

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

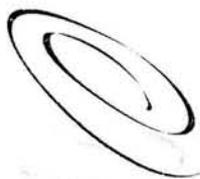
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**“ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, FRENTE A LIGANTES
CARBONÍLICOS α,β -INSATURADOS.
NUEVOS ARREGLOS ESTRUCTURALES**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA
MA. DEL CARMEN V. ORTEGA ALFARO



Ciencias
Químicas

TUTOR: DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO

2004



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

H. JURADO

Presidente:	Dr. Antonio Campero Celis
Primer Vocal:	Dra. María de Jesús Rosales Hoz
Segundo Vocal:	Dr. Armando Cabrera Ortiz
Tercer Vocal:	Dr. Jean- Claude Daran
Secretario:	Dr. Rafael Moreno Esparza
Primer Suplente:	Dr. Guillermo Penieres Carrillo
Segundo Suplente:	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional

NOMBRE: Ma. del Carmen Virginia
Ortega Alfaró

FECHA: 15/03/04

FIRMA: 

El presente trabajo consta de dos partes, la primera se refiere al “Estudio de la reactividad de ligantes α,β -insaturados frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Nuevos arreglos estructurales”; la cual se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Cecilio Álvarez Toledano.

La segunda parte se encuentra como un apéndice y se refiere a los resultados obtenidos durante una estancia de investigación realizando el proyecto “Síntesis de nuevos ligantes bidentados que contienen fosfoles con aplicaciones a la catálisis asimétrica” y se realizó en el Laboratorio de Química de Coordinación (CNRS) en Toulouse, Francia bajo la asesoría del Profesor Jean-Claude Daran y la dirección de la Dra. Maryse Gouygou.

INDICE

AGRADECIMIENTOS	<i>i</i>
RESUMEN	<i>iii</i>
ABSTRACT	<i>iv</i>
INDICE DE COMPUESTOS	<i>v</i>
ABREVIATURAS	<i>x</i>
INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	3
HIPOTESIS	10
OBJETIVOS	11
CAPÍTULO I: Estudio de la reactividad de ligantes de conjugación cruzada (tipo I y II) frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	12
CONCLUSIONES	44
PARTE EXPERIMENTAL	45
CAPÍTULO II: Estudio de la influencia de una doble ligadura adicional en un sistema carbonílico α,β -insaturado (ligantes de tipo III) frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	60
CONCLUSIONES	70
PARTE EXPERIMENTAL	71
CAPÍTULO III: Estudio de la capacidad coordinativa de ligantes carbonílicos α,β - insaturado que contienen grupos sulfuro y sulfóxido en la posición β (ligantes de tipo IV) frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	79
CONCLUSIONES	93
PARTE EXPERIMENTAL	94

CAPÍTULO IV: Reactividad de ligantes carbonílicos α,β-insaturados que contienen heteroátomos N, S en la posición β (ligantes de tipo V) frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	99
CONCLUSIONES	112
PARTE EXPERIMENTAL	113
CAPÍTULO V: Estudio de la reactividad de ligantes de conjugación cruzada del tipo VI frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	117
CONCLUSIONES	133
PARTE EXPERIMENTAL	134
CONCLUSIONES GENERALES	139
REFERENCIAS	141
APÉNDICE: Síntesis de nuevos ligantes bidentados que contienen fosfoles con aplicaciones a la catálisis asimétrica	147
CONCLUSIONES	168
PARTE EXPERIMENTAL	169
REFERENCIAS	176
ARTÍCULOS PUBLICADOS	178

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Al H. Jurado

Por sus atinados comentarios que sirvieron para enriquecer el presente trabajo

A los miembros del Comité Tutoral:

Dra. Ericka Martin Arrieta y Dr. Armando Cabrera Ortiz

Por todos los consejos, apoyo académico y sugerencias hechas durante el desarrollo del trabajo de investigación doctoral

Al Dr. Cecilio Alvarez Toledano

Por su apoyo, guía y enseñanzas que hicieron posible la culminación de este trabajo y sobre todo por regalarme su amistad

A la UNAM

Al Instituto de Química de la UNAM

Por permitirme ser parte de su institución, brindándome todo lo necesario para la realización de este trabajo

Al personal de la biblioteca del Instituto de Química

Por facilitarme y auxiliarme en la búsqueda de material bibliográfico

*A los Técnicos de los departamentos de Infrarrojo, Espectrometría de Masas y
Difracción de Rayos-X*

Q.F.B. Rocio Patiño, M.C. Javier Pérez, I.Q. Luis Velasco y Dr. Alfredo Toscano

Por su apoyo técnico sin el cual esta tesis no hubiera podido ser concluida

A mis compañeros del Laboratorio de Química Inorgánica 4

Hiram, Néstor, Ismael, Raúl[†] y Eugenia

Al Laboratorio de Química de Coordinación y en especial a:

Dra. Lucie Routaboul, Dr. Eric Manouri, Dra. Maryse Gouygou y al Dr. Jean-Claude Daran

Por su hospitalidad, apoyo y guía durante la estancia doctoral realizada en Toulouse, Francia

*Al Dr. Raymundo Cruz[†], al Dr. Guillermo Delgado, al Dr. Guillermo Penieres y
al Mtro. José M. Méndez Stivalet*

Por sus enseñanzas, consejos y su calidad humana que marcaron mi paso durante
mis estudios de posgrado

*Al Personal de la Sección Escolar, del dpto. de Becas y de la coordinación del Posgrado
en Ciencias Químicas*

Por el apoyo y asesoría en la realización de los trámites administrativos

Al CONACYT y a la DGEP (UNAM)

Por el apoyo financiero otorgado durante mis estudios de posgrado, para la realización y
presentación de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación

A todas las personas que contribuyeron de alguna forma en la realización de este trabajo

RESUMEN

Una de las áreas de mayor interés en la química organometálica del hierro es la que se refiere a la química de compuestos diénicos, tanto en el contexto de las aplicaciones sintéticas que presentan, así como por el valor estructural *per se* que poseen los complejos obtenidos. Sin embargo, algunos sistemas heterodiénicos como los compuestos carbonílicos α,β -insaturados muestran diferencias en su comportamiento reactivo cuando interaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, generando nuevos patrones de coordinación.

Con el propósito de evaluar los factores responsables de este cambio, se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de la reactividad de diferentes sistemas carbonílicos α,β -insaturados, β -sustituidos por átomos de azufre cuando reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, encontrándose nuevamente, variaciones en los patrones de coordinación tradicionales, dando lugar a la formación de complejos dinucleares de hierro, presentándose la activación de enlaces C-S en los ligantes de partida. Para explicar este comportamiento, se realizó la síntesis estratégica de diferentes sistemas reactivos, funcionalizados apropiadamente con diversos sustituyentes, los cuales permitieron establecer los factores que afectan los patrones de coordinación, así como predecir el comportamiento en sistemas análogos cuando reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Adicionalmente, se sintetizaron ligantes carbonílicos α,β -insaturados, sustituidos en la misma posición β por átomos de nitrógeno y azufre observándose una baja reactividad, sin embargo, cuando se trataron ligantes carbonílicos de conjugación cruzada conteniendo estos heteroátomos en ambas posiciones β , se encontraron nuevamente cambios en la reactividad generando complejos dinucleares de hierro que involucran solamente a los heteroátomos de nitrógeno y oxígeno del sistema diénico.

Los ligantes y complejos obtenidos a lo largo de esta trabajo de investigación fueron totalmente caracterizados por los métodos espectroscópicos convencionales (EM, IR, RMN ^1H y ^{13}C) y en algunos casos se confirmaron las estructuras por difracción de rayos-X de monocristal.

ABSTRACT

One of the most important areas in the iron-organometallic chemistry is the use of dienic compounds as ligands, mainly for the application synthetic as well as the structural value that these complexes have *perce*. However, some heterodienic systems such as α,β -unsaturated carbonylic compounds have differences in their reactivity behavior toward $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, displaying novel coordination patterns.

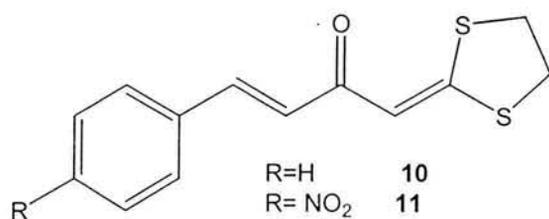
With the aim of both exploring and evaluating the factors of this change in the reactivity, this work presents the obtained results when $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ was reacted with several α,β -unsaturated ketones with sulfur atoms in the β -positioned. These reactions presented once again changes in the traditional coordinations patterns, affording dinuclear complexes of iron, where the ligands showed the activation of C-S bond. In order, to explain this different behavior, a strategic synthesis was carried out from a several assortment functionalized ligands, which allows us to find out the responsible factors in the coordination patterns observed, as well as to be able to predict the behavior in analogue systems when they react with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Additionally, α,β -unsaturated ketones substituted by both nitrogen and sulfur atoms in β -position were synthesized, display low reactivity towards $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. However, when some synthesized cross-conjugation ligands containing these heteroatoms in the two β -positions, dinuclear complexes of iron that involving the reaction by the O, N side were obtained.

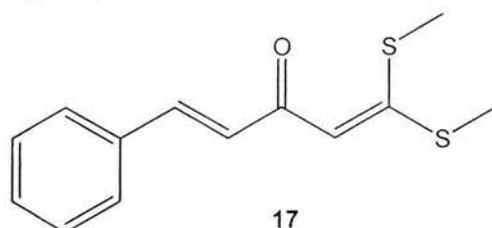
The ligands and complexes synthesized in this thesis were totally characterized by conventional spectroscopic methods (MS, IR, NMR ^1H and ^{13}C) and in some cases the structures were confirmed by single crystal X-ray diffraction.

INDICE DE COMPUESTOS

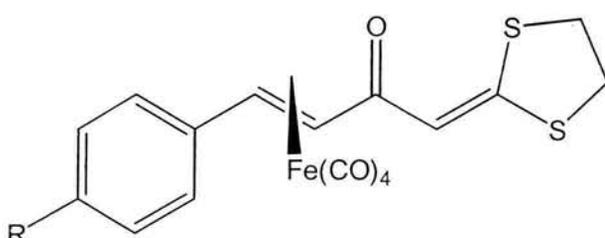
Ligantes de tipo I



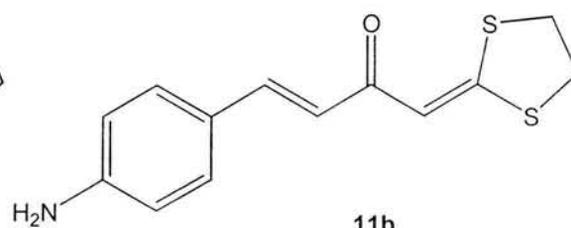
- R=H 10
- R=NO₂ 11
- R=Cl 12
- R=Br 13
- R=MeO 14
- R=NEt₂ 15



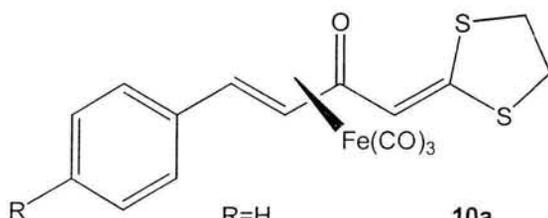
17



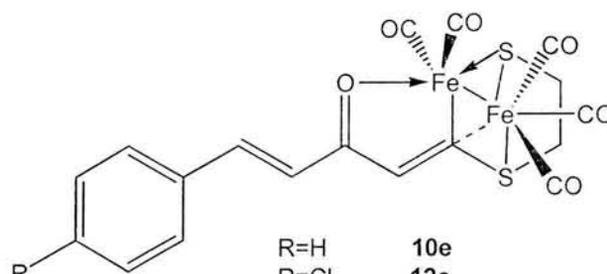
- R=NO₂ 11a
- R=Cl 12a
- R=Br 13a



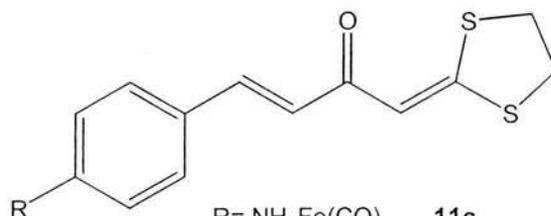
11b



- R=H 10a
- R=Cl 12b
- R=Br 13b
- R=OMe 14a
- R=NEt₂Fe(CO)₄ 15a

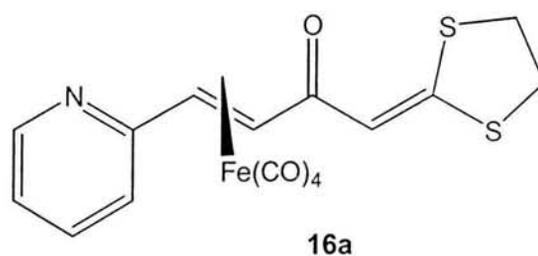
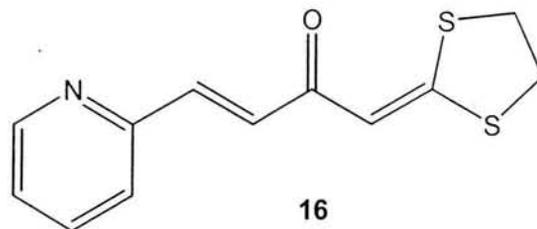


