

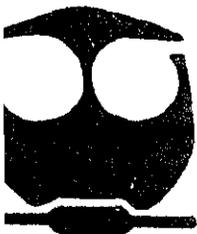


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE OLEFINAS  
FLUOROAZUFRADAS

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**Q U I M I C O**  
P R E S E N T A  
**JORGE TOVILLA CAO-ROMERO**



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

ado asignado:

Presidente:	Prof. HUGO TORRENS MIQUEL
Cal:	Prof. PLINIO SOSA FERNÁNDEZ
retario:	Prof. JUVENTINO GARCÍA ALEJANDRE
Suplente:	Prof. ERIKA MARTÍN ARRIETA
Suplente:	Prof. JORGE MORGADO MORENO

o donde se desarrolló el tema:

laboratorio 209 del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.



---

Dr. Hugo Torrens Miquel

Asesor del Tema



---

Jorge Tovilla Cao-Romero

Sustentante

# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1 ANTECEDENTES	2
1.1 Tioéteres	2
1.1.1 Tioéteres como ligantes a metales	5
1.2 Olefinas	7
1.3 <i>cis</i> -1,4-Bis(fluoroarfitio)-but-2-enos y 2-bromo-3-fluoroarfitiopropenos	12
2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	15
2.1 Ditióéteres olefinicos con fórmula general <i>cis</i> -RSCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> SR, R = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> , <i>p</i> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F, <i>p</i> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F y C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	16
2.1.1 Puntos de fusión y Análisis Elemental	16
2.1.2 Espectrometría de Masas	17
2.1.3 Espectroscopia de Absorción en IR	20
2.1.4 Resonancia Magnética Nuclear	21
2.1.4.1 RMN de <sup>1</sup> H	21
2.1.4.2 RMN de <sup>13</sup> C y <sup>19</sup> F	22
2.2 Tioéteres olefinicos con fórmula general RSCH <sub>2</sub> CBr=CH <sub>2</sub> , R = C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> y <i>p</i> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	24
2.2.1 Puntos de fusión y Análisis Elemental	24
2.2.2 Espectrometría de Masas	24
2.2.3 Espectroscopia de Absorción en IR	26
2.2.4 Resonancia Magnética Nuclear	26
2.2.4.1 RMN de <sup>1</sup> H	26
2.2.4.2 RMN de <sup>13</sup> C y <sup>19</sup> F	27
3 EXPERIMENTAL	29
3.1 Síntesis	29
3.2 Instrumentación	30
4 CONCLUSIONES	31
APÉNDICES	
A Espectros Seleccionados y Diagramas de Fragmentación de EM-IE	32
B Espectros Seleccionados de Absorción en IR por TF	37
C Espectros Seleccionados de RMN de <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C y <sup>19</sup> F	40
BIBLIOGRAFÍA	55

## INTRODUCCIÓN

Este proyecto fue realizado en el laboratorio 209 del Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM. El grupo de investigación que ahí labora ha tenido un interés histórico y creciente por el estudio de sistemas de coordinación de los llamados metales nobles (Ru, Rh, Pd, Os, Au, Ag, Ir y Pt) con ligandos orgánicos fluorados, donadores por azufre. Estos compuestos han sido seleccionados dada la importancia que tienen sus derivados en procesos catalíticos, biológicos y sintéticos.

En esta tesis se reporta la síntesis y caracterización de cuatro compuestos con la siguiente fórmula general: *cis*-RSCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>SR, donde R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, *p*-C<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; y dos compuestos con la siguiente: R'SCH<sub>2</sub>CBT=CH<sub>2</sub>, donde R' = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> y *p*-C<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>.

El trabajo está dividido en cuatro capítulos. En el primero se exponen los antecedentes de ambos grupos funcionales y de su habilidad como ligandos, para dar una idea más clara de las propiedades esperadas en los productos sintetizados. En el segundo, se explica la metodología empleada, tanto de síntesis como de caracterización, la que incluye técnicas como la determinación del punto de fusión, análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía IR y RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>19</sup>F. Posteriormente, se discuten los resultados de dicha identificación. En el último capítulo se dan las conclusiones, para finalizar con los apéndices, donde se pueden consultar los espectros correspondientes, y la bibliografía involucrada.

Este estudio ha servido como base para la publicación de dos artículos que son recomendados como referencia: "Sintonas Fluoroazufradas" en *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 2000, 44, 108-111; y "Fluoro-Sulfur Containing Olefins" en *Synthesis-Stuttgart*, 2000, 8, 1109-1112.

## I ANTECEDENTES

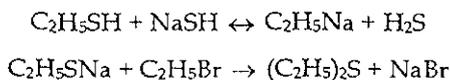
El fin por el que los compuestos reportados aquí fueron sintetizados, es su empleo como ligantes coordinados a algunos metales de transición. En este capítulo es necesario tocar ciertas generalidades de los grupos funcionales que contienen, y por esta razón, se le ha dividido en tres partes. En la primera se examinan los tioéteres, que al tener dos pares electrónicos libres en cada átomo de azufre, pueden presentar propiedades de ligante de algunos metales. La segunda parte tratará sobre las propiedades físicas y químicas de las tiolefinas en general. Finalmente, en la tercera parte se mencionarán las rutas de síntesis seguidas.

### 1.1 Tioéteres.

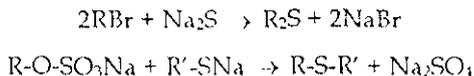
Los tioéteres o sulfuros de alquilo, con una fórmula general R-S-R', suelen ser considerados los análogos azufrados de los éteres. En general son líquidos incoloros e insolubles en agua y, si son purificados cuidadosamente, suelen no tener olores tan desagradables como los tioles.

En la preparación de tioéteres, así como en la de tioles se pueden vislumbrar ciertas analogías con la química de las series oxigenadas:

1. Gracias a que los tioles son ácidos de fuerza comparable a la del sulfuro de hidrógeno, los tioéteres pueden ser preparados mediante la siguiente secuencia de reacciones, a menos que el hidrosulfuro de sodio se encuentre en un gran exceso<sup>1</sup>



2. También se pueden emplear reacciones de desplazamiento, similares a la síntesis de Williamson para éteres, como la alquilación de sulfuros y alquilsulfuros metálicos con halogenuros de alquilo o alquilsulfatos de sodio

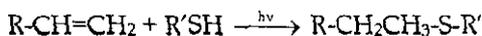


3. Otra ruta es la adición de tioles a alquenos, que tiene un par de posibilidades:

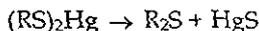
a) Cuando se emplean reactivos muy puros es posible obtener el producto esperado de la regla de Markownikoff.<sup>2</sup>



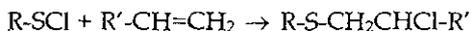
b) La reacción anterior, de ser realizada en presencia de peróxidos o luz ultravioleta, sigue un mecanismo por radicales libres, por lo que da como resultado el producto anti-Markownikoff.<sup>3,4</sup>



3 El calentamiento de sulfuros de plomo o mercurio también resulta en tioéteres:



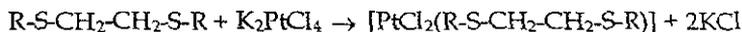
4 Y, finalmente, los halogenuros de sulfenilo reaccionan con compuestos insaturados para obtener el tioéter correspondiente<sup>5</sup>



Los tioéteres son bases débiles, como los éteres, y se disuelven en ácido sulfúrico concentrado, formando soluciones que contienen, supuestamente, la sal del ión sulfonio  $[R-SH-R']^+$ , que se revierte al tioéter mediante dilución. La poca basicidad no refleja la mayor reactividad observada en los tioéteres con respecto a los éteres ya que los pares electrónicos no compartidos del azufre están en una mayor disposición para reaccionar, y de hecho muestran cierto carácter nucleofílico frente a sustancias que actúan como ácidos de Lewis.

1 Las reacciones de adición con halógenos y algunas sales metálicas dan, generalmente, compuestos estables como el  $(CH_3)_2SBr_2$ , o el  $(C_2H_5)_2S \cdot 2HgCl_2$ . Este tipo de

reacciones son muy empleadas para sintetizar compuestos de coordinación a metales de transición, como el Pt.<sup>6</sup>



2. Con halogenuros de alquilo los tioéteres forman sales de sulfonio cristalinas. Como se mencionó anteriormente, la formación de estas sales en solución es reversible, y de hecho se les considera análogas a las sales cuaternarias de amonio, ya que los hidróxidos de ambas suelen dar un pH alto en disolución acuosa.

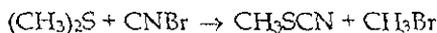


Cuando estas sales de sulfonio son sintetizadas con tres sustituyentes distintos sobre el átomo de azufre pueden formarse mezclas de isómeros ópticos, que pueden ser aislados como enantiómeros dextro y levorotatorios.<sup>1</sup>

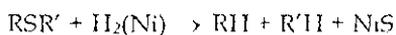
3. La oxidación de tioéteres tiene como resultado la formación de sulfóxidos y sulfonas.<sup>7</sup>



4. La ruptura de tioéteres por la acción de ácidos fuertes se lleva a cabo en forma más lenta que la de los éteres. Los tioéteres simples suelen reaccionar cuantitativamente con CNBr (método de von Braun).



5. Los tioéteres sufren desulfuración con el reactivo de Raney, resultando en los alcanos correspondientes.<sup>8-10</sup>



### 1.1.1 Tioéteres como ligantes a metales

Dentro de la química de coordinación de los metales de transición se han estudiado extensamente sistemas con ligantes a base de azufre como el átomo donador de densidad electrónica<sup>11-16</sup>. Los del tipo de los tioles y tioéteres no han sido la excepción, ya que muchos de ellos tienen la posibilidad de servir, tanto como modelo de ciertas biomoléculas, como de procesos que involucran reacciones de catálisis en un ambiente azufrado. Por ejemplo, los derivados organometálicos del tipo tiolato ( $RS^-$ ) son muy empleados como modelos para ciertas biomoléculas como las ferredoxinas<sup>17-21</sup>.

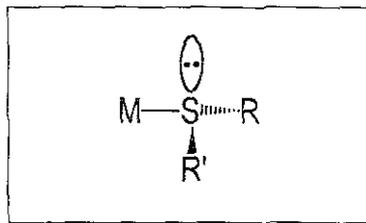
Estos compuestos de coordinación han sido investigados bajo dos perspectivas primordialmente desde las características químicas derivadas del metal central, que generalmente posee propiedades catalíticas, así como desde el efecto que puede tener la estructura y composición de los ligantes en las propiedades físicas y químicas de la especie.

Tal vez parezca vano hablar de las anteriores aplicaciones de los compuestos organoazufrados, sin embargo, buena parte las propiedades que se persiguen en ellos obedece a las necesidades que su posterior empleo como ligantes demanda. De hecho este factor es tomado en cuenta incluso desde las etapas iniciales de síntesis de tioéteres.

En base a la cantidad y disposición de los grupos  $-S-$  dentro de la moléculas que actúan como ligantes, éstos pueden clasificarse en dos categorías principales: monodentados, como los tiolatos ( $RS^-$ ) y los tioéteres ( $RSR'$ ), y bidentados, como los ditiolatos ( $-SRS-$ ) o los dítioéteres ( $RSR'SR''$ ), de entre ellos, probablemente los tioles son los más sencillos y representativos. Aunque, en general, se han podido caracterizar bien compuestos con estos ligantes monodentados, los enlaces puente son comunes por lo que se pueden formar especies monometálicas,<sup>22</sup> bimetálicas, trimetálicas, y hasta poliméricas insolubles.

Los tioles suelen coordinarse como especies aniónicas y los tioéteres como entidades sin carga, lo cual los hace más débiles como donadores de densidad electrónica, con respecto a los primeros. Los átomos de azufre en los tioéteres tienen dos pares de electrones libres, por lo que cuando uno está involucrado en un enlace con un metal, el azufre se convierte en centro quiral.

Figura 1.1: representación de la orientación de los grupos alrededor del azufre en un complejo con un tioéter con estructura general RSR'



Una gran ventaja que poseen estos sistemas capaces de formar enlaces de tipo  $M-SR_n$ ,<sup>23-28</sup> es que sus propiedades estéricas y electrónicas pueden ser modificadas en un gran intervalo<sup>25</sup>

Los ditionómeros suelen tener propiedades parecidas a sus análogos monodentados, aunque tienen la posibilidad adicional, de formar quelatos con metales, si su estructura lo favorece. En este caso la unión entre metal y ligante se ve fortalecida.

Como se mencionó anteriormente, los complejos metálicos con tioles y tioéteres son muy propensos a formar compuestos polinucleares, gracias a la relativa facilidad que tiene el azufre para formar enlaces puente entre dos metales. Debido a que los productos que presentan un mejor potencial de estudio son, generalmente, aquéllos con moléculas discretas (monómeros o dímeros), se han seguido, principalmente, dos estrategias para modular la habilidad del azufre como ligante, responsable de la formación de este tipo de enlaces.

La primera consiste en sintetizar ligantes donde los sustituyentes (en la figura 1.2, R y R') de los tioles y tioéteres sean voluminosos, con el fin de aumentar la influencia del impedimento estérico sobre la formación de estos enlaces.

La segunda se ha basado en el efecto que pudieran tener grupos electroattractores o electroinductores sobre la nucleofilidad del azufre. Los sustituyentes fluorados han mostrado ser muy útiles para lograr dicho propósito, reduciendo la disponibilidad de los pares electrónicos libres del azufre para reaccionar.

Se ha hablado muy ampliamente, en trabajos anteriores<sup>6,29</sup>, sobre la historia de síntesis, caracterización y estudios en general que se han hecho de compuestos de este tipo.<sup>30-32</sup> Desde 1950, cuando se reportó la síntesis del  $CF_3SF_3$ ,<sup>33</sup> se comienzan a

acumular los trabajos de síntesis de compuestos de azufre fluorados, análogos a los sintetizados previamente.

