestos selenoéter y teluroéter.....	23
4.5 Reactividad de los dicalcogenuros.....	25
4.6 Síntesis y liberación de acetales.....	26
V. Desarrollo experimental	
5.1 Técnicas preparativas.....	29
5.2 Reactivos utilizados.....	29
5.3 Instrumentación.....	31
5.4 Metodología experimental.....	
5.4.1 1,3-bis[(fenilselenil)metil]benceno	33
5.4.2 1,3-bis[([2-(1,1-dietoxi)metil]fenil}selenil)metil]benceno ..	36
5.4.3 (PdCl{C₆H₃-2,6-[CH₂Se(C₆H₅)₂})	38
VI. Análisis de resultados	
6.1 Compuesto 1	40
6.1.1 Compuesto 2	53
6.2 Compuesto 3	58
6.2.1 Compuesto 4	66
6.2.2 Compuesto 5	76
6.2.3 Compuesto 6	86
6.3 Compuesto 7	96
VII. Conclusiones	107
VIII. Perspectivas a futuro	109
IX. Referencia bibliográficas	110
X. Apéndice	I

I INTRODUCCIÓN.

El selenio y telurio son elementos de la familia VI A, presentan un interesante comportamiento químico como ligantes^[1-5], actuando como bases blandas, fueron poco estudiados hasta antes de 1970, probablemente debido a la falta de disponibilidad comercial de los mismos, así como a la creencia de que forman compuestos de olor fétidos y altamente tóxicos^[6]. En las últimas tres décadas, un número importante de publicaciones dedicadas a compuestos con ambos elementos ha aparecido en la literatura^[6,9]. Esto evidencia el aumento considerable en el interés de la síntesis y actividad de complejos que contengan ligantes con selenio y telurio^[10-12]. Sin embargo, incluso hoy en día no son muchos los compuestos de estos elementos que están disponibles comercialmente^[5].

En la actualidad haciendo uso de los equipos de RMN es posible obtener espectros de ^1H , ^{13}C , ^{77}Se y ^{125}Te ^[13], esto nos permite analizar la naturaleza de los enlaces en que forman parte estos elementos. Se ha encontrado un nuevo interés en los complejos metálicos de transición que tienen ligantes con Te(II) y Se(II), ya que los primeros pueden utilizarse como precursores para la síntesis de nuevos materiales semiconductores^[15], mientras que los complejos con selenio, prometen un amplio campo en el desarrollo de compuestos con actividad biológica, como anti cancerígenos ó antioxidantes.

En la química inorgánica el interés en los ligantes de selenio y telurio ha crecido ampliamente, siendo los más estudiados los ligantes de tipo selenoéteres y teluroéteres, así como sus respectivos ligantes politelurio y poliselenio^[6], y halotelurio y haloselenio^[15], esto se debe a que son bases blandas, que tienden a formar compuestos estables con ácidos blandos como el Pd(II), Pt(II) y Ru(II), formando compuestos quelatos de alta estabilidad que también podrían presentar actividad catalítica. Se ha encontrado que los compuestos metalacíclicos de selenio y telurio de cinco y seis miembros son los más estables^[6], los ligantes de selenio y telurio presentan tendencia a oxidarse en presencia del oxígeno, pero que se estabilizan una vez que se han coordinado a un metal.

II. OBJETIVOS.

2.1 Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de selenio y telurio con una estructura homologa a la de los éteres que podrían fungir como ligantes con metales de transición blandos como el paladio para aportar nuevo conocimiento a la química de los calcógenos, así como también a química de coordinación que involucra estos ligantes.

2.2 Objetivos particulares:

- Sintetizar nuevos compuestos de selenio y telurio mediante reacciones de inserción ó reducción, en presencia de halogenuros orgánicos para obtener compuestos del tipo selenoéter ó teluroéter, según sea el caso.
- Caracterizar los compuestos de selenio y telurio obtenidos por distintas técnicas instrumentales tales como Resonancia Magnética Nuclear, Espectrometría de Masas, Difracción de Rayos X y Análisis Elemental.
- Analizar la capacidad coordinante de los compuestos obtenidos usando una fuente apropiada de metal.

III. HIPÓTESIS.

Dado que es posible que en presencia de haluros orgánicos se puedan obtener vía una reacción de sustitución compuestos tioéter, bajo estas condiciones es posible obtener compuestos organometálicos del selenio y telurio.

Así mismo, dado que los tioéteres muestran un carácter de ligante con metales de transición es posible obtener complejos semejantes de selenoéter y telurioéter.

IV. ANTECEDENTES

4.1 Tendencias generales de los elementos del grupo 16.

El grupo 16 de la tabla periódica de los elementos químicos constituye la cuarta columna del bloque p y comprende a los elementos oxígeno, azufre, selenio, telurio y polonio. Las capas de valencia poseen una estructura formalmente similar a la del oxígeno, pero, más allá de la estequiometría de los compuestos más simples, hay pocas semejanzas entre las características de estos elementos con el oxígeno.

A todos los átomos les faltan dos electrones para tener la configuración del gas noble siguiente, y los elementos muestran una química preferentemente covalente, esencialmente no metálica, con excepción del polonio, y en menor grado el telurio. Los estados de oxidación característicos para estos elementos son 0, 2, 4 y 6.

Los elementos de este grupo pueden completar la configuración de gas noble formando:

- a) Iones calcogenuro S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , aunque dichos iones solo existen en sales de los elementos más electropositivos como el sodio.
- b) Formando dos enlaces de carácter predominantemente covalente.
- c) Formando especies iónicas, con un enlace y una carga negativa (RS^- , RSe^- , RTe^-).

d) Formando tres enlaces con una carga formal positiva.

En la tabla 4.1 se presentan algunas de las propiedades de los elementos del grupo 16.

Tabla 4.1. Algunas propiedades del grupo 16.

Propiedad	S	Se	Te	Po
Estructura electrónica	[Ne]3s ² 3p ⁴	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 5p ⁴
Punto de fusión	119 ^a	217	450	254
Punto de ebullición	444.6	684.8	990	962
Radio iónico ^a	1.90	2.02	2.22	2.30
Radio covalente ^b	1.03	1.17	1.37	-
Electronegatividad*	2.5	2.4	2.1	2.0

^a(Å) Para la especie X²⁻.

^b(Å) Para la especie R-X-R.

*Tipo Pauling

Existe una gran diferencia entre las características químicas del oxígeno y las del azufre, con variaciones graduales que a través de la secuencia S, Se, Te, Po se hacen cada vez más evidentes. Estas diferencias son atribuidas, entre otras cosas a las siguientes:

a) Las bajas electronegatividades de los elementos comprendidos entre el azufre y el polonio, disminuyen el carácter iónico de aquellos compuestos que son formalmente análogos a los del oxígeno, alterando las estabildades relativas de los diversos tipos de enlaces y disminuyendo drásticamente la importancia del puente de hidrógeno, aunque es cierto que existen interacciones débiles de tipo E...H-E.

- b) El máximo número de coordinación no se limita a cuatro, ni se limita la valencia a dos, como el caso del oxígeno, ya que hay orbitales d vacíos de baja energía que pueden participar en la formación de enlaces.
- c) El azufre muestra una alta tendencia a formar cadenas, de manera tal que forma compuestos que no tienen análogos con el oxígeno, selenio, telurio, ni polonio.

Aunque la tendencia a formar cadenas del selenio y el telurio es mucho menor que la del azufre, si logran formar largas cadenas e incluso anillos (solo el selenio)^[16] en sus formas elementales. No se presentan cadenas ramificadas ya que la valencia del elemento es sólo dos.

Hay cambios graduales evidentes asociados al aumento del tamaño y disminución de la electronegatividad y otros factores como por ejemplo:

- a) La estabilidad térmica decreciente de los hidruros correspondientes de la forma H_2E , así el H_2Te es muy endotérmico.
- b) Creciente carácter metálico en los elementos.
- c) Creciente tendencia a formar complejos aniónicos de la forma EX_6^{2-} , donde $E = Se, Te, Po$ y $X = Cl, Br$ ó I .
- d) Decreciente estabilidad de los compuestos formados con los elementos de esta familia en altos estados de oxidación.
- e) Aparición de propiedades catiónicas en el Polonio, así como también en el Telurio.

Tanto el selenio como el telurio muestran una alta tendencia a formar enlaces secundarios^[16] en los compuestos cristalinos. En ciertos compuestos, además de los enlaces simples normales, hay interacciones de enlaces adicionales que dan como consecuencia distancias mucho mayores que las de los enlaces sencillos, pero más cortas que las distancias de Van der Waals. Situación que no deja de presentarse en las interacciones de tipo puente de hidrógeno. Este tipo de interacciones se presenta en otros compuestos de elementos pesados no metálicos, que están coordinadamente insaturados.

Según el modelo de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (MRPECV) o de Gillespie, los compuestos de la fórmula X_2E , donde $E = S, Se, Te$ y $X =$ cualquier grupo, corresponden al número estérico cuatro con dos pares de electrones libres, correspondiéndole por lo tanto una estructura angular, donde los pares electrónicos libres adoptaran una disposición tetraédrica irregular respecto de los sustituyentes de E . La geometría exacta y los ángulos de enlace entre los sustituyentes dependen de dos factores principalmente, el grado de repulsión producido por los pares libres de electrones y la actividad estereoquímica de los mismos. Los ángulos de enlace se incrementan mientras se desciende en el grupo, este fenómeno ha sido discutido basándose en el efecto del par inerte^[16]. El par de electrones s se encuentra menos disponible al descender en el grupo, por lo tanto, los enlaces que se forman ocurren principalmente a través de orbitales p ,

con el resultado de que los ángulos de enlace se acercan cada vez más a los 90° .

Pese a que los compuestos de tipo SX_2 , SeX_2 , TeX_2 ($X =$ halógenos, alquílos ó arilos), del mismo modo que los compuestos de tipo OX_2 se pueden comportar como donadores gracias a la presencia de electrones no compartidos, existe una gran diferencia: El átomo de oxígeno no puede tener otra función más que la de simple donación, ya que no cuenta con orbitales accesibles, caso contrario, el S, Se, y Te tiene orbitales d vacíos con energías bastante bajas. Así que, cuando el átomo al que donan estos elementos tiene electrones en orbitales de la misma simetría que los orbitales d vacíos, puede presentarse el fenómeno de la retrodonación, lo que producirá un carácter de enlace múltiple. Este factor es en especial importante para la estabilidad de los complejos que se forman con los metales de transición, donde las uniones $d\pi - d\pi$ contribuyen de manera sustancial en los enlaces.

De la misma forma se sabe que la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los compuestos de tipo selenoéter y telurio-éter arílicos dependen considerablemente de los sustituyentes en el anillo aromático.

El telurio no se encuentra como elemento libre comúnmente y generalmente está asociado con selenio, también forma minerales

mixtos con azufre y algunos metales como la silvanita (AuAgTe_4), nagyagita ($\text{Pb}(\text{Pb},\text{Sb})\text{S}_2(\text{Au},\text{Te})$), hessita (Ag_2Te), tetradimita ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), altaíta (PbTe), coloradoíta (HgTe), calaverita (AuTe_2) y algunos otros sulfuros mixtos de oro, plata, cobre, hierro y mercurio, así como el óxido de telurio. El selenio se encuentra muy distribuido en la corteza terrestre en la mayoría de las rocas y suelos, encontrándose en bajas concentraciones que oscilan entre 0.1 y 2.0 ppm. Al igual que el telurio se encuentra normalmente asociado a otros metales en la forma de minerales mixtos y minerales de tipo sulfuro como la aguilanita (Ag_4SeS), berzelianita (Cu_{2-x}Se) ($x \approx 0.12$), clauthalita (PbSe), drysdallita (MoSe_2), guanajuatita (Bi_2Se_3), Tiemannita (HgSe) y umangita (Cu_3Se_2), la francsita ($\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$) es un mineral mixto de tipo óxido y la schmiederita ($\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3)(\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{OH})_4$) es un mineral mixto de tipo sulfato. El selenio raramente se encuentra en estado nativo obteniéndose de forma mayoritaria como un subproducto del refinamiento del cobre, apareciendo este en los lodos de electrólisis junto con el telurio, (Se 5-25%, Te 2-10%). La producción comercial se realiza mediante la tostación de cenizas de sosa o ácido sulfúrico de los lodos.

Cuando se calientan al aire, se oxidan en presencia del oxígeno formando los dióxidos correspondientes (SeO_2 y TeO_2) que son sólidos poliméricos blancos que forman redes tridimensionales con número de coordinación de cuatro^[16]. El selenio y telurio son estables

a bajos estados de oxidación, pero es posible sintetizar los trióxidos correspondientes (SeO_3 , TeO_3).

Reaccionan con los halógenos formando compuestos con estado de oxidación que oscilan entre 1 y 6, es posible estabilizar el estado de oxidación +6 en el telurio y selenio empleando flúor u oxígeno.

Algunas tendencias generales de los ligantes organoselenio y organotelurio comparados con compuestos azufrados es la baja estabilidad de los enlaces Se-C y Te-C, la basicidad de Lewis que es relativamente baja, y el incremento en la tendencia a presentar números de coordinación altos.

El selenio elemental puede encontrarse en diversas formas alotrópicas, siendo el selenio cristalino la más común, adopta una estructura cristalina hexagonal y funde a 220.5°C y tiene una densidad de 4.39 g/cm^3 . La configuración electrónica del estado basal del selenio es $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$, teniendo dos electrones desapareados en cada uno de los orbitales p, Los estados de oxidación estables del selenio son -2, 2, 4 y 6, siendo el primero el más común. El selenio (II) es ácido. En la tabla 4.2 se muestran algunos datos acerca de la isotopía del selenio.

Tabla 4.2. Isotopía del Selenio.

Isótopo	Masa atómica	Abundancia natural	Vida media	Spin nuclear
⁷⁴ Se	74.6233	0.87%	Estable	0
⁷⁶ Se	76.6409	9.36%	Estable	0
⁷⁷ Se	77.6497	7.63%	Estable	½
⁷⁸ Se	78.6568	23.78%	Estable	0
⁸⁰ Se	80.6761	49.61%	Estable	0

El telurio es un metaloide que puro presenta un brillo metálico notable, y que presenta una estructura cristalina hexagonal, funde a 449.5°C y tiene una densidad de 6.240 g/cm³. La configuración electrónica del estado basal del telurio es [Kr]4d¹⁰5s²5p⁴, teniendo dos electrones desapareados en cada uno de los orbitales *p*. Los estados de oxidación estables del selenio son -2, 2, 4 y 6, siendo el primero el más común. El telurio (II) es anfótero. En la tabla 4.3 se muestran algunos datos acerca de la isotopía del telurio.

Tabla 4.3. Isotopía del Telurio.

Isótopo	Masa atómica	Abundancia natural	Vida media	Spin nuclear
¹²⁰ Te	120.0134	0.09%	Estable	0
¹²² Te	122.0309	2.55%	Estable	0
¹²⁴ Te	124.0486	4.74%	Estable	0
¹²⁵ Te	125.0574	7.05%	Estable	1/2
¹²⁶ Te	127.0662	18.84%	Estable	0

4.2. Química de coordinación del selenio y telurio.

El número de coordinación del selenio y el telurio es variable, y puede tomar valores entre dos, tres, cuatro y seis, siendo el dos el más común, dada la tendencia de ambos elementos a preferir estados de oxidación bajos, el número de coordinación tres y seis solo es estable en presencia de agentes oxidantes fuertes como lo son el oxígeno y el flúor, formándose los compuestos de tipo EO_3 y EF_6 , siendo $E = Se$ ó Te , en estado de oxidación 6+. La teoría predice que los compuestos de $Se(II)$ y $Te(II)$ poseen dos enlaces a través de orbitales híbridos sp^3 . Es de esperarse de esta forma que los compuestos de selenio y telurio tengan ángulos de enlace variables mayores a 90° , indicando así la existencia de dos pares electrónicos libres. Los compuestos de selenio y telurio 4+ generalmente utilizan orbitales sp^3d híbridos, los cuales dan por resultado una geometría de balancín con complejos tetra coordinados, indicando la presencia de un par electrónico. De la misma forma los compuestos de selenio y telurio 6+, utilizan orbitales híbridos sp^3d^2 resultando en una geometría octaédrica. La coordinación predominante de los ligantes del selenio y telurio varía dependiendo de la estructura del ligante, los ligantes aniónicos de tipo selenuro y teluro, así como los de tipo selenio-éter y teluro-éter, es predominantemente η^1 (tipo 1), por medio de un par electrónico libre al centro metálico, figura 4.1. Sin embargo también se conocen ligantes de selenio y telurio de tipo puente (tipo 2)^[17].

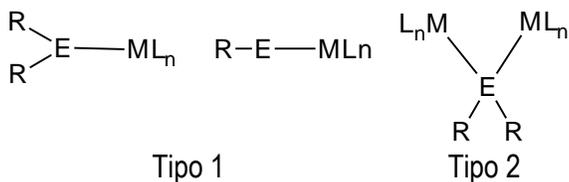


Figura 4.1. Tipos de coordinación del átomo de selenio y telurio.

4.2.1 Efecto *trans* debido a aceptores π .

Antes de continuar con la parte referente al efecto *trans* es importante diferenciar en primera instancia entre el efecto *trans* y la influencia *trans*.

La influencia *trans* es una medida de la capacidad que tiene un ligante de debilitar la habilidad coordinante del ligante *trans* al mismo, y está relacionado solamente con el estado basal del complejo. Por lo tanto, la labilización del estado basal se encuentra directamente relacionada con una alta influencia *trans* y, así, es una medida de las propiedades del enlace σ de un ligante. El criterio más aceptado para la cuantificación de la influencia *trans* de los ligantes es la comparación de las distancias de enlace (entre los ligantes y el centro metálico obtenidas de una serie de estructuras cristalográficas relacionadas entre sí).

El efecto *trans* está definido como la habilidad que tienen ciertos ligantes para favorecer la sustitución (efecto cinético) de un ligante *trans* a el mismo, es decir modifica la rapidez con la cual un ligante

trans a él mismo es sustituido por otro ligante, y está directamente relacionado con la reactividad del complejo, por lo que es a la vez un efecto cinético dependiente de la diferencia de energías entre el estado basal y el estado de transición de una determinada reacción. Un efecto *trans* alto puede ser atribuido a la labilización del estado basal (los ligantes que muestran un alto efecto *trans* debido a sus propiedades de enlace σ muestran una influencia *trans* alta, en el caso de buenos donadores σ como el H⁻ y CH₃⁻) o a la estabilización del estado de transición por deslocalización de carga cuando se tienen ligantes que son buenos aceptores π .

En un complejo cuadrado, tres orbitales (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} , también llamados orbitales de no enlace porque en ellos sólo residen los electrones de valencia del metal y no de los ligantes) tienen simetrías adecuadas para tener una interacción de tipo π (es decir, una interacción con los orbitales moleculares de antienlace del ligante π^*) derivados de los orbitales p de valencia pero sólo los orbitales d_{xy} y d_{yz} interaccionan con ambos miembros de un par de ligantes *trans* el uno al otro. Si se observa la figura 4.2, se puede ver que el orbital d_{xz} es compartido por un ligante (buen grupo saliente) y por otro ligante *trans* al primero.

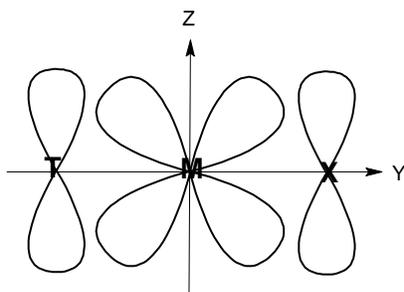


Figura 4.2. Interacción $p\pi-d\pi$

Cuando se forma la estructura intermedia con geometría bipirámide trigonal debido a la adición de otro ligante, (figura 4.3) cuatro orbitales d (xz , yz , x^2-y^2 y xy) tiene la simetría correcta para poder tener interacciones π .

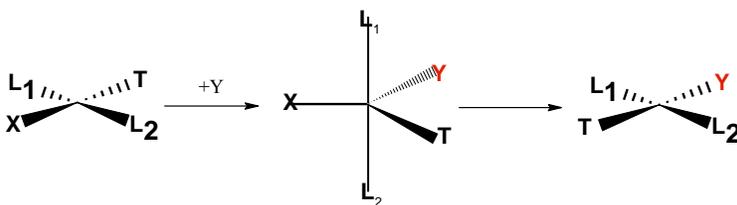


Figura 4.3. Mecanismo de una reacción de sustitución para un complejo cuadrado vía un intermediario con geometría de bipirámide trigonal.

La especie bipirámide trigonal que se forma durante la reacción y después se reordena para dar lugar a productos, puede existir ya sea como complejo activado o como verdadero intermediario. La diferencia entre ambos depende esencialmente del tiempo de vida de la especie. El término intermediario implica que una especie tiene un tiempo de

vida detectable y que por lo menos es un poco más estable que cualquier complejo activado que se forme a lo largo de la vía de reacción (figura 4.4).

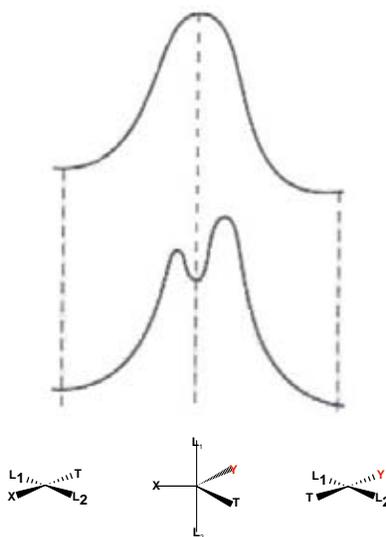


Figura 4.4. Coordenadas de reacción y perfil de energía para una reacción de sustitución en un complejo cuadrado que tiene a) un complejo activado bpt y b) un intermediario bpt.

El efecto *trans* tiende a incrementar la velocidad de reacción e induce la partida de X en preferencia a él mismo o los ligandos *cis*. Esto se produce de dos formas: Desestabilizando el estado basal al debilitar el enlace metal-ligante en la posición *trans* a sí mismo, o puede de alguna manera estabilizar el estado de transición. Cualquier modo (o combinación de ellos) sirve para acelerar la reacción, porque reduce la energía de activación (E_a).

El efecto de T sobre el sobre el enlace M-X en un complejo cuadrado (su influencia *trans*) puede considerarse en términos de orbitales metálicos que T y X tienen en común. El orbital metálico p_x es direccional y es compartido por ambos ligantes (figura 4.5). Cuando T forma un enlace σ fuerte con M, M-X se debilita, porque el orbital p_x no se encuentra disponible para X. El efecto neto es desestabilizar el sustrato y, por tanto, reducir E_a .

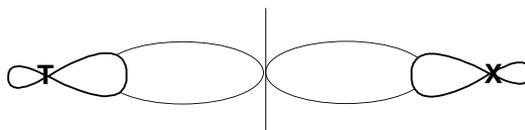


Figura 4.5. Competencia de ligantes *trans* (T) y el grupo que sale (X) por un orbital p_x metálico en un complejo cuadrado.

Los ligantes como el CO y CN^- , no son buenos donadores σ , pero pueden acelerar mucho la reacción de sustitución. Las excepciones de este tipo se explican considerando cómo podrían afectar a la energía del estado de transición más bien en términos de su influencia sobre el estado basal. Tanto CO, como CN^- son buenos ligantes aceptores π . Lo cual significa que pueden retirar con eficacia la densidad electrónica que se acumula sobre el metal como resultado de la adición de un quinto ligante.

Es muy probable que tanto los factores σ como π contribuyan al orden de los ligantes en la serie del efecto *trans*, pero como ocurre con otros argumentos σ - π , existe una amplia gama de sistemas en los que la

capacidad donadora σ y aceptora π varían tanto que no es posible establecer una tendencia clara.

4.3. Ligantes y complejos de tipo pinza.

En 1976 Moulton y Shaw^[18] sintetizaron por primera vez un ligante de tipo pinza, el ligante correspondía a un nuevo y novedoso compuesto derivado de la difosfina. Este tipo de ligantes fueron olvidados por un largo tiempo hasta que en la década de los 80's una cuidadosa reexaminación de las propiedades de los complejos formados a partir de ligantes pinza reveló una alta estabilidad térmica lo cual los potencio como catalizadores para fase homogénea. Hoy en día esta especie de compuestos ha sido modificados como resultado de múltiples estudios en catálisis encontrándose además aplicaciones en nano ciencia y sensores químicos.

Los complejos de tipo pinza consisten en un centro metálico y un ligante pinza, este último consiste en un sistema tridentado como se muestra en la figura 4.6.

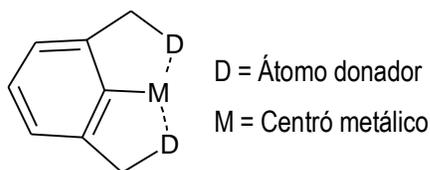


Figura 4.6. Complejo de tipo pinza

El enlace sigma entre el carbono y el centro metálico es el responsable de la termo estabilidad característica de estos complejos, este enlace previene la disociación y descomposición del mismo, mientras que el tipo de átomo donador así como sus correspondientes sustituyentes permiten gran control de las propiedades electrónicas y estéricas del complejo. La modificación de los sustituyentes ha permitido en recientes años la incorporación de centros estereoquímicos capaces de inducir quiralidad durante ciertos procesos catalíticos.

Dada su estructura los ligantes pinza son clasificados como ligantes SCS, en caso de que el átomo donador sea azufre, o PCP tratándose de fosforo el átomo donador (siendo los sistemas donadores de azufre y fosforo los más estudiados), también los correspondientes homólogos con piridina han sido ampliamente estudiados en cuyo caso se trata de ligantes de tipo SNS ó PNP. Los ligantes de tipo pinza también se han sintetizado a partir de sistemas donadores que contienen fosfinitos y carbenos. Dados los estudios recientes podemos simplificar a los complejos de tipo pinza con la figura 4.7.

