



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Síntesis de nuevos sulfóxidos y su  
reactividad frente al  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

T E S I S

Que para obtener el título de  
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

ISMAEL CERNA RAMIREZ



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

México, D. F.

2002

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO**

Presidente	CECILIO ALVAREZ TOLEDANO
Vocal	ARMANDO CABRERA ORTIZ
Secretario	MARIA DEL CARMEN V ORTEGA ALFARO
1er sup.	JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET
2do sup.	JOSE GUADALUPE LOPEZ CORTES


EL TEMA FUE DESARROLLADO EN EL INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM.

Asesor: MARIA DEL CARMEN V ORTEGA ALFARO



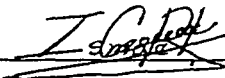
---

Supervisor tecnico: CECILIO ALVAREZ TOLEDANO



---

Sustentante: ISMAEL CERNA RAMIREZ



---

## Agradecimientos

---

### **A Dios**

*Por darme la oportunidad de vivir y el de poder experimentar diferentes sentimientos como dolor, tristeza, derrotas, y en estos momentos el sentir alegría.*

### **Al Dr. Cecilio**

*Por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio y brindarme su apoyo para poder realizar el trabajo que presento.*

### **A José**

*Por su ayuda en la enseñanza de técnicas de laboratorio y refortalecimiento de conocimientos adquiridos en mi formación académica en química orgánica.*

### **A mis padres**

*Por darme su amor día con día, por su apoyo y comprensión en los momentos más difíciles, por impulsarme con cariño y respeto a lograr mis objetivos. Por enseñarme que todo tiene solución y que todo se puede lograr si se desea.*

### **A Carmen**

*Por darme su apoyo y asesoramiento para realizar uno más de mis objetivos.*

**Al equipo de trabajo del laboratorio 4 de química inorgánica del instituto de química de la UNAM**

*Por permitirme pertenecer a un equipo de investigación y de constante superación personal.*

### **A mi papá**

*Por ser los dos seres más preciados en la vida, padre y amigo. Por su forma tan especial de hablarme, al reprenderme cuando algo no le parecía. Pero su reprimenda estaba encaminada a mi superación personal, diciendo que al hombre solo lo detiene, para lograr sus objetivos, el mismo.*

### **A mis hermanos**

*Catalina, Xochitl y Efren.*

*Por su constante motivación a realizar mis sueños, por regalarme cada día una satisfacción más al verlos crecer como personas y en conocimientos. Por sus constantes bromas y risas, por ser el alimento de mi corazón y de mi alma.*

### **A mi mamá**

*Que desde niño hasta ahora siempre me espera con una sonrisa y palabras que me hacen sentir el más grande de los hombres. Pero que no por esto, dejo de llamarme la atención cuando no realizaba mis tareas.*

### **A mis amigos de la secundaria N.68 del grupo "H", generación 1982 - 1985 de Naucalpan**

*Por sus porras para ser el mejor, en los deportes y en el estudio, del plantel. Por que con sus palabras "tú triunfo es mi triunfo" he logrado muchas metas y esta es una de ellas.*

## Dedicatorias

### **A la Facultad de Química**

*Hay muchas cosas que no puedo expresar con palabras pero mi sentir lo quiero compartir con el siguiente relato...*

*Las preguntas tontas no tienen respuestas*

*Cercana a la noche, bajo frondoso árbol, encontré una niña que, sentada, hacía recargar su cara sobre sus manitas, y sus brazos sobre sus rodillas recogidas.*

*Conmovido por esa imagen me acerqué y con la sonrisa más mía le dije: "¡Hola mujercita! ¿Te puedo ayudar en algo?".*

*Levantó su grácil cabeza y, mientras aparecía en sus ojos un brillo de esperanza, me habló con una mezcla de alegría y tristeza: "Quiero saber por qué los adultos no dicen las cosas por su nombre. Por qué no dicen con verdad lo que quieren y lo que sienten. Y por qué no contestan cuando les preguntamos muchas cosas que queremos saber".*

*El silencio invadió mi lengua.*

*La hermosa niña viéndome sin saber qué hacer o decir, antes de marcharse habló con una mirada que decía: "Perdona, me olvidaba que tú también eres adulto".*

Emilio Rojas

## ÍNDICE

### CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN	1
--------------	---

### CAPÍTULO II

#### GENERALIDADES

II.1. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos	4
--	---

II.2. Complejos de carbonilhierro de ligantes organosulfurados	6
--	---

OBJETIVOS	10
-----------	----

### CAPÍTULO III

#### PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Reactivos y equipo	11
---------------------------	----

III.2. Preparación del 1-(1,3-ditiofan-2-iliden)acetona	12
---	----

III.3. Preparación del 1-(1-oxo-1,3-ditiofan-2-iliden)acetona	14
---	----

III.4. Reacción del 1-(1-oxo-1,3-ditiofan-2-iliden)acetona con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	16
---	----

## CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS	18
IV.1. De 1-(1,3-ditiolan-2-iliden)acetona	19
IV.2. De 1-(1-oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)acetona	21
IV.4. De 1-(1-oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)acetona con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	24

## CAPÍTULO V

CONCLUSIONES	28
--------------	----

## CAPÍTULO VI

REFERENCIAS	30
-------------	----

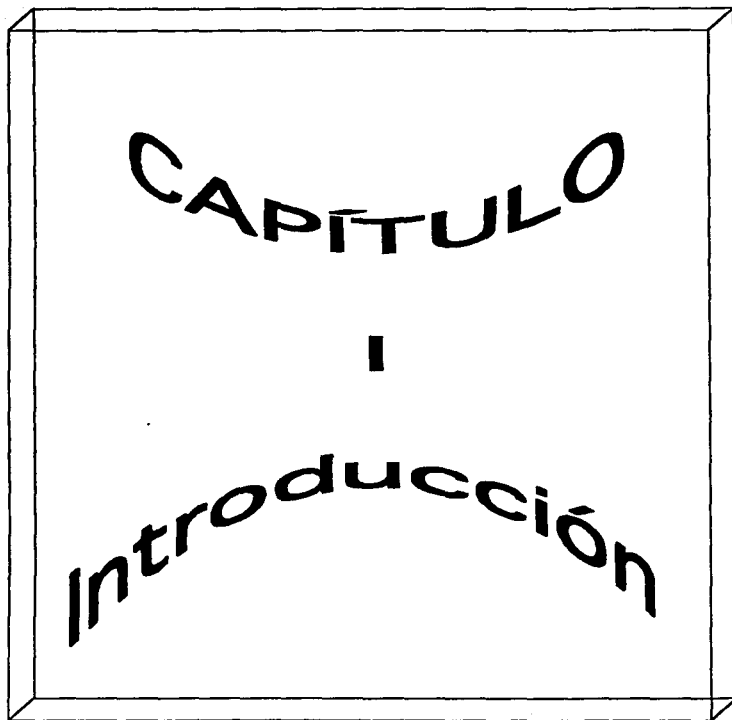
### APÉNDICE ESPECTROSCÓPICO

1-(1,3-ditiolan-2-iliden)acetona	34
1-(1-oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)acetona	38
3,3,3,7,7,7-hexacarbonil-4-oxo-2-(2-oxo-propiliden)-1,4-ditio-2,7-diferratriciclo[2,2,1,1,3,4]heptano	41

APÉNDICE CRISTALOGRAFICO DE 14	46
--------------------------------	----



Síntesis de nuevos sulfóxidos y su reactividad frente al  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



---

## INTRODUCCIÓN

En la síntesis orgánica existen diversos métodos para la oxidación de sulfuros a sulfóxidos. J. Drabowicz<sup>1</sup> publicó una revisión acerca de la síntesis de sulfóxidos.

Algunos de los agentes oxidantes empleados comúnmente en este tipo de procesos son: el peróxido de hidrógeno, perácidos, ácido nítrico, nitrato cérico amoniacal, algunos derivados del iodobenceno, etc.

De las múltiples aplicaciones que tienen los sulfóxidos, podemos mencionar su uso en inducción asimétrica, un ejemplo de esto, es la preparación de sulfóxidos enantioméricamente enriquecidos que son aplicados en la síntesis estereoselectiva de productos naturales<sup>2</sup>; o bien como sustratos de partida o en la síntesis de intermediarios clave. Los aril alquil sulfóxidos han sido preparados por varios métodos como son la síntesis de Andersen<sup>3a</sup>, la oxidación modificada de Sharpless<sup>3b</sup>, la oxidación biológica del correspondiente sulfuro<sup>3c</sup> y resolución cinética de enantiómeros enriquecidos de sulfóxidos por oxidación enantioselectiva hacia la sulfona correspondiente<sup>3d</sup>.

Por otro lado, los sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados se pueden coordinar a unidades de  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  y  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  para formar complejos  $\eta^2$  o  $\eta^4$ . C. Cano<sup>4</sup> encontró que cuando la dibencillidenacetona es tratada con un exceso de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , se obtienen 3 complejos de hierro ( $\eta^2$ ,  $\eta^4$ ,  $\eta^2\eta^2$ ), que son los esperados.

En el equipo de trabajo del Dr. C. Alvarez se ha estudiado el comportamiento de los compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, modificando las características estructurales de este tipo de sistemas como es el caso de los isómeros *orto*, *meta* y *para* del ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacético<sup>5</sup> en donde se han sustituido los hidrógenos de la posición  $\beta$  al grupo carbonilo por átomos de azufre, encontrándose que cuando este tipo de sustratos reaccionan con  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , hay la formación de complejos tipo  $\mu$ , en lugar de los  $\eta^2$  y/o  $\eta^4$  esperados. Considerando estos antecedentes, se extiende la conjugación de los sistemas anteriores preparándose el 4-Fenil-1-(1-3-ditioalan-2-iliden)-3E-buten-2-ona<sup>6</sup>, el cual se hace reaccionar con  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , obteniéndose el complejo  $\eta^4$  y dos complejos dinucleares de hierro (0) en donde se presenta inserción de dos unidades metálicas de Fe en el enlace C-S.

Por todo lo anterior, nuestro interés en llevar a cabo este trabajo, es para estudiar la reactividad del 1-(1-oxo-1,3-ditioalan-2-iliden)acetona, frente al  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , el cual es un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, disustituido en posición  $\beta$  por heteroátomos de azufre, que presenta un azufre oxidado en forma de sulfóxido.

# CAPÍTULO

## II

*Generalidades y objetivos*

---

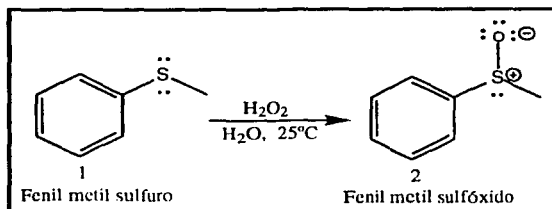
## GENERALIDADES

### OXIDACIÓN DE SULFUROS A SULFÓXIDOS

La preparación de sulfóxidos orgánicos en la síntesis orgánica moderna, es un tema de considerable interés, por esta razón se han desarrollado diversos métodos de preparación de estos compuestos.

En 1865 Märcker<sup>7</sup> describió la síntesis del dibencilsulfóxido por la oxidación del dibencilsulfuro con ácido nítrico. Después una variedad de productos fueron preparados por el mismo método.