Con la unión de ambos enfoques se comenzaron a sintetizar ligantes con grupos electroattractores de densidad electrónica y estéricamente demandantes.<sup>34-36</sup> Tal vez el caso más representativo es el del pentafluorotiofenol,<sup>37</sup> cuyo uso como ligante permitió aislar especies monoméricas que de otra forma solo existían en forma dimérica o polimérica.<sup>15</sup>

Los avances logrados en las técnicas de síntesis y caracterización han permitido aislar especies aún más complejas que reflejan el interés que despierta su estudio. Tal es el caso de compuestos del tipo general  $RC_6F_4SR'$  con  $R = F, C_6F_5, H$ ; y  $R' =$  alquilo, trifluorovinilo.<sup>38</sup>

## 1.2 Olefinas

Los alquenos, comúnmente conocidos como olefinas, son hidrocarburos con dobles enlaces carbono-carbono. El alqueno más simple es el eteno o etileno, de fórmula molecular  $C_2H_4$ , y formado por una molécula plana, lo que es una característica de todas las olefinas. Mientras los alcanos pueden rotar libremente sobre el eje formado por el enlace entre dos átomos de carbono, con la posibilidad de adoptar la conformación tridimensional más estable, los alquenos no tienen esta capacidad giratoria, por lo que adoptan sólo una conformación posible. La estabilidad de las estructuras que las olefinas adoptan al ser sintetizadas está íntimamente ligado, por lo tanto, al efecto del impedimento estérico ocasionado entre sus sustituyentes.

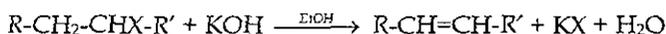
La estructura de las olefinas puede ser entendida utilizando los modelos de hibridación de orbitales atómicos y de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (TRPECV). El enlace sigma entre los carbonos que participan en el doble enlace se explica a partir de la formación de tres orbitales híbridos equivalentes  $sp^2$ , que resultan de la suma de un orbital  $s$  y dos orbitales  $p$ . Los orbitales  $sp^2$  se orientan, en el plano del núcleo del carbono, hacia los vértices de un triángulo equilátero, por lo que el ángulo entre cualquier par de orbitales es de  $120^\circ$ . Esta disposición trigonal, es la que permite una separación máxima entre los orbitales híbridos, minimizando así la repulsión electrónica entre ellos.

La conversión de uno en otro se da sólo mediante la ruptura del enlace  $\pi$ , es decir, es un proceso que requiere la introducción de energía. Las propiedades de los isómeros geométricos, aunque similares, no son idénticas, y éstos poseen diferentes puntos de fusión y ebullición, índices de refracción, solubilidades, densidades, etc.

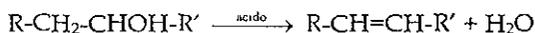
Los alquenos, en general, son muy similares a los alcanos: son insolubles en agua, pero bastante solubles en disolventes no polares, como el benceno, el éter, el cloroformo, y en muchos de sus derivados. Son menos densos que el agua, y los puntos de fusión y ebullición suelen aumentar conforme es mayor la cadena hidrocarbonada.

Los métodos de obtención más comunes de alquenos incluyen las siguientes reacciones:

### 1. Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo



### 2. Deshidratación de alcoholes:



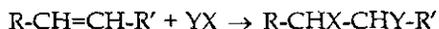
La reacción anterior se lleva a cabo fácilmente con alcoholes terciarios, más difícilmente con alcoholes secundarios, y finalmente con alcoholes primarios.

### 3. Deshalogenación de dihalogenuros vecinales



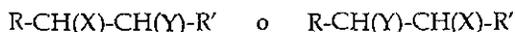
Las propiedades químicas de los alquenos se ven determinadas en su mayor parte por el doble enlace. De entre las reacciones que sufre se pueden distinguir dos tipos básicos: las que ocurren sobre los átomos de carbono del doble enlace, y aquellas que se dan en ciertos lugares distintos al doble enlace, pero con una localización especial donde este tiene una influencia directa.

Dentro del primer tipo de reacción, las de adición sobre los carbonos olefinicos son las más variadas, y en general pueden ser esquematizadas como:



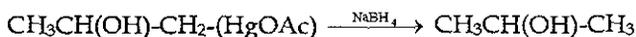
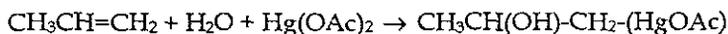
En donde YX puede estar conformado por hidrógeno (H<sub>2</sub>) para dar el alcano correspondiente; por halógenos (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>), halogenuros de hidrógeno (HX) y agua, para dar alcoholes. También por ácido sulfúrico para dar R-CH<sub>2</sub>-CH(OSO<sub>3</sub>H)-R', o halohidrinas, formadas mediante una mezcla de halogenuros en agua, para dar alcanos con grupos -OH y -X vecinos. La adición de otros hidrocarburos, en general R-H, genera los productos de una alquilación, es decir, la unión de ambas cadenas. Incluso, algunos alquenos con dobles enlaces terminales tienen cierta propensión hacia las reacciones de dimerización.

En las reacciones mencionadas anteriormente, donde Y y X no son iguales entre sí, se pueden formar dos posibles isómeros dependiendo de la posición en la que se coloquen ambos sustituyentes en el agregado final.



La estabilidad de cada uno de ellos depende de factores como el impedimento estérico y las energías de los enlaces involucrados en la reacción. Para poder explicar ambas posibilidades se plantean mecanismos de reacción congruentes con los productos obtenidos.

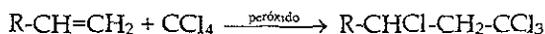
De esta forma, la regla de Markownikoff establece una preferencia de la adición del nucleófilo X (-OH, -R, -Cl, etc) a carbonos 3° > 2° > 1°,<sup>39</sup> a partir de la previa adición del electrófilo Y (por ejemplo H<sup>+</sup>) sobre el carbono olefinico que permita formar el carbocatión más estable (sobre un carbono 3° > 2° > 1°) de entre las posibles estructuras. Por ejemplo, en el método de obtención de alcoholes mediante reacciones consecutivas de oximercuración y desmercuración de olefinas, el producto que resulta es de tipo Markownikoff.



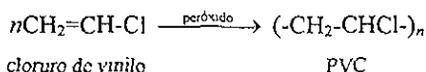
Para obtener los productos anti-Markownikoff, suelen emplearse reactivos como el  $\text{BH}_3\text{-THF}$ , en donde el hidrógeno se encuentra como hidruro y su adición se da sobre el carbocatión más estable. El átomo de boro puede ser luego sustituido por otro grupo funcional (-OH, -R, -Cl, etc.):



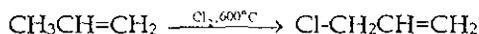
Con las reacciones de adición de radicales libres producidos a partir de un sustituyente y peróxido o luz, también se obtienen productos anti-Markownikoff



La formación de radicales libres puede darse incluso en los alquenos mismos, produciendo polímeros muy estables:



El segundo tipo de reacción es aquél en el que los sustituyentes no se adicionan sobre los carbonos olefinicos, sino que sustituyen a los átomos de hidrógeno en carbonos  $\beta$  al doble enlace



En este caso, la formación de radicales libres es indispensable, por lo que las condiciones deben ser las adecuadas, como una baja concentración de halógeno (Cl, Br, como NBS),

una temperatura elevada, la presencia de luz UV o de un formador de radicales libres como el peróxido. Por el contrario, a bajas temperaturas, en ausencia de luz y en fase líquida, generalmente se obtienen productos de la adición heterolítica

Si bien la reactividad del doble enlace es muy notable, esta característica se extiende a la posibilidad de formar enlaces de coordinación con ciertos metales, en los que mantiene su carácter de doble enlace y se encuentra coordinado a la vez

Estos complejos olefinicos están ampliamente distribuidos entre los metales de transición, y juegan un papel importante, como catalizadores organometálicos, en ciertas reacciones de síntesis orgánica, como hidrogenaciones, polimerizaciones, hidroformilaciones, isomerizaciones, oxidaciones, etc.<sup>40</sup>

### 1.3 *cis*-1,4-Bis(fluoroarilitio)-2-butenos y 2-bromo-3-fluoroariltiopropenos.

Los compuestos cuya síntesis y caracterización se reportan aquí, combinan ambos grupos descritos anteriormente, los tioéteres arilfluorados y las olefinas, para formar especies con un gran potencial de variabilidad como ligantes. A continuación se muestran modelos de ambos tipos

Figura 1.5. *cis*-1,4-bis(fluoroarilitio)-but-2-enos (ditióéteres)

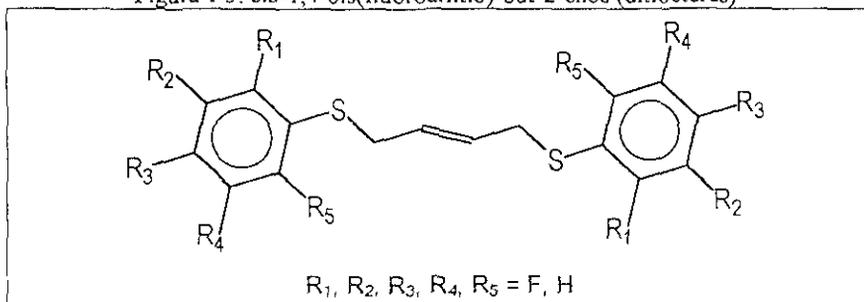
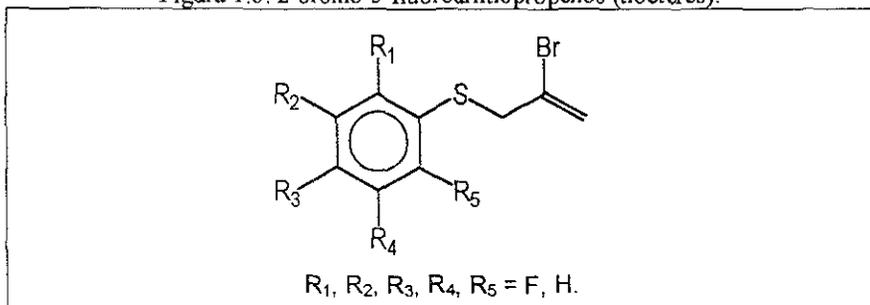


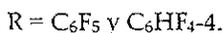
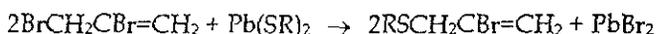
Figura 1.6. 2-bromo-3-fluoroariltiopropenos (tioéteres).



Las reacciones generales de síntesis seguidas para este trabajo son:



Para los ditionioéteres, mientras que para los tioéteres se empleó la siguiente:



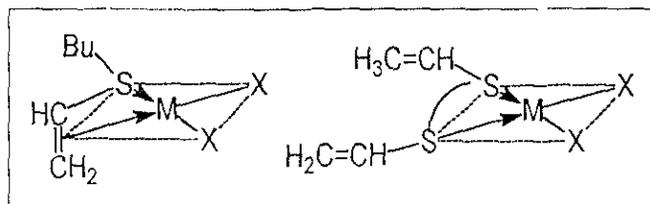
La nomenclatura usada aquí para denominar a ambos productos, responde sólo a la necesidad de diferenciarlos entre ellos. Por esta razón las denominaciones ditionioéter y tioéter no son tan precisas como los nombres *cis*-1,4-Bis(fluoroariltio)-2-butenos (Fig 1.5) y 2-bromo-3-fluoroariltiopropenos (Fig 1.6), que les corresponden formalmente, según reglas de la IUPAC.

Las reacciones descritas anteriormente han sido muy empleadas por el grupo de trabajo donde se desarrolló este proyecto, debido a que tienen ciertas ventajas sobre otros métodos preparativos de tioéteres.

- Las reacciones son llevadas a cabo en disolventes no peligrosos y fáciles de eliminar por filtración o evaporación.
- El tiolato de plomo, precursor de los productos finales puede sintetizarse fácilmente a partir del tiol correspondiente y acetato de plomo
- Los subproductos de la reacción son sólidos, generalmente muy insolubles (básicamente  $\text{PbBr}_2$  y  $\text{PbCl}_2$ ) y con una energía de red cristalina que sirve como directriz de la reacción, por lo que suelen desplazarla hacia la formación de los productos deseados, dando muy buenos rendimientos

Como referencia para la parte correspondiente a los compuestos de coordinación de metales con ligantes con grupos tioéter y olefinas, se tomó el trabajo publicado por Goodall,<sup>41</sup> quien sintetizó compuestos con fórmula general  $[\text{MX}_2\text{L}]$ , donde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$   $\text{M} = \text{Pt}$  o  $\text{Pd}$ , y  $\text{L} = \text{Bu-S}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{Bu-S}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_2)_2$  o  $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{CH}_2)_2$ . Con los dos primeros ligantes (butilsulfuro de but-3-enilo y butilsulfuro de pent-4-enilo) fueron obtenidos complejos cuya estructura propuesta es cuadrada con el ligante coordinado en forma de quelato mediante la olefina y el átomo de azufre enlazados al metal central. La estructura propuesta para los complejos sintetizados con los últimos dos ligantes (1,2-dibut-3-eniltioetano y 1,2-dipent-4-eniltioetano) es, de igual forma, cuadrada con el ligante coordinado en forma de quelato, pero esta vez sólo mediante los dos átomos de azufre. A continuación se muestra un esquema de ambas estructuras que es representativo de las propiedades químicas esperadas en las especies que dan motivo a esta tesis.

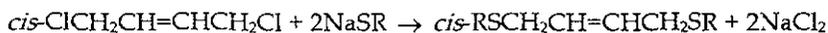
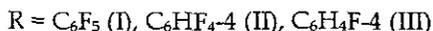
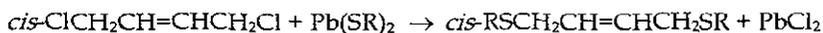
Figura 1 7. estructuras propuestas para compuestos de coordinación con ligantes azufrados y olefinicos.<sup>41</sup>



## 2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

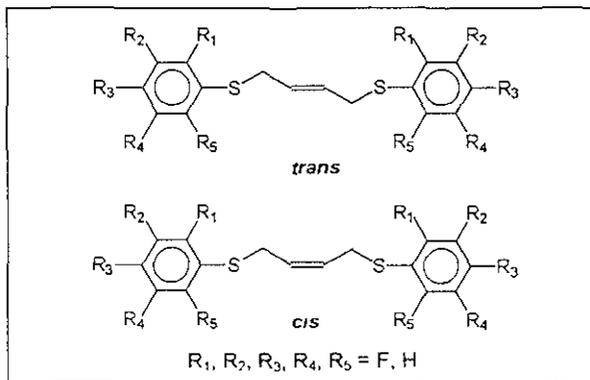
Esta capítulo está dividido en dos partes debido a que cuatro de los seis productos reportados, los ditioéteres, forman una serie muy homogénea, como lo hacen entre sí los otros dos tioéteres que completan este trabajo

La síntesis de los primeros se llevó a cabo mediante las siguientes reacciones:



La estructura molecular propuesta para los cuatro productos sintetizados está representada en la siguiente figura

Figura 2 1 estructura de los posibles isómeros en ditioles.