- R=H 10e
- R=Cl 12c
- R=Br 13c
- R=OMe 14b
- R=NEt₂ 15b

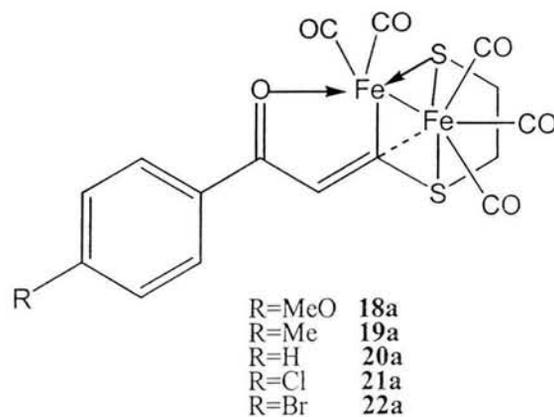
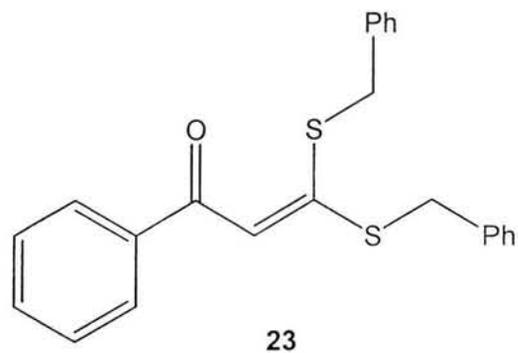
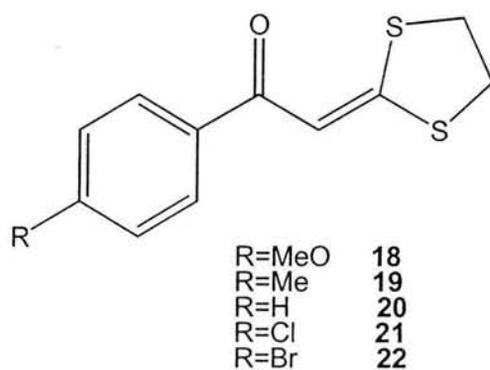


- R=NH₂Fe(CO)₄ 11c
- R=NEt₂Fe(CO)₄ 15c

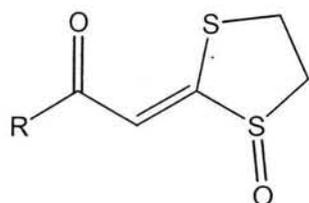
Ligante de tipo II



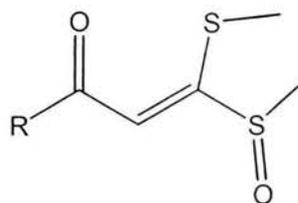
Ligantes de tipo III



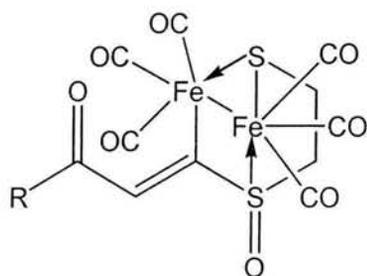
Ligantes de tipo IV



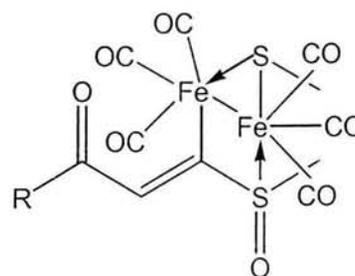
R=CH₃ **24**
 R=Ph **25**
 R=p-MeOPh **26**



R=p-MeOPh **27**

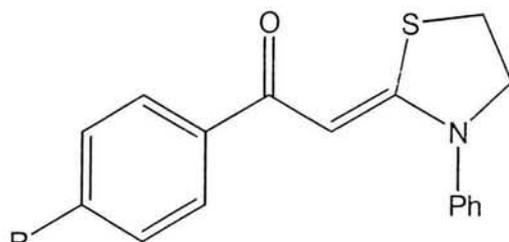


R= CH₃ **24a**
 R= C₆H₅ **25a**
 R=p-OMeC₆H₄ **26a**

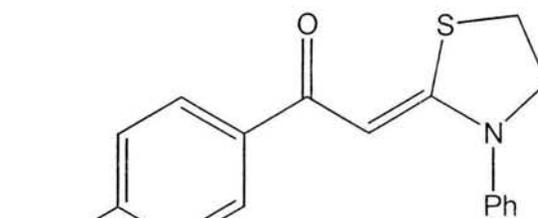


R=p-OMeC₆H₄ **27a**

Ligantes de tipo V

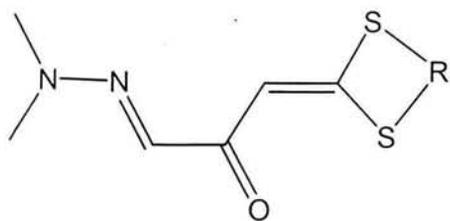


R=H **28**
 R=F **29**
 R=Cl **30**
 R=Br **31**
 R=NO₂ **32**
 R=MeO **33**



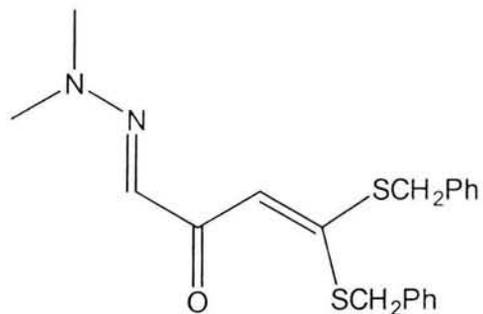
32a

Ligantes de tipo VI

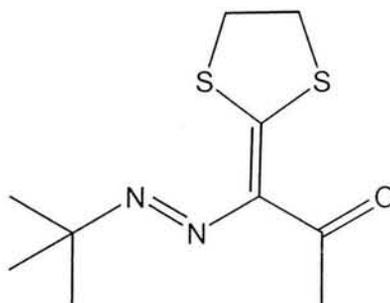


34 R= $-(\text{CH}_2)_2-$

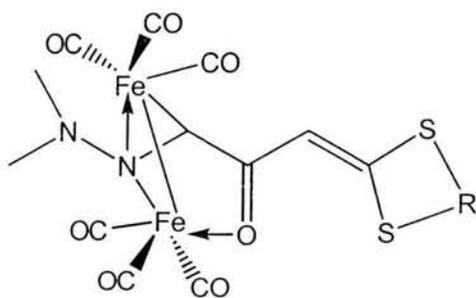
35 R= $-(\text{CH}_2)_3-$



36

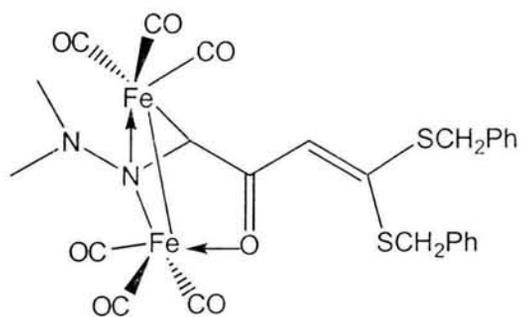


37



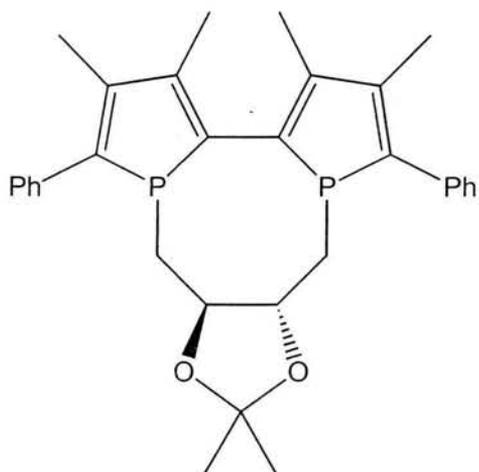
34a R= $-(\text{CH}_2)_2-$

35a R= $-(\text{CH}_2)_3-$

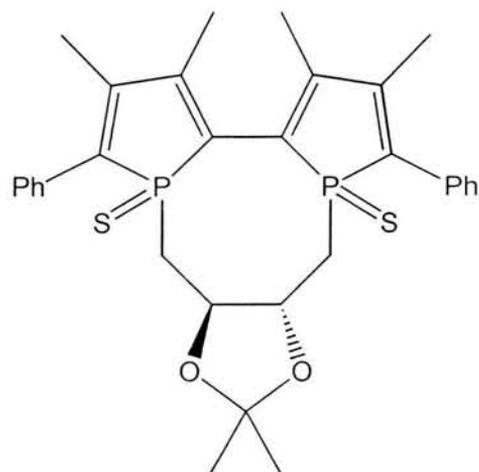


36a

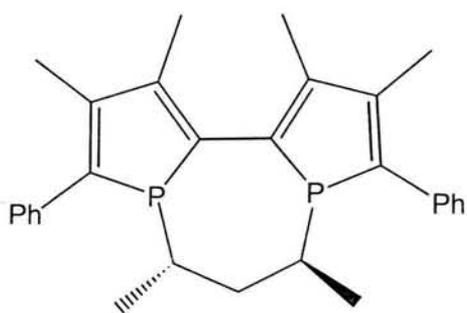
Apéndice



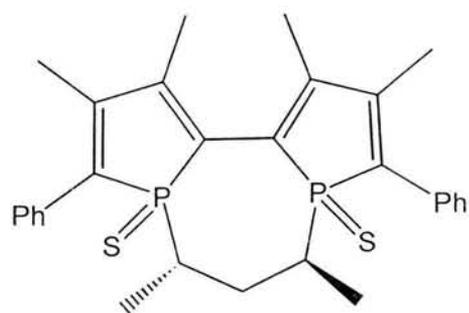
1a-c



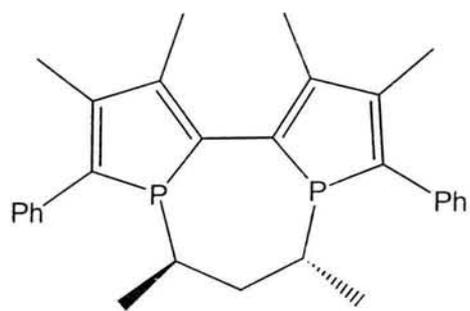
2a-c



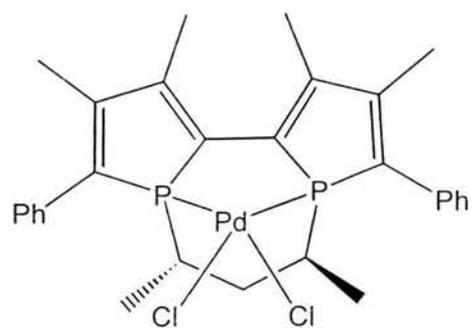
3a-c



4a-c



5a-c



7a

ABREVIATURAS

ppm	partes por millón
Hz	Hertz
s	señal simple
t	señal triple
m	señal múltiple
dd	señal doble de dobles
dt	señal doble de triples
RMN	Resonancia magnética nuclear
E.M.	Espectrometría de masas
FAB	Bombardeo por átomos rápidos (Fast Atom Bombardment)
IR	Infrarrojo
mL	mililitro
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado (Low unoccupied molecular orbital)
Et	Etilo
Me	Metilo
Ph	Fenilo
CO	grupo carbonilo
THF	Tetrahidrofurano
AcOEt	Acetato de Etilo
CC	Cromatografía en columna
T	Temperatura
°	grados
Å	Angstroms
η	apticidad
δ	desplazamiento químico
σ	enlace sigma

INTRODUCCION

Desde el descubrimiento accidental del ferroceno en 1951 por Kealy y Pauson¹, una gran cantidad de complejos metálicos de hierro han sido sintetizados, no obstante, aunque muchos otros complejos fueron descubiertos antes, su desarrollo y aplicaciones sintéticas no habían sido explotadas de manera fehaciente quizá por la falta de las herramientas adecuadas para llevar a cabo su caracterización estructural. Coincidentemente con su descubrimiento, Orleg, Pauling y Ziess propusieron el modelo que explicaría el enlazamiento de un grupo carbonilo a un metal, además se introdujo el término de retrodonación² con el cual fue posible comprender el enlace metal-olefina en los complejos.

La química organometálica de los complejos de hierro ha sido por ejemplo, una de las áreas que mayor impacto ha tenido por sus aplicaciones en la síntesis orgánica, aunque su actividad como agente catalítico no ha sido tan explotada en comparación a otros metales como el paladio, rutenio, etc.^{2,3}

Es bien conocido que, los complejos carbonílicos de hierro como el $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ se coordinan a sistemas diénicos generando complejos de tipo η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ o η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$, cuya estabilidad responde a los factores electrónicos inherentes a su estructura. Desde su descubrimiento hasta nuestros días, diversas aplicaciones para este tipo de complejos han sido desarrolladas, ejemplo de esto es la utilización de los carbonilos de hierro en reacciones de isomerización de compuestos olefínicos, reacciones de deshalogenación, reacciones de inserción de grupos CO, interconversión de diversos grupos funcionales, etc.³ Por otra parte, el fragmento metálico $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ posee características particulares que lo hacen susceptible de ser utilizado como un excelente grupo protector para dienos, como grupo inductor de la quiralidad en sistemas diénicos no simétricos cíclicos o abiertos.

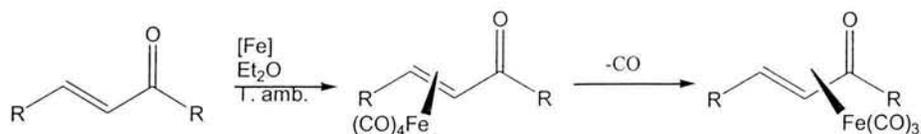
Así mismo sus características le permiten estabilizar dienos lábiles generados *in situ* durante algún procedimiento. Por otro lado, este fragmento metálico promueve la activación del dieno entre otras reacciones hacia la adición nucleofílica.

El estudio de la reactividad de sistemas heterodiénicos como los compuestos carbonílicos α,β -insaturados con heterátomos en la posición *beta*, con los carbonilos de hierro, representa un reto, ya que los productos formados no responden a los patrones de coordinación tradicionales de la química de los sistemas diénicos. En este sentido, se encuentran pocos informes en la literatura que hagan referencia a los factores responsables del cambio en su comportamiento.