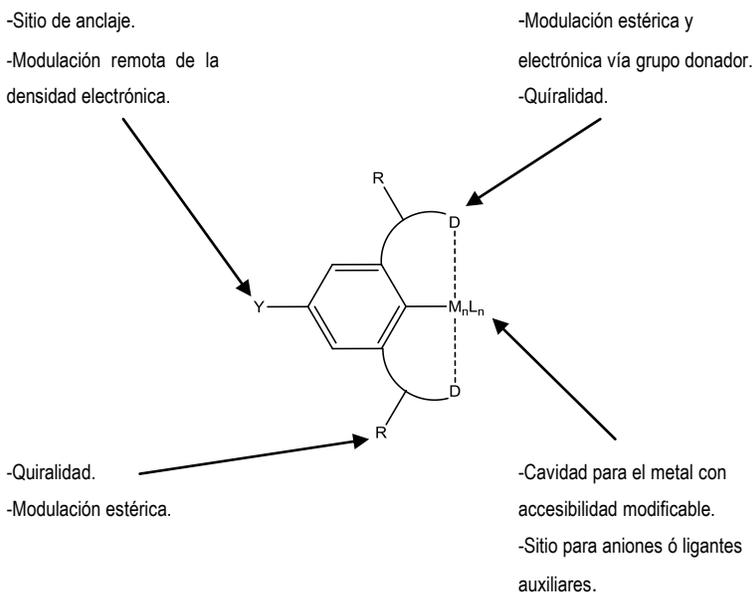


Figura 4.7. Modulación electrónica, estérica y quiral de los complejos de tipo pinza.

La facilidad para modificar las propiedades de estos ligantes y sus respectivos complejos los han hecho blanco de una gran cantidad de usos y aplicaciones, principalmente en el área de catálisis para procesos tales como:

- Reacción de Heck.
- Acoplamiento de Suzuki-Miyaura
- Dehidrogenación de alquenos.
- Reacción de transferencia de hidrógeno.
- Condensaciones aldólicas.
- Alquilación asimétrica.

4.4. Métodos de síntesis de compuestos selenoéter y teluroéter.

La química organometálica del grupo 16 de la tabla periódica se ve confinada al selenio y telurio únicamente ya que el oxígeno y el azufre son no metales típicos, y la fuerte radiación α del núcleo de $^{210}_{84}\text{PoPo}$ destruye rápidamente la esfera de coordinación.

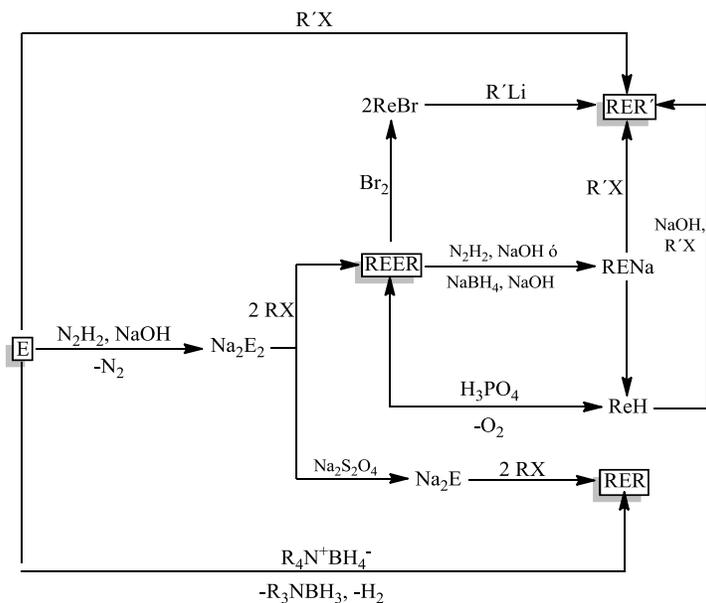
Desde el punto de vista de la química de coordinación, la estabilización de moléculas altamente reactivas como el selenoformaldehído (H_2CSe) o el telurocarbonilo (CTe) en complejos de metales de transición es de amplio interés. Bachgaard observó en 1981 que el radical de la sal catiónica del perclorato de bis(tetrametil-tetraselenofulvaleno), que a 1.5 K presenta un estado de superconductividad.

La síntesis del telurio de cadmio (CdTe) y la formación de capas finas del mismo por medio de la técnica MOCVD (Metal Organic Vapour Phase Deposition) dio como resultado un material que promete ser un interesante semiconductor con amplias aplicaciones en el campo de los dispositivos electrónicos^[17].

En comparación con los compuestos de azufre, sintéticamente hablando los compuestos de selenio presentan la facilidad de ser producidos bajo condiciones de reacción mucho más suaves. El selenio y el telurio prefieren permanecer en estado de oxidación bajos. De esta forma la química organometálica del selenio y el telurio está dominada por el Se(II) y Te(II) .

Comparado con el azufre, los selenoles RSeH son más ácidos que los tioles RSH, los selenatos (RSe⁻) son más nucleofílicos que los tiolatos (RS⁻), los haluros de selenilo (RSeX) son más electrofílicos que los haluros sulfenilo (RSX). Los reactivos de partida de los compuestos organometálicos de selenio y telurio son versátiles y relativamente fáciles de obtener, entre estos tenemos a los compuestos selenoéter y teluroéter (RSeR ó RTeR) y los diselenuros y diteluros correspondientes (RSeSeR ó RTeTeR). Podemos resumir la síntesis de compuestos organometálicos de selenio y telurio en el esquema 1 que se muestra a continuación.

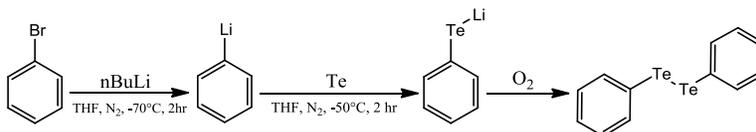
Esquema 1. Resumen de síntesis donde E = Se ó Te.



4.5. Reactividad de dicalcogenuros.

Los disulfuros son compuestos químicos que en su estructura presentan un enlace S-S, donde cada azufre tiene un estado de oxidación de -1. Se comportan como ácidos de Lewis y reaccionan en medio reductor para formar dos iones tiolato, además de reaccionar con reactivos de Grignard y organolitados para formar tioéteres. El selenio y el telurio pueden formar compuestos homólogos a los disulfuros como el difenil diselano (Ph-Se-Se-Ph) y el difenil diteluro (Ph-Te-Te-Ph), estos compuestos presentan una reactividad similar a la de los disulfuros. Dado su carácter electrófilo los dicalcogenuros no pueden comportarse como ligantes, pese a tener pares electrónicos libres, pero si pueden sufrir reacciones de adición oxidativa a centros metálicos^[17].

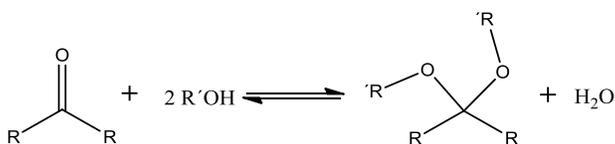
El difenil diteluro, es uno de los reactivos de partida en la síntesis de compuestos de nuestro interés, se trata de un electrófilo simétrico, que puede ser sintetizado de acuerdo a la ecuación 1 que se muestra a continuación. El difenil diselenuro puede ser obtenido de forma similar.



Ecuación 1.

4.6 Síntesis y liberación de acetales.

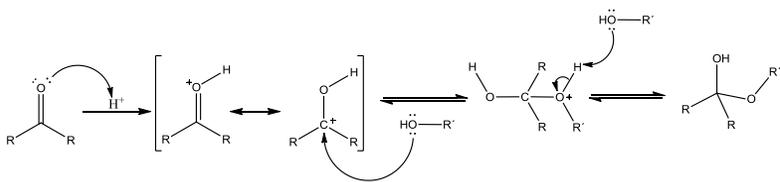
Las cetonas y los aldehídos reaccionan con los alcoholes para formar acetales. En la formación de un acetal, se agregan dos moles de un alcohol al grupo carbonilo y se elimina una molécula de agua mediante catálisis ácida como se muestra en la ecuación 2.



Ecuación 2.

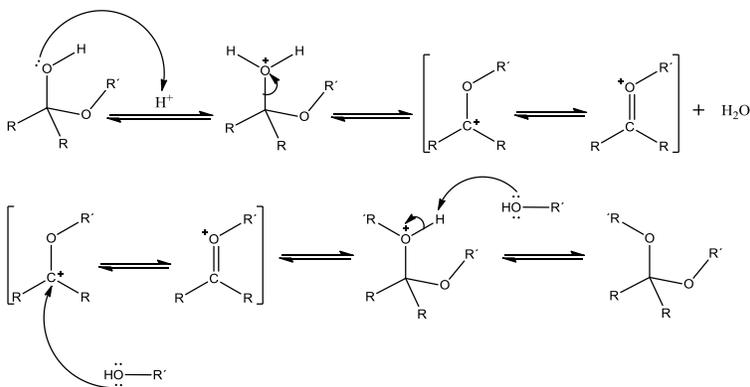
Esta reacción es de gran utilidad en síntesis ya que los acetales son resistentes a medios alcalinos, cuando un grupo carbonilo es derivatizado a un acetal, para poder realizar una reacción sobre el mismo, se conoce como reacción de protección, estas reacciones tiene la singularidad de tornar inerte a un grupo funcional, que en el medio de la reacción podría perderse y formar compuestos indeseados.

El primer paso en la formación de acetales consiste en una adición típica a grupo carbonilo catalizada por medio ácido. El catalizador protona al grupo carbonilo y el alcohol (nucleófilo débil) ataca al carbonilo protonado que ha sido activado. La pérdida de un protón del intermediario cargado positivamente origina el hemiacetal de acuerdo al esquema 2 que se muestra a continuación.



Esquema 2.

La segunda mitad del mecanismo consiste en convertir del hemiacetal al acetal que es más estable. La protonación del grupo hidroxilo, seguida por la pérdida de una molécula de agua, produce un carbocatión estabilizado por resonancia. El ataque del metanol al carbocatión, seguido por la pérdida de un protón, produce el dialquil acetal (esquema 3).



Esquema 3.

Un mecanismo semejante explica la reacción catalizada por ácido entre un aldehído y un alcohol para formar el hemiacetal

correspondiente. La reacción posterior con otro equivalente del alcohol produce un acetal.

Todas estas reacciones son reversibles y sus constantes de equilibrio determinan las proporciones de reactivos y productos presentes en el equilibrio. Para los aldehídos simples, las constantes de equilibrio generalmente favorecen a los acetales. Al tratarse con aldehídos impedidos y con la mayor parte de las acetonas, las constantes de equilibrio favorecen a los compuestos carbonílicos y no a los acetales. En esas reacciones, el alcohol se usa con frecuencia como disolvente para asegurar un gran exceso. El agua que se forma como subproducto de la reacción se elimina por destilación para forzar el equilibrio hacia el acetal.

A la inversa, la mayor parte de los acetales se hidrolizan simplemente agitándolos con ácido diluido en agua. El gran exceso de agua impulsa el equilibrio hacia la acetona o el aldehído correspondiente. El mecanismo de reacción es simplemente el inverso al de la formación del acetal.

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

5.1 Técnicas preparativas.

La preparación de compuestos químicos sensibles al aire requiere del uso de técnicas especiales que permiten el control y manipulación de los mismos, asegurando su preservación. Para el desarrollo de este trabajo experimental se recurrió a una línea doble vacío/nitrógeno como la que se muestra en la figura 5.1, técnicas de manejo de reactivos sensibles al aire, y material de vidrio Schlenk.

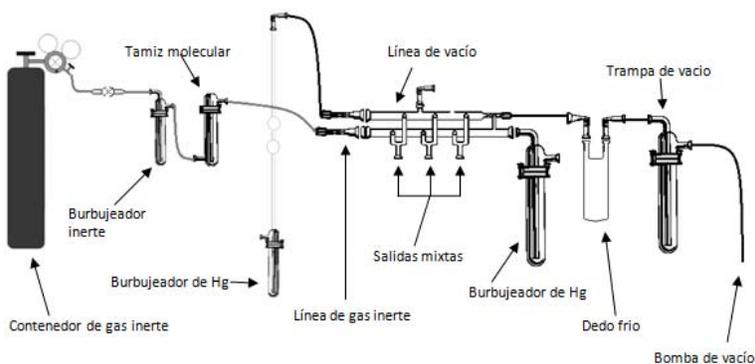


Figura 5.1. Esquema general de una línea de vacío/gas inerte.

5.2 Reactivos utilizados.

En la tabla 5.1 se proporciona una lista completa de los reactivos utilizados, incluyendo sus especificaciones de compra y algunas propiedades físicas.

Tabla 5.1 Reactivos utilizados.

Compuesto	Especificaciones/Proveedor
Telurio, polvo	Malla 200, 99.8% (Aldrich).
Selenio, polvo	Malla 100, 99.99% (Aldrich).
α,α' -Dibromo-m-xileno.	97% (Aldrich).
Difenil ditelurio.	98% (Aldrich).
Difenil diselenio.	98% (Aldrich)
Borohidruro de sodio.	98% (Strem Chemicals).
Hidróxido de sodio	98% (Aldrich).
Tetracloropaladato (II) de potasio.	98% (Aldrich).
Tetracloroplatinato (II) de potasio.	99.99% (Aldrich)
Fenilitio.	Solución en dibutil éter, 1.8M (Aldrich).
n-Butilitio.	Solución en hexano, 2.5 M (Aldrich).
2-Bromobenzaldehido dietilacetal	98% (Aldrich)
Ácido clorhídrico	Reactivo ACS, 37% (Aldrich).
Magnesio,	Malla 4-30, 99.98% (Aldrich).
Sodio.	En aceite mineral, 99.9% (Aldrich).
Iodo.	Solido 99.8%, (Aldrich).
Benzofenona.	Fluka 99.9% (Aldrich).
THF.	99.8% grado RA, (Tecsiquim).
Etanol.	Reactivo ACS, 99.5% (Aldrich).
Cloroformo.	Grado RA, 99.8% (Meyer)
Hexano.	Grado RA, 99.5% (Tecsiquim)
Acetato de etilo.	Grado RA, 99.5% (Meyer)
Acetona.	Grado RA, 99,5% (Meyer)
Silica gel de alta pureza	Tamaño de poro 60Å, malla 200-425 y 35-60 (Aldrich).

Tabla 5.1 Reactivos utilizados (continuación).

Compuesto	Especificaciones/Proveedor
Alúmina	Activada, neutra, Brockmann 1
Cloroformo-d.	99.8% D, (Aldrich).
Acetona-d6	99.96%D, (Aldrich)
DMSO-d6	99.9%D, 0.03% v/v TMS (Aldrich)
Nitrógeno comprimido.	99.998% (Infra)
Nitrógeno líquido	99.998% (Praxair).

*Propiedades a condiciones normales de presión y temperatura, % Disolvente deuterado para resonancia magnética nuclear, RA: disolvente grado reactivo analítico, al menos 98% de pureza.

5.3 Instrumentación.

La caracterización de los diversos compuestos sintetizados se llevó a cabo por diversas técnicas fisicoquímicas convencionales.

Los puntos de fusión fueron obtenidos en un fusiómetro Melt-temp Electrotermal, con un termómetro digital Fluke 51II y no están corregidos.

Los espectros de masas fueron obtenidos con un espectrómetro de alta resolución JEOL MS station JMS 700 por el método de bombardeo atómico rápido de tipo positivo (FAB⁺).

Los espectros de Infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro FTIR Bruker modelo Tensor 27 analizando los compuesto en Cel.

Los compuestos fueron analizados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) utilizando cloroformo y DMSO deuterados como medio de análisis. Las técnicas unidimensionales utilizadas fueron ^1H , ^{13}C y ^{77}Se ; y bidimensional de correlación (COSY). Los espectros fueron obtenidos en un equipo de RMN Oxford 300 (^1H : 300 MHz; ^{13}C : 76 MHz; ^{77}Se : 57 MHz). Los espectros fueron referenciados con CDCl_3 en ^1H y ^{13}C (δ 7.26 y 77.16 ppm respectivamente) y DMSO-D_6 (δ 2.50 y 39.52 ppm respectivamente), los espectros de selenio fueron referenciados con un estándar externo de $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Se}_2$ en CDCl_3 con una señal en 463 ppm.

Los compuestos que generaron un monocristal fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal en un Difractómetro Bruker D8 Venture κ -geometry y Bruker Smart Apex CCD 01-670.01 y se usó el método directo. La longitud de onda de trabajo fue $\text{Mo K } \alpha$ (0.7170 Å).

5.4 Metodología experimental.

5.4.1 Síntesis del compuesto 1,3-bis[(fenilselenail)metil]benceno (Compuesto 1)

En un matraz de bola Schlenk de 100 mL bajo atmósfera inerte se agregaron 8.163 g de NaOH (20 mmol), THF (40 mL) y de agua destilada (2 mL), dejándose en agitación hasta la solvatación del NaOH, posteriormente se agregaron 0.772 g de NaBH₄ (20 mmol), dejándose en agitación hasta que se observó una fase homogénea, posteriormente se agregaron 3.185 g de C₁₂H₁₀Se₂ (10 mmol) a la solución reductora recién preparada, se dejó en reflujo a 70°C durante 2 horas, una vez transcurrido el tiempo la solución amarilla se decoloró.

Por otro lado, en un matraz de bola Schlenk de 100 mL se agregaron 2.7212 g de α,α' -dibromo-*m*-xileno en 40 mL de THF dejándose en agitación durante 5 min. Todo manipulado bajo atmósfera inerte en la línea doble de vacío.

Posteriormente se adicionó la solución de α,α' -dibromo-*m*-xileno en THF gota a gota a la solución de C₁₂H₁₀Se₂ en medio reductor y se dejó en reflujo durante 1 hora a 70°C, una vez transcurrido ese tiempo se dejó que la solución alcanzara la temperatura ambiente y se dejó en agitación bajo flujo de nitrógeno durante 12 horas más.

Pasado el tiempo. La mezcla de reacción se vertió sobre 100 mL de agua destilada burbujeada previamente con N₂, con el fin de eliminar

de la fase orgánica los residuos de NaOH y NaBH₄. El compuesto fue extraído mediante tres extracciones sucesivas de 25 mL de cloroformo, secando posteriormente la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro, se eliminó el disolvente del compuesto a presión reducida en el rotavapor, fue filtrado en columna de celita y purificado por cromatografía en capa fina preparativa, el compuesto obtenido fue un aceite liviano de color verde claro con un aroma desagradable característico.

El producto de reacción se dejó en desecador a presión reducida durante una semana, al término de la misma el líquido resultante fue disuelto en la mínima cantidad posible de CHCl₃ y se dejó en el congelador a -20°C durante 48 horas. Transcurrido el tiempo se obtuvieron cristales de color blanco con un punto de fusión entre 39.4 y 40.4°C, completamente solubles en hexano, acetato de etilo, cloroformo, acetona, diclorometano, y poco solubles en etanol y metanol; el rendimiento obtenido fue del 76%.

Formula empírica: C₂₀H₁₈Se₂

Peso: 416.27 g mol⁻¹.

Punto de fusión: 39.5-40.5°C.

δ en RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): 7.46 (4H, dd, He), 7.26 (4H, dd, Hf), 7.20 (2H, s, Hg), 7.12 (1H, td, Ha), 7.07 (2H, s, Hb), 7.04 (1H, s, Hc), 4.05 (4H, s, ²J_{HSe} 69.23 Hz, Hd).

δ en RMN de ^{13}C (76 MHz, CDCl_3 , ppm): 138.54, 133.30 ($^1J_{\text{CSe}}$ 31.92 Hz, C6), 130.30, 129.25, 128.86, 128.32, 127.26, 127.11, 31.82 ($^1J_{\text{CSe}}$ 30.4 Hz, C5).

δ en RMN de ^{77}Se (57 MHz, CDCl_3 , ppm): 375.80 ($^1J_{\text{SeC}}$ 10.83 Hz).

EM-FAM⁺ m/z: 419 [M+H]⁺, 261 [M-C₆H₅Se]⁺, 180 [M-C₁₂H₁₄Se]⁺, 165 104 [M-C₁₃H₁₇Se]⁺, 104 [M-C₁₂H₁₀Se₂]⁺.

IR (ν cm⁻¹): 313.26 (C-Se), 433.92 (C-Se), 462.04 (C-Se), 556.89 (C-Se), 617.25 (C-Se), 2839.65-3071.62 (C-H aromático).

5.4.2 Síntesis del compuesto 1,3-Bis[{{2-(1,1-dietoxi)metil}fenil}selenail]metil]benceno (Compuesto 3).

En un matraz de bola Schlenk de 100 mL, bajo atmósfera inerte, se colocaron 2 mL de 2-bromobenzaldehído dietil acetal (9.71 mmol) disueltos en THF recién destilado (10 mL), a lo cuales se le adicionaron 4 mL de n-butillitio 2.5 M (10 mmol) en un goteo lento a -70°C dejándose en agitación durante 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo se trasvaso la mezcla de reacción a una suspensión de 7.896 g selenio elemental (10 mmol) en THF recién destilado (60 mL), por medio de un goteo lento a -50°C, dejándose en agitación durante 2 horas.

Una vez que se disolvió el selenio, se procedió a la adición de una solución de 1.36 g de α,α' -dibromo-m-xileno (5 mmol) en THF recién destilado (20 mL) la mezcla permaneció en agitación durante una hora a -50°C. Posteriormente dejo que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente y se dejó en agitación por 12 horas más.

Pasado el tiempo. La mezcla de reacción fue vertida sobre 100 mL de agua destilada helada, con el fin de hidrolizar los residuos de compuesto organolitio que no reaccionaron. El compuesto fue extraído mediante tres extracciones sucesivas de 25 mL de cloroformo, secando posteriormente la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro, el compuesto fue llevado a sequedad a presión reducida en el rotavapor, filtrado con celita y purificado por columna cromatográfica, el compuesto obtenido es un aceite liviano amarillo de olor

desagradable característico, el rendimiento fue del 62%. Este compuesto se hidroliza lentamente aun estando en atmósfera de nitrógeno formando un nuevo compuesto sólido amarillo claro que fue caracterizado posteriormente.

Formula empírica: $C_{30}H_{38}O_4Se_2$.

Peso: 620.54 g mol⁻¹.

δ en RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): 7.55 (4H, sistema AX), 7.24 (4H, sistema AB),

7.05 (4H, M, Ha, Hb, Hc), 5.60 (2H, s, J_{HSe} 81.27 Hz, Hi), 4.01 (4H, s, J_{HSe} 69.23 Hz, Hd), 3.54 (8H, m, $^3J_{HH}$ 7.10 Hz, J_{HH} 9.25 Hz, J_{HH} 16.36 Hz, J_{HSe} 69.23 Hz, Hj), 1.21 (12H, t, J_{HSe} 63.21 Hz, Hk).

δ en RMN de ¹³C (76 MHz, CDCl₃, ppm): 140.10, 138.56, 133.22, 131.32 ($^1J_{CSe}$ 56.24 Hz), 129.45, 128.87, 128.54, 127.44, 126.94, 126.80, 101.36, 61.84, 31.81 ($^1J_{CSe}$ 30.4 Hz, C13), 15.33 C14.

δ en RMN de ⁷⁷Se (57 MHz, CDCl₃, ppm): 318.81 ($^1J_{SeC}$ 10.26 Hz).

EM-FAB⁺ m/z: 623 [M+H]⁺, 486 [M-C₈H₈O₂]⁺, 462 [M-C₆H₈O₂]⁺, 313 [M-C₁₅H₁₇O₂Se]⁺, 252 [M-C₁₇H₂₂O₄Se]⁺, 151 [M-C₂₁H₂₇O₂Se₂]⁺.

5.4.3 Síntesis del compuesto ($\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}[\text{CH}_2\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\}$) (Compuesto 7)

En un matraz de bola Schlenk de 100 mL se colocaron 1.471 g de tetracloropaladato de sodio (1.0 mmol) disueltos en agua desionizada y burbujeada con nitrógeno, posteriormente se adicionaron 4.723 g de 1,3-bis[(fenilselenil)metil]benceno (1 mmol), disueltos en acetona (10 mL) previamente burbujeada con nitrógeno esta solución fue agregada lentamente gota a gota a la solución de la sal de paladio, la solución se dejó en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente.

Se formó un precipitado anaranjado en el medio de reacción, dicho precipitado fue lavado con hexano, el compuesto seco se colocó en un vial y se dejó en el desecador durante 48 horas, el compuesto anaranjado tiene un punto de fusión entre 180.2-184.3 °C intervalo en el cual se descompone, y se formó con un rendimiento del 90%, es solo ligeramente soluble en DMSO caliente, permanece estable en solución durante 5 días, posteriormente la solución se torna incolora y se forma aun precipitado negro desconocido.

Formula empírica: $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ClPdSe}_2$.

Peso: 557.14 g mol^{-1} .

Punto de fusión: 180.2-184.3 °C descomposición.

δ en RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- D_6 , ppm): 7.87 (2H, t, Hf), 7.41 (4H, dd, He), 7.27 (1H, t, Ha), 7.09 (4H, dd, Hd), 6.91 (2H, d, Hb), 4.91 (2H, t, Hc), 4.35 (2H, t, Hc')

δ en RMN de ^{13}C (76 MHz DMSO- D_6 , ppm): δ 151.83, δ 151.30, δ 132.46, δ 131.99, δ 130.85, δ 129.77, δ 129.68, δ 129.55, δ 129.35, δ 129.24, δ 128.85, δ 128.37, δ 127.89, δ 123.72, δ 42.62, δ 41.61

δ en RMN de ^{77}Se (57 MHz, DMSO- D_6 , ppm): 447.88, 427.24, 423.12.

EM FAB⁺ m/z: 523 [$\text{M}-\text{Cl}$]⁺, 460 [$\text{M}-\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}$]⁺, 307 [$\text{M}-\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}$]⁺, 165 [$\text{M}-\text{C}_7\text{H}_8\text{ClPdSe}_2$]⁺, 154 [$\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9\text{ClPdSe}_2$]⁺, 107 [$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ClPdSe}_2$]⁺.

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3050.26 - 2995.15 (C-H aromático), 461.52 (C-Se), 352.74 (C-Pd).