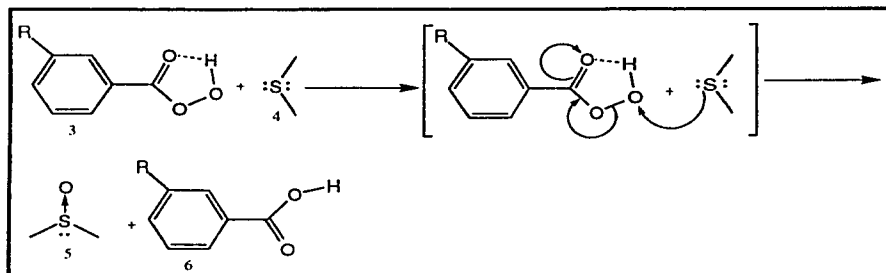
Polard, Robinson<sup>8</sup> y recientemente Bordwell y Boutan<sup>9</sup> usaron el ácido nítrico en anhídrido acético, para preparar arilalquil sulfóxidos, más tarde en 1908 Gazdae, Smiles<sup>10</sup> y Hinsberg<sup>11</sup> reportaron independientemente que el sulfuro **1** puede ser oxidado cuantitativamente al sulfóxido **2** haciendo uso del peróxido de hidrógeno en acetona o solución acuosa a temperatura ambiente. Este oxidante ha sido utilizado para la síntesis de los sulfóxidos alifáticos, aromáticos y heterocíclicos<sup>12,13</sup>, teniendo como principal desventaja los largos tiempos de reacción. Este procedimiento se realiza a condiciones ambiente, por lo cual puede ser aplicado para la preparación de sulfóxidos sensibles a las condiciones ácidas (esquema 1).

*Esquema 1*

En 1928 Lewin<sup>14</sup> reportó la oxidación de sulfuros utilizando ácido perbenzoico a temperatura y presión estándar ( $T=25^\circ\text{C}$ ,  $P=1\text{ atm}$ ). Una gran variedad de perácidos pueden ser usados para esta transformación. Este autor, también observó que el ácido perbenzoico efectúa algunas oxidaciones en las cuales el peróxido de hidrógeno y otros oxidantes fallan, sin embargo, la oxidación asimétrica empleando perácidos quirales, proporciona bajos rendimientos. Los perácidos utilizados para llevar a cabo la oxidación asimétrica de sulfuros han sido exhaustivamente descritos por Nudelmann<sup>15</sup>. Por otro lado, Criegee<sup>16</sup> sugirió que la efectividad de los peroxiácidos como oxidantes es resultado de la fuerte polarización del enlace oxígeno-oxígeno, ya que el peroxiácido puede disociarse más rápidamente que el peróxido de hidrógeno bajo la influencia de un reductor.

Un posible mecanismo de oxidación utilizando peroxiácidos involucra un ataque nucleofílico del sulfuro **4** a la forma cíclica del peroxiacido **3**, esta

especie se encuentra intramolecularmente enlazada a través de un puente de hidrógeno y por lo tanto presenta un arreglo adecuado para promover la reacción de desplazamiento nucleofílico sin la formación de intermediarios iónicos, como refiere el mecanismo de Criegee<sup>16</sup> (esquema 2).



Esquema 2

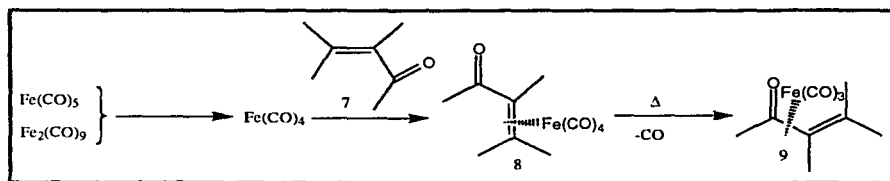
## COMPLEJOS DE HIERRO

Los complejos de hierro (0) de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas fueron sintetizados por primera vez hace más de 20 años<sup>17</sup>. Estos compuestos han sido menos estudiados que los de los dienos conjugados<sup>18</sup> correspondientes, sin embargo, en la última década se ha incrementado su estudio, por ejemplo, Thomas<sup>19</sup> ha transformado los complejos  $\eta^4$ -Tricarbonilhierro (0) de la bencilidenacetofenona o sus análogos en complejos de cetonas,



ceteniminas y ha estudiado la reactividad de estos compuestos frente a diferentes compuestos no saturados.

Las cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas por lo general se pueden coordinar a unidades de carbonilhierro de dos maneras:  $\eta^2$  o  $\eta^4$ . Los carbonilos de hierro [ $\text{Fe}(\text{CO})_5$  o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ] reaccionan con cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas **7** bajo condiciones suaves para formar los correspondientes complejos  $\eta^2$ -tetracarbonilhierro **8** y  $\eta^4$ -tricarbonilhierro **9**. Muchos de estos complejos son obtenidos como sólidos cristalinos y además, son relativamente estables al calor en ausencia de luz y aire (esquema 3).



Esquema 3

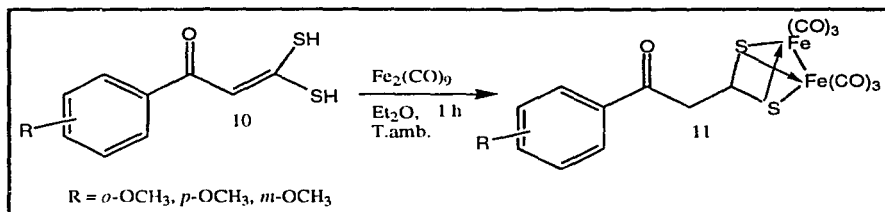
Debe señalarse que el empleo del  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  es preferible al del  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , debido a la elevada toxicidad y volatilidad de este último. El método térmico consiste en utilizar una suspensión del  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  en un disolvente inerte como benceno, tolueno o éter etílico anhidro, en un intervalo de temperatura entre 20-60°C obteniéndose por lo general

complejos tetracarbonildihierro de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas<sup>17</sup>, las cuales pueden sufrir descomposición y producir el correspondiente complejo tricarbonilhierro o bien mezclas de ambos, como ocurre con la bencilidénacetona, en la que se obtiene como único producto de reacción el complejo bencilidénacetona- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ .

El método<sup>20</sup> que involucra la irradiación directa de una mezcla de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  con un compuesto carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado (en solución frecuentemente) conduce a una foto-descomposición parcial del complejo  $\pi$ -olefínico. Sin embargo, cuando ciertos compuestos olefina- $\text{Fe}(\text{CO})_4$  son térmicamente inestables, es preferible emplear el procedimiento fotoquímico. En ambos casos, los complejos de hierro de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas pueden ser almacenados por largos periodos de tiempo sin descomposición bajo atmósfera de nitrógeno.

El primer complejo carbonílico de hierro con azufre, fue el derivado etilmercaptopo  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SEt}]_2$  reportado por Reihlen<sup>21</sup> y colaboradores (aunque solo lo pudieron obtener en solución); éste fue preparado a partir de una suspensión alcalina de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  con  $\text{EtSH}$  y atmósfera de  $\text{CO}$ , investigaciones posteriores mostraron que dicho complejo y análogos del grupo alquilo, como el ariltiotricarbonilhierro podían ser preparados a partir de carbonilos de hierro y mercaptanos, disulfuros o tioésteres<sup>22</sup>.

Por otro lado, con la finalidad de conocer el comportamiento de ligantes carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados disustituídos en posición  $\beta$ , por átomos de azufre C. Alvarez<sup>5</sup> y colaboradores llevaron a cabo la reacción entre el  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  y los isómeros *orto*, *meta* y *para* del ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacético **10** obteniéndose sorpresivamente en lugar de los posibles complejos  $\eta^2$  y  $\eta^4$  esperados como productos de reacción, los nuevos complejos dinucleares tipo  $\mu$  **11** (esquema 4).



Esquema 4

Nuestro interés es estudiar la reactividad de los sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados disustituídos en posición  $\beta$  por átomos de azufre y para poder realizarlo se plantearon los siguientes objetivos.

## OBJETIVOS

Sintetizar la 1-(1,3-ditiolan-2-iliden)acetona que posee dos átomos de azufre en posición  $\beta$  al grupo carbonilo.

Realizar la reacción de oxidación de la 1-(1,3-ditiolan-2-iliden)acetona, para obtener el compuesto 1-(1-oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)acetona, en donde uno de los átomos de azufre se encuentra oxidado en la forma de sulfóxido.

Realizar la reacción de coordinación del sulfóxido sintetizado con nonacarbonilhierro.

Caracterizar los compuestos obtenidos por las técnicas espectroscópicas convencionales y difracción de Rayos-X cuando sea posible.

Síntesis de nuevos sulfóxidos y su reactividad frente al  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,



## PARTE EXPERIMENTAL

### *Reactivos y equipo*

En las reacciones se emplearon reactivos marca Aldrich y el disolvente utilizado (THF) fue destilado previamente sobre sodio y benzofenona, además en todas las reacciones se utilizó atmósfera de nitrógeno.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , fueron obtenidos en un espectrómetro JEOL de 300 MHz, utilizando como referencia interna tetrametilsilicio y cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente. Los espectros de Infrarrojo se efectuaron en un aparato Perkin Elmer 283B. La Espectrometría de Masas se realizó en un espectrómetro JEOL JMS-AX505, usando la técnica de impacto electrónico.

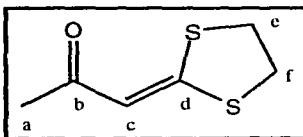
La separación de la mezcla de reacción se efectuó mediante cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria alúmina y gel de sílice marca Merk (malla 70-230 ), eluyendo con gradientes de Hexano : AcOEt y AcOEt : Acetona.

El nonacarbonildihierro fue preparado de acuerdo al método reportado en la literatura<sup>23</sup>. La cuantificación del rendimiento de todas las reacciones realizadas se hizo mediante el peso de los productos utilizando una balanza analítica OHAUS modelo Explorer E12140.

***Preparación del compuesto 1-(1,3-ditiofan-2-iliden)acetona (12)***

En un matraz de bola se disuelve 25 mmol de *tert*-butoxido de potasio (*t*-BuOK) en aproximadamente 150 ml de THF anhidro y se agrega gota a gota una mezcla preparada con 12.5 mmol de acetona y 12.5 mmol de CS<sub>2</sub> en THF por medio de un embudo de adición. A los 45 minutos de reacción se agrega 12.5 mmol de dibromoetano y se deja reaccionar por 24 h a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de este tiempo se elimina el disolvente por destilación al vacío y el precipitado obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando como eluyente diferentes gradientes de Hexano : AcOEt, y como fase estacionaria alúmina neutra.

El producto fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN <sup>1</sup>H, y <sup>13</sup>C así como por espectrometría de masas.

*1-(1,3-ditiolan-2-iliden) acetona***Compuesto 12**

Fórmula molecular:  $C_6H_8OS_2$

Peso molecular: 160 g/mol

Punto de fusión: 67°C

IR ( $CH_2Cl$ )  $cm^{-1}$ : 1500.60 (C=O); 1645.55 (C=C).

EM-IE m/z : 160 [ $M^+$ ](100)

RMN  $^1H$  ( $CD_3Cl$ ) 300 MHz: 2.18(s, 3H,  $H_a$ ); 3.34(t, 2H,  $H_p$ ); 3.42(t, 2H,  $H_e$ ); 6.62(s, 1H,  $H_c$ ).

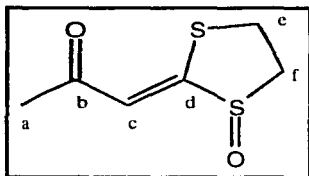
RMN  $^{13}C$  ( $CD_3Cl$ ) 75 MHz : 29.7( $C_a$ ), 35.3( $C_f$ ), 38.9( $C_e$ ), 112.03( $C_c$ ), 165.1( $C_d$ ), 193.2( $C_b$ ).



***Preparación del sulfóxido 1-(1-oxo-1,3-ditolan-2-iliden) acetona, (13)***

En un matraz de bola se disuelve 6.25 mmol de ácido *meta* cloro perbenzoico (AMCPB) en aproximadamente 150 ml diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y se agrega gota a gota una solución preparada con 6.25 mmol del compuesto **12** disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por medio de un embudo de adición. Se deja reaccionar por 24 h a temperatura ambiente con atmósfera de nitrógeno. Después de este tiempo se elimina el disolvente por destilación al vacío y el sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna utilizando como eluyente diferentes gradientes de AcOEt : Acetona y como fase estacionaria alúmina neutra.