Con el propósito de comprender los factores que afectan los patrones de coordinación en este tipo de sistemas, en este trabajo se plantea la síntesis de diversos ligantes de conjugación simple y cruzada, funcionalizados apropiadamente incluyendo heteroátomos como azufre y nitrógeno en la posición *beta*, los cuales nos permitirán llevar a cabo un estudio sistemático para evaluar los factores electrónicos y estructurales responsables del cambio en su reactividad frente al nonacarbonilo de hierro.

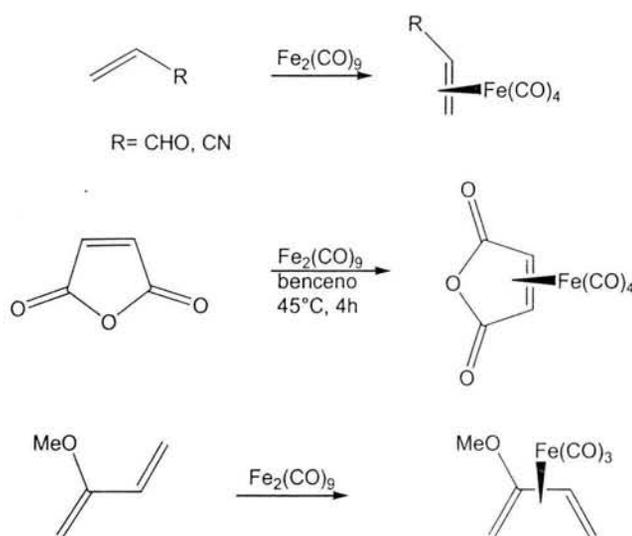
ANTECEDENTES

Los sistemas carbonílicos α,β -insaturados se pueden coordinar a unidades de $\text{Fe}(\text{CO})_n$ (donde $n=3, 4$) para formar complejos η^2 o η^4 . Las especies reactivas $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ y $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ se generan *in situ* a partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ó $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mediante calentamiento, sonicación o irradiación ultravioleta.⁴ La mayoría de los complejos que se obtienen son sólidos cristalinos estables al calor en ausencia de luz y aire. Weiss y colaboradores,⁵ encontraron que cuando se trata una suspensión de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, en un disolvente inerte en presencia de cinamaldehído, se obtiene el complejo η^2 -tetracarbonilhierro el cual, si se somete a calentamiento, produce el correspondiente η^4 -tricarbonilhierro que es más estable con relación al primero (Esquema 1).



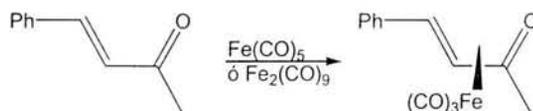
Esquema 1

En general, se ha observado que cuando el sistema olefínico se encuentra conjugado con grupos electroattractores como F, CN, CO_2Me , etc., se favorece la formación del complejo η^2 -tetracarbonilhierro debido a que disminuye la energía del LUMO de la olefina provocando la cercanía de los orbitales d llenos del hierro, dando como consecuencia una mejor interacción enlazante, por lo que este tipo de sistemas conjugados se convierten en mejores aceptores π . Por el contrario, cuando el sistema α,β -insaturado presenta grupos electrodonadores en la posición β , ya no es tan buen aceptor π , como resultado del aumento en la densidad electrónica del sistema (similar al efecto β^6 del sustituyente), dando lugar a complejos η^4 -tricarbonilhierro (Esquema 2).



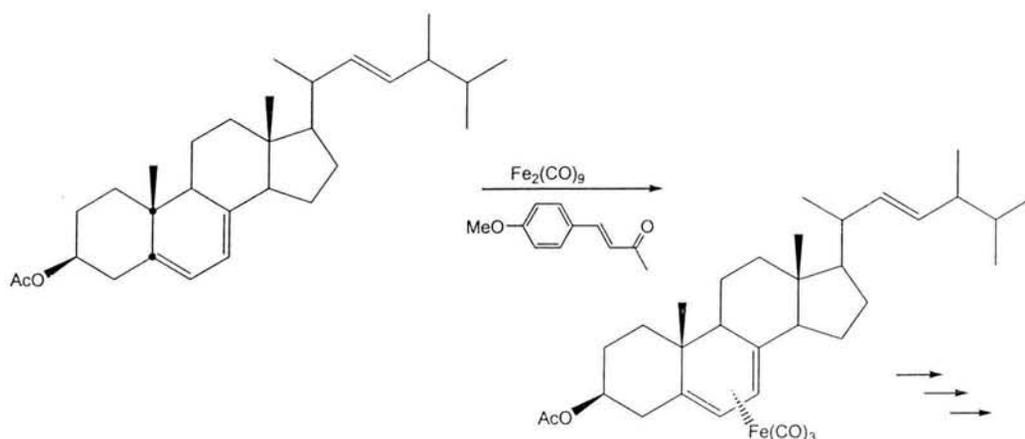
Esquema 2

A partir de los estudios realizados por Weiss, numerosos informes se han generado al respecto, como resultado de las investigaciones tanto en la síntesis de complejos de tipo η^2 y η^4 , así como de sus posibles aplicaciones. En este sentido, uno de los complejos que ha demostrado ser un reactivo útil como agente de transferencia de unidades de $\text{Fe}(\text{CO})_3$, en reacciones donde los carbonilos metálicos de hierro no pueden ser utilizados o resultan ineficaces, es el complejo η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ de la benciliden acetona, sintetizado por primera vez por Lewis⁷ en 1972 (Esquema 3); sin embargo, una de las principales desventajas que presenta este complejo son los bajos rendimientos en su síntesis (32%). Este contratiempo ha sido superado modificando las condiciones de reacción en su preparación, mediante el empleo de fotólisis y subsecuente calentamiento con pentacarbonilo de hierro, obteniéndose rendimientos del 61%;⁸ pero, sin lugar dudas, el mejor método es el reportado por S.E. Thomas y colaboradores⁹ quienes lo mejoran obteniendo un 81%, utilizando nonacarbonilo de hierro en exceso. Otros complejos utilizados igualmente como agentes de transferencia de unidades de $\text{Fe}(\text{CO})_3$, son los desarrollados por Grevels y colaboradores,¹⁰ quienes a través de una reacción fotolítica entre el pentacarbonilo de hierro y un exceso de *cis*-cicloocteno, obtienen el *Bis*- $(\eta^2$ -*cis*-cicloocteno) $\text{Fe}(\text{CO})_3$, o bien los complejos η^4 -1-azabuta-1,3-dieno desarrollados por el grupo de H. J. Knölker.¹¹



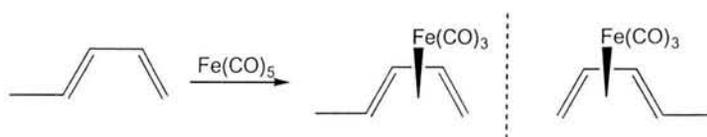
Esquema 3

Otra de las aplicaciones que tienen los complejos η^4 -[Fe(CO)₃] es que el fragmento metálico puede ser empleado como un grupo protector de dienos; de este modo, es posible realizar reacciones de hidrogenación o cicloadiciones de tipo Dies-Alder¹² sin que dicho dieno participe. Al mismo tiempo, moléculas que contienen en su estructura sistemas diénicos lábiles pueden ser estabilizadas. Un ejemplo de ello, es su utilización en la interconversión de esteroides a partir del η^4 -benzoato de ergosterilo[Fe(CO)₃]¹³ y η^4 -acetato de ergosterilo[Fe(CO)₃] (Esquema 4).¹⁴



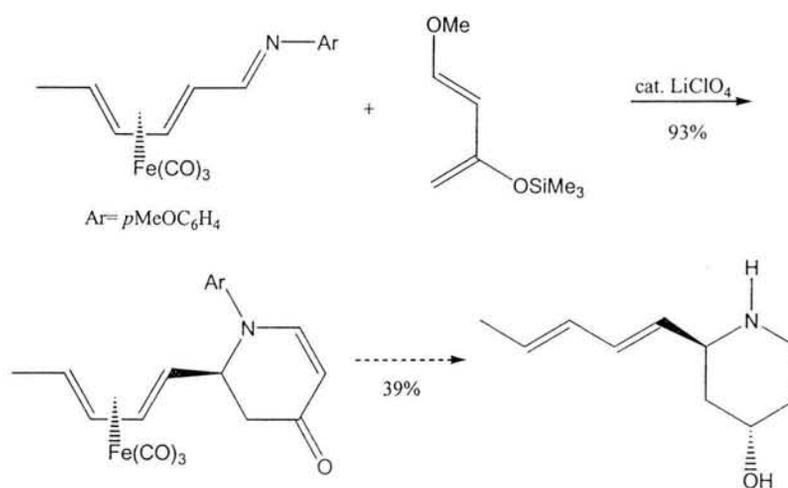
Esquema 4

Quizá una de las características más importantes de estos complejos es que el fragmento [Fe(CO)₃] puede ser utilizado como un grupo estereodirector.¹⁵ debido a la demanda estérica que presenta; asimismo, cuando se tratan dienos no simétricos con alguna fuente de Fe(0), se obtienen mezclas racémicas, en virtud de que los complejos obtenidos poseen quiralidad planar (Esquema 5).



Esquema 5

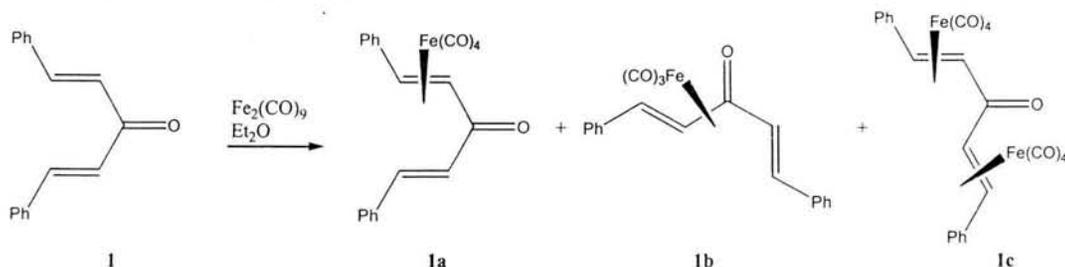
Bajo esta premisa, se han desarrollado diversas metodologías enfocadas a utilizar estas características en la síntesis de productos naturales poliinsaturados acíclicos, por ejemplo, los metabolitos resultantes en la ruta del ácido araquidónico,¹⁶ la síntesis del éster metílico del leucotrieno (-)-5(*S*),6(*S*)-LTA₄,¹⁷ la síntesis total de la macrolactina A¹⁸ o la síntesis asimétrica del alcaloide piperidina SS20846A,¹⁹ que se obtiene mediante una cicloadición diastereoselectiva del complejo tricarbonyl hierro del 1-azatrieno enantioméricamente puro con el dieno de Danishefsky promovida por perclorato de litio (Esquema 6).



Esquema 6

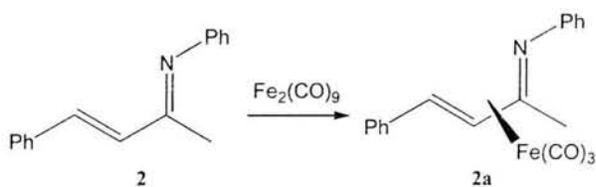
Como se ha mencionado con anterioridad, la síntesis, reactividad y aplicaciones de los complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de dienos se han explorado de manera significativa, no obstante en cuanto al estudio de la interacción de heterodienos funcionalizados frente a diversas fuentes de hierro se encuentran pocos informes en la literatura.

En este contexto, en nuestro equipo de trabajo se ha encontrado que al tratar la dibencilidenacetona **1** con un exceso de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se obtienen tres de los complejos de hierro esperados (Esquema 7).²⁰

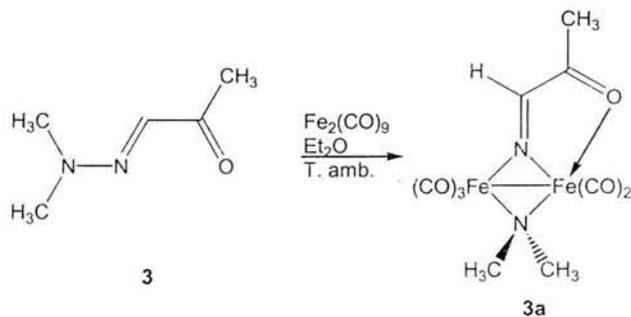


Esquema 7

De manera similar, heterodienos como las iminas α,β -insaturadas, presentan el mismo comportamiento cuando reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dando lugar a complejos η^4 -tricarbonilhierro²¹ (Esquema 8). Considerando este antecedente, C. Alvarez y colaboradores²² estudiaron el comportamiento de diferentes hidrazonas del piruvaldehído, observando que hay un cambio en la reactividad comparado con los sistemas heterodénicos más simples. Como se puede ver en el Esquema 9 hay un rompimiento del enlace N-N para formar un compuesto dinuclear en lugar del complejo esperado η^2 ó η^4 .