En todos los casos se emplea el isómero *cis* como materia prima en la síntesis y el producto formado coincide en simetría, como se aprecia en la mayoría de los datos colectados en la caracterización (ver discusión en sección 2 1 4 1 y Apéndices A-C).

Los cuatro productos obtenidos son cristalinos, incoloros, estables al aire y solubles en los disolventes orgánicos más comunes (MeOH, EtOH,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ , etc.)

Por otro lado, la síntesis de los tioéteres se llevó a cabo mediante la siguiente reacción:

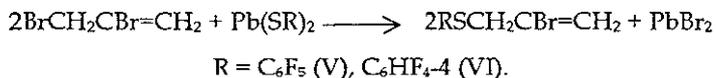
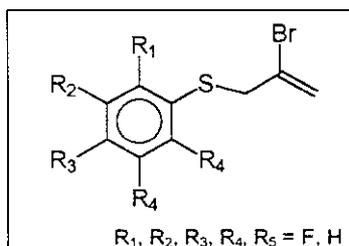


Figura 2 2' estructura propuesta para los tioéteres.



Ambos compuestos, el penta (V) y el tetrafluorado (VI), se obtienen como cristales blancos, relativamente estables al aire, notablemente higroscópicos, y solubles en los disolventes orgánicos más usuales.

## 2.1 Ditioéteres olefinicos con fórmula general *cis*- $\text{RSCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{SR}$ , $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5 \text{ (I)}, \text{C}_6\text{HF}_4\text{-4 (II)}, \text{C}_6\text{H}_3\text{F-4 (III)} \text{ y } \text{C}_6\text{H}_5 \text{ (IV)}$ .

### 2.1.1 Puntos de fusión y análisis elemental.

Estos compuestos tienen ciertas propiedades en común, como el color o la cercanía en sus puntos de fusión, lo cual es congruente con el parecido estructural planteado, en el punto de fusión se puede observar una tendencia creciente entre mayor es el grado de sustitución de flúor en el anillo

Los porcentajes de C, H y S experimentales son muy cercanos a los calculados a partir de las estructuras propuestas (ver Fig. 2.1) para cada producto, con lo que puede suponerse que la purificación después de la síntesis es eficaz

Tabla 2.1: puntos de fusión y resultados del análisis elemental.

Compuesto	Color	Punto de fusión (°C)	C % Calc. (Teor.)	H % Calc. (Teor.)	S % Calc. (Teor.)
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (I)	blanco	91-92	42.3 (42.49)	1.1 (1.34)	14.2 (14.18)
(C <sub>6</sub> HF <sub>4</sub> -4-SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (II)	blanco	87-88	46.2 (46.16)	1.7 (1.94)	15.2 (15.40)
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4-SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (III)	blanco	86-87	62.1 (62.31)	4.7 (4.58)	20.6 (20.79)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (IV)	blanco	79-80	70.2 (70.54)	5.8 (5.92)	23.5 (23.54)

### 2.1.2 Espectrometría de Masas.

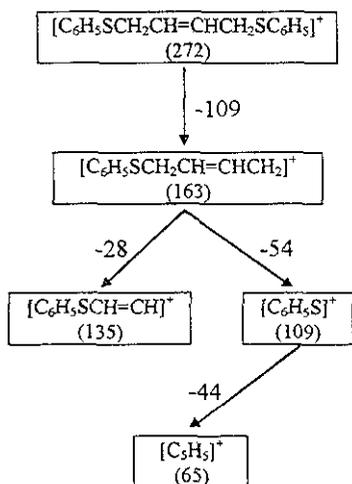
A continuación, se resumen los resultados de la espectrometría de masas por impacto electrónico (EM-IE), los fragmentos iónicos reportados son aquéllos más representativos, cuyas señales son más intensas

Tabla 2.2: resultados de EM-IE por bombardeo con átomos rápidos (FAB<sup>+</sup>).

Compuesto	m/z teórica para M <sup>+</sup>	Fragmentos iónicos más estables m/z (abundancia relativa).
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (I)	(452.33)	452(6), 253(100), 213(58), 199(81), 155(52), 53(24)
(C <sub>6</sub> HF <sub>4</sub> -4-SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (II)	(416.35)	416 (1), 235(69), 181(28), 137(35), 85(23), 53(100), 45(58), 40(37), 39(54)
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4-SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (III)	(308.40)	308(8), 181(73), 153(44), 127(100), 83(56)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (IV)	(272.42)	272(19), 163(90), 135(60), 109(100), 65(43)

En la figura 2.3 se esquematiza la fragmentación del ión molecular propuesta a partir del espectro de masas del producto IV. El cociente  $m/z$  de cada fragmento se encuentra indicado entre paréntesis

Figura 2.3: Diagrama de fragmentación propuesto para  $(C_6H_5SCH_2CH)_2$ .



Los diagramas de fragmentación para los demás ditioéteres (ver apéndice A) fueron propuestos cada uno de forma independiente, sin embargo, en todos ellos se puede observar que el primer paso en la fragmentación del ión molecular es la pérdida de uno de los grupos SR (en este caso S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  $m = 109$ ) para dar el fragmento correspondiente (C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>S con  $m/z = 163$ ). Esta entidad posee sólo un átomo de azufre, por lo que su abundancia con respecto a  $M + 2$  ( $m/z = 165$ ) debe corresponder a la distribución isotópica del azufre en la naturaleza, aproximadamente 4.2% <sup>42</sup>. El cálculo de dicha distribución se plantea como un cociente entre  $M$  y  $M + 2$ , que en el caso del espectro del producto IV son 71% y 3%, respectivamente.

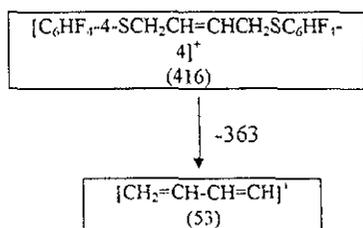
$$[(M + 2) / M]100 = 4.22\%$$

El fragmento anterior puede, a su vez, seguir dos rutas. En el primer caso pierde la fracción con  $m = 28$ , asignable a  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , y queda el catión con  $m/z = 135$ . La segunda posibilidad es que pierda un fragmento con  $m = 54$  ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ) y quede el ión  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^+$  ( $m/z = 109$ ), que puede ser considerado como un análogo azufrado del tropilo ( $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$ ,  $m/z = 91$ ), un anillo aromático de siete miembros. Se sabe que el tropilo cuenta con cierta estabilidad extra al poder deslocalizar, mediante estructuras resonantes, la carga positiva dentro del anillo. En el espectro de masas de IV es este fragmento ( $m/z=109$ ) el que conforma el pico base (100 % de abundancia relativa).

Para muchos de los fragmentos propuestos en el diagrama, como aquellos con  $m/z = 163$ , 109 y 65, es posible suponer estructuras resonantes que permiten deslocalizar la carga positiva en ellos. Esto podría explicar ciertos patrones de la distribución observada en los espectros de los productos I, II, III y IV.

Para los productos con  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{F}-4$  (III) y  $\text{C}_6\text{H}_5$  (IV), en los que la ruta en la que se pierde una unidad  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  ( $m/z = 28$ ) a partir del correspondiente  $\text{C}_6\text{F}/\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2^+$ , parece tener más importancia que para los dos compuestos con  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$  (I) y  $\text{C}_6\text{HF}_4-4$  (II), para los que no se observa la señal correspondiente. Por su parte los compuestos I y II presentan, además de los correspondientes fragmentos explicados arriba, otras señales explicables a partir de plantear una ruta alternativa de fragmentación en la que el esqueleto de cuatro carbonos se mantiene intacto. Esto se puede ver en la figura 2.5, que representa el caso del producto tetrafluorado II.

Figura 2.5: ruta alternativa de fragmentación para los compuestos I y II



Esta opción de fragmentación parece cobrar tanta importancia en los dos compuestos en los que se observa, que en el espectro del producto II la señal con  $m/z = 53$  es el pico base (abundancia relativa  $\approx 100\%$ ).

### 2.1.3 Espectroscopía de IR.

En la siguiente tabla se muestran las bandas de absorción más importantes para los productos I a IV.

Tabla 2 3: Bandas características en IR para los ditioéteres olefinicos ( $\text{cm}^{-1}$ )

Producto	$\nu$ C-H	$\nu_{\text{as}}$ CH <sub>2</sub>	$\delta_{\text{as}}$ C-C	anillo aromático	$\nu_{\text{as}}$ C-S-C $\nu$ C-S	$\nu$ C-F
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (I)	3102	2920	968	1514 1480 1624	1268 868	1088
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (II)	3093		965	1475 1624 910	845	1170
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (III)	3038	2969	961	1595 1492	1241 821	1091
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub> CH) <sub>2</sub> (IV)	3082 3052 2961	2944 2915	963	1480 1437 730 688	1224	

Todos los productos presentan las bandas características de los grupos SR empleados<sup>6</sup> y ninguno de ellos presenta el patrón característico de un doble enlace terminal ( $990\text{-}910\text{ cm}^{-1}$  para la vibración  $\delta\text{CH}$  fuera del plano)<sup>43,44</sup> También presentan una banda en aprox  $960\text{ cm}^{-1}$ , asignable a la vibración  $\delta\text{CH}$  fuera del plano de un doble enlace *cis*<sup>43,44</sup> con grupos electroattractores, como los grupos SC<sub>6</sub>F<sub>n</sub>.

A excepción del producto IV ninguno presenta la banda de absorción, característica de la materia prima, de la vibración C-Cl ( $730\text{ cm}^{-1}$ ), sin embargo en el caso de IV, es posible asignar esta banda ya sea a la vibración asimétrica de  $\delta\text{CH}$  fuera del plano de un doble enlace disustituido *cis*<sup>43,44</sup> (sin el efecto de grupos tan electronegativos), o a una banda característica de un anillo aromático monosustituido

## 2.1.4 Resonancia Magnética Nuclear.

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

A continuación se incluyen los resultados de RMN de  $^1\text{H}$ .

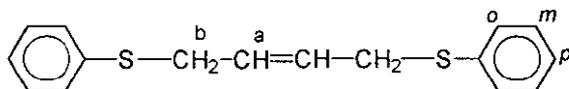


Tabla 2.4: desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  para  $\text{RSCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{SR}$  (ppm)

Producto	CH-a	CH <sub>2</sub> -b	H-arom
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH})_2$	5.45 [2]	3.36 [4]	
$(\text{C}_6\text{HF}_4\text{-4-SCH}_2\text{CH})_2$	5.48 [2]	3.43 [4]	7.01 - <i>p</i> [2]
$(\text{C}_6\text{HF}_4\text{-4-SCH}_2\text{CH})_2$	5.41 [2]	3.31 [4]	7.18 - <i>p</i> [4] 6.87 - <i>m</i> [4]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH})_2$	5.41 [2]	3.4 [4]	7.18 [10]

(*o*=orto, *m*=meta, *p*=para) [integral] (disolvente  $\text{CDCl}_3$ )

Las señales observadas en los espectros de I-IV fueron asignadas inicialmente por su desplazamiento químico ( $\delta$ ) y confirmadas por su respectiva integración. Las constantes de acoplamiento  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Hz) encontradas son:

$$^2J_{\text{CH-H}} \approx -9.3, \quad ^3J_{\text{CH-H-H}} \approx 6.7, \quad ^3J_{\text{CH-H-H}} \approx 1.3 \quad \text{y} \quad ^3J_{\text{CH-CH}} \approx 11.5$$

La constante de acoplamiento de los protones olefinicos es del orden de 11.5 Hz, por lo que se encuentra justo entre los intervalos característicos para protones olefinicos *cis* y *trans* reportados para sistemas más comunes. En estos productos, el átomo de azufre es un donador de densidad electrónica, por esta razón se espera que los protones olefinicos de estos productos se encuentren en un ambiente más densamente cargado y por

lo tanto con un acoplamiento más intenso. Lo contrario se ha observado en sistemas olefinicos fluorados, en los que la densidad electrónica sobre el doble enlace se ve reducida. En tal orden de ideas, si el azufre efectivamente actúa como donador de densidad electrónica, entonces es probable que la constante de acoplamiento entre los átomos de hidrógeno del doble enlace se encuentre magnificada, e inclusive alcance valores excesivamente altos con respecto a los intervalos comunes, que suelen situar acoplamientos *cis* en el orden de 7 a 11 Hz. De esta forma se puede apoyar la evidencia de obtención de productos con simetría *cis*.

#### 2.1.4.2 RMN de $^{13}\text{C}$ y $^{19}\text{F}$

En esta sección se muestran los desplazamientos químicos de las señales de RMN para  $^{13}\text{C}$  (Tabla 2.5) y  $^{19}\text{F}$  (Tabla 2.7)

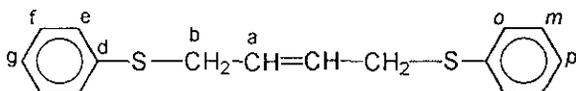


Tabla 2.5 desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de  $^{13}\text{C}$  de los ditioéteres olefinicos (ppm).

Producto	a	b	d	e	f	g
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH})_2$	128.97	36.33	108.13	147.53	137.62	141.66
$(\text{C}_6\text{HF}_4\text{-4-SCH}_2\text{CH})_2$	128.94	35.85	114.30	146.91	145.91	106.12
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{F-4-SCH}_2\text{CH})_2$	128.67	37.15	130.36	133.10	115.89	161.95
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH})_2$	126.23	35.95	135.79	129.94	128.76	128.66

(disolvente  $\text{C}_7\text{D}_8\text{O}$ )

En los espectros obtenidos (ver Apéndice C) se puede observar que las señales correspondientes a aquellos carbonos aromáticos enlazados a flúor son más pequeñas que las señales de los carbonos enlazados a hidrógeno, muy probablemente debido a que los tiempos de relajación para los estados excitados de espín nuclear de aquéllos son mayores que para estos últimos. Además, los carbonos enlazados a flúor presentan acoplamientos con sus respectivos átomos de flúor. De esta forma estas señales son multipletes (por los

acoplamiento carbono-carbono dentro del anillo) duplicados por los acoplamientos con flúor.