El producto obtenido fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  además de espectrometría de masas.



*1-(1-oxo-1,3-ditiolan-2-iliden) acetona*

**Compuesto 13**

Fórmula molecular:  $C_6H_8O_2S_2$

Peso molecular: 176 g/mol

Punto de fusión: 95°C

IR ( $CH_3Cl$ )  $cm^{-1}$ : 1535.54 (C=O); 1668.47 (C=C); 1049.48 (S=O)

EM-IE m/z: 176 [ $M^+$ ](30), 43 [ $M^+ - C_4H_5OS_2$ ] (100).

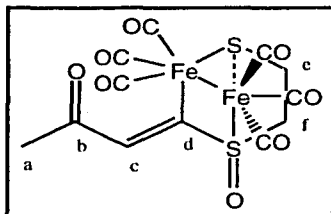
RMN  $^1H$  ( $CD_3Cl$ ) 300 MHz: 2.35(s, 3H,  $H_a$ ); 3.23(m, 2H,  $H_e$ ); 3.70(m, 2H,  $H_f$ ); 7.05(s, 1H,  $H_c$ ).

RMN  $^{13}C$  ( $CD_3Cl$ ) 75 MHz: 30.4( $C_a$ ), 31.7( $C_e$ ), 52.9( $C_f$ ), 121.5( $C_c$ ), 164.08( $C_d$ ), 195.2( $C_b$ ).

***Reactividad del compuesto 13 frente al  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$*** 

En un matraz de bola se disuelve 0.56 mmol del compuesto **13** en 150 ml aproximadamente de THF anhidro y se agrega 0.56 mmol de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , se deja reaccionar en atmósfera de nitrógeno por 4 h, después de este tiempo la mezcla de reacción se filtra a través de alúmina neutra, y el disolvente se elimina por destilación al vacío, el producto obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando como eluyente diferentes gradientes de Hexano : AcOEt y como fase estacionaria gel de sílice.

Se aislaron 2 compuestos uno de ellos **14** se caracterizó por espectroscopía de IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , espectrometría de masa y difracción de rayos X.



3,3,3,7,7,7-hexacarbonyl-4-oxo-2-(2-oxo-propiliden)-1,4-dithio-2,7-diferratriciclo [2,2,1,1<sup>3,4</sup>] heptano.

Compuesto 14

Fórmula molecular:  $C_{12}H_8O_8S_2Fe_2$

Peso molecular: 456 g/mol

Punto de fusión: 83°C

IR (CH<sub>3</sub>Cl) cm<sup>-1</sup>: 2022; 2047.86, 2084.17, (CO-Fe).

EM-IE m/z:  $[M^+ - 28] = 428 (20), 43 [M^+ - C_{10}H_5O_7S_2Fe_2](100)$ .

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>Cl) 300 MHz: 2.34(s, 3H, H<sub>a</sub>); 7.35(s, 1H, H<sub>c</sub>); 2.62-3.58(multipletes, H<sub>e</sub>, H<sub>f</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>Cl) 75 MHz: 26.9(C<sub>e</sub>), 29.9(C<sub>a</sub>), 32.9(C<sub>f</sub>), 67.9(C<sub>d</sub>), 135.4(C<sub>c</sub>), 190.8(C<sub>b</sub>).

Síntesis de nuevos sulfóxidos y su reactividad frente al  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

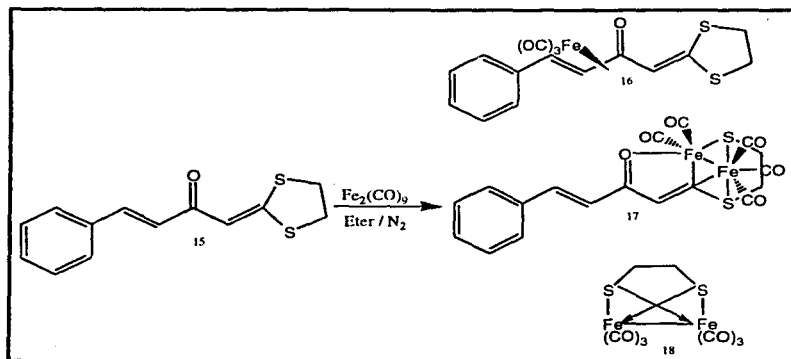
# CAPÍTULO

## IV

*Discusión de Resultados*

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

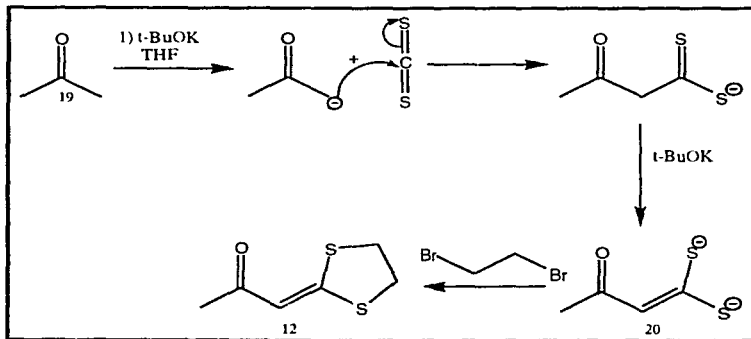
En el equipo de trabajo del Dr. Cecilio Alvarez se ha estudiado el comportamiento químico que presentan diversos sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados frente al nonacarbonilhierro. Asimismo se ha estudiado el comportamiento de estos ligandos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados cuando se encuentran disustituidos en posición  $\beta$  por un átomo de azufre, un ejemplo de estos compuestos es el 4-fenil-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3E-buten-2-ona<sup>6</sup>, el cual cuando se hace reaccionar con el  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , da lugar a la formación de tres diferentes complejos, **16** mono y **17,18** dinucleares de Fe (0) (esquema 5).



Esquema 5

Por lo anterior nos pareció de interés estudiar el comportamiento químico del compuesto **13** el cual presenta un sistema carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado disustituido en posición  $\beta$  por azufre, además uno de los átomos de azufre se encuentra oxidado. Con el objetivo de observar como se modifican los patrones de reactividad al hacerlo reaccionar con  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

Después de realizar una extensa revisión bibliográfica se encontraron diversos métodos para la síntesis de los compuestos **12** y **13**. En el caso del 1-(1-3-ditiolan-2-iliden)acetona **12**, se utilizó como base al  $t\text{-BuOK}^{24}$ , este reactivo permite la formación del anión de la acetona, para que reaccione mediante una adición nucleofílica con el disulfuro de carbono  $\text{CS}_2$  formando el dianión **20**, este intermediario se alquila por medio de una sustitución nucleofílica bimolecular del bromo en el dibromoetano (esquema 6).



Esquema 6

El compuesto **12** se obtuvo como un sólido blanco que funde a 67°C con un rendimiento del 70%. En su espectro de IR se observa una banda de alta intensidad en 1500.60  $\text{cm}^{-1}$ , asignada al grupo carbonílico, además en 1645.55  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda que corresponde al grupo vinílico (*espectro 1*).

En el espectro de masas de **12** (*espectro 2*) se puede apreciar en  $m/z$  160 el ion molecular del compuesto, este pico tiene una abundancia relativa del 100%.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **12** (*espectro 3*) presenta una señal simple en 2.18 ppm que integra para 3H y pertenece a los hidrógenos del grupo metilo  $\text{H}_a$ , en 3.34 ppm, se observa una señal triple que integra para 2H que corresponde a los hidrógenos del grupo metileno  $\text{H}_f$  que se encuentra acoplada a otra señal triple en 3.42 ppm que integra para 2H y que pertenece a los hidrógenos  $\text{H}_e$ , por último, se observa en 6.62 ppm otra señal simple que pertenece al hidrógeno vinílico  $\text{H}_c$ .

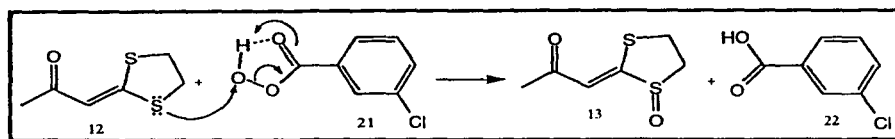
En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de **12** (*espectro 4*), se observa una señal en 29.7 ppm, que se asigna al carbono del grupo metilo  $\text{C}_a$ ; las siguientes dos señales se observan en 35.3 y 38.9 ppm y pertenecen al  $\text{C}_f$  y  $\text{C}_e$  respectivamente, en 112.0 ppm se encuentra una señal que pertenece al



átomo de carbono  $C_c$  y 165.1 ppm otra señal que pertenece al carbono vinílico sustituido por los dos átomos de azufre  $C_d$ , por último, en 193.2 ppm existe otra señal que pertenece al carbono del grupo carbonilo  $C_b$ .

Como se mencionó, con este método se obtiene un rendimiento del 70% para el compuesto **12**, además es importante destacar que la síntesis se realiza a temperatura ambiente. Otra ventaja que se consigue al usar *t*-BuOK es disminuir la cantidad de reacciones necesarias para obtener el producto final, lo que reduce el tiempo final de reacción, a diferencia del método empleado por A. Tullier<sup>25</sup> en 1962, en el cual el uso de teramilato de sodio permite la condensación de una molécula de acetona con una molécula de disulfuro de carbono, sin embargo para la síntesis de teramilato de sodio se requiere de 48 hr de reflujo en xileno, debido a esto, con el uso de *t*-BuOK se disminuye el tiempo de obtención del 1(1,3-ditiolan-2-iliden)acetona.

Una vez caracterizado completamente el compuesto **12**, se hace reaccionar por el método reportado por Lewin<sup>14</sup> en 1928 para la oxidación de sulfuros a sulfóxidos. Este método consiste en el uso del AMCPB<sup>14</sup>, el cual como menciona Criegee<sup>16</sup> involucra un ataque nucleofílico de la forma cíclica del peroxiácido por sulfuro, sin formación de intermediarios iónicos obteniéndose el compuesto 1-(1-oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)acetona **13** (esquema 7).



Esquema 7

El compuesto **13** fue obtenido como un sólido amarillo que funde a  $95^{\circ}\text{C}$ , con un rendimiento del 9.9 %. En su espectro de IR, se observa la banda de mayor intensidad en  $1535.54\text{ cm}^{-1}$ , asignada al grupo carbonilo y en  $1668.47\text{ cm}^{-1}$  una banda que corresponde al grupo vinilo y por último, una banda que se encuentra en  $1049.48\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al grupo sulfóxido  $\text{S}=\text{O}$  (*espectro 5*).

En el espectro de masas de **13** (*espectro 6*) se puede apreciar un pico en  $176\text{ m/z}$  que corresponde al peso molecular del compuesto y el pico base en  $43\text{ m/z}$  que corresponde al fragmento  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ .

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **13** (*espectro 7*), se observa una señal simple en  $2.35\text{ ppm}$  que integra para  $3\text{H}$  y que pertenece a los hidrógenos del grupo metilo  $\text{H}_a$ , en  $3.23\text{ ppm}$  se aprecia una señal triple que integra para  $2\text{H}$  que pertenecen a los átomos de hidrógeno del carbono unido al sulfuro  $\text{H}_c$  y se encuentra acoplada a otra señal triple en  $3.70\text{ ppm}$  que integra para  $2\text{H}$  que pertenecen a los hidrógenos del carbono unido al sulfóxido  $\text{H}_f$ ; en  $7.05\text{ ppm}$  aparece una señal simple, asignada al hidrógeno del carbono vinílico  $\text{H}_e$ .