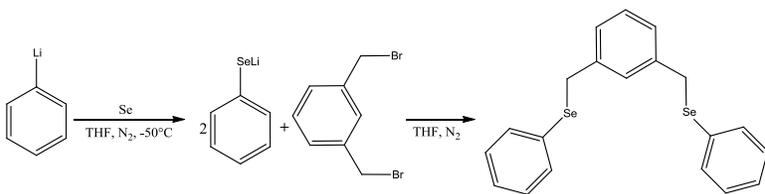
VI. ANALISIS DE RESULTADOS.

Existen variadas metodologías para la síntesis de compuestos de selenio y telurio^[3-15, 19, 21-29] como se muestra en el esquema 1, los métodos más utilizados consisten en la formación de especies nucleofílicas de selenio y telurio de tipo $ER\cdot Na^+$ y $ERLi$, que se hacen reaccionar con haluros orgánicos, ambas rutas fueron empleadas para la síntesis de los compuestos de interés para este proyecto.

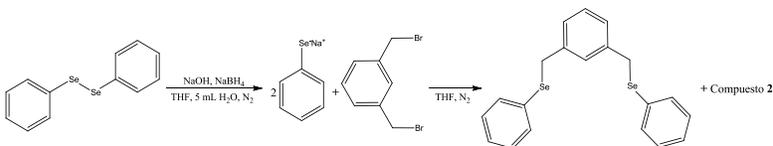
6.1. Compuesto 1.

Para la síntesis de compuesto 1 se utilizaron 2 métodos:

1. Inserción del selenio sobre fenillitio a partir de selenio elemental, utilizando para formar la especie fenilselenato de litio ($PhSeLi$), y posterior adición de una solución de α,α' -dibromo-*m*-xileno, para que, por medio de una reacción de tipo S_N2 se formara el compuesto 1 (Ecuación 3).
2. Reducción del difenil diselano usando $NaBH_4$ y $NaOH$, para formar la especie fenilselenato de sodio ($PhSe\cdot Na^+$), para posteriormente adicionar una solución de α,α' -dibromo-*m*-xileno, así, por medio de una reacción de tipo S_N2 se formara el compuesto 1 (Ecuación 4).



Ecuación 3.



Ecuación 4.

Cabe mencionar que con la segunda ruta de síntesis se obtiene un mejor rendimiento, así como también la purificación resulto más fácil dado que no presento subproductos de reacción.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto 1 se muestra en la figura 6.1.

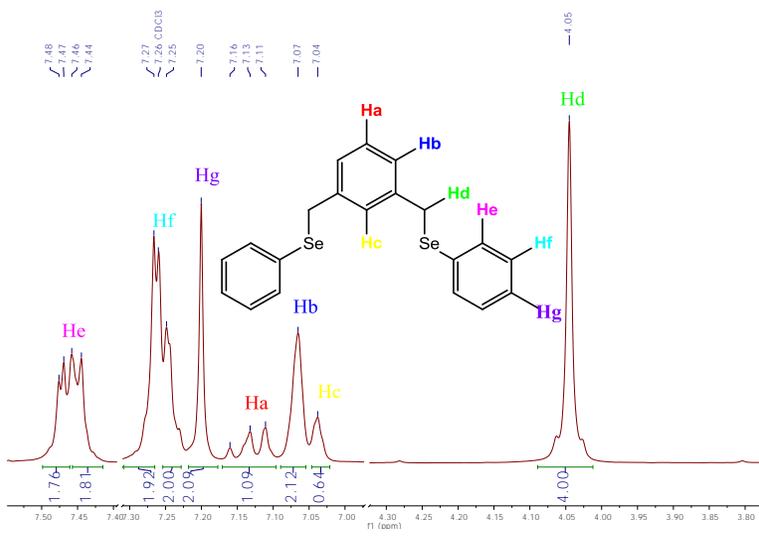


Figura 6.1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1.

En la figura 6.1 se puede observar que el compuesto **1** tiene 7 tipos diferentes de protones, divididos en 4 protones de tipo alifático y 14 protones de tipo aromático, dando un total de 18 protones, estos se distribuyen en 3 grupos de señales como se puede apreciar en el espectro, donde la señal en 4.05 ppm que integra para 4 protones (Hd) y se encuentra en la región de compuestos alifáticos, mostrando un desdoblamiento debido al átomo de ^{77}Se con una constante de acoplamiento con un valor de 69.23 Hz. El resto de los protones se encuentran solapados en la región entre 7.0 y 7.5 ppm (correspondiente a la región de compuestos aromáticos) y la integración es congruente (14 protones) con la esperada para la estructura del compuesto **1** (1Ha, 2Hb, 1Hc, 4He, 4Hf, 2Hg). Para su asignación individual se realizó un experimento de correlación en 2D

COSY, como se muestra en la figura 6.2, que se muestra a continuación.

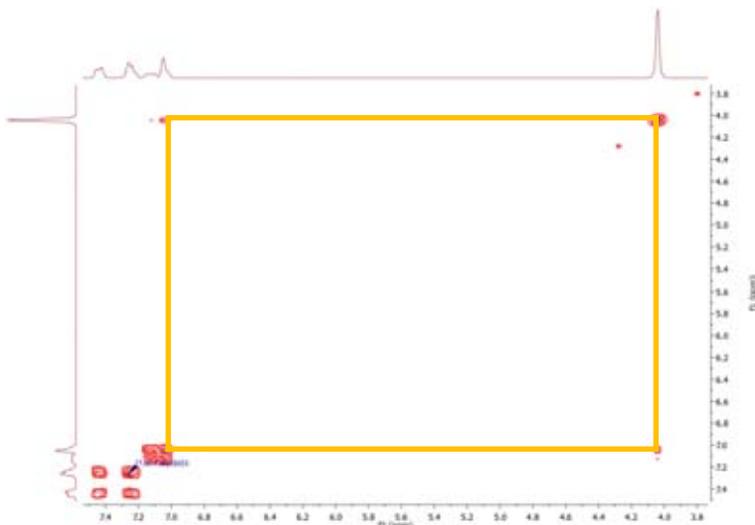


Figura 6.2. Espectro 2D COSY del compuesto 1.

Las señales en aromático pueden separarse fácilmente en dos grupos de señales, ya que dada la estructura del compuesto, los protones correspondientes al xileno no presentan interacciones espaciales con los grupos fenilos unidos directamente al selenio. Como puede apreciarse en la figura 6.2, existe una interacción espacial entre los protones alifáticos (Hd) y un grupo de señales aromáticas (recuadro amarillo), dada la estructura del compuesto esta interacción solo es posible para los protones Hb y Hc, apoyados en la integración, podemos asignar la señal a 7.04 ppm que integra para un protón, como Hc, y la señal que integra para 2 protones en 7.07 ppm como Hb, finalmente se puede apreciar que la señal triple centrada en 7.12

ppm integra para un protón y tiene interacciones con Hb y Hc (recuadro rojo y morado), Estas interacciones pueden apreciarse en la figura 6.3, también pueden apreciarse dos grupos de señales que no interaccionan entre sí, perteneciendo las ya asignadas al xileno, y las restantes al fenilo enlazado al selenio.

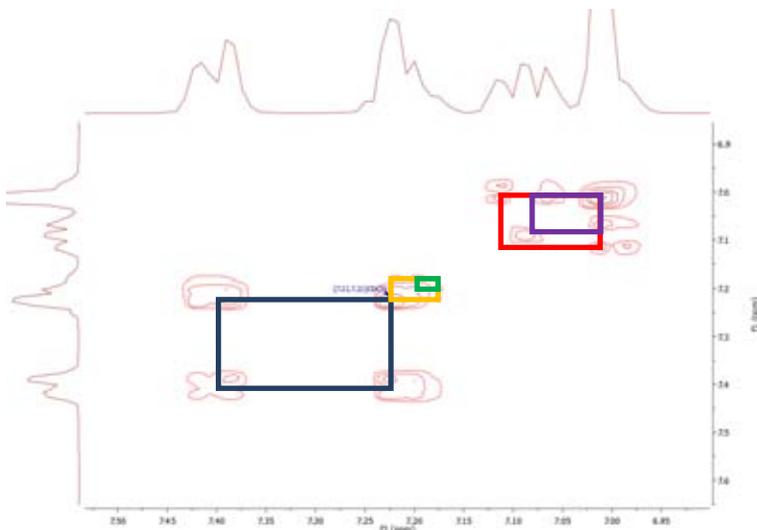


Figura 6.3 Espectro 2D COSY del compuesto 1 (Acercamiento).

Se pueden observar 2 grupos de señales que integran para cuatro protones cada una, se encuentran centradas a 7.26 y 7.46 ppm y corresponden a los protones en posiciones *orto* y *meta*, es posible diferenciarlas dado que los protones en posición *orto* solo pueden interaccionar con los protones de la posición *meta*, mientras que los protones en posición *meta* pueden interaccionar tanto con los protones en posición *orto*, como los de posición *para*, de tal forma que el recuadro de color azul (figura 6.3) muestra una sola interacción

Dado que se han asignado todas las señales de protón, es posible asignar las señales de carbono correspondientes al compuesto **1** pero no se realizaron espectros de correlación heteronuclear en dos dimensiones para ello (HETCOR, HSQC). En vista de lo anterior, al espectro obtenido solo se pueden asignar de forma segura dos señales. La señal en 31.82 ppm corresponde al único carbono alifático C5, que adicionalmente presenta un desdoblamiento debido al acoplamiento con ^{77}Se , presentando un valor de 30.4 Hz. Y la señal aromática a 133.30 ppm corresponde al carbono C6, ésta presenta señales satélite debidas al ^{77}Se con una $J = 31.94$ Hz.

El compuesto **1** es un selenoéter simétrico, por tanto los dos átomos de selenio son magnéticamente equivalentes y solo presentan una señal en RMN de ^{77}Se . El espectro correspondiente se muestra a continuación en la figura 6.5.

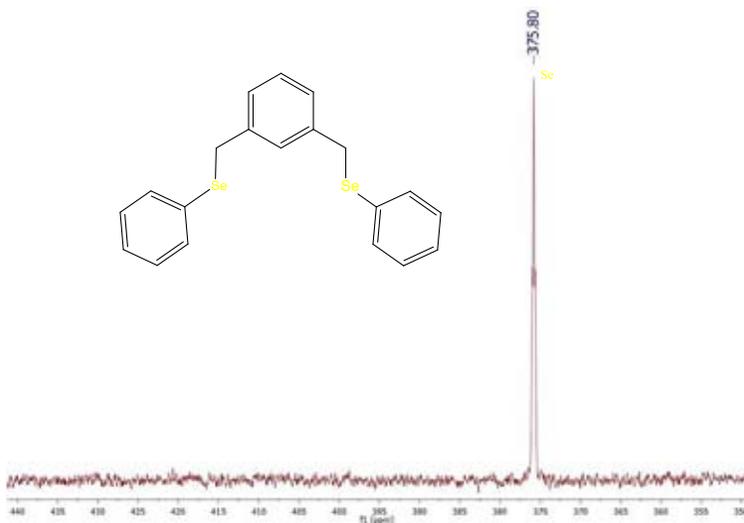


Figura 6.5. Espectro de RMN de ^{77}Se del compuesto **1**.

La espectrometría de masas se realizó utilizando la técnica FAB⁺, que es una técnica de ionización suave, se eligió esta técnica debido a que el enlace carbono-selenio es relativamente débil, complicado en técnicas de ionización fuerte la detección del ion molecular. En la figura 6.6 se muestra un acercamiento del espectro de masas enfocado al ión molecular.

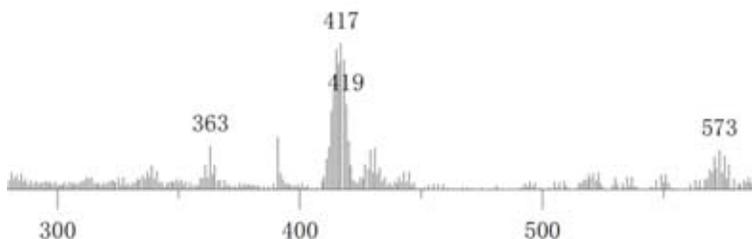


Figura 6.6. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto 1 (Acercamiento).

Se puede notar en el acercamiento la presencia del ion molecular $[M]^+$ = 418 m/z, y el pseudo ion molecular $[M+H]^+$ = 419 m/z, así como la contribución isotópica esperada por la presencia de dos átomos de selenio.

El pico que corresponde a 261 m/z tiene el 100% de intensidad indica la pérdida de un grupo fenilo y un átomo de selenio $[M-C_6H_5Se]^+$ y tiene la contribución isotópica esperada para un átomo de selenio, mientras que los picos restantes son resultado de la fragmentación de anillos aromáticos (figura 6.7).

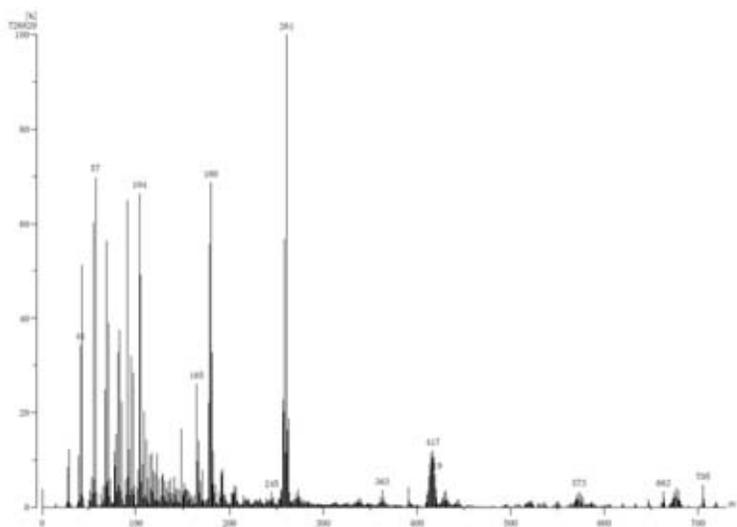


Figura 6.7. Espectro de masas (FAB-) del compuesto 1.

Se analizó el pico correspondiente al ion molecular por espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) observándose un pico de 417.9739 m/z (el calculado es de 417.9739) con un error de 0.0000 m/z y que corresponde a la fórmula empírica $C_{20}H_{18}Se_2$.

En la figura 6.8 se muestra el espectro infrarrojo del compuesto 1, se pueden observar las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces carbono selenio y C-H aromático.

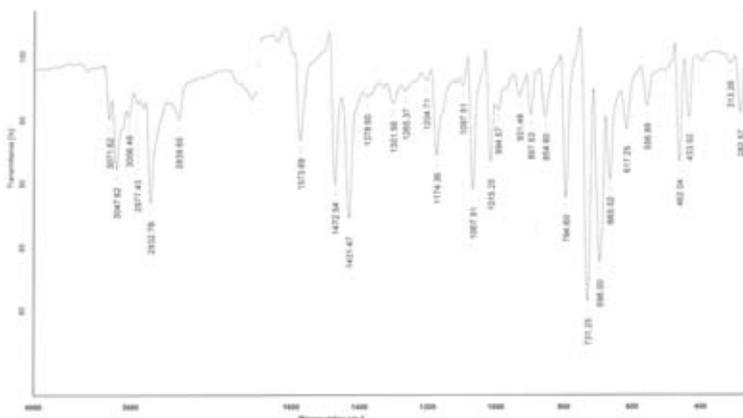


Figura 6.8. Espectro IR del compuesto 1.

Se logró obtener un cristal adecuado para la determinación de la estructura del compuesto 1 por difracción de rayos X de monocristal. A continuación en la tabla 6.1 se encuentra el reporte de cristalografía del compuesto 1, en la figura 6.9 se muestra el diagrama ORTEP mientras que en la figura 6.10 se muestra el arreglo de la celda unitaria del mismo.

Tabla 6.1. Reporte de difracción de rayos X de monocristal para el compuesto 1.

Datos		Datos	
Formula empírica	C ₂₀ H ₁₈ Se ₂	Intervalo de índices	-41 ≤ h ≤ 42 -10 ≤ k ≤ 10 -8 ≤ l ≤ 8
Peso Molecular	416.26 g/mol	Reflexiones colectadas	10147
Temperatura	298(2) K	Reflexiones independientes	2042[R(int) = 0.0326]
Longitud de onda	0.71073 Å	Integridad a Θ	99.8%
Sistema cristalino	Ortorrómico	Difractómetro	Bruker D8 Venture κ - geometry diffractometer
Grupo espacial	Cmc2 ₁	Corrección de absorción	Semiempírica de equivalentes
Dimensión de la celda unitaria	a = 32.610(6) Å b = 7.8448(14) Å c = 6.9343(10) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	Máximo y mínimo de transmisión	0.756 a 0.5741
Volumen	1773.9(5) Å ³	Método de refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F ²
Z	4	D/R/P	2042/1/103
Densidad calculada	1.559 Mg/m ³	G.O.F. en F ²	1.097
Coefficiente de absorción	4.163mm ⁻¹	Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0508
F(000)	824	Índices R	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0543
Tamaño de cristal	0.442*0.186*0.180 mm	Parámetro absoluto de la estructura	0.006(10)
Intervalo de Θ	2.498 a 27.504°	L.D.P.A.H.	0.481 y -0.199 e. Å ⁻³

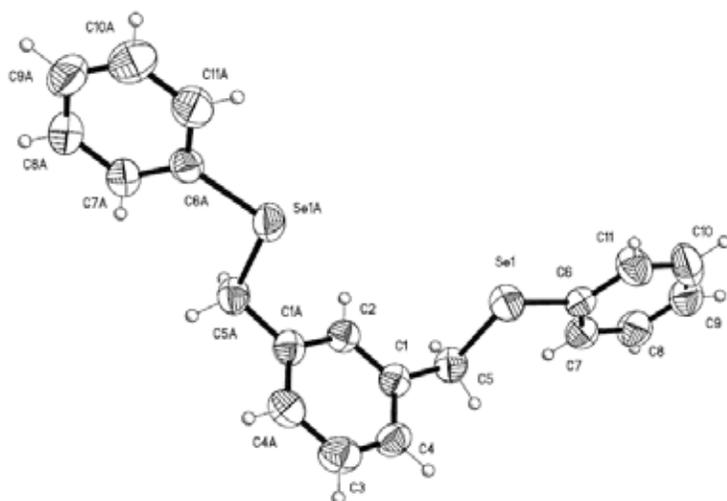


Figura 6.9. Diagrama ORTEP del compuesto 1(zoom al 40%).

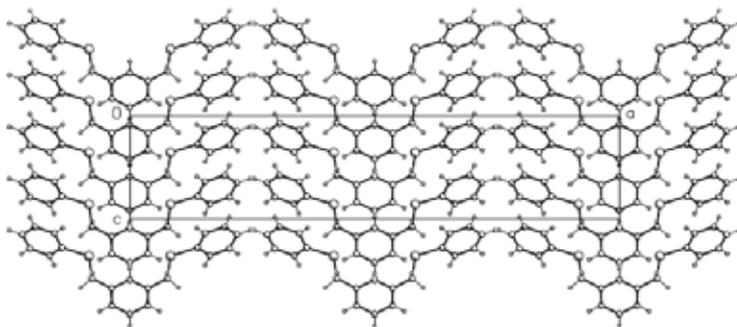


Figura 6.10. Celda unitaria del compuesto 1.

En la tabla 6.2 se reporta la distancia de enlace de entre los átomos de selenio y carbono, mientras que en la tabla 6.3 se muestran los ángulos de enlace más importantes en el compuesto **1**.

Tabla 6.2. Distancias Se-C en Ångströms en el compuesto **1**.

Distancia de enlace	Å
Se(1)-C(5)	1.957(4)
Se(1)-C(6)	1.915(4)

Tabla 6.3 Ángulos importantes en el compuesto **1**.

Angulo de enlace	
C(6)-Se(1)-C(5)	102.55(15)
C(1)-C(5)-Se(1)	105.7(2)
Se(1)-C(5)-H(5A)	110.6
Se(1)-C(5)-H(5B)	110.6
C(11)-C(6)-Se(1)	116.0(3)
C(7)-C(6)-Se(1)	124.3(3)

El compuesto **1** ya había sido reportado con anterioridad, pero existe una discrepancia en la literatura sobre su punto de fusión [20, 21, 22], la espectroscopia de masas y la RMN de ^{77}Se no ha sido reportada en la literatura.

La estructura molecular por difracción de rayos X de monocristal brindo valiosa información sobre la molécula, se encontró que la distancia de enlace $C_{sp^3}\text{-Se}$ es mayor que la distancia $C_{sp^2}\text{-Se}$, siendo estas 195.7 pm y 191.5 pm respectivamente, esto significa que el enlace $C_{sp^2}\text{-Se}$ es más fuerte que el enlace $C_{sp^3}\text{-Se}$, esta distancia concuerda con la suma de los radios covalentes para el carbono y el selenio (194 pm), pero se encuentran ligeramente distorsionados; y es menor a la suma de los radios de Van der Waals de los mismos (355-360 pm). El ángulo de enlace C-Se-C encontrado fue de 102.55(15)°.

6.1.1. Compuesto 2 [1,3-fenilendimetanoselenol].

Al evaluar la síntesis del compuesto **1** por medio de la ruta sintética que se describe en la ecuación 5, se obtuvo un precipitado blanco el cual se logró cristalizar se trata del 1,3-fenilendimetanoselenol, su estructura se muestra en la figura 6.11 (Compuesto **2**).

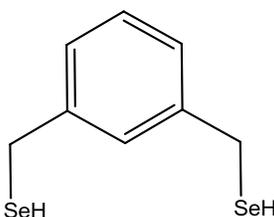


Figura 6.11. Estructura del compuesto 2.

Fue posible determinar su estructura por difracción de rayos X de monocristal. Cabe mencionar que los selenoles son especies muy poco estudiadas dada su gran acidez y sensibilidad a la humedad y al oxígeno; no han sido muy estudiados, es posible que pudieran fungir también como ligantes, pero su principal uso es como precursores para la formación de especies nucleófilas de selenio (RSe^-)^[22].

El reporte de cristalografía se muestra en la tabla 6.4. En la figura 6.12 se encuentra el diagrama ORTEP del compuesto **2**, mientras que en la figura 6.13 se encuentra la imagen de la celda unitaria del compuesto en cuestión, donde es posible apreciar interacciones de tipo puente de hidrógeno.

Tabla 6.4. Reporte de difracción de rayos X de monocristal del compuesto 2.

Datos		Datos	
Formula empírica	C ₈ H ₁₀ Se ₂	Intervalo de índices	-16 ≤ h ≤ 16 -5 ≤ k ≤ 5 -19 ≤ l ≤ 19
Peso Molecular	264.08 g/mol	Reflexiones colectadas	7527
Temperatura	150(2) K	Reflexiones independientes	1965[R(int) = 0.0412]
Longitud de onda	0.71073 Å	Integridad a Θ	99.0%
Sistema cristalino	Monoclínico	Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD diffractometer 01-670-01
Grupo espacial	P2 ₁ /n	Corrección de absorción	Semiempírica de equivalentes
Dimensión de la celda unitaria	a = 13.004(9) Å b = 4.509(3) Å c = 15.039(9) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.448(11)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	Máximo y mínimo de transmisión	0.5080 a 0.0794
Volumen	879.2(10)Å ³	Método de refinamiento	Matriz completa de mínimos cuadrados en F ²
Z	4	D.R.P	1965/2/97
Densidad calculada	1.995 Mg/m ³	G.O.F. en F ²	0.975
Coefficiente de absorción	8.334 mm ⁻¹	Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0660
F(000)	504	Índices R	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0701
Tamaño de cristal	0.486*0.094*0.094 mm	Parámetro absoluto de la estructura	0
Intervalo de Θ	1.995 a 27.293°	L.D.P.A.H.	0.441 y -0.938 e. Å ⁻³

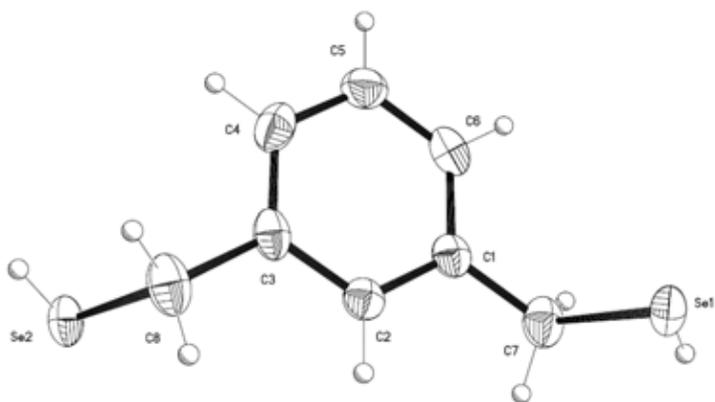


Figura 6.12. Diagrama ORTEP del compuesto 2 (zoom al 40%).

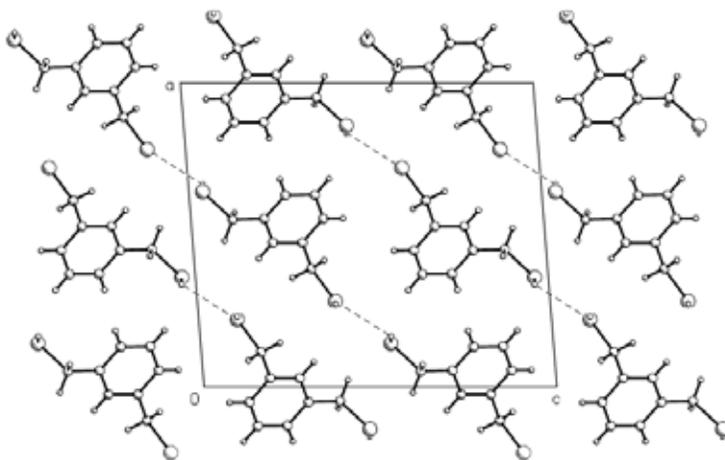


Figura 6.13. Celda unitaria del compuesto 2.

En la tabla 6.5 se reporta la distancia de enlace más importantes, mientras que en la tabla 6.6 se muestran los ángulos de enlace más importantes en el compuesto **2**.

Tabla 6.5. Distancias de enlace del compuesto **2** en Ångströms.

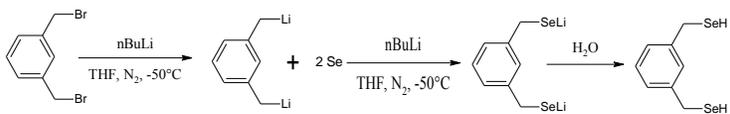
Distancia de enlace	Å
Se(1)-H(1)	1.124(10)
Se(1)-C(7)	1.979(3)
Se(2)-C(8)	1.982(3)
Se(2)-H(2 ^a)	1.101(10)

Tabla 6.6. Ángulos de enlace del compuesto **2**.

Angulo de enlace	
C(7)-Se(1)-H(1)	66.5(16)
C(8)-Se(2)-H(2 ^a)	73.0(16)
C(1)-C(7)-Se(1)	110.3(16)
Se(1)-C(7)-H(7 ^a)	109.6
Se(1)-C(7)-H(7B)	109.6
Se(2)-C(8)-H(8 ^a)	109.4
Se(2)-C(8)-H(8B)	109.4

La distancia de enlace Se-H en el compuesto **2** es de 112.4 y 110.1 pm, siendo menor que la suma de los radios covalentes de los mismos (154 pm), la distancia C_{sp^3} -Se fue de 197.9 y 198.2 pm, la cual es ligeramente mayor que la suma de los radios covalentes de los mismos (194 pm). En ambos casos las distancias fueron menores que la suma de los radios de Van der Waals, implicando esto que existe un enlace químico entre los átomos involucrados. Finalmente el ángulo de enlace C-Se-H obtenido fue de 66.5 y 73.0°.

Dado que se logró cristalizar el compuesto **2**, se puede considerar una especie de estabilidad reactiva que se puede usar como sustrato para la obtención de nuevos ligantes de tipo pinza, dado lo anterior se espera a futuro poder sintetizarlo a través de la reacción que se propone en la ecuación 5 que se muestra a continuación.



Ecuación 5.

No se logró determinar toda la espectroscopia del compuesto **2** ya que los rayos X lo destruyen y al analizarse los cristales obtenidos se terminó la muestra.

6.2. Compuesto 3.

Para la síntesis del compuesto **3** solo se contaba con una ruta de síntesis posible dada la falta del diselano correspondiente. En esta síntesis se partió de un haluro de arilo (2-Bromobenzaldehído dietilacetral), al cual se le adicióno nBuLi y a través de una reacción de intercambio metal halógeno se forma el organolitio correspondiente {[2-(dietoxymetil)fenil]litio}, posteriormente se inserta en selenio formando la especie [2-(dietoxymetil)fenil]selenato de litio, al cual se adicióno posteriormente una solución de α,α' -dibromo-*m*-xileno que, a través de una reacción de tipo S_N2 forma el compuesto 1,3-Bis[([2-(1,1-dietoxi)metil]fenil)selenail)metil]benceno (ecuación 6). A partir del crudo de reacción se aislaron adicionalmente los compuestos **5** y **6**.



A continuación se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** (figura 6.14).

presenta un desdoblamiento por el átomo de ^{77}Se con una constante de acoplamiento (j) con un valor de 81.27 Hz, siendo las anteriores todas las señales que se encuentra en la región de compuestos alifáticos, El resto de los protones se encuentran en grupos de señales, el multiplete centrado en: 7.05 ppm, correspondientes a los protones del xileno (Ha, Hb, Hc); 7.24 ppm un sistema AB y en 7.55 un sistema AX, con una integración a 8 protones (He, Hf, Hg, Hh), dada la sensibilidad del compuesto no es posible asignar todas las señales individuales del compuesto 3, para la resolución de las mismas se deben realizar experimentos de correlación homonuclear en dos dimensiones (COSY) y de correlación heteronuclear de dos dimensiones (HETCOR, HSQC y HMBC).

En la figura 6.15 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 3.

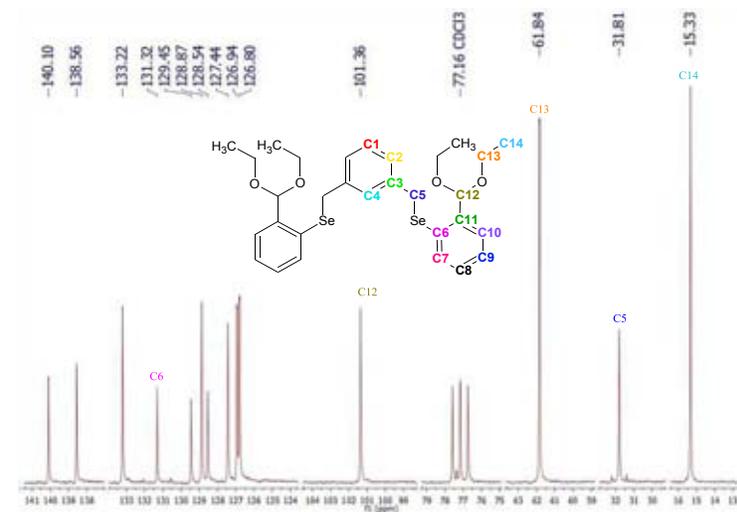


Figura 6.15. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 3.

En la figura 6.15 se muestran los tipos de carbono que contiene el compuesto 3.

Dado que las señales de protón han aparecido de forma congruente siguiendo el criterio de protección/desprotección para los desplazamientos químicos, y sabiendo que las señales en RMN de ^{13}C se intensifican cuando tienen un mayor número de protones enlazados a él, podemos sugerir una asignación tentativa de algunas señales.

A campo más alto es de esperarse un carbono de alcano, en este caso la señal a 15.33 ppm corresponde al carbono C14, seguido de la señal a 61.84 ppm para el C13, a 31.83 ppm se encuentra el carbono C5, que adicionalmente presenta una señal satélite debido al núcleo

de ^{77}Se al que está unido, con una constante de acoplamiento de 30.4 Hz; la última señal alifática corresponde al carbono C12 ubicada en 101.36 ppm, dado que esta adyacente a dos oxígenos es de esperarse que se encuentre a campo tan bajo, debido al efecto de desprotección de los mismos.

Finalmente existe una señal de carbono aromático que puede asignarse, se trata de la señal a 131.32 ppm, esta señal puede asignarse debido a que presenta señales satélite debidas al núcleo de ^{77}Se , tiene una $J = 56.24$ Hz corresponde a C6. El carbono C4, es el que posiblemente presente más efectos protectores debido al impedimento estérico que sufre debido a los sustituyentes que tiene cerca, por lo cual podríamos esperar que la señal a 126.80 le corresponda a este carbono, mientras que es probable que la señal a 140.10 ppm, corresponda al carbono C11, estando este adyacente a un grupo muy electro atractor que puede desplazar la señal a campos bajos, es de esperarse que las señales correspondientes a los carbonos del esqueleto de xileno se mantengan lo más próximo posibles a la región típica de grupos aromáticos, a diferencia de los fenilos adyacentes al selenio, por lo cual podemos esperar que las señales aromáticas a campo más alto pertenezcan a los carbonos C1, C2 y C3. Finalmente el resto de las señales corresponden a los carbonos C7, C8, C9 y C10.

En los espectros del compuesto **3** se logran observan señales satélite debido al núcleo de ^{77}Se en los espectros de ^1H y ^{13}C , se espera a

futuro poder obtener la estructura de rayos X de monocristal del compuesto **3** para poder asegurar la formación de un compuesto de selenio hipervalente. La estructura propuesta se muestra en la figura 6.16, esto explicaría también el desdoblamiento del multipletes a 3.54 ppm, que no corresponde a una señal típica para un etilo.

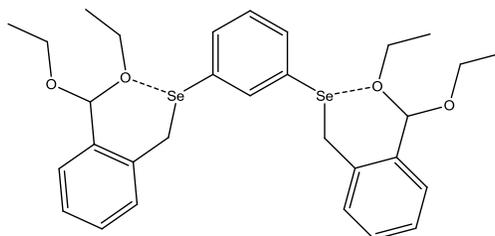


Figura 6.16. Estructura propuesta para el compuesto **3**.

El compuesto **3** es un selenoéter simétrico, por tanto solo ambos átomos de selenio son magnéticamente equivalentes y solo dan una señal en RMN de ^{77}Se (figura 6.17).

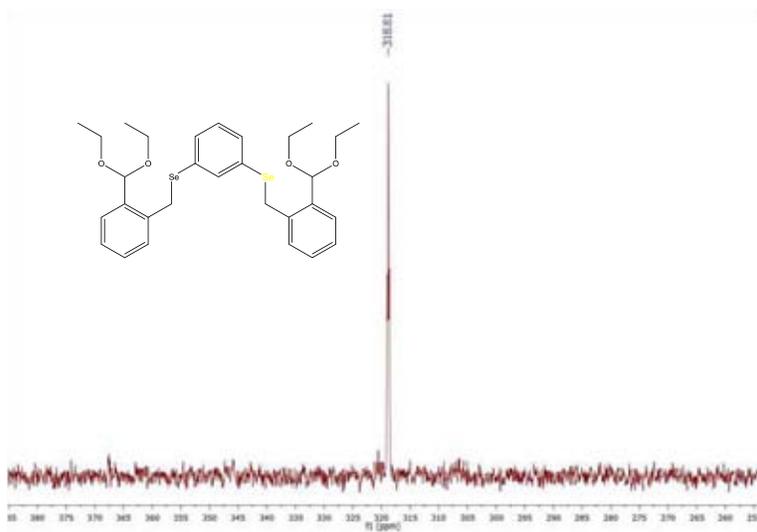


Figura 6.17. Espectro de RMN de ^{77}Se del compuesto 3.

En la figura 6.18 se muestra parte del espectro de masas (FAB^+) del compuesto 3.

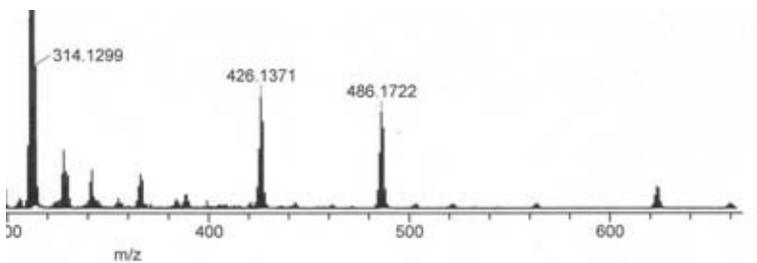


Figura 6.18. Espectro de masas (FAB^+) del compuesto 3 (fragmento).

Como se aprecia en la figura 6.19 la intensidad relativa del pico del ión molecular es muy pequeña, aunque se nota una aportación isotópica congruente con la presencia de dos átomos de selenio. Se nota la presencia del ión molecular $[M]^+$ 622 m/z, así como el pseudo ión molecular $[M+H]^+$ 623 m/z. No se aprecian fragmentaciones indicativas de la estructura en el espectro de masas.

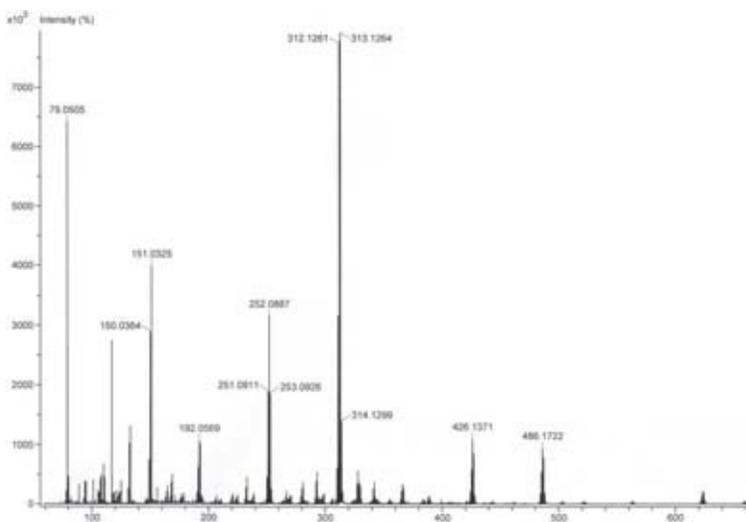
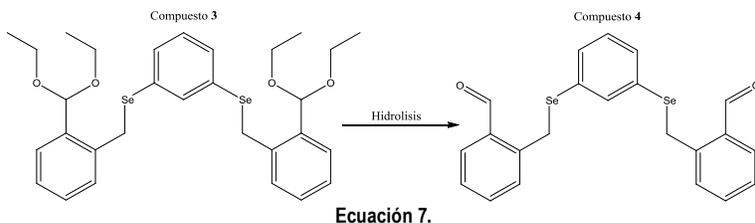


Figura 6.19. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto 3.

6.2.1. Compuesto 4 ({1,3-Bis[(2-formilfenil)selenail]metil}benceno).

El compuesto **3** presento una alta sensibilidad a la humedad y al oxígeno, aunado a un bajo rendimiento, sorpresivamente se hidroliza al contacto con el aire formando un precipitado amarillo, sumamente polar que solamente es soluble en DMSO a 60°C (a temperatura ambiente presenta una baja solubilidad).

En la ecuación 7 se esquematiza la reacción que procedió al contacto del compuesto **3** con el aire, proceso que formó el compuesto **4**, 1,3-Bis[[2-(2-formilfenil)selenail]metil]benceno.



La baja solubilidad del compuesto **4** mismo trajo consigo múltiples problemas en la caracterización del mismo, ya que una vez soluble el compuesto resulto imposible eliminar el DMSO de la muestra ya que al intentar evaporar el disolvente a presión reducida en el rotavapor, a temperaturas por encima de los 85 °C el compuesto se descompone, sin haberse logrado la evaporación del DMSO (la solución

originalmente amarilla comenzaba a presentar un precipitado insoluble).

Formula empírica: $C_{22}H_{18}O_2Se_2$.

Peso: $472.29 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $130.6\text{-}131.9^\circ\text{C}$

δ en RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- D_6 , ppm): 10.06 (2H, s, J_{HSe} 89.79 Hz, Hi), 7.97 (2H, dd, Hf), 7.68 (2H, dd, Hh), 7.58 (2H, dd, Hg), 7.45 (2H, dd, He), 7.42 (1H, s, Hc), 7.30 (1H, t, Ha), 7.26 (2H, d, Hb), 4.20 (4H, s, $^3J_{HSe}$ 72.24 Hz, Hd).

δ en RMN de ^{13}C (76 MHz, DMSO- D_6 , ppm): 193.38, 137.67, 137.37, 135.88, 134.18, 133.88, 129.95, 129.01, 128.71, 127.74, 125.50, 28.36.

δ en RMN de ^{77}Se (57 MHz, DMSO- D_6 , ppm): $383.66 \text{ } ^1J_{SeC}$ 8.26 Hz.

EM FAB⁺ m/z: 475 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 289 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_5\text{OSe}]^+$, 185 $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OSe}]^+$, 154 $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}]^+$, 105 $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OSe}_2]^+$.

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 2600-2900 (C-H aromático), 1677 (C=O).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** se muestra a continuación en la figura 6.20.

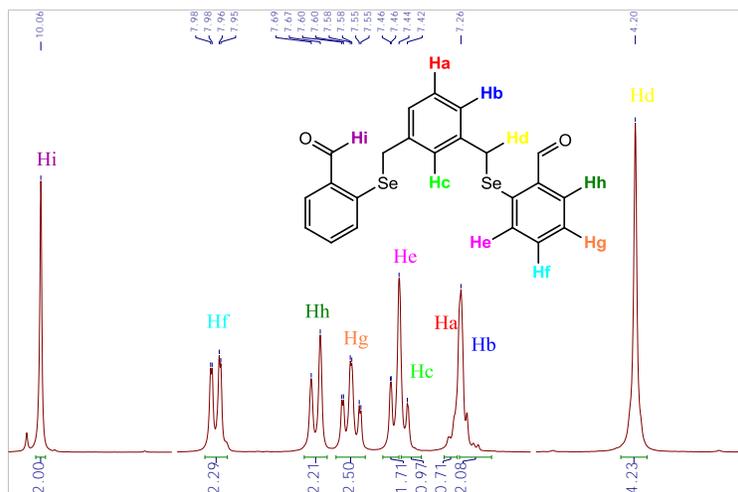


Figura 6.20. Espectro de RMN de ¹H del compuesto 4.

En la figura 6.20 se puede observar que el compuesto 4 tiene 9 tipos diferentes de protones, divididos en 4 protones de tipo alifático, 12 protones de tipo aromático y 2 protones correspondientes al grupo funcional aldehído, dando un total de 18 protones, estos se distribuyen en 7 de señales, una de tipo alifático, 5 grupos de señales de tipo aromático y una señal de tipo aldehído, tal como se puede apreciar en el espectro la figura 6.24, así el singulete en 4.2 ppm que integra para 4 protones corresponde a los protones Hd y presenta señales satélite debido al núcleo de ⁷⁷Se con una constante de acoplamiento de 72.24 Hz, posteriormente se encuentra un grupo de señales entre 7.2 y 8.0 ppm que corresponden a los protones Ha, Hb, Hc, He, Hf, Hg y Hh, con una integración para 12 protones, lo cual concuerda con la

estructura del compuesto, finalmente se presenta una señal en 10.06 ppm que integra para 2 protones.

En la figura 6.21 se muestra la región del aromático, donde puede apreciarse una interacción entre H_i y una señal múltiple, esta interacción solo es posible con H_h (recuadro azul), mientras que H_d muestra una interacción con protones aromáticos, siendo solo posible esto con H_b y H_c (recuadro amarillo y verde).

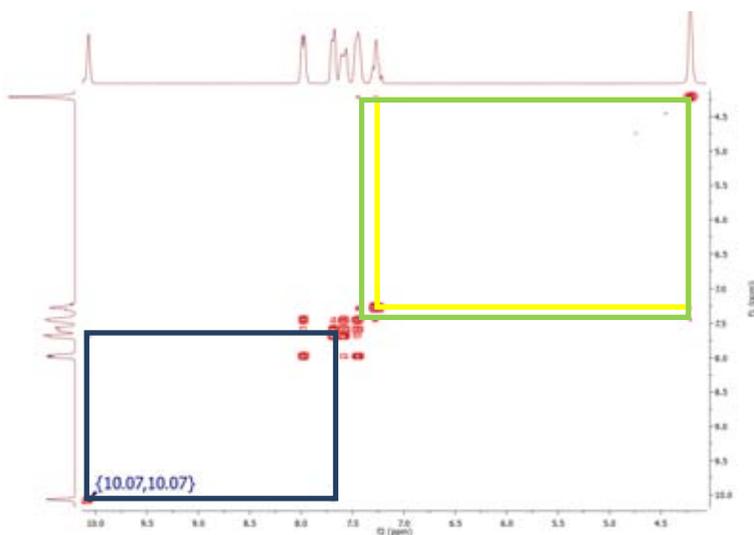


Figura 6.21. Espectro de RMND 2D COSY del compuesto 4.

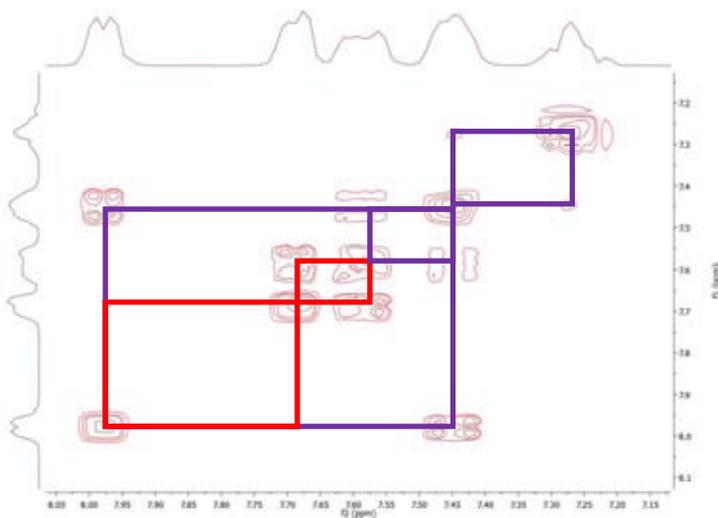


Figura 6.22. Espectro de RMN 2D COSY del compuesto 4 (región aromática).

Apoyados en la integración y las interacciones que se muestran en la figura 6.22, podemos asignar las señales de protón aun no resueltas, así, He puede interactuar fácilmente con Hf y Hg, produciendo una señal doble de doble que integra para 2 protones, y puede interactuar débilmente con Hh, así sus interacciones se muestran en los recuadros morados, mientras que Hh debe poder interactuar fácilmente con Hg y débilmente con Hf, como se muestra en los recuadros rojos, de esta forma podemos notar que las señales centradas en 7.26 y 7.44ppm corresponden a solapamientos de señales, así bien podemos constatar con la integración que se presentan 5 señales que integran para 2 protones, concordante con la estructura del compuesto (se trata de He, Hf, Hg y Hh), por último se presentan dos señales que integran para un solo protón

correspondiendo con Ha y Hc, pero solo Hc puede interactuar con Hd, como se nota en el recuadro verde de la figura 6.21, por tanto la señal a 7.42 ppm corresponde a Ha.

En la figura 6.23 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C para el compuesto **4**.

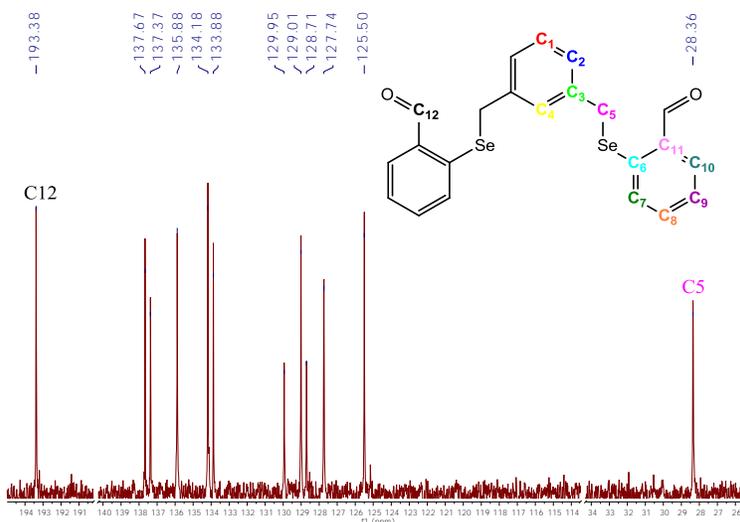


Figura 6.23. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **4**.

Como puede apreciarse en la figura 6.23 se muestran los tipos de carbono del compuesto **4**. En total se encuentran 12 tipos diferentes de carbono, que concuerda con el espectro de RMN de ^{13}C , de forma segura solo se pueden asignar dos señales, la correspondiente al carbono C5 que aparece a 28.36 ppm, y el carbono del grupo aldehído, que corresponde a la señal en 193.38 ppm (C12), no se

logra ver el desdoblamiento de ninguna señal debido al núcleo de ^{77}Se , para asignar el resto de las señales se requiere de experimentos de correlación heteronuclear HETCOR ó COSY.

El compuesto **4** es un selenoéter simétrico, por lo cual solo presenta una señal en RMN de ^{77}Se (figura 6.24), además de poder observarse un desdoblamiento debido al núcleo de ^{13}C con una $J = 8.26$ Hz.

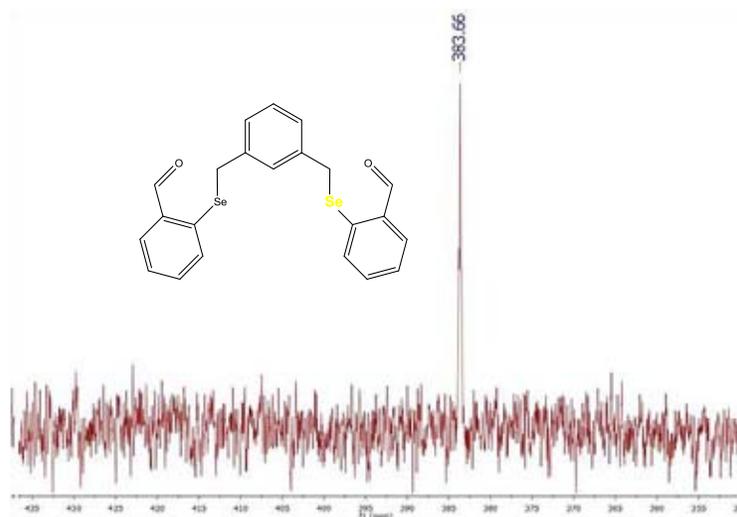


Figura 6.24. Espectro de RMN de ^{77}Se del compuesto **4**.

En la figura 6.25 se muestra una parte de espectro de masas FAB^+ del compuesto **4**, donde es posible observar el ión molecular y el pseudo ión molecular (474 y 475 m/z respectivamente) así como una aportación isotópica correspondiente a la presencia de dos átomos de selenio.

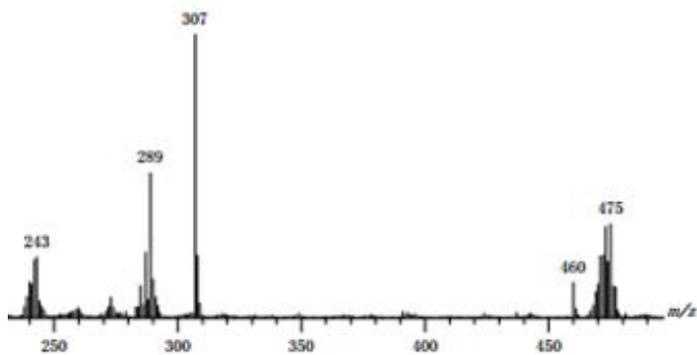


Figura 6.25. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto 4 (fragmento).

En la figura 6.26 se muestra el espectro de masas FAB⁺ del compuesto 4 completo.

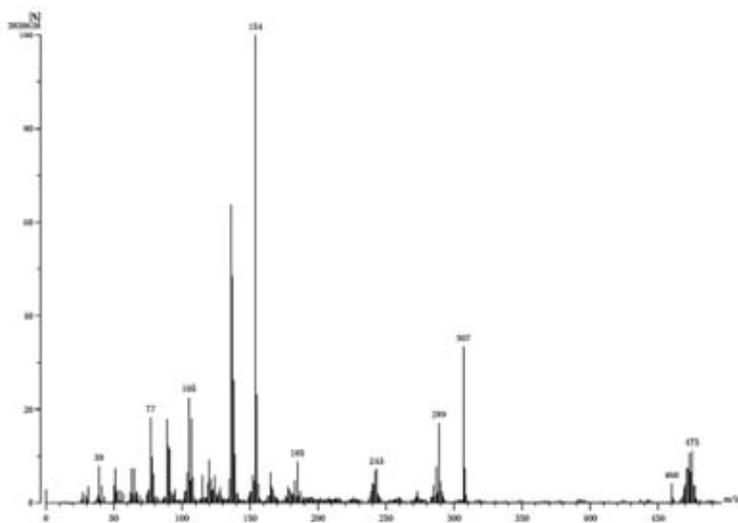


Figura 6.26. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto 4.

Los picos relacionados con la estructura y su fragmentación son $m/z = 289$ que corresponde a la pérdida de un grupo sustituyente completo del fenilo ($M-C_6H_4CHOSe$) y $m/z = 154$, que corresponde al grupo fenilo unido al selenio después de haber perdido 2 protones (C_6H_2Se).

El espectro de IR mostrado en la figura 6.27 muestra las bandas características de las vibraciones carbono-hidrogeno aromático a y del grupo carbonilo.

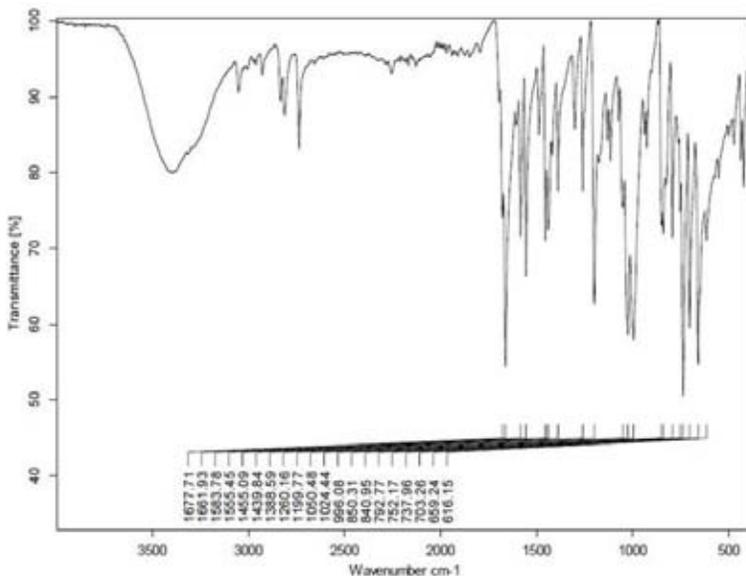


Figura 6.27. Espectro IR del compuesto 4.

Aparentemente la influencia electrónica del átomo de selenio en el anillo aromático que contenía al grupo acetal lo hace mucho más susceptible a la hidrólisis en medios suaves de reacción.

El compuesto **4** presenta evidencia de la posible formación de anillos de 5 miembros al igual que el compuesto **3**, esto es especialmente evidente en el espectro de RMN de ^1H donde se pueden observar señales satélite debido al núcleo de ^{77}Se en el protón correspondiente al aldehído, un protón con el cual no hay una interacción directa. Múltiples grupos de investigación han optado por diseñar compuestos que favorezcan las interacciones intramoleculares de tipo Se-X (X = H, S, O, F, N, Cl y Br)^[23, 24, 25, 26, 27, 28, 29], para evitar la oxidación y polimerización de los mismos. En la figura 6.28 se muestra la propuesta de la estructura del compuesto **4**, se espera poder obtener cristales del mismo para poder corroborarla.

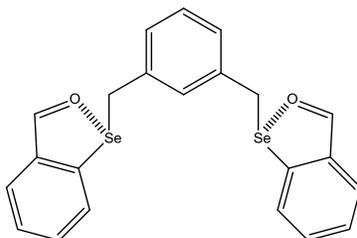
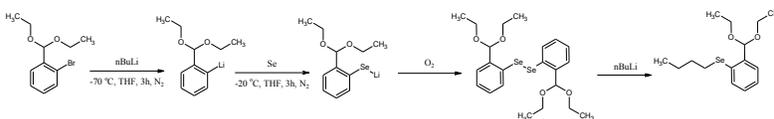


Figura 6.28. Propuesta de la estructura del compuesto **4**.

6.2.2 Compuesto 5 (Butil 2-[(1,1-dietoxi)metil]fenil selenoéter).

El bajo rendimiento en la síntesis del compuesto **3** trae consigo una variedad de subproductos considerable, la mayoría se presentan en muy poca proporción como para ser caracterizados. A partir del crudo de reacción del compuesto **3** se aislaron dos compuestos, dado que contenían selenio en fueron estudiados y su estructura fue determinada. El compuesto **5** fue un subproducto con un rendimiento del 17%.

Una vez establecida su estructura se propuso la ruta de formación del compuesto **5**, que se muestra a continuación en la ecuación 8.



Ecuación 8.

Formula empírica: $C_{15}H_{24}O_2Se$.

Peso: 315.30 gmol^{-1} .

δ en RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): 7.65 (1H, dd, Hg), 7.61 (1H, dd, Hd), 7.26 (1H, td, He), 7.16 (1H, td, Hf), 5.47 (1H, s, Hc) 3.60 (4H, m, Hb), 2.85 (2H, $^1J_{HSe}$, 19.5 Hz, t, Hh), 1.81 (2H, tt, Hi), 1.42 (2H, tt, Hj), 1.27 (6H, t, Ha), 0.93 (3H, t, Hk).

δ en RMN de ^{13}C (76 MHz CDCl_3 , ppm): 141.66 C4, 135.62, 128.83
 $^1J_{\text{CSe}}$ 44.08 Hz C9, 126.88, 126.56, 115.89, δ 103.48, 61.33 J_{CSe} 19
 Hz C3, 33.56 C2, 25.39, 15.39 C1, 13.55 C13, 7.95 $^1J_{\text{CSe}}$ 79.8 Hz
 C10.

δ en RMN de ^{77}Se (57 MHz, CDCl_3 , ppm): 242.89 $^1J_{\text{SeC}}$ 9.4 Hz.

EM FAB⁺ m/z: 316 [M]⁺, 271 [M-C₂H₅O]⁺, 242 [M-C₄H₁₀O]⁺

IR (ν cm⁻¹): 2874.6-3052.5 (C-H Aromático). 1043 C-O, 1093 C-O.

En la figura 6.29 se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto 5.

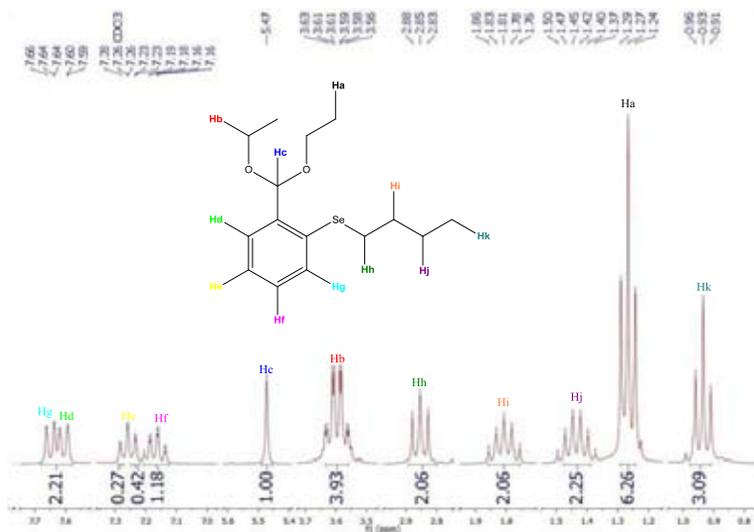


Figura 6.29. Espectro de RMN ^1H del compuesto 5.

Como se muestra en la figura 6.29, el compuesto **5** presenta 10 señales en RMN de ^1H , integrando para un total de 24 protones, de los cuales 20 son de tipo alifático y 4 son de tipo aromático, se puede apreciar en la figura 6.36, que el compuesto **5** presenta 11 tipos de protones.

Se presenta una señal triple a 0.93 ppm que integra para 3 protones correspondiente a Hk; una señal triple que integra para 6 protones a 1.27 ppm que corresponde a Ha; una señal triple de triple que integra para 2 protones correspondiente a Hj y que aparece a 1.43 ppm; una señal triple de cuadruple que aparece a 1.81 ppm y que integra para 2 protones correspondiente a Hi; una señal triple que integra para 2 protones correspondiente a Hh en 2.85 ppm, esta señal presenta un desdoblamiento debido al núcleo de ^{77}Se con una constante de acoplamiento de 19.5 Hz; una señal múltiple a 3.6 ppm que integra para 4 protones a 3.6 ppm que corresponde a Hb, una señal simple que integra para un protón a 5.47 ppm correspondiente a Hc, y 3 grupos de señales entre 7.1 y 7.7 correspondiente a los protones aromáticos Hd, He, Hf, Hg.

Para la asignación de señales individuales en las regiones de alcano y aromático se empleó un experimento de RMN de correlación de dos dimensiones COSY, que se muestran en las figuras 6.30 y 6.31.

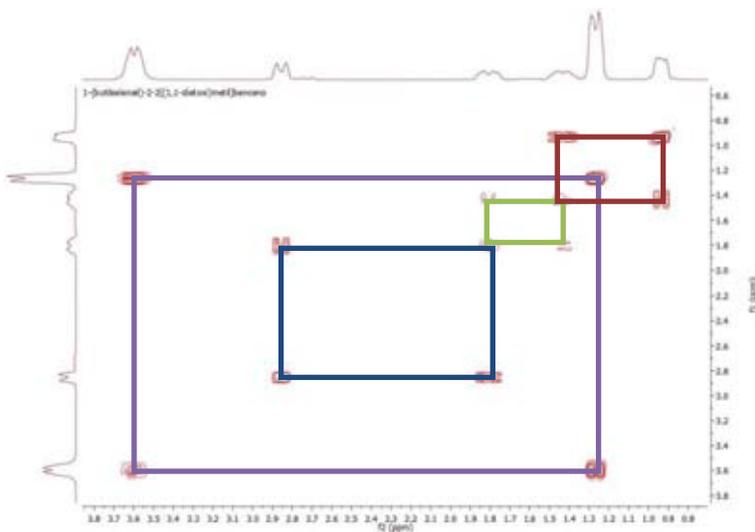


Figura 6.30. Espectro de RMN 2D COSY del compuesto 5 (región alifática).

Como es de esperarse los protones Ha solo interacciona con los protones Hb (recuadro morado), mientras que los protones Hh y Hk solo presentaran una sola interacción con hidrógenos vecino, Hh para con Hi, y Hk para con Hj, esto se puede observar en los recuadros azul y rojo respectivamente, finalmente Hi y Hj, presentaran interacciones con múltiples protones vecinos, pero dada su multiplicidad pueden ser asignadas sin hacer un análisis complejo.

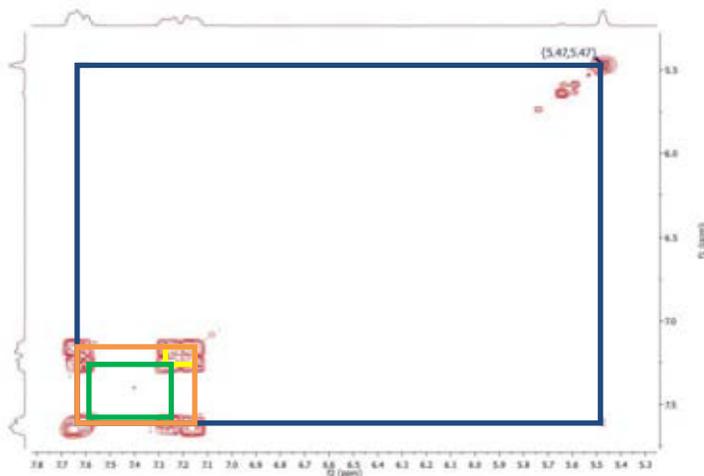


Figura 6.31. Espectro de RMN 2D COSY del compuesto 5 (región aromática).

El análisis en la región aromática se simplifica por la interacción de los protones Hc, que espacialmente solo pueden interactuar con Hg (recuadro azul), el solapamiento de las señales puede resolverse al notar las interacciones del anillo aromático, Hg solo puede interactuar con los protones vecinos He y Hf (recuadros anaranjado y verde), pero no puede interactuar con Hd, finalmente He y Hf interactúan espacialmente al ser protones vecinos (recuadro amarillo), así mismo apoyado por las integraciones individuales de las señales fue posible asignar todas las señales en RMN de ^1H .

En la figura 6.32 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 5.

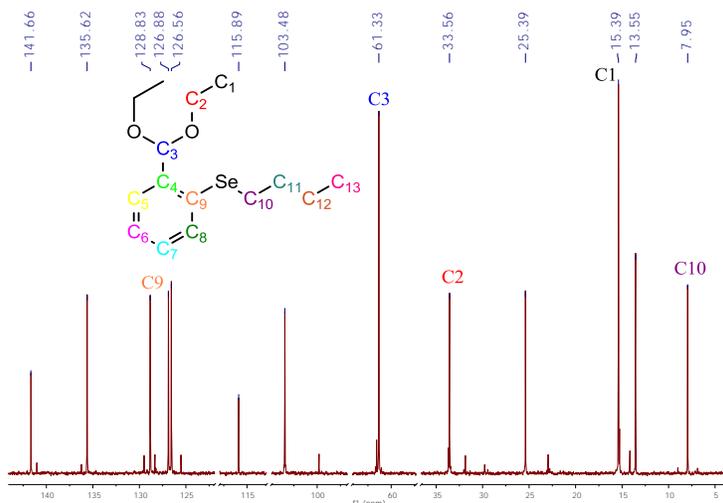


Figura 6.32. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 5.

Como se puede apreciar en la figura 6.32, el compuesto 5 cuenta con 13 tipos diferentes de carbonos, esto corresponde con el número de señales observadas en el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 5, tanto en el número de las señales, como las regiones donde aparece. A falta de los experimentos de correlación heteronuclear HETCOR ó HSQC no se pueden asignar todas las señales de carbono del compuesto, pero algunas señales se pueden asignar. Las señales que presentan señales satélite debido al núcleo de ^{77}Se son fácilmente identificables, de esta forma la señal a 128.83 ppm corresponde a C9, mientras que la señal a 7.95 ppm corresponde a C10, con constantes de acoplamiento de 44.08 y 79.8 Hz respectivamente. Dado que las señales de ^{13}C se incrementan al contener más protones ó tener grupos magnéticamente equivalentes, es de esperarse que la señal

más grande corresponda a C1, en este caso aparece a 15.39 ppm, por otro lado el carbono C2, al estar unido directamente a un oxígeno debe aparecer a campo más bajo que le resto de los carbonos de alcano, tratándose de la señal a 33.56 ppm. Por último el carbono C3 debe aparecer a campo bajo, debido a la presencia de dos oxígenos, por lo cual la señal que le corresponde aparece a 61.33 ppm, presentando un desdoblamiento por el núcleo de selenio con una $J = 19$ Hz.

El compuesto **5** es un selenoéter asimétrico, pero solo presenta un átomo de selenio, por lo cual solo se obtiene una señal en RMN de ^{77}Se , como se muestra en la figura 6.33.

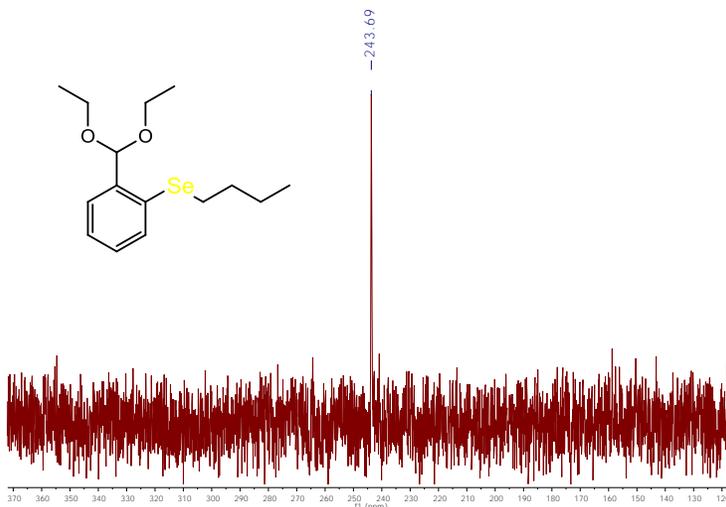


Figura 6.33. Espectro de RMN de ^{77}Se del compuesto **5**.

En la figura 6.34 se muestra un fragmento del espectro de masas FAB⁺ del compuesto **5**, puede apreciarse el ión molecular [M]⁺ a 316 m/z, así como la contribución isotópica esperada para un átomo de selenio, no se observa una importante contribución del pseudo ión molecular [M+H]⁺.

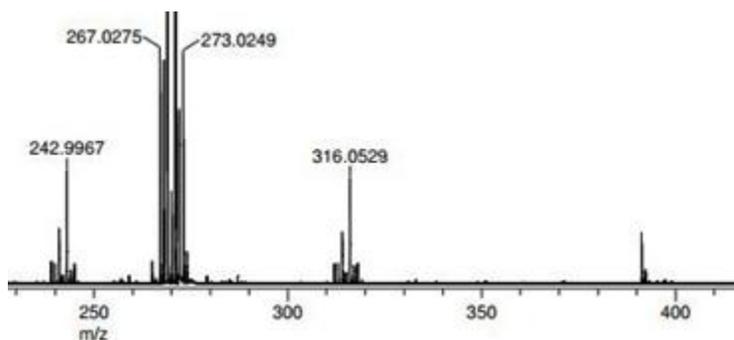


Figura 6.34. Espectro de masas FAB del compuesto **5**(fragmento).

En el espectro de masas se logran observar los fragmentos [M-C₂H₅O]⁺, y [M-C₂H₇O]⁺, con relaciones de masa sobre carga (m/z) de 271 y 269 respectivamente (figura 6.35).

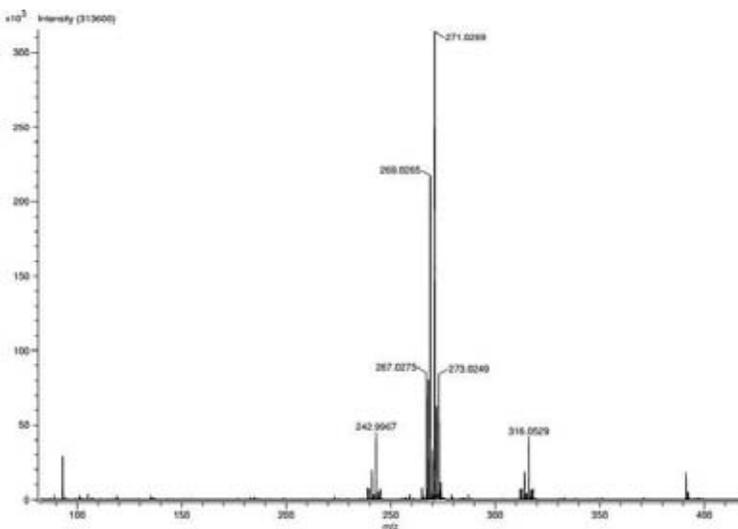


Figura 6.35. Espectro de masas del compuesto 5.

Se analizó el compuesto por HRMS observándose un pico de 316.0945 m/z (el calculado es de 316.0942) con un error de 0.0003 m/z y que corresponde a la fórmula empírica $C_{15}H_{24}O_2Se$.

En la figura 6.36. Se muestra el espectro de IR del compuesto 5. En el espectro de se pueden observar las vibraciones correspondiente a los enlace C-O y C-H aromático.

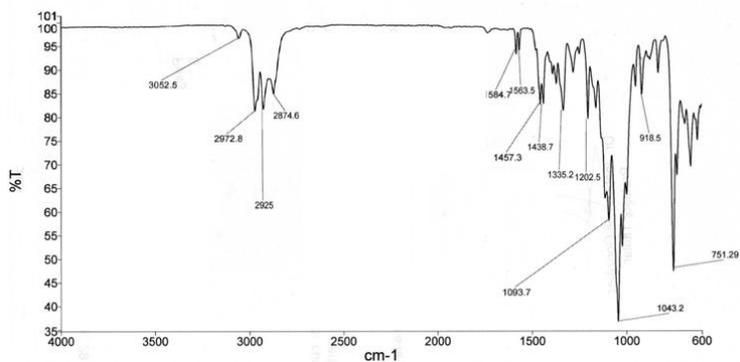


Figura 6.36. Espectro de Ir del compuesto 5.

En los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C se observa evidencia de la formación de un anillo de 5 miembros de tipo C-Se-O, por lo cual en la figura 6.37 se muestra una propuesta de la estructura del compuesto 5.

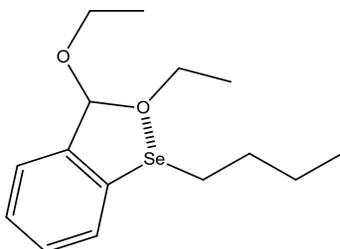
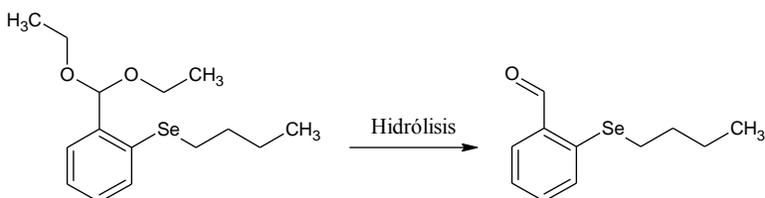


Figura 6.37. Propuesta de la estructura del compuesto 5.

6.2.3 Compuesto 6 (Butil 2-formilfenil selenoéter).

El compuesto 6 se produciendo por la hidrólisis del compuesto 5 (ecuación 9), se piensa que este compuesto se produjo durante la purificación, ya que el soporte de la cromatografía (silica gel) es ácido.



Formula empírica: C₁₁H₁₄OSe.

Peso: 241.18 g mol⁻¹.

δ en RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): 10.13 (1H, s, J_{HSe} 35.61 Hz, Ha), 7.73 (1H, dd, Hc), 7.45 (1H, dd, Hb), 7.39 (1H, td, He), 7.26 (1H, td, Hd), 2.83 (2H, t, J_{HSe} 75.25 Hz, Hf), 1.66 (2H, q, Hg), 1.42 (2H, s, Hh), 0.88 (3H, t, Hi).

δ en RMN de ¹³C (76 MHz CDCl₃, ppm): 192.73 J_{CSe} 27.36 Hz C1, 137.89 J_{CSe} 12.54 Hz C7, 134.89, 134.33, 133.80, 129.87, 125.47, 31.07, 25.55 J_{CSe} 2.68 Hz C8, 23.26, 13.67 C11.

δ en RMN de ⁷⁷Se (57 MHz, CDCl₃, ppm): 307.41 J_{SeC} 9.12 Hz.

EM FAB⁺ m/z: 242 [M]⁺, 185 [M-C₄H₉]⁺, 164 [M-C₆H₆]⁺, 141 [M-C₄H₉Se]⁺, 107 [M-C₄H₇Se]⁺.

IR (ν cm⁻¹): 2738.6-3057.8 C-H aromático, 1194.5 C-O, 1688 C=O.

A continuación se muestra en la figura 6.38 el espectro de RMN de ¹H del compuesto **6**.

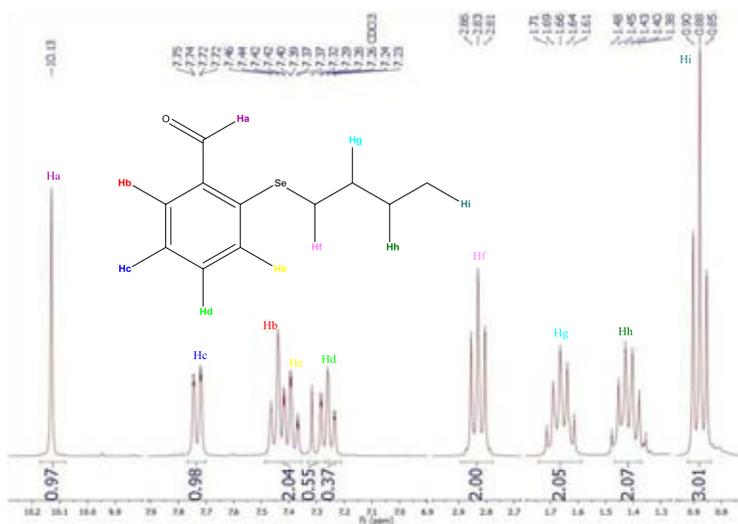


Figura 6.38. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **6**.

Como se muestra en la figura 6.38, el compuesto **6** presenta 9 tipos diferentes de protones, 4 de tipo aromático, 4 de tipo alifático y uno de aldehído integrado para un total de 14 protones. Se presenta una señal triple a 0.88 ppm correspondiente a Hi que integra para 3 protones; después se muestra una señal séxtuple a 1.42 ppm que

integra para 2 protones correspondientes a Hh; una señal quintuple a 1.66 ppm que integra para 2 protones y corresponde a Hg; y una señal triple que integra para 2 protones a 2.83 ppm que corresponde a Hf, adicionalmente presenta señales satélite debido al núcleo de ^{77}Se con una constante de acoplamiento de 75.25 Hz; posteriormente se pueden apreciar 2 grupos de señales en la región de aromáticos entre 7.2 y 7.8 ppm que integran para un total de 4 protones, correspondientes al anillo bencénico, dada la resolución de las señales no es posible determinar su multiplicidad, finalmente se presenta una señal singulete correspondiente al protón del aldehído a 10.13 ppm que integra para 1, adicionalmente presenta un desdoblamiento debido al núcleo de ^{77}Se con una constante de acoplamiento de 35.61 Hz.

Para la asignación de las señales individuales de RMN ^1H se utilizó un experimento bidimensional de correlación (COSY) que se muestra en la figura 6.39 y 6.40.

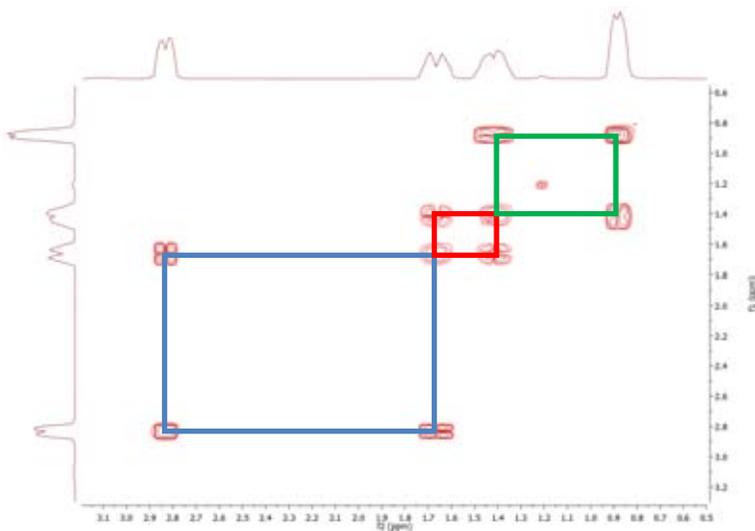


Figura 6.39. Espectro 2D COSY del compuesto 6 (Región alifática).

Los protones H_i presentan una interacción con los protones H_h (recuadro verde), los protones H_h presentan interacción con los protones H_i y con los protones H_g (recuadro rojo), los protones H_g interaccionan con los protones H_h , y con los protones H_f (recuadro azul). Se presenta un desdoblamiento debido al núcleo de ^{77}Se en la señal singulete a 10.13 ppm con una constante de acoplamiento de 35.61 Hz.

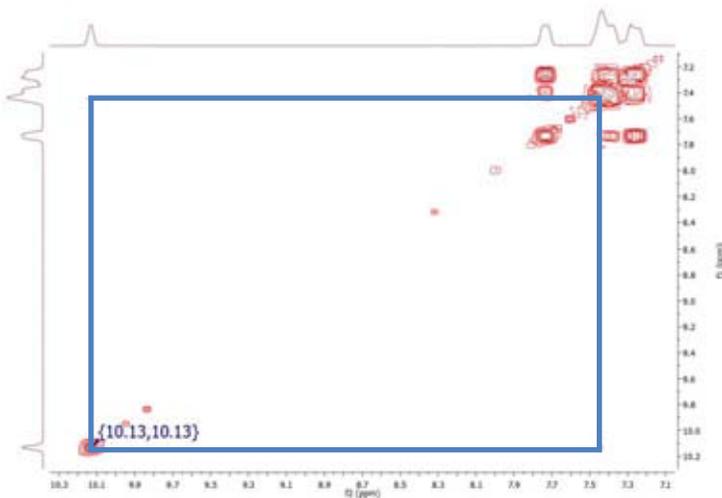


Figura 6.40. Espectro 2D COSY del compuesto **6** (Región aromática).

En la figura 6.40 se puede observar H_a interacciona débilmente con un protón aromático, esto solo es posible para el protón H_b , por lo cual podemos usarlo como referencia para el resto de las señales aromáticas. En la figura 6.41 se puede apreciar que el protón H_b interacciona fuertemente con dos protones, H_c y H_d (recuadros rojo y verde), mientras que H_d presentan una interacción con H_e (recuadro azul,) apoyados en la forma aparente de las señales y su integración, podemos asignar todas las señales de protón.

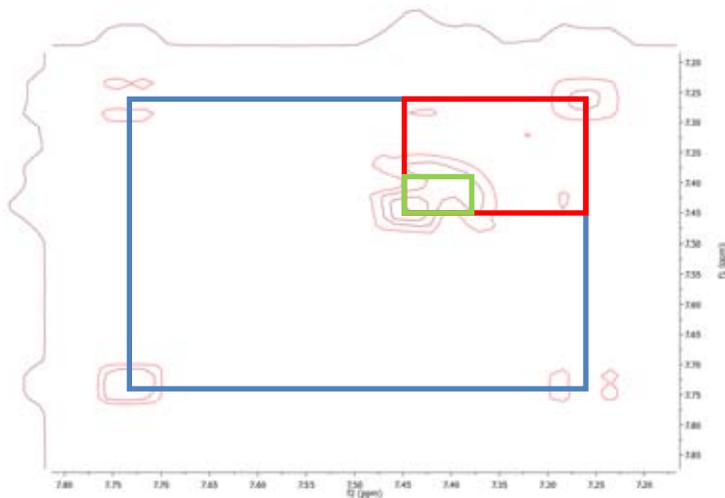


Figura 6.41. Espectro 2D COSY del compuesto **6** (Región aromática).

En la figura 6.42 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **6**, en él se pueden apreciar 11 señales, las cuales corresponden con el compuesto en cuestión, además de que las regiones en las que aparecen son congruentes con los grupos funcionales involucrados.

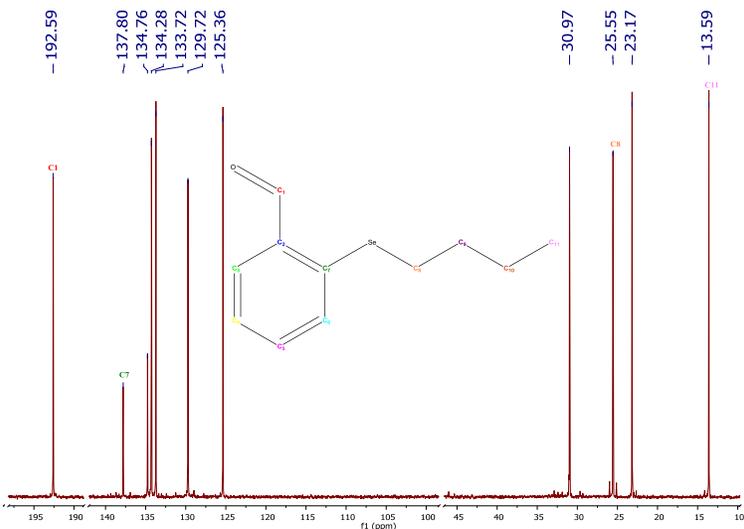


Figura 6.42. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 6.

Como se ve en la figura 6.42, el compuesto 6 tiene 11 carbonos, 4 alifáticos, 4 aromáticos y uno de carbonilo, se pueden asignar con certeza algunas de las señales dados sus desplazamientos químicos. La señal a 192.73 ppm corresponde con C1 presenta un desdoblamiento debido al selenio con una $J = 27.36$ Hz, la señal a 25.55 corresponde con C8 y presenta señales satélite debido al núcleo de selenio con una constante de acoplamiento de 2.68 Hz, la señal a 137.80 ppm corresponde al C7, y presenta señales satélite debido al selenio con una $J = 12.54$ Hz, finalmente la señal a 13.59 ppm debe corresponde al carbono de alcano C11.

El compuesto 6 se trata de un selenoéter asimétrico, que solo presenta un átomo de selenio en su estructura por lo cual debe brindar

una señal en RMN de ^{77}Se , como se muestra en la figura 6.43, adicionalmente presenta un desdoblamiento debido al núcleo de ^{13}C con una constante de acoplamiento (J) de 9.12 Hz.

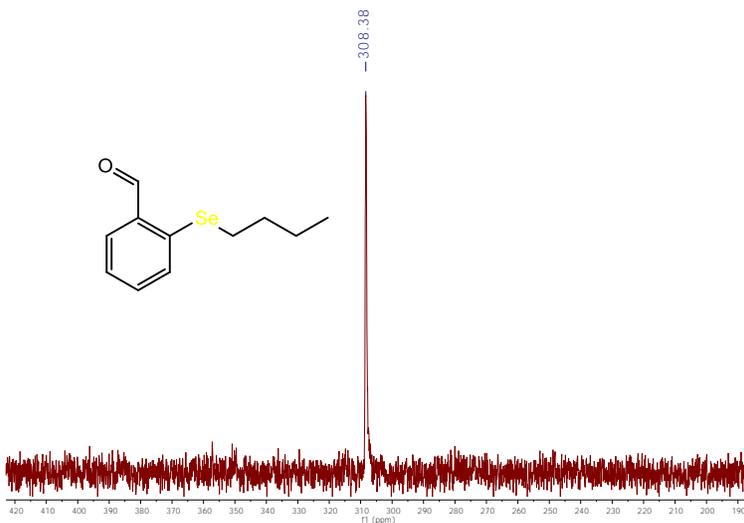


Figura 6.43. Espectro de RMN de ^{77}Se del compuesto

En la figura 6.44 se muestra un fragmento del espectro de masas FAB⁺ del compuesto 6, es posible notar la presencia del ión molecular $[\text{M}]^+$ con una relación de masa sobre carga (m/z) de 242, con una aportación importante del pseudo ión molecular $[\text{M}+\text{H}]^+$ (243 m/z). Las fragmentaciones relacionadas con la estructura son $m/z = 185$ $[\text{M}-\text{Butilo}]^+$ y $m/z = 141$ $[\text{M}-\text{SeButilo}]$, el fragmento más estable es el 2-formilfeniselenio, perdiendo fácilmente el butilo unido al selenio.

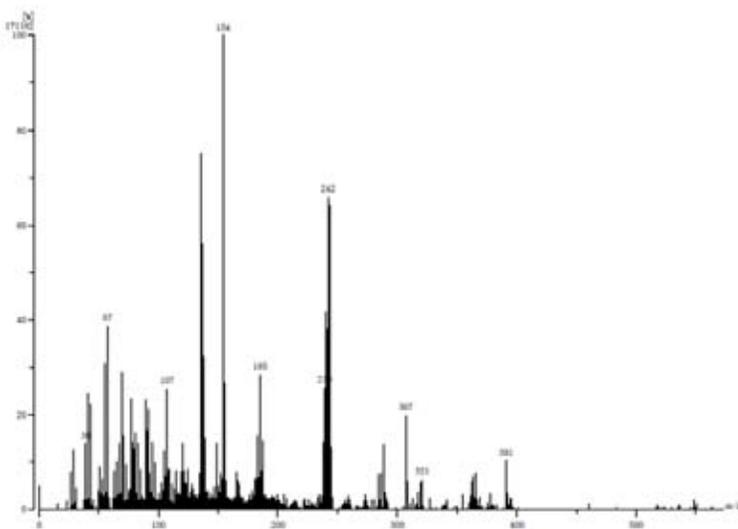


Figura 6.44. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto 6.

Se analizó el compuesto por HRMS observándose un pico de 243.0289 m/z (el calculado es de 243.0288) con un error de 0.0001 m/z y que corresponde al pseudo ion molecular $[M+H]^+$ con formula empírica $C_{11}H_{15}OSe$.

En la figura 6.45 se puede apreciar el espectro de infrarrojo del compuesto 6 donde se observan las bandas de las vibraciones características de los grupos funcionales C-H aromático y C=O

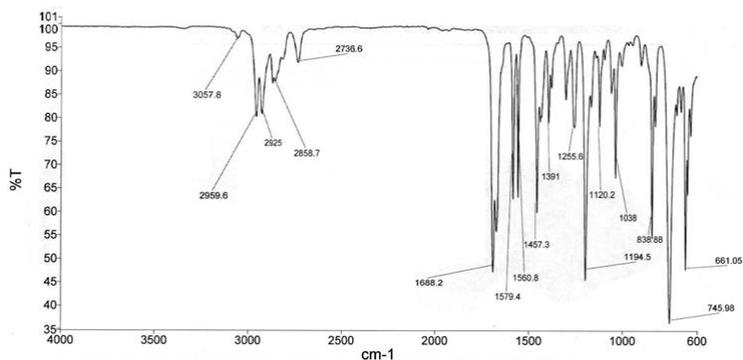


Figura 6.45. Espectro de IR del compuesto 6.

El compuesto **6** muestra evidencia en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C de la formación de un anillo de 5 miembros de tipo C-O-Se, por lo cual se ha propuesto que su estructura es la que se muestra en la figura 6.46, se espera poder conseguir un monocristal adecuado para difracción de rayos X para poder determinar si este compuesto hipervalente de selenio es la verdadera estructura del mismo. El efecto del par inerte que se hace cada vez más notable mientras se baja en una misma familia en la tabla periódica es el principal responsable de este comportamiento.

En el espectro de IR se puede notar un ligero desplazamiento de la posición típica del grupo carbonilo, por lo cual podríamos suponer que la interacción de tipo ácido-base de Lewis que interviene en la formación del enlace dativo oxígeno-selenio haga más débil el doble enlace del carbonilo, por tanto es de esperarse que de obtenerse la

estructura de rayos X del compuesto se pueda observar que la distancia C=O es menor a la de un carbonilo típico.

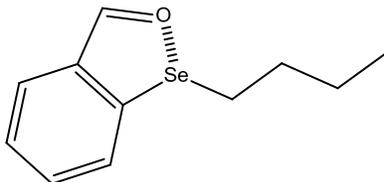
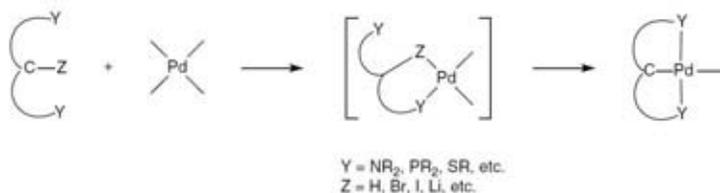


Figura 6.46. Estructura probable del compuesto 6.

6.3. Compuesto 7.

El mecanismo de formación de los complejos de tipo pinza aún está en discusión, dado que las especies que se forman no pueden aislarse, pero existen propuestas aceptadas al respecto de su formación. Una de ellas consiste en la captación del precursor metálico por un grupo donador (en el caso de los complejos de paladio y de platino el tetracloroplatinato y tetracloropaladato de sodio o potasio son los precursores metálicos más empleados por su disponibilidad, estabilidad y relativamente bajo precio), seguido de la formación de un quelato de 6 miembros que acerca al centro metálico al otro grupo donador, formando un anillo distorsionado, donde, la cercanía del paladio al anillo aromático principal activa al enlace C-H, permitiendo que una base relativamente débil lo sustraiga liberando un HCl al medio de reacción, esta reacción está termodinámicamente muy favorecida debido a la formación de 2 anillos de 5 miembros muy estables y a la formación de un enlace C-Pd que es relativamente fuerte, este mecanismo puede observarse en el esquema 12.

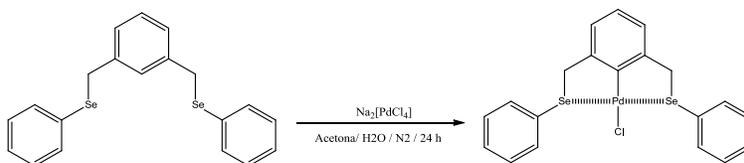


Esquema 12. Formación de los complejos de tipo pinza.

De la misma forma, para preparar el compuesto **7** se partió de una solución del compuesto **1** en acetona grado HPLC, y una solución acuosa del precursor metálico sin la adición de alguna base adicional, esto se realizó de esta forma por 3 razones:

- 1) Al realizar la reacción en una mezcla acuosa se facilita la purificación del compuesto, ya que la sal de paladio que no reacciono puede retirarse de la mezcla de reacción por medio de una extracción líquido-líquido.
- 2) Una vez formado el complejo la liberación de HCl al medio se ve favorecida termodinámicamente ya que se produce una solución diluida de HCl.
- 3) Partiendo del tetracloropaladato de potasio, se está utilizando un precursor metálico altamente activado para un ataque nucleofílico por parte del ligante hacia el metal.

La reacción que permite la formación del compuesto **7** se muestra en la ecuación 10.



A continuación en la figura 6.47 se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **7**.

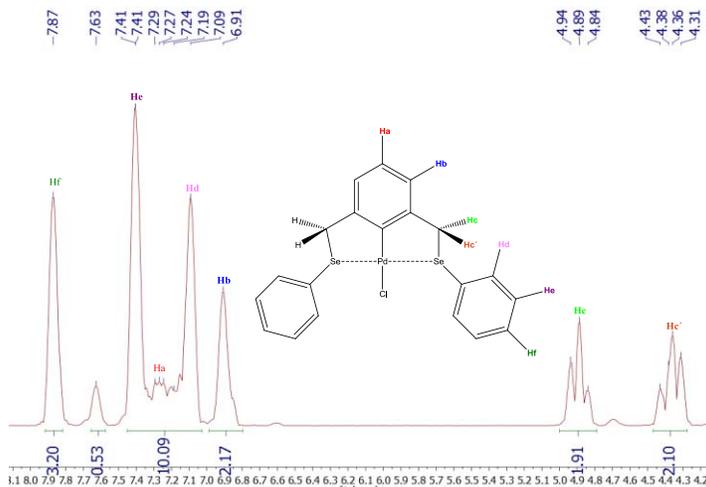


Figura 6.47. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **7**.

Como se puede apreciar en la figura 6.47, el compuesto **7** cuenta con 7 tipos distintos de protones, con una integral global de 17 protones, de los cuales 4 son de tipo alifático y el resto son de tipo aromático, se pueden observar en 4.35 y 4.91 dos señales triples simétricas que integran para 2 protones alifáticos correspondientes a Hc y Hc' y están interactuando mutuamente como se ve en el recuadro verde de la figura 5.48, es posible observar un ligero acoplamiento entre la señal a 4.91 ppm con una señal aromática (recuadro azul), esto solo es posible para el protón ecuatorial., aunado a esto, es común que los protones ecuatoriales se encuentren a campo más bajo debido a que los protones axiales se encuentran protegidos por la densidad electrónica π de los anillos aromáticos, mientras que el protón

ecuatorial no lo está, por lo tanto podemos decir que el protón Hc tiene una señal triple a 4.35 ppm, mientras que el protón Hc' presenta una señal doble a 4.35 ppm, integrando ambas señales a 2 protones.

Dado que el protón Hc puede interaccionar con una señal aromática, es posible fijar esta señal como Hb, dado que este protón es el único lo suficientemente cercano como para interaccionar espacialmente con Hc.

En la figura 6.49, en la región de aromáticos solo se puede apreciar una interacción de entre protones vecino (recuadro morado), a 7.27 ppm se encuentra una señal muy pequeña, se trata de un triplete que integra para un protón y que no presenta interacciones aparentes con ningún otro protón y corresponde a Ha, a 7.87 ppm se encuentra una señal que aparentemente interacciona solo con un vecino y que integra para 2 protones (recuadro morado), se trata de Hf, por tanto la señal con quien se acopla que integra para 4 protones y se encuentra en 7.41 ppm corresponde a He, finalmente la última señal que solo presenta un acoplamiento con He, integra para 4 protones y se encuentra centrada en 7.09 y corresponde a Hd.

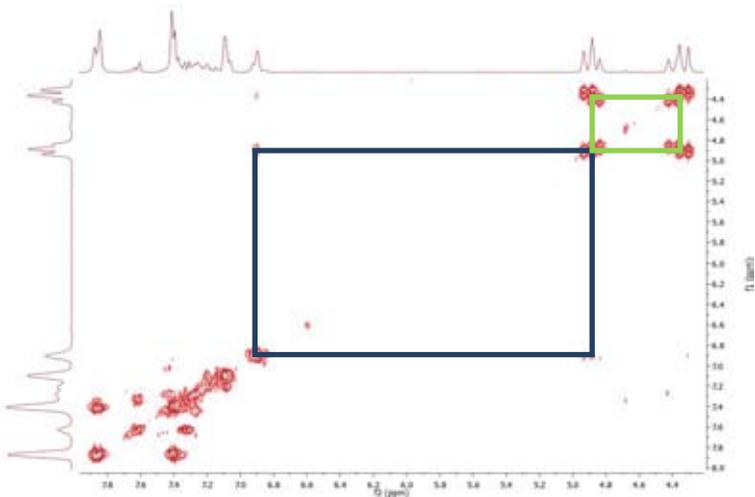


Figura 6.48. Espectro de RMN de 2D COSY del compuesto 7.

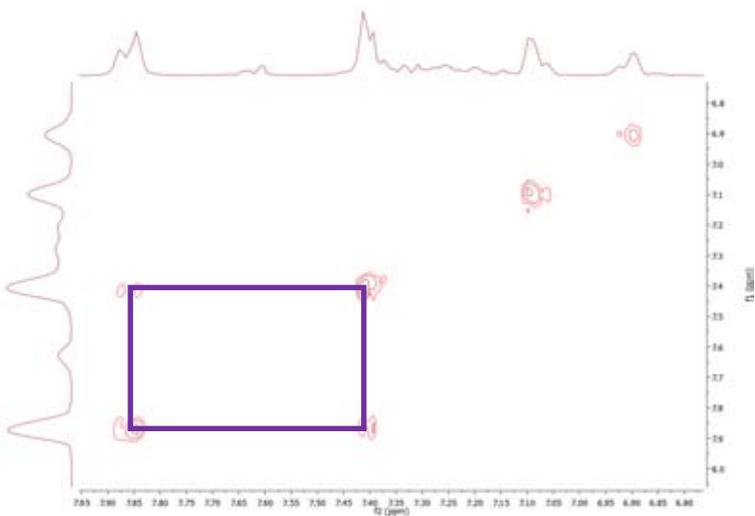


Figura 6.49. Espectro de RMN de 2D COSY del compuesto 7 (región aromática).

En la figura 6.50 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 7.

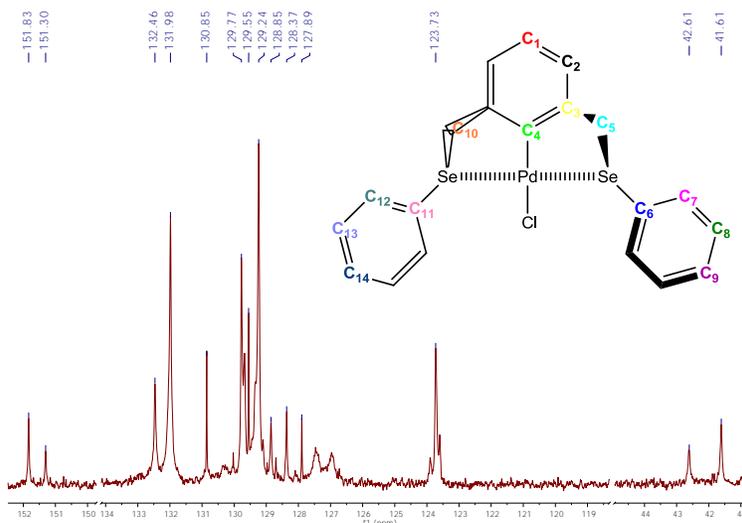


Figura 6.50. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 7.

Como se puede apreciar en la figura 6.50, el compuesto 7 presenta 14 señales diferentes de carbono, esto se debe a que el compuesto no es simétrico, los fenilos unidos al selenio no son equivalentes magnéticamente, esto se debe a que son anulares entre sí, mientras que los grupos CH_2 uno se encuentra detrás y el otro frente al plano, dando señales dobles para los carbonos de alcano, y para los carbonos aromáticos unidos directamente al benceno, produciendo en total un número de señales consistentes con el espectro de RMN de ^{13}C obtenido. No se realizaron experimentos de correlación heteronuclear que permitieran la asignación de las señales de carbono

individuales y dada la baja solubilidad del compuesto en DMSO, tampoco es posible apreciar señales satélite en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C .

El compuesto **7** presenta 3 señales en el espectro de RMN de ^{77}Se (figura 6.51), esto se debe a que el compuesto es asimétrico, produciendo 3 diastereoisómeros con proporciones relativas 1:16:8, esta proporción fue determinada por la integral de las señales respectivas, las cuales no han sido asignadas.

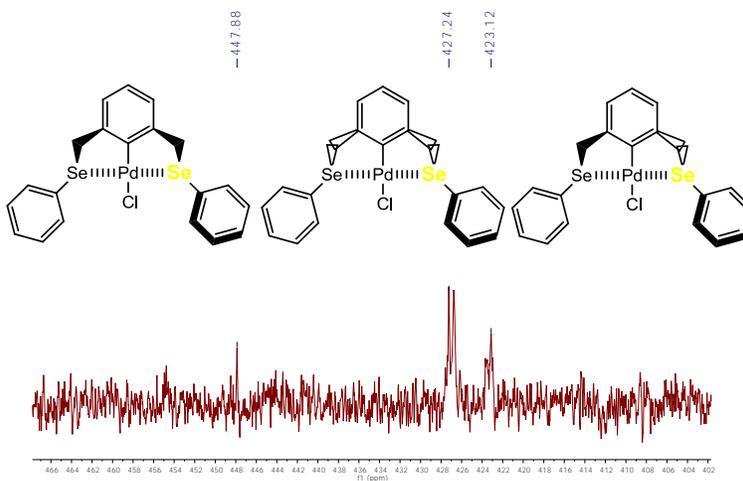


Figura 6.51. Espectro de RMN de ^{77}Se del compuesto **7**.

Adicionalmente en la figura 6.51 se muestran los diastereoisómeros propuesto para el compuesto **7**.

En la figura 6.52 se muestra una ampliación del espectro de masas FAB⁺ del compuesto **7**, es importante mencionar que el enlace paladio-cloro es muy débil, razón por la cual no es posible observar el ión molecular correspondiente a $m/z = 558$ ($[M]^+$) pese a que la espectrometría de masas FAB es una técnica de ionización suave. En su lugar es posible observar el ión $[M-Cl]^+$ con una relación de masa sobre carga $m/z = 523$, este ión presenta la aportación isotópica esperada por estar en él presente 2 átomos de selenio, y uno de paladio.

En la figura 6.53 se muestra el espectro de masas FAB⁺ del compuesto **7** completo, en él no se aprecia fragmentaciones relacionadas con la estructura, la mayoría de las mismas son productos de fragmentación de los anillos aromáticos. El ión base correspondiente a $m/z = 154$ corresponde al catión $[M-C_8H_9ClPdSe_2]^+$.

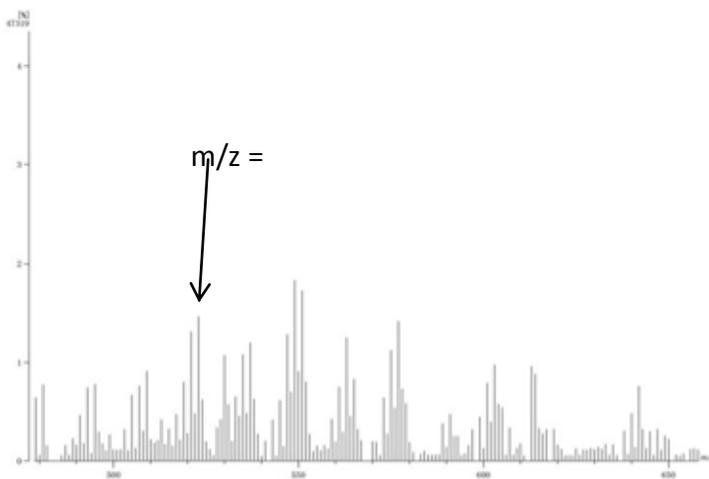


Figura 6.52. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto **7** (fragmento).

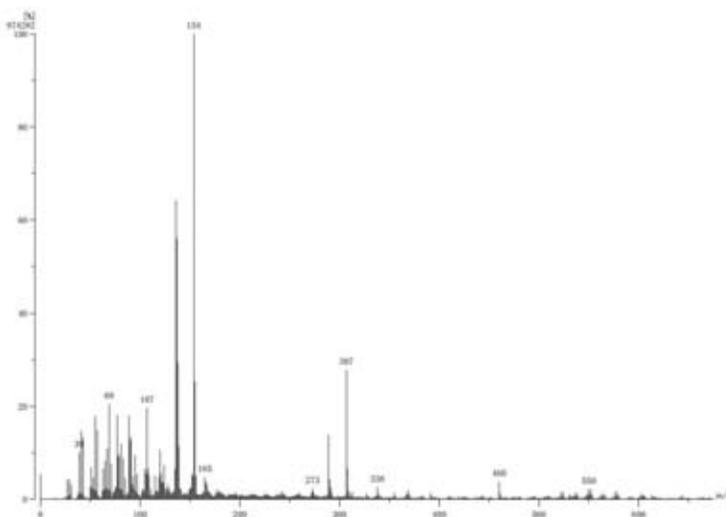


Figura 6.53. Espectro de masas FAB+ del compuesto 7.

En la figura 6.54 se muestra el espectro de IR del compuesto 7, en este se muestran las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces paladio-carbono a 352 cm^{-1} , selenio-carbono a 461 cm^{-1} , y carbono-hidrogeno aromático entre 2996 y 3050 cm^{-1} .

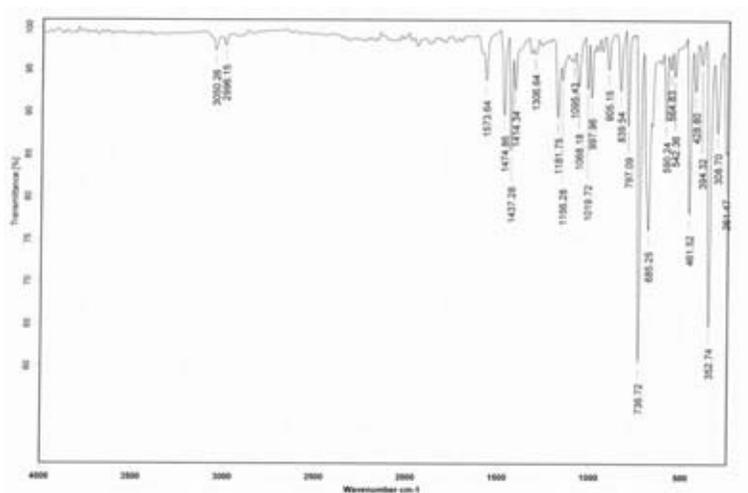


Figura 6.54. Espectro IR del compuesto 7.

El complejo pinza obtenido ya había sido reportado previamente ^[20, 21, 22], la caracterización por espectrometría de masas y ⁷⁷Se RMN no había sido reportada, así como tampoco había sido discutida su espectroscopia, este compuesto no es soluble en disolventes comunes como hexano, éter, cloroformo ó acetonitrilo, solo es poco soluble en DMSO a temperatura ambiente y se disolvió completamente en este disolvente a 60°C. El compuesto **7** es inestable en presencia del aire y en solución, en presencia del aire se descompone lentamente y en solución solo perdura por 5 días, posteriormente forma un precipitado negro desconocido.

VII. CONCLUSIONES.

- Se lograron sintetizar y determinar las estructuras de los nuevos compuestos de selenio 1,3-Bis[({[2-(1,1-dietoxi)metil]fenil}selenil)metil]benceno y 1,3-Bis[({[2-formilfenil}selenil]metil]benceno.
- Se determinó la estructura de los compuestos 3-bis[({[fenilselenil]metil]benceno y 1,3-fenilendimetanoselenol por difracción de rayos X de monocristal, el primer compuesto ya había sido reportado, pero su espectroscopia estaba incompleta y no se había logrado obtener su estructura por esta técnica.
- La distancia $C_{sp^3}-Se$ encontrada fue de 1.957(4)Å, 1.979(3)Å; $C_{sp^2}-Se$ 1.915(4)Å; $H-Se$ 1.124(10)Å y 1.101(10)Å (para el selenol).
- El ángulo C-Se-C encontrado fue de 102.55(15)°, y C-Se-H 66.5(16) y 73.0(16)°, el ángulo C-Se-C concuerda con lo reportado previamente^[31].
- Durante la síntesis del compuesto **3** se aislaron y caracterizaron los subproductos de reacción Butil 2-[(1,1-dietoxi)metil]fenil selenoéter y Butil 2-formilfenil selenoéter.
- Se logró sintetizar el complejo de paladio (PdCl₂{C₆H₃-2,6-[CH₂Se(C₆H₅)₂]₂}) y se reportó la espectrometría de masas y RMN completa.

- No fue posible aislar nuevos compuestos de telurio debido a su alta sensibilidad a la humedad y el aire, estos se descomponen rápidamente aún a baja temperatura y bajo atmósfera de nitrógeno.

VIII. PERSPECTIVAS A FUTURO.

Dada la escasa información de compuestos de tipo selenoéter y teluróéter resulta importante continuar con este proyecto de investigación, para lo cual se procederá en primera instancia a establecer las condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de los precursores de tipo dicalcogenuro de selenio y telurio, para su posterior uso en la obtención de compuestos de tipo pinza y ligantes híbridos a través de una reacción de reducción.

Es necesario analizar el producto de descomposición de los complejos pinza correspondientes para saber si son precursores adecuados para telurios y selenuros de paladio y platino, especies potencialmente activas en catálisis y con posibles aplicaciones en capas finas con actividad óptica no lineal y semiconductores.

IX. REFERENCIAS BIBIOGRÁFICAS

- [1] H. Schmidbaur.; (Editor). Gold Progress in Chemistry, Biochemistry & Technology. John Wiley & Sons, Chichester, 2000. ISBN 0-471-97369-6.
- [2] J. A. McCleverty, T.J. Meyer (Editors). Comprehensive. Coordination. Chemistry. II, Elsevier Science 2nd edition, 2003. ISBN-13 978-0080437486.
- [3] A. Molter., F. Mohr.; Coord. Chem. Rev. (2010), 254, 19.
- [4] F. A. Devillanova (Ed.), Handbook. of Chalcogen. Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium. RSC Pub., Cambridge, 2007. ISBN 978-1-84755-757-5.
- [5] A. K. Singh.; Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). (2002), 114, 357.
- [6] S. Murray., F.R. Hartley.; Coord. Chem. Rev. (1981), 81, 365.
- [7] E. Hope, W. Levason; Coord. Chem. Rev. (1993), 122, 109.
- [8] H. Gysling; Coord. Chem. Rev. (1982), 42, 133.
- [9] H. Gysling, S. Patai, Z. Rappoport. (Editors). The Chemistry. of Organometallic Selenium & Tellurium Compounds. Vol. 1, Wiley and Sons, New York, 1986.
- [10] E. G. Hope., W. Levason; Coord. Chem. Rev. (1993), 122, 109.
- [11] A. Singh., S. Sharma; Coord. Chem. Rev. (2000), 49, 209.
- [12] H. Singh., N. Sudha; Polyhedron. (1996), 15, 745.
- [13] A. Molter., F. Morh; Coord Chem. Rev. (2010), 1, 254.

- [14] W. Henderson., Main group chemistry. Royal Society of Chemistry 1st edition. UK 2000, ISBN 0 85404 617 2.
- [15] Y. Torubaev., A. Pasynskii., P. Mathur; Coord. Chem. Rev. (2012), 1, 256.
- [16] A. Cotton., G. Wilkinson.; Química inorgánica avanzada. Limusa 4^a edición, México D.F. 1988, ISBN 968-18-1795-8.
- [17] C. Elschenbroich., A. Slazer.; Organometallics. VCH 2nd, revised edition, USA 1992, ISBN 0-89573-984-4.
- [18] D. Morales., C. Jensen.; The Chemistry of pincer compounds. Elsevier 1st edition, The Netherlands 2007, ISBN 978-0-444-53138-4.
- [19] D. Milton., S. Khan., J. Singh. V. Mishra., B. Khandelwal; Tetrahedron. (2005), 46, 755
- [20] Q. Yao., E. Kinneq., C. Zheng; Org. Lett. (2014), 6, 2997.
- [21] A. Kumar., G. Kumar., S. Kumar., K. Singh; Organometallics (2014), 33, 2921.
- [22] J. Aydin., N. Selander., K. J. Szabó; Tetrahedron. (2006), 47, 8999.
- [23] T. Asamizu., W. Henderson., B. Nicholson; J. Org. Chem. (2014), 76, 103.

- [24] R. Michalczyk., J. Schmidt., E. Moody., Z. Li., R. Wu., R. Dunlap., J. Odom., L. Silks III; *Angew. Chem.* (2000), 112, 3200.
- [25] M. Tiecco., L. Testaferri., C. Santi., C. Tomassini., F. Marini., L. Bagnoli., A. Temperini; *Chem. Eur. J.* (2002), 8, 1118.
- [26] H. Komatsu., M. Iwaoka., S. Tomoda; *Chem. Commun.* (1999), 1, 205.
- [27] W. Nakanishi., S. Hayashi., N. Itoh; *Chem Commun.* (2003), 1, 124.
- [28] M. Iwaoka., S. Tomoda; *J. Am. Chem. Soc.* (1996), 118, 8077.
- [29] K. Kandasamy., S. Kumar., H. Singh., R. Butcher., K. Holman; *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004),1, 2014.
- [30] J. E. Huheey., E. A. Keiter., R. L. Keiter; *Química Inorgánica*. Cuarta edición Oxford, México 1997. ISBN 970-15-1135-2.
- [31] W. Nakanishi., S. Hayashi; *J. Organ. Chem.* (2000), 611, 178.

APENDICE.

Figura 10.1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1,3-bis[(fenilselenil)metil]benzeno en CDCl_3 .

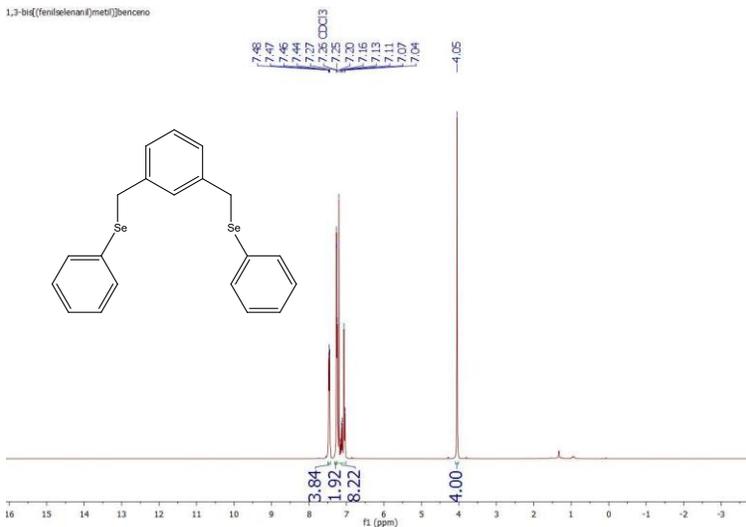


Figura 10.2. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 1,3-bis[(fenilselenani)metil]benzeno en CDCl_3 .

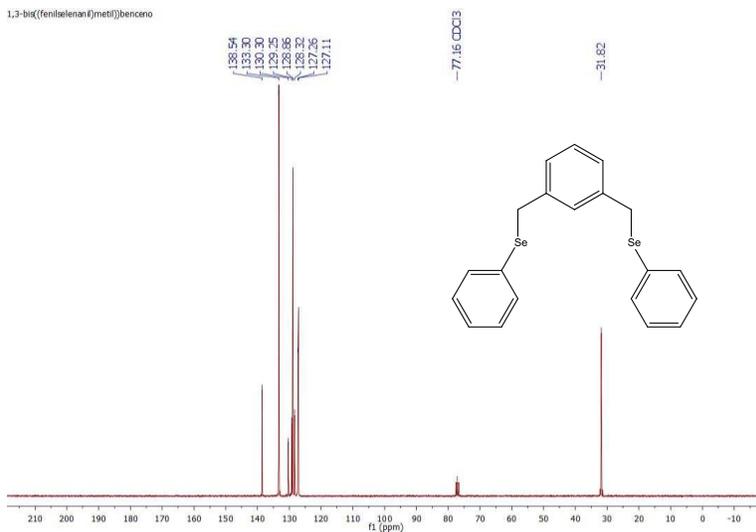


Figura 10.3. Espectro de RMN de ^{77}Se del compuesto 1,3-bis[(fenilselenil)metil]benceno en CDCl_3 .

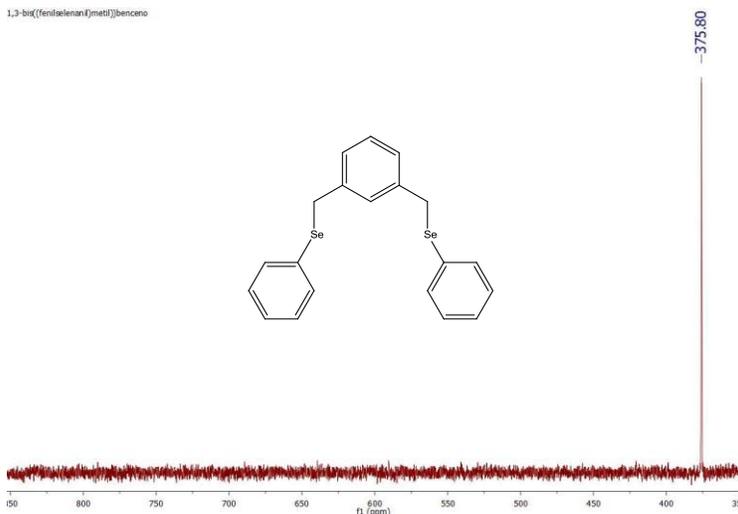


Figura 10.4. Espectro FAB+ del compuesto 1,3-bis[(fenilselenil)metil]benceno.

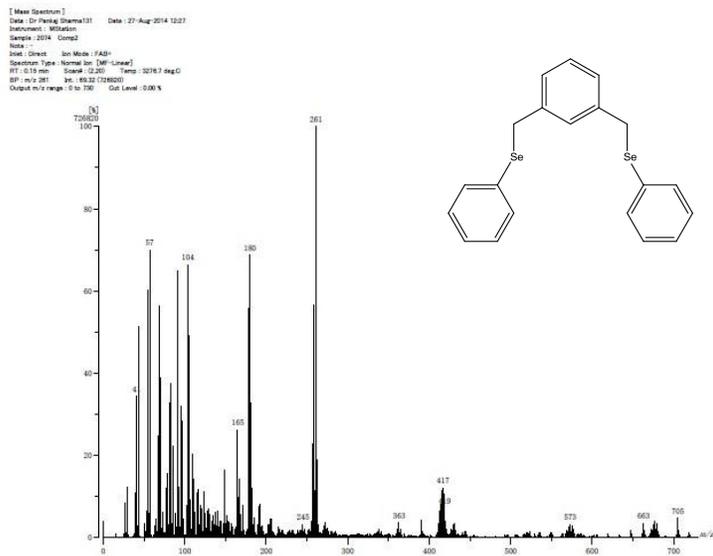


Figura 10.5. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1,3-bis(((2-(1,1-dietoxi)metil)fenil)selenil)metil]benzeno en CDCl_3 .

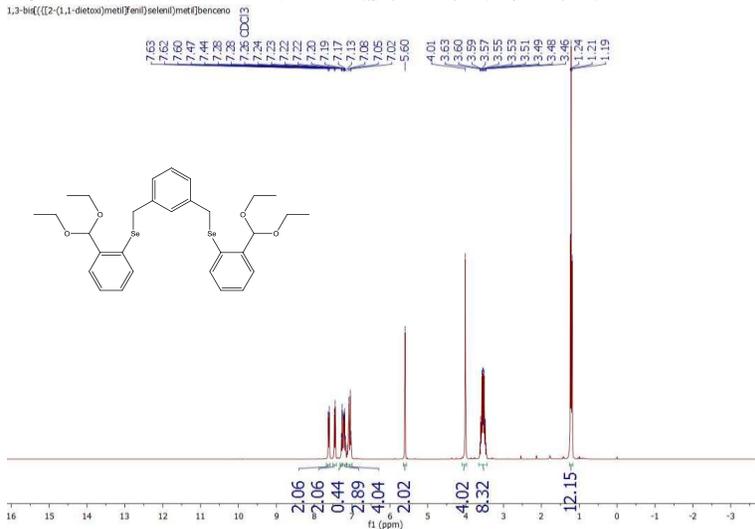


Figura 10.6. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 1,3-bis(((2-(1,1-dietoxi)metil)fenil)selenil)metil]benzeno en CDCl_3 .

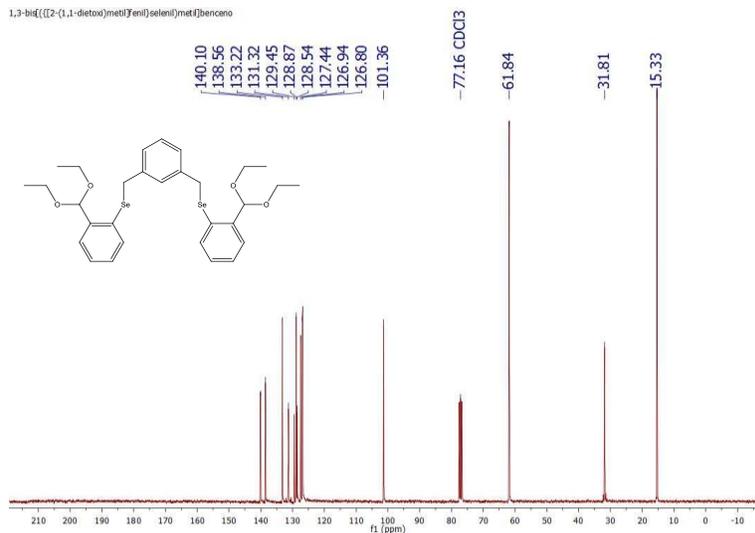


Figura 10.9. Espectro de RMN de ^1H RMN del compuesto 1,3-Bis[[2-formilfenil]selenai]metil]benceno en $\text{DMSO-}d_6$.

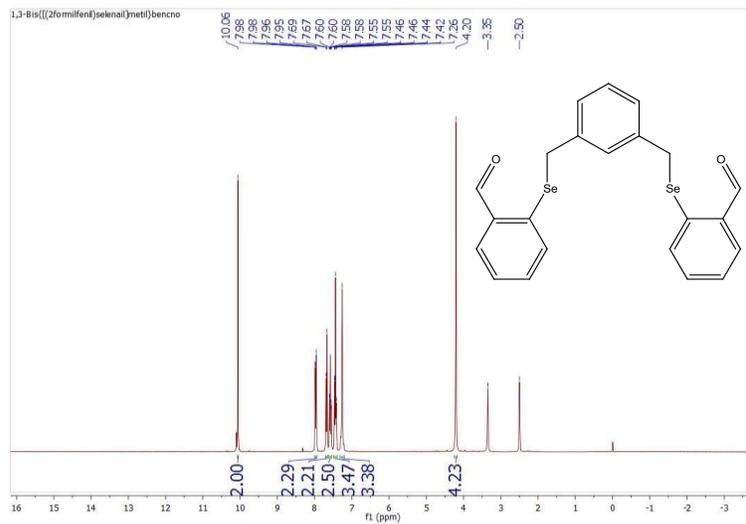


Figura 10.10. Espectro de RMN de ^{13}C RMN del compuesto 1,3-Bis[[2-formilfenil]selenai]metil]benceno en $\text{DMSO-}d_6$.

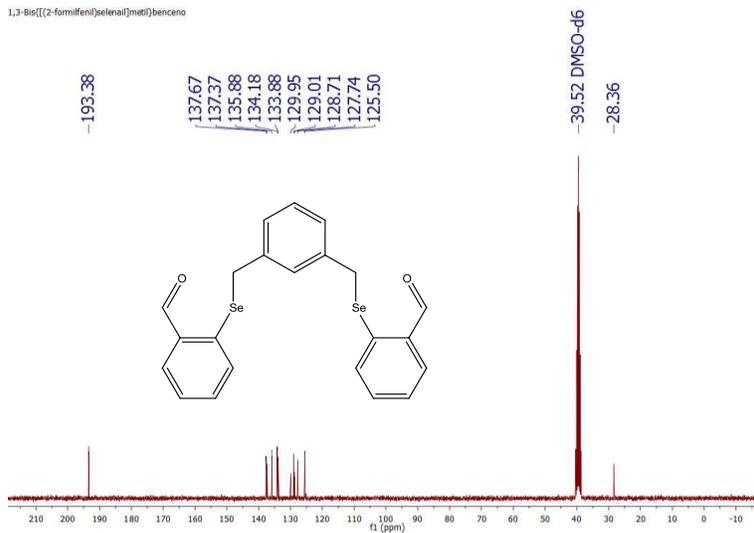


Figura 10.11. Espectro de RMN de ^{77}Se RMN del compuesto 1,3-Bis[[2-formilfenil]selenail]metil]benceno en DMSO- D_6 .

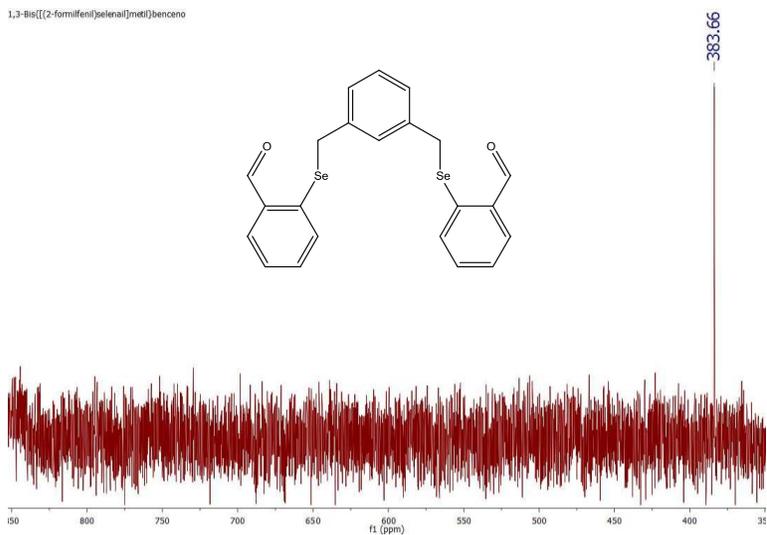


Figura 10.12. Espectro de RMN de ^1H 2D COSY RMN del compuesto 1,3-Bis[[2-formilfenil]selenail]metil]benceno en DMSO- D_6 .

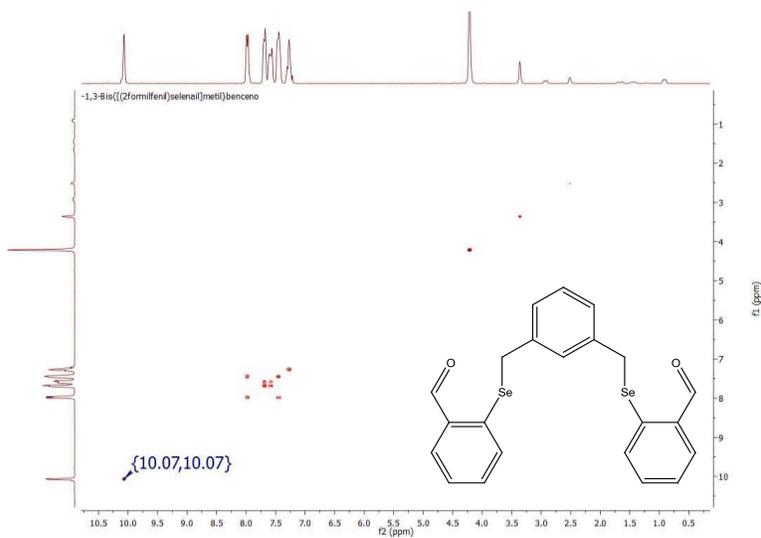


Figura 10.13. Espectro FAB⁺ del compuesto 1,3-Bis((2-formilfenil)selenai]metil]benceno.

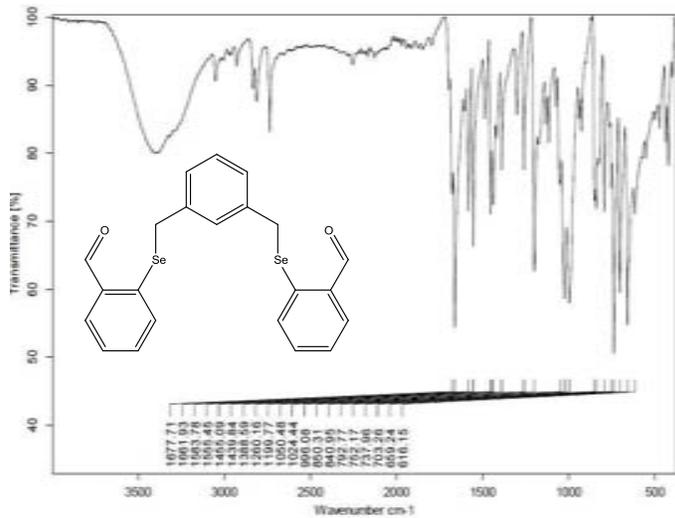
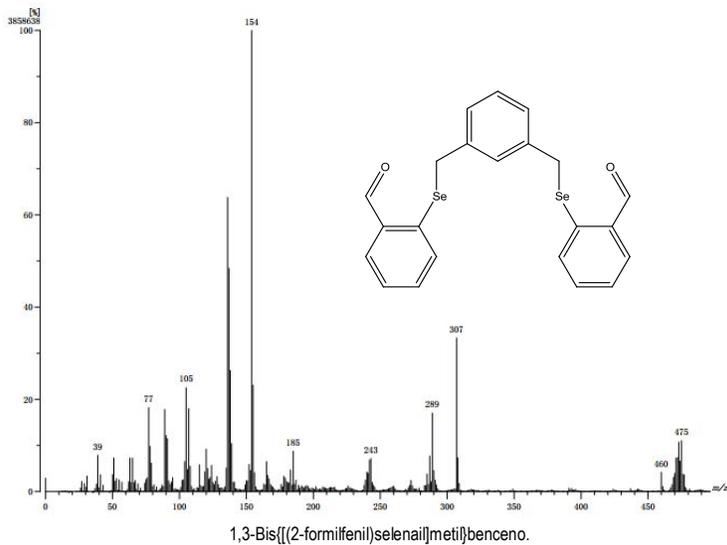


Figura 10.15. Espectro de RMN de ^1H del compuesto Butil 2-[(1,1-dietoxi)metil]fenil selenoéter en CDCl_3 .

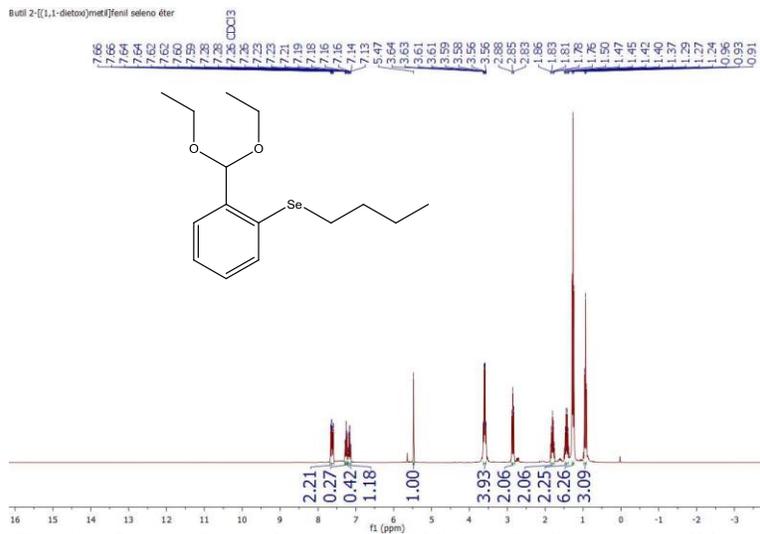


Figura 10.16. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto Butil 2-[(1,1-dietoxi)metil]fenil selenoéter en CDCl_3 .

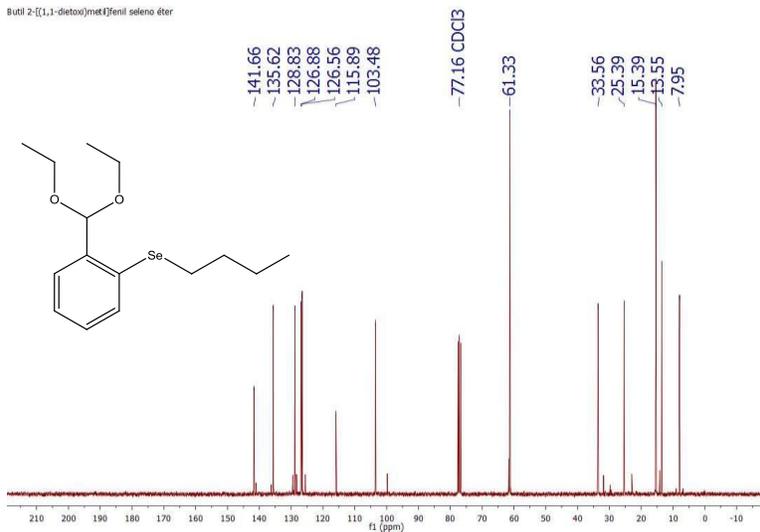


Figura 10.17. Espectro de RMN de ^{77}Se del compuesto Butil 2-[(1,1-dietoxi)metil]fenil selenoéter en CDCl_3 .

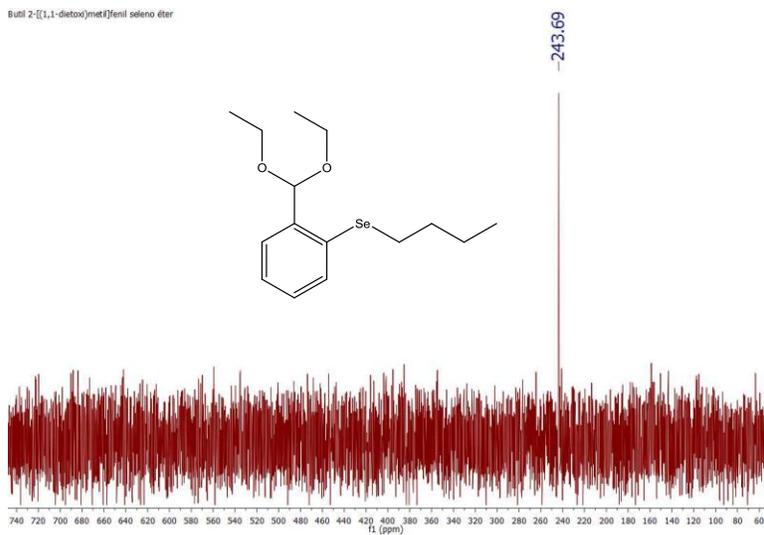
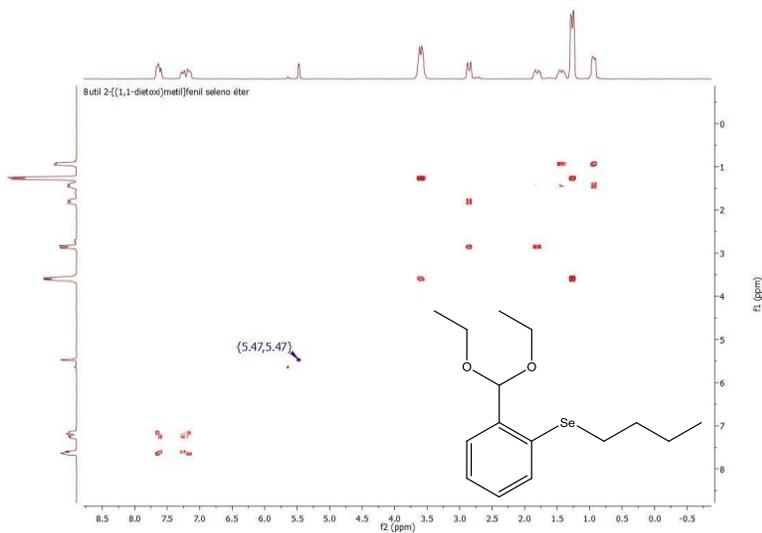


Figura 10.18. Espectro de RMN de ^1H 2D COSY del compuesto Butil 2-[(1,1-dietoxi)metil]fenil selenoéter en CDCl_3 .



X

Figura 10.19. Espectro FAB+ del compuesto Butil 2-[(1,1-dietoxi)metil]fenil selenoéter.

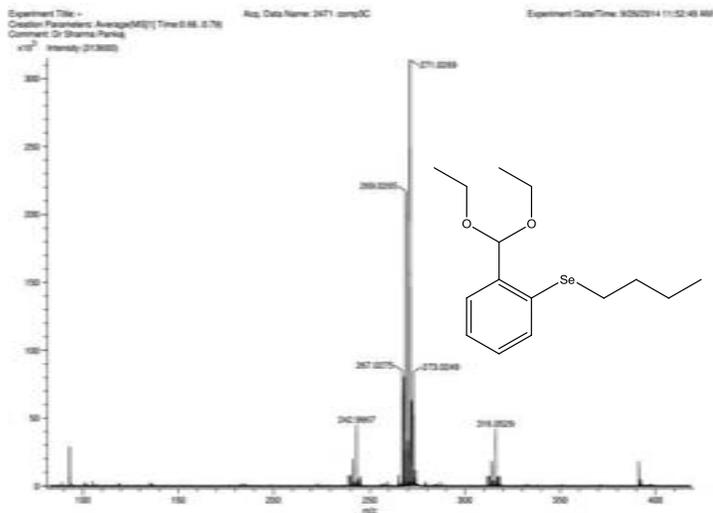
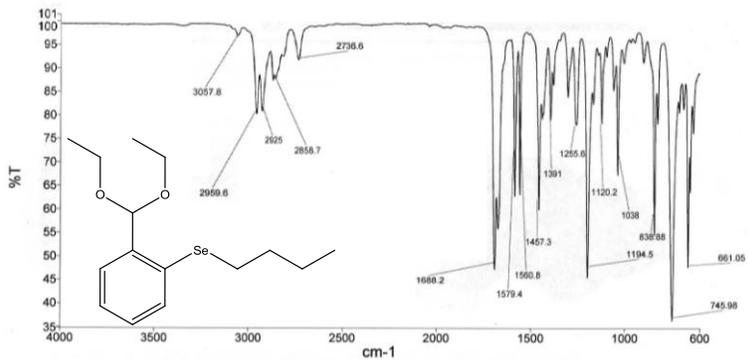
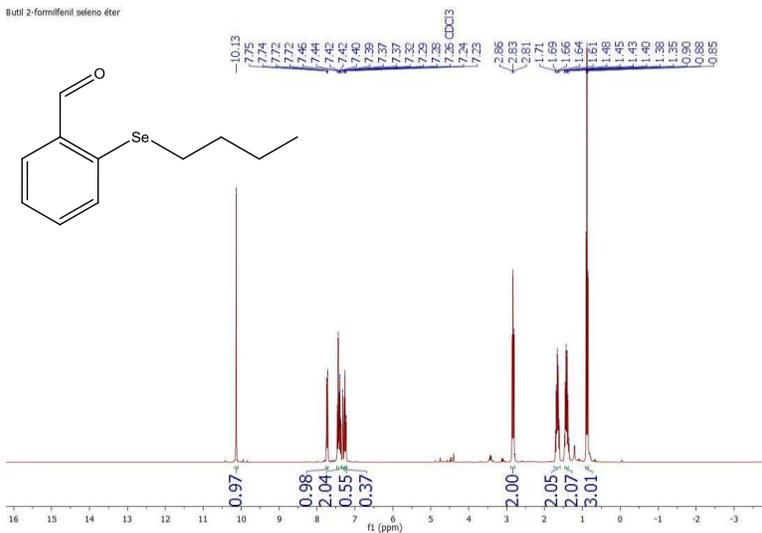


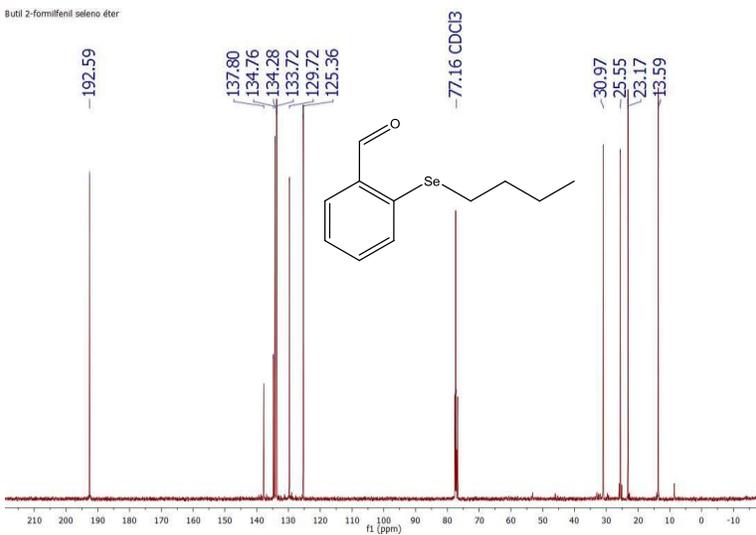
Figura 10.20. Espectro IR del compuesto Butil 2-[(1,1-dietoxi)metil]fenil selenoéter.



10.21. Espectro de RMN de ^1H del compuesto Butil 2-formilfenil selenoéter en CDCl_3 .



10.22. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto Butil 2-formilfenil selenoéter en CDCl_3 .



10.23. Espectro de RMN de ^{77}Se del compuesto Butil 2-formilfenil selenoéter en CDCl_3 .

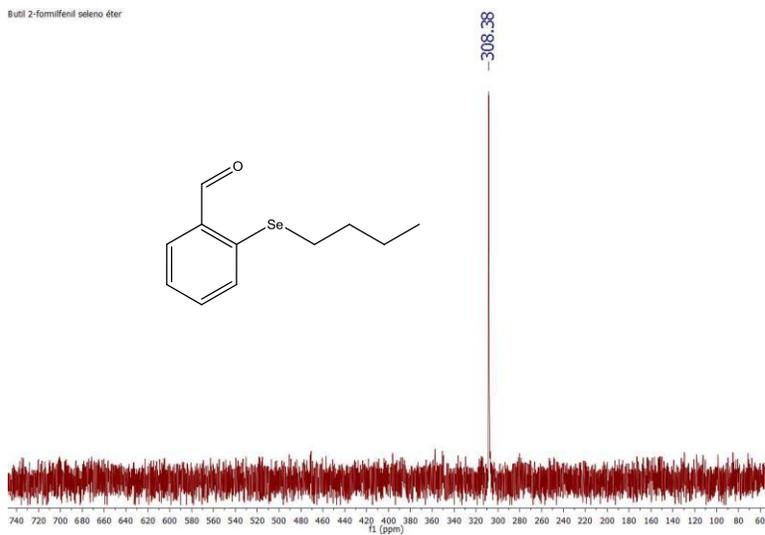


Figura 10.24. Espectro de RMN de ^1H 2D COSY del compuesto Butil 2-formilfenil selenoéter en CDCl_3 .

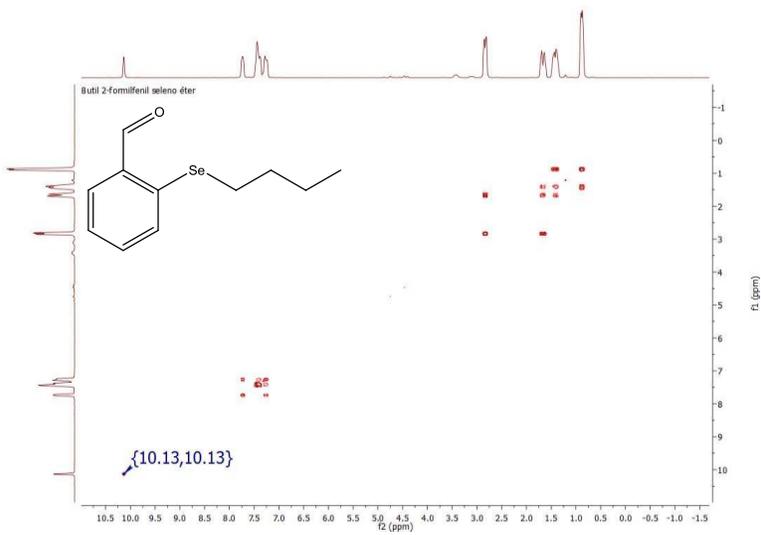


Figura 10.25. Espectro FAB+ del compuesto Butil 2-formilfenil selenoéter.

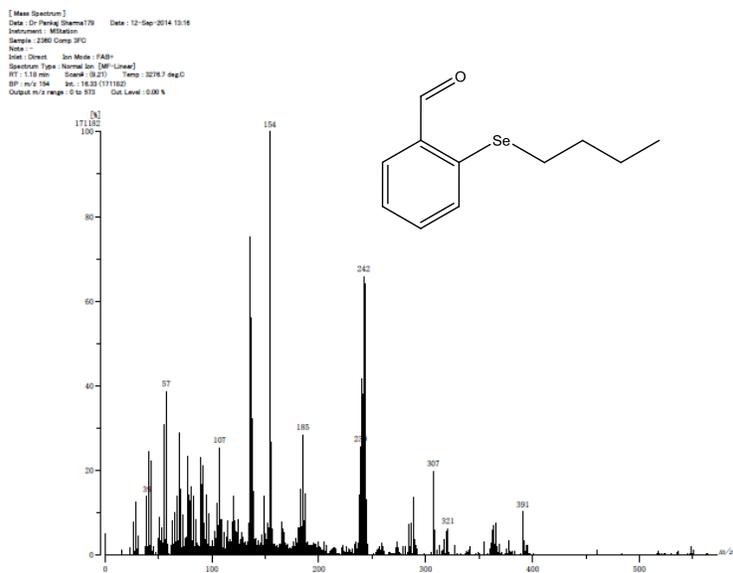


Figura 10.26. Espectro IR del compuesto Butil 2-formilfenil selenoéter.

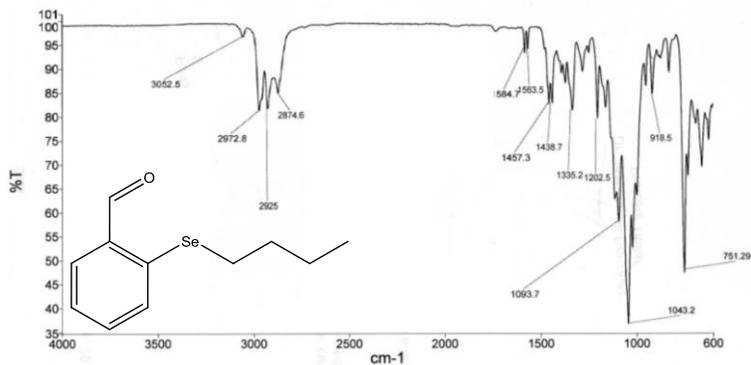


Figura 10.27. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $(\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-}[\text{CH}_2\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2))$ en $\text{DMSO-}d_6$.

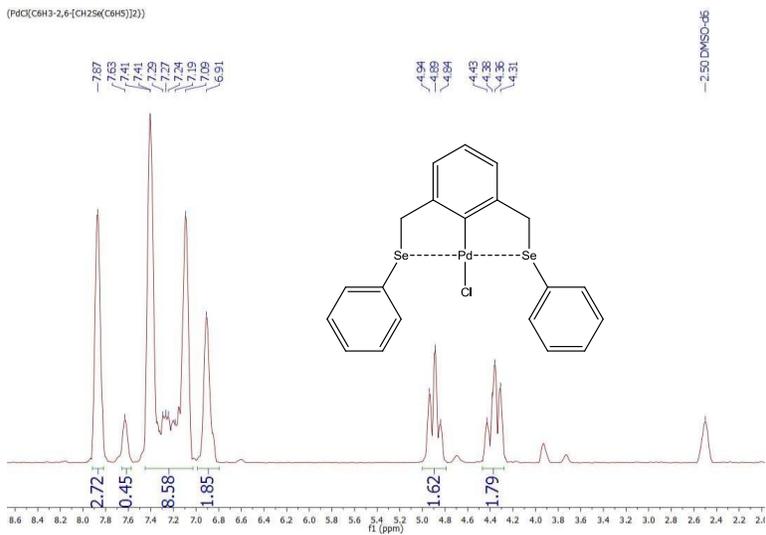


Figura 10.28. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $(\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-}[\text{CH}_2\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2))$ en $\text{DMSO-}d_6$.

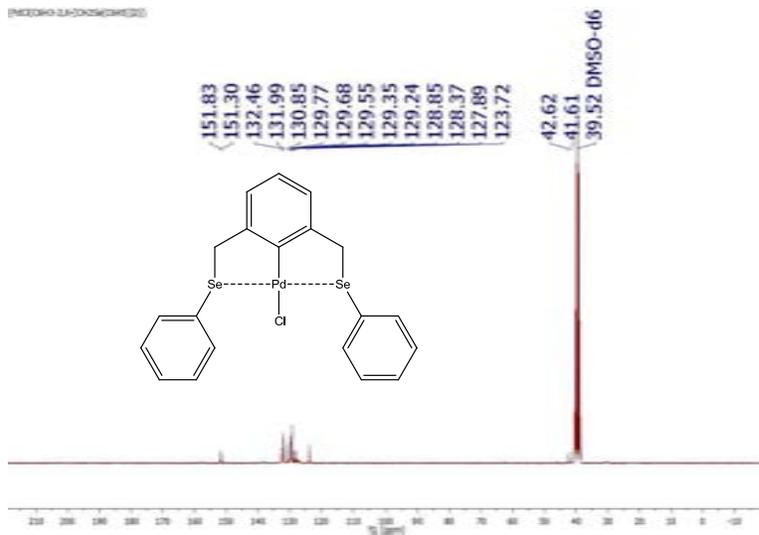


Figura 10.29. Espectro de RMN de ^{77}Se del compuesto $(\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-}[\text{CH}_2\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2))$ en DMSO-D_6 .

EFC-Comp6.24.1.1r

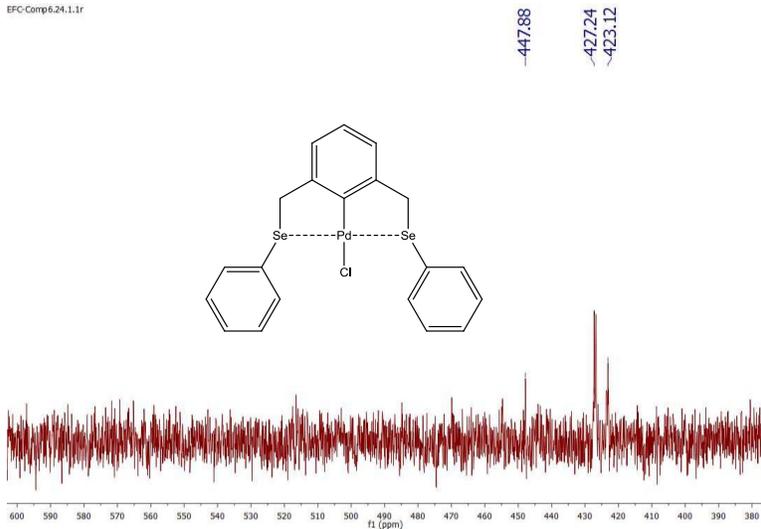


Figura 10.30. Espectro de RMN de ^1H 2D COSY del compuesto $(\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-}[\text{CH}_2\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2))$ en DMSO-D_6 .

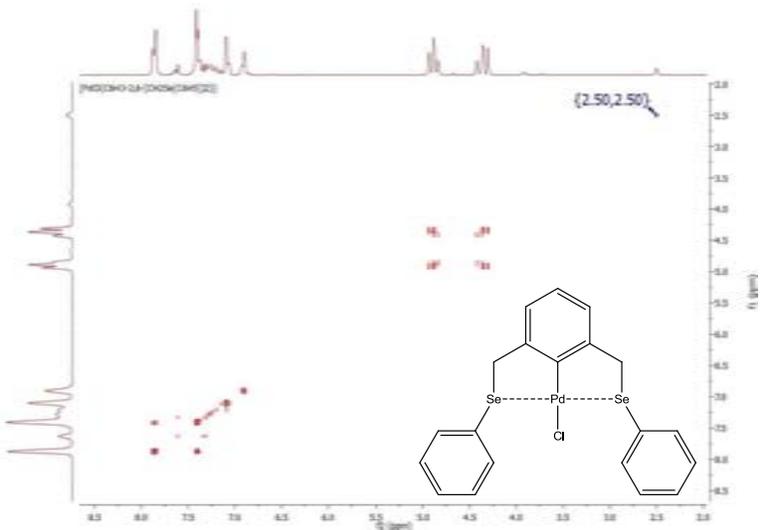


Figura 10.31. Espectro FAB⁺ del compuesto (PdCl(C₆H₃-2,6-[CH₂Se(C₆H₅)₂])₂).

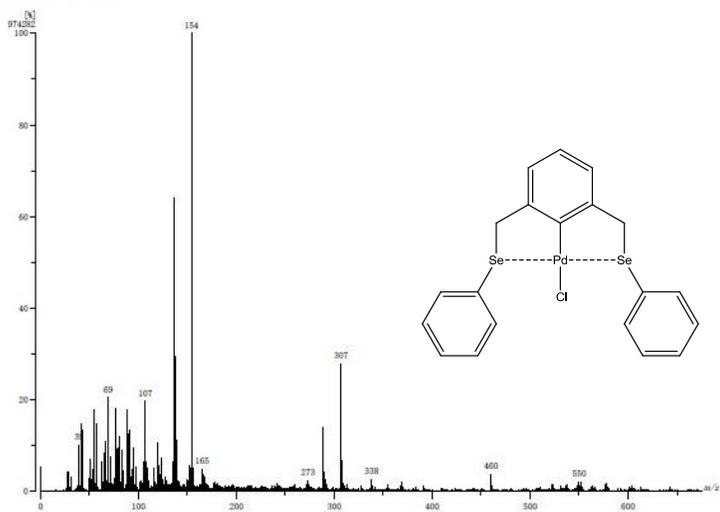


Figura 10.32. Espectro IR del compuesto (PdCl(C₆H₃-2,6-[CH₂Se(C₆H₅)₂])₂).