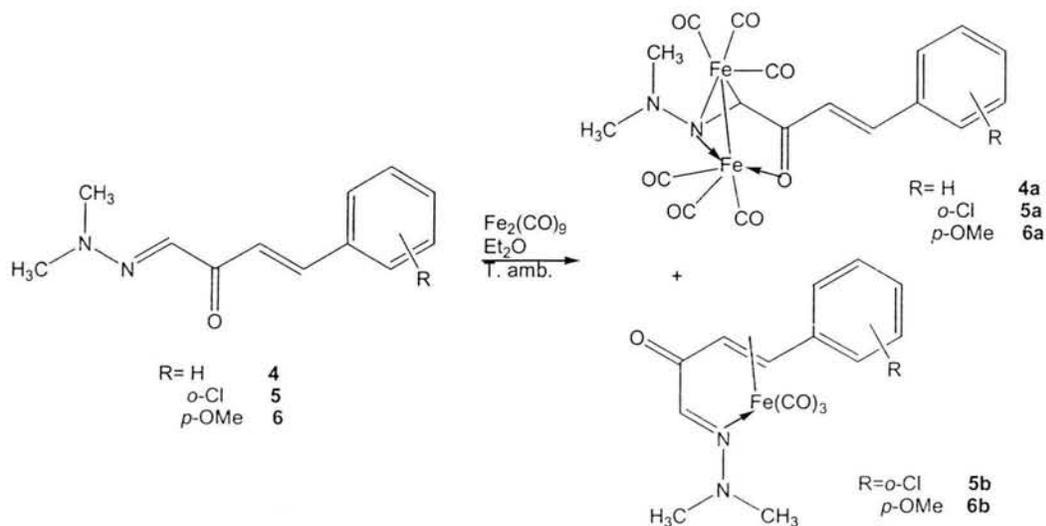


Esquema 8



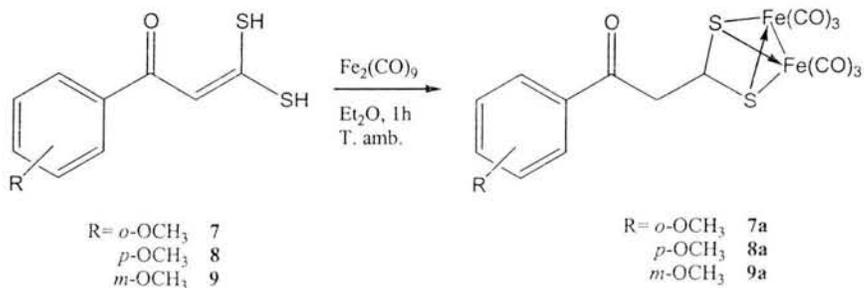
Esquema 9

Al extender la conjugación en la hidrazona del pirivaldehído, nuevamente se observa que cambia la reactividad frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, obteniéndose complejos mono y trinucleares de hierro (0) sin presentarse la fragmentación del enlace N-N (Esquema 10).²³



Esquema 10

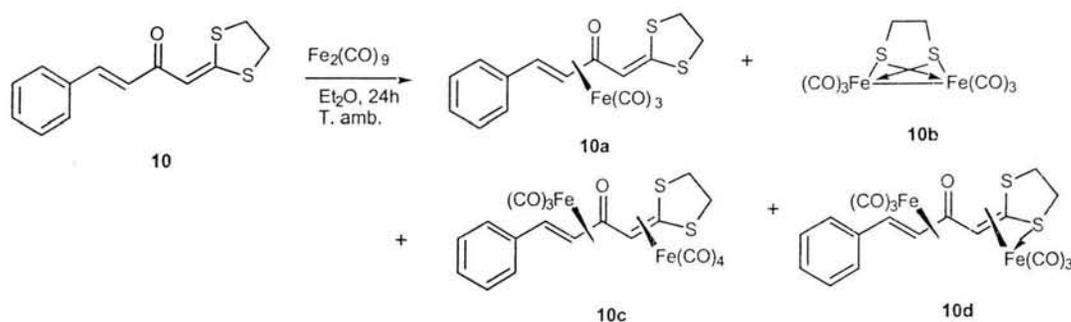
Por otro lado, con el propósito de extender el estudio de reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ hacia sistemas carbonílicos α,β -insaturados sustituidos en posición β por átomos de azufre, se llevó a cabo la reacción entre los isómeros *orto*, *meta* y *para* del Acido 2-(metoxibenzoil)ditioacético (7-9), obteniéndose sorpresivamente nuevos complejos dinucleares de tipo μ , en lugar de los complejos η^2 y η^4 esperados (Esquema 11).²⁴



Esquema 11

Este nuevo comportamiento se explicó haciendo uso de la teoría de Pearson, que considera que los átomos de azufre son bases blandas, las cuales prefieren reaccionar con el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ que es un ácido blando, formando complejos más estables, en lugar de coordinarse al sistema conjugado, que es una base menos blanda comparada con los átomos de azufre.²⁵

Para extender la conjugación en estos sistemas se llevó a cabo la síntesis de la 4-Fenil-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3E-buten-2-ona²⁶ (**10**), que al reaccionar con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ produce tres compuestos: el η^4 -[4-Fenil-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3E-buten-2-ona]tricarbonilhierro (**10a**), el complejo μ -Etanoditiofanato-bis-tricarbonilhierro^{27, 29} (**10b**) y un tercer compuesto que no fue caracterizado totalmente y para el cual se propusieron las estructuras **10c** y **10d** (Esquema 12).²⁸



Esquema 12

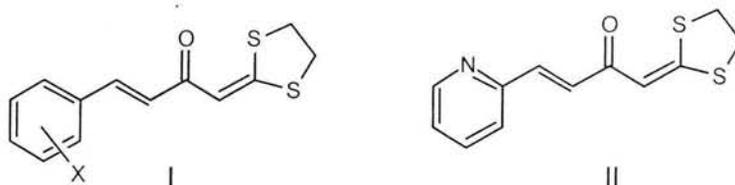
En resumen, estos resultados han puesto de manifiesto la influencia que ejercen los átomos de nitrógeno y azufre cuando se encuentran en posición β en sistemas carbonílicos α,β -insaturados simples y de conjugación cruzada (ligantes 3-10, Esquemas 9-12)), cuando éstos reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Con el propósito de realizar un estudio en detalle sobre el comportamiento de este tipo de sistemas, así como de los factores que afectan su reactividad frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, se realizó el presente trabajo.

HIPÓTESIS

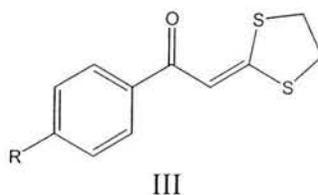
Mediante el estudio de la influencia a larga distancia de los factores electrónicos que ejercen los grupos que sustituyen un compuesto carbonílico α,β -insaturado, será posible establecer una correlación estructura-reactividad, que permita comprender y predecir los patrones de coordinación hacia el nonacarbonilo de hierro de los compuestos carbonílicos α,β -insaturados sustituidos en la posición *beta* por heteroátomos como nitrógeno o azufre.

OBJETIVOS

1. Estudiar la reactividad de los ligantes de conjugación cruzada de tipo I y II frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.



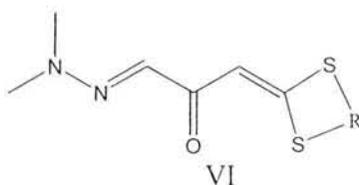
2. Evaluar la reactividad de los ligantes de tipo (III) con respecto a los sistemas de conjugación cruzada, para monitorear la influencia de la doble ligadura adicional cuando reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.



3. Examinar la reactividad frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ de los ligantes (IV), modificando el estado de oxidación de uno de los átomos de azufre o intercambiándolo por un átomo de nitrógeno (V).

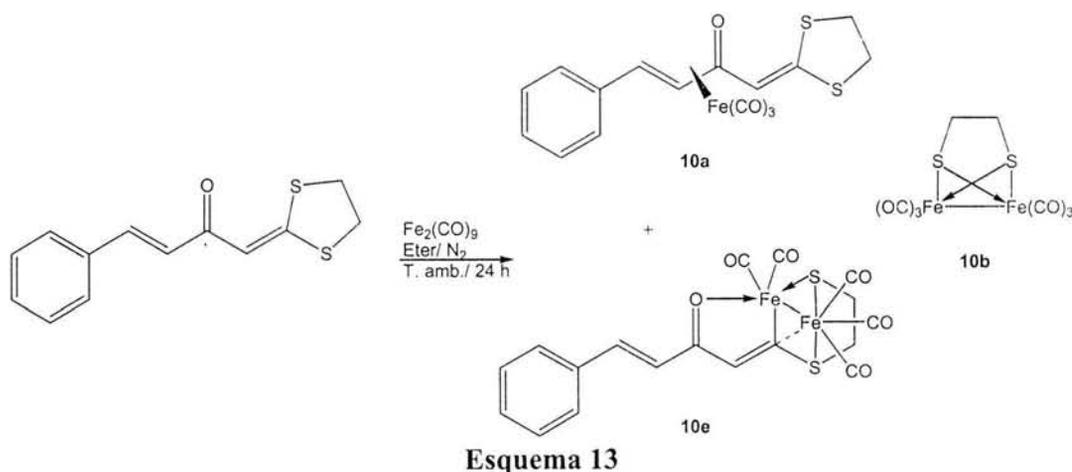


4. Sintetizar ligantes de conjugación cruzada (VI) en los cuales ambas posiciones β se encuentren sustituidas por los heteroátomos nitrógeno y azufre y estudiar la reactividad de estos ligantes cuando reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.



CAPITULO I

Con el propósito de llevar a cabo un estudio sistemático de este tipo de entidades, se retomó el estudio del comportamiento químico del ligante **10** y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ²⁶ bajo las condiciones del esquema 13, mejorándose los rendimientos de los complejos obtenidos con anterioridad. Se aislaron y caracterizaron totalmente los complejos **10a**, **10b**^{27, 29} y se obtuvo con un 28% de rendimiento un compuesto al cual le fue asignada la estructura **10e**, en lugar de las estructuras **10c** y **10d** propuestas previamente (Esquemas 12 y 13). En este complejo se observa la inserción regioespecífica del fragmento metálico dentro de uno de los enlaces C-S.



El complejo **10a** se obtuvo en un 35 % de rendimiento y muestra en el espectro de Infrarrojo bandas en 2062, 2004 y 1985 cm^{-1} que se asignan a los carbonilos metálicos y una señal débil en 1601 cm^{-1} que corresponde al carbonilo del grupo cetona, esta última señal se encuentra ligeramente desplazada a frecuencias mayores con respecto al ligante libre para el que aparece en 1592 cm^{-1} . En el espectro RMN de ^1H se puede ver que las señales correspondientes al doble enlace (H3 y H4) que se encuentra coordinado al metal se encuentran desplazadas a campo alto ($\Delta\delta \approx 3$ ppm) con respecto al ligante libre, siendo éste el desplazamiento más importante. En el espectro de RMN de ^{13}C se observan, desplazadas a frecuencias bajas las señales del doble enlace coordinado (C3 y C4) en

61.2 y 74.8 ppm, asimismo en 211.6 y 216.3 ppm se pueden ver las señales de los carbonilos metálicos.

Por último en la espectrometría de masas se aprecia un pico en 360 unidades de masa/carga que corresponde al fragmento $[M^+ - CO]$ así como la pérdida sucesiva de 2 unidades de CO. Para corroborar la fórmula molecular del ion molecular se realizó espectrometría de masas por FAB⁺ de alta resolución, encontrándose los siguientes resultados C₁₆H₁₃O₄S₂Fe, Exp.: 388.9613, Calc.: 388.9605, así mismo se llevó a cabo el análisis elemental.

Además de mejorar los rendimientos y caracterizar plenamente los complejos **10a**²⁶ y **10b**^{27, 29} previamente reportados, se corrigió y se asignó correctamente la estructura para el complejo **10c** ó **10d**, por la correspondiente **10e** con base a sus datos espectroscópicos. En su espectro de infrarrojo se localizan bandas en 2060, 2020 y 1953 cm⁻¹ correspondientes a los carbonilos metálicos. En el espectro de RMN de ¹H (Figura 1), se puede observar que aumenta la complejidad de la señal múltiple asignada a los metilenos unidos a los átomos de azufre, separándose en dos señales y desplazándose 1 ppm a frecuencias bajas una de ellas; de manera inversa la señal simple asignada al hidrógeno vinílico del fragmento *ilidénico* se desplaza levemente a campo bajo con respecto al ligante libre, las señales de los hidrógenos restantes aparecen en desplazamientos similares con respecto al ligante.

En el espectro de RMN de ¹³C (Figura 2) se observan también cambios significativos en algunas señales, siendo el más evidente el de la señal asignada al CSS en 167.9 ppm para el ligante y que para el caso del complejo se encuentra en 188.0 ppm debido a la inserción del fragmento metálico en el enlace C-S; asimismo, se puede ver que el CH del fragmento *ilidénico* también se desplaza a campo bajo y se sitúa en 122.74 ppm; finalmente solo uno de los metilenos unidos a los átomos de azufre sufre cambios, desplazándose a campo alto alrededor de 5 ppm, adicionalmente se observan señales en 210.8 y 213.3 ppm asignadas a los carbonilos metálicos.

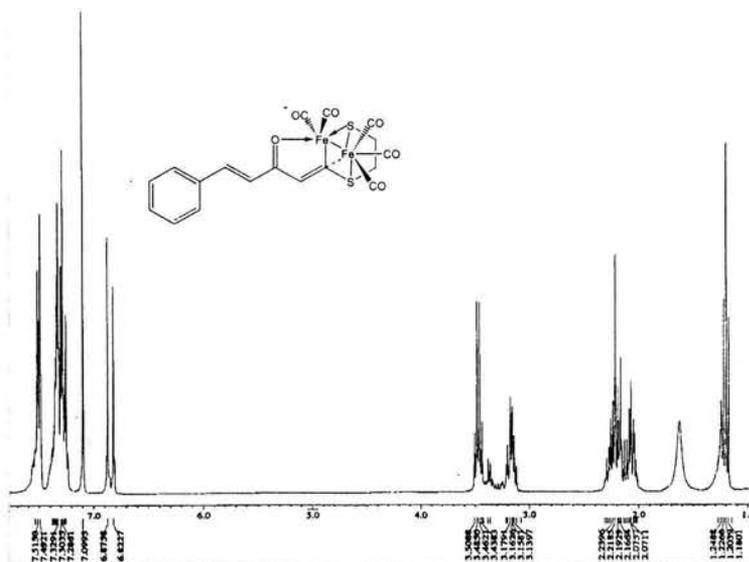


Figura 1. Espectros de RMN de ^1H para el compuesto 10e.