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de **13** (*espectro 8*), se observa una señal en 30.4 ppm, que se asigna al grupo metilo  $\text{C}_a$ ; en 31.7 ppm se encuentra una señal que se asigna al metileno unido al grupo sulfuro  $\text{C}_e$  y en 52.9 ppm una señal que pertenece al metileno unido al sulfóxido  $\text{C}_f$ , en 121.5 ppm se puede ver una señal que corresponde al  $\text{C}_c$  y 164.08 ppm una señal para el  $\text{C}_d$ , ambas señales son asignadas a los carbonos olefínicos y por último, en 195.2 ppm la señal del grupo carbonilo  $\text{C}_b$ .

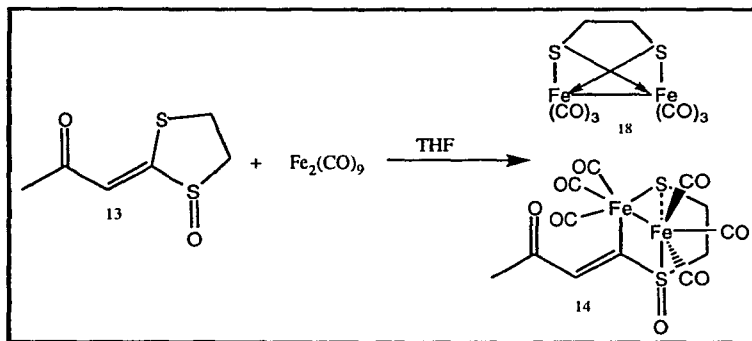
El rendimiento de **13** es muy bajo, pero es importante mencionar que se logró obtener selectivamente el 1-(1-oxo-1,3-ditiofan-2-ilideno)acetona, dicho compuesto posee en su estructura dos átomos de azufre en grupos funcionales diferentes, es decir, como un sulfuro y un sulfóxido.

Por otro lado, cabe resaltar que se pusieron en práctica diversos métodos para la obtención de **13**, por ejemplo el procedimiento utilizado por Märcker<sup>7</sup> usando ácido nítrico; el reportado por Gazdae, Smiles<sup>10</sup> y Hinsberg<sup>11</sup> utilizando peróxido de hidrógeno, obteniéndose el compuesto solo en trazas.

De los resultados anteriores se infiere que el uso del AMCPB es una buena técnica de síntesis para obtener el compuesto **13**, además es un método selectivo en la oxidación de solo uno de los átomos de azufre, esta

selectividad se debe a que existe una fuerte interacción entre uno de los átomos de azufre y el átomo de oxígeno en el compuesto **12**, provocando la oxidación del átomo de azufre que esta unido al carbón C<sub>r</sub>. (pag 11).

Una vez sintetizado y caracterizado completamente el compuesto **13**, se hizo reaccionar con el Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> en THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno, obteniéndose la formación de los complejos de hierro **18** y **14**, (esquema 8).



Esquema 8

El complejo **14** fue obtenido como un sólido cristalino, que funde a 83 °C, con un rendimiento 10 %. Su espectro de IR (**espectro 9**), muestra bandas a frecuencias de 2022.19, 2047.86, 2084.17 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los carbonilos metálicos, característicos para estos compuestos.

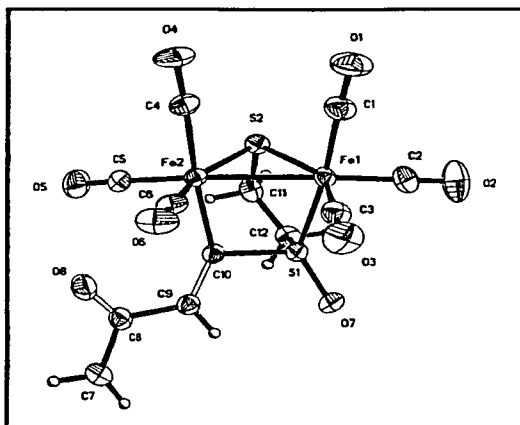
En la espectrometría de masas de **14** (*espectro 10*), no se observa el ion molecular solo se aprecia el fragmento  $[M^+ - 28]$  con 428 unidades de relación masa-carga, observándose posteriormente la pérdida sucesiva de 5 unidades de CO y un pico base en 43 m/z el cual corresponde al fragmento  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ .

En la espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$  de **14** (*espectro 11*), se observan dos señales simples, en 2.34 ppm que integran para tres hidrógenos que pertenecen al grupo metilo  $\text{H}_a$  y otra en 7.35 ppm que integra para un hidrógeno que pertenece al hidrógeno vinflico  $\text{H}_c$ . Además de estas señales se observa en 2.62-3.58 ppm un multiplete que pertenece a los hidrógenos del grupo metileno  $\text{H}_e$  y  $\text{H}_f$ .

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de **14** (*espectro 12*), se observa una señal en 26.9 ppm que corresponde al átomo de carbono del metileno unido al sulfuro  $\text{C}_e$ , otra señal en 29.9 ppm que se asigna al carbono metilénico  $\text{C}_a$ , en 32.9 ppm se aprecia una señal que se debe al átomo de carbono unido al sulfóxido  $\text{C}_f$ , también se puede ver otra señal que está en 67.9 ppm y que pertenece al  $\text{C}_d$  que se encuentra unido al sulfóxido y al átomo de hierro, en 135.4 ppm se observa una señal que corresponde a  $\text{C}_c$ , por último se pueden ver dos señales, una en 190.8 ppm que se asigna al carbonilo de cetona  $\text{C}_b$  y la otra en 206.6 ppm para los carbonilos metálicos.

Por último se confirmó la estructura de **14** propuesta por difracción de rayos-X del monocristal, en el (esquema 9) se observa que la molécula posee dos núcleos de hierro unidos por un enlace metal-metal, y se completa la esfera de coordinación alrededor de estos núcleos metálicos mediante tres unidades de carbonilo. La formación del complejo ocasiona una ruptura del enlace carbono-azufre insertándose entre estos dos átomos, un átomo de hierro ( $Fe_2$ ). El otro núcleo metálico se encuentra coordinado por el azufre del grupo sulfóxido ( $Fe_1-S_1$ ).

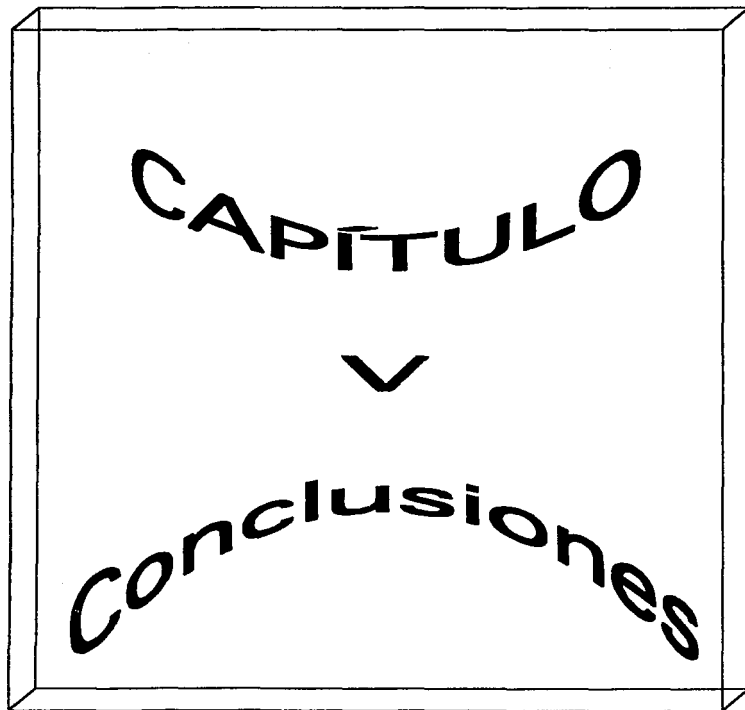
Con respecto al complejo **18**, éste se obtiene en trazas y ha sido preparado por diferentes métodos<sup>26</sup>, en particular como un subproducto de la reacción de coordinación del compuesto **15**<sup>6</sup> bajo condiciones de reacción muy semejantes a las empleadas en este trabajo, por lo que se comparó su espectroscopía con la reportada en la literatura, encontrándose que el compuesto **18** es el mismo que ha sido informado previamente. Por esta razón no se consideró importante reportar nuevamente su caracterización espectroscópica.



Esquema 9

Por último podemos decir que se logró encontrar un método sencillo y eficaz para la síntesis regioselectiva de sulfóxidos en rendimientos moderados, sin embargo, es de destacar el hecho de que mediante el método implementado se logra la oxidación de únicamente un átomo de azufre, aprovechando la fuerte interacción electrónica que existe entre el átomo de azufre y átomo de oxígeno del grupo carbonilo a través del sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado<sup>27</sup>.

Síntesis de nuevos sulfóxidos y su reactividad frente al  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



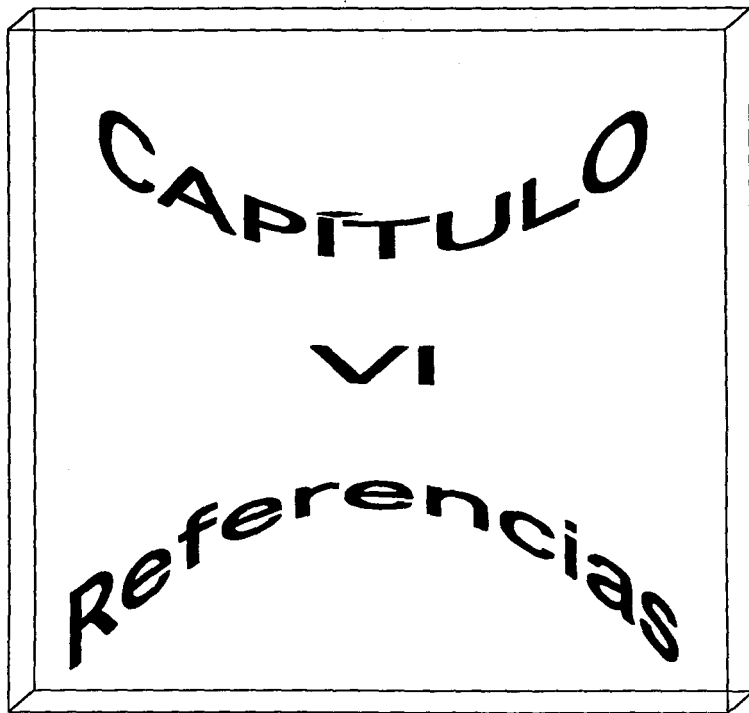


## CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis del 1-(1,3-ditiofan-2-iliden)acetona, este compuesto contiene un sistema carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado disustituido en posición  $\beta$  por dos heteroátomos de azufre.
- Se logró realizar la oxidación regioselectiva del 1-(1,3-ditiofan-2-iliden)acetona con el ácido *meta*-cloroperbenzoico (AMCPB), ya que solo uno de los átomos de azufre reacciona con el reactivo antes mencionado para formar el 1-(1-oxo-1,3-ditiofan-2-iliden)acetona.
- Se encontró que el 1-(1-oxo-1,3-ditiofan-2-iliden)acetona presenta una reactividad semejante al compuesto **15** cuando éste reacciona con nonacarbonildihierro, dando la formación de un complejo dinuclear de hierro **17**, en donde uno de los enlaces carbono-azufre es fragmentado mediante la inserción de un átomo de hierro, enlazándose con otro átomo de hierro a través de un enlace metálico y completando la esfera de coordinación alrededor de los átomos de hierro mediante la coordinación de unidades de CO así como por los pares de electrones de los átomos de azufre.

- Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas convencionales ( E.M., IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y en el caso particular del compuesto **14** se confirmó su estructura mediante difracción de rayos-X de monocristal.
- Se propone la extensión a este trabajo, con el propósito de establecer una generalidad para otros sulfóxidos análogos al 1-(1-oxo-1,3-ditiofan-2-iliden)acetona en presencia de nonacarbonildihierro.