Tabla 2.6: constantes de acoplamiento  $J_{C-F}$  (Hz) para los ditioéteres.

COMPUESTO	C-F <i>orto</i>	C-F <i>meta</i>	C-F <i>para</i>
$(C_6F_5SCH_2CH_2)_2$	283.1	264.1	271.8
$(C_6HF_4-4-SCH_2CH_2)_2$	302.0	294.5	
$(C_6H_4F-4-SCH_2CH_2)_2$			246.6

Los resultados de la resonancia magnética de  $^{19}F$  para los tres compuestos fluorados se muestra a continuación

Tabla 2.7: desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de  $^{19}F$  de los ditioéteres olefinicos (ppm)

COMPUESTO	F <i>orto</i>	F <i>meta</i>	F <i>para</i>
$(C_6F_5SCH_2CH_2)_2$	-57.5	-87.2	-78.7
$(C_6HF_4-4-SCH_2CH_2)_2$	-61.8	-66.5	
$(C_6H_4F-4-SCH_2CH_2)_2$			-38.1

(disolvente  $C_3D_6O$ )

Las constantes de acoplamiento  $^{19}F-^{19}F$  y  $^{19}F-^1H$  encontradas son

Tabla 2.8: constantes de acoplamiento  $^4J_{F-X(X=^1H)}$  (Hz) para ditioéteres olefinicos

Producto	$^3J_{4,2/4,5}$	$^4J_{4,2/4,6}$	$^3J_{3,2/5,8}$	$^4J_{1,3}$	$^4J_{2,6}$	$^3J_{5,2/3,6}$
$(C_6F_5SCH_2CH_2)_2$	20.99	2.43	22.94	1.27	0.07	-6.17
$(C_6HF_4-4-SCH_2CH_2)_2$	11.09	8.33	22.96	1.45	0.29	-11.99
$(C_6H_4F-4-SCH_2CH_2)_2$	8.62	5.02	9.1	2.75	2.01	0.51

## 2.2 Tioéteres olefinicos con fórmula general $RSCH_2CBr=CH_2$



### 2.2.1 Puntos de fusión y Análisis Elemental.

Tabla 2 9: puntos de fusión y resultados del análisis elemental.

Producto	Color	Punto de fusión (°C)	C % Exp (Teor.)	H % Exp (Teor.)	S % Exp (Teor.)
$C_6F_5SCH_2CBr=CH_2$ (V)	blanco	45-46	36.57 (36.88)	1.87 (1.26)	10.22 (10.05)
$C_6HF_4-4-SCH_2CBr=CH_2$ (VI)	blanco	33-34	36.60 (35.90)	1.90 (1.67)	10.30 (10.65)

De nuevo se puede ver cierta tendencia creciente en los puntos de fusión conforme aumenta el grado de fluoración del anillo aromático. aún así, éstos son más bajos que los de los ditioéteres.

Los porcentajes de C, H y S experimentales son muy similares a los calculados teóricamente. Debido al gran carácter higroscópico de los productos, la determinación del contenido porcentual de H pierde precisión, lo que pudiera explicar las pequeñas diferencias observadas en estos valores con respecto a los calculados.

### 2.2.2 Espectrometría de Masas.

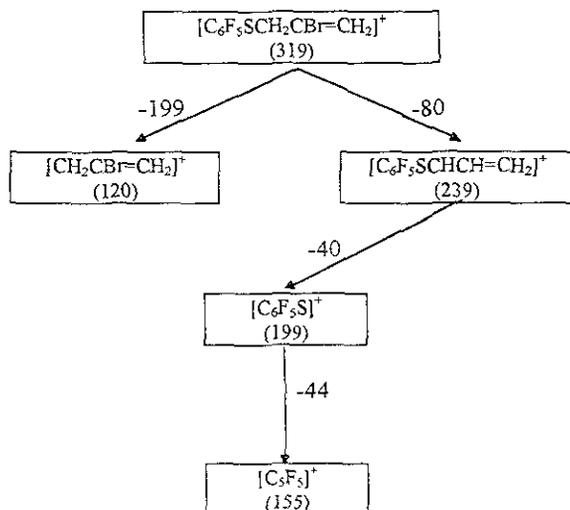
Tabla 2 10: resultados de EM-IE por bombardeo con átomos rápidos (FAB')

Producto	M/Z Exp (Teor.)	Fragmentos iónicos más estables. producto de la ruptura del ión molecular (M/e).
$C_6F_5SCH_2CBr=CH_2$ (V)	319 (319.09)	319, 239, 199, 155, 120
$C_6HF_4-4-SCH_2CBr=CH_2$ (VI)	301 (301.10)	301, 221, 181, 137, 120

A continuación se muestra el diagrama de fragmentación propuesto a partir de las señales observadas en el espectro de EM-IL de V. Nuevamente, tanto los fragmentos

reportados en la tabla 2.10, así como los explicados en la figura 2.7, corresponden a aquéllos más abundantes.

Figura 2.7: Diagrama de fragmentación propuesto para el  $C_6F_5SCH_2CBr=CH_2$



Para el producto VI se propone el mismo mecanismo, en el que se postula que el paso inicial de fragmentación del ión molecular puede darse en dos formas, la primera posibilidad se refiere a la salida, así como en el diagrama propuesto para los ditióteres (productos I-IV), del grupo SR, con lo que queda el fragmento con  $m/z=120$ . Este fragmento, al mantener al átomo de Br dentro de él presenta una distribución isotópica muy similar a del Br en la naturaleza. Es decir que en realidad se observan dos señales de un tamaño parecido, con  $m/z=119$  y con  $m/z=121$ , y que en el diagrama sólo se ha puesto  $m/z=120$  como un promedio de los dos anteriores.

La segunda posibilidad es la salida del Br, resultando el fragmento con  $m/z=239$  (para VI  $m/z=221$ ), que en ambos espectros corresponde al 100% de abundancia relativa. Esto sugiere la posibilidad de sustitución del átomo de Br. Posteriormente se plantea la pérdida de  $CHCH=CH_2$ ,  $m=40$ , resultando el fragmento con  $m/z=199$ , que al perder un átomo de carbono y el átomo de azufre queda con  $m/z=155$ . Los dos últimos fragmentos se proponen para ambos tioéteres a partir de los resultados de los ditióteres.

La estabilidad de todos los fragmentos propuestos en el diagrama de la figura 2.7, al igual que los mencionados en la figura 2.3, puede adjudicarse a estructuras resonantes, ya sea dentro del anillo aromático o a lo largo de la cadena alifática insaturada. De hecho, los fragmentos con  $m/z \approx 199$  y  $155$  de la figura 2.7 corresponden a los fragmentos con  $m/z = 109$  y  $65$  de la figura 2.3, por lo que la discusión que se hace para estos últimos en la sección 2.1.2, también es válida para los primeros.

### 2.2.3 Espectroscopía de IR.

Tabla 2.11. Bandas características en IR para los tioéteres olefinicos

Producto	$\nu_{\text{as}} \text{C}=\text{CH}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	anillo aromático ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{as}} \text{C}=\text{S}-\text{C}$ $\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{S}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{C}=\text{CH}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu \text{C}-\text{F}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH})_2$ (V)	2979	1623 1515	1204 861	3107 1823 1486 981	1090
$(\text{C}_6\text{HF}_4\text{-4-SCH}_2\text{CH})_2$ (VI)	2972	1629 1495	1231 850	3120 3066 1837 1437 918	1172

De nuevo se observan las bandas características de los grupos SR empleados, y esta vez, a diferencia de los productos I-IV, se obtiene la señal característica de un doble enlace terminal ( $990\text{-}910 \text{ cm}^{-1}$  para la vibración  $\delta_{\text{CH}}$  fuera del plano).<sup>43,44</sup>

### 2.2.4 Resonancia Magnética Nuclear.

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

En los espectros de V y VI (Apéndice C) se puede ver que los protones vinílicos no son equivalentes por lo que se encuentran acoplados entre ellos, y, en el caso del protón olefinico *trans* al metileno (H-b), además está acoplado con los protones de dicho metileno (CH<sub>2</sub>-c). Si el otro protón vinílico (H-a) también se encuentra acoplado con los

mismos protones del metileno, las constantes de acoplamiento entre ellos son muy pequeñas como para ser observadas.

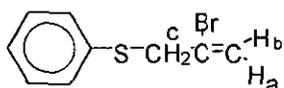


Tabla 2.12. desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$  para  $\text{RSCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2\text{SR}$  (ppm).

Producto	$\delta \text{H}_a$	$\delta \text{H}_b$	$\delta \text{CH}_2\text{-c}$	$\delta \text{H}_{\text{arom}}$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$ (V)	5.6 [1]	5.4 [1]	3.8 [2]	
$\text{C}_6\text{HF}_4\text{-4-SCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$ (VI)	5.7 [1]	5.4 [1]	3.9 [2]	7.1- <i>p</i> [1]

(*o*=orto, *m*=meta, *p*=para) [integral] (disolvente:  $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ )

En el producto VI se observa un acoplamiento entre el protón en posición *para*, del anillo aromático, con los átomos de flúor en las posiciones *meta* y *orto* del mismo.

Tabla 2.13. constantes de acoplamiento  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Hz) para los para tioéteres olefinicos

Producto	$J_{a-b}$	$J_{b-c}$	$J_{a-c}$	$J_{\text{F arom}}$
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH})_2$	1.8	0.9	$\approx 0.0$	
$(\text{C}_6\text{HF}_4\text{-4-SCH}_2\text{CH})_2$	2.1	1.0	$\approx 0.0$	7.2- <i>o</i> 9.6- <i>m</i>

(*o*=orto, *m*=meta)

### 2.2.4.2. RMN de $^{13}\text{C}$ y $^{19}\text{F}$

En las tablas 2.14 y 2.16 se muestran los desplazamientos químicos y asignación para las señales de RMN para  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ , respectivamente. En ellas se puede ver que para V y VI (ver Apéndice C) las señales correspondientes a los carbonos enlazados a flúor son de menor intensidad que aquéllas de los carbonos enlazados a hidrógeno por la misma razón expuesta en la sección correspondiente (2.1.4.2).

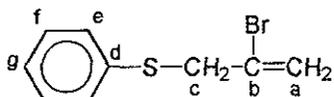


Tabla 2.14: desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de  $^{13}\text{C}$  de los tioéteres olefinicos (ppm).

Producto	a	b	c	d	e	f	g
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$	120.2	127.7	44.5	107.3	147.7	141.7	137.6
$\text{C}_6\text{HF}_4-4-\text{SCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$	120.1	127.7	44.1	105.3	113.3	112.7	106.7

(disolvente:  $\text{C}_3\text{D}_8\text{O}$ )

Las constantes de acoplamiento encontradas son similares en magnitud a las observadas en los ditioéteres (ver sección 2.1.4.2)

Tabla 2.15: constantes de acoplamiento  $J_{\text{C-F}}$  (Hz) para los para tioéteres olefinicos.

Producto	$\text{C-F}_{\text{orto}}$	$\text{C-F}_{\text{meta}}$	$\text{C-F}_{\text{para}}$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$	247	255	256
$\text{C}_6\text{HF}_4-4-\text{SCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$	246	255	

En los resultados de la resonancia magnética de  $^{19}\text{F}$  para ambos productos también se observan grandes semejanzas con los ditioéteres.

Tabla 2.16: desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de  $^{19}\text{F}$  de los tioéteres olefinicos (ppm)

Producto	F <i>orto</i>	F <i>meta</i>	F <i>para</i>
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$	-55.4	-85.6	-76.3
$\text{C}_6\text{HF}_4-4-\text{SCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$	-56.6	-62.2	

(disolvente:  $\text{C}_3\text{D}_8\text{O}$ )

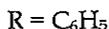
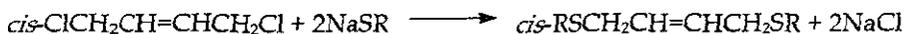
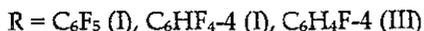
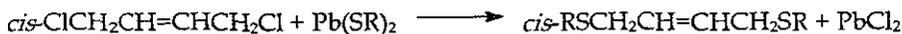
Tabla 2.17: constantes de acoplamiento  $J_{\text{F-X}}(\text{Hz})$  para tioéteres olefinicos.

Producto	<i>o-m</i>	<i>o-p</i>	<i>m-p</i>
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$	23.36	2.26	21.09
$\text{C}_6\text{HF}_4-4-\text{SCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$	22.70		

### 3 EXPERIMENTAL

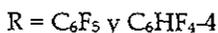
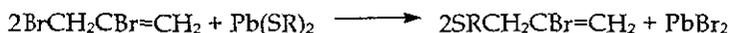
#### 3.1 Síntesis.

Las reacciones involucradas en la síntesis de los ditioéteres fueron:



En todos los casos, las cantidades estequiométricas de *cis*-1,4-dicloro-2-buteno y tiolato metálico fueron suspendidas en tolueno, a reflujo durante el tiempo necesario para que la coloración (generalmente amarilla) de la sal metálica desaparezca o, en el caso de las sales metálicas blancas, durante ca. 12 hrs. Al término de la reacción, los cloruros metálicos producidos son separados por filtración, y, mediante la evaporación del disolvente se genera el producto en forma de cristales blancos.

Para la síntesis de los tioéteres, la reacción de interés fue:



Para la reacción anterior fue necesario destilar (con columna Vigreux) el 2,3-dibromo-1-propeno ya que este suele polimerizarse. Las cantidades estequiométricas se mantuvieron en acetona a reflujo por aproximadamente 12 hrs. El  $\text{PbBr}_2$  formado en ambos casos fue separado por filtración y el disolvente se evapora al vacío. Los concentrados fueron purificados y por cromatografía en columna. Para esta última se disolvieron los productos crudos en acetona y se les agregó carbón activado, como eluyente se empleó *n*-hexano. Los tioéteres olefinicos cristalizan tras disolver parte del hexano y refrigerar el concentrado, ambos son de color blanco. Opcionalmente, pueden recristalizarse de acetona.

Los disolventes usados en ambas reacciones fueron secados y desgasificados mediante técnicas estándar.

Para monitorear el transcurso de reacción, se empleó cromatografía en capa fina (Merck, 5 x 7.5 cm<sup>2</sup> Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) con CHCl<sub>3</sub> como eluyente.