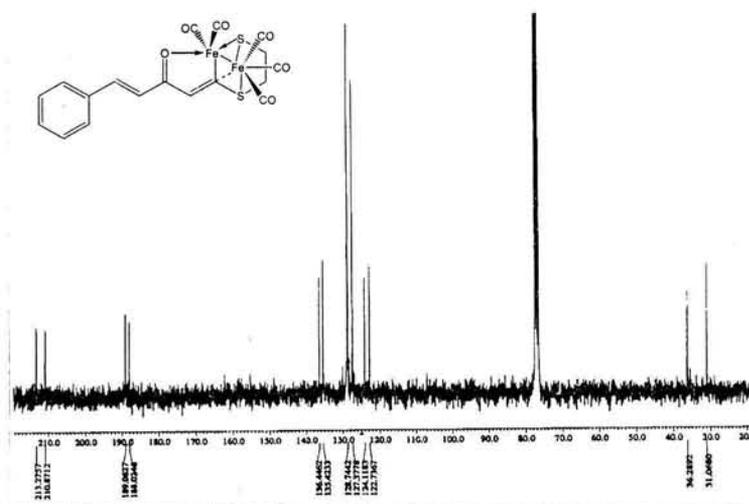


Figura 2. Espectros de RMN de ^{13}C para el compuesto 10e.

En el espectro de masas se observa un pico que corresponde al ion molecular en 500 unidades de masa/carga, además de la pérdida sucesiva de unidades de CO, encontrándose el pico base en 368 unidades de masa/carga que corresponde al fragmento

($M^+ - 5CO$), además se realizó la espectrometría de masas de alta resolución del ion molecular arrojando los siguientes resultados $C_{18}H_{13}O_6S_2Fe_2$, Exp: 500.8847, Calc.: 500.8852.

La estructura correcta para **10e**, fue plenamente confirmada en base a su estudio por difracción de Rayos-X de monocristal (Figura 3), corrigiendo así las estructuras **10c** y **10d** anteriormente propuestas. Las distancias, ángulos selectos y datos cristalográficos se encuentran en las Tablas 1 y 2. El fragmento ilidenbutenona del ligante es esencialmente planar apreciándose ligeramente inclinado con respecto al anillo aromático (ángulo entre planos = 8.9°). La distancias de enlace Fe-Fe [2.6280(12) Å] están de acuerdo a lo reportado en la literatura³⁰ y se puede ver que uno de los átomos de hierro (Fe1) se encuentra enlazado a dos grupos carbonilo terminales mientras que el otro (Fe2) a tres carbonilos (Tabla 1). Lo más sobresaliente de la estructura es el puente μ -C y la naturaleza del enlace μ -S del ligante al fragmento dinuclear de hierro como resultado de la apertura del anillo 1,3-ditiolano.

El átomo S1 forma un puente casi simétrico entre los dos átomos de hierro [Fe1-S1 2.213(2), Fe2-S1 2.260(2) Å], los valores encontrados de distancias de enlace Fe-S tipo μ se encuentran dentro de los valores informados en la literatura;³¹ mientras que el puente formado por C5 presenta distancias de enlace dispares, enlazándose más fuertemente a Fe1, [Fe1-C5 1.931(5), Fe2-C5 2.252(5) Å], lo que denota una interacción enlazante de carácter σ entre Fe1 y C5, mientras que entre Fe2 y C5 se observa una interacción enlazante forzada por la disposición espacial del fragmento metálico en torno al sistema *ilidénico*. El resto de la coordinación para Fe1 se satisface por el enlace σ -O del átomo de oxígeno de la cetona O1 y por un enlace σ -S (S2) del anillo del ditiolano abierto.

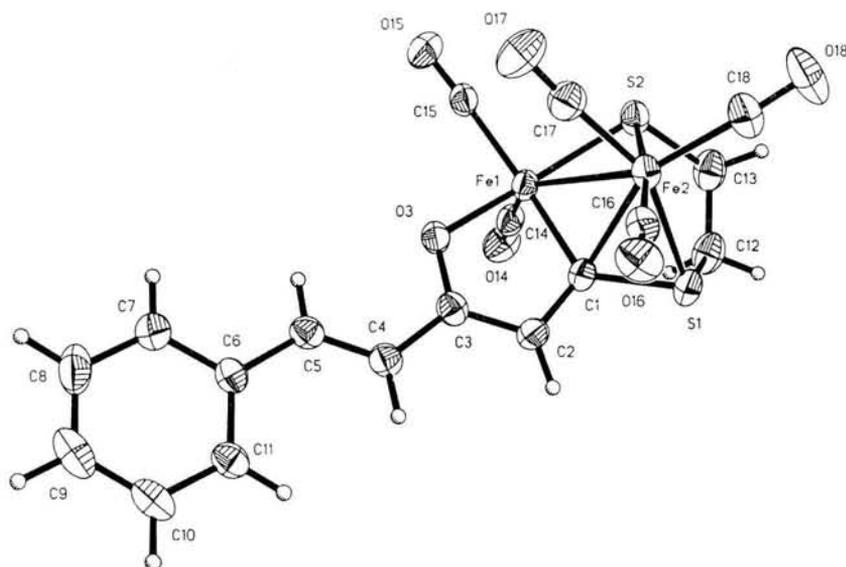


Figura 3. Proyección tipo ORTEP para el complejo **10e**

Tabla 1. Parámetros de enlace seleccionados para **10e**

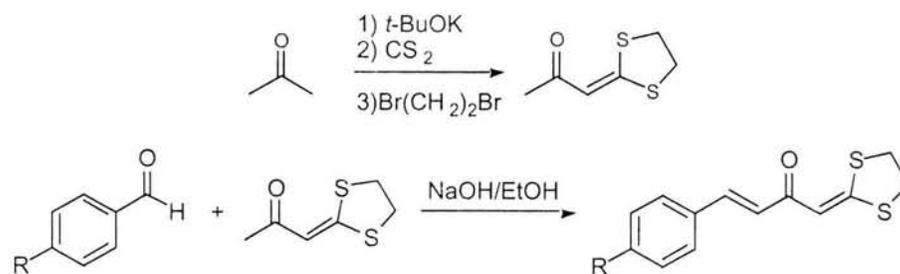
Distancias de enlace (Å)							
Fe1-Fe2	2.628(1)	Fe1-C14	1.754(6)	Fe2-S1	2.260(2)	Fe2-S2	2.328(2)
Fe1-C15	1.839(6)	Fe1-C5	1.931(5)	S1-C6	1.837(7)	S2-C5	1.741(5)
Fe1-O1	1.954(4)	Fe1-S1	2.213(2)	S2-C7	1.822(6)	O1-C2	1.301(7)
Fe2-C16	1.810(6)	Fe2-C17	1.786(7)	C1-C2	1.382(8)	C1-C5	1.399(8)
Fe2-C18	1.807(7)	Fe2-C5	2.252(5)	C2-C3	1.455(7)	C3-C4	1.334(8)
Ángulos de enlace (°)							
C14-Fe1-C15	96.1(3)	C14-Fe1-C5	97.7(2)	S1-Fe1-Fe2	54.8(5)	C16-Fe2-C17	89.1(3)
C15-Fe1-C5	164.1(2)	C14-Fe1-O1	98.9(2)	C16-Fe2-C18	95.7(3)	C17-Fe2-C18	102.0(3)
C15-Fe1-O1	89.2(2)	C5-Fe1-O1	80.9(2)	C16-Fe2-C5	90.6(2)	C17-Fe2-C5	108.7(3)
C14-Fe1-S1	101.8(2)	C15-Fe1-S1	91.9(2)	C18-Fe2-C5	148.8(3)	C16-Fe2-S1	172.8(2)
C5-Fe1-S1	92.9(2)	O1-Fe1-S1	159.1(1)	C17-Fe2-S1	88.6(2)	C18-Fe2-S1	91.4(2)
C14-Fe1-Fe2	139.5(2)	C15-Fe1-Fe2	115.3(2)	C5-Fe2-S1	83.7(1)	C16-Fe2-S2	91.2(2)
C5-Fe1-Fe2	56.8(2)	O1-Fe1-Fe2	106.1(1)	C5-Fe2-S2	44.6(13)	S1-Fe2-S2	87.8(6)
C17-Fe2-S2	153.3(2)	C18-Fe2-S2	104.5(3)	C18-Fe2-Fe1	144.1(2)	C5-Fe2-Fe1	45.8(1)
C16-Fe2-Fe1	119.6(2)	C17-Fe2-Fe1	74.4(2)	Fe1-S1-Fe2	71.9(5)	C5-S2-Fe2	65.3(2)
S1-Fe2-Fe1	53.2(4)	S2-Fe2-Fe1	82.4(5)	O1-C2-C1	117.6(5)	O1-C2-C3	119.1(5)
C2-O1-Fe1	114.5(3)	C2-C1-C5	112.3(5)	C1-C5-S2	119.8(4)	C1-C5-Fe1	114.1(4)
C1-C2-C3	123.3(5)	C4-C3-C2	122.0(5)	S2 C5 Fe2	70.0(2)	Fe1-C5-Fe2	77.4(2)
S2-C5-Fe1	125.9(3)	C1-C5-Fe2	124.5(4)				

Tabla 2. Datos cristalográficos para 10e.

Compuesto	10e
Fórmula	C ₁₈ H ₁₂ Fe ₂ O ₆ S ₂
Peso Molecular (g/mol)	500.10
Descripción	Prisma rojo oscuro
Tamaño del cristal (mm)	0.60 x 0.44 x 0.40
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Parámetros de celda (Å, °)	a=8.411(1) α=90 b=17.236(2) β=101.05(2) c=14.038(3) γ=90
Volumen (Å ³)	1997.4(5)
Z	4
D _{calc.} (Mg/m ³)	1.663
No. reflex.colect.	3761
No. Reflex. Ind.	3506
Dato/parametros	3506/253
R _{int}	0.0322
R1, wR2 [I≥2σ(I)]	0.0443, 0.1092
R1, wR2 [todos los datos]	0.0798, 0.1254
GOOF en F ²	1.063

La correcta asignación de la estructura del complejo **10e**, dio pauta a pensar que este compuesto es el intermediario en la reacción de descarbansulfurización³² del ligante de partida, si se considera que como primer paso en este proceso, el ligante sufre una activación del enlace carbono-azufre promovida por la inserción de un átomo de hierro. Para corroborar esta hipótesis, se puso el complejo **10e**, en agitación bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente por espacio de 24 horas, formándose el complejo **10b** en un 45 % de rendimiento, además de una mezcla de subproductos difícil de separar. Este resultado llevó a la conclusión de que **10e** es efectivamente el intermediario en la reacción de fragmentación del ligante.

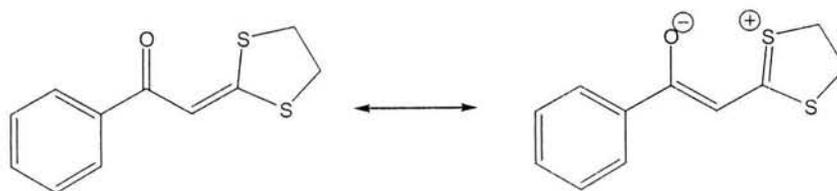
Con el propósito de realizar un estudio sistemático para tratar de establecer una correlación estructura-reactividad en sistemas del tipo de **10**, se sintetizó una serie de ligantes (Ligantes de tipo I, Esquema 14)) con diferentes sustituyentes en la posición *para* del anillo aromático, que abarcan desde grupos electroattractores hasta electrodonadores, siguiendo el esquema de reacción siguiente:



Compuesto	R	Rendimiento
11	<i>p</i> -NO ₂	40
12	<i>p</i> -Cl	78
13	<i>p</i> -Br	80
14	<i>p</i> -MeO	64
15	<i>p</i> -N(CH ₂ CH ₃) ₂	68

Esquema 14

Los ligantes **11-15** muestran similitudes en su espectro de infrarrojo, como es la banda débil y fina que se asigna a la vibración del grupo carbonilo alrededor de 1630 cm^{-1} , así como una banda fina y de gran intensidad en $\approx 1500\text{ cm}^{-1}$ asociada a los dobles enlace C=C, además de las vibraciones características a los grupos funcionales presentes en cada uno de ellos. Cabe mencionar que la intensidad de la absorción del grupo carbonilo parece verse disminuida con respecto a la de enonas α,β -insaturadas similares. Esta reducción en la intensidad refleja una interacción S...O a través del doble enlace, involucrando especies zwitteriónicas de resonancia³³ (Esquema 15). Asimismo, se ha descrito que los ditiocetales de α -oxocetena presentan bandas dobles para el grupo carbonilo atribuidos a acoplamientos vibracionales que se generan por la combinación con las vibraciones fundamentales de los dobles enlaces de olefinas o resonancia de Fermi.^{33b} Este comportamiento se observa de manera notable para el caso de los ligantes **14** y **15**, los cuales presentan en los espectros de infrarrojo tres bandas de gran intensidad en la región de $1580\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$.