Síntesis de nuevos sulfóxidos y su reactividad frente al  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



CAPITULO

VI

Referencias

**Referencias**

1. J. Drabowicz, *Organic Preparations and Procedures*, **1982**, 43.
2. Solladie, G.; Almario, A. *Tetrahedron: Asymmetry* 1995, 6, 559; Solladie, G.; Dominguez, C. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3898.
3. a) Andersen, K. K. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 93. b) Pitchen, P.; Dunach, E.; Deshmukh, M. N.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8188; Zhao, S. H.; Samuel, O.; Kagan, H. B. *Org. Synth.* **1989**, 68, 49. c) Pasta, P.; Carrea, G.; Holland, H.L.; Dallavalle, S. *Tetrahedron: Asymmetry* 1995, 6, 933. d) Komatsu, N.; Hashizume, M.; Sugita, T.; Uemura, S. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4529.
4. S. Bernés, R. A. Toscano, A. C. Cano, O. G. Mellado, C. Alvarez-Toledano, H. Rudler and J. Daran, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 15, 498.
5. C. Alvarez, R. Gutierrez, R. A. Toscano, M. Moya, L. Velasco, R. Rosas, R. Tapia and G. Penieres, *J. Coord. Chem.*, **1999**, 48, 383.

6. F.Ortega-Jiménez, M. C. Ortga-Alfaro, J. G. López-Cortés, R. Gutierrez-Pérez, R. A. Toscano, L. Velasco-Ibarra, E. Peña-Cabrera, C. Alvarez-Toledano, *Organometallic*. **2000**, *19*, 4127.
7. C. Märcker, *Ann.*, **1865**, *136*, 891.
8. A.Polard and R. Robinson, *ibid.*, **1926**, 3090.
9. F. G. Bordwell and B. J. Boutan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 717.
- 10.M. Gazdar and S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1908**, *93*, 1833.
- 11.O. Hinsberg, *Ber.*, **1908**, *41*, 2836.
- 12.S. Hunig and S. Boes, *Ann.*, **1953**, *579*, 23.
- 13.D. A. Peak and T. T. Walkins. *J. Chem. Soc.*, **1950**, 445.
- 14.L. Lewin, *J. Prokt. Chem.*, **1928**, *118*, 282.
- 15.A. Nudelman, *Phosphorus and Sulfur*, **1976**, *2*, 51.

- 16.R. Criegee, *Ann.*, **1945**, 560, 127.
- 17.L. S. Hegedus, R. Imwinkelreid, M. Alarid-Sargent, D. Drorak, Y. Satoh,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1109.
- 18.L. S. Hegedus, M. A. Schwindt, S. Delombert, R. Imwinkelreid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2264.
- 19.G. Morris, S.P. Saberi, S.E. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,  
**1993**, 209.
- 20.E. Koerner von Gustorf, F.W. Grevels, C. Krüger, G. Olbrich, F. Mark,  
D. Schulz, W. Wagner, *Z. Naturforsch.*, **1972** B27, 392.
- 21.H. Reihlen, A. Friedalsheim, W. Oswald, *Leigig. Ann. Chem.*, **1928**, 72,  
465.
- 22.R. B. King, " The Organic Chemistry of Iron ", Academic Prees, New  
York, **1978**.
- 23.E. H. Bray and W. Hbel, *Inorg. Synth.*, **1966**, 8, 178.

---

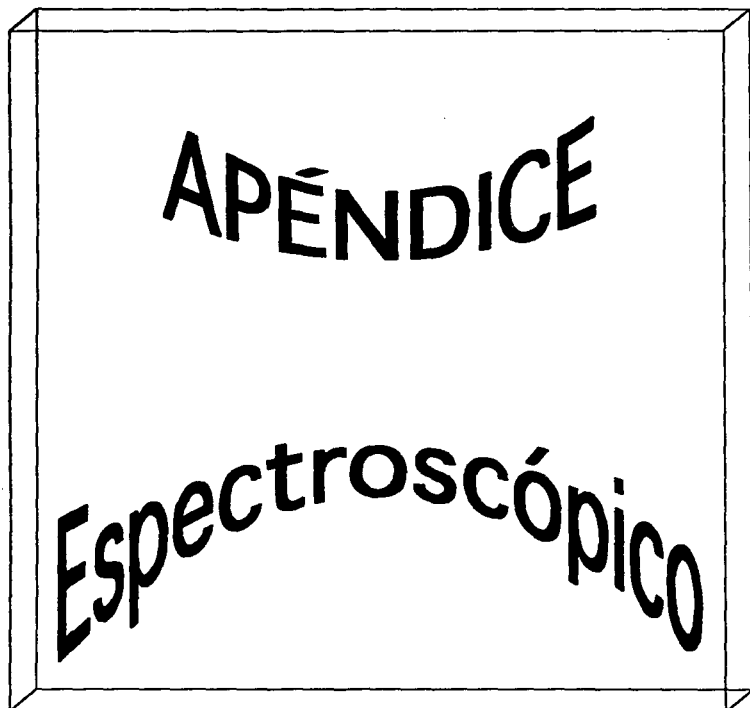
24. F. C. V. Larsson, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5341.

25. A. Thullier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1962**, 2182.

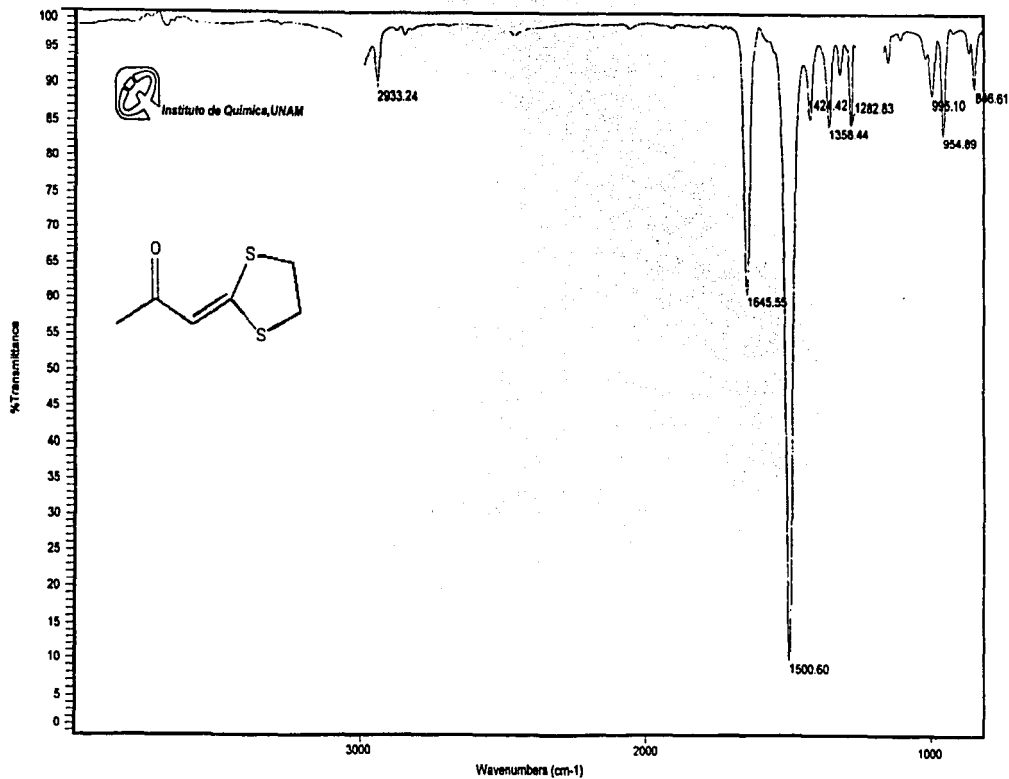
26. R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 1548.

27. P. Yates, T. R. Lunch and D. R. Moore, *Can. J. Chem.*, **1971**, *49*, 1467.

Síntesis de nuevos sulfóxidos y su reactividad frente al  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



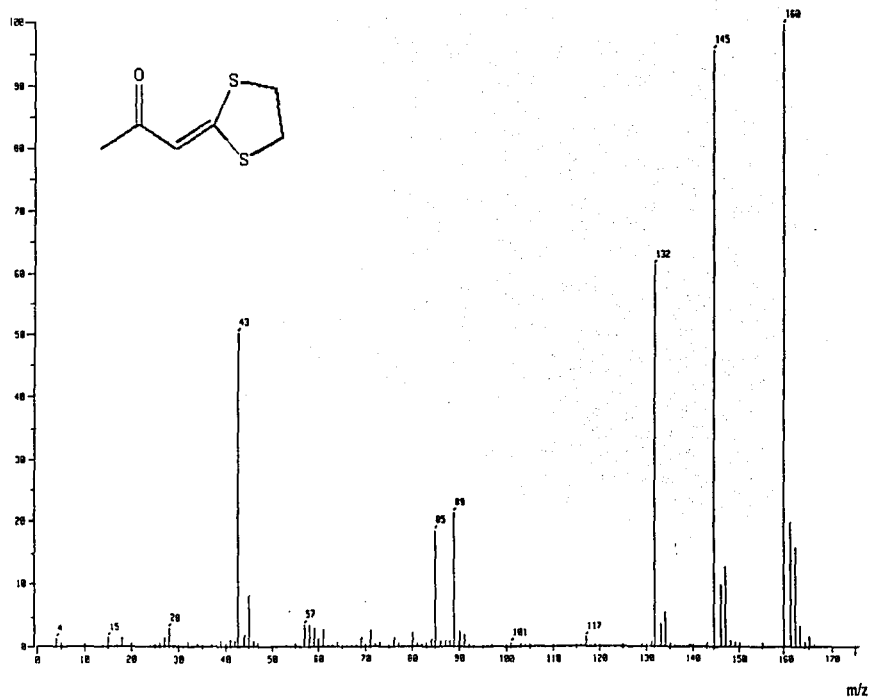




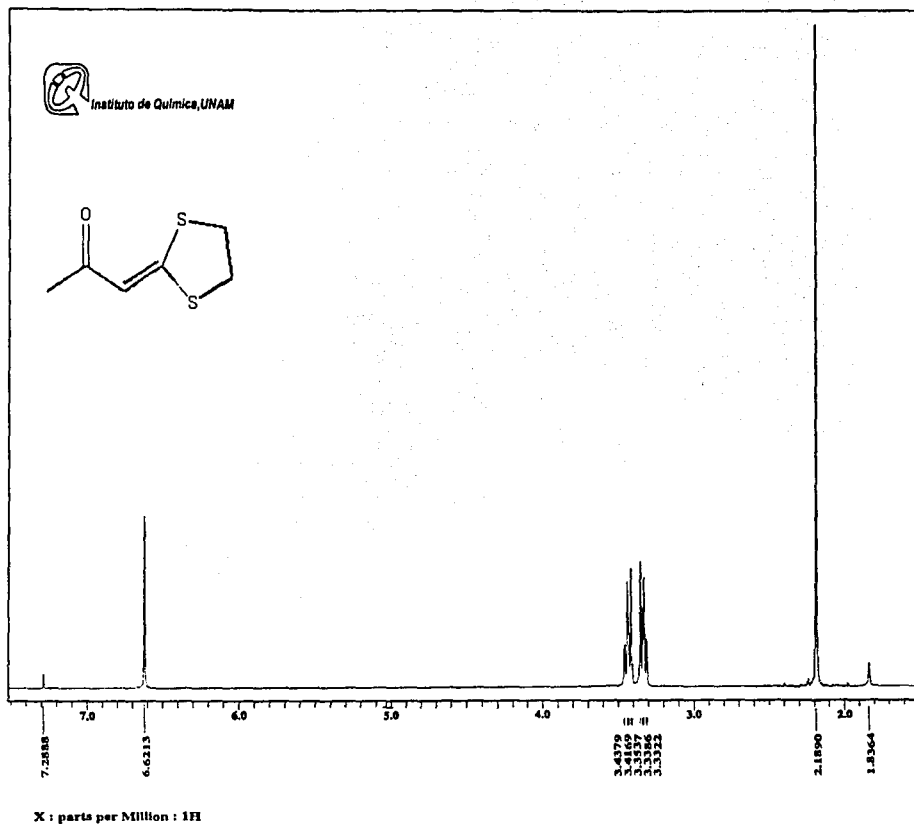
Espectro 1. Espectro de infrarrojo del compuesto 12

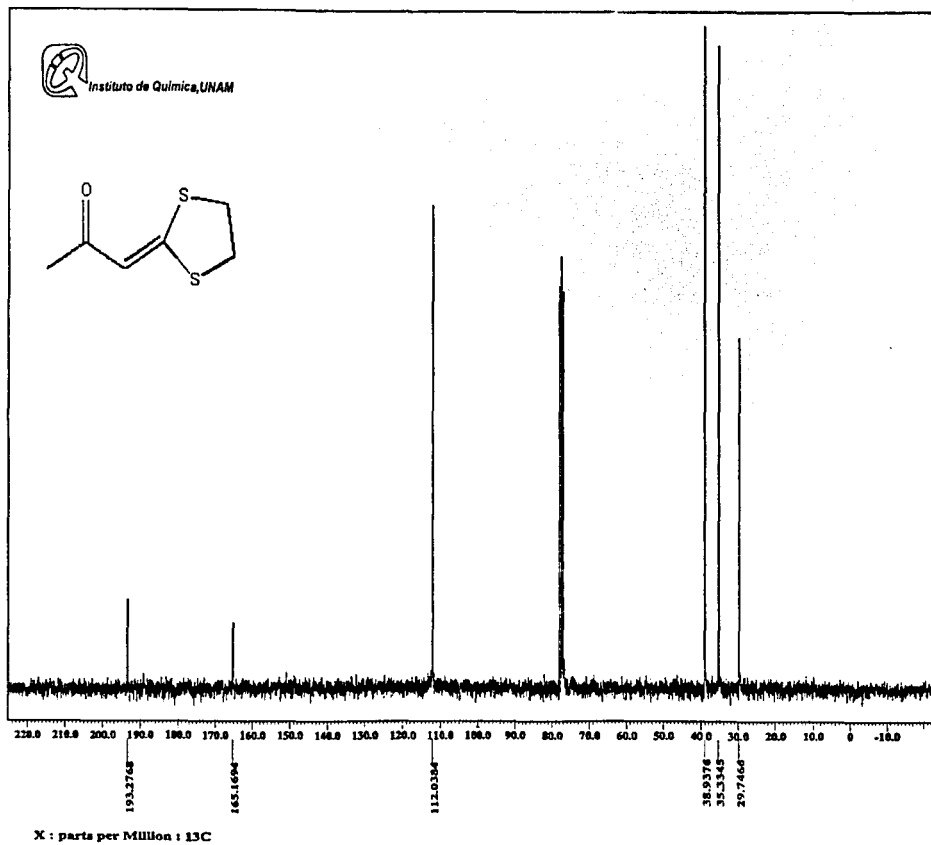


Instituto de Química, UNAM

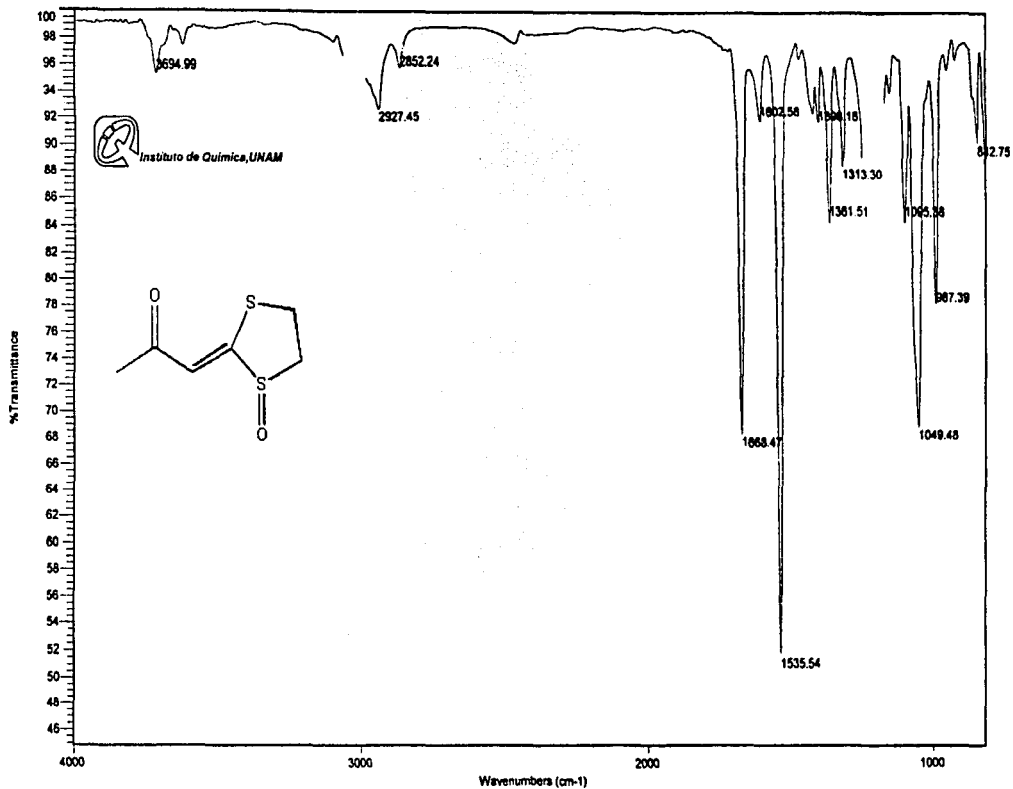


Espectro 2. Espectro de masas (impacto electrónico) para el compuesto 12

Espectro 3. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ) para el compuesto 12



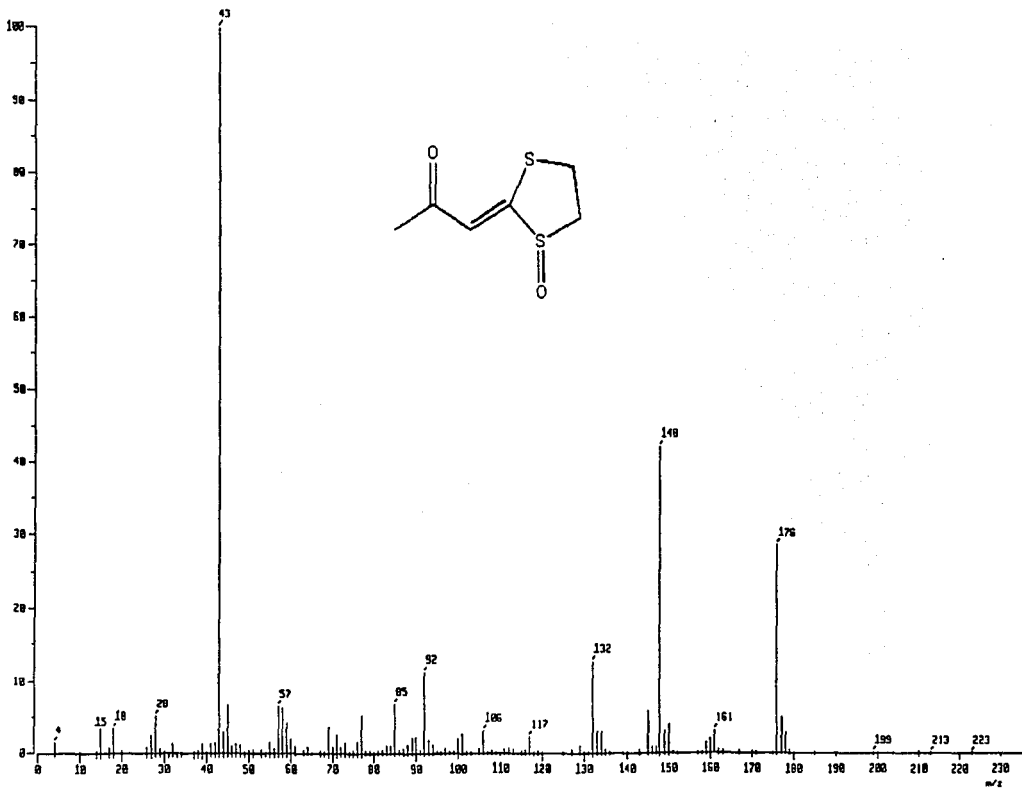
Espectro 4. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ) para el compuesto 12



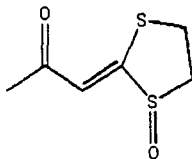
Espectro 5. Espectro de infrarrojo del compuesto 13