### **3.2 Instrumentación.**

Todos los productos fueron caracterizados mediante puntos de fusión, análisis elemental cuantitativo, espectrometría de masas, espectroscopía de FTIR y resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>19</sup>F.

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato de Fischer. La espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> se realizó en un espectrómetro Jeol (JMS-5X102A) acoplado a un cromatógrafo de gases de alta resolución. Los espectros de IR de los se adquirieron en espectrómetros Perkin Elmer (FTIR 1600) en el intervalo 4000-400 cm<sup>-1</sup> soportando las muestras en pastillas de KBr. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>19</sup>F se obtuvieron en espectrómetros Varian Unity operando a 300, 100.5 y 282.4 MHz respectivamente. Los desplazamientos químicos son relativos a TMS δ=0 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), así como a CF<sub>3</sub>COOH δ=0 (<sup>19</sup>F) para los ditioéteres y a CFC<sub>3</sub> δ=0 (<sup>19</sup>F) para los tioéteres. Los estudios anteriores fueron realizados en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

Los análisis elementales se realizaron en Galbraith Labs Inc, EUA.

## 4 CONCLUSIONES

La síntesis de *cis*-1,4-Bis(fluoroariltio)-but-2-enos y 2-bromo-3-fluoroariltiopropenos es posible mediante reacciones entre el tiolato de plomo y la olefina halogenada correspondiente

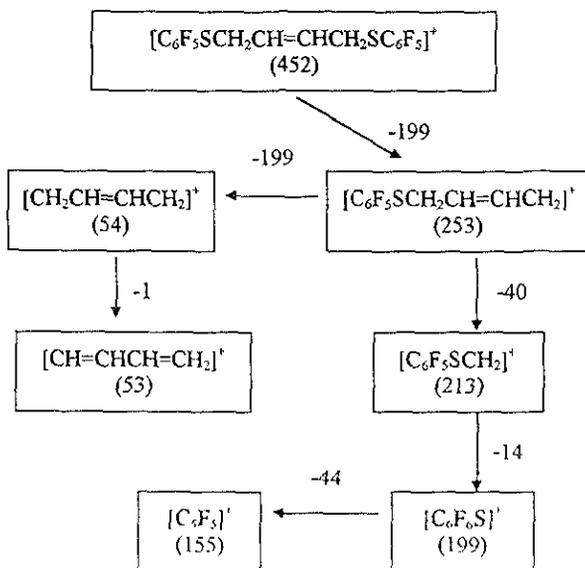
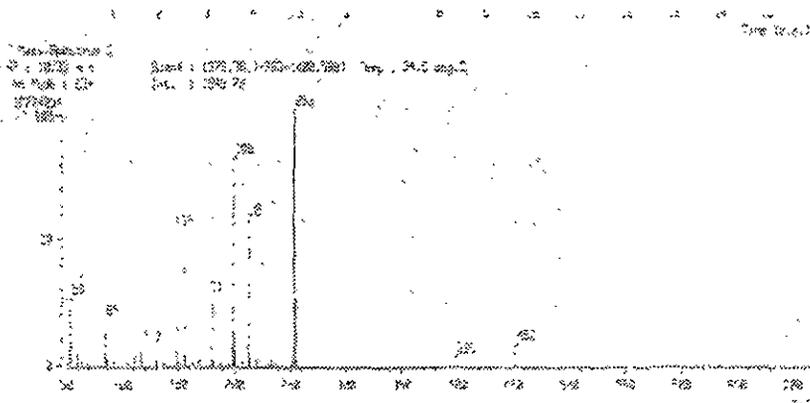
El método descrito en este trabajo tiene ciertas características ventajosas, como

- la obtención de productos con muy buen rendimiento, debido a la formación de cloruro de plomo como subproducto
- la mantención de la isomería geométrica, *cis* o *trans*, de las materias primas a los productos
- la rapidez con la que se lleva acabo la síntesis, que en promedio llega a completarse en unas 12 horas
- el notable grado de pureza con que se obtienen los productos desde la síntesis; además que una simple recristalización de acetona incrementa la pureza aún más.

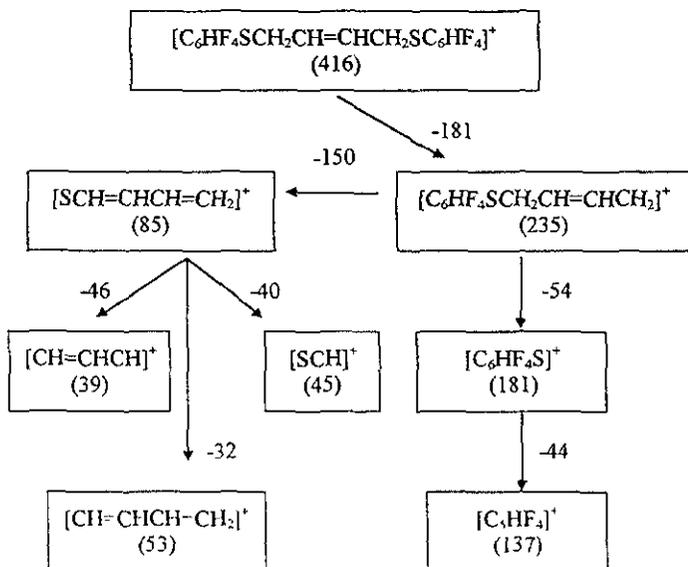
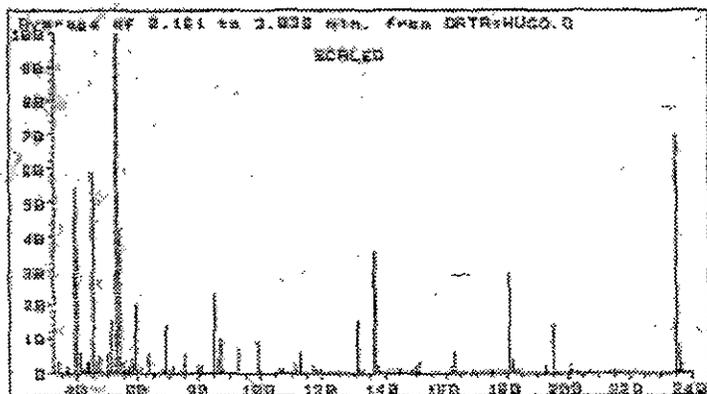
Por otro lado, la relativa facilidad con la que se lleva acabo la caracterización de dichos productos permite que ésta sea muy completa, lo que es necesario para su estudio en posteriores aplicaciones

Finalmente, los compuestos descritos aquí pueden ser empleadas como fuente de grupos arilfluorotioalilo, como unidades de construcción molecular para obtener polímeros funcionalizados, como sustratos en catálisis homogénea, o bien, como materias primas para la síntesis de una gran variedad de ligantes y sus respectivos compuestos de coordinación. En particular son de potencial importancia dentro de la química organometálica, ya que pueden actuar como ligantes polifuncionales con un intervalo interesante de variantes estéricas y electrónicas, como la modulación de las basicidades del átomo de azufre y de la olefina, la versatilidad estructural que presentan, el isomerismo y la posibilidad de coordinación multidentada

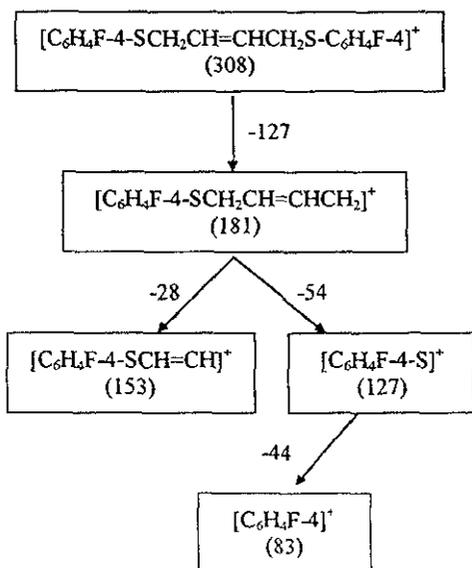
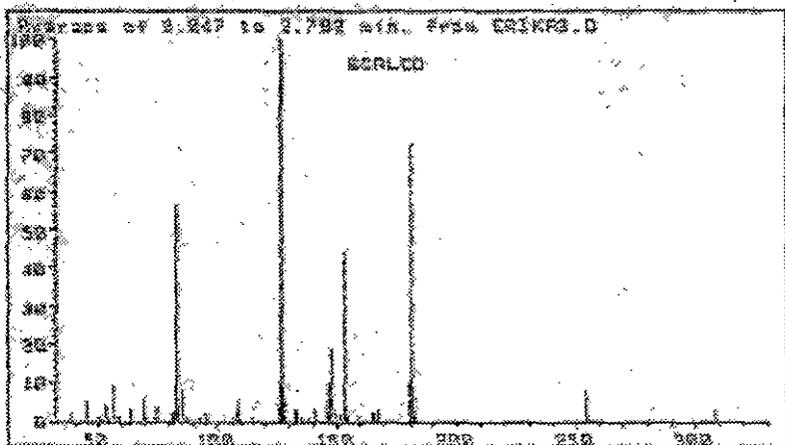
Producto I: *cis*-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SCH<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>



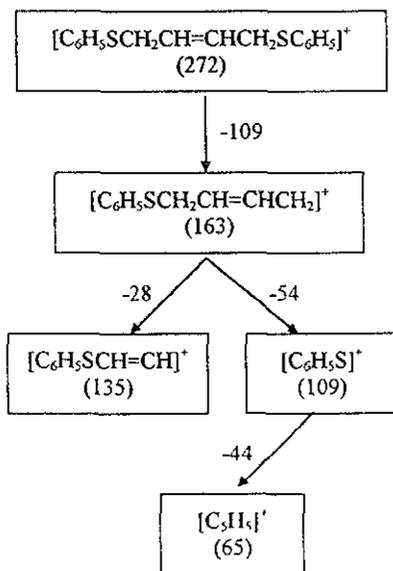
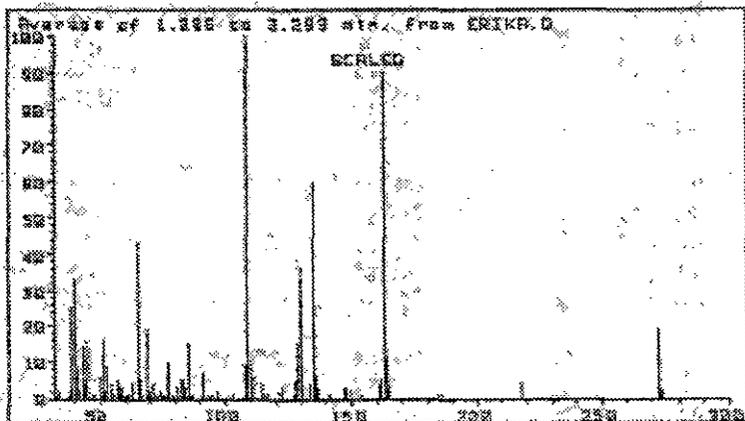
Producto II: *cis*-(*p*-C<sub>6</sub>HF<sub>4</sub>SCH<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>



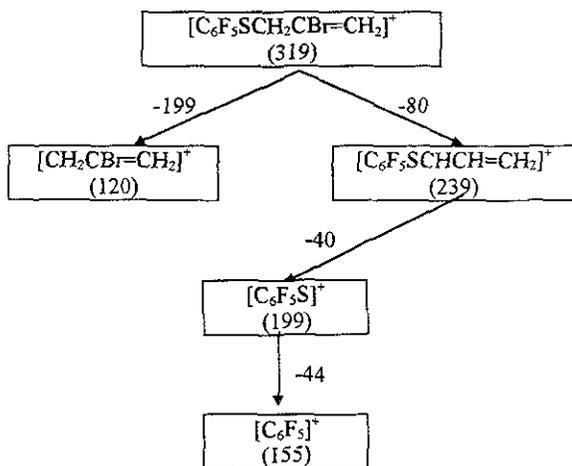
Producto III: *cis*-(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FSCH<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>



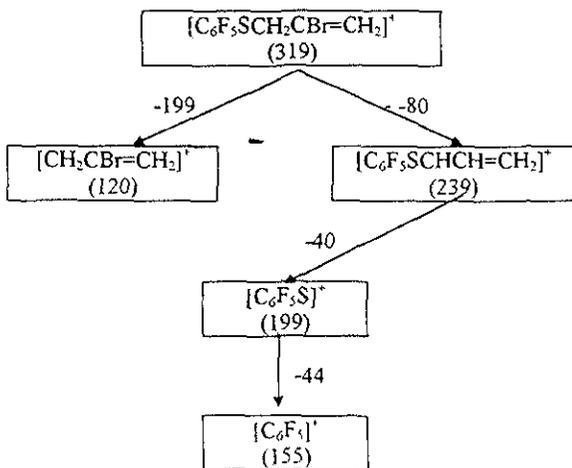
Producto IV: *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCH<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>



Producto V:  $C_6F_5SCH_2CBr=CH_2$

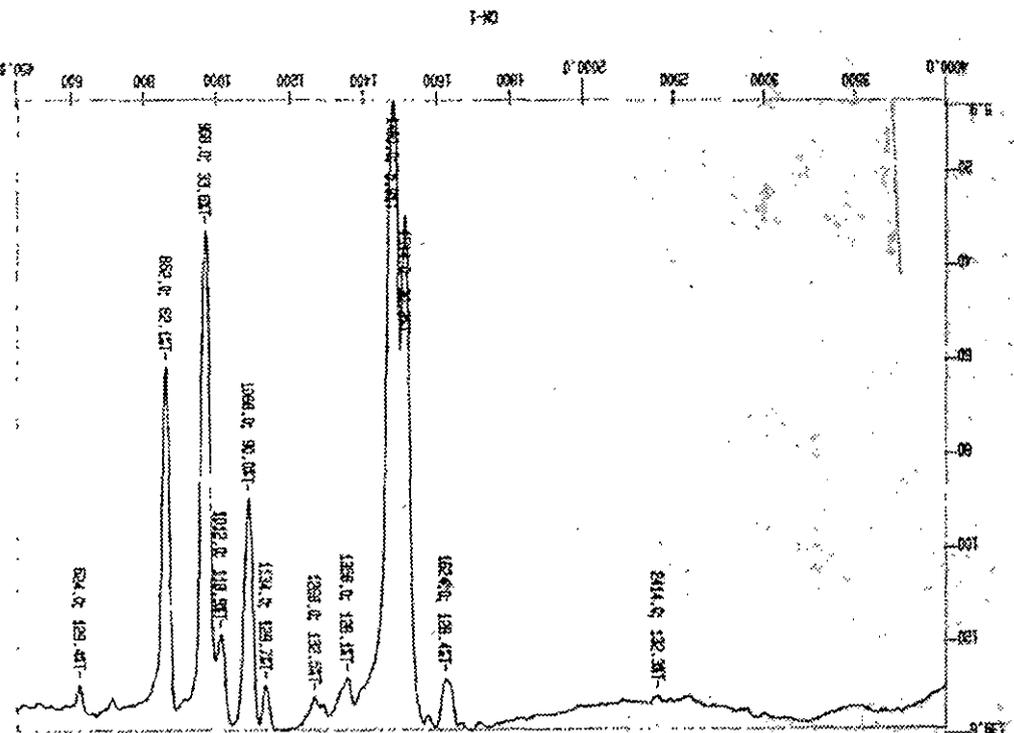


Producto VI:  $p-C_6HF_4SCH_2CBr=CH_2$

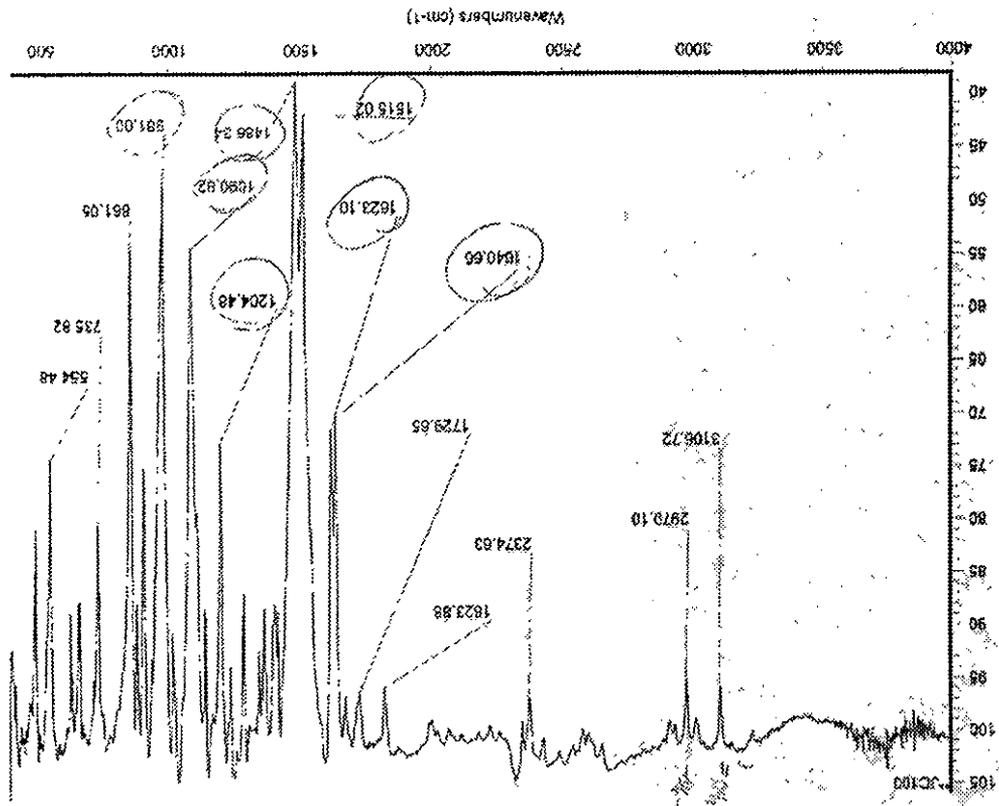


INDICE B: Espectros Seleccionados de Absorción en IR por TF.

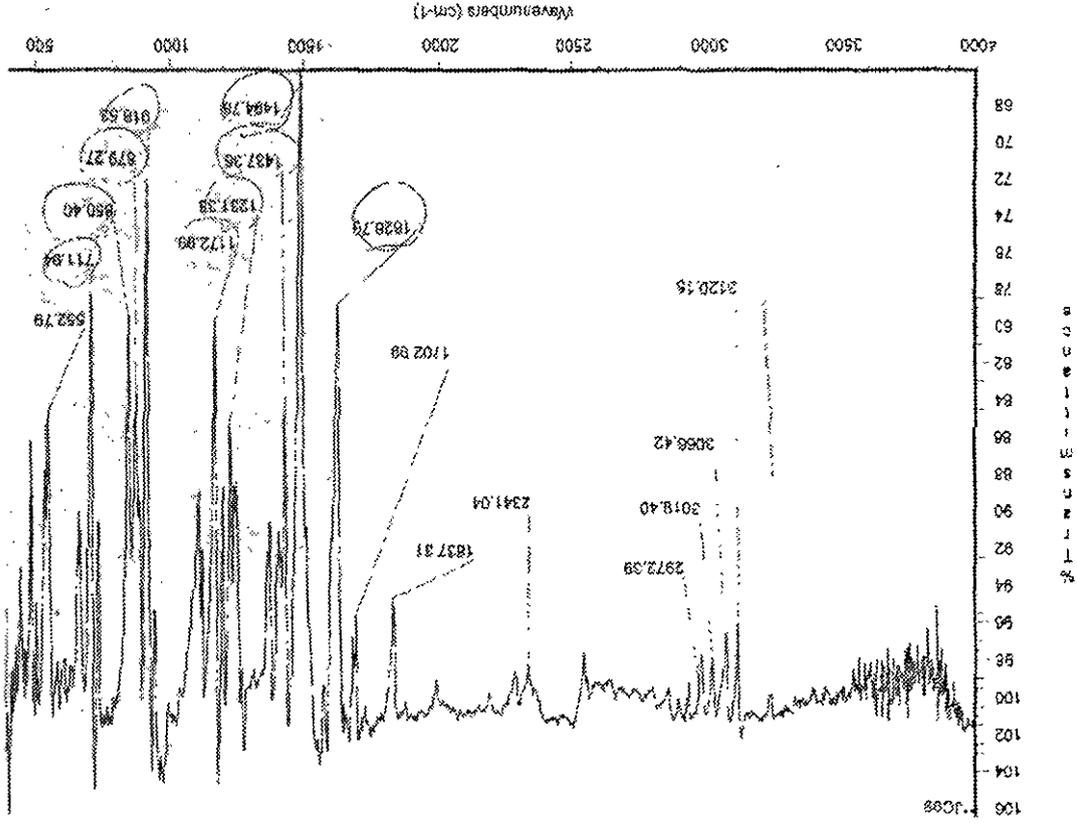
Producto I: *cis*-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



Producto V:  $C_6F_5SCH_2CB=CH_2$



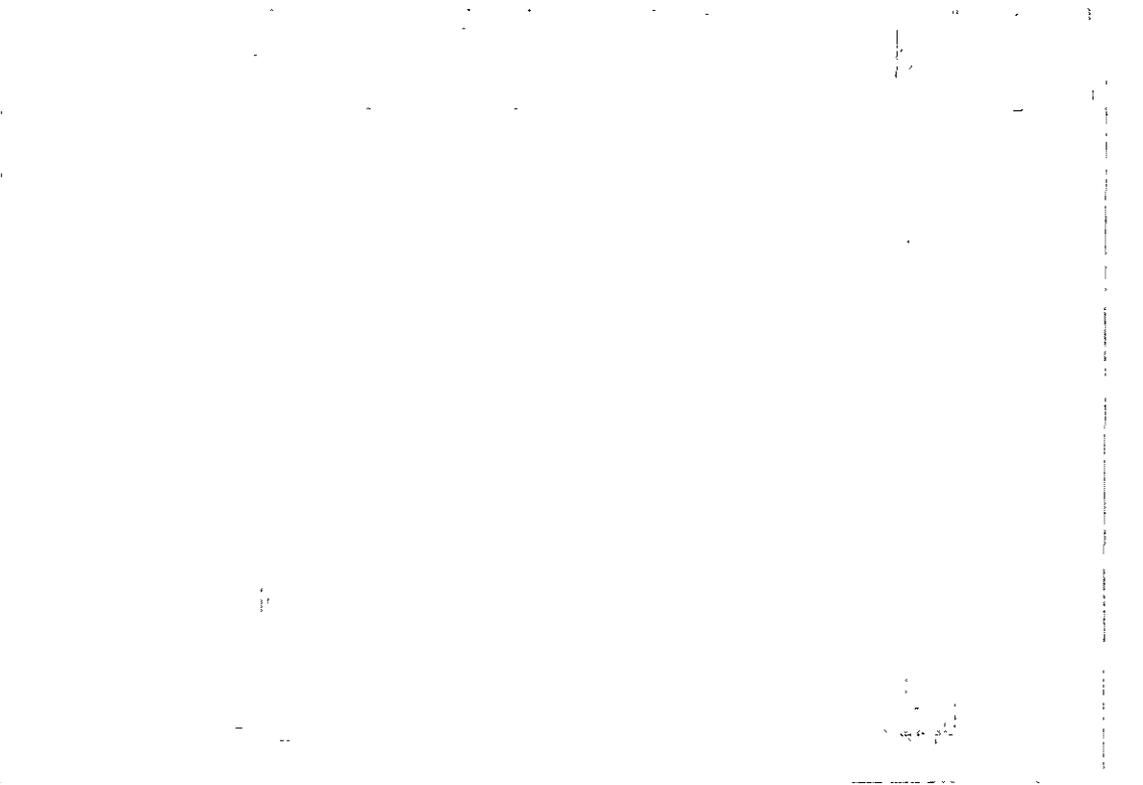
Producto VI: *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>2</sub>CB<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>

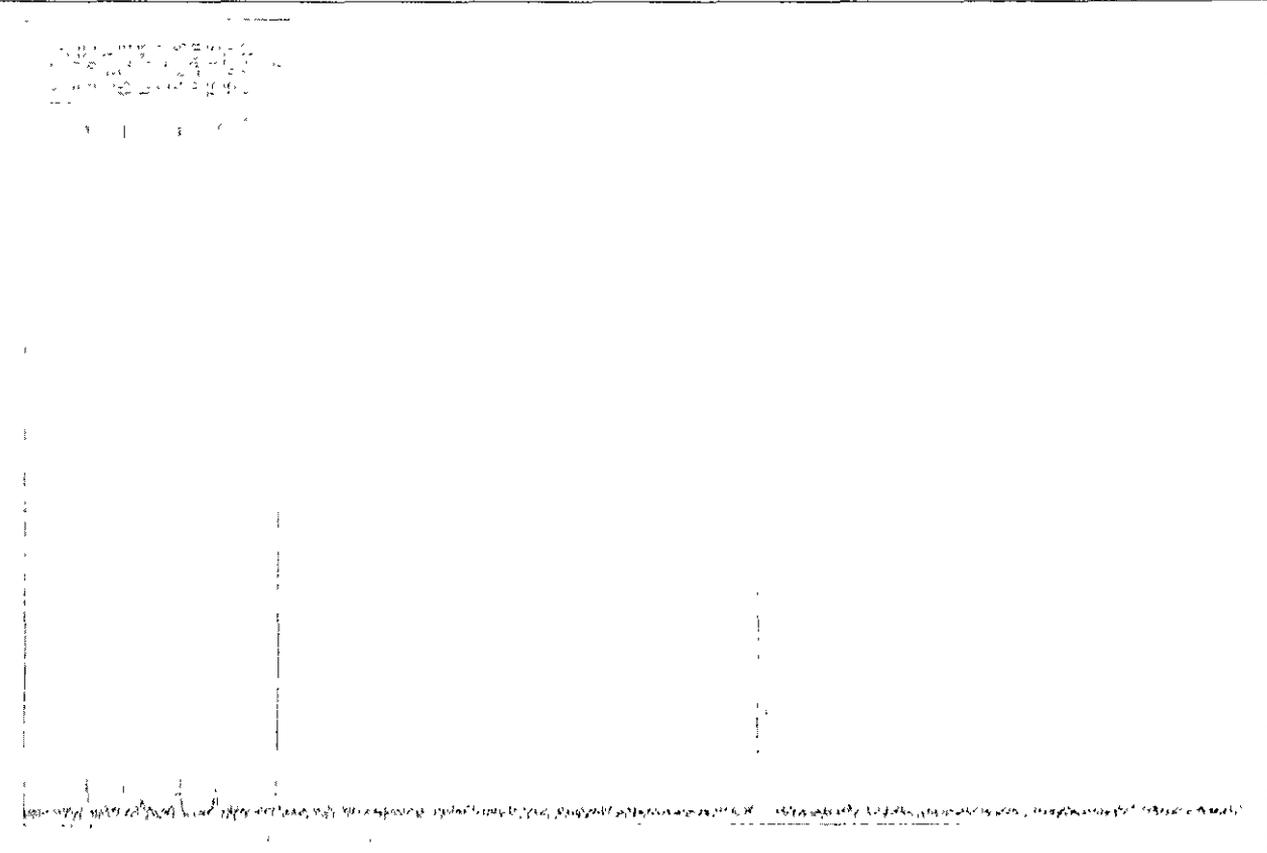


APÉNDICE C: Espectros Seleccionados de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ .

Producto I: *cis*-( $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ) $_2$

$^1\text{H}$

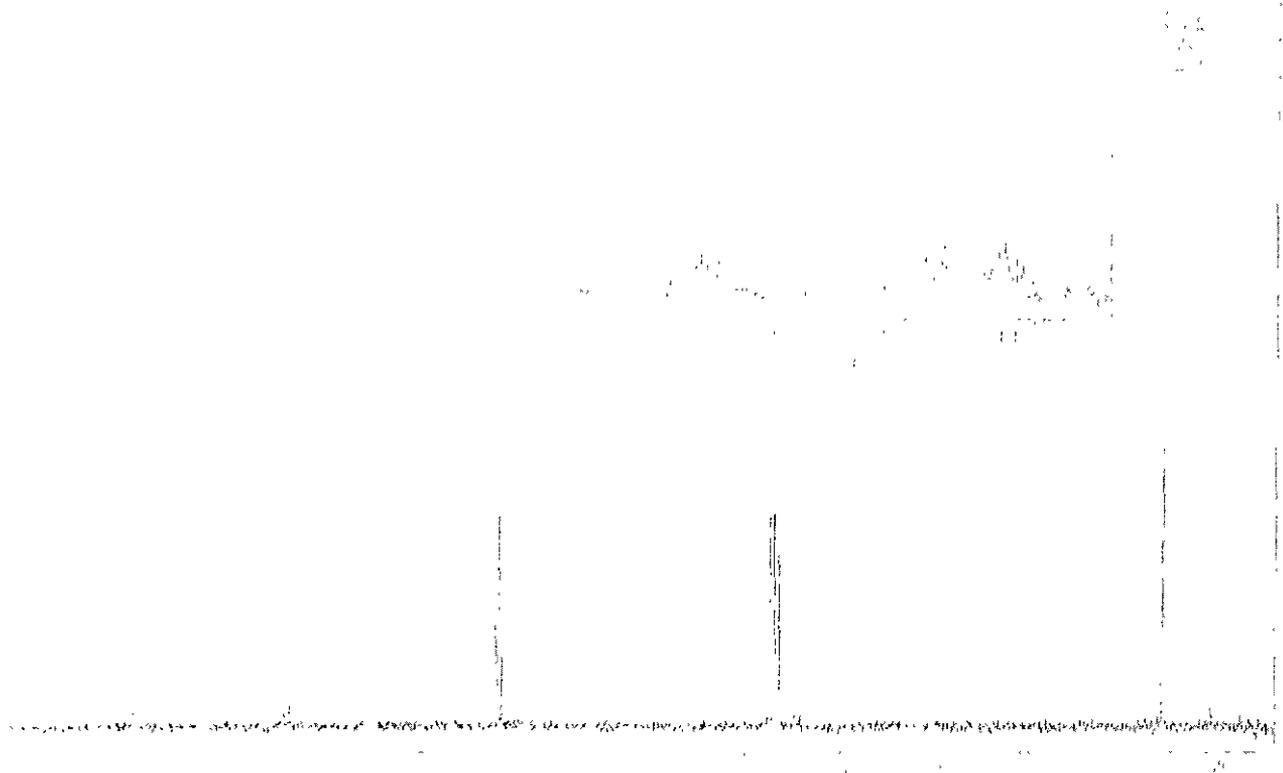




Producto II: *cis*-(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>

<sup>1</sup>H

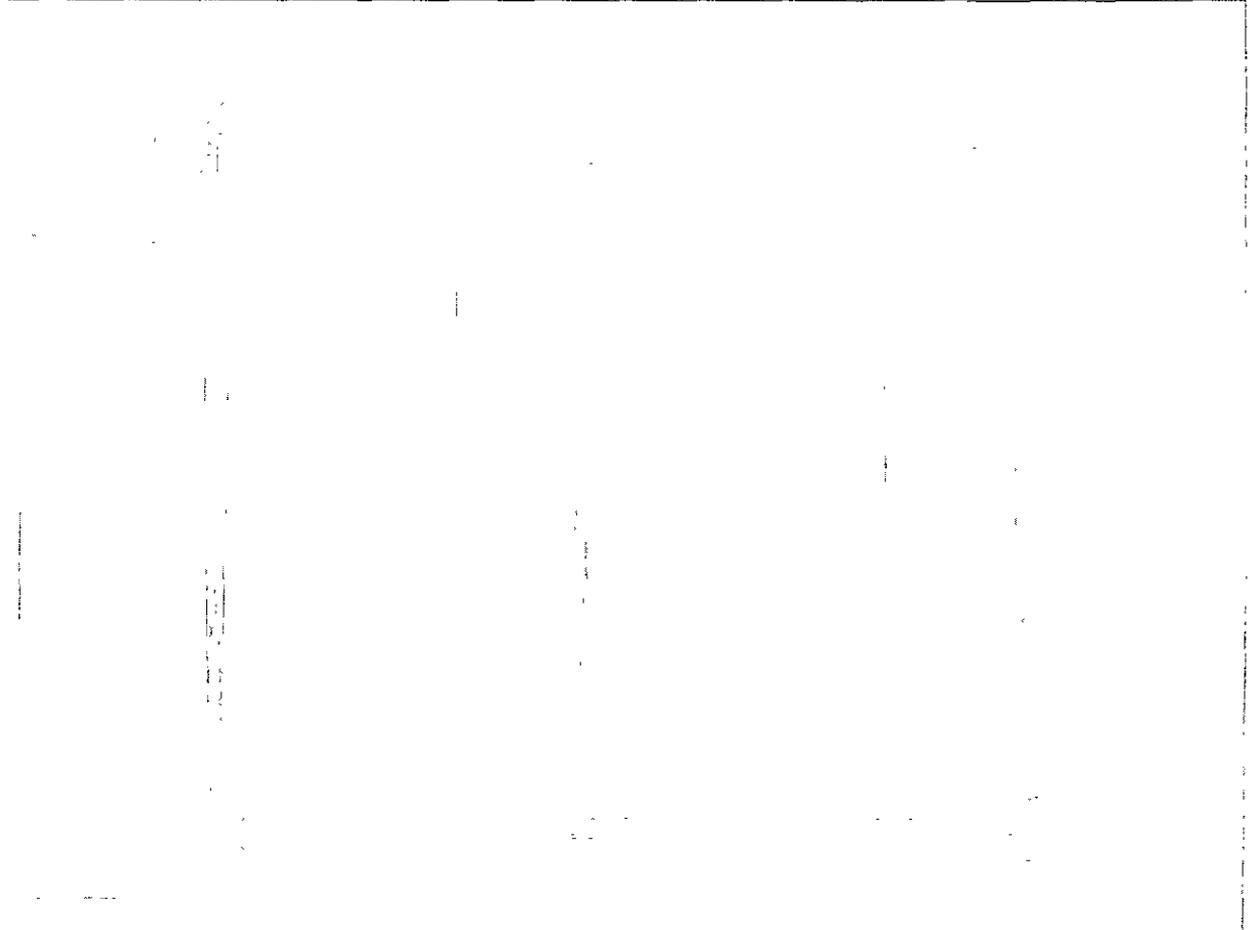


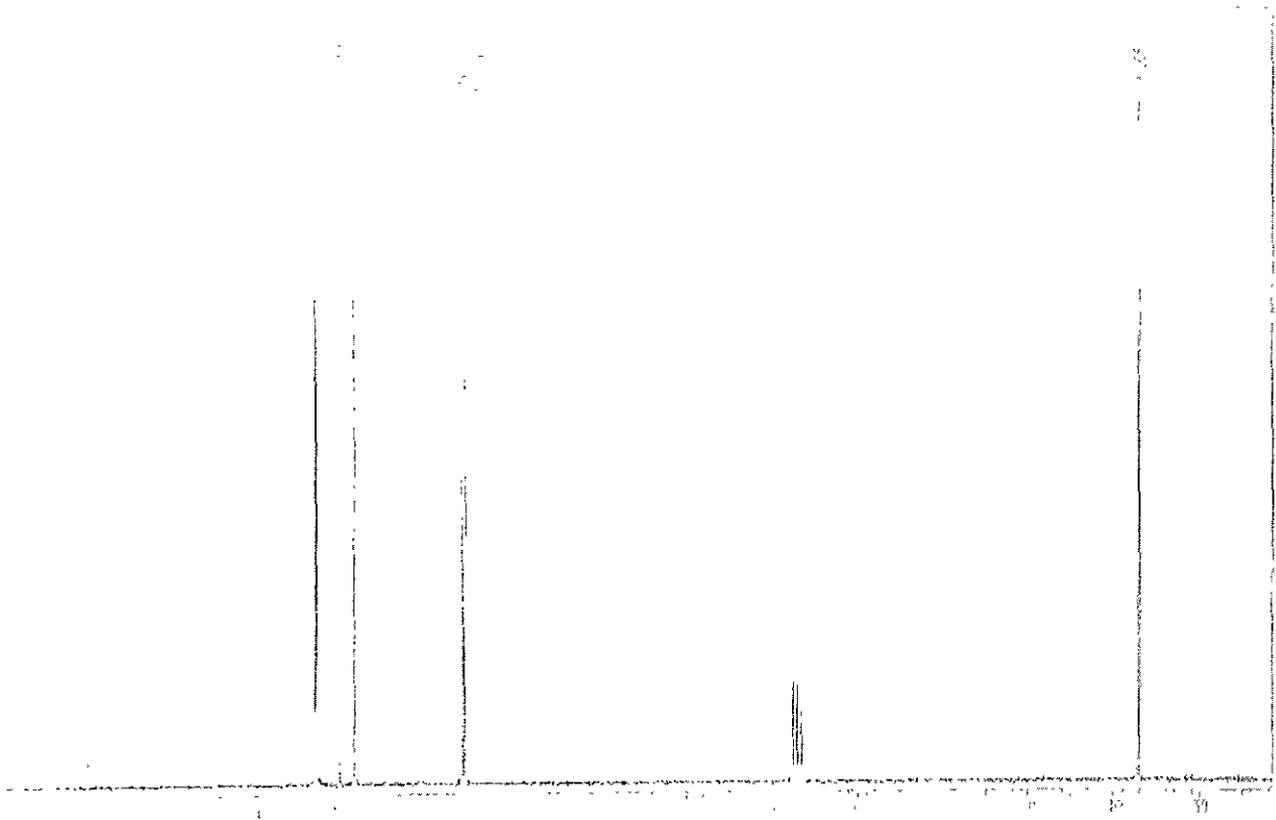




Producto III. *cis*-(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>FSCH<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>

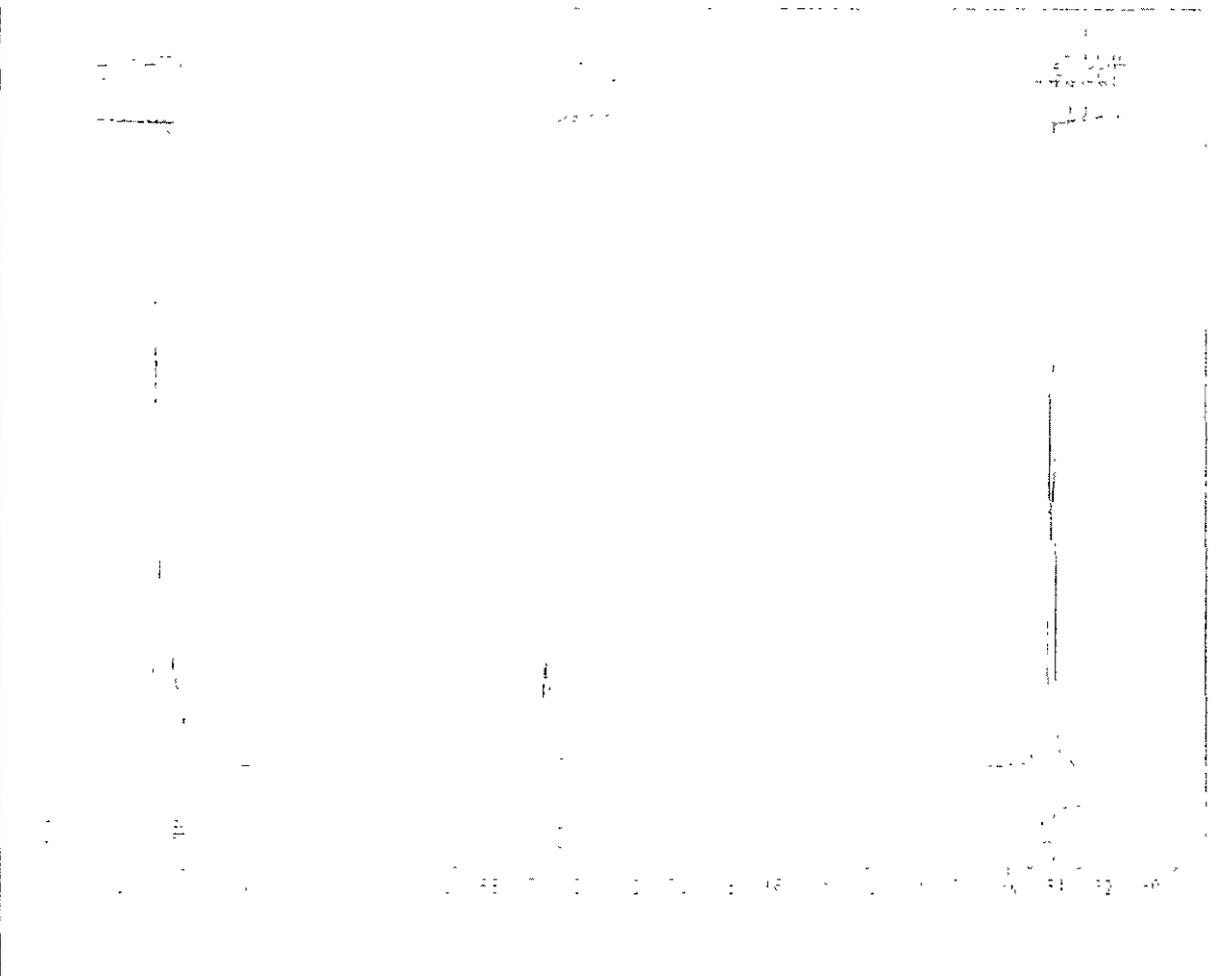
<sup>1</sup>H





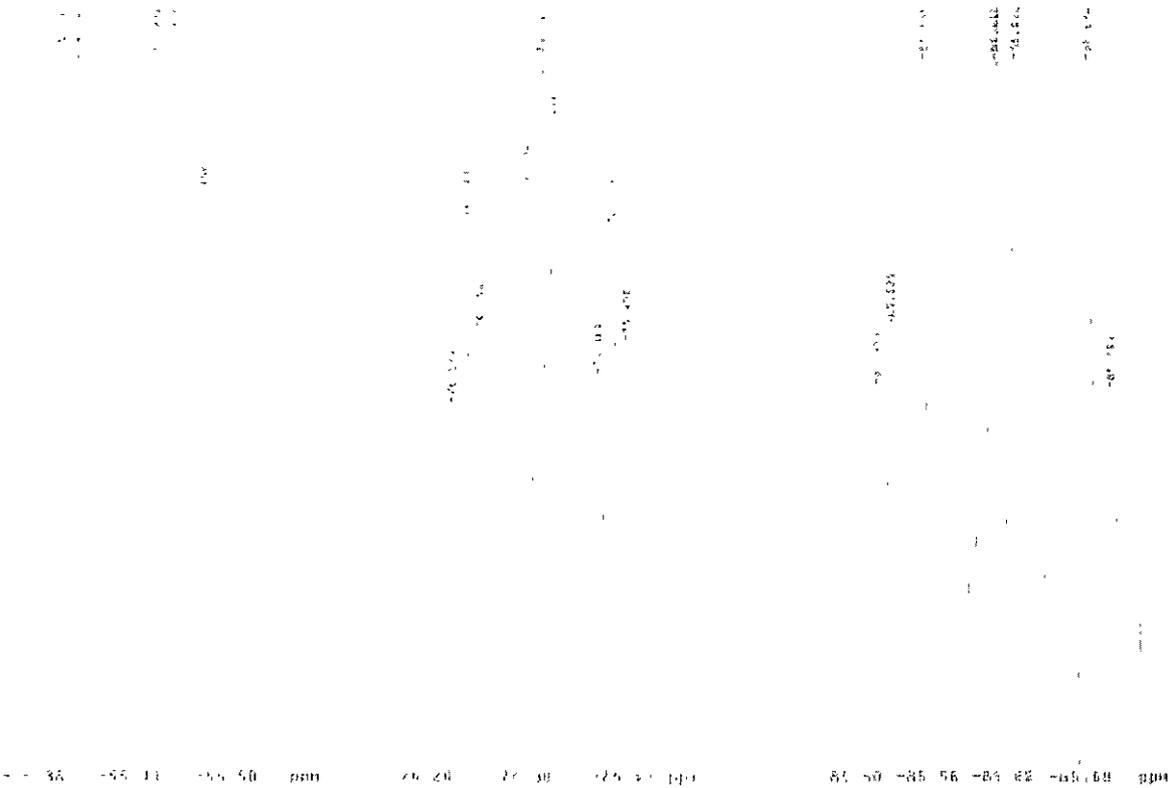
Producto IV. *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCH<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>

<sup>1</sup>H



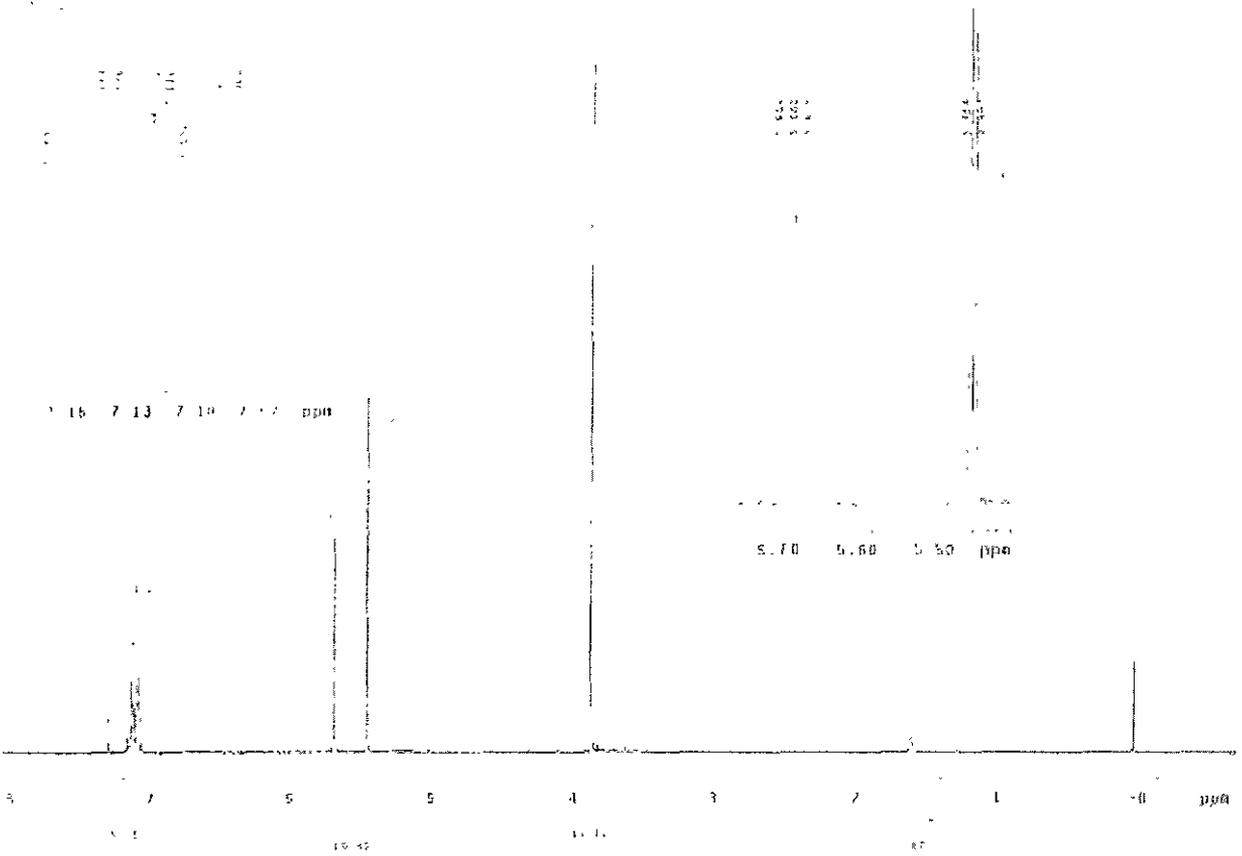




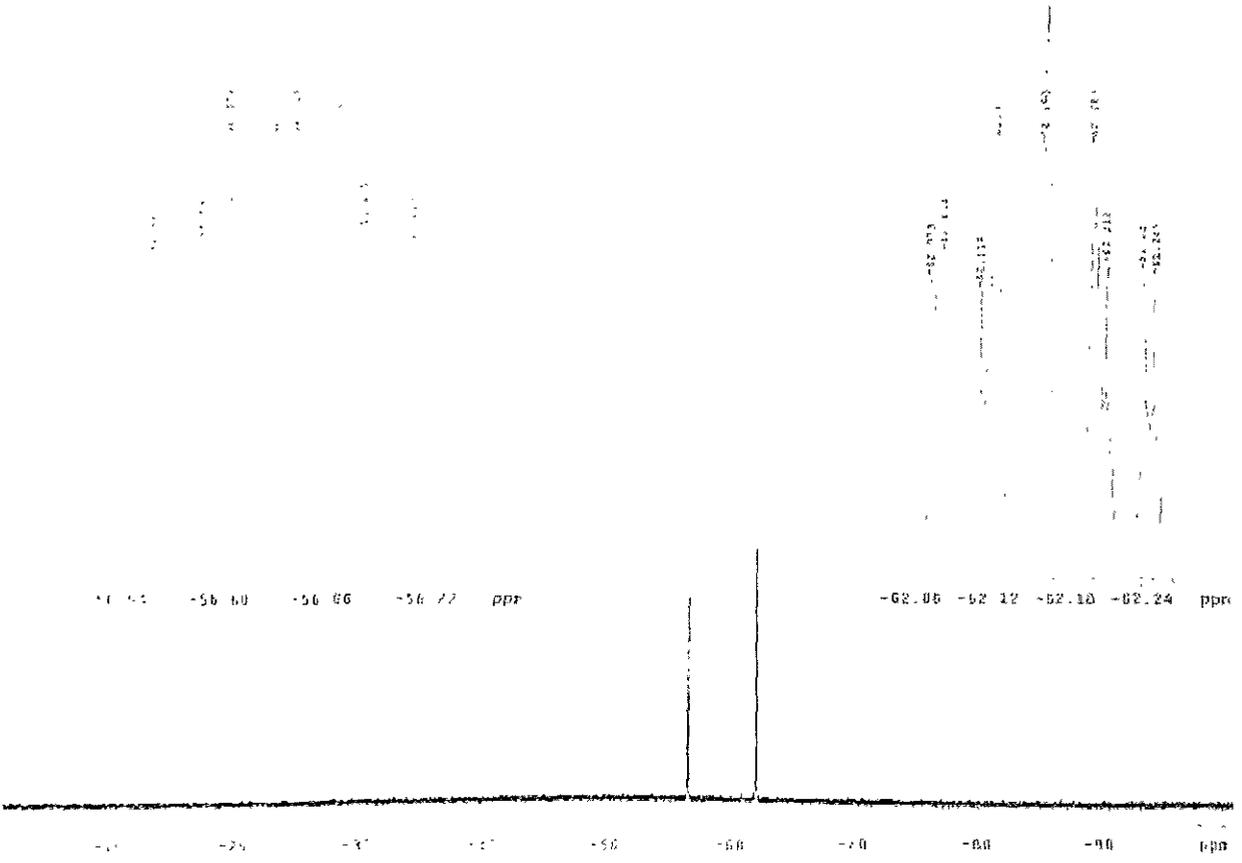


Producto VI:  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CB}=\text{CH}_2$

$^1\text{H}$







## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Roberts y Caserio, *Modern Organic Chemistry*. W.A. Benjamin Inc., New York, 1967; pp 513-525.
- 2) H. Goldwhite en *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Ed. Robinson, Elsevier Publishing Company. Londres, 1965, pp 73-92.
- 3) F.W. Stacey y J.F. Harris, *Org Reactions*, **1963**, *13*, 150
- 4) F.R. Mayo y C. Walling, *Chem Reviews*, **1940**, *27*, 351
- 5) R C Fuson, C.C. Price y D.M. Burness. *J Org Chem.*, **1964**, *II*, 475.
- 6) A. Bertrán. "Síntesis de nuevos Ditioéteres Fluorados y de sus Derivados de Platino (II)". 1992, Tesis de Licenciatura. Esc. de Ciencias Químicas, BUAP.
- 7) D Barnard, L. Bateman y J I. Cunneen en *Organic Sulphur Compounds*, Ed. Kharasch, Pergamon Press, Oxford, 1961, Vol I, 229.
- 8) F Challenger, *Aspects of the Organic Chemistry of Sulphur*. Butterworths, London, 1959, pp. 90-III
- 9) H Hauptmann y W.F. Walter, *Chem.Reviews*, **1962**, *62*, 347
- 10) G R. Pettit y E E. van Tamelen, *Org Reactions*, **1962**, *12*, 356
- 11) S. Sendlinger, J. Nicholson, E Lobkovsky, J Huffman, D Redher y G Chrstou, *Inorg Chem.*, **1993**, *32*, 204
- 12) I. Kruger, B Krebs y G. Henkel, *Angew Chem Int Ed*, **1992**, *31*, 54
- 13) D Coucouvanis, *Acc Chem Res*, **1991**, *24*, 1
- 14) V W Yam, G. Qi y K Cheung, *J Organomet Chem*, **1997**, *548*, 289
- 15) M Wada, S Natsume, S. Suzuki, A. Uo, M Nakamura, S Hayase y T. Erabi, *J Organomet.Chem*, **1997**, *548*, 223
- 16) R Fandos, M. Lanfranchi, A Otero, M A Pellinghelli, M J Ruiz y P Terreros, *Organometallics*, **1996**, *15*, 4725
- 17) I Tiburcio, "Estudio del Sistema Catalítico  $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\eta^4\text{-COD})]_2/\text{nP}\phi_3$ ", 1993, Tesis de Licenciatura, Fac de Química, UNAM
- 18) A Nakamura, N Ueyama, K Tatsumi, *Pure & Appl Chem*, **1990**, *62*, 1011
- 19) B Krebs, G Henkel, *Angew Chem Int Ed Engl*, **1991**, *30*, 769

- 20) J. A. Ibers y R. H. Holm. *Science*, **1980**, *209*, 223.
- 21) D. Cruz. "Síntesis de Moléculas Modelo Para la Fijación de Nitrógeno", **1986**. Tesis de Doctorado, Fac. de Química, UNAM.
- 22) E. Martín, "Compuestos Perazufrados de Pt (II). Estudio Conformacional y Reactividad Frente a Otro Centro Metálico". **1993**. Tesis Doctoral, Fac. de Química, UNAM
- 23) I. Dance, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 1037
- 24) P. Blower y J. Dilworth. *Coord Chem Rev*, **1987**, *76*, 121
- 25) A. Polo, E. Fernández, C. Claver y S. Castellón, *J. Chem Soc Chem Commun*. **1992**, 639
- 26) A. Polo, C. Claver, S. Castellón, A. Ruiz, J.C. Bayón, J. Real, C. Mealli y D. Masí. *Organometallics*. **1992**, *11*, 3525
- 27) J. Solé, C. Bo, C. Claver, A. Ruiz. *J Mol Cat*, **1990**, 163
- 28) A. Nakamura, N. Ueyama y K. Tatsumi. *Pure & Appl Chem*. **1990**, *62*, 1011
- 29) H. Torrens. "Palladium and Platinum Complexes of Bis(alkylthio)alkanes", **1977**. Tesis Doctoral. Department of Chemistry, University of Glasgow.
- 30) J.F. Harris y F.W. Stacey. *J Amer Chem Soc* **1961**, *83*, 840
- 31) A. Scanning, *Chem Rev*, **1965**, *65*, 385
- 32) Haran & Sharp, *J Chem Soc Perkin I Trans* **1972**, 34
- 33) G.A. Silvey y G.H. Cady, *J. Amer Chem Soc*, **1950**, *72*, 3624
- 34) H. Zahn y H. Zuber, *Chem Ber* **1953**, *86*, 172
- 35) M.E. Peach, *Can J Chem* **1968**, *46*, 2699
- 36) M.E. Peach y H.G. Spunney, *Can J Chem* **1971**, *49*, 644
- 37) P. Robson, M. Stacey, R. Stephens, y J.C. Tatlow, *J Chem Soc*, **1960**, 4754
- 38) W. F. Ward, S. Stierce, B. Chen y C. Lamborski, *J Fluor Chem* **1995**, *73*, 73
- 39) R. I. Morrison y R. N. Boyd. *Química Orgánica*, 5a ed. Addison Wesley Longman, México, 1998
- 40) C. Eischenbroich y A. Saft, *Organometallics*, VCH, New York, 1992

- 41) D C. Goodall, *J Chem Soc (A)* **1968**, 887-890
- 42) H.H Willard, L.L Merrit, J A. Dean y F A. Settle, Métodos Instrumentales de Análisis, Gpo Editorial Iberoamérica, México. 1991, p 482
- 43) K Nakanishi y P H. Solomon, Infrared Absorbtion Spectroscopy, Holden-Day. San Francisco. 1977
- 44) I.A Dean, Lange Manual de Química, 13<sup>a</sup> ed, McGraw -Hill. México. 1990