



UNIVERSIDAD DE BURGOS
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS

Coordinación de ligandos S-, Se- o Te- dadores a Co(III) en cobaloximas



M^a Luz Adrián de la Fuente
Tutor: Dr. Gabriel García Herbosa
Memoria de la Tesis de Máster
Máster en Química Avanzada (2012)

Índice

	Pág.
• Abreviaturas.....	3
• Introducción	4
• Objetivos.....	4
• Compuestos preparados	5
• Método experimental	6
• Técnicas de caracterización empleadas.....	6
• Síntesis y caracterizaciones realizadas	6
• Resultados y discusión	8
• Síntesis	8
• Solubilidad.....	10
• Estabilidad al aire	11
• Discusión de UV-VIS.....	11
• Discusión de RMN.....	11
• Estereoquímica	17
• Conclusiones	21
• Bibliografía.....	22

Abreviaturas

CCBDC: Base de datos cristalográfica de Cambridge.

LMCT: Transferencia de carga ligando metal.

TD-DFT: Time-dependent density functional theory calculations.

VSEPR: Modelo de repulsiones electrónica entre pares de la capa de valencia.

Compuestos

DmgH: Dimetilglioxima.

RArS: Alquilarilsulfuro.

RArSe: Alquilarilseleniuro.

RArTe: Alquilaritelururo.

Espectroscopía ultravioleta – visible

UV-VIS: Espectroscopía de ultravioleta- visible.

ϵ : Coeficiente de extinción molar.

Resonancia magnética nuclear

RMN-¹H: Resonancia magnética nuclear desacoplado de protón.

δ : Desplazamiento químico. (Los desplazamientos de las señales que aparecen en el espectro vienen dados en ppm.)

d: Doblete

m: Multiplete

q: Quintuplete

t: Triplete

MHz: Megahertzios

ppm: Partes por millón

COSY: Correlation Spectroscopy

NOESY: Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

Introducción

El trabajo realizado en esta memoria viene a cubrir una laguna existente en la química de coordinación del cobalto (III), ya que, se había aceptado que los ligandos con átomos dadores del grupo 16 (S, Se, Te) no eran adecuados para formar complejos estables con Co(III), salvo que formasen parte de ligandos macrocíclicos.^{1,2} De hecho una revisión de la base de datos estructural CCDC permite comprobar la inexistencia de estructuras con enlaces Co(III)-S, Co(III)-Se o Co(III)-Te cuando el ligando es monodentado, que no permite la formación de anillos quelato.

A pesar de lo anterior, dentro del grupo de investigación Amido se han preparado y caracterizado estructuralmente ejemplos de cobaloximas con ligandos monodentados Te-dadores del tipo teluroéteres.³ Uno de tales ligandos es la sal sódica 3-(feniltelanil)propano-1-sulfónica, $\text{PhTe}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$, cuya síntesis y reactividad frente a yodo e hidróxido sódico fue el objeto de estudio durante la realización del Practicum el año pasado.

En vista de los resultados positivos obtenidos por nuestro grupo de investigación con Te-dadores, se decide estudiar la reacción de cobaloximas con Se-dadores y S-dadores de ligandos monodentados. Para ello, en un principio se trata de sintetizar la sal sódica 3-(fenilselanil)propano-1-sulfónica, $\text{PhSe}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$, y la sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica, $\text{PhS}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$, siguiendo el mismo procedimiento empleado en el Practicum para el compuesto análogo de telurio. Una vez obtenidas estas sales serán empleadas como ligandos para enfrentarlos a las cobaloximas y observar si hay o no formación de complejos con enlaces Co(III)-Se y Co(III)-S.

Además, se desea utilizar estas sales de selenio y azufre para explorar el resultado de su tratamiento con I_2 , ya que, como se ha podido comprobar en la búsqueda en la base de datos estructural CCDC, no hay ninguna estructura publicada del tipo aril-alquil-Sel₂ ni alquil-aril-SI₂. En el caso del azufre es más llamativo, ya que tampoco se encuentran estructuras para el caso alquil-aril-SBr₂ y un único ejemplo para alquil-aril-SCI₂.

Objetivos

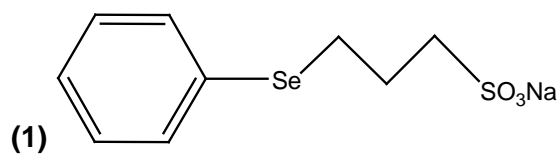
Por lo indicado anteriormente los objetivos del trabajo realizado han sido:

- Comprobar si es posible la formación de la sal sódica 3-(fenilselanil)propano-1-sulfónica **(1)** y de la sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica **(2)**.
- Ver si es viable la reacción de **(1)** y **(2)** con yodo para dar lugar a la formación de la sal sódica 3-(fenil-diyodo- λ^4 -selanil)propano-1-sulfónica **(1a)** y sal sódica 3-(fenil-diyodo- λ^4 -sulfanil)propano-1-sulfónica **(2a)**.
- Explorar las posibilidades de la sal sódica 3-(fenilselanil)propano-1-sulfónica **(1)** y la sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica **(2)** como ligandos en la formación de complejos con Co(III) en cobaloximas.

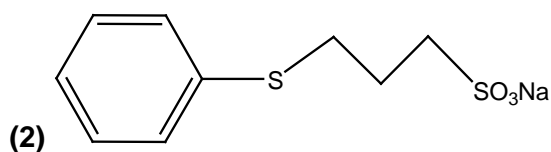
Compuestos preparados

Los compuestos que hemos preparado, caracterizado y estudiado su reactividad durante la realización de la tesis de máster han sido los siguientes:

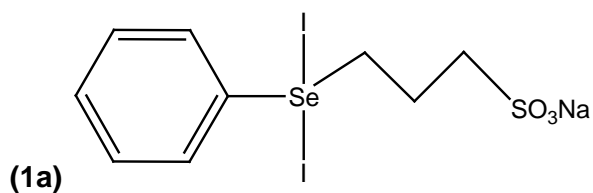
- RArSe: sal sódica 3-(fenilselanil)propano-1-sulfónica **(1)**



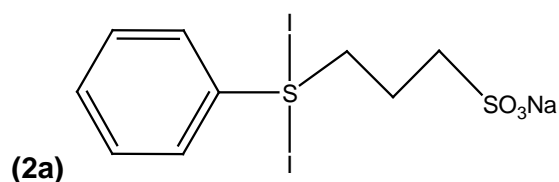
- RArS: sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica **(2)**



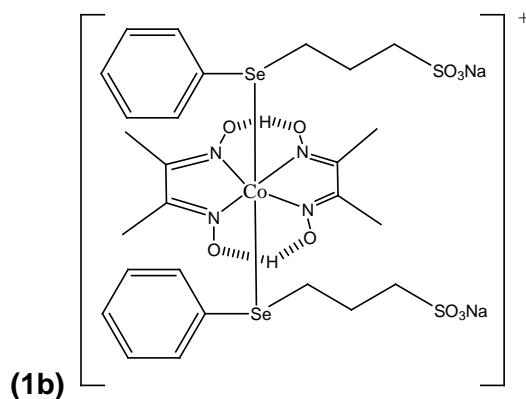
- RArSe(I)₂: sal sódica 3-(fenil-diyodo-λ⁴-selanil)propano-1-sulfónica **(1a)**



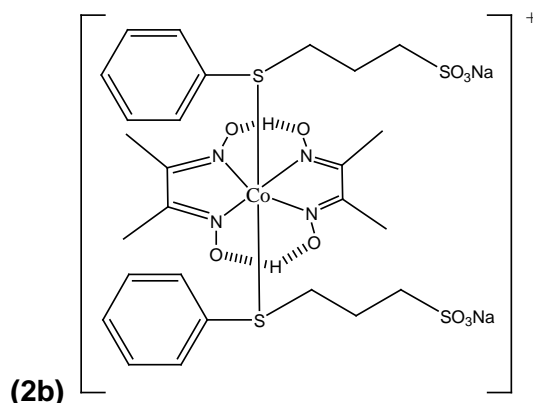
- RArS(I)₂: sal sódica 3-(fenil-diyodo-λ⁴-sulfanil)propano-1-sulfónica **(2a)**



- [(RARSe)₂Co(DmgH)₂]⁺: catión [bis-dimetilglioximato-bis-sal sódica 3-(fenilselanil)propano-1-sulfónica cobalto(III)] **(1b)**



- $[(R\text{ArS})_2\text{Co}(\text{DmgH})_2]^+$: catión [bis-dimetilgloximato-bis-sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica cobalto(III)] **(2b)**



Método experimental

Técnicas de caracterización empleadas

- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros de RMN se han registrado con Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear VARIAN UNITY INOVA 400MHz, capaz de trabajar a una frecuencia nominal para el núcleo de protón de 400MHz y que corresponde a un campo magnético de 9.4 Teslas. Este equipo permite obtener el espectro de RMN de todos aquellos núcleos comprendidos en el intervalo $^1\text{H}/^{15}\text{N}-^{31}\text{P}$, dentro del rango de temperaturas -80°C hasta $+120^\circ\text{C}$, con una resolución de 0.1°C . Equipo del servicio de I+D de la Universidad de Burgos.

- Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).

Los espectros de UV-VIS se han registrado con el espectrofotómetro UV-160A de los UV-VIS Recording Spectrophotometer de la compañía Shimadzu Corporation. Este equipo permite obtener el espectro de UV-VIS, a temperaturas ambiente, con una resolución de 0,1 nanómetro. Equipo instalado en el área de química inorgánica de la Universidad de Burgos.

Síntesis y caracterizaciones realizadas

En primer lugar se describe la síntesis de la sal sódica 3-(fenilselanyl)propano-1-sulfónica **(1)** y de la sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica **(2)** y posteriormente la de los derivados con yodo **(1a, 2a)** y con cobalto **(1b, 2b)**.

Preparación de la sal sódica 3-(fenilselanyl)propano-1-sulfónica **(1)**.

La preparación de este compuesto se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la referencia 7, cambiando el difenilditelururo por difenildiseleniuro. Se caracterizó mediante RMN- ^1H obteniendo las siguientes señales: (400MHz, D_2O , 25°C) (q, 2H, $\delta =$

2.11; t, 2H, δ = 3.03; t, 2H, δ = 3.08; t, 2H, δ = 7.37; t, 1H, δ = 7.59; d, 2H, δ = 7.61)
Rendimiento: 90%.

Preparación de la sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica (2).

La preparación de este compuesto se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la referencia 7, cambiando el difenilditelururo por difenildisulfuro. Se caracterizó mediante RMN-¹H obteniendo las siguientes señales: (400MHz, D₂O, 25°C) (q, 2H, δ = 2.06; t, 2H, δ = 3.05; t, 2H, δ = 3.12; t, 2H, δ = 7.32; t, 1H, δ = 7.41; d, 2H, δ = 7.46)
Rendimiento: 76%.

Preparación de la sal sódica 3-(fenil-diyodo- λ^4 -selanil)propano-1-sulfónica (1a).

En un tubo de ensayo se ponen 0.08 g (0.27 mmol) de la sal sódica 3-(fenilselanil)propano-1-sulfónica (1), se añaden 4 ml de metanol deuterado y se agita hasta la completa disolución. Se adicionan 0.07 g (0.27 mmol) de I₂ y al agitarlo toma color rojo intenso. Se ha caracterizado mediante RMN-¹H obteniendo las siguientes señales: (400MHz, CD₃OD, 25°C) (q, 2H, δ = 2.15; t, 2H, δ = 2.92; t, 2H, δ = 3.18; m, 3H, δ = 7.30; d, 2H δ = 7.57).

Preparación de la sal sódica 3-(fenil-diyodo - λ^4 -sulfanil)propano-1-sulfónica (2a).

En un tubo de ensayo se ponen 0.04 g (0.16 mmol) de la sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica (2), añado 1 ml de metanol deuterado y se agita. Se adicionan 0.04 g (0.16 mmol) de I₂ y se continúa con la agitación. Se ha caracterizado por RMN-¹H obteniendo las siguientes señales: (400MHz, CD₃OD, 25°C) (q, 2H, δ = 2.09; t, 2H, δ = 2.94; t, 2H, δ = 3.10; t, 1H, δ = 7.18; t, 2H, δ = 7.29; d, 2H δ = 7.36).

Preparación de tetrafluoroborato de [bis-dimetilgloximato-bis-sal sódica 3-(fenilselanil)propano-1-sulfónica cobalto(III)] (1b).

En un tubo de ensayo se ponen 0.17 g (0.57 mmol) de la sal sódica 3-(fenilselanil)propano-1-sulfónica (1), 0.10 g (0.29 mmol) de tetrafluoroborato de cobalto(II) hexaacuo, 0.07 g (0.58 mmol) de dimetilgloxima y 0.02 g (0.28 mmol) de bicarbonato sódico. Se añaden 5 ml de agua destilada y se agita hasta la completa disolución. Se calienta en un baño de agua a 60 °C durante 2h. Se filtra a un matraz de fondo redondo de una boca de 50 ml y se concentra hasta que queda menos de 1 ml. Se deja enfriar y se añaden 15 ml de etanol absoluto, como no se observa precipitado, se vuelve a concentrar hasta que se ve la formación de sólido, se añaden otros 15 ml de etanol absoluto y se filtra el sólido rojizo que se lava con etanol absoluto y después con dietiléter. Se ha caracterizado mediante RMN-¹H obteniendo las siguientes señales: (400MHz, D₂O, 25°C) (s, 6H, δ = 1.92; m, 4H, δ = 1.92; s, 12H, δ = 2.07; s, 6H, δ = 2.23; m, 6H, δ = 2.90; m, 2H δ = 3.30; d, 4H, δ = 7.24; t, 4H, δ = 7.61; t, 2H, δ = 7.69) y por UV-VIS se observa una banda de absorción a λ = 408 nm (anchura a la mitad de banda ~ 70 nm)

Preparación de [Bis-dimetilgloximato-bis-sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica cobalto(III)] tetrafluoroborato (2b).

En un tubo de ensayo se ponen 0.14 g (0.57 mmol) de la sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica (2), 0.11 g (0.29 mmol) de tetrafluoroborato de cobalto(II) hexaacuo, 0.066 g (0.58 mmol) de dimetilgloxima y 0.03 g (0.29 mmol) de

bicarbonato sódico. Se añade 1 ml de agua destilada y se agita. Se calienta en un baño de agua a 60 °C durante 2 h y 30 min. Se filtra a un matraz de fondo redondo de una boca de 50 ml cuando todavía está caliente y se puede observar la formación de precipitado rojo oscuro. Se deja enfriar en un baño con hielo y se filtra, lavándolo con etanol absoluto y después con dietiléter. Se ha caracterizado por UV-VIS obteniendo una banda de absorción a $\lambda = 407$ nm (anchura a la mitad de banda ~ 82 nm).

Resultados y discusión

Síntesis.

Síntesis de ligandos.

El procedimiento de síntesis de los compuestos **(1)** y **(2)** se basa en los estudios realizados en el Practicum para el alquilariteltururo cuyo procedimiento de síntesis se muestra en la figura 1.

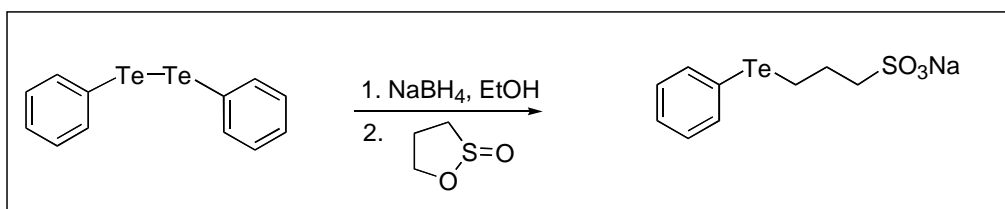


Fig.1 Reacción de preparación de la sal sódica 3-(feniltelanil)propano-1-sulfónica.⁴

El procedimiento de síntesis de los compuestos **(1)** y **(2)** parte del ataque nucleofílico del anión incoloro PhSe^- o PhS^- a la molécula 1,3 propanosultona. El anión PhSe^- o PhS^- se genera "in situ" por tratamiento del compuesto de partida Ph_2Se_2 o Ph_2S_2 con borohidruro de sodio, cuya adición debe ser en pequeñas porciones y lentamente. En esta reacción es importante la ausencia de humedad y de oxígeno por lo que se usa etanol absoluto y bajo atmósfera de nitrógeno. La decoloración total de la reacción de Ph_2Se_2 o Ph_2S_2 con borohidruro indica que se ha consumido totalmente el producto de partida y formado la sal sódica del anión PhSe^- o PhS^- . En ese momento se añade 1,3-propanosultona y la reacción de formación del producto final **(1)** o **(2)** en forma de precipitado blanco es inmediata.

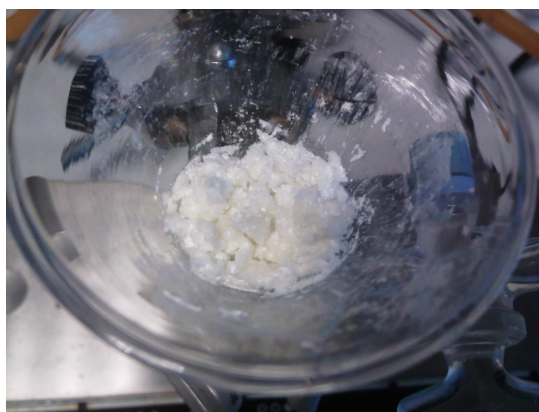


Fig.2 Fotografía del compuesto **(2)**.

La síntesis de compuestos de fórmula general R_2EX_2 , donde X es el halogenuro y E un compuesto del grupo 16 (S, Se y Te), ha sido llevada a cabo como indican las referencias 5 y 6. Básicamente consiste en el tratamiento del compuesto de selenio o

azufre con el halógeno correspondiente, empleando como disolvente metanol. Por tanto, la preparación del compuesto **(1a)** es el resultado de la halogenación de **(1)** con yodo en proporción estequiométrica y la preparación del compuesto **(2a)** es la halogenación de **(2)** con yodo también en proporción estequiométrica. El disolvente empleado para realizar la síntesis ha sido metanol debido a la buena solubilidad de ambos reactivos.

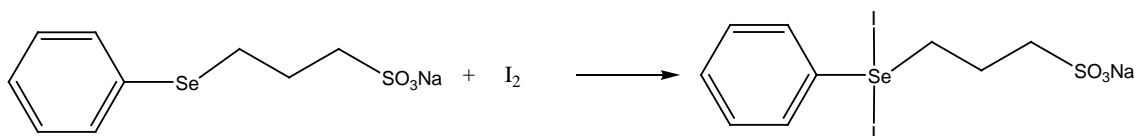


Fig.3 Esquema de preparación de la sal sódica 3-(fenil-diyodo- λ^4 -selanil)propano-1-sulfónica **(1a)**

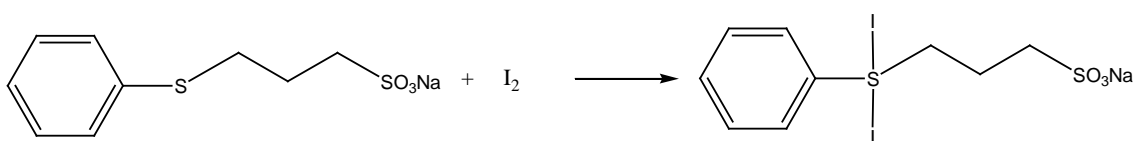


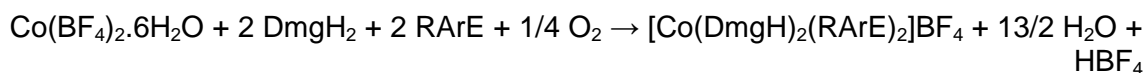
Fig.4 Esquema de preparación de la sal sódica 3-(fenil-diyodo- λ^4 -sulfanil)propano-1-sulfónica **(2a)**

Síntesis de complejos.

Los complejos cobaloxima de cobalto(III) habitualmente nos encontramos en la bibliografía que se obtienen partiendo de sales de cobalto (II) y adicionando los distintos compuestos como la dimetilglioxima y los ligandos deseados, aireándolo para lograr la oxidación a Co(III)^{8,10}. También se pueden obtener, primero sintetizando el complejo bis(dimetilglioximato) de cobalto con ligandos cloro y después sustituyendo los cloros por otros ligandos^{8,9,11}.

Los compuestos **(1b)** y **(2b)** fueron sintetizados de la primera forma, introduciendo en el medio de reacción todos los compuestos de partida y después calentándolos al aire empleando como disolvente agua.

En la formación de los complejos de cobaloxima con RArS **(1)** y RArSe **(2)** tiene lugar la reacción siguiente:



Para favorecer la formación del complejo **(1b)** o **(2b)**, se agrega hidrógenocarbonato de sodio que neutraliza el HBF₄ formado y desplaza la reacción hacia la derecha.

Durante la operación de concentración es muy importante la eliminación de la mayor parte del agua del medio, llevándolo casi a sequedad. Esto es debido a que el complejo que deseamos aislar es muy soluble en agua, y por ello, si no se reduce el agua al mínimo, cuando se añade etanol absoluto para que precipite no se forma sólido y hay que volver a concentrar.

Solubilidad

La solubilidad de este tipo de compuestos en agua viene favorecida por la presencia del grupo sulfonato. En el caso de los compuestos **(1)** y **(2)** son altamente solubles en medio acuoso, pero no tanto como los complejos formados posteriormente con cobalto (III) en la cobaloxima, **(1b)** y **(2b)**, ya que estos compuestos son extremadamente solubles en agua. Esto puede ser atribuido a que, al estar presentes dos ligandos **(1)** o **(2)**, existen dos grupos sulfonato y además son compuestos catiónicos donde el contraión, tetrafluoroborato, es de menor tamaño que el catión complejo al que acompaña.

En la siguiente tabla (*Tabla 1*) se puede ver la solubilidad de $\text{PhSe}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ **(1)** y $\text{PhS}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ **(2)** en los distintos disolventes probados:

Disolvente	$\text{PhSe}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ (1)	$\text{PhS}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ (2)
Acetona	Insoluble	Insoluble
Metanol	Poco Soluble	Poco Soluble
Diclorometano	Insoluble	Insoluble
Etanol (96%)	Insoluble	Insoluble
Cloroformo	Muy poco soluble	Muy poco soluble
Éter	Insoluble	Insoluble
Dimetilsulfóxido	Soluble	Soluble
Agua	Muy Soluble	Muy Soluble

Tabla 1: Solubilidad de los compuestos (1) y (2)

Para los compuestos $\text{R}(\text{ArSe}(\text{I})_2)$ **(1a)** y $\text{R}(\text{ArSe}(\text{I})_2)$ **(2a)** no se han realizado pruebas de solubilidad debido a que no han sido aislados como sólido. Lo único que se ha podido comprobar es que son muy solubles en metanol, que es el disolvente empleado para llevar a cabo la síntesis.

En la siguiente tabla (*Tabla 2*) se muestra la solubilidad de $[(\text{R}(\text{ArSe})_2\text{Co}(\text{DmgH})_2)]\text{BF}_4$ **(1b)** y $[(\text{R}(\text{ArS})_2\text{Co}(\text{DmgH})_2)]\text{BF}_4$ **(2b)** en los distintos disolventes probados:

Disolvente	$[(\text{R}(\text{ArSe})_2\text{Co}(\text{DmgH})_2)]\text{BF}_4$ (1b)	$[(\text{R}(\text{ArS})_2\text{Co}(\text{DmgH})_2)]\text{BF}_4$ (2b)
Acetona	Insoluble	Insoluble
Metanol	Soluble	Soluble
Diclorometano	Insoluble	Insoluble
Etanol (96%)	Soluble	Soluble
Cloroformo	Insoluble	Insoluble
Éter	Insoluble	Insoluble
Dimetilsulfóxido	Soluble	Soluble
Hexano	Insoluble	Insoluble
Agua	Muy Soluble	Muy Soluble

Tabla 2: Solubilidad de los compuestos (1b) y (2b)

La solubilidad en agua de estos complejos **(1b)** y **(2b)** es tan grande que muestra solubilidad en etanol al 96% debido al agua que contiene el disolvente. En etanol absoluto son insolubles, y esto se aprovecha para aislarlos por precipitación en dicho disolvente.

Estabilidad al aire

Los compuestos preparados en esta memoria son todos estables al aire.

En la preparación, la única reacción que presenta sensibilidad al oxígeno y a la humedad es la que se emplea para obtener $\text{PhSe}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ **(1)** y $\text{PhS}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ **(2)**. Para ello se debe trabajar bajo atmósfera de nitrógeno y en ausencia total de agua, de otra forma no sería posible llegar hasta el producto deseado. Una vez formado el precipitado blanco que se explica en la síntesis, el filtrado puede llevarse a cabo al aire ya que el producto obtenido es la sal sódica deseada **(1)** o **(2)** que es estable tanto a la humedad como al oxígeno, aunque se puede observar que aparece una tonalidad amarillenta con el tiempo pero en el RMN-¹H no se aprecia alteración en la composición.

Discusión de UV-VIS

Como es bien conocido en química de la coordinación, la formación de complejos va acompañada generalmente de importantes cambios de color. Por eso la espectroscopía UV-VIS es una herramienta plenamente justificada a la hora de identificar si se ha producido o no la formación de complejo.

La reacción de formación del complejo previamente descrito desde nuestro grupo de investigación $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{PhTe}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na})_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ va acompañada de la aparición de un intenso color debido a una nueva banda de baja energía centrada a 425 nm ($\epsilon \sim 26155 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, anchura a la mitad de banda ~ 50 nm). Hay que destacar aquí que los complejos $[\text{Co}(\text{DmgH})_2\text{LCI}]$, donde L es un ligando N o P dador, solamente muestran bandas anchas de alta energía por debajo de 300 nm con ϵ del orden de $10^4 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y asignadas a transiciones intraligando ($\pi\text{-}\pi^*$) permitidas por spin.

La nueva transición ha sido asignada mediante cálculos TD-DFT a transiciones desde los orbitales π^* centrados en los ligandos dimetilglioximato hasta los orbitales σ^* Te-Co-Te, y son consideradas como transferencias de carga ligando metal (LMCT)³.

Los espectros de UV-VIS únicamente han sido realizados para los compuestos **(1b)** y **(2b)** obteniéndose para el compuesto **(1b)** una banda de absorción a $\lambda = 408$ nm (anchura a la mitad de banda ~ 70 nm) y para el compuesto **(2b)** a $\lambda = 407$ nm (anchura a la mitad de banda ~ 82 nm).

Las nuevas bandas, claramente por encima de 300 nm, son consistentes con la formación de los complejos de Se y S unidos al Co(III) en la cobaloxima. Y aunque no se han realizado cálculos TD-DFT, por analogía con los derivados de telurio, podemos asignar esas nuevas bandas a transferencias de carga ligando-metal (LMCT).

Discusión de RMN

Los RMN de estos compuestos han sido realizados para la identificación de los mismos, pero en ellos se han podido percibir otras características notables.

- Para el compuesto **(1)** Fig. 5: $\delta = 2.11$ quintuplete correspondiente 2H situados en la posición **b**; $\delta = 3.03$ hay un triplete debido a los dos protones situados en **a**; $\delta = 3.08$ hay otro triplete correspondiente a los dos protones situados en **c**; $\delta = 7.37$ triplete de 2H de la posición **e** ya que son equivalentes; $\delta = 7.59$ triplete correspondiente a 1H situado en **f**; $\delta = 7.61$ doblete que integra como 2H relativos a **d**.

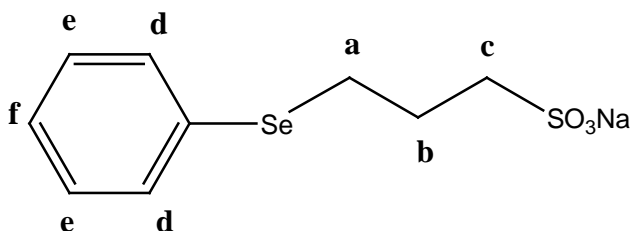


Fig.5 Representación de la sal sódica 3-(fenilselanil)propano-1-sulfónica **(1)**

- Para el compuesto **(2)** Fig. 6: $\delta = 2.06$ quintuplete debido a 2H situados en la posición **b**; $\delta = 3.05$ hay un triplete correspondiente a los dos protones situados en **a**; $\delta = 3.12$ hay otro triplete correspondiente a los dos protones situados en **c**; $\delta = 7.32$ triplete de 1H situado en **f**; $\delta = 7.41$ triplete correspondiente a 2H de la posición **e** ya que son equivalentes; $\delta = 7.46$ doblete que integra como 2H relativos a **d**.

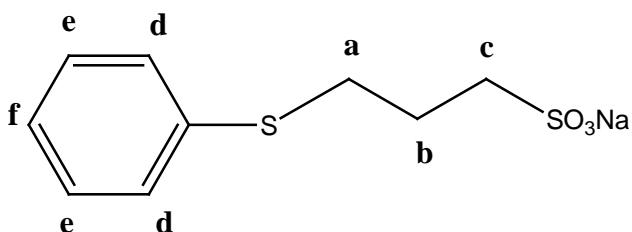


Fig.6 Representación de la sal sódica 3-(fenilsulfanil)propano-1-sulfónica **(2)**

Haciendo una comparación de los espectros de RMN-¹H obtenidos para los compuestos RArTe, RArSe y RArS (Fig. 7), se puede ver cómo las mayores diferencias se encuentran en la parte de los protones de los anillos aromáticos, habiendo una mayor separación en los del compuesto de telurio. Lo contrario a lo que pasa en los protones de la cadena alifática que están más separados en el compuesto de azufre.

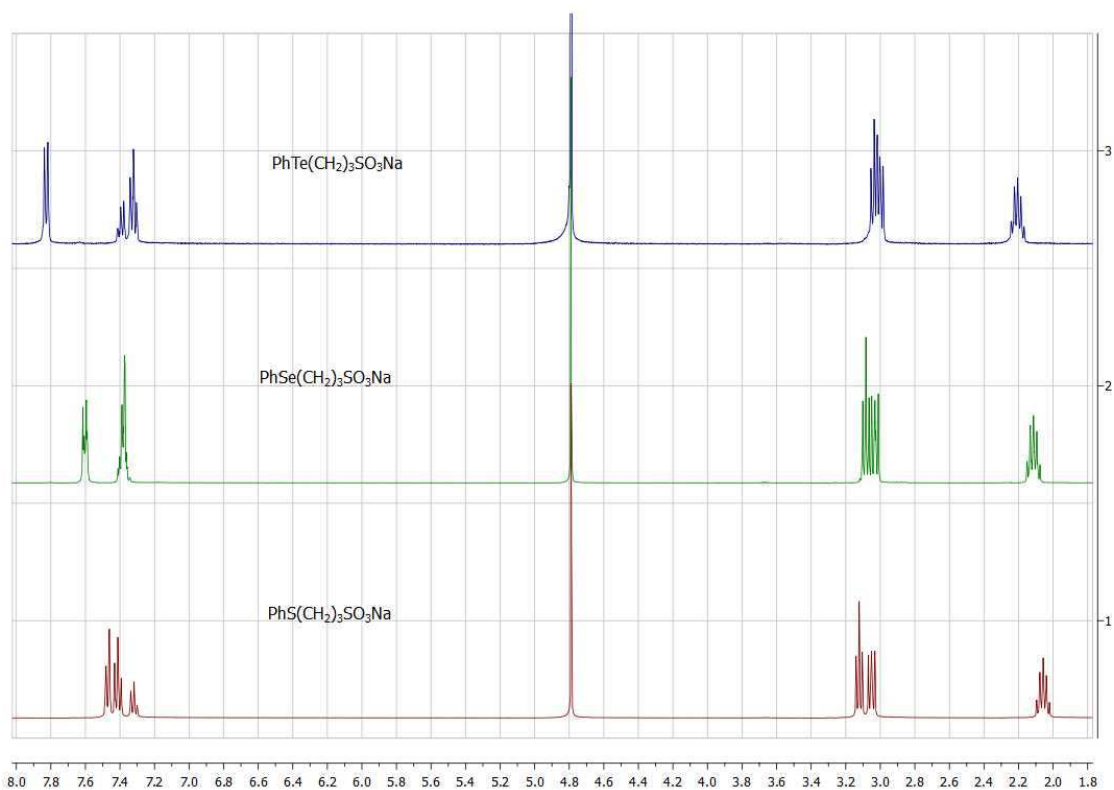


Fig. 7: RMN-¹H a 25°C en D₂O de los compuestos **(1)**, **(2)** y el semejante de telurio.

Este hecho es debido al diferente entorno electrónico que provoca el heteroátomo central, ya que la estructura debe ser la misma para todos los casos.

- Para el compuesto **(1a)** Fig. 8: $\delta = 2.15$ quintuplete señal de 2H situados en la posición **b**; $\delta = 2.92$ triplete correspondiente a los protones situados en **a**; $\delta = 3.18$ triplete de 2H situados en **c**; $\delta = 7.30$ señal que integra como 3H correspondiente a un triplete de los 2H de la posición **e** y también está superpuesta la señal del triplete correspondiente a 1H situado en **f**; $\delta = 7.57$ doblete que integra como 2H relativos a **d**.

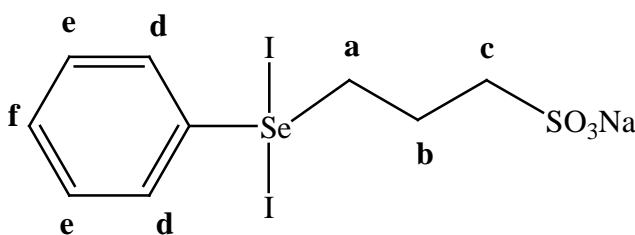


Fig. 8 Representación de la sal sódica 3-(fenil-diyodo- λ^4 -selanil)propano-1-sulfónica **(1a)**

- Para el compuesto **(2a)** Fig. 9: $\delta = 2.09$ quintuplete debido a 2H situados en la posición **b**; $\delta = 2.94$ triplete correspondiente a los protones situados en **a**; $\delta = 3.10$ triplete de 2H situados en **c**; $\delta = 7.18$ señal correspondiente a un triplete que integra como 1H situado en **f**; $\delta = 7.29$ señal del triplete correspondiente a 2H que son los de la posición **e**; $\delta = 7.36$ doblete que integra como 2H relativos a **d**.

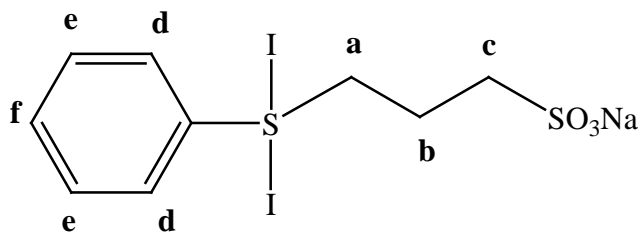


Fig. 9 Representación de la sal sódica 3-(fenil-diyodo- λ^4 -sulfanil)propano-1-sulfónica (**2a**)

La comparación de los compuestos (**1a**) y (**2a**) junto con el compuesto equivalente de telurio esta representada en la siguiente figura 10:

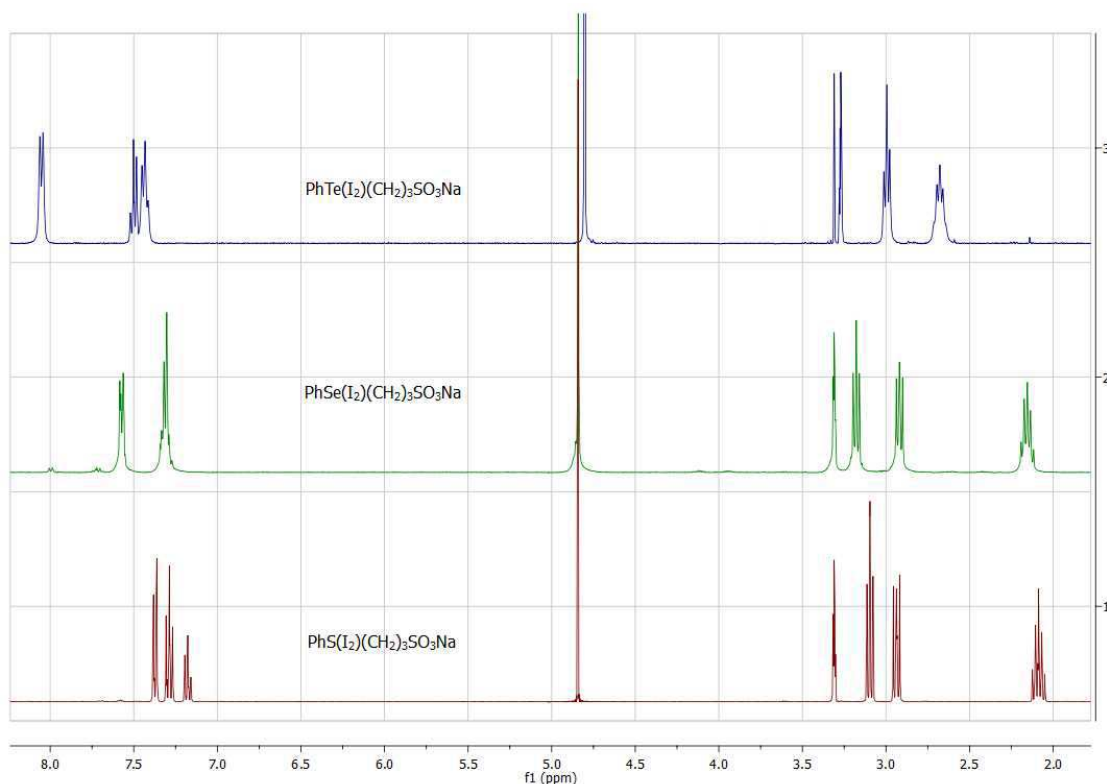


Fig. 10: RMN- ^1H a 25°C en CD_3OD de los compuestos (**1a**), (**2a**) y el semejante de telurio.

En los espectros de los derivados halogenados (**1a**) y (**2a**) podemos observar, como en el caso de los compuestos (**1**) y (**2**), diferencias en el desplazamiento químico de las señales debidas a los protones del anillo aromático. Las diferencias en desplazamientos químicos más acusadas son las de los protones centrales de la cadena alifática el compuesto de telurio.

- El complejo cobaloxima (**1b**) se comentará más adelante que es una mezcla de diastereómeros *meso*- y *rac*-, aunque en la figura 11 no se hace hincapié sobre este asunto: $\delta = 1.92$ y $\delta = 2.23$ son dos señales singlete que corresponden a los protones de los metilos de la dimetilgloxima de la forma *meso*-, son dos señales porque son equivalentes los metilos por pares **a** y **b**; $\delta = 1.92$ multiplete solapado con la señal anterior, pertenece a los dos protones del metileno central de la cadena alifática del ligando de selenio, **f**; $\delta = 2.07$ singlete asignado a los protones de los metilos de la dimetilgloxima de la forma *rac*- en la que todos los metilos son equivalentes, **c**; $\delta = 2.90$ triplete de 2H situados en la posición más alejada del selenio en la cadena alifática del ligando, **g** y

también se encuentra en esa posición uno de los protones más cercanos de la cadena alifática, **d** o **e**, ya que no son protones equivalentes, sino diastereotópicos; $\delta = 3.30$ señal correspondiente a un multiplete que es asignado al otro protón más cercano al selenio, **d** o **e**; $\delta = 7.24$ doblete que corresponde a los protones asignados al anillo aromático en la posición más cercana al selenio, **h**; $\delta = 7.53$ doblete que corresponde a los protones asignados al anillo aromático en la posición central, **i**; $\delta = 7.69$ triplete que corresponde a los protones del anillo aromático en la posición más lejana al selenio, **j**.

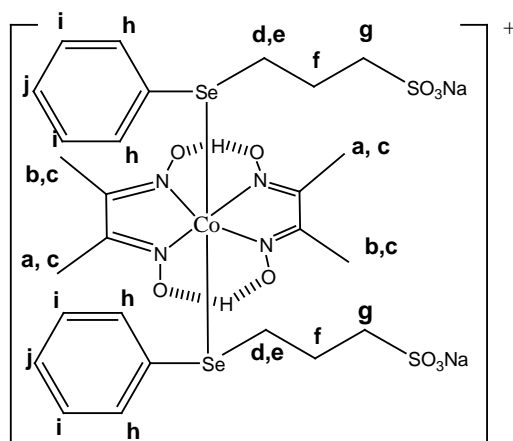


Fig.11 Representación de **(1b)** sin resaltar aspectos estereoquímicos.

Para el compuesto **(1b)** se puede ver en el RMN-¹H cómo en la zona de los protones de los metilos de la dimetilgloxima aparece aparentemente un triplete. Es aparente porque no es realmente un triplete sino que es debido a la quiralidad del ligando empleado que da lugar a la presencia de diastereoisómeros. Este hecho ha sido estudiado para el telurio³ y se puede observar como se cumple también en el caso del selenio.

Las señales del espectro se pueden apreciar en la siguiente figura:

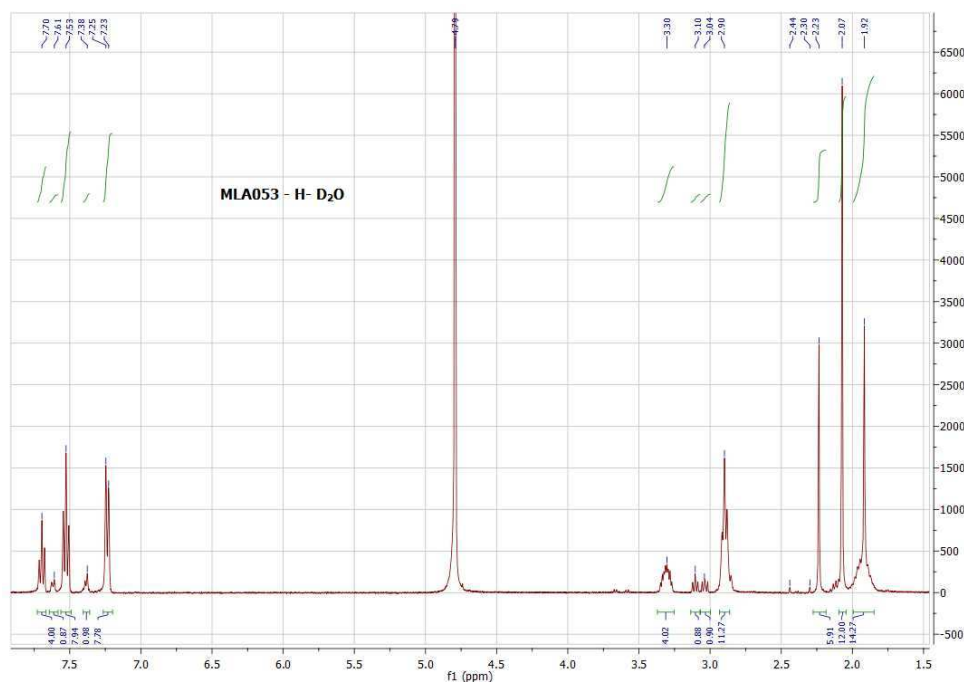


Fig. 12: RMN-¹H a 25°C en D₂O del compuesto **(1b)**.

El aparente triplete centrado a 2.1 ppm es debido a la presencia de diastereómeros del complejo (**1b**) y que será explicado con más detalle en el apartado de estereoquímica.

Hay una pequeña cantidad de ligando de partida (**1a**), pero puede ser debido a que no se optimizó la síntesis hasta la reacción completa o a que con el tiempo se forma el complejo de cobalto monosustituido, cuyas señales, que son los picos a $\delta = 2.30$ y $\delta = 2.44$, crecen con el tiempo como se comprobó al realizar el RMN- ^1H en las mismas condiciones transcurrida una semana.

En la realización del COSY (Fig. 13) pudimos comprobar que no hay correlación de ninguna de las tres señales que aparentan ser un triplete con ninguna otra, y que las únicas señales entre las que se observa correlación o acoplamiento es entre las de los protones del fenilo **h**, **i**, **j** de la figura 11 por un lado y entre los hidrógenos diasterotópicos de la cadena alifática **d** y **e** por otro lado.

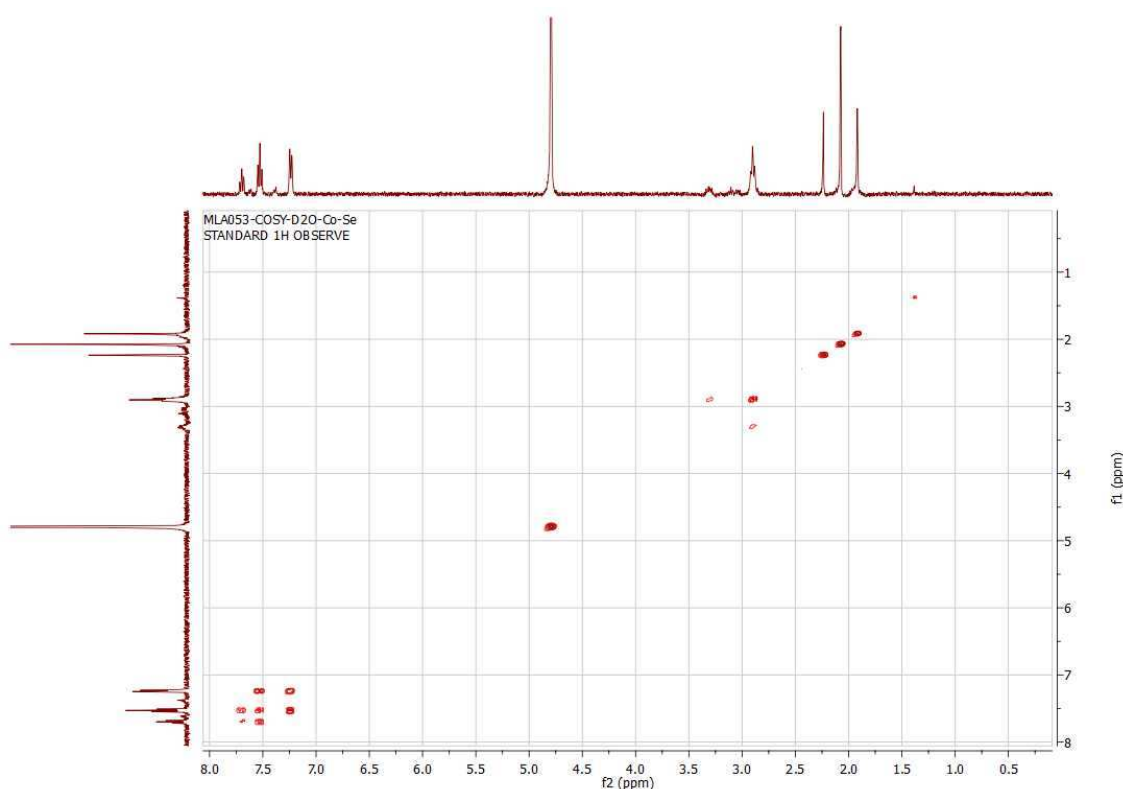


Fig. 13: COSY a 25°C en D_2O del compuesto (**1b**).

También se realizó el NOESY (Fig. 14) pudiendo observar que las señales situadas fuera de la diagonal, de color rojo, son los protones que están próximos en el espacio, y como era de esperar, son los protones del anillo aromático y los protones diastereotópicos. Si aumentamos un poco más la señal también se aprecia que hay correlación de este tipo entre los protones de los metilos de la dimetilglioxima, pero entre las señales de menor intensidad que pertenecen a un diastereómero y no la central que corresponde al otro diastereómero.

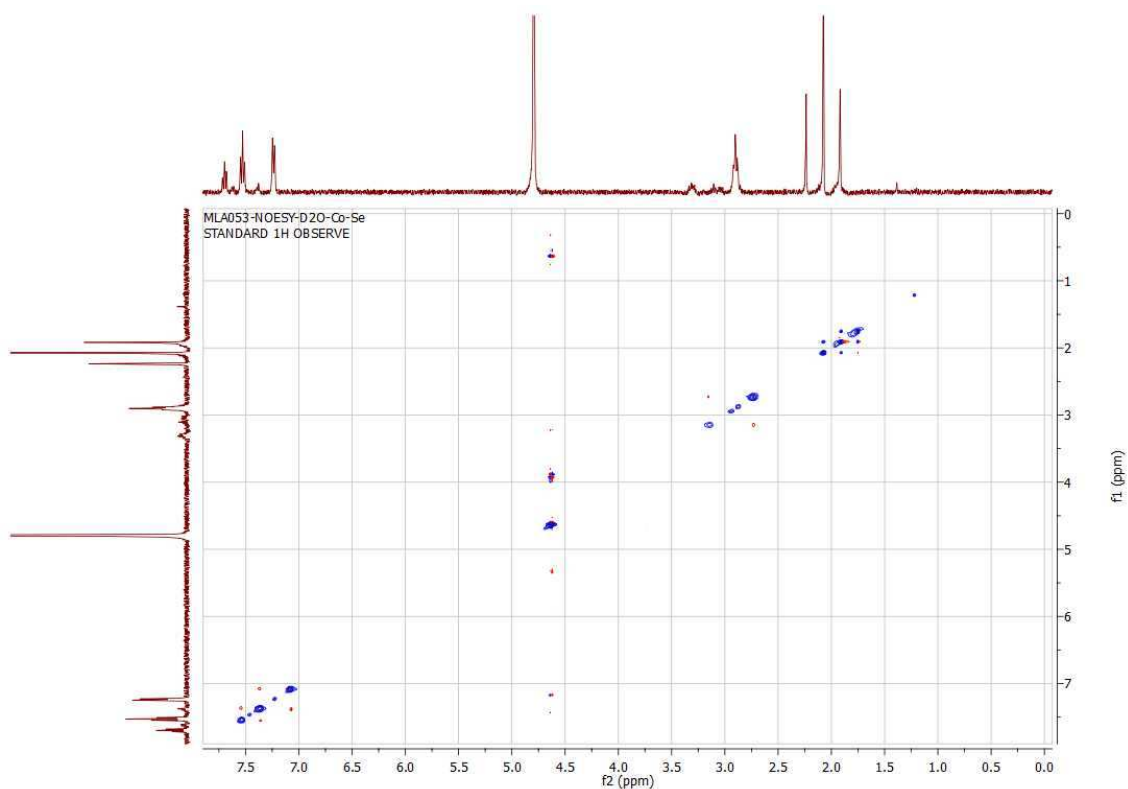


Fig. 14: NOESY a 25°C en D_2O del compuesto (**1b**).

Las señales fuera de la diagonal pero del mismo color que las de la diagonal (azul) nos dan información sobre los intercambios dinámicos de los protones. En este caso se encuentran los hidrógenos de la dimetilgloxima que están en la posición central y de mayor intensidad, con los exteriores de menor intensidad. Esto se explica aceptando la existencia de intercambio de la estereoquímica del compuesto lo que se puede lograr fácilmente mediante la inversión piramidal en el selenio (ver apartado de estereoquímica).

- Para el compuesto (**2b**) no se ha podido obtener un espectro limpio, sino la aparente mezcla del complejo y ligando libre, lo que se ha interpretado como la existencia de un equilibrio de disociación de los ligandos S-dadores. Aunque la formación del complejo es inequívoca como se desprende del color y del espectro UV-VIS, el RMN de protón indica que siempre hay ligando libre junto al complejo. Esto es consistente con la esperada baja estabilidad para complejos de Co(III) con ligandos con átomos dadores del grupo 16 mencionada en la introducción.

Estereoquímica

Los compuestos de fórmula R_2E , $RArE$ y Ar_2E , donde E es un elemento del grupo 16, tienen una geometría electrónica tetraédrica (sp^3) con dos pares de electrones solitarios y una geometría molecular angular como se aprecia en la figura 15.

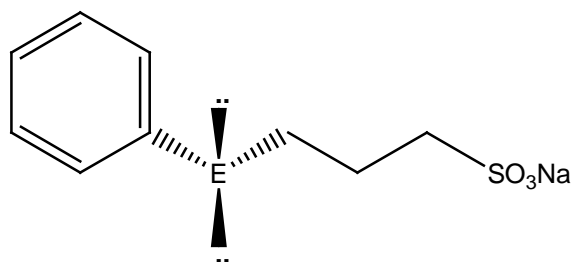


Fig. 15: Estructura genérica de RArE

La geometría electrónica de compuestos de fórmula R_2EX_2 (Fig. 16), donde E es un elemento del grupo 16 (S, Se y Te), debe ser, según el modelo de repulsiones electrónicas entre pares de la capa de valencia (VSEPR), bipirámide trigonal, formada por los cuatro sustituyentes y por el par de electrones solitario del elemento central. De acuerdo al modelo VSEPR el par de electrones debe ocupar una de las posiciones ecuatoriales y así se aprecia al consultar la CCBDC empleando el programa CCDC Conquest con la base de datos CDS versión 5.32 Noviembre 2010. Y en el caso de los compuestos sintetizados en este estudio, los yodos, más electronegativos se encontrarán en las posiciones axiales como lo están en otros compuestos análogos con flúor, cloro o bromo, descritos en la CCBDC. Estos compuestos poseen estructura molecular de balancín y podrían experimentar el mecanismo de pseudorrotación de Berry, por el cual los cuatro átomos intercambian de un modo dinámico posiciones axiales y ecuatoriales dando lugar a la llamada no rigidez estereoquímica. Sin embargo, la barrera cinética en nuestro caso, con átomos de diferente naturaleza, parece ser muy grande porque a temperatura ambiente no se aprecia comportamiento dinámico en el RMN (Fig. 16).

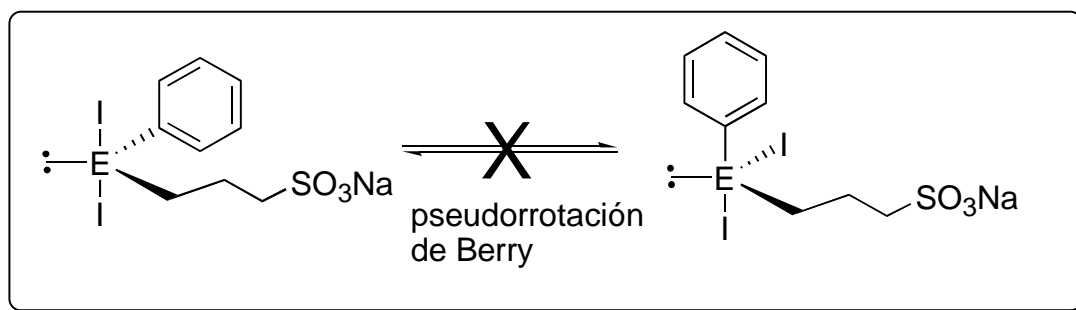


Fig. 16: Esquema de la estructura molecular más estable y la imposibilidad de transformación a otra por mecanismo de pseudorrotación de Berry.

Un estudio más detallado de esta geometría se encuentra detallado en el trabajo desarrollado en el Practicum.

La coordinación de compuestos de fórmula general RArE a centros metálicos conlleva la aparición de quiralidad como se ilustra a continuación para el compuesto formado por la sal sódica 3-(fenilселанил)propano-1-sulfónica (**1**) unida al Co (III). Dado que el $Co(DmgH)_2$ está en un plano y los ligandos se sitúan en las posiciones axiales.

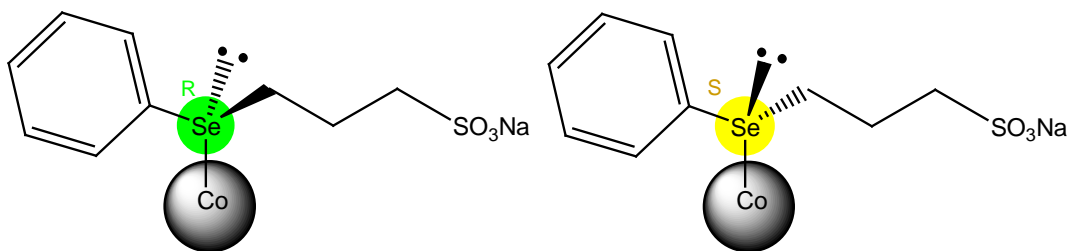


Fig. 17: Formación del enantiómero R por coordinación al centro metálico.

Fig. 18: Formación del enantiómero S por coordinación al centro metálico.

Por lo tanto, nos vamos a encontrar con que el ligando, después de coordinado, puede ser R o S (tomando como referencia al nombrarlos las reglas de Prelog-Ingold-Cahn). Este es un hecho muy importante porque, dado que se coordinan dos ligandos al centro metálico, la consecuencia inmediata es la posibilidad de dos diastereómeros, el *rac*- que es quiral y posee los dos enantiómeros (R, R y S, S) al 50% y el *meso*- (R, S) que es aquiral:

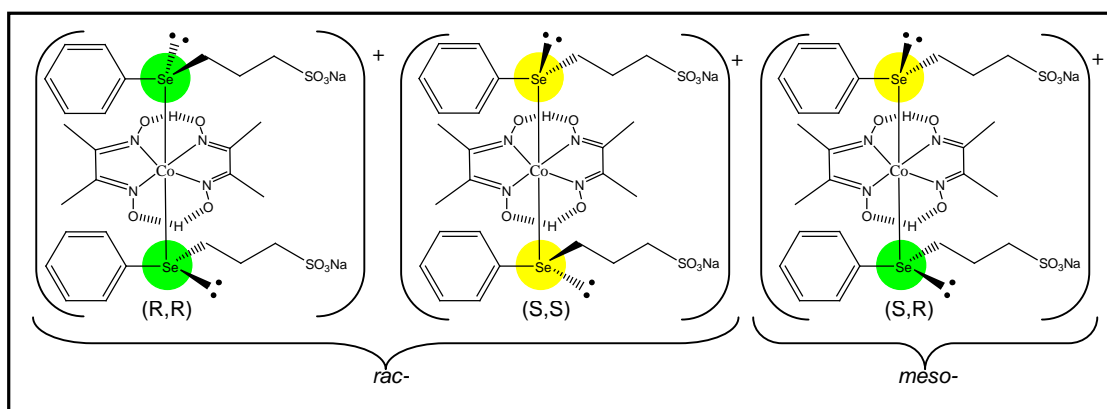


Fig. 19: Diastereómeros *rac*- y *meso*- del complejo (1b)

En la pareja de enantiómeros *rac*- (R, R) y (S, S), cuyo RMN-¹H debe de ser idéntico, podemos observar la existencia de elementos de simetría, como ejes de orden 2, que hacen que todos los metilos de la dimetilgloxima sean equivalentes y aparezcan en RMN-¹H como una única señal.

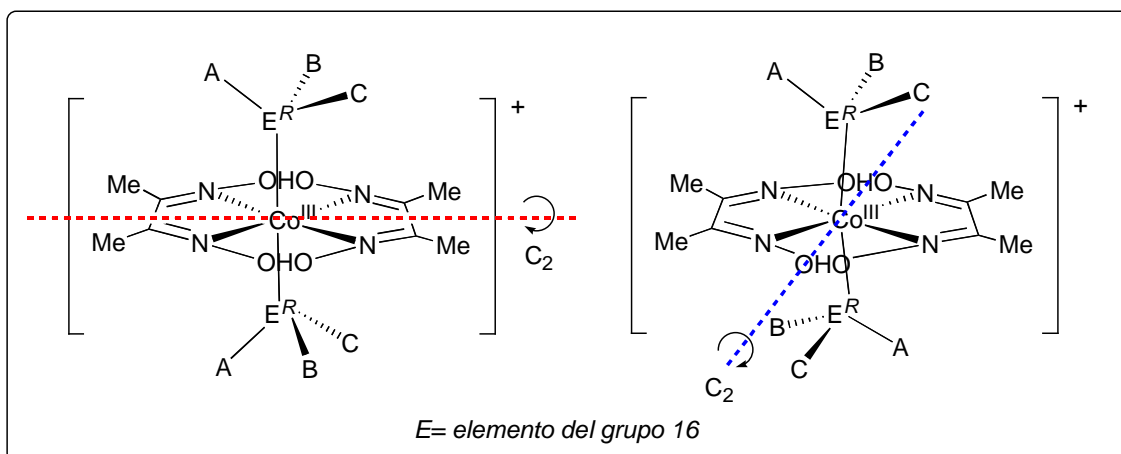


Fig. 20: Ejes de simetría que demuestran equivalencia de todos los grupos metilo del plano "Co(DmgH)₂"

En el isómero *meso*- la existencia de centro de simetría hace que haya dos tipos de metilos **(a)** y **(b)** como se muestra en la figura 21 que aparecerán en el RMN como dos señales porque no existe ningún elemento de simetría que permita intercambiar CH₃ **(a)** con CH₃ **(b)**.

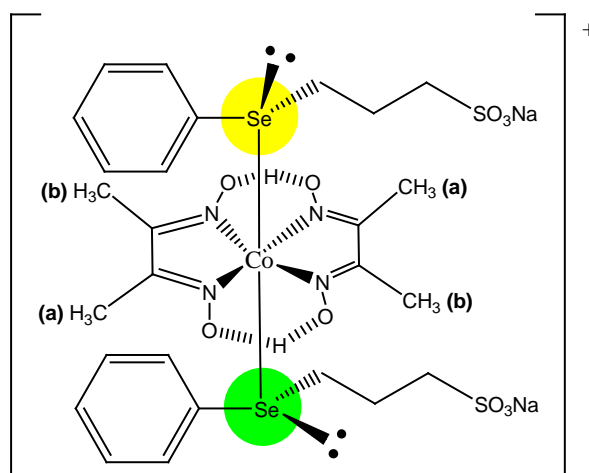


Fig. 21: Diastereómero *meso*- (**1b**)

La quiralidad asociada al selenio afecta a los protones más cercanos de la cadena alifática, haciéndolos diastereotópicos y por ello en el espectro de RMN-¹H se observan dos señales bien diferenciadas para cada uno de ellos.

La presencia de ambos diastereómeros se ve reflejada en el espectro de RMN-¹H. (Fig. 12) El espectro nos muestra como la forma *meso*- y las *rac*- están en igual proporción (50-50), ya que la señal de los metilos correspondiente a los dos enantiómeros del diastereómero *rac*- integran el doble que cada una de las señales de los metilos de la forma *meso*-. De ello se deduce que no hay preferencia energética por uno de los diastereómeros y el resultado de la reacción es el esperado estadísticamente. El hecho de que la señal del diastereómero *rac*- aparezca exactamente en el centro de las dos señales debidas al diastereómero *meso*- formando un "triplete aparente" no sabemos si debe ser necesariamente así o es una coincidencia y no conocemos que se haya descrito previamente este fenómeno por lo que actualmente está siendo objeto de nuestra atención y continuaremos trabajando en ello dentro del grupo de investigación.

El mecanismo de la inversión piramidal del azufre que ha sido utilizado para explicar el comportamiento dinámico de distintos sulfóxidos¹² y también de complejos de azufre y selenio con platino¹³, podría estar presente en el caso del complejo (**2b**) y ser el origen de las señales anchas en el espectro. En este mecanismo tiene lugar la racemización sin la necesidad de romper enlaces. Comúnmente se puede superar la barrera energética mediante vía fotoquímica o térmica y se trata de una barrera energética baja en el caso del azufre y va aumentando según se desciende en el grupo (S<Se<Te) como demuestra la bibliografía^{12, 13}.

Conclusiones

Los compuestos que se han sintetizado en esta memoria constituyen una interesante aportación a la química de los elementos azufre y selenio, ya que, siempre han sido considerados poco coordinantes a cobalto (III), y con este trabajo se ha podido demostrar que se pueden conseguir compuestos de este tipo sin necesidad de que la unión sea a partir de macrociclos de selenio o azufre.

La existencia de complejos cobalto (III)-selenio y Co(III)-azufre estables es debida probablemente a que el centro de cobalto, a diferencia de lo que ocurre en complejos octaédricos clásicos, en las cobaloximas es claramente un ión de la clase b o un ácido blando, argumento que también se ha utilizado para explicar la abundancia de organocobaloximas (es decir, enlaces Co(III)-carbono).

Bibliografía

1. Brown, J. L.; Kemmitt, T.; Levason, W., Cobalt (III) Complexes of Neutral Selenium and Tellurium Donor Ligands - Synthesis and Nuclear-Magnetic-Resonance Studies. *J Chem Soc Dalton* 1990, (4), 1513-1515.
2. Levason, W.; Quirk, J. J.; Reid, G., Synthesis and characterization of selenoether macrocyclic complexes of Co-III, Rh-III and Ir-III: Crystal structures of trans- CoBr₂ 16 aneSe(4) BPh(4) and trans- IrBr₂(16 aneSe(4)) BPh(4) (16 aneSe(4)=1,5,9,13-tetraselenacyclohexadecane). *J Chem Soc Dalton* 1996, (18), 3713-3719.
3. Gabriel García-Herbosa, William R. McNamara, William W. Brennessel, José V. Cuevas, Sandip Sur, Richard Eisenberg. "First Conclusive Coordination of Diorganotellurides to Cobalt(III) in Cobaloximes" (Pendiente de publicación)
4. Matthew J. Hesford, Nicholas J. Hill, William Levason, Gillian Reid. "Synthesis and properties of the ditelluroethers m- and p-C₆H₄(CH₂TeMe)₂ and their Te(IV) derivatives: crystal structures of PhTel₂(CH₂)₃Tel₂Ph, m-C₆H₄(CH₂Tel₂Me)₂ and m-C₆H₄(CH₂Tel₂Me)₂" *Journal of organometallic chemistry* 689 (2004) 1006-1013.
5. Masahiro Asahar, Shoichiro Taomoto, Masahito Tanaka, Tatsuo Erabi, Masanori Wada. "Dependence of the rotational barrier of the Ar-group in RArTeX₂ on the R-group [Ar=2,6-(MeO)₂C₆H₃; R=Me, Et, i-Pr; X=Cl, Br, I]" *Dalton Trans.* (2003) 973-979.
6. Kiyofumi Chikamatsu, Tetsuo Otsubo, Fumio Ogura, Hakiro Yamaguchi. "Preparation of alkyl halides via organotelluriums" *Chemistry letters* (1982) 1081-1084.
7. Takahiro Kanda, Lars Engman, Ian A. Cotgreave and Garth Powis. "Novel Water-Soluble Diorganyl Tellurides with Thiol Peroxidase and Antioxidant Activity" *J. Org. Chem.* 1999, 64, 8161-8169
8. William I. Jolly, G. N. Schrauzer. "Bis(dimethylglyoximato)cobalt complexes" *Inorganic Syntheses, Volume XI.* 1968. McGraw-Hill book Company.
9. Pingwu Du, Jacob Scheider, Geggeng Luo, William W. Brennessel and Richard Eisenberg. "Visible Light-Driven Hydrogen Production from Aqueous Protons Catalyzed by molecular Cobaloxime Catalysts" *Inorg. Chem.* 2009, 48, 4952-4962.
10. Noboru Yamazaki and Yorikatsu Hohokabe. "Studies on Cobaloxime Compounds.I. Synthesis of Various Cobaloximes and Investigation on Their Infrared and Far-Infrared Spectra." *Bulletin of the chemical society of Japan*, Vol. 44, 63-69 (1971).
11. Yorikatsu Hohokabe and Noboru Yamazaki. "Studies on Cobaloxime Compounds.II.Catalytic Activity of Cobaloximes in the Hydrogen Peroxide Decomposition Reaction." *Bulletin of the chemical society of Japan*, Vol. 44, 738-741 (1971).
12. Hili Marom, P. Ulrich Biedermann and Israel Agranat "Pyramidal Inversion Mechanism of Simple Chiral and Achiral Sulfoxides: A Theoretical Study" *Wiley InterScience Chirality* 19:000-000 (2007).
13. Keiht G. Orrell "RMN studies of the dynamic stereochemistry of sulphur and selenium complexes of platinum" *Coordination Chemistry Reviews*, 96 (1989) 1-48.