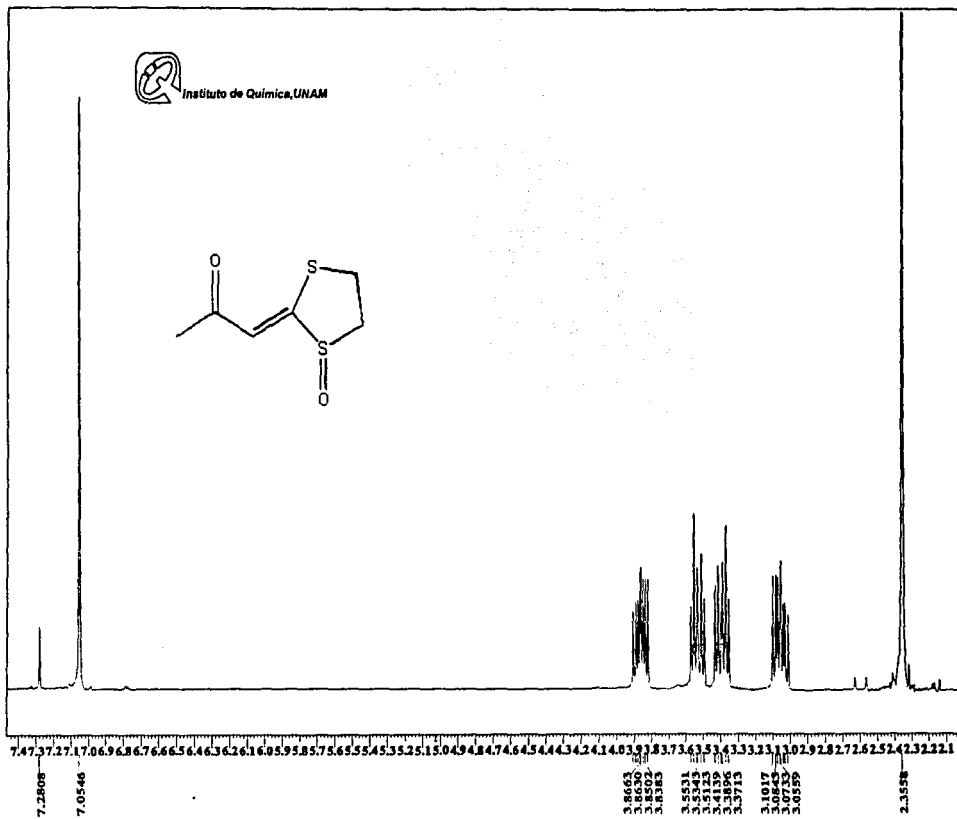


Instituto de Química, UNAM



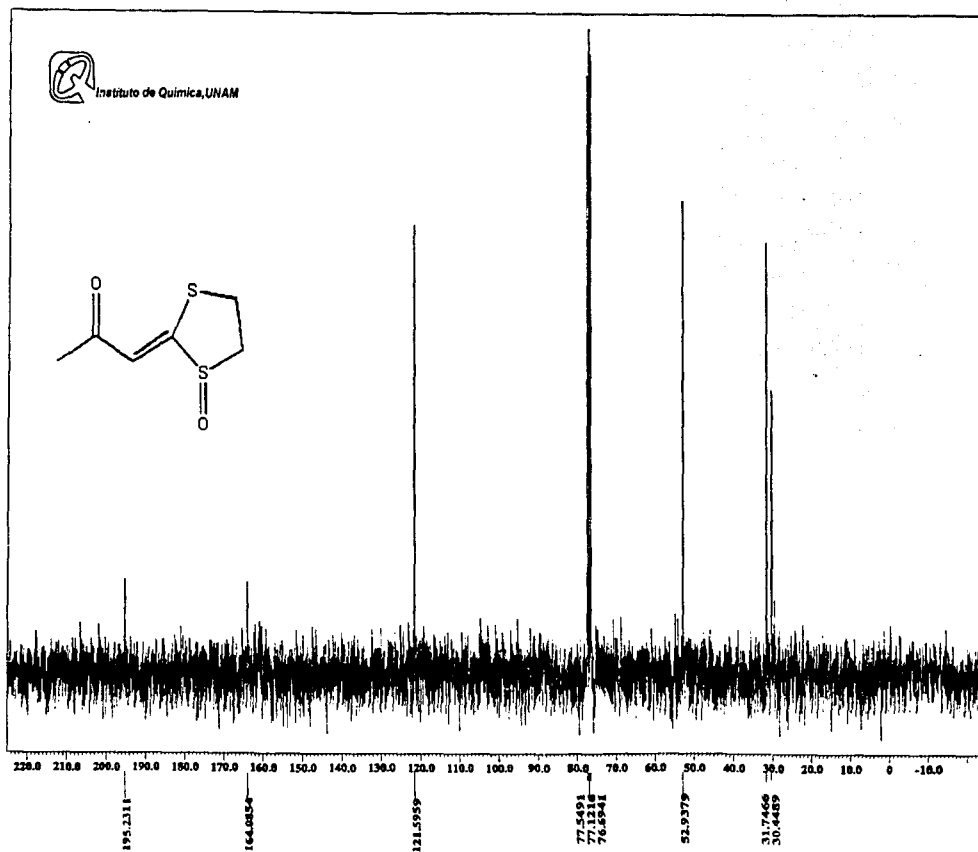
Espectro 6. Espectro de masas (impacto electrónico) para el compuesto 13





X : parts per Million : 1H

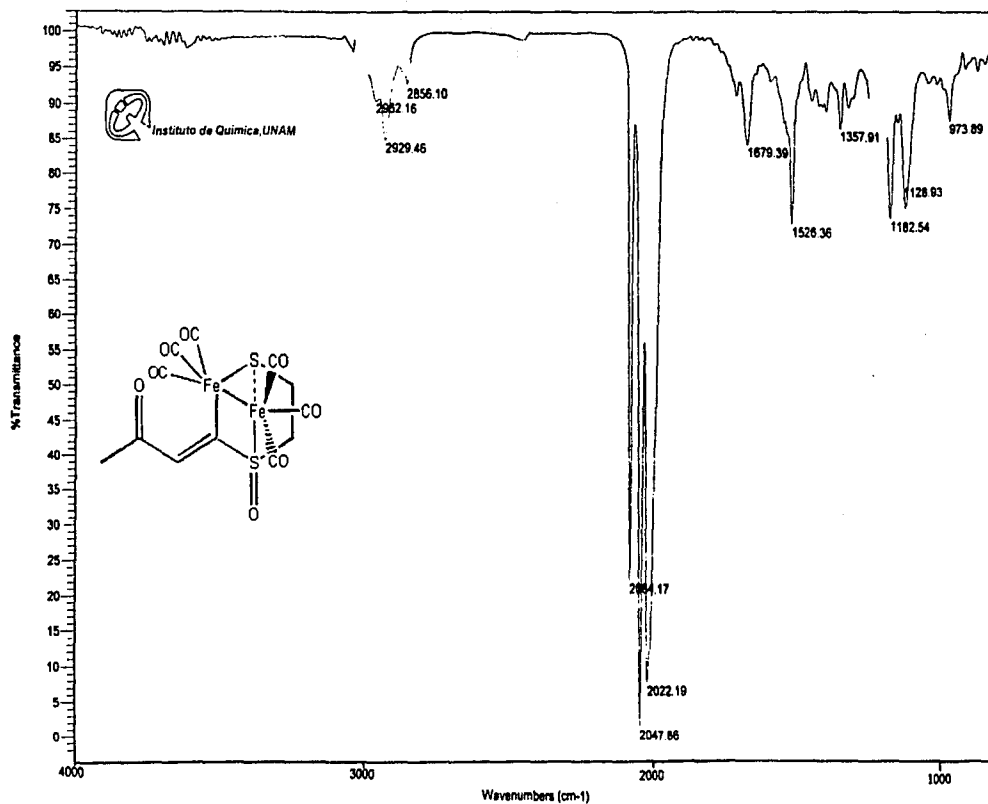
Espectro 7. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>Cl) para el compuesto 13



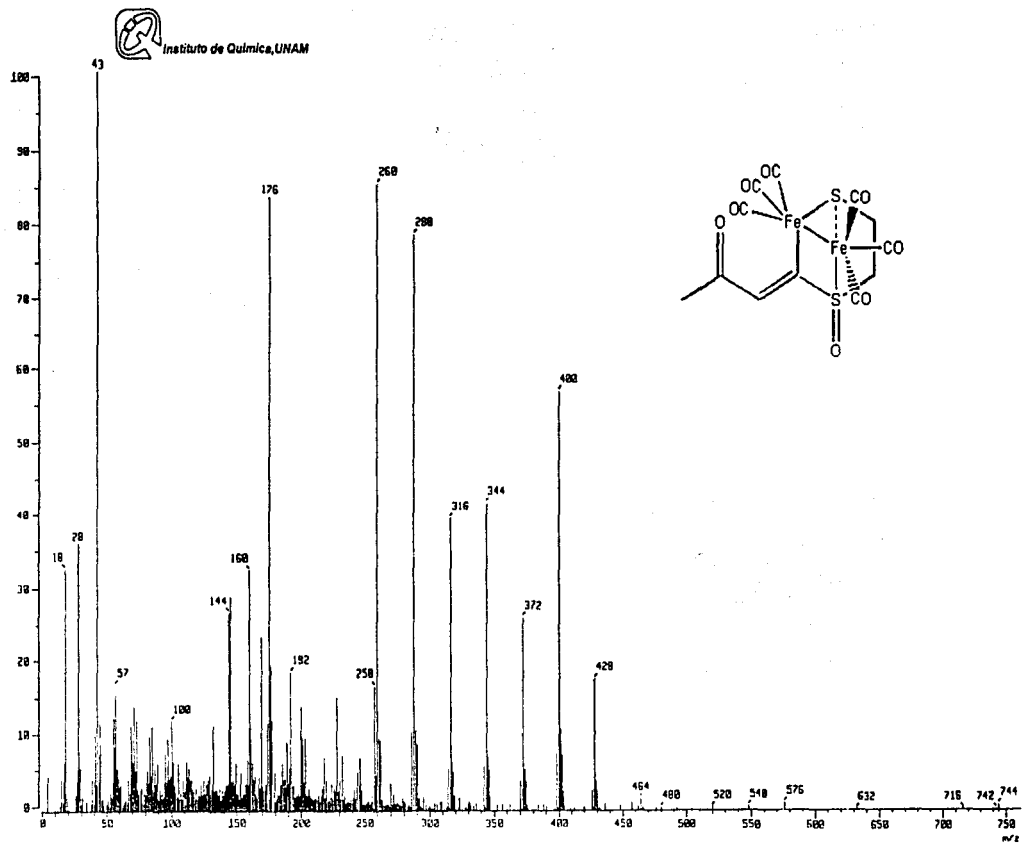
Espectro 8. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ) para el compuesto 13

X : parts per Million :  $^{13}\text{C}$



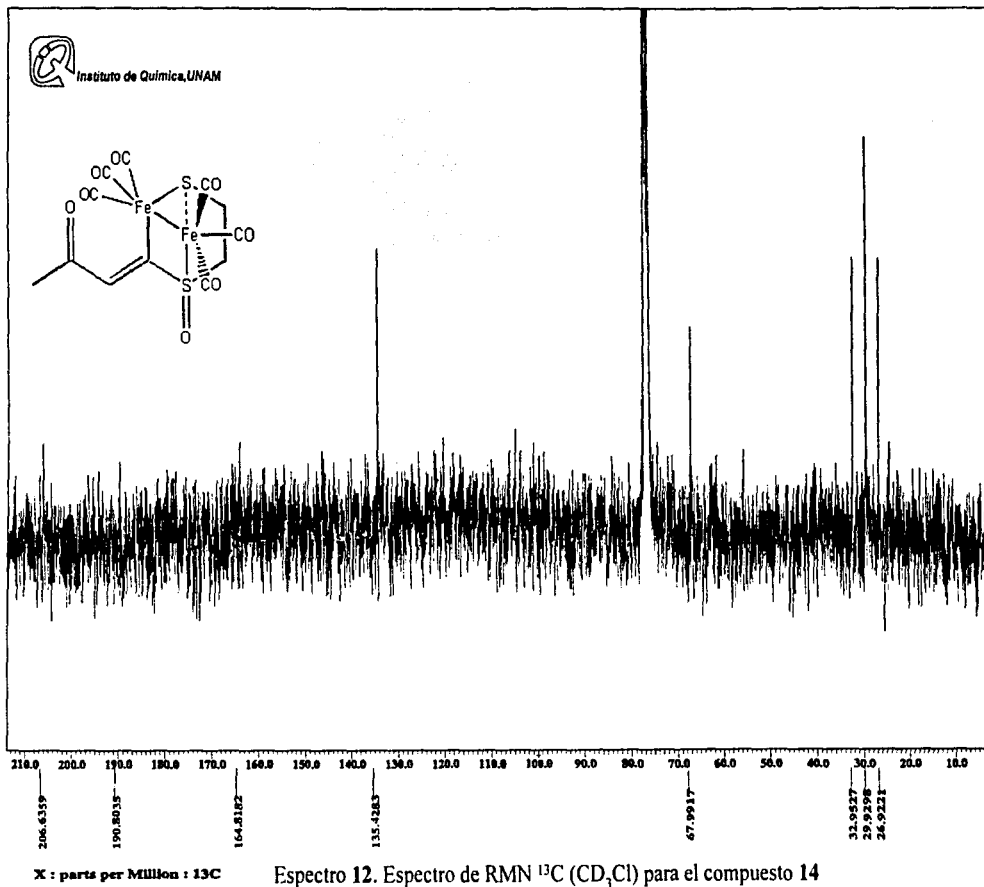


Espectro 9. Espectro de infrarrojo del compuesto 14

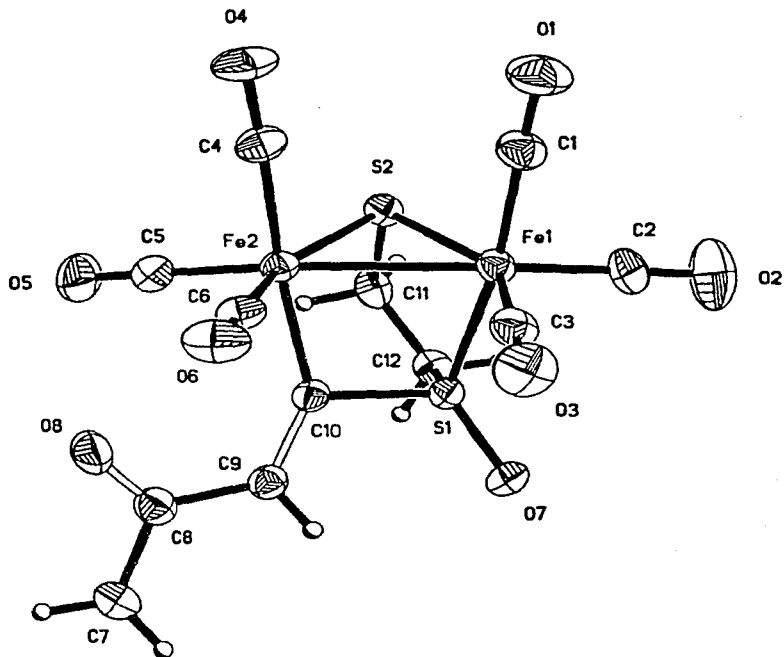


Espectro 10. Espectro de masas (impacto electrónico) para el compuesto 14









3,3,3,7,7,7-hexacarboni-4-oxo-2-(2-oxo-propiliden)-1,4-ditio-2,7-diferratriciclo[2,2,1,1<sup>3,4</sup>]heptano

Table 1. Crystal data and structure refinement for A1050.