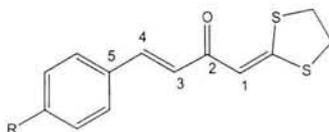


Esquema 15

En los espectros de resonancia magnética de protón, existen algunas señales en común para toda la serie, como son la señal múltiple de 3.4 ppm que integra para 4 hidrógenos y que corresponde los metilenos unidos a los átomos de azufre; asimismo, se observa una señal simple localizada ≈ 6.8 ppm que integra para un hidrógeno y se asigna al hidrógeno vinílico alfa al CSS, además de un sistema AB con constantes de acoplamiento de 15-16 Hz características de un doble enlace cuyos átomos de hidrógeno presentan una disposición *trans*; finalmente, se localiza un sistema AA'BB' con constantes de acoplamiento de 8-9Hz características de un sistema aromático 1,4 disustituido, el desplazamiento de estos dos sistemas se encuentra influenciado por los grupos sustituyentes sobre el anillo aromático los cuales ejercen sus propiedades electrónicas sobre el sistema conjugado que incluye tanto al anillo aromático como al sistema carbonílico α,β -insaturado.

En los espectros de resonancia magnética de ^{13}C se observan en 35 y 39 ppm las señales correspondientes a los metilenos del anillo ditiolano, en $\approx \delta 112$, la señal perteneciente al metino α al carbono que sostiene ambos átomos de azufre, el cual a su vez se localiza alrededor de 165 ppm y el carbono del carbonilo presenta un desplazamiento aproximado en 185 ppm. En la tabla 3 se muestran los desplazamientos de los carbonos de la doble ligadura para cada compuesto.

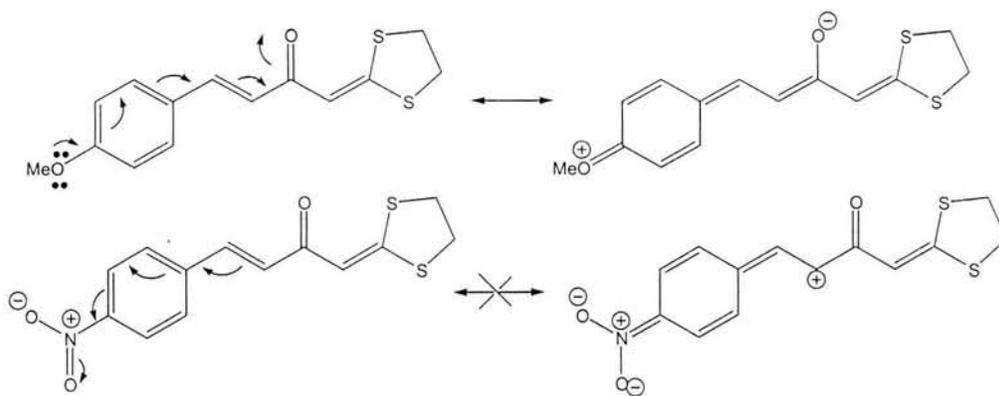
Tabla 3. Desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C para los C3 y C4



R	δ C3	δ C4
<i>p</i> -NO ₂	132.5	138.5
<i>p</i> -Cl	128.8	139.5
<i>p</i> -Br	128.8	139.6
<i>p</i> -H	126.9	141.5
<i>p</i> -OMe	124.74	141.4
<i>p</i> -N(Et) ₂	121.9	142.6

Como se puede apreciar, a medida que aumenta el carácter electrodonador del sustituyente situado en el anillo aromático, las señales asignadas al C3 se desplazan hacia campo alto, lo que implica que hay un incremento en la densidad electrónica sobre este carbono.

En otras palabras, se puede concebir, que un sustituyente electrodonador por efecto de resonancia tenderá a aumentar el carácter π del enlace C4-C5, para favorecer la coplanaridad de todo el sistema insaturado. De modo inverso sucederá para un sustituyente que no posea esta propiedad electrónica como sería el caso del grupo NO_2 en donde la especie resonante que se generaría sería muy inestable (Esquema 16).



Esquema 16

Para el caso del ligante **12** ($\text{R}=\text{Cl}$) se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción por Rayos-X de monocristal, la proyección tipo ORTEP se muestra en la figura 6. Las distancias, ángulos selectos y datos cristalográficos se encuentran en las tablas 4 y 6.

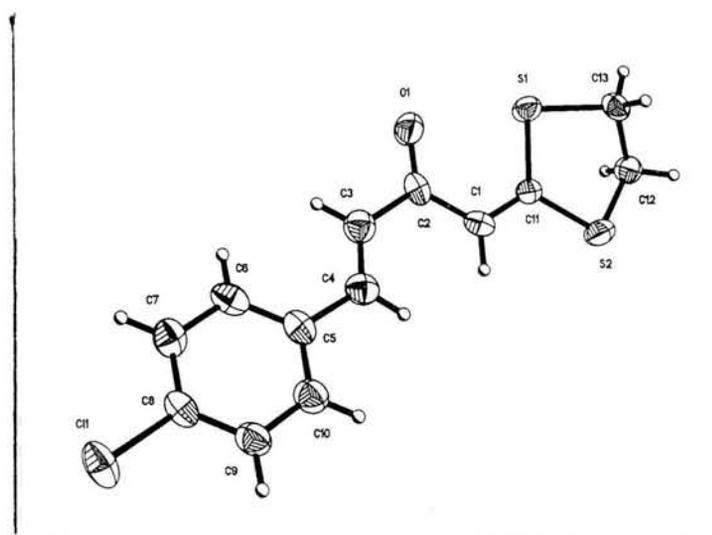


Figura 6. Proyección tipo ORTEP para el ligante 12.

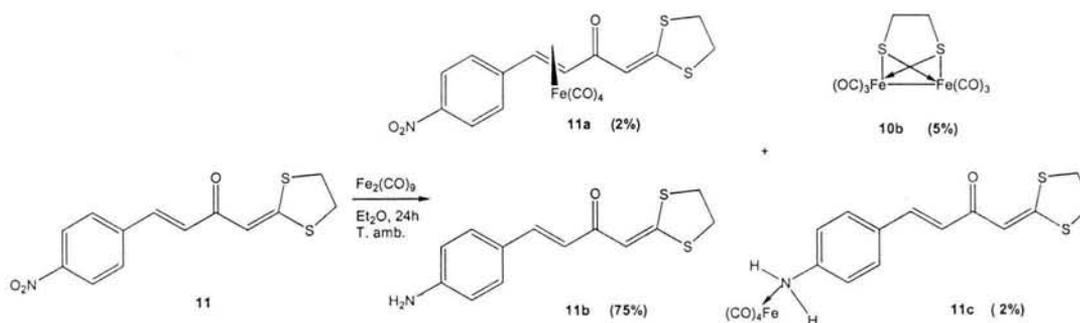
Como se puede ver, el fragmento PhCHCHCO muestra una conformación *s-trans*, este compuesto es quasi-planar con una desviación entre los planos del anillo aromático y de la enona de 18.6° . La distancia de enlace para C1-C11 comparada con la del enlace C3-C4 es más larga, mientras que si comparamos las distancias S1-C11 y S1-C13, esta última es ligeramente más larga lo que indica que la interacción observada por medio del experimento de IR entre los átomos de azufre y oxígeno a través del sistema conjugado se presenta también en el estado sólido, esto se puede constatar también, al observar que la distancia entre los átomos S1 y O1 es más corta que la suma de los radios de van der Waals de los mismos [S1...O1, 2.705 Å].

El anillo 1,3-ditiolano muestra una conformación de *media-silla* con un eje de simetría C_2 que pasa a través de C11. Aunado a lo anterior, en el anillo de cinco miembros se observa un desorden generando la presencia de dos conformeros en una proporción 0.46 (2)/0.54(2).

Tabla 4. Parámetros de enlace para 12

Distancias de enlace (Å)							
S1-C11	1.735(3)	S2-C11	1.739(3)	S1-C13	1.882(12)	S2-C12	1.814(10)
O1-C2	1.215(3)	C1-C11	1.347(4)	S1-C13B	1.789(11)	S2-C12B	1.785(9)
C3-C4	1.278(4)	C4-C5	1.506(4)	C1-C2	1.455(4)	C2-C3	1.491(4)
Ángulos de enlace (°)							
C11-S1-C13	94.4(4)	C11-S2-C12	97.1(3)	C11-C1-C2	122.1(3)	O1-C2-C1	121.4(3)
C11-S1-C13B	95.9(4)	C11-S2-C12B	97.7(3)	C4-C3-C2	126.3(3)	C3-C4-C5	124.4(3)
C1-C11-S1	124.3(2)	C1-C11-S2	121.5(2)	S1-C11-S2	114.2(15)	C13-C12-S2	104.9(10)
C12-C13-S1	105.7(10)	O1-C2-C3	117.8(3)	C1-C2-C3	120.9(3)	C13B-C12B-S2	107.7(9)

Una vez que se llevó a cabo la síntesis y caracterización de los ligandos de tipo I se procedió con el estudio de la reactividad frente al nonacarbonil hierro. La descripción y análisis de los resultados se presentarán comenzando por los ligandos que contienen en su estructura grupos electroattractores, hasta finalizar con aquellos que poseen grupos electrodonadores. De esta forma, cuando se llevó a cabo la reacción entre el ligante **11** ($R=NO_2$) y $Fe_2(CO)_9$, se observó la formación de cuatro compuestos, los cuales se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas comunes (Esquema 17).



Esquema 17

El producto mayoritario **11b** es un compuesto orgánico polar, que en su espectro infrarrojo muestra una banda fina e intensa en la región de 3408 cm^{-1} , aunado a esto la ausencia de la banda de 1350 cm^{-1} asociada al grupo NO_2 indica que el producto en cuestión proviene de una reacción en donde este grupo ha sufrido una transformación. Asimismo, en el espectro de masas se observa un pico base en 263 m/z y no se observa el patrón de fragmentación característico de los nitro-compuestos.

En el espectro de resonancia magnética de protón se pueden apreciar el mismo patrón de señales comparado con el ligante; sin embargo, tanto el sistema AA'BB' así como el sistema AB se separan; también, en 6.57 ppm se encuentra una señal ancha que integra para dos hidrógenos y que desaparece con agua deuterada. En el espectro de resonancia magnética de ^{13}C se observan cambios importantes en las señales asociadas al anillo aromático, las cuales se localizan en 114.9 y 135.1 ppm para los metinos y en 125.4 y 147.5 ppm para los carbonos *ipso*, lo cual implica que el anillo aromático se encuentra sustituido en posición *para* por un grupo electrodonador.

Todos los datos recabados indican que hubo una reducción del grupo nitro sobre el anillo aromático dando lugar a la formación de **11b** por acción del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y presumiblemente el origen de los átomos de hidrógeno sea el disolvente. Las cualidades reductoras del nonacarbonilo de hierro son conocidas pero bajo condiciones de reacción más drásticas, en donde el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ participa como agente reductor o desoxigenante de nitro y nitroso compuestos, oximas, óxidos de aminas, etc.³⁴

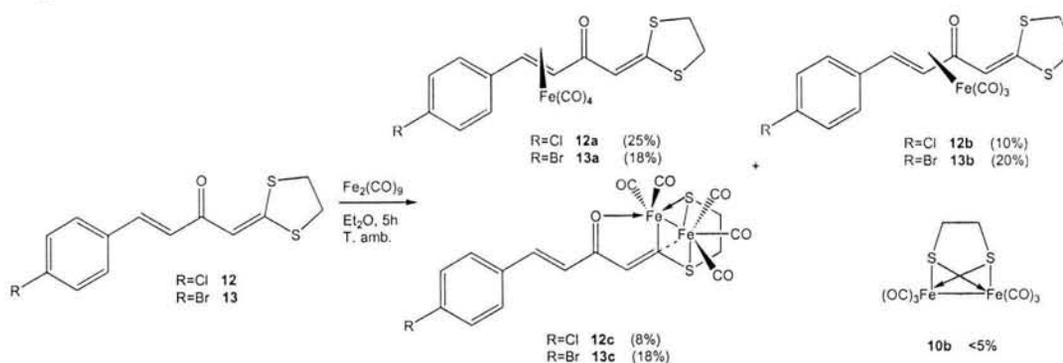
De la mezcla de reacción se aisló en rendimientos del orden de 3-5% el complejo **10b** derivado de la fragmentación del ligante de partida o bien de **11b**; el complejo η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **11a** el cual muestra en su espectro de infrarrojo bandas en 2068, 2011 y 1990 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los carbonilos metálicos y en 1343 cm^{-1} la banda correspondiente al grupo NO_2 . En el espectro de masas se puede observar el ion molecular en 461 unidades de masa/carga, así como la pérdida sucesiva de unidades de CO hasta dejar desnudo al ligante cuyo fragmento se ubica en 293 unidades de m/z y corresponde al pico base del espectro.

Por último, se aisló en un rendimiento muy bajo el complejo **11c** el cual presenta una banda fina y de intensidad media en 3409 cm^{-1} que se asigna al grupo NH_2 , en 2061 y 2019 cm^{-1} bandas de gran intensidad que corresponden a los carbonilos metálicos, por otro lado, también se pueden observar las bandas del grupo carbonilo y del doble enlace carbono-carbono en 1600 y 1498 cm^{-1} respectivamente, estas dos últimas bandas indican

que esta parte de la molécula se encuentra libre dejando como única posibilidad la coordinación del par libre de electrones sobre el átomo de nitrógeno.

Como puede verse, la reactividad de **11** frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se dirige hacia la reducción del grupo nitro, dejando de lado la formación del complejo η^4 por la del complejo η^2 , lo cual era de esperarse ya que el doble enlace situado entre el anillo aromático y la cetona se encuentra deficiente en densidad electrónica por efecto a larga distancia del grupo NO_2 , de este modo el complejo η^2 puede ser formado. Finalmente, el complejo de coordinación **11c** se forma mediante una coordinación entre **11b** y la especie $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$.

Cuando se llevó a cabo la reacción con los ligandos **12** ($\text{R}=\text{Cl}$) y **13** ($\text{R}=\text{Br}$) se obtuvieron resultados muy semejantes entre sí (Esquema 18), obteniéndose los complejos η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ y η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ correspondientes aunque en rendimientos distintos, los complejos dinucleares análogos a **10e** y el complejo derivado de la fragmentación **10b**, en trazas.



Esquema 18

Los complejos η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **12a** (25%) y **13a** (18%) muestran en sus espectros de infrarrojo 3 bandas que se asignan a las vibraciones de los carbonilos metálicos en 1985, 2016, 2018 y 2098, cm^{-1} . En los espectros de resonancia magnética nuclear de protón se observan desplazadas a campo alto con respecto a los ligandos respectivos, las señales del

sistema AB que corresponden al doble enlace que se coordina al metal; sin embargo, para el caso de **12a** este sistema no se alcanza a resolver mostrándose como una señal simple y ancha que integra para 2 hidrógenos, no así para **13a** en donde se observa claramente la multiplicidad de las señales, la constante de acoplamiento disminuye en un 30% por efecto del metal coordinado que hace que el ángulo diedro también disminuya,³⁵ las demás señales aparecen en desplazamientos similares a los ligantes respectivos.

Con respecto a la resonancia magnética nuclear de ^{13}C , las señales asociadas al doble enlace coordinado se observan igualmente desplazadas a campo alto con respecto al ligante, situándose alrededor de 60 y 74 ppm para el caso de **12a** y en 56 y 66 ppm para **13a**. En ambos casos se observan las señales correspondientes a los carbonilos metálicos en 200 y 207 ppm, las señales restantes no muestran cambios substanciales con respecto a los ligantes respectivos. Por lo que se refiere a la espectrometría de masas se observa para **13a** un pico en 422 m/z que corresponde al fragmento $[\text{M}^+-\text{CO}]$ del cual a su vez se calculó su masa exacta y fórmula molecular ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{ClS}_2\text{Fe}$, Exp.: 422.9207, Calc.: 422.9215) confirmándose la coordinación de tipo η^2 , asimismo se observa la pérdida sucesiva de unidades de CO. En el caso de **13a** se puede ver el ion molecular en 495 m/z , además de las pérdidas sucesivas de unidades CO.

Se obtuvieron también los complejos $\eta^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**12b**: 10% y **13b**:20%) a partir de los ligantes **12** y **13**, dichos complejos muestran un comportamiento espectroscópico muy semejante a los complejos $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (**12a** y **13a**), sin embargo, existen algunas variaciones importantes; por ejemplo, en el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H el sistema AB del doble enlace coordinado al metal para **12b** no se resuelve mostrándose como dos señales simples y anchas en 3.2 y 5.2 ppm que integran para 1 hidrógeno cada una, mientras que para **13b** las señales presentan las características de un sistema AB con $J = 8.67$ Hz (Figura 7).

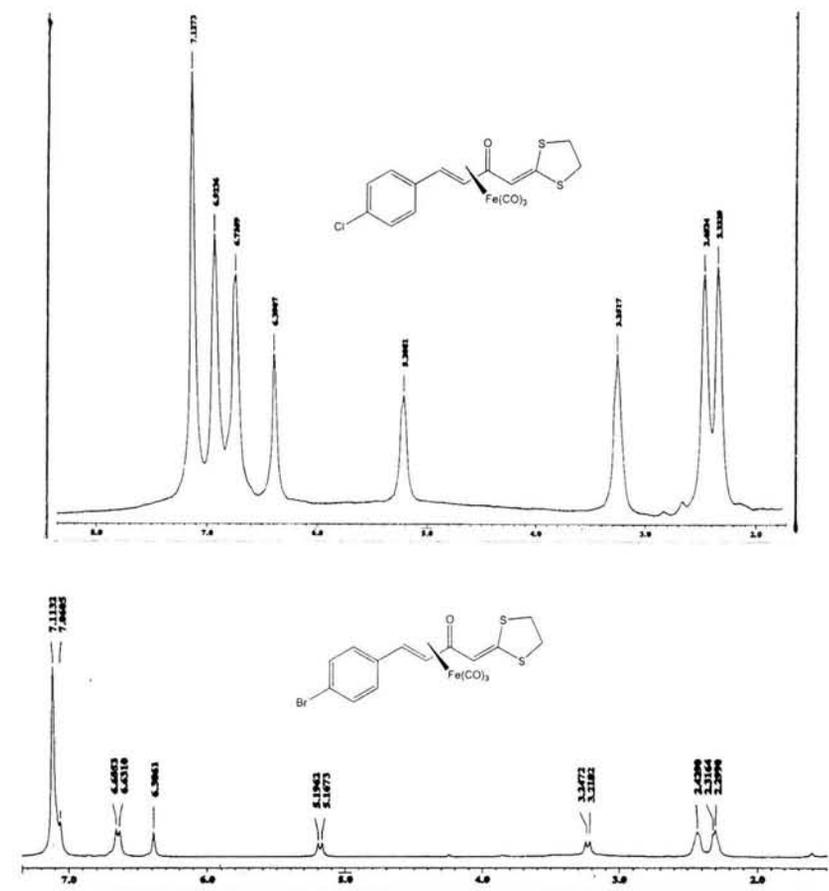


Figura 5. Espectros de RMN de ^1H de los complejos **12b** y **13b**

En la resonancia magnética de ^{13}C se observan igualmente desplazadas a campo alto las señales del doble enlace coordinado, así como la del carbono del grupo carbonilo, lo que indica que el doble enlace $\text{C}=\text{O}$ se encuentra coordinado al metal situándose en 155.5 ppm. Se logró confirmar la estructura de **13b** por difracción de Rayos-X de monocristal. La proyección tipo ORTEP se muestra en la figura 6 y las distancias, ángulos selectos y datos cristalográficos se encuentran en las Tablas 5 y 6.

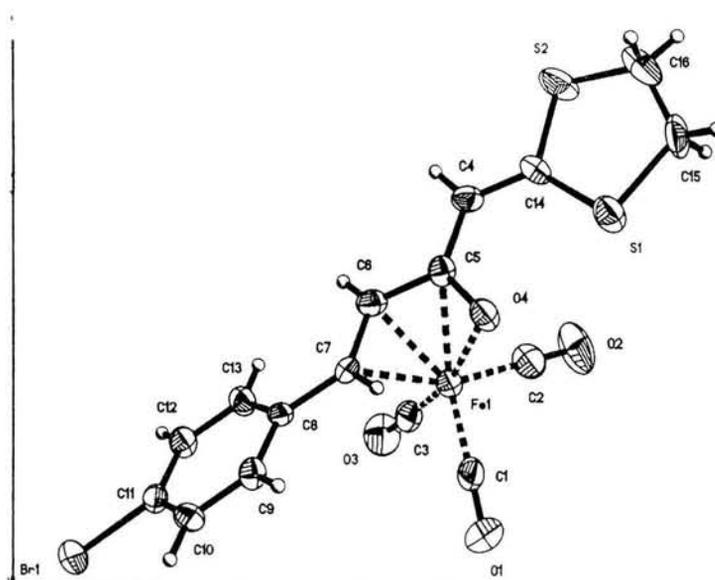


Figura 6. Proyección tipo ORTEP para el complejo 13b

El fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ se enlaza al ligante de forma η^4 a través de los átomos del fragmento de la enona O4-C5-C6-C7. Cada uno de los enlaces C7-C6 y C5-O4 adoptan un solo sitio de coordinación, de este modo el átomo de Fe1 está enlazado a 5 sitios por lo que el poliedro de coordinación se puede describir como una bipirámide trigonal distorsionada con dos grupos carbonilo y el doble enlace C3-C4 en la posición ecuatorial y el átomo de oxígeno (O4) de la enona y el grupo carbonilo restante en las posiciones apicales con un ángulo alrededor del centro metálico de $164.5(2)^\circ$. La geometría que adopta el complejo se encuentra de acuerdo con lo informado en la literatura para otros complejos η^4 de compuestos carbonílicos α,β -insaturados.^{20, 36} Además, se observa que la distancia O4-C5 se ha incrementado debido a la coordinación del metal, así como la distancia del enlace C6-C7 [1.416(5) Å] comparada con la del doble enlace libre C4-C14 de 1.347(6) Å, lo que indica que este doble enlace pierde carácter s^{35b} , es decir, adquiere el carácter parcial de un enlace sp^3-sp^3 , lo cual se debe a la formación del enlace σ entre los electrones del orbital π enlazante de la olefina y uno de los orbitales vacíos del metal, así como el enlace π formado entre los electrones de un orbital lleno del metal y el orbital de antienlace del ligante (retrodonación).

Asimismo, se observa una interacción entre O4...S1 (2.757Å), similar a la observada en el ligante **12**. El anillo de cinco miembros muestra una conformación tipo *sobre* con el C16(C16B) como *solapa*; la estructura cristalina muestra un desorden en esta parte de la molécula generando una proporción de conformeros 0.77(3)/0.23(3).

Tabla 5. Parámetros de enlace para **13b**

Distancias de enlace (Å)							
Fe1-C3	1.745(6)	Fe1-C1	1.795(6)	Fe1-C2	1.830(6)	Fe1-O4	2.014(3)
Fe1-C6	2.037(4)	Fe1-C5	2.112(5)	Fe1-C7	2.134(4)	S1-C14	1.726(5)
S1-C15	1.798(12)	S2-C16	1.740(8)	S2-C14	1.748(5)	O1-C1	1.153(6)
O2-C2	1.124(5)	O3-C3	1.155(6)	O4-C5	1.299(5)	C4-C14	1.347(6)
C4-C5	1.449(6)	C5-C6	1.416(6)	C6-C7	1.416(5)	C15-C16	1.397(14)
S1-C15B	1.83(4)	S2-C16B	1.92(3)	C15B-C16B	1.57(5)		
Ángulos de enlace (°)							
C3-Fe1-C1	96.8(3)	C3-Fe1-C2	90.5(2)	C1-Fe1-C2	104.6(2)	C3-Fe1-O4	164.5(2)
C1-Fe1-O4	97.7(2)	C2-Fe1-O4	91.15(19)	C3-Fe1-C6	97.8(2)	C1-Fe1-C6	131.3(2)
C2-Fe1-C6	121.44(2)	O4-Fe1-C6	63.36(15)	C3-Fe1-C5	127.9(2)	C1-Fe1-C5	132.3(2)
C2-Fe1-C5	92.0(2)	O4-Fe1-C5	36.62(13)	C6-Fe1-C5	39.9(16)	C3-Fe1-C7	95.9(2)
C1-Fe1-C7	92.8(2)	C2-Fe1-C7	160.7(2)	O4-Fe1-C7	77.96(15)	C6-Fe1-C7	39.6(14)
C5-Fe1-C7	69.67(17)	C14-S1-C15	92.8(4)	C16-S2-C14	96.5(4)	C5-O4-Fe1	75.8(3)
O1-C1-Fe1	179.1(5)	O2-C2-Fe1	179.3(7)	O3-C3-Fe1	177.6(6)	C14-C4-C5	123.3(5)
O4-C5-C6	113.8(4)	O4-C5-C4	121.3(4)	C14-S1-C15B	108.0(14)		

Tabla 6. Datos cristalográficos para **12** y **13b**

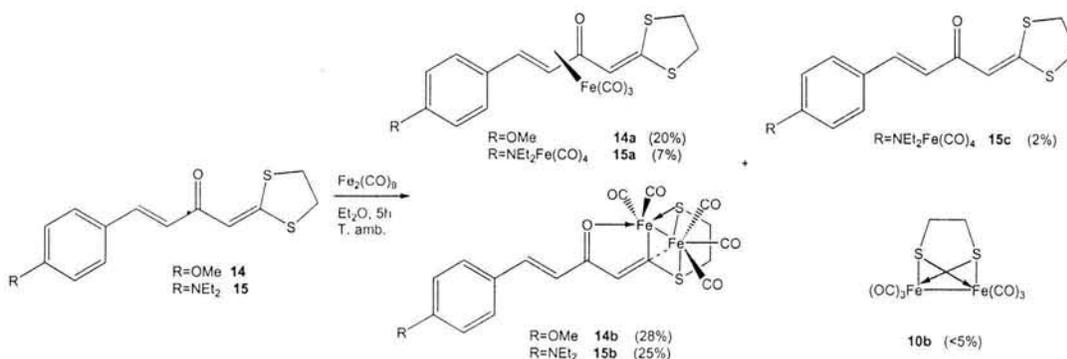
Compuesto	12	13b
Fórmula	C ₁₃ H ₁₁ ClOS ₂	C ₁₆ H ₁₁ BrFeO ₄ S ₂
Peso Molecular (g/mol)	282.79	467.13
Descripción	Prisma naranja	Prisma rojo
Tamaño del cristal (mm)	0.308 x 0.30 x 0.108	0.224 x 0.09 x 0.06
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Parámetros de celda (Å, °)	a=6.1474(4) α=90 b=18.839(1) β=95.302(2) c=11.090(1) γ=90	a=7.661(1) α=90 b=17.609(1) β=91.449(2) c=13.252(1) γ=90
Volúmen (Å ³)	1278.9 (2)	1787.2(3)
Z	4	4
D _{calc.} (Mg/m ³)	1.469	1.736
No. reflex.colect.	12640	17743
No. Reflex. Ind.	2923	4107
Dato/parametros	2923/173	4107/226
R _{int}	0.0452	0.1069
R1, wR2 [I≥2σ(I)]	0.0564, 0.1196	0.0485, 0.0556
R1, wR2 [todos los datos]	0.0859, 0.1315	0.1479, 0.0718
GOOF en F ²	0.992	0.957

Adicionalmente, se obtuvieron los complejos dinucleares **12c** (10% de rendimiento) y **13c** (19% de rendimiento) análogos a **10e**, como este último presentan bandas de gran intensidad en sus espectros de infrarrojo situadas en 2058 y 2017 cm^{-1} . Igualmente se observan cambios importantes en la resonancia magnética nuclear de ^1H de las señales asociadas a los metilenos unidos a los átomos de azufre, las cuales se presentan como dos multipletes desplazados a campo alto con respecto al ligante, de manera inversa el metino alfa al grupo carbonilo se desplaza ligeramente a frecuencias altas.

En los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , las señales clave en el análisis espectroscópico son las que se encuentran alrededor de 124 ppm que corresponde al metino alfa al átomo de carbono que sostenía a los dos átomos de azufre y que ahora se encuentra en 188 ppm asignado al CSFe y los carbonilos metálicos situados en 211 y 213 ppm aproximadamente. En la espectrometría de masas tipo FAB⁺ se observa en ambos casos los iones moleculares protonados, así como la pérdida sucesiva de unidades de CO.

Como se mencionó anteriormente, en ambos casos se obtuvo el complejo **10b** proveniente de la fragmentación con un rendimiento de alrededor del 5% si la reacción se mantiene en agitación en éter por 5 horas; sin embargo, al cambiar las condiciones de reacción utilizando THF como disolvente y agitación por espacio de 24 h, el rendimiento de este producto aumenta considerablemente (20%), no es posible aislar los complejos $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, el rendimiento de los complejos $\eta^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**12b**: 25%; **13b**:32%) aumenta y disminuye notablemente el rendimiento de los complejos dinucleares (**12c**:7%; **13c**:10%). Estos resultados corroboran nuestra hipótesis acerca de que este último es un intermediario en la reacción de decarbansulfurización del ligante de partida. Por otro lado, la ausencia de los complejos $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ puede explicarse de acuerdo al estudio realizado por Howell y colaboradores³⁷ quienes han demostrado que el complejo η^2 es un intermediario en la formación del complejo η^4 y esta transformación se favorece en función del aumento de la temperatura o del tiempo de reacción.

Cuando las reacciones entre el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y los ligandos **14** ($\text{R}=\text{MeO}$) ó **15** ($\text{R}=\text{NEt}_2$) se llevan a cabo, se obtienen solamente los complejos η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ **14a** y **15a**, los complejos dinucleares **14b** y **15b** en muy buen rendimiento, además cuando se parte del ligante **15** también se obtiene en trazas un complejo de coordinación **15c** similar a **11c**. En ambas experiencias el complejo proveniente de la fragmentación total de los ligandos de partida **10b** (esquema 19) es obtenido en bajo rendimiento.



Esquema 19

Los complejos η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ **14a** (20%) y **15a** (7%) presentan un comportamiento espectroscópico muy similar al de los complejos η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ ya obtenidos a partir de los otros ligandos; sin embargo, el complejo **15a** presenta, además de la coordinación al sistema heterodiénico, una coordinación al par de electrones libres del grupo amino similar a la del complejo **11c**, esto se verifica por el desplazamiento a frecuencias bajas de los metilenos de los grupos etilo unidos al átomo de nitrógeno tanto en protón como en carbono-13, aunado a esto en su espectro de masas se observa un pico en 599 m/z , que corresponde al peso del ligante más $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ además de las pérdidas sucesivas de unidades de CO, lo que implica la presencia de más de un centro metálico en este complejo. Cabe destacar que este último complejo se obtiene en un rendimiento muy bajo y presenta una labilidad muy alta cuando se encuentra en solución dando lugar al ligante de partida.

Los complejos dinucleares **14b** y **15b** se obtienen como los productos principales de la reacción de coordinación en un 28% y 25% de rendimiento, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, cuando se parte del ligante **15** se obtiene adicionalmente un complejo de coordinación (**15c**) en donde el par de electrones del átomo de nitrógeno se coordina al metal mediante una reacción de intercambio de ligante con el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ que se genera a partir del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, o bien partir de este mismo. Esto se constata porque en el espectro de resonancia magnética de ^1H el único cambio que se observa es el desplazamiento a frecuencias bajas de los metilenos ($\Delta\delta \approx 2$) unidos al grupo amino, confirmando a su vez por la presencia de las bandas en 2003 y 2016 cm^{-1} correspondientes a los carbonilos metálicos en el espectro de infrarrojo y el espectro de masas el cual muestra un pico en 487 m/z que corresponde al fragmento $[\text{M}^+ - 28]$ es decir al peso del ligante más $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$.

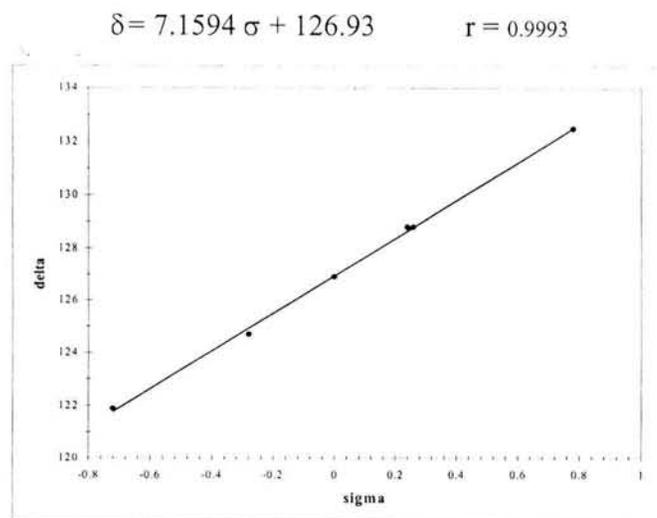
Cuando la reacción entre los ligantes **14** y **15** se realiza aumentando el tiempo de reacción a 24 h de agitación y cambiando el disolvente por THF, el rendimiento del complejo **10b** aumenta considerablemente en ambos casos, disminuyendo el de los complejos **14b** y **15b** en más de la mitad, con respecto a **15c**, éste desaparece completamente y el complejo **15a** se observa en la cromatografía en placa fina pero ya no se logra aislar. Asimismo, para **15** se llevó a cabo la reacción de coordinación a reflujo de THF durante 24 h y en éter a 5°C por el mismo tiempo de agitación, observándose cambios en cuanto a los rendimientos de los productos obtenidos como observa en la tabla siguiente:

Tabla 7

Cond. de reacción	15a	15b	15c	10b
THF, reflujo, 24h	7%	>5%	----	27%
Éter, 5°C, 24h	13%	28%	5%	----

Como se puede ver, la reacción de coordinación es susceptible a la temperatura y de igual forma a la estabilidad de los complejos obtenidos, particularmente para el caso de **15c**, nuevamente se corrobora que los complejos dinucleares **14b** y **15b** son intermediarios en la fragmentación de los ligantes de partida.

Con el propósito de explicar la variación en la reactividad de los ligantes **10-15** frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y tomando en consideración las observaciones hechas con respecto al comportamiento espectroscópico de los mismos, se correlacionó el desplazamiento químico del C-3 obtenido de la resonancia magnética de ^{13}C con la σ_p de Hammett (Tabla 8) encontrándose una relación lineal que sigue la ecuación siguiente:

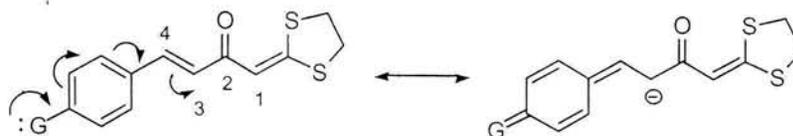


Gráfica 1. Correlación de tipo Hammett para los ligante de tipo I

Tabla 8. Desplazamiento de RMN de ^{13}C para el C3 y σ_p para los ligantes **10-15**

Ligante	R	δ C3	σ_p
11	<i>p</i> -NO ₂	132.5	0.78 ³⁸
13	<i>p</i> -Br	128.8	0.26 ³⁹
12	<i>p</i> -Cl	128.8	0.24 ⁴⁰
10	<i>p</i> -H	126.9	0
14	<i>p</i> -OMe	124.74	-0.28 ⁴⁰
15	<i>p</i> -N(Et) ₂	121.9	-0.72 ³⁹

El valor de la pendiente (ρ) es positivo, lo que denota que un aumento en la capacidad electrodonadora del sustituyente favorece el aumento en la densidad electrónica sobre este átomo de carbono, poniéndose de manifiesto un comportamiento análogo al efecto β^4 del sustituyente a larga distancia a través del anillo aromático, siendo la resonancia el medio para la propagación de los efectos electrónicos (esquema 20).



Esquema 20

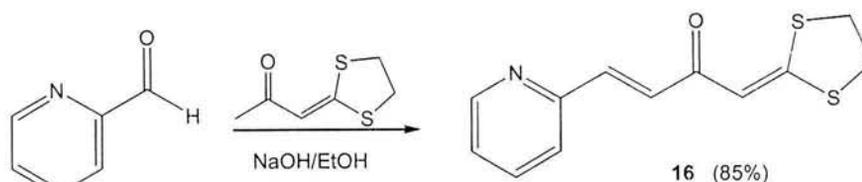
Un estudio realizado por G. Reichenbach y colaboradores⁴⁰ en el cual se midieron las constantes de acidez de diferentes ácidos cinámicos *para*-sustituídos y sus respectivos complejos $\eta^2\text{-Fe}(\text{CO})_4$, revela que la fuerza de acidez de los ácidos complejados es más débil con respecto a los ácidos libres, concluyendo que esto se debe a la influencia de dos efectos opuestos. De este modo, la entidad $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ puede donar densidad electrónica por retrodonación lo cual desfavorece la disociación de los ácidos, pero al mismo tiempo el grupo $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ se enlaza a la olefina provocando que se pierda parcialmente la conjugación del sistema y por lo tanto, la transmisión de los efectos electrónicos de los sustituyentes.^{35,41}

Así, la formación de los complejos $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ se ve favorecida siempre y cuando la doble ligadura se encuentre deficiente en densidad electrónica, es decir, se vuelva un mejor aceptor π como es el caso de los derivados halogenados, sin embargo, si la densidad de este doble enlace aumenta por la presencia de grupos electrodonadores se genera el complejo $\eta^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ más estable, un caso particular es el grupo NEt_2 , dado que puede coordinarse a una unidad de $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ contrarrestando parcialmente su carácter donador; sin embargo, la labilidad de este enlace de coordinación es muy alta en solución, provocando que dicho complejo sea altamente inestable y por ende se obtenga en bajos rendimientos.

En general, si un grupo electrodonador se encuentra presente, entonces la densidad electrónica sobre el sistema heterodiénico será tan grande que se provocará la repulsión de la especie $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ conduciendo a que la reactividad se desvíe casi totalmente hacia la activación del enlace C-S (formación del complejo dinuclear). Con respecto a estos complejos son de destacar algunas características en común. Primeramente, si se analizan

los rendimientos obtenidos a lo largo de toda la serie de ligantes, podemos percibir que su formación depende, al igual que para los complejos η^2 y η^4 , de los factores electrónicos, ya que cuando se tienen sustituyentes electroattractores en el anillo aromático se obtienen en rendimientos muy pobres ($R=Cl$) o bien no se observa su formación ($R=NO_2$), sin embargo cuando existe un grupo fuertemente electrodonador ($R=NEt_2$) el rendimiento aumenta considerablemente llegando al punto de ser el producto principal. Como se ha discutido en párrafos anteriores, se observa que estos complejos son intermediarios en la fragmentación de los ligantes de partida ya que al aumentar el tiempo o la temperatura de reacción en todos los casos se observa disminución de ellos y aumento del rendimiento del complejo **10b** enfatizándose particularmente en el caso del ligante **15**.

Por otro lado, si tomamos en cuenta las diferencias electrónicas entre los anillos de piridina y benceno⁴² y con el propósito de evaluar los efectos del heteroátomo contenido en el anillo aromático a larga distancia, además de que la posición del sustituyente sobre la piridina que tendrá una repercusión electrónica directa sobre el carbono C3, se sintetizó el ligante **16**, bajo el esquema de reacción siguiente:



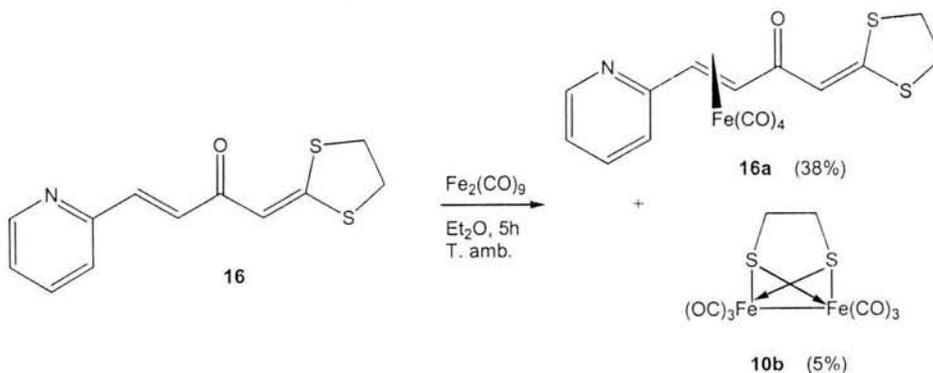
Esquema 21

El ligante **16** se caracterizó por las técnicas espectroscópicas convencionales, mostrando un comportamiento en infrarrojo similar al de sus análogos: una banda de intensidad débil en 1595 cm^{-1} asociada al grupo CO y una banda de gran intensidad en 1490 cm^{-1} asignada al doble enlace sustituido por los átomos de azufre. En el espectro de resonancia magnética de protón se aprecian el patrón de señales correspondientes al anillo de piridina, cuyos desplazamientos y multiplicidad fueron comparados con las del 2-Piridincarboxaldehído siendo muy similares, además de las señales correspondientes al

doble enlace (sistema AB, $J=15.66$ Hz), la señal simple de 6.87 ppm asignada al metino alfa al CSS y el multiplete situado en 3.41 ppm corresponde a los metilenos unidos a los átomos de azufre.

En el espectro de resonancia magnética de ^{13}C se pueden observar dos señales en 35.5 y 39.1 que corresponden a los metilenos unidos a los átomos de azufre, una señal en 112.3 ppm asignada al metino alfa al CSS, las señales correspondