



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio de las propiedades electrónicas de fosfinas mediante RMN
multinuclear

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q Rogelio Jiménez Osorio

TUTOR:

DR. JOSÉ GUADALUPE LÓPEZ CÓRTEZ
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, [CD. MX], MAYO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

*Estudio de las propiedades electrónicas de fosfinas mediante
RMN multinuclear*

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

I.Q Rogelio Jiménez Osorio



Ciudad de México, mayo del 2018

H. Jurado.

Presidente	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Vocal	Dr. Noé Zúñiga Villarreal
Vocal	Dr. Raúl Guillermo Enriquez Habib
Vocal	Dra. Verónica García Montalvo
Secretario	Dr. Fernando Ortega Jiménez

*No interrogarías a un poema, a una hoja caída o a la neblina en la cima de la montaña.
Entonces ¿Por qué me interrogas a mí?*

Matthew el Cuervo

*The sandman: Los cazadores de sueños
Niel Gaiman*

AGRADECIMIENTOS

A mi hogar, la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Instituto de Química.

Al posgrado en Ciencias Químicas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Por el apoyo otorgado al proyecto de investigación 285722

Por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría (No. de Registro 595294).

A la DGPA PAPIIT

Por el apoyo otorgado al proyecto de investigación: “Diseño de catalizadores duales C-H vía fotocatalisis” (IN204817).

Al Dr. José Guadalupe López Cortés y a la Dra. María del Carmen V. Ortega Alfaro por el apoyo y orientación para la realización de esta tesis, además de su inestimable amistad.

A los miembros del H. Jurado

Por sus invaluable aportaciones a este trabajo.

Al personal responsable de los laboratorios de análisis del IQ, en particular al responsable del laboratorio de RMN M. en C. Héctor Ríos Olivares, a la Dra. Nuria Esturau Escofet y Dra. Beatriz Quiroz García encargadas del LURMN.

Al M. en C. Salvador Cortés Mendoza, Dr. Hiram Rangel Sánchez, M. en C. Ricardo Ballinas Indili y al Dr. Tomás Guerrero Briseño por la asesoría técnica brindada a lo largo de mi trabajo experimental.

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano y todos los compañeros del laboratorio de Inorgánica 4 (I.Q) y laboratorio de precursores organometálicos (ICN), incluyendo a aquellos que tuvieron una corta estancia. En particular a Emilia Refugio Gutiérrez Mireles por el apoyo brindado durante mi estadía en el grupo de investigación.

A mi padre, madre y hermana por ser soporte e inspiración para seguir adelante.

A la Q. Jessica Ramírez Carreón por todo el apoyo personal y profesional durante estos últimos años.

A mis amigos, familiares y compañeros, que me apoyaron emocional y académicamente.

...y a todos aquellos que por error pase por alto.

*A todos los que hicieron, hacen
y harán del conocimiento una fuente de vida.*

Estudio de las propiedades electrónicas de fosfinas mediante RMN multinuclear

Fósforo	1
Fosfinas y calcogenuros de fosfina	2
Parámetros electrónicos y estéricos.	5
Tolman	6
Desplazamientos y constantes de acoplamiento en RMN	7
Allen y Taylor	8
Correlaciones con parámetros empíricos	10
RMN Multinuclear.....	16
RMN de ^{31}P y ^{77}Se	18
Objetivos	20
Desarrollo experimental.....	21
Resultados y análisis.	24
Conclusiones	47

Fósforo

El fósforo es uno de los elementos con mayor relevancia desde la antigüedad, la noción de su presencia en fertilizantes de origen animal se remonta desde el siglo XVII¹. Sin embargo pasaron varios años para que algunos alquimistas, después de experimentar con orina encontraran una sustancia que brillaba en la oscuridad, a la cual llamarón fósforo, del griego φῶς (luz) y φῶρος (portador).

Este elemento pertenece al grupo 15 y al tercer periodo. Atómicamente el fósforo en su estado basal presenta quince electrones en sus dos orbitales (s,p), distribuidos $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Por otro lado, además del ^{31}P que es el isotopo más abundante, cuenta con seis isotopos radiactivos (tabla 1), algunos de estos se utilizan como marcadores (^{32}P , ^{33}P).

Tabla 1. Isotopos del fósforo

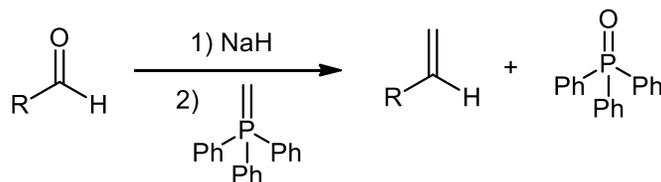
Isotopo	^{28}P	^{29}P	^{30}P	^{32}P	^{33}P	^{34}P
$t_{1/2}$	0.28seg	4.45 seg	2.50min	14.28 días	24.4 días	12.4 seg

El fósforo, de manera análoga al nitrógeno, tiene cinco electrones en su capa externa, ocupando los orbitales $3s$ y $3p$, teniendo completamente libres los orbitales d , lo que permite formar compuestos de coordinación. Además posee un carácter electronegativo menor al del nitrógeno, haciéndolo más susceptible a reaccionar con electrófilos².

El enlace C-P tiene una gran estabilidad, sin importar el sustituyente que posean; de allí la gran variedad de compuestos organofosforados existentes; sin embargo, son de interés para este trabajo, los compuestos tricoordinados y tetracoordinados. Estos compuestos son tan estables que pueden llegar a soportar temperaturas hasta de 200°C , en el caso de los óxidos de fosfina y los fosfatos¹, lo que ha llevado a que jueguen un papel importante en reacciones como la de Wittig (esquema 1).

¹Bailar J. C., Trotman-Dickenson A. F. (1973). *Comprehensive inorganic chemistry*: Editorial board: J.C. Bailar, H.J. Emeléus, Nyholm R., A.F. Trotman-Dickenson (executive editor). Oxford: Pergamon Press. Pag. 389-394, 415.

²Primo Yúfera E. (1996). *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*. España: Reverté. Pag.742,743



Esquema 1. Reacción de Wittig

Aunque hay una gran variedad de propiedades de los compuestos de fósforo tricoordinados y tetracoordinados, que se han explorado a lo largo de los años, siguen siendo de gran interés aquellas relacionadas con las fosfinas (R_3P) y fosfitos ($(\text{RO})_3\text{P}$), además de sus correspondientes calcogenuros ($\text{R}_3\text{P}=\text{E}$ / $(\text{OR})_3\text{P}=\text{E}$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), debido a sus amplias aplicaciones en distintas áreas de la química.

El fósforo es de gran interés en distintas ramas de la química. A pesar de ello, para fines prácticos, este trabajo se enfocará en las fosfinas y sus selenuros, además del estudio de sus propiedades electrónicas.

Fosfinas y calcogenuros de fosfina

La fosfina (PH_3) de forma similar a su análogo nitrogenado (NH_3), tiene una estructura piramidal, y también es soluble en agua, con la diferencia que combustiona rápidamente con el aire, además de ser extremadamente tóxica¹; por lo que no es un reactivo ampliamente utilizado para la síntesis de sus análogos orgánicos. Ésta suele ser sustituida por el tricloruro de fósforo, por ser relativamente más fácil de manipular y presentar mayor versatilidad en la síntesis de distintos compuestos organofosforados.

En general, las fosfinas suelen tener un punto de ebullición, solubilidad y basicidad menor que las aminas. Con diferencia al nitrógeno, el fósforo no forma puentes de hidrógeno, de ahí que el punto de ebullición de la PH_3 sea -88°C y el NH_3 es -33°C ².

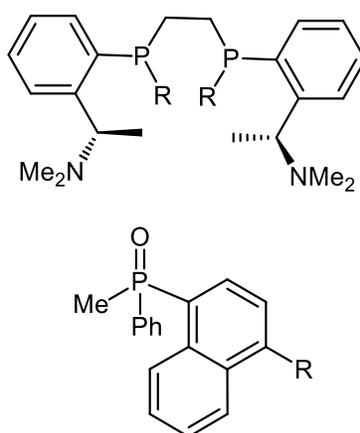
Algunos de los primeros compuestos trisustituidos de fósforo descubiertos fueron la trimetilfosfina y poldimetilfosfina³. Posteriormente, gracias a la síntesis de fenilfosfina, trifenilfosfina y dialquifenilfosfinas, se exploró su capacidad

³ Louis M. Pigolet (1983), *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, USA: Plenum Press, Pag. 2,3,7,8

coordinante, que además de su aprovechamiento para secuestrar de metales, ha sido muy socorrida en el área de catálisis.

Polimerización, carbonilación, hidroformilación fueron algunas de las reacciones que comenzaron a catalizarse con complejos metálicos de trifenilfosfina, pero la hidrogenación de alquenos³ (a 25°C y 1atm de H₂), llamó de inmediato la atención, impulsando el desarrollo de mejores ligantes fosforados.

El ligante fosforado por excelencia continuó siendo trifenilfosfina (PPh₃), posteriormente el uso de distintos motivos estructurales dio mayor versatilidad a estos compuestos y eventualmente se abrió paso las versiones asimétricas⁴ (Imagen 4), sean monodentadas o polidentadas.

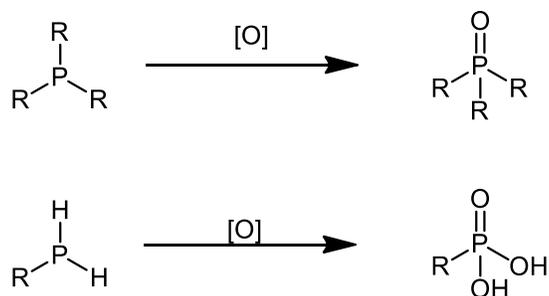


Esquema 2. Ejemplos de fosfinas y óxidos de fosfina comerciales utilizados en catálisis

Las mejoras en los motivos estructurales de las fosfinas, permiten incrementar su reactividad y selectividad, por lo que el diseño y estudio de las mismas, así como su contribución electrónica a los centros metálicos de los complejos que forman, ha sido de vital importancia para el desarrollo de más y mejores sistemas catalíticos.

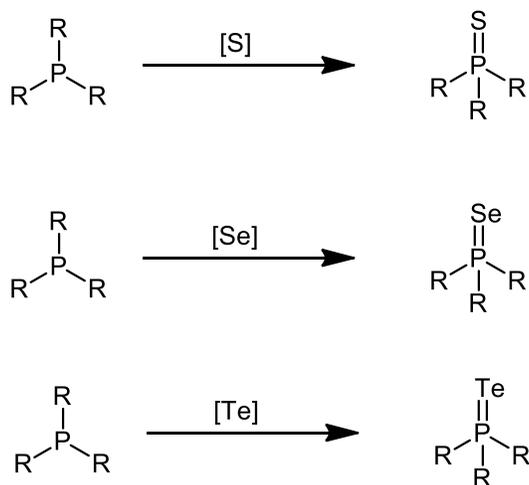
Al ser el fósforo un elemento oxófilo (de ahí la facilidad de la fosfina a la combustión), los compuestos fosforados tienden a oxidarse con facilidad. Cuando se sintetizan estos compuestos, suele utilizarse algún oxidante suave, para obtener el óxido (en el caso de fosfinas trisustituidas), o el ácido correspondiente en el caso de las fosfinas mono y disustituidas² (Imagen 2).

⁴ Pietrusiewicz K.M., Zablocka M. (1994), *Chem. Rev.*, 9, pag. 1375–1411



Esquema 3. Óxidos de fosfina

También cabe resaltar que pueden formar análogos del óxido con cualquier otro calcógeno, es decir el S, Se y Te. Su reactividad con el fósforo es decreciente con respecto a su número atómico (Imagen 3).



Esquema 4. Calcogenuros de fosfina

Estos compuestos han sido sintetizados para diversos estudios y aplicaciones. Los óxidos también pueden ser empleados en catálisis homogénea, sus análogos azufrados suelen utilizarse para la protección de fosfinas electrodonadoras, e incluso como agentes sulfurantes⁵. Por otro lado, los selenuros y telururos han sido utilizados como sensibilizadores fotográficos⁶, y estudiadas sus propiedades

⁵ Chu T., Vyboishchikov F.S, Gabidullin B., Nikonov G.I. (2016).. *Angew. Chem.*, 128, 13500–13505.

⁶ Miura. A., Kagawa N., Kita N., Fukusawa K., Yasukawa H., Iwamoto R. ,2003 (2001-274791), 2003-084392. Japón: www4.j-platpat.inpit.go.jp

químicas^{7,8,9}, han sido utilizados para el análisis de efectos electrónicos en fosfinas a través de resonancia magnética nuclear (RMN)^{10,11}.

Parámetros electrónicos y estéricos.

La complejidad e importancia de las fosfinas diseñadas para su uso en catálisis continúa incrementando día con día, esto para modular dos parámetros de vital importancia: estéricos y electrónicos.

El carácter estérico de un sustituyente en el fósforo depende de su volumen y su acomodo en el espacio con respecto a los otros sustituyentes, mientras que el carácter electrónico varía dependiendo de la combinación de los grupos presentes y la transmisión electrónica que pueda existir por medio de sus enlaces. Aunque pueden tenerse distintos parámetros que cuantifiquen estas características, suelen encontrarse íntimamente relacionadas.

La capacidad de donación electrónica de un ligante a un metal, en un compuesto de coordinación, está íntimamente relacionada con la serie espectroquímica, la cual clasifica los ligantes en π -dadores, σ -dadores y π -aceptores¹². En esta clasificación, las fosfinas se encuentran justo entre los ligantes σ -dadores y π -aceptores, por lo que los sustituyentes a los que se encuentre enlazado el fósforo definirán su capacidad dadora-aceptora.

Se les llama σ -dadores a los enlaces formados por la superposición de orbitales híbridos llenos sp del ligante con orbitales “ dsp ” del metal, y tienen la característica de incrementar la densidad electrónica del centro metálico. Por otro lado la superposición de orbitales d llenos del metal, con orbitales vacantes π^* de antienlace del ligante, se le denomina capacidad π -aceptora, suele ser una característica de compuestos orgánicos insaturados. En el caso de complejos metálicos, ésta es la responsable de la retrodonación de densidad electrónica del metal al ligante¹³.

Ya se ha mencionado que en las fosfinas, los sustituyentes enlazados (de manera análoga a los ligantes en los metales), permiten modular su capacidad electrónica,

⁷ Krawczyk E., Skowrońska A., Michalskia J.. (2002). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, , 0, 4471-4478

⁸ Brown D.H., Cross R.J., Keat R., (1977). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, , 0, 708-709.

⁹ Nordheider A, Woollins J.D, Chivers T., (2015), *Chem. Rev.*, 18, 10378–10406.

¹⁰ C. H. W. Jones, R. D. Sharma. (1987). *Organometallics*, 6, 1419–1423.

¹¹ Allen W. D., Taylor B.F, (1982)*J. Chem. Soc., Dalton*, 1982,0, 51-54

¹² Gray H.B, (2003), *Electrones y enlaces químicos*, Reverté: España. pag.89

¹³ Hegedus L.S, Soderberg B.. (2009). *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, 3rd ed. U.S.A: University Science Books. Pag.9

lo que es esencial para caracterizar y afinar su diseño¹⁴. El estudio de la combinación electrónica para obtener la capacidad σ -dadora/ π -aceptora deseada, ha hecho uso de distintos parámetros, sin encontrar una estandarización sencilla, a continuación se esbozan algunos de estos.

Tolman

Chadwick A. Tolman estudió de forma conjunta los efectos electrónicos y estéricos, pues estos se encuentran íntimamente relacionados, cada uno tiene consecuencias en el otro. Sus estudios plantean que el incremento del ángulo entre los sustituyentes, disminuye el carácter σ -donador en el par solitario del fósforo y el cambio de la electronegatividad de los átomos afecta la magnitud de los ángulos. Esto dificulta la cuantificación individual de cada uno de estos efectos. Sin embargo, la separación se puede hacer a través de los parámetros ν (electrónico) y Θ (estérico)¹⁵.

El parámetro electrónico ν , se determina por medio de la variación de frecuencia de vibración de CO, en el espectro de infrarrojo de complejos con carbonilos metálicos, regularmente $[(PR_3)Ni(CO)_3]$. Las fosfinas donan o retiran densidad electrónica al Ni, que a su vez cede o retira algo de esta densidad a los grupos CO, provocando un aumento o disminución en su número de onda. Cuando $\nu(CO)$ disminuye se les conoce como fosfinas dadoras, cuando ocurre lo contrario se les denomina fosfinasceptoras¹⁶.

El parámetro estérico Θ , se determina por medio de la construcción de un modelo espacial del grupo $M-P(R)_3$. En éste, los sustituyentes R se despliegan hacia atrás al máximo, midiendo el ángulo del cono que contiene a todo el ligante (imagen 1), tomando como vértice al metal¹⁶, a éste también se le conoce como ángulo cónico¹⁵.

Sin embargo, el principal problema con este modelo radica en considerar solo uno de los dos parámetros, esto puede llevar a estimaciones erróneas, además no ofrece buenos resultados con fosfinas tensionadas¹⁵. Incluyendo que al considerar la idea del ángulo cónico los ligantes reales no tienen simetría cilíndrica, pueden superponerse entre sí y lograr mayores números de coordinación de lo que podría esperarse. Los ángulos no suelen ser precisamente los correspondientes a los de

¹⁴ Mitoraj M.P, Michalak A. (2010), *Inorg. Chem.*, 49, pag. 578–582

¹⁵ Tolman C.A. (1977), *Chem. Rev.*, 77, pag 313–348

¹⁶ Robert H. Crabtree, Eduardo Peris Fajarnés (1997) *Química organometálica de los metales de transición*, Universidad de Jaime: España, pag.124-127

un tetraedro, y su valor puede ser alterado por el aglomeramiento de otros ligantes.

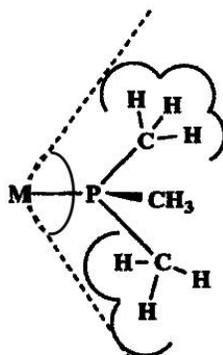


Imagen 1. Ángulo cónico¹⁵

Desplazamientos y constantes de acoplamiento en RMN

La RMN es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de compuestos de todo tipo, ya que permite conocer la conectividad de los compuestos analizados y la influencia del ambiente químico en sus átomos. Algunas de las principales fuentes de información en los espectros de RMN, son el desplazamiento químico (δ) del núcleo de un elemento en particular, o el acoplamiento espín-espín (J) entre dos núcleos de la molécula, las cuales se abordarán más adelante.

En los compuestos fosforados estos datos han sido de mucha utilidad para analizar las características químicas de los mismos, y las fosfinas no quedan exentas de esta posibilidad.

Tanto el acomodo espacial como la electronegatividad de los sustituyentes son dos de las variables más importantes que determinan el desplazamiento químico y las constantes de acoplamiento en el ^{31}P . Por ejemplo algunos estudios muestran la relación entre $\delta^{31}\text{P}$ y el aumento de los ángulos cónicos de una fosfina¹⁵ (imagen 2), el carácter s en el orbital del fósforo^{17,18} o la contribución grupal de grupos hidrocarbonados alifáticos^{19,20}.

¹⁷ Mann B.E. (1972), *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 0, pag.30-34

¹⁸ Mann B.E., Masters C., Shaw B. L., (1971), *J. Chem. Soc. A*, 0, pag. 1104-1106

¹⁹ Grim S.O, McFarlane W., Davidoff E.F. (1967), *J. Org. Chem.*, 32, pag. 781-784

²⁰ Grim S.O, McFarlane W., Davidoff E.F. (1965), *Nature*, 208, pag. 995-996

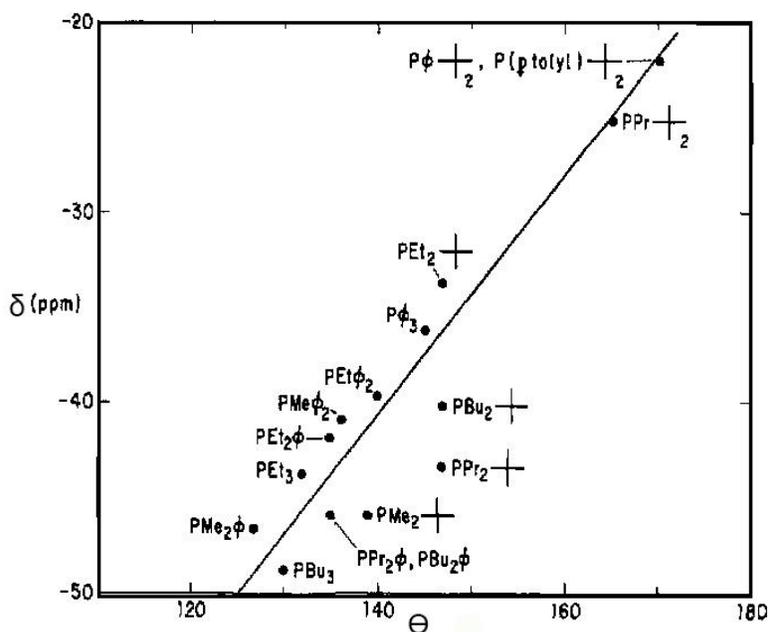


Imagen 2. Correlación de $\delta^{31}\text{P}$ vs Θ para $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ ¹⁵

La cuantificación del acoplamiento espín-espín entre el fósforo y otros núcleos¹⁵ como el ^{13}C , ^1H , un metal o consigo mismo²¹, han mostrado tener una tendencia relacionada a su carácter electrónico. Inclusive, este parámetro es de gran utilidad para entender mejor el enlace presente entre el fósforo y el otro elemento con el cual se acople^{22,23,24}.

Aunque los complejos metálicos de fosfinas suelen ser fáciles de sintetizar, en ocasiones requieren de condiciones especiales debido a su reactividad, lo que entorpece su análisis por medio de RMN. Sin mencionar, que estudiar las contribuciones del ligante, cuando los complejos se generan in situ durante un proceso catalítico, es imposible. Esto promovió que se exploraran otras vías que pudieran resultar complementarias en su estudio.

Allen y Taylor

Partiendo del estudio de los acoplamientos entre ^{195}Pt y ^{31}P , Allen y Taylor^{11, 25} examinaron también la variación de $J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$ en los selenuros de fosfina, aumentando distintos sustituyentes electroattractores en el fósforo (Imagen 8). Las

²¹ McFarlane H.C.E., McFarlane W., (1975), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0, 582-583

²² Nixon J.F., Pidcock A., (1969), *Annu. Rep. NRM Spectro.*, 2, pag. 345-422.

²³ Cushley R.J., Gorrissen H., Wassall S.R. (1980), *Can. J. Chem.* 58, pag. 2433-2441

²⁴ Grim S.O., Keiter R.L., McFarlane W., (1967), *Inorg. Chem.*, 6, pag 1133-1137

²⁵ D.W. Allen, I.W. Nowell, B.F. Taylor, (1985), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pag. 2505-2508

primeras observaciones de estos experimentos señalan que la constante de acoplamiento entre estos dos núcleos, incrementa cuando los grupos ligados al fósforo se vuelven más electrodonadores, indicando un incremento en el carácter s del orbital de fósforo presente en el enlace con selenio o platino²⁴, por lo tanto en el par solitario cuando el ligante está libre²⁶.

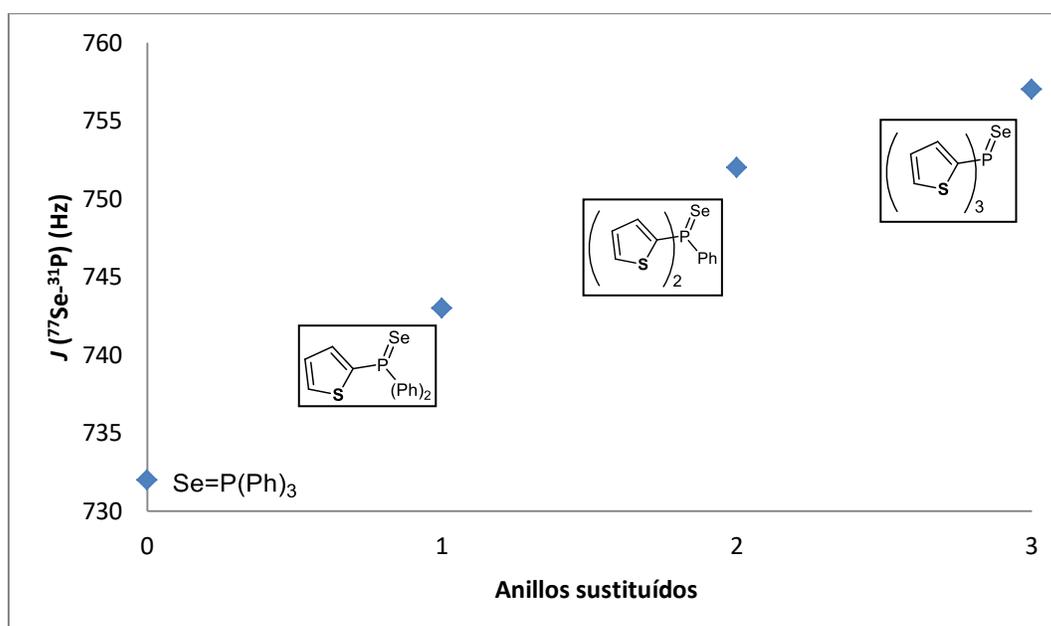


Imagen 3. Variación de $J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$ con respecto al número de sustituyentes 2-tiofenil.

Además de la clara contribución electrónica que tienen los sustituyentes en las fosfinas, se ha determinado que $J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$ tampoco es ajeno a las contribuciones estéricas^{27,28} pues este parámetro suele disminuir por la apertura de los ángulos CPC¹⁵ y aun cuando no se ha esclarecido, suele relacionarse la interacción entre los grupos situados en posición *orto* al fósforo en anillos aromáticos, con el desplazamiento a campo alto de la $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ ²⁹.

Debido a la facilidad de síntesis de los selenuros de fosfina, la obtención del valor $J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$, es un parámetro esencial para cuantificar las capacidades reactivas

²⁶ Andersen N.G., Keay B.A., (2001), *Chem. Rev.*, 101, pag. 997–1030

²⁷ Pinnell R.P, Megerle C.A, Manatt S.L., Kroon P.A., (1973), *J. Am. Chem. Soc.*, 95, pag. 977–978

²⁸ E.G.Finer, R.K.Harris, (1970), *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 6, Pag. 61-118

²⁹ Manatt S.L., Cooper M.A, Mallory C.W., Mallory F.B., (1973), *J. Am. Chem. Soc.*, 95, pag. 975–977

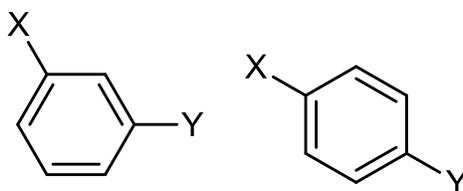
de una fosfina (como su basicidad³⁰), o para la evaluación como ligantes en sistemas catalíticos²⁷.

Aun con todo lo anterior no existe una estandarización sencilla de las propiedades en fosfinas aromáticas ni alifáticas que utilice como parámetro $J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$. La posibilidad de usar éste, como parte de un modelo que permita estandarizar su donación electrónica se abordará posteriormente.

Correlaciones con parámetros empíricos

Cuantificar las propiedades químicas de una serie de compuestos y correlacionarlas con su estructura, es de vital importancia para comprender mejor su reactividad. El desarrollo de modelos experimentales, teóricos y empíricos, a lo largo de la historia de esta ciencia ha contribuido enormemente. Por ello, es de particular interés para este trabajo, basarse en aquellos modelos que permiten predecir las propiedades de un compuesto en función de sus sustituyentes.

Durante la primera mitad del siglo XX³¹, la química abordó el cambio de reactividad en una molécula, a partir de sus variaciones estructurales. La base de estos estudios, consiste en observar la influencia de un sustituyente X mediante el análisis de su efecto sobre la reactividad del grupo funcional Y (Esquema 5)³², así nacieron las relaciones lineales de energía libre (RLEL).



Esquema 5. Ejemplo de los derivados bencénicos utilizados para RLEL

El método propuesto inicialmente por Hammett³³, planteó el estudio de la disociación del ácido benzoico y la comparación con análogos sustituidos en posiciones *meta* y *para* (Esquema 6). Partiendo de esto, estableció una función matemática (ecuación 1) para analizar como el sustituyente presente provoca un cambio en la acidez. Esta fue la base para el desarrollo de otros modelos, que se

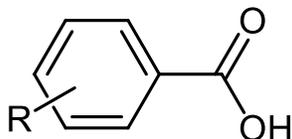
³⁰ Beckmann U., Süslüyan D., Kunz P.C.,(2011), Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.,186, pag. 2061-2070

³¹ H. H. Jaffé,(1953), *Chem. Rev.*,53, pag. 191-261

³² Juaristi E.. (2015). *Fisicoquímica orgánica*. México: El Colegio Nacional. Pag.177-181

³³ Hammett P.L.,(1937) *J. Am. Chem. Soc.*, 59, pag. 96-103

extendieron a distintos parámetros de reactividad y grupos funcionales, como los de Taft³⁴, Yukawa-Tsuno³⁵, Jaffé³⁶, Mastryukova-Kabachnik³⁷, etc.



Esquema 6. Ácido benzoico sustituido

$$\log \left(\frac{k_R}{k_0} \right) = \rho \sigma_H$$

Ec. 1. Ecuación de Hammett.

Dónde:

ρ = constante de proporcionalidad entre el sustituyente y el grupo reactivo en determinado disolvente.

σ_H = Constante de Hammett asociada al efecto del sustituyente en el anillo fenílico.

k_R = constante de reactividad de ácido benzoico sustituido en posición *meta* o *para*.

k_0 = constante de reactividad del ácido benzoico.

Es necesario puntualizar, que este trabajo hace uso las constantes σ del modelo de Hammett y el de Taft, las cuales se distinguen σ^H y σ^T respectivamente.

Diversas investigaciones han demostrado la validez del modelo de Hammett para un vasto conjunto de reacciones, mostrando que el efecto de los sustituyentes es bastante similar en distintos grupos funcionales. Esto se expuso primero por Jaffé, y fue extendido por Mastryukova y Kabachnik, quienes aplicaron el modelo para los ácidos fosfónicos³⁷ ($O=P(R)(OH)_2$), calculando cada una de sus constantes para distintos sustituyentes. A través del parámetro σ^ϕ se obtuvieron diversas

³⁴ Taft Jr. R.W., (1952), *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (11), pp 2729–2732

³⁵ Yukawa Y., Tsuno Y., (1959), *Bull. Chem. Soc. Jap.* 3, pag. 965-71

³⁶ Jaffé. H.H., Freedman L.D., Doak G.O., (1953), *J. Am. Chem. Soc.*, 75, pag. 2209–2211

³⁷ T. A. Mastryukova, M. I. Kabachnik., (1971), *J. Org. Chem.*, 36, pag. 1201–1205

correlaciones de ácidos y bases organofosforadas, que ofrecían mejores resultados en comparación con σ de otros modelos.

Los trabajos de Henderson y su grupo de investigación, con el fin de determinar el efecto de la estructura sobre la reactividad en el par de electrones libres del fósforo, establecieron varias correlaciones entre la nucleofilia y basicidad^{38,39} con σ_T . De manera general, sus resultados remarcan que al aumentar la densidad electrónica en el fósforo, incrementa la nucleofilia y basicidad. Resaltan las distintas desviaciones que encontraron en sus gráficos (imagen 4), principalmente en sustituyentes alifáticos, apuntando sobre la razón electrónica y estérica de las mismas.

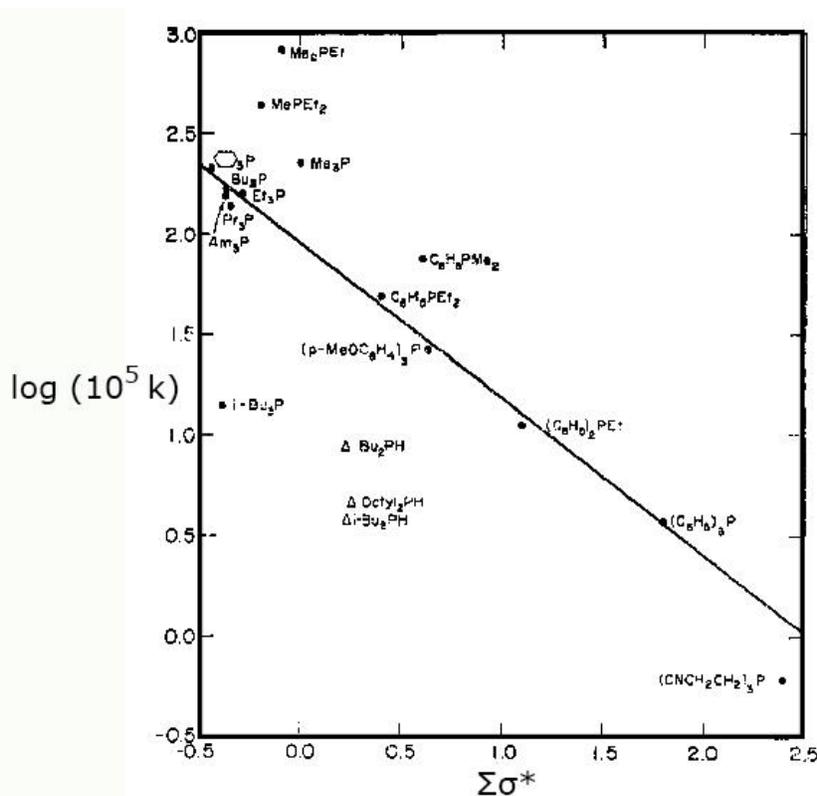


Imagen 4. Gráfico de $\log(10^5)k$ vs $\Sigma\sigma_T$ para la reacción de fosfinas secundarias y terciarias con yoduro de etilo en acetona a 35°C ³⁸

La correlación entre δ y σ se ha explorado en distintas ocasiones, ya que las constantes que ofrecen las correlaciones lineales de energía libre, reflejan la distribución electrónica dentro de una molécula. Uno de los primeros trabajos que propuso esto, fue el realizado por Meal, en el cual exhibe una relación lineal entre

³⁸ Henderson Jr W.A., Buckler A.S., (1960) J. Am. Chem. Soc., 82, pp 5791–5794

³⁹ Henderson Jr W.A., Streuli C.A., (1960) J. Am. Chem. Soc., 82, pp 5794–5800

las σ y las frecuencias de acoplamiento del cuadrupolo nuclear de ^{35}Cl en clorobenceno sustituido⁴⁰.

Otra de estas relaciones lineales existentes, es la que Gutowsky⁴¹ reportó entre $\delta^{19}\text{F}$ de flourobencenos sustituidos y la σ_{H} , tanto en posiciones *para* como en *meta*. Esto con el fin de analizar las contribuciones de los sustituyentes, en el desplazamiento químico del F, la cual volvería a abordar Taft posteriormente⁴². Siguiendo esta línea Szafraniec⁴³, también analizó los desplazamientos químicos de ^{19}F y ^{31}P además de $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F})$ en difloruros fenisfosfónicos sustituidos. Encontrando que el acoplamiento espín-espín es una medida del efecto de los grupos en la donación electrónica al centro reactivo de la molécula, es decir, analizar por esta vía el enlace P-F refleja el entrono químico que provocan los sustituyentes ligados al fósforo mucho mejor que $\delta^{19}\text{F}$.

Otro trabajo que resalta en el uso de constantes de acoplamiento para la cuantificación de propiedades electrónicas, es el trabajo realizado por Nagai⁴⁴, el cual analiza la $J(^{29}\text{Si}-\text{H})$ en hidrosilanos sustituidos. Encontrado una correlación excelente con la σ_{T} para treinta observaciones. Este no solo le permite comparar las características electrónicas de una familia de compuestos, inclusive le permite determinar los valores de σ_{T} para otros sustituyentes, extrapolando su modelo.

Esto llevó a desarrollar experimentos para explicar la relación existente también entre algunos compuestos de fósforo y constantes de RLEL^{45,46}. Vale la pena resaltar que el trabajo de Mitsch⁴⁵, presenta ecuaciones que permiten predecir el desplazamiento de ácidos fosfónicos sustituidos (Ec. 3), a partir de la suma de las constantes de Hammett asociadas a sus sustituyentes en anillos aromáticos (Esquema 7). Mientras que el trabajo de Dunn⁴⁶, aborda también los acoplamientos entre el ^{31}P y el ^{13}C , además de $\delta^{13}\text{C}$. Ambos contribuyen mucho a explicar la influencia inductiva y resonante de los sustituyentes en el fósforo, sin embargo, utilizan para esta correlación cerca de diez compuestos, lo que resulta aún insuficiente para un modelo extrapolable.

⁴⁰ Meal H.C., (1952), *J. Am. Chem. Soc.*, 74, pag. 6121–6122

⁴¹ H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey, L. H. Meyer, (1952), *J. Am. Chem. Soc.*, 74, pag. 4809–4817

⁴² Taft Jr. R.W., (1957), *J. Am. Chem. Soc.*, 79, pag. 1045–1049

⁴³ Szafraniec L.L., (1974), *Org. Mag. Res.*, 6, pag. 565 to 567.

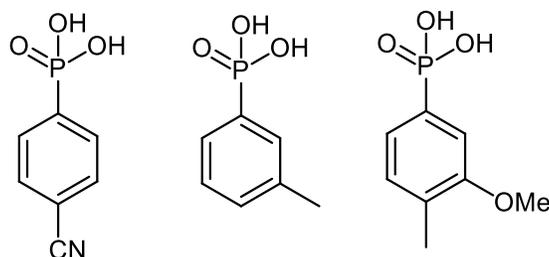
⁴⁴ Nagai Y., Matsumoto H., Nakano T., Watanabe H., (1972), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, pag. 2560-2565

⁴⁵ Mitsch C.C., Freedman L.D., Moreland C.G., (1970), *J. Magn. Reson.*, 3, pag. 446-455

⁴⁶ Dunn E. J., Purdon J.G., Bannard R.A.B., Albright K., Buncl E., (1988) *Can. J. of Chem.*, 66, pag. 3137-3142,

$$\begin{aligned}\delta_m &= 293.8 \Sigma\sigma_m + 3864 \\ \delta_p &= 238.2 \Sigma\sigma_p + 3866.6 \\ \delta &= 114.6 (\Sigma\sigma_m + \sigma_p) + 4117.6\end{aligned}$$

Ec. 3. Algunas ecuaciones que permiten predecir el δ de fosfinas con anillos fenílico aromáticos⁴⁵.



Esquema 7. Algunos ácidos fosfónicos con un anillo aromático sustituido

Utilizar la RMN de ^{31}P para cuantificar las características de ligantes fosforados a través de sus óxidos fue propuesto por Derencsenyi⁴⁷, encontrando una relación lineal entre δ ^{31}P del óxido de fosfina, el pKa, la constante ν de Tolman, así como el mismo δ ^{31}P de la fosfina libre, entre otros parámetros relacionados (Imagen 5), con alrededor de cincuenta y dos fosfinas con gran variedad de sustituyentes.

Teniendo en cuenta también trabajos como el de Allman-Goel⁴⁸, quienes partiendo de la necesidad de conocer mejor las fosfinas, debido a las propiedades catalíticas de varios complejos de estas con metales de transición, plantearon que una medida para cuantificar estas propiedades, es el uso de constantes de acoplamiento indirecto espín-espín a un enlace de distancia, como $J(^{31}\text{P-H})$ ó $J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C})$ y constantes provenientes de RLEL (como la de Mastryukova-Kabachnik). Aunque su correlación es pobre debido a la cantidad de puntos utilizados, su contribución a trabajos como este es invaluable.

Como apuntan algunas de las investigaciones previamente señaladas, el uso de los calcógenos correspondientes para el estudio compuesto fosforados, permite obtener información de vital importancia para el análisis de las contribuciones σ y

⁴⁷ Derencsenyi T.T., (1981), *Inorg. Chem.*, 20, pag. 665–670

⁴⁸ Allman T., Goel R.G., (1982), *Can. J. Chem.*, 60, pag. 716-722

π en los mismos, como es el caso del trabajo de Semin-Bryuchova, dónde estudian compuestos fosforados que presentan dobles enlaces con S y O⁴⁹.

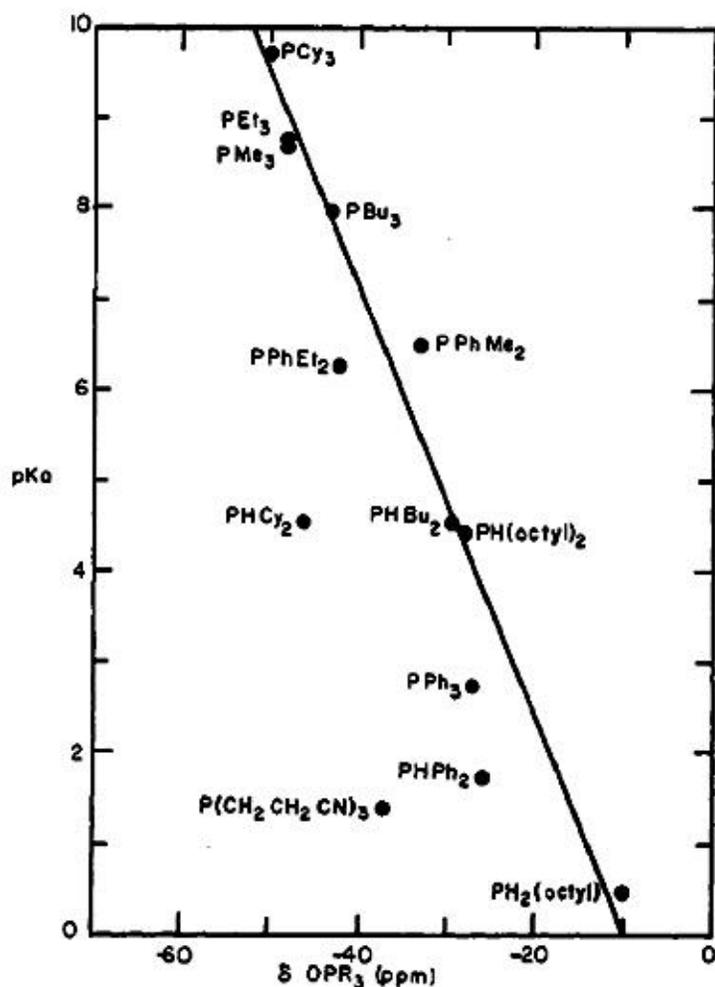


Imagen 5. Relación pKa de la fosfina libre y el $\delta^{31}\text{P}$ del óxido correspondiente ($R=0.71$)⁴⁷

Usar los selenuros en lugar de otros calcógenos de fosfina para cuantificar las propiedades electrónicas, por medio de una constante de acoplamiento espín-espín, podría resultar en un acierto para analizar las propiedades electrónicas de estos compuestos por medio de RMN. Primero, porque el azufre no posee isotopos activos estables. En el caso del oxígeno, la abundancia relativa del ¹⁷O es cerca del 0.2%, mientras que la del ⁷⁷Se es del 7.58%. Usar el óxido requeriría enriquecer el compuesto con el isotopo, eso en los selenuros no es necesario, lo cual abarata el procedimiento experimental. Además, la $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ refleja muy bien el entorno químico del fósforo, pues depende completamente de la

⁴⁹ Semin G.K., Bryuchova E.V.,(1968), Chem. Commun.,0, Pag.605,606

naturaleza estructural de los sustituyentes ligados al fósforo, respondiendo muy bien a las contribuciones de los enlaces σ e interacciones π (donación π , hiperconjugación e hiperconjugación negativa)⁵⁰. Finalmente, el uso de las fosfinas suele estar relacionado con un metal y en los selenuros es posible estudiar una relación electrónica análoga a la del metal-fósforo^{11,25}, puesto que en ambos la constante de acoplamiento espín-espín incrementa proporcionalmente al carácter s en el enlace con el fósforo⁵⁰.

RMN Multinuclear

La resonancia magnética nuclear desde su nacimiento se convirtió en una técnica analítica extremadamente socorrida debido a su gran sensibilidad por distintas áreas de la química, puesto que (como hemos mencionado anteriormente) permite conocer y comparar distintas propiedades de compuestos, desde su composición, estructura, hasta sus contribuciones electrónicas.

Es necesario remarcar que este trabajo no tiene como objetivo profundizar formalmente en la RMN, sino utilizarla como herramienta que permita obtener un parámetro para un modelo empírico.

Los principales dos parámetros de RMN utilizados en la química son las posiciones en la línea resonante o desplazamientos químicos (δ) y las constantes de acoplamiento indirecto espín-espín (J). Aun cuando existen muchos otros, estos nos brindan información pertinente con respecto al ambiente químico que rodea a los núcleos que analizamos^{51,52}. Cuando el estudio se realiza para más de un núcleo presente en la molécula, se le denomina multinuclear.

Para que un núcleo sea activo y por lo tanto pueda dar lugar a una señal mediante RMN, es necesario que presente un número impar de la suma de sus protones y neutrones, pues aunque el espín es una característica que presentan todos los nucleones, estos se aparean de modo que se la suma de este momento angular es cero⁵³, como es el caso del ^{12}C , ^2H , ^{16}O , ^{32}S , ^{74}Se . El espín tiene un campo magnético asociado, comparable al campo magnético producido por una corriente eléctrica, por lo que se comporta como un dipolo magnético, el cual se alinearán con un campo magnético aplicado y con dipolos vecinos⁵³.

⁵⁰ Kühnl O. (2008), *Phosphorous-31 NMR Spectroscopy*, Alemania: Springer. Pag.15,16

⁵¹ Finer E.G. Harris R.K., (1970), *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc*, 6, pag. 61-118

⁵² Joan Manson. (1987). *Multinuclear RMN*. E.U.A: Plenumm. Pag. 3-10

⁵³ Stephen J. Weininger, Frank R. Stermitz, (1998) *Química orgánica*, España: Reverté. Pag. 324.

Para obtener la información de los núcleos es necesario inducir transiciones energéticas en su estado de espín, esto se logra mediante radiación electromagnética, explícitamente radiofrecuencias, además del uso de un monitor de absorción⁵². La condición de resonancia, es decir la cantidad de energía necesaria para la transición del espín (Ec.4), debe ser satisfecha por la frecuencia (ν) en que la absorción tiene un punto máximo, a ésta se le conoce como frecuencia de Larmor, y está dada por la constante giromagnética (γ) de la especie y el campo magnético inducido (B_0).

$$\Delta E = h\nu = \gamma B_0 \frac{h}{2\pi}$$

Ec. 4. Ecuación que describe la energía necesaria para que se de la transición de espín.

El desplazamiento químico esta expresado por la ecuación 5, dónde ν es la frecuencia de la señal de interés, ν_{ref} es la frecuencia de referencia particular para cada núcleo⁵⁴.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6$$

Ec. 5. Desplazamiento químico

Un acoplamiento espín-espín es aquella interacción que se da entre los núcleos magnéticamente activos de una molécula. Un momento magnético nuclear afectará el movimiento orbital de los electrones vecinos, y las corrientes electrónicas inducidas a su vez producen campos magnéticos que interactúan con otros momentos magnéticos nucleares⁵². Esto se da por distintos mecanismos y da lugar a dos tipos de acoplamiento: el directo (D) que no se aprecia en solución, y el indirecto (J) que observamos regularmente en solución y es un parámetro de análisis en este trabajo.

El acoplamiento directo (D) espín-espín nos da información estructural, como distancias internucleares⁵², mientras el acoplamiento indirecto espín-espín (J), nos ofrece información relacionada con el enlace químico que existe entre dos elementos, puesto que se da debido a las perturbaciones e interacciones de los electrones de valencia de un elemento con núcleo del otro y viceversa. Como cualquier otro parámetro, puede cuantificarse de acuerdo a distintas contribuciones, lo cual se realiza mediante cálculos teóricos en los cuales se involucran tanto los electrones σ y π de enlace como los de antienlace⁵².

⁵⁴ Harris R.K., Becker E.D., Cabral de Menezes S.M, Goodfellow R., Granger P.,(2001), *Pure Appl. Chem.*, pag. 1795-1818

RMN de ^{31}P y ^{77}Se

Una gran ventaja que tiene el ^{31}P con respecto a otros núcleos activos, es que (como se ha mencionado anteriormente) su abundancia es muy cercana al 100%, lo cual lo vuelve un núcleo extremadamente fácil de observar⁵⁵. Los desplazamientos químicos del fósforo suelen tener un intervalo muy amplio, que se encuentra entre -500 y 1362 ppm, las fosfinas se encuentran regularmente desplazadas a campos altos, valores menores a cero⁵⁶, mientras que el de los selenuros de fosfina suele ser mayor a cero (Imagen 6).

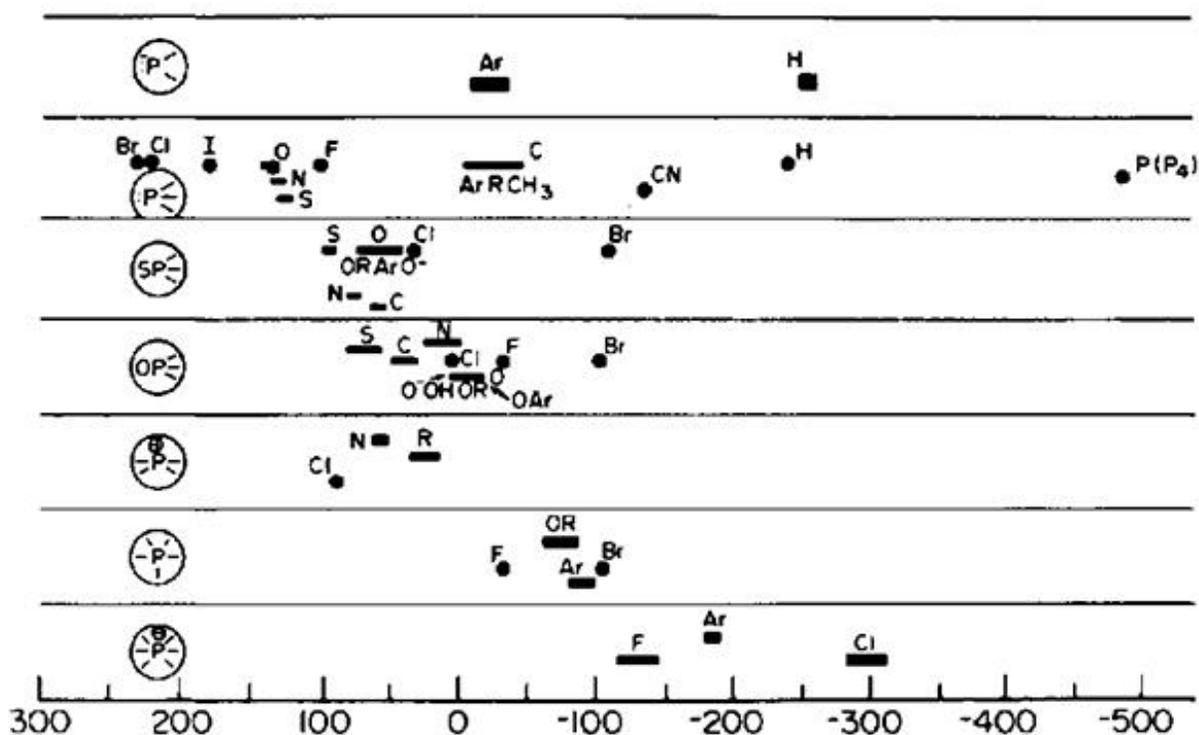


Imagen 6. Algunos valores característicos del desplazamiento químico de ^{31}P ⁵⁶

Por otro lado el ^{77}Se cuya abundancia es de 7.58%, ha sido aprovechado para su estudio por RMN debido a su presencia en distintos compuestos orgánicos e inorgánicos. Al igual que el ^{125}Te , resulta de interés el análisis de sus desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento con ^{13}C ⁵⁷ y ^{31}P ^{58,11,25}.

⁵⁵ Joan Mason. (1987). *Multinuclear RMN*. E.U.A: Plenumm. Pag. 369,370

⁵⁶ David G. Gorenstein. (1984). *Phosphorus-31 NMR, principles and applications*. U.S.A: Academic. Pag.10

⁵⁷ Chadha R.K., Miller J.R. (1982), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*,0, pag. 117-120

El $\delta^{77}\text{Se}$ de los selenuros de fosfina, suele estar cerca de las -300ppm (imagen 7)⁵⁹, su ubicación en campos tan altos refleja una gran densidad electrónica alrededor de su núcleo, por lo que el análisis de los parámetros que ofrece la RMN, en estos compuestos resultan de mayor versatilidad en comparación a los que se obtienen con metales en compuestos de coordinación, debido a la dependencia estereoquímica propia de los complejos⁵⁵. Las señales satélite en los espectros de fósforo son reflejo del acoplamiento espín-espín con el selenio, cercana a 700Hz , además de un claro indicador de la funcionalidad del enlace $\text{P}=\text{Se}$, puesto que su magnitud es inversamente proporcional a la longitud de su enlace.

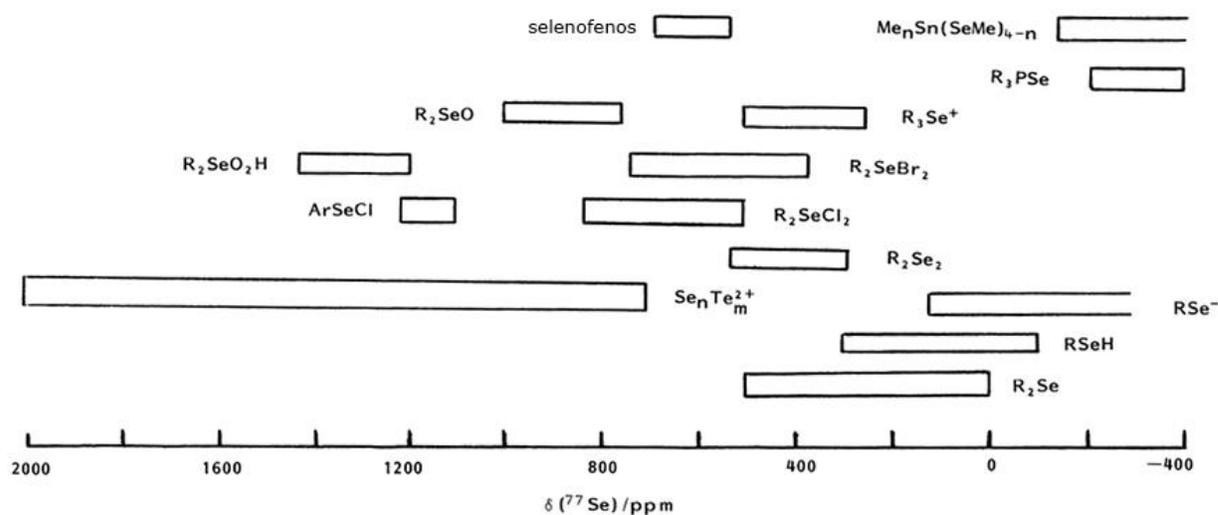


Imagen 7. Algunos valores característicos⁵⁹ del desplazamiento químico de ^{77}Se .

⁵⁸ Jones C. H. W., Sharma R. D., (1987), *Organometallics*, 6 , pag.1419–1423

⁵⁹ Joan Mason. (1987). Multinuclear RMN. E.U.A: Plenumm. Pag. 426-430

Objetivos

Objetivo general

Establecer un modelo que permita el análisis y la predicción de las características electrónicas de fosfinas trisustituidas a partir de la $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ de sus selenuros y las constantes σ obtenidas por relaciones lineales de energía libre (RLEL).

Objetivos particulares

Sintetizar una familia de selenuros de triarilfosfinas variando los sustituyentes en los anillos, en posición, carácter electrónico y número.

Obtener los valores $\delta^{31}\text{P}$ y $\delta^{77}\text{Se}$, así como $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ para toda la familia de selenuros de fosfina sintetizados.

Establecer una correlación lineal entre $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ y constantes σ de RLEL que permitan visualizar la capacidad electrónica de distintos sustituyentes.

Desarrollo experimental

Reactivos

Todos los reactivos utilizados son de la marca Sigma-Aldrich y se enlistan a continuación:

2,5-Hexanodiona (110-13-4)

3-Bromoanilina (591-19-5)

4- Bromoanilina (106-40-1)

Yoduro de magnesio dietil eterato (10377-58-9)

Clorodifenilfosfina (1079-66-9)

Diclorodifenilfosfina (644-97-3)

Tricloruro de fósforo (7719-12-2)

4-Bromo-N,N,-dimetilanilina (586-77-6)

3-Yodotolueno (591-17-3)

4-Bromotolueno (106-38-7)

3- Bromoanisol (2398-37-0)

4- Bromoanisol (104-92-7)

1-Bromo-4-flourobenceno (460-00-4)

1-Bromo-4-clorobenceno (106-39-8)

1-Bromo-4-(triflourometil)benceno (402-43-7)

1-Bromo-3-(triflourometil)benceno (401-78-5)

4-Yodobenzonitrilo (3058-39-7)

Solución en n-Butil Litio(2.5 M) en THF (109-72-8)

Tetrahidrofurano (THF) anhidro (109-99-9)

Cloroformo deuterado (865-49-6)

Equipos utilizados

A) Bruker Avance III 300 a 121.442 MHz para ^{31}P y 57.203 MHz para ^{77}Se (Ubicado en el área de química inorgánica I.Q)

B) Bruker ASCEND 500 a 202.404 MHz para ^{31}P y 95.338 MHz para ^{77}Se (Ubicado en el LURMN-IQ)

Todo el desarrollo experimental se llevó a cabo en el laboratorio de inorgánica 4, ubicado en el instituto de química de la UNAM.

Síntesis de materias primas

La síntesis de 1-(4-Bromofenil)-2,5-dimetil-1H-pirrol y 1-(3-Bromofenil)-2,5-dimetil-1H-pirrol se hizo de acuerdo a la metodología reportada previamente en la literatura⁶⁰.

Síntesis de las fosfinas y sus selenuros

La síntesis de las fosfinas con uno, dos o tres anillos aromáticos mono y polisustituidos, además sus respectivos selenuros (esquema 8) se llevó a cabo bajo la siguiente estrategia:

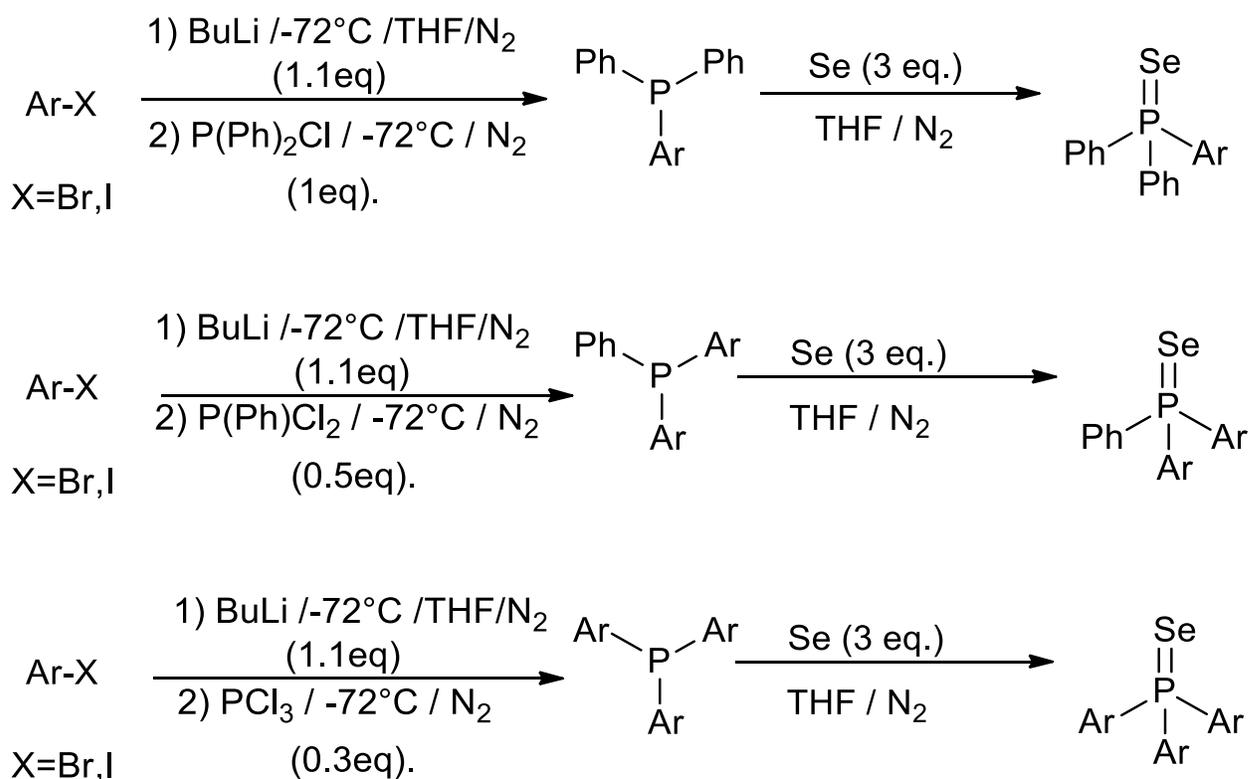
- 1) En un matraz bola disolver en THF anhidro el haluro de fenilo bajo atmosfera inerte.
- 2) Someter un baño de etanol a -72°C . Introducir el matraz por algunos minutos, los suficientes para que la temperatura sea homogénea.
- 3) Adicionar por goteo (1.1eq) la solución en THF de BuLi (2.5M) a la solución del haluro de arilo.
- 4) Después de 2 min adicionar lentamente por goteo los equivalentes correspondientes de $\text{P}(\text{Ph})_2\text{Cl}$, $\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}_2$ o PCl_3 .
- 5) Después de 12h de reacción retirar del baño y añadir 3_{eq} de Se elemental, bajo atmósfera inerte.
- 6) Someter a 0°C durante 12h
- 7) Filtrar por una delgada capa de celita y concentrar para su análisis de RMN de ^{31}P y ^{77}Se sin purificación alguna.

⁶⁰ Zhang X., Weng G., Zhang Y., Li P., (2015), *Tetrahedron*, 71, pag. 2595-2602

Nota: En caso de que se desee conocer el valor del desplazamiento de la fosfina, se recomienda tomar una alícuota del seno de reacción (entre el paso 4 y 5), para su análisis por RMN de ^{31}P .

Para el análisis de RMN se colocó una muestra del compuesto previamente disuelta en CDCl_3 .

Todos los reactivos y disolventes se utilizaron sin ningún tratamiento previo, únicamente bajo atmosfera inerte para aquellos que lo requirieron.



Esquema 8. Método utilizado para la síntesis de las fosfinas y sus selenuros

Resultados y análisis.

Los valores obtenidos por RMN de ^{31}P y ^{77}Se para las fosfinas y sus selenuros sintetizados se registran en las tablas 2,3 y 4. A excepción de los que fueron tomados de la literatura, aquellos sin asterisco se adquirieron en el equipo A), los que cuenten con un asterisco en el equipo B). A primera vista, indican una tendencia referida a las características electrónicas de los sustituyentes en el fósforo.

Tabla 2. Parámetros de resonancia de las difenilaril fosfinas sintetizadas y selenuros correspondientes.

Entrada	Ar	$\delta^{31}\text{P}$ Fosfina libre (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{77}\text{Se}$ (ppm)	$J^{(31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ (Hz)
1	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2$	-7.64	33.47	-260.57*	715 (713*)
2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-CH}_3$	-5.59	35.35	-267.31	726
3	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-O}(\text{CH}_3)$	-3.81 ⁶¹	35.68	-269.43*	733 (730*)
4	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}$	-6.63	34.31*	-262.02*	734*
5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl}$	-7.01	34.6	-264.71*	735
6	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-N-(3,5-dimetilpirrolidin)}$	-6.13	34.87	-265.37 -264.24*	736 734*
7	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-N-(3,5-dimetilpirrolidin)}$	-5.93	34.95	-265.97*	739 (738*)
8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3$	-5.63	35.01	-266.29*	741
9	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CN}$	-4.72	35.29	-265.09*	744 (745*)

⁶¹ F. Y. Kwong, C.W. Lai, Yu M. Chan K.S., (2004), *Tetrahedron*, 60, pag.5635–5645

Tabla 3. Parámetros de resonancia de las fenildiaril fosfinas sintetizadas y selenuros correspondientes.

Entrada	Ar	$\delta^{31}\text{P}$ Fosfina libre (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{77}\text{Se}$ (ppm)	$J^{(31}\text{P}-^{77}\text{Se)}$ Hz
1	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2$	-8.02	31.88	-253.24*	696 (700*)
2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-O}(\text{CH}_3)$	-8.9 ⁶²	32.95	-256.43*	717 (718*)
3	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$	-7.0 ⁶³	34.25	-264.44*	721 (722*)
4	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-CH}_3$	-8.23	35.34	-264.66*	728.1 (729*)
5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-O}(\text{CH}_3)$	-4.90	36.13	-271.43*	733 (731*)
6	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}$	-8.54	33.33*	-256.47*	737*
7	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-N-(3,5-dimetilpirrolidin)}$	-6.66	34.45	-260.37*	739*
8	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl}$	-8.05	33.89	-261.76*	741
9	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-N-(3,5-dimetilpirrolidin)}$	-6.11	34.5	-264.75*	749 (747*)
10	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3$	-	34.6	-266.38*	754
11	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CN}$	-4.16	35.14	-263.72*	759.4 (761*)

Tabla 4. Parámetros de resonancia de las triaril fosfinas sintetizadas y selenuros correspondientes.

Ar	$\delta^{31}\text{P}$ Fosfina libre (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{77}\text{Se}$ (ppm)	$J^{(31}\text{P}-^{77}\text{Se)}$ Hz
$\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-N-(3,5-dimetilpirrolidin)}$	-6.2*	33.63*	-264.1*	756*

⁶² Timokhin, B. V., Dmitriev, V. I., Boiko, et. Al., (1997), *Zhurnal Obshchei Khimii*, 47, pag. 1267-70

⁶³ J.Tong, S. Liu, S. Zhang, S.Z. Li. (2007), *Spectrochimica Acta Part A*, 67, pag. 837-846

Resalta inicialmente la sugerida correlación inversa de $\delta^{31}\text{P}$, es decir la disminución de los valores con respecto a $\text{P}(\text{Ph})_3$, al aumentar la electrodonación de los sustituyentes, la cual ha sido previamente reportada⁶⁴.

Para las fosfinas el cambio del desplazamiento químico en ^{31}P , no marca ninguna tendencia, permaneciendo en valores entre -3ppm y -9ppm. En el caso de los selenuros, aun cuando se observa también un aumento conforme el sustituyente se vuelve más electroatractor (como era de esperarse), tampoco marca tendencia alguna, además de que su diferencia es muy pequeña, cubriendo un intervalo de 31ppm a 36 ppm. Por lo que para nuestro análisis este parámetro no es de mucha utilidad.

Por otro lado el valor del $\delta^{77}\text{Se}$ cobra una importancia particular, pues nos permite visualizar mejor la influencia de los sustituyentes en el anillo aromático, a diferencia del fósforo, cuenta con un intervalo más amplio que va de -253ppm a -271ppm. Esto resulta de gran información, la cual se volverá a abordar adelante. No obstante, tampoco existe tendencia alguna entre estos desplazamientos químicos.

Para contrastar los datos obtenidos y ampliar nuestro intervalo de análisis, se exploró en la literatura, con el fin de tener una base mucho más amplia de valores obtenidos por RMN, relacionados con anillos aromáticos. Todos los datos, se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de RMN para compuestos aromáticos

Entrada	$\text{Se}=\text{P}(\text{Ar})_3$	$\delta^{31}\text{P}$ Fosfina libre (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{77}\text{Se}$ (ppm)	$J^{1(31}\text{P}-$ $^{77}\text{Se})}$ (Hz)
1	(Ph)₃	-8.0 ⁶⁴	32.6 ⁶⁴	-268 ²⁵	730 ⁶⁴
1a	(Ph)₂(C₆H₄-4-N(CH₃)₂)	-7.64	33.47	-260.57*	715 (713*)

⁶⁴ Chevykalova M.N., Manxhukova L.F., N.V., Luzikov Y.N., et.al. (2003), *Russ.Chem. Bull.*, 52, pag78-84.

1b	(Ph)₂ (C₆H₄-4-OCH₃)	-7.0 ⁶³	34.7 ²⁵	-263 ²⁵	722 ²⁵
1c	(Ph)₂ (C₆H₄-4-CH₃)	-8.8 ⁶⁴	32.1 ⁶⁴	-	726 ⁶⁴
1d	(Ph)₂ (C₆H₄-3-CH₃)	-5.59	35.35	-267.31	726
1e	(Ph)₂ (C₆H₄-4-CH₂CH₂)	-5.3 ⁶⁵	34.71 ⁶⁶	-	729 ⁶¹
1f	(Ph)₂ (C₆H₄-4-C₆H₅)	-6.11 ⁶⁷	34.8 ⁶⁷	-	730 ⁶⁷
1g	(Ph)₂ (C₆H₄-3-OCH₃)	-3.81 ⁶¹	35.68	-269.43*	733 (730*)
1h	(Ph)₂ (C₆H₄-4-F)	-6.63	34.31*	-262.02*	734*
1i	(Ph)₂ (C₆H₄-4-Cl)	-7.01	34.6	-264.71*	735
1j	(Ph)₂ (C₆H₄-4-N-(3,5-dimetilpirril))	-6.13	34.87	-265.37 -264.24*	736 734*
1k	(Ph)₂ (C₆H₄-4-CHCH)	-	35 ⁶⁹	-	736 ⁶⁸
1l	(Ph)₂ (C₆H₄-3-CHCH)	-	35.1 ⁶⁹	-	736 ⁶⁹
1m	(Ph)₂ (C₆H₄-3-N-(3,5-dimetilpirril))	-5.93	34.95	-265.97*	739 (738*)
1n	(Ph)₂ (C₆H₄-4-CF₃)	-5.63	35.01	-266.29*	741
1o	(Ph)₂ (C₆H₄-3-CF₃)	-9.99 ⁶⁹	35.3 ⁷⁰	-	742 ⁷⁰
1p	(Ph)₂ (C₆H₄-4-CN)	-4.72	35.29	-265.09*	744 (745*)
1q	(Ph)₂ (2-tienil)	-19.3 ¹¹	20.6 ¹¹	-234 ²⁵	743 ²⁵
1r	(Ph)₂ (2-furil)	-26.6 ¹¹	16.9 ²⁵	-300 ²⁵	754 ²⁵
2a	(Ph) (C₆H₄-4-N(CH₃)₂)₂	-8.02	31.88	-253.24*	696 (700*)
2b	(Ph) (C₆H₄-4-O(CH₃)₂)₂	-8.9 ⁶²	32.95	-256.43*	717 (718*)
2c	(Ph) (C₆H₄-4-CH₃)₂	-7.0 ⁶³	34.25	-264.44*	721 (722*)
2d	(Ph) (C₆H₄-3-CH₃)₂	-8.23	35.34	-264.66*	728.1 (729*)
2e	(Ph) (C₆H₄-3-O(CH₃)₂)₂	-4.90	36.13	-271.43*	733 (731*)

⁶⁵ Nishio R., Sugiura M., Kobayashi S., (2005), *Org. Lett.*, 7, pag. 4831–4834

⁶⁶ Phasha Z.H Sizwe M., Muller A., (2012), *Acta Cryst.*, 68, pag. o2690

⁶⁷ Tassone J.P, Mawhinney R.C, Spivak G.J., (2015), *J. Organomet. Chem*, 776, pag. 153-156

⁶⁸ Tohmé A., Sahnoune H., Roisnel T., et al., (2014), *Organometallics*, 33, pag. 3385-3398

⁶⁹ Nechab M., Gall E.L., Troupel M., Nédélec J., (2006), *J. Organomet. Chem*, 691, pag. 1809-1813

⁷⁰ Adams D.J, Bennett J.A., Duncan D., Hope E.G., (2007), *Polyhedron*, 26, pag. 1505–1513

2f	(Ph) (C₆H₄-4-F)₂	-8.54	33.33*	-256.47*	737*
2g	(Ph) (C₆H₄-4-N-(3,5- dimetilpirril)₂	-6.66	34.45	-260.37*	739*
2h	(Ph) (C₆H₄-4-Cl)₂	-8.05	33.89	-261.76*	741
2i	(Ph) (C₆H₄-3-N-(3,5- dimetilpirril)₂	-6.11	34.5	-264.75*	749 (747*)
2j	(Ph) (C₆H₄-4-CF₃)₂	-	34.6	-266.38*	754
2k	(Ph) (C₆H₄-4-CN)₂	-4.16	35.14	-263.72*	759.4 (761*)
2l	(Ph) (2-tienil)₂	-33.6 ¹¹	9.3 ¹¹	-199 ²⁵	752 ¹¹
2m	(Ph) (2-furil)₂	-50.8 ¹¹	-2.0 ¹¹	-334 ²⁵	774 ²⁵
3a	(C₆H₄-4-N(CH₃)₂)₃	-11.5 ⁶³	41.6 ⁷¹	-	683 ⁷¹
3b	(C₆H₄-4-OCH₃)₃	-9.3 ¹¹	31.5 ⁷²	-252 ²⁵	711 ³⁰
3c	(C₆H₄-4-CH₃)₃	-7.14 ⁷³	34.4 ²⁵	-264 ²⁵	718 ³⁰
3d	(C₆H₄-3-OCH₃)₃	-2.1 ⁶³	38.1 ⁷⁴	-256	733
3e	(C₆H₄-3-CH₃)₃	-20.0 ⁷³ -5.70 ⁶³	36.29 ⁷³	-	722 ⁷³
3f	(C₆H₄-4-Cl)₃	-7.66 ⁷³	34.09 ⁷³	-	747 ⁷³
3g	(C₆H₄-4-F)₃	-8.28 ⁷³	33.23 ⁷³	-	740 ⁷³
3h	(C₆H₄-4-CF₃)₃	-7.0 ⁶³	33.1 ⁷⁵	-	765 ⁷⁰
3i	(C₆H₄-4-CHCH)₃	-	34.7	-	746 ⁷⁶
3j	(C₆H₄-3-N-(3,5- dimetilpirril)₃	-6.2*	33.63*	-264.1*	756*
3k	(C₆H₄-3-CF₃)₃	-4.13 ¹¹	35.5 ¹¹	-268 ²⁵	766 ²⁵
3l	(3-tienil)₃	-45.8 ¹¹	-1.4 ²⁵	-234 ²⁵	740 ²⁵
3m	(2-tienil)₃	-43.2 ¹¹	-4.2 ²⁵	-168 ²⁵	757 ²⁵
3n	(3-furil)₃	-81.9 ¹¹	-20.3 ²⁵	-270 ²⁵	745 ²⁵
3o	(2-furil)₃	-76.4 ¹¹	-22.1 ²⁵	-354 ²⁵	793 ²⁵

⁷¹ Malito J., Alyea E.C.,(1990), *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 54, pag. 95-99

⁷² Cauzzi D., Graiff C., Pattacini R., Predieri G., (2004), *Eur. J. Inorg. Chem.*,10, Pag. 1063-1072

⁷³ Muller A., Otto S., Roodt A., (2008),*Dalton Trans.*,0, pag.650–657

⁷⁴ Agou T.,Kobayashi J., Kawashima T., (2004), *Heteroat. Chem.*, 15, pag. 437–446

⁷⁵ Montilla F., Galindo A., Rosa V., Avilés T., (2004), *Dalton Trans.*,0, pag.2588-2592

⁷⁶ Samb I., Bell J., Toullec P.Y., Michelet V., Leray I., (2011), *Org. Lett.*, 13 , pag. 1182–1185

Previamente se mencionaron trabajos que esbozaron el análisis de propiedades electrónicas, relacionándolas con el acoplamiento que presenta el fósforo con otros núcleos, debido a su proporcionalidad de cambio. Casos⁴⁸ donde hacen uso de $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ y $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$, con observaciones que presentan intervalos demasiado pequeños para ser concluyentes, pues las diferencias entre grupos electrodonadores como el CH_3 y grupos electroattractores como el NO_2 es de 0.12 Hz para ^1H y 1.7 Hz para ^{13}C , mientras que el acoplamiento con ^{77}Se es de hasta diez veces mayor.

El mismo comportamiento en la magnitud del acoplamiento espín-espín, se observa entre el fósforo y un metal, en complejos de $\text{W}(\text{O})^{77}$ y $\text{Pt}(\text{II})^{24}$, cuyos ligantes son fosfinas con sustituyentes alquílicos y fenílicos. En los cuales aumenta la constante de acoplamiento, a medida que la electroatracción de los sustituyentes aromáticos incrementa, mas, ocurre lo contrario para algunos complejos de $\text{Hg}(\text{II})^{78}$.

Es decir, los trabajos previamente mencionados apuntan a la constante de acoplamiento espín-espín en los compuestos fosforados, como el parámetro más conveniente para la cuantificación de las propiedades electrónicas, puesto que muestran gran sensibilidad a cambios en la hibridación y la carga nuclear efectiva cuando se alteran los sustituyentes en el fósforo. A diferencia de los valores de $\delta^{31}\text{P}$ o $\delta^{77}\text{Se}$, estas se proyectan en un intervalo más amplio y es posible visualizar pequeños cambios en las características de un sustituyente.

Cuantificar una propiedad fisicoquímica y describir matemáticamente la optimización de ésta, a partir de cambios en la estructura del compuesto, ha sido el objetivo de métodos de correlación lineal de energía libre, como los previamente descritos. Utilizar los parámetros que cuantifican los efectos que alteran los sitios reactivos de una molécula, resulta útil si su mecanismo de donación es análogo. El uso de las constantes σ provenientes de RLEL^{38,39,42,43,48,79,80,81,82} en estudios relacionados con RMN, se ha explorado previamente en trabajos con núcleos activos como el $^{35}\text{Cl}^{40}$, $^{19}\text{F}^{41}$, $^{29}\text{Si}^{44}$ por lo que utilizarlos en la parametrización de la donación de un grupo, en conjunto con las constantes de acoplamiento espín-espín en el fósforo⁴⁸ resulta un acierto⁴³, pues como se ha apuntado

⁷⁷ Grim S.O., Singer R.M., Johnson A.W., Randal E.I., (1978), *J. Cord. Chem.*, 8, pag.121-126

⁷⁸ Grim S.O., Shah D.P., Haas C.K., et. Al., *Inorg. Chem.*, 13, pag. 342-345

⁷⁹ Semin G. K., Bryuchova E. V.,(1968), *Chem. Commun. (London)*,0,pag.605,606

⁸⁰ Bodner G.M., *Inorg. Chem.*,(1975),14, pag.1932-1935

⁸¹ Tsvetkova E.N, Semin G.K., Lovanov D.I., Kabachnik M.I.,(1967), *Tetrahedron Lett.*,30, pag.2933-2936

⁸² Charton M.,(1969), *J. Org. Chem.*,34, pag.1877-1881

anteriormente, ambas indican proporcionalmente, los cambios electrónicos que afectan el centro reactivo.

Tabla 6. Valores σ_H para sustituyentes aromáticos ($\rho = 1$)

R	σ_H^{83}
C ₆ H ₅	0
C ₆ H ₄ -4-C ₆ H ₅	-0.01
C ₆ H ₄ -4-N(CH ₃) ₂	-0.83
C ₆ H ₄ -3-OCH ₃	0.12
C ₆ H ₄ -4-OCH ₃	-0.27
C ₆ H ₄ -3-CH ₃	-0.07
C ₆ H ₄ -4-CH ₃	-0.17
C ₆ H ₄ -4-Cl	0.23
C ₆ H ₄ -4-F	0.06
C ₆ H ₄ -3-CF ₃	0.43
C ₆ H ₄ -4-CF ₃	0.54
C ₆ H ₄ -4-CHCH	0.23
C ₆ H ₄ -3-CHCH	0.21
C ₆ H ₄ -3-N-(3,5-dimetilpirril)	0.49
C ₆ H ₄ -4-N-(3,5-dimetilpirril)	0.38
3-tienil	0.12 ⁸⁴
2-tienil	0.71 ⁸⁴
3-furil	0.25 ⁸⁴
2-furil	1.08 ⁸⁴

Tomando como punto de partida los trabajos mencionados, se graficó $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ vs σ_H (Tabla 6). Primero observamos que variando solo un anillo aromático dentro de los selenuros, y partiendo de la trifenilfosfina se observa una muy buena correlación entre $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ y la σ_H (imagen 8), mismo comportamiento se repite variando dos (imagen 9) y tres sustituyentes (imagen 10).

Vale la pena dejar claro que la correlación entre σ_H y $\delta^{31}\text{P}$, no existe, pues al graficar estos valores, no se observa tendencia de ningún tipo. Estableciendo que este parámetro no refleja una medida confiable de la contribución electrónica de los grupos en el anillo, a diferencia de lo que presentan diversos autores⁴⁷⁻⁴⁹ para ácidos fosfónicos u óxidos de fosfina. Los cuales tienen una buena correlación debido al limitado número de observaciones que presentan. Otro ejemplo es el

⁸³ Hansh C., Leo A., Taft R.W., (1991), *Chem. Rev.*, 97, pag.165-195

⁸⁴ Jaffe H.H., Jones L., (1964), *Adv. Heterocycl. Chem.*,3, pag. 209-261

estudio del desplazamiento de fosfinas en función de la electronegatividad grupal⁶³, la cual presenta apenas una aproximación a los valores.

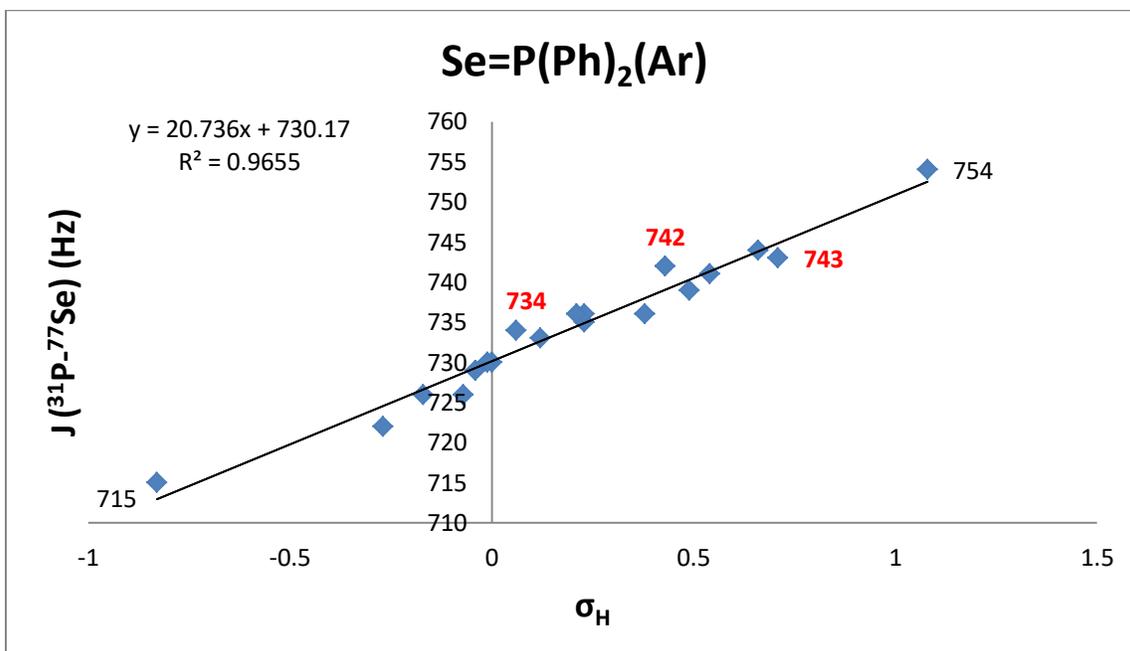


Imagen 8. Gráfico $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ vs σ_H variando un sustituyente aromático (1, 1a-1r).

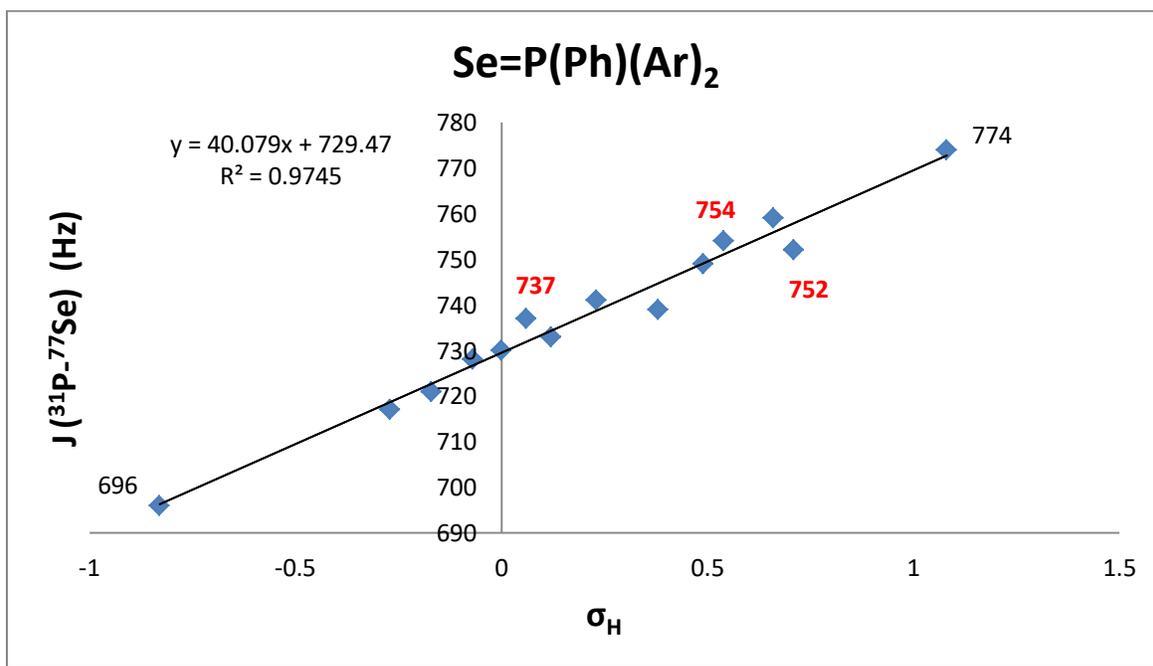


Imagen 9. Gráfico $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ vs σ_H variando dos sustituyentes aromáticos (1, 2a-2m).

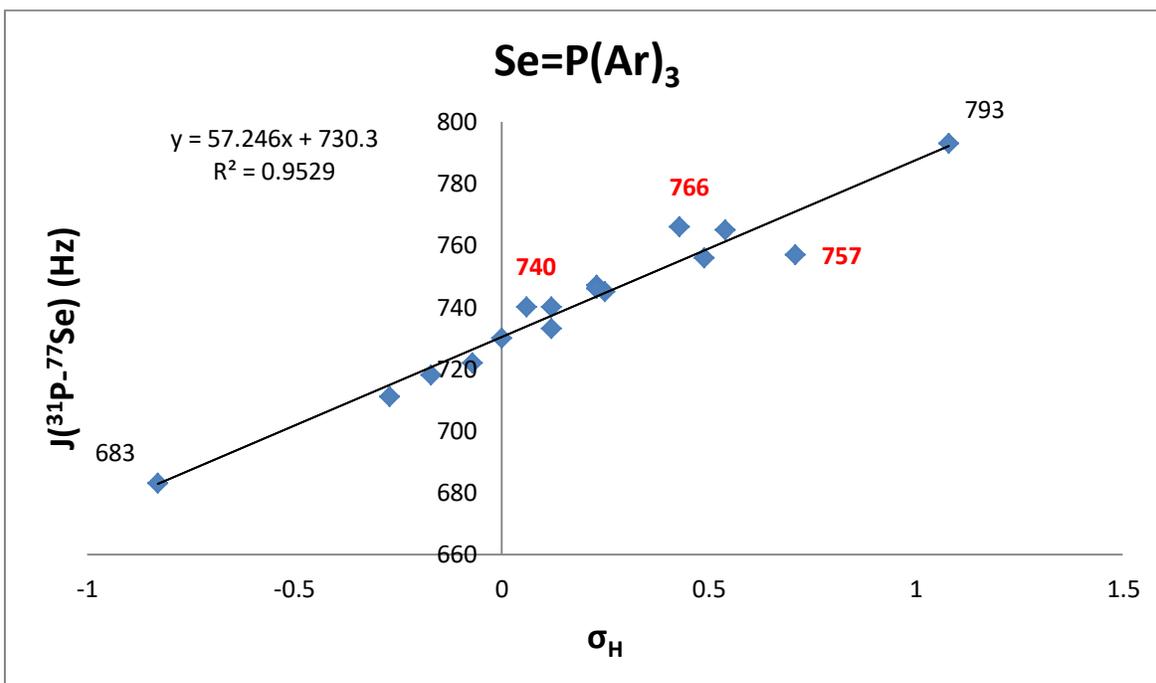


Imagen 10. Gráfico $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ vs σ_{H} variando tres sustituyentes aromáticos (1, 3a-3o).

A pesar de que el número de observaciones cambia para cada gráfico, hay varios puntos en común. En los tres se observa que el sustituyente con mayor electrodonación es $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2$, mientras que el de mayor electroatracción es el 2-Furil, los demás sustituyentes se encuentran en este intervalo teniendo como punto de intersección el valor correspondiente a C_6H_5 . Por otro lado, sobresale que hay tres grupos que se no se acoplan muy bien a la linealidad $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}$ y 2-tienil, mismos que contribuyen considerablemente al aumento del error estándar. El por qué de esto se aborda más adelante.

Otro aspecto importante de los gráficos es que para cada uno existe una pendiente particular, esta es producto del aumento que tiene la J con respecto a la contribución estructural de los sustituyentes. La primera gráfica muestra una pendiente de 20.736 unidades con un error estándar de 1.63, para 19 observaciones. La segunda gráfica una pendiente de 40.079 unidades y error estándar de 3.26, para 14 observaciones. Finalmente la tercer grafica cuenta con una pendiente cercana a 60 unidades (57.246) y su error estándar es de 5.9, para 16 observaciones. Esto muestra que el efecto de los sustituyentes en el par P-Se resulta aditivo.

Teniendo esta aditividad presente, y con el fin de observar todo el conjunto de datos, se graficó $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ de los 47 compuestos en la tabla 5, contra $\Sigma\sigma_{\text{H}}$ de todos los sustituyente aromáticos ligados al fósforo (imagen 11).

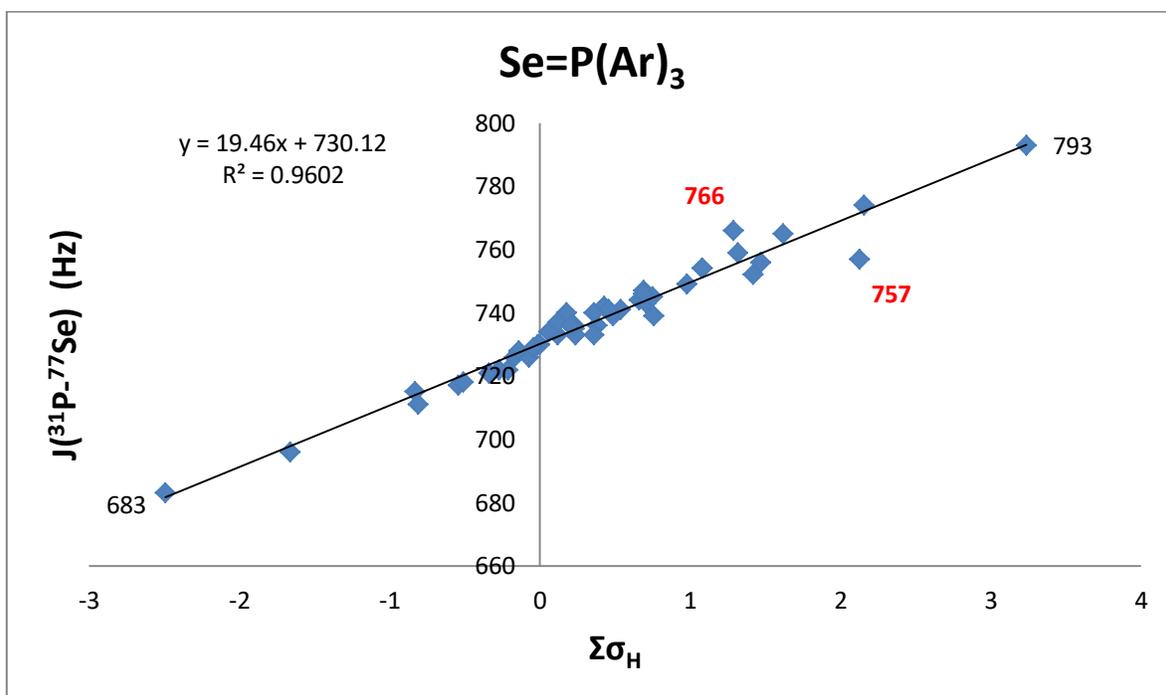


Imagen 11. Gráfico $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ vs $\Sigma\sigma_{\text{H}}$ de selenuros de fosfina con sustituyentes aromáticos de la tabla 5.

En este, resalta que de igual manera hay tres grupos que se mantienen constantes en la desviación del modelo: $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F}$ y 2-tienil. También se aprecia que el punto de intersección corresponde a C_6H_5 . Inclusive que el valor de la pendiente (19.46) es similar al modelo inicialmente propuesto, cercano a las 20 unidades.

Ya que todos los experimentos fueron realizados en una solución de CDCl_3 podemos asumir (de manera análoga al modelo de Hammett), que esta constante es la proporcionalidad asociada al análisis de RMN en dicho disolvente (ec. 7).

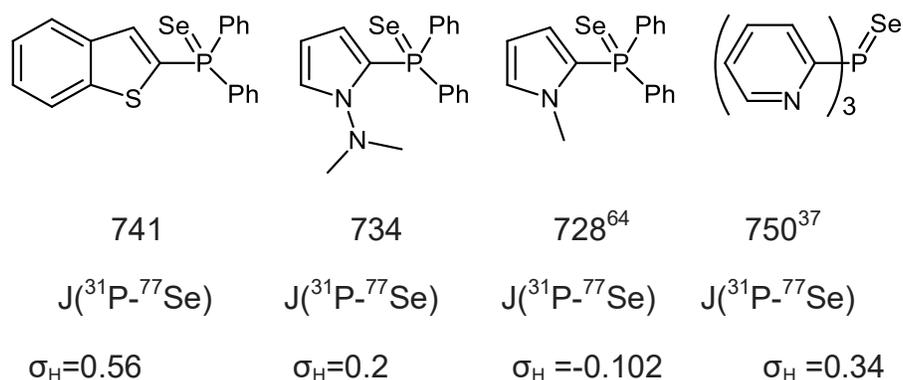
$$J(^{31}\text{P} - ^{77}\text{Se}) = 19.46 \Sigma\sigma_{\text{H}} + 730.12 \text{ Hz}$$

Ec. 7. Ecuación para estimar el acoplamiento indirecto espín-espín de un selenuro de fosfina con sustituyentes aromáticos a partir de la σ_{H} .

El error estándar de esta correlación es de 3.81 para 47 observaciones, cubriendo un intervalo de 100Hz. Lo cual es excelente, pues se encuentra dentro del error experimental observado, teniendo en cuenta que los datos informados de $J(^{31}\text{P}-$

^{77}Se) para $\text{Se}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ en CDCl_3 , oscilan entre los 729⁶⁷, y hasta los 735.5⁸⁵ Hz. En nuestras mediciones también estuvieron presentes pequeñas oscilaciones, entre la medición en el equipo A) y el B) que llegó a alcanzar diferencias de 4Hz para $\text{Se}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-N}(\text{CH}_3)_2)_3$.

Hasta este punto el modelo no solo nos permite estimar la constante de acoplamiento indirecto espín-espín de los selenuros, sino también estimar la σ_{H} para distintos sustituyentes aromáticos (Esquema 9).



Esquema 9. Valores de σ_{H} calculados para algunos grupos heterocíclicos estimados a partir de la ec. 7.

La hiperconjugación negativa entre Se y el P, así como el ángulo de enlace en los sustituyentes marcan considerablemente el cambio que habrá en las propiedades de las fosfinas^{44,48,82}, y estas se reflejan en la constante de acoplamiento. De acuerdo a la regla de Bent⁸⁶ la constante de acoplamiento espín-espín, aumentará al aumentar el carácter s en el fósforo, el cual es afectado por los grupos a los que se encuentre directamente ligados. Estas propiedades varían de acuerdo al tipo de sustituyentes hidrocarbonados, lo que vuelve necesario extender este modelo a grupos alifáticos, anillos polisustituidos o inclusive anillos fusionados, grupos que se encuentran presentes en las fosfinas.

Para esto, es necesario que la aditividad de los sustituyentes ligados al fósforo se mantenga como lo refleja la imagen 11. De esta manera, será posible tener un modelo que abarque mayor amplitud en cuanto a modificación estructural, y por lo tanto, mayor capacidad para el diseño en fosfinas que sirvan como ligantes en reacciones catalíticas.

⁸⁵ McFarlane W., Rycroft D.S., (1973), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 0, pag. 2162-2166

⁸⁶ Bent H.A, (1961), *Chem. Rev.*, 61, pag. 275-311

La tabla 12 muestra los parámetros de RMN para fosfinas con distintos sustituyentes hidrocarbonados: Alifáticos, alifáticos y aromáticos, así como aromáticos 2,5 disustituidos.

Algunos trabajos donde se analizan parámetros como el desplazamiento químico⁴⁶, establecen que es posible comparar distintas σ provenientes de varios modelos para establecer una mejor correlación, o bien entender el mecanismo por el cual se da la contribución electrónica. Además de los parámetros de Hammett es posible utilizar algunos otros como los de Taft o Mastryukova-Kabachnik⁸⁷. En estos análisis las constantes de Hammett y Taft no representan una gran diferencia para explicar la donación.

Mastryukova-Kabachnik^{37,87} decidieron adaptar este modelo únicamente a los ácidos fosfónicos, teniendo así un numeroso grupo de reacciones (más de 25), que correlacionan aceptablemente con distintas reacciones donde el centro reactivo es el fósforo, e inclusive muestran una relación lineal excelente con constantes como la de Taft y Hammett para grupos seleccionados de sustituyentes (excluyendo aminas y ácidos carboxílicos). Sin embargo, no fueron tan útiles en nuestro modelo, pues muestran una correlación pobre con la $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$.

A partir de las correlaciones existentes entre distintas constantes σ de RLEL⁹³, se puede establecer que, para los compuestos organofosforados, los efectos electrónicos del sustituyente se transmiten al centro de reacción a través de mecanismos inductivos y resonantes, similares a los que se presentan en el carbono⁹¹.

⁸⁷ Mastryukova T.A., Kabachnik M.I., (1969), *Russ. Chem. Rev.*, 38, pag.795-811

Tabla 7. Parámetros de RMN para fosfinas con sustituyentes alifáticos y anillos disustituídos.

Entrada	Se=P(R) ₃	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) ⁸⁸	$J^{1(31}\text{P}-^{77}\text{Se)}$ (Hz) ⁸⁸
4a	(Me) ₃	8.01 ⁸⁵	684 ⁸⁵
4b	(Ph)(Me) ₂	16.6	705
4c	(Ph) ₂ (Me)	23.3	719
4d	(Et) ₃	45.2	684
4e	(Ph)(Et) ₂	44	709
4f	(Ph) ₂ (Et)	37.8	722
4g	(Pr) ₃	35.5	676
4h	(<i>i</i> -Pr) ₃	70.5	687
4i	(Ph) ₂ (<i>i</i> -Pr)	50.2	722
4j	(<i>i</i> -Pr) ₂ (<i>t</i> -Bu)	78.6	689
4k	(Bu) ₃	37.4	681
4l	(<i>t</i> -Bu) ₃	92.9	687
4m	(Ph)(<i>t</i> -Bu) ₂	79.7	708
4n	(Ph) ₂ (<i>t</i> -Bu)	57	717
4o	(C ₆ H ₄ -4-CF ₃)(<i>t</i> -Bu) ₂	79.7	720
4p	(Cy-pen) ₃	63.4	685
4q	(Cy-hex) ₃	58.9	675
4r	(Et)(Cy-hex) ₂	55.2	672
4s	(Ph)(Cy-hex) ₂	55.6	701 ³⁰
4t	(Ph) ₂ (Cy-hex)	-	725 ³⁰
4u	(Et)(Cy-hex) ₂	55.2	672
4v	(C ₆ H ₄ -4-N(CH ₃) ₂)(Cy-hex)	53.2	687
4w	(Ph) ₂ (C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅)	33.4 ⁶⁷	725 ⁶⁷
4x	(Ph) ₂ (C ₆ H ₃ -3,5-(CF ₃) ₂)	-	775 ⁷⁰
4y	(Ph)(C ₆ H ₃ -3,5-(CF ₃) ₂) ₂	-	779 ⁷⁰
4z	(C ₆ H ₃ -3,5-(CF ₃) ₂) ₃	-	803 ⁷⁰

⁸⁸ Niemeyer Z.L., Milo A., Hickey D.P., Sigman M.S., (2016), *Nat. Chem*,8, pag. 610–617

Con el fin de incluir sustituyentes alquílicos en un mismo modelo, es necesario tener un parámetro σ que sea consistente para los sustituyentes aromáticos y alifáticos. El modelo de Taft⁸⁹ está referido al ácido acético ($\sigma^* = \sigma_T = 0$) y el de Hammett está referido al ácido benzoico ($\sigma_H = 0$). Teniendo en cuenta que en el modelo de Taft existe un valor para el ácido fórmico⁹⁰ ($\sigma_T = 0.49$) y para el ácido benzoico ($\sigma_T = 0.60$), es posible homologar todas estas constantes para una tener al ácido fórmico como referencia⁹⁰. Esta constante se indica como σ_{H-T} .

Básicamente consiste en establecer como el 0 en la escala de Taft al ácido fórmico, lo cual solo requiere restar 0.49 unidades a todos los valores. Para la escala de Hammett que establece como 0 el ácido benzoico, requiere sumar 0.11 unidades (valor resultante para el fenilo en la nueva escala planteada referenciada al ácido fórmico) a todos los valores.

La ecuación 8 y 9 se muestra el ajuste realizado para σ_T y σ_H respectivamente.

$$\sigma_{H-T} = \sigma_T - 0.49$$

Ec.8 Corrección establecida para la constante σ_T ⁹² con el fin de tener como parámetro de referencia el ácido fórmico ($\sigma_{H-T} = 0$)

$$\sigma_{H-T} = \sigma_H + 0.11$$

Ec.9 Corrección establecida para la constantes σ_H con el fin de tener como parámetro de referencia el ácido fórmico ($\sigma_{H-T} = 0$)

⁸⁹ Taft Jr. R.W., Deno N.C., Skell P.S., (1958), *Annu. Rev. Phys. Chem*, 9, pag. 287-314

⁹⁰ Datta D.,(1991), *J. Phys. Org. Chem*,4, pag. 94-100

Tabla 8. Valores de σ_{H-T} para todos los sustituyentes aromáticos y alifáticos del modelo propuesto.

R	σ_{H-T}^{90}
H	0
C ₆ H ₅	0.11
C ₆ H ₄ -4-C ₆ H ₅	0.1
C ₆ H ₄ -4-N(CH ₃) ₂	-0.72
C ₆ H ₄ -3-OCH ₃	0.33
C ₆ H ₄ -4-OCH ₃	-0.16
C ₆ H ₄ -3-CH ₃	0.04
C ₆ H ₄ -4-CH ₃	-0.06
C ₆ H ₄ -4-Cl	0.34
C ₆ H ₄ -4-F	0.17
C ₆ H ₄ -3-CF ₃	0.54
C ₆ H ₄ -4-CF ₃	0.65
C ₆ H ₄ -4-CHCH	0.34
C ₆ H ₄ -3-CHCH	0.32
C ₆ H ₄ -3-N-(3,5-dimetilpirril)	0.60
C ₆ H ₄ -4-N-(3,5-dimetilpirril)	0.49
3-tienil	0.33
2-tienil	0.82
3-furil	0.36
2-furil	1.19
Me	-0.49
Et	-0.59
Pr	-0.605
i-Pr	-0.68
Bu	-0.62
t-Bu	-0.79
Ciclopentil	-0.69
Ciclohexil	-0.64
C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅	-0.41
C ₆ H ₃ -3,5-(CF ₃) ₂	0.54*

*Correspondiente a la multiplicación del valor C₆H₄-3-CF₃ por dos.

A partir de estos nuevos valores, se graficó $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ vs $\Sigma\sigma_{\text{H-T}}$ (tabla 8) el cual se observa en la imagen 12. Este nuevo gráfico considera todos los valores de las tablas 5 y 7, con una $r^2 = 0.9535$, un error estándar de 6.21 y una desviación estándar relativa de 3.8% para 73 observaciones. Teniendo así una regresión lineal muy buena, ya que la desviación estándar relativa de la ecuación de Hammett tiene una precisión del 15%⁹¹.

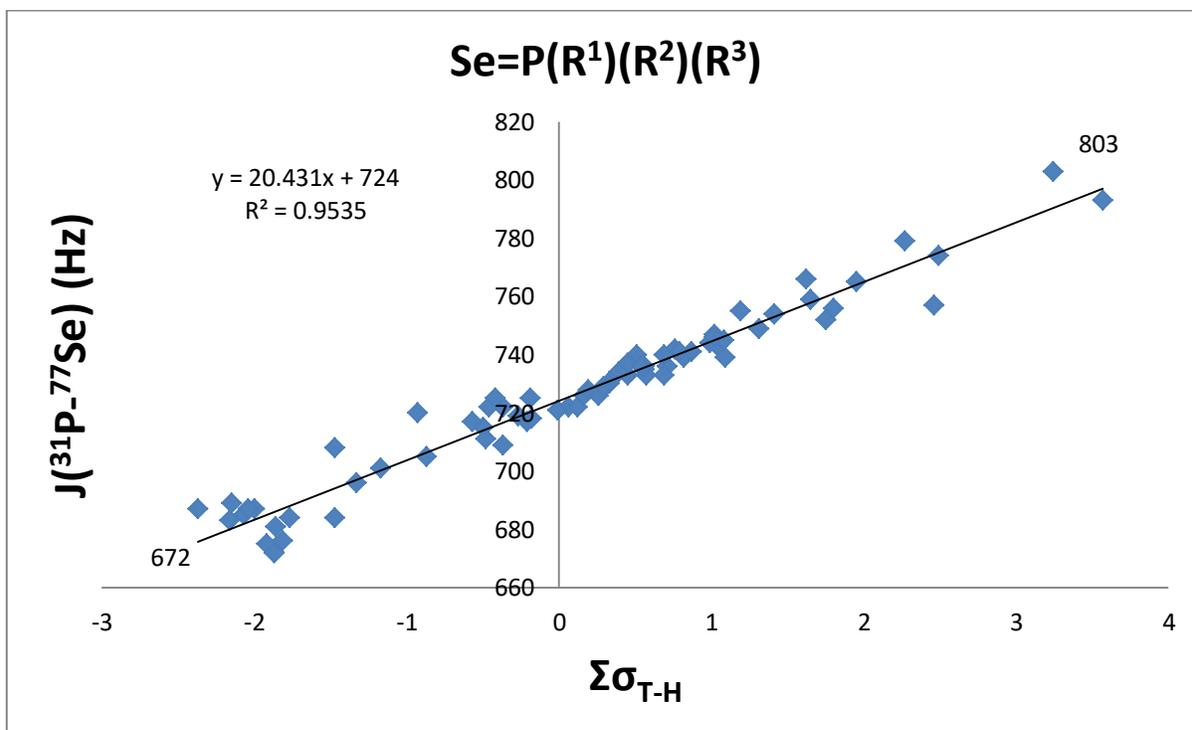


Imagen 12. Gráfico $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ vs $\Sigma\sigma_{\text{H}}$ de selenuros de fosfina con sustituyentes aromáticos y alifáticos

Las principales desviaciones que presenta este modelo se ubican en la zona donde se encuentran los selenuros de fosfina con sustituyentes alifáticos. En esta región, de veintidós observaciones, dieciséis superan la diferencia anteriormente establecida como aceptable de 4Hz, además que doce de éstas superan el error estándar de la regresión.

⁹¹ Jaffé H.H.,(1953), Chem. Revs.,191, pag. 191-261

Por otro lado, en la región donde se ubican aquellos valores asociados con sustituyentes aromáticos monosustituídos, de cuarenta y siete observaciones, siete superan la diferencia anteriormente establecida como aceptable de 4Hz (3d, 3e, 3g, 3j, 3h, 3k, 3m) . De éstas solo tres superan el valor del error estándar (3h, 3k, 3m). Estas últimas corresponden a sustituyentes (CF_3 , 2-tienil) que no se ajustan a ninguna de las tendencias mostradas previamente.

Finalmente, para los tres datos referentes a los anillos aromáticos disustituídos (4x, 4y, 4x), su error supera el estándar. Sin embargo esto es de esperarse, pues en este tipo de sustituyentes, la contribución designada a su respectiva constante σ no corresponde a la trivial sumatoria de los valores para cada posición. Esto fue expuesto en el trabajo de Hansch⁹², donde todos los valores de $\Sigma\sigma$ cambian entre los observados y los calculados sin una tendencia, en estos casos aún no queda claro cuál es el efecto que domina en esta desviación.

Todas estas desviaciones, son similares a las que presentan modelos como los de Henderson^{38,39} o Allman-Goel, las cuales apuntan al resultado de los efectos estéricos, sobre todo en las fosfinas alquílicas⁴⁸.

Ante esto debemos tener en cuenta también la contribución por hiperconjugación al fósforo, obviamente difiere entre los orbitales π del anillo de benceno u otro sistema puramente de carbono. Como se mencionó anteriormente la dependencia de las distancias y ángulos es distinta, y esto explica la diferente contribución de los componentes estructurales de los sustituyentes⁹³, mientras que los de ángulos C-P-C^{25,47,74} en las fosfinas aromáticas (C_6H_5) ronda en los 103° , para las alifáticas ($t\text{-C}_4\text{H}_9$) ronda en 109° .

Previamente se ha señalado que el cambio en las propiedades de fosfinas con sustituyentes alifáticos, puede estar relacionado con cambios en el ángulo de enlace^{38,39,47}. Para el caso en la basicidad de las fosfinas, el menor ángulo de enlace (trimetilfosfina), refleja una menor contribución. De esta manera, la disminución del valor del acoplamiento espín-espín, podría estar relacionado con el aumento del tamaño de los grupos alquilo unidos al fósforo, pues tendería a extender el ángulo de enlace, aumentando la contribución por hiperconjugación entre el H y el P. Los cambios en desplazamiento químico (Tabla 12) indican que los compuestos con grupos metilo son anormalmente altos, con desviaciones de (10 unidades aprox.). Esto puede indicar un menor carácter s en fósforo para ese caso particular^{38,39}, pero los resultados de ninguna manera son concluyentes.

⁹² Hansch C., Leo A., Unger S.H., et.al.,(1973), *J. Med. Chem.*, 16, pag. 1207-1216

⁹³ Matryukova T.A., Kabachnik M.I., (1971), *J. Org. Chem.*, 36, pag. 1201-1205

Otras situaciones anómalas, se presentan en desplazamientos como los de selenuros con sustituyentes etilo, que resultan más altos que los *n*-propilo. Los elevados valores cuando están presentes *isopropilo*, *tert*-butilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Estos además del *n*-butilo ya habían sido informados como anómalos^{38,39}, pues se apunta a que están obligados en todo momento a cubrir efectivamente el par de electrones en las fosfinas, en nuestro caso interactuar con el selenio o el doble enlace, apuntando que las desviaciones de grupos voluminosos se deben a efectos estéricos más que electrónicos.

La buena correlación existente entre las constantes de acoplamiento y la σ_H ó σ_{H-T} , puede resultar de la donación de un par de electrones del sistema π (al fósforo parcialmente positivo), promovido por el sustituyente (imagen 20), contribuyendo así a la estructura de resonancia (C), lo que resulta en un incremento de densidad electrónica en el fósforo⁴⁶. Cabe resaltar que la literatura^{11,25,48} suele apuntar que tiene mayor contribución la estructura dipolar (B, B-1) en el híbrido de resonancia, con respecto a la que presenta formalmente el doble enlace (A y A-1).

Por otro lado, el efecto contrario se daría con sustituyentes electroattractores, donde la contribución por hiperconjugación negativa del selenio (imagen 21), favorece la tendencia a la formación del doble enlace P=Se (B-1), tratando de compensar la pérdida de densidad electrónica en el fósforo. En resumen, la presencia de sustituyentes que sean capaces de unirse π al fósforo significa que estará menos disponible para sufrir interacciones π con el Se^{25, 74,75}. Esto también se observa en el desplazamiento químico del selenio, el cual se mueve a un campo inferior a medida que aumenta el grado de retirada de la carga electrónica del selenio, y aunque no correlaciona linealmente con la constante de acoplamiento ni con las constantes σ , si mantiene una disminución hacia campos bajos.

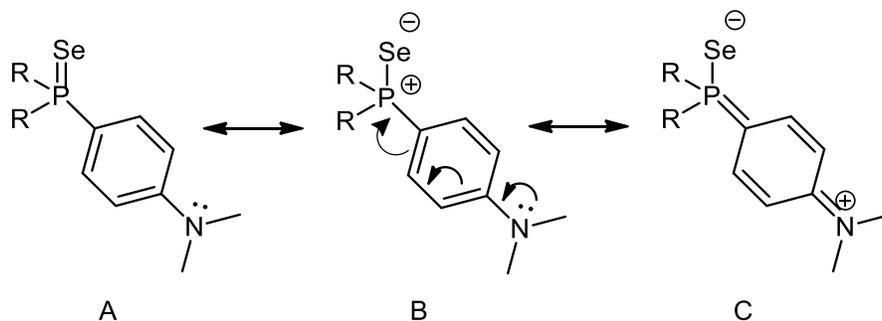


Imagen 13. Contribución resonante de algunos grupos electrodonadores

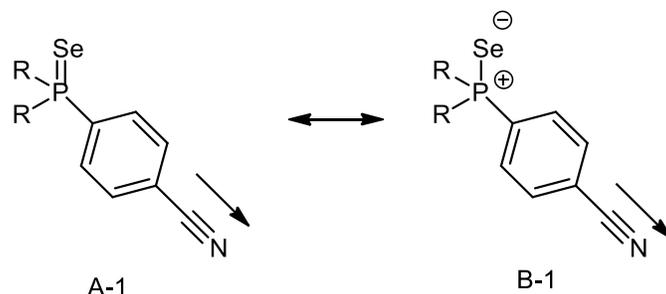


Imagen 14. Contribución inductiva de algunos grupos electroattractores.

Las contribuciones resonantes no pueden ocurrir con los sustituyentes alifáticos, donde su mecanismo de donación es meramente inductivo y de carácter σ entre el carbono y el fósforo. Muestra de ello es que casi todos los desplazamientos en fósforo para los selenuros, se desplazan con una diferencia considerable a campos más bajos.

La influencia de las características atractoras o donadoras de un sustituyente se refuerza a partir de estudios^{25,70,94} que establecen que en general, las longitudes de los enlaces existentes con fósforo, como P=Se, o un metal y el fósforo (P-Pt ó P-Fe), disminuyen al aumentar el carácter de electroatracción del sustituyente, sea arilo o alquilo. Al coordinar las fosfinas a carbonilos de hierro, los valores crecientes de δ (¹³C) y $J(^{13}\text{P}-^{13}\text{C})$ para los carbonilos también son consistentes con la disminución del carácter σ -donador / π -aceptor de la fosfina⁹⁴.

El modelo propuesto en este trabajo, además de que permite obtener parámetros por vías experimentales sencillas, podría ser correlacionado con otros. Pues inclusive se existen correlaciones que permiten estimar un valor aproximado de otras constantes de acoplamiento con metales (como el Pt), a partir de la $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$, como lo presenta el trabajo de Adams⁷⁰.

Con respecto a las desviaciones de algunos grupos aromáticos, la aditividad que presentan los gráficos concuerda con el progresivo aumento de la constante de acoplamiento, propuesto por Allen –Taylor²⁵, además proponen una razón que podría explicar la desviación en nuestro modelo para 2-tienil y grupos con CF₃, puesto que se menciona, presentan efectos “a través del espacio”. Resaltando, que un posible factor que contribuye a la desviación del grupo 2-tienil, está asociado con las posiciones adoptadas por los tres anillos del heteroarilo, pues al igual que el 2-furil están todos orientados de forma tal que los pares de electrones solitarios en los átomos de heterociclos forman una envoltura de densidad electrónica paralela a la dirección fósforo-selenio. Otra posibilidad podría contribuir

⁹⁴ Howell J.A.S., N., Lovatt J.D., Yates P.C, Et. Al., (1999), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pag. 3015–3028

son las interacciones débiles coordinantes, entre S y Se, éstas se presentan en selenuros con sustituyentes O-Me.

Con respecto a los sustituyentes fluorados, su contribución es acumulativa en anillos fenílicos monosustituídos. El carácter electroatractor sobre el fósforo de C₆H₄-4-F, es aproximadamente de un tercio que la de C₆H₄-4-CF₃, por lo que no resulta extraño que, el incremento de la $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ con respecto a Se=PPh₃ para Se=P(C₆H₃-3,5-(CF₃)₂)₃ sea de 70 Hz y el de Se=P(C₆H₄-3-CF₃)₃⁷⁰ sea 36 Hz, es decir el doble en magnitud.

Inicialmente se planteó que el valor de la $\sigma_{\text{H-T}}$ para anillos disustituídos como la trivial sumatoria de la $\sigma_{\text{H-T}}$ (tabla 8) para cada grupo presente en el anillo. Sin embargo, no para todos los grupos esto resulta en una buena aproximación del valor real, debido a la contribución particular de cada grupo. Por ejemplo, el C₆H₄-CH₃ aumenta en el orden $m < p < o$ (722, 718, 703²⁵), para los selenuros trisustituídos con este grupo. Mientras que el efecto de electroatracción del CF₃ es puramente inductivo⁹⁴ se siente casi por igual en las posiciones m y p (766, 765). Lo que para algunos autores, indica que el efecto electrónico de la sustitución de CF₃ sobre las propiedades de complejación de las triarilfosfinas es acumulativo y esencialmente independiente de la posición⁹⁴.

Algunos otros estudios⁷⁰, con un mayor número de sustituyentes fluorados, postulan que a partir de los datos $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$, es posible determinar la eficacia para "aislar" el centro de fósforo de varios grupos perfluoroalquilo. A partir de una familia de estos compuestos, presentan que es posible generar una gama de diferentes entornos electrónicos en los átomos de fósforo⁷⁰. Para estas triarilfosfinas, las unidades espaciadoras -CH₂- adicionales, pueden proporcionar aislamiento del átomo de fósforo. Muestra de ello, son las constantes de Hammett⁸³ que para el grupo -F, el cual presenta una $\sigma_m = 0.34$ y $\sigma_p = 0.06$, mientras que al insertar un grupo espaciador -CH₂-, entre el F y el anillo las constantes cambian a $\sigma_m = 0.12$ $\sigma_p = 0.11$. Algo similar ocurre con el C₅H₄-CF₃ cuyos valores una $\sigma_m = 0.43$ $\sigma_p = 0.54$ cambian con un grupo espaciador -CH₂- a $\sigma_m = 0.12$ $\sigma_p = 0.09$. Sin embargo, Adams⁷⁰ apunta a que es necesario de al menos dos grupos CH₂ para un aislamiento completo, y remarca que al usar grupos espaciadores que incorporan un átomo de oxígeno, es posible generar fosfinas para uso en un solvente perfluorocarbonado que en realidad son ricos en electrones, por ejemplo el grupo espaciador OCH₂CH₂CH₂ fosfina sustituida que da el mismo $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ como el Se=P(C₆H₄-4-CH₃)₃⁷⁰.

La influencia en los sustituyentes sobre la distancia de enlace P=Se, cómo de P-Fe, responden a la naturaleza de la electroatracción del sustituyente en el arilo. Muestra de ello, se registra en la tabla 9, donde se permite visualizar una comparación entre los sustituyentes fluorados que se salen de la tendencia. En estas se observa que al sustituir un C₆H₅ por un C₆H₄-3-CF₃, la distancia P-Se se acorta de la misma manera que se colocara un sustituyente tan electroatractor como el 2-Furil, sin embargo al sustituir con C₆H₄-3-CF₃ la distancia se acorta aún más³².

R en Se=PR ₃	Distancia de enlace P=SE (Å) ²⁵
C ₆ H ₅	2.106
C ₆ H ₄ -3-CF ₃	2.094
C ₆ H ₄ -3,5-(CF ₃) ₂	2.085 ⁷⁰
2-furil	2.094

Tabla 9. Comparación de distancias de enlace de algunos selenuros de fosfina

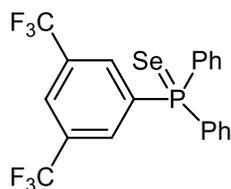
Además de la capacidad donadora y la reducción de la distancia P=Se, otro factor que debe resultar fundamental en el comportamiento de estos sustituyentes fluorados, son los posibles acoplamientos a larga distancia P-F. Croxtall⁹⁵ y su equipo, determinaron distintos acoplamientos en fosfinas sustituidas con grupos fluorados que van de los 4 hasta los 6 enlaces de distancia, con magnitudes que van desde los 4Hz hasta los 99Hz. Esto es claramente evidente en las fosfinas libres y, aunque la magnitud de la interacción probablemente se reduce en los selenuros de fosfina, existe la posibilidad que su presencia altere seriamente las propiedades electrónicas de los átomos de fósforo y, por lo tanto, la interacción P=Se.

En general el modelo proporciona una buena aproximación, para el cálculo de la donación electrónica en una fosfina y su aditividad en los sustituyentes, lo que permite estimar no solo $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$, sino también, como se ha mencionado, valores σ de Taft o Hammet para sustituyentes a los que aún no se encuentra informado el valor en la literatura. Por ejemplo en el esquema 9, asignamos un valor de algunos grupos heterocíclicos a partir de fosfinas y sus selenuros previamente sintetizados en el grupo de trabajo y algunos registrados en la literatura.

⁹⁵ Croxtall B., Fawcett J., Hope E.G., Stuart A.M.,(2002), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pag. 491-499

Por otro lado, teniendo en cuenta la diferencia entre los valores observados y calculados de anillos disustituídos es posible calcular un valor de σ que pueda ser más cercano al real y contrastarse en otras reacciones (esquema 10).

A pesar de todo lo anterior, el modelo tiene algunas limitantes que se han observado en varios análisis que utilizan constantes σ , pues no existe aún buena correlación entre grupos que tienen efectos electrónicos muy pronunciados, anillos sustituidos con grupos como OH , NH_3 , NHEt , etc.^{91,96}, saliendo por completo del comportamiento esperado. Mismas que se observan por ejemplo en la aditividad de anillos polisustituídos con grupos -NO_2 o incluso halógenos, pues se obtienen valores superiores a los esperados⁹¹.



803

$J^1(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$

$\sigma_{\text{H}} = 1.25$

Esquema 10. Valor de σ_{H} estimado a partir de la ec. 7.

Los anillos fenílicos *orto*-sustituídos también muestran grandes desviaciones en modelos de este tipo y aunque se exploró la posibilidad de incluirlos, los datos comparados resultan insuficientes para una respuesta esclarecedora. Algunos trabajos previos, apuntan que la reactividad de estos grupos parece tener un origen puramente estérico⁹⁶. Sin embargo, la cercanía de los sustituyentes en esta posición puede generar otras contribuciones electrónicas relacionadas con hiperconjugación entre estos grupos (principalmente donadores), y el selenio o el fósforo⁹⁸. Por lo que podría ocurrir algún efecto electrónico, sea repulsivo o atractivo en los selenuros o complejos metálicos.

⁹⁶ McEwen W.E., Shiao W., Yeh Y. Et.Al.,(1975), *J. Am. Chem. Soc.*,97, pag.1787-1794

La introducción de un parámetro estérico es muy importante, ya que el tamaño en los sustituyentes puede afectar en el carácter s en el par solitario del fósforo, alterar considerablemente en la basicidad o hasta influir en la adición oxidativa en ciclos catalíticos¹⁵, y por supuesto influye considerablemente en la longitud del enlace M-P en complejos, así como en la longitud del enlace P=Se, demostrando que esta es sensible a una combinación de efectos estéricos y electrónicos. Inclusive para algunas fosfinas el tamaño de los sustituyentes llega a dominar por encima de factores electrónicos⁹⁷.

A partir de lo anterior y considerando las restricciones mencionadas, podemos establecer que la ecuación 9 nos permite calcular con una aproximación aceptable⁹³ la $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$, que se traduce en poder valorar la contribución electrónica que tendrán los grupos alifáticos y aromáticos en una fosfina a partir de su selenuro.

Si bien esta aproximación puede mejorarse (puesto que requiere de ajustes principalmente en el carácter estérico), sienta las bases como una herramienta que puede ser de utilidad en el diseño de ligantes para su uso en catálisis. Incluso, la misma desviación del modelo puede permitir al usuario tener una idea de la contribución estérica que el ligante presentará, así como una posible interacción con el grupo metálico.

$$J(^{31}\text{P} - ^{77}\text{Se}) = 20.431 \Sigma\sigma_{T-H} + 724 \text{ Hz}$$

Ec. 9 Ecuación para estimar el acoplamiento indirecto espín-espín de un selenuro de fosfina con sustituyentes hidrocarbonados a partir de la σ_{T-H} .

⁹⁷ Malito J., Aleya E.C.,(1990), *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* ,54, pag.,95-99

Conclusiones

- La síntesis de las fosfinas y sus selenuros correspondientes se logró de manera exitosa, así como la obtención de los parámetros $\delta^{31}\text{P}$, $\delta^{77}\text{Se}$ y $J^1(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ por medio de RMN multinuclear.
- Se demostró la correlación existente entre la $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ y la capacidad electrónica de los sustituyentes en los selenuros de fosfina.
- Los valores σ de los modelos de Hammet y Taft, mostraron una buena afinidad en la correlación que permite visualizar de manera aceptable los cambios en la $J^1(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$.
- Se estableció un modelo que permite cuantificar y predecir la capacidad electrónica de una fosfina a partir de las constantes σ , ya sean estos sustituyentes alifáticos o aromáticos, a partir del selenuro correspondiente.
- El modelo establecido es bastante aceptable, teniendo en cuenta que muestra una precisión superior a la media utilizada por Hammet.
- A pesar de los buenos resultados obtenidos, es necesaria la introducción de un parámetro estérico en el modelo planteado, pues permitiría la predicción de la $J^1(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ con mayor precisión. Abriendo la posibilidad de extender el modelo a más sustituyentes como los orto-sustituidos.
- El modelo permite el cálculo de σ para valores que aún no se encuentren informados, quedando estos aún por validar.
- A partir de la correlación $J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ vs σ se puede establecer que la pendiente de esta es una constante propia del disolvente, es decir la relación que existe entre los sustituyentes y las capacidades electrónicas de una fosfina en ese medio.
- El modelo establecido es base para generar una relación cuantitativa estructural de actividad con fosfinas.