Identification code	a1050 (Solved by: R. A. Toscano)
Empirical formula	$C_{12}H_8Fe_2O_8S_2$
Formula weight	456.00
Temperature	293 (2) K
Wavelength	0.71073 Å°
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 12.758 (2) \text{ Å}^\circ$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.206 (1) \text{ Å}^\circ$ $\beta = 107.74 (1)^\circ$ $c = 15.346 (3) \text{ Å}^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume, z	1716.7 (5) Å <sup>3</sup> , 4
Density (calculated)	1.764 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.968 mm <sup>-1</sup>
F(000)	912
Crystal size	0.42 x 0.28 x 0.07 mm red plate
$\theta$ range for data collection	2.61 to 25.00°
Limiting indices	$0 \leq h \leq 15, 0 \leq k \leq 10, -18 \leq l \leq 17$
Reflections collected	2960
Independent reflections	2821 ( $R_{int} = 0.0493$ )
Completeness to $\theta = 25.00^\circ$	93.4 %
Absorption correction	Psi-scan
Max. and min. Transmission	0.9658 and 0.6118
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	2821 / 0 / 218
Goodness-of-fit on $F^2$	1.017
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0489, wR2 = 0.1012$
R indices (all data)	$R1 = 0.0868, wR2 = 0.1184$
Largest diff. peak and hole	0.358 and -0.590 eÅ <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates [  $\times 10^4$  ] and equivalent isotropic displacement parameters [  $\text{Å}^2 \times 10^3$  ] for A1050. U (eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U (eq)
Fe (1)	8551 (1)	8305 (1)	10739 (1)	41 (1)
Fe (2)	7614 (1)	5861 (1)	10025 (1)	37 (1)
S (1)	6810 (1)	8859 (2)	10187 (1)	40 (1)
S (2)	7904 (1)	6597 (2)	11485 (1)	43 (1)
O (1)	10828(5)	7215 (8)	11377 (5)	85 (2)
O (2)	9109 (7)	10970 (9)	11833 (6)	111 (3)
O (3)	8859 (6)	9201 (8)	9004 (4)	84 (2)
O (4)	9535 (5)	3931 (7)	10738 (5)	79 (2)
O (5)	5996 (5)	3545 (6)	9892 (5)	78 (2)
O (6)	7905 (5)	5792 (7)	8210 (3)	69 (2)
O (7)	6410 (4)	10251 (5)	9743 (3)	56 (1)
O (8)	5441 (5)	5224 (6)	8018 (4)	65 (1)
C (1)	9947 (6)	7617 (9)	11145 (5)	59 (2)
C (2)	8882 (7)	9945 (10)	11430 (5)	62 (2)
C (3)	8747 (6)	8866 (8)	9671 (5)	55 (2)
C (4)	8809 (6)	4708 (8)	10461 (5)	51 (2)
C (5)	6627 (6)	4417 (7)	9926 (5)	52 (2)
C (6)	7766 (5)	5821 (7)	8907 (4)	48 (2)
C (7)	3850 (7)	6678 (10)	7469 (6)	70 (2)
C (8)	4990 (6)	6353 (8)	8092 (4)	49 (2)
C (9)	5492 (5)	7474 (7)	8774 (4)	43 (1)
C (10)	6386 (5)	7275 (6)	9513 (4)	37 (1)
C (11)	6555 (6)	7180 (8)	11571 (5)	50 (2)
C (12)	6205 (5)	8624 (7)	11096 (5)	50 (2)



Table 3. Bond lengths [ $\text{Å}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for A1050.

Fe (1) – C (3)	1.806 (8)	Fe (1) – C (1)	1.812 (8)
Fe (1) – C (2)	1.820 (8)	Fe (1) – S (1)	2.1830 (18)
Fe (1) – S (2)	2.2452 (18)	Fe (1) – Fe (2)	2.6256 (12)
Fe (2) – C (6)	1.784 (7)	Fe (2) – C (5)	1.805 (8)
Fe (2) – C (4)	1.810 (7)	Fe (2) – C (10)	2.004 (6)
Fe (2) – S (2)	2.2602 (18)	S (1) – O (7)	1.468 (5)
S (1) – C (10)	1.775 (6)	S (1) – C (12)	1.800 (7)
S (2) – C (11)	1.845 (7)	O (1) – C (1)	1.133 (10)
O (2) – C (2)	1.117 (10)	O (3) – C (3)	1.120 (9)
O (4) – C (4)	1.145 (9)	O (5) – C (5)	1.127 (9)
O (6) – C (6)	1.136 (8)	O (8) – C (8)	1.209 (9)
C (7) – C (8)	1.507 (10)	C (8) – C (9)	1.471 (9)
C (9) – C (10)	1.353 (8)	C (11) – C (12)	1.516 (10)
C (3) – Fe (1) – C (1)	91.1 (3)	C (3) – Fe (1) – C (2)	102.7 (4)
C (1) – Fe (1) – C (2)	93.4 (4)	C (3) – Fe (1) – S (1)	89.3 (2)
C (1) – Fe (1) – S (1)	172.9 (3)	C (2) – Fe (1) – S (1)	93.4 (3)
C (3) – Fe (1) – S (2)	146.8 (2)	C (1) – Fe (1) – S (2)	93.2 (3)
C (2) – Fe (1) – S (2)	109.9 (3)	S (1) – Fe (1) – S (2)	82.68 (7)
C (3) – Fe (1) – Fe (2)	92.2 (2)	C (1) – Fe (1) – Fe (2)	96.8 (3)
C (2) – Fe (1) – Fe (2)	161.8 (3)	S (1) – Fe (1) – Fe (2)	76.03 (5)
S (2) – Fe (1) – Fe (2)	54.62 (5)	C (6) – Fe (2) – C (5)	100.4 (3)
C (6) – Fe (2) – C (4)	91.0 (3)	C (5) – Fe (2) – C (4)	95.0 (3)
C (6) – Fe (2) – C (10)	86.4 (3)	C (5) – Fe (2) – C (10)	90.2 (3)
C (4) – Fe (2) – C (10)	174.6 (3)	C (6) – Fe (2) – S (2)	157.8 (2)
C (5) – Fe (2) – S (2)	101.7 (2)	C (4) – Fe (2) – S (2)	86.8 (2)
C (10) – Fe (2) – S (2)	93.79 (18)	C (6) – Fe (2) – Fe (1)	104.5 (2)
C (5) – Fe (2) – Fe (1)	152.1 (2)	C (4) – Fe (2) – Fe (1)	97.1 (3)
C (10) – Fe (2) – Fe (1)	78.98 (18)	S (2) – Fe (2) – Fe (1)	54.09 (5)
O (7) – S (1) – C (10)	116.4 (3)	O (7) – S (1) – C (12)	107.1 (3)
C (10) – S (1) – C (12)	103.1 (3)	O (7) – S (1) – Fe (1)	123.6 (2)
C (10) – S (1) – Fe (1)	97.3 (2)	C (12) – S (1) – Fe (1)	107.3 (2)
C (11) – S (2) – Fe (1)	109.2 (2)	C (11) – S (2) – Fe (2)	106.5 (2)
Fe (1) – S (2) – Fe (2)	71.29 (6)	O (1) – C (1) – Fe (1)	177.7 (8)
O (2) – C (2) – Fe (1)	177.3 (8)	O (3) – C (3) – Fe (1)	179.1 (8)
O (4) – C (4) – Fe (2)	177.1 (7)	O (5) – C (5) – Fe (2)	177.0 (8)
O (6) – C (6) – Fe (2)	177.4 (6)	O (8) – C (8) – C (9)	123.6 (6)
O (8) – C (8) – C (7)	120.4 (7)	C (9) – C (8) – C (7)	116.1 (6)
C (10) – C (9) – C (8)	125.1 (6)	C (9) – C (10) – S (1)	114.0 (5)
C (9) – C (10) – Fe (2)	140.8 (5)	S (1) – C (10) – Fe (2)	104.0 (3)
C (12) – C (11) – S (2)	111.4 (4)	C (11) – C (12) – S (1)	110.2 (4)

ESTA TESIS NO SALI  
DE LA BIBLIOTECA

Table 4. Anisotropic displacement parameters [ $\text{Å}^2 \times 10^3$ ] for A1050. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe (1)	34 (1)	45 (1)	44 (1)	2 (1)	12 (1)	-6 (1)
Fe (2)	35 (1)	36 (1)	41 (1)	3 (1)	13 (1)	3 (1)
S (1)	39 (1)	34 (1)	46 (1)	-1 (1)	11 (1)	1 (1)
S (2)	41 (1)	48 (1)	39 (1)	4 (1)	13 (1)	-2 (1)
O (1)	45 (3)	104 (5)	103 (5)	25 (4)	16 (3)	14 (3)
O (2)	130 (7)	99 (5)	122 (6)	-63 (5)	64 (5)	-51 (5)
O (3)	87 (4)	99 (5)	76 (4)	23 (4)	41 (3)	-12 (4)
O (4)	57 (3)	80 (4)	99 (4)	23 (3)	20 (3)	36 (3)
O (5)	71 (4)	58 (3)	104 (5)	2 (3)	26 (3)	-23 (3)
O (6)	72 (3)	95 (4)	47 (3)	11 (3)	28 (2)	22 (3)
O (7)	57 (3)	39 (2)	66 (3)	8 (2)	11 (2)	8 (2)
O (8)	59 (3)	59 (3)	66 (3)	-21 (2)	4 (2)	3 (3)
C (1)	42 (4)	71 (5)	64 (4)	12 (4)	15 (3)	-3 (4)
C (2)	54 (4)	73 (5)	60 (4)	-9 (4)	20 (3)	-18 (4)
C (3)	42 (4)	65 (5)	57 (4)	7 (3)	16 (3)	-6 (3)
C (4)	50 (4)	53 (4)	55 (4)	7 (3)	25 (3)	13 (3)
C (5)	54 (4)	44 (4)	58 (4)	2 (3)	14 (3)	2 (3)
C (6)	46 (3)	48 (3)	49 (4)	6 (3)	16 (3)	12 (3)
C (7)	63 (5)	68 (5)	61 (4)	-1 (4)	-8 (4)	0 (4)
C (8)	49 (4)	52 (4)	45 (3)	1 (3)	13 (3)	-7 (3)
C (9)	41 (3)	41 (3)	47 (3)	1 (2)	14 (3)	2 (3)
C (10)	32 (3)	34 (3)	48 (3)	-1 (2)	15 (2)	3 (2)
C (11)	43 (3)	61 (4)	52 (4)	-6 (3)	24 (3)	-13 (3)
C (12)	40 (3)	57 (4)	56 (4)	-14 (3)	19 (3)	5 (3)

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$  ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for A1050.

	x	y	z	U (eq)
H (7A)	3616	5909	7029	84
H (7B)	3858	7578	7156	84
H (7C)	3350	6752	7824	84
H (9)	5170	8390	8692	51
H (11A)	6007	6449	11295	60
H (11B)	6598	7268	12210	60
H (12A)	6438	9408	11535	60
H (12B)	5410	8657	10847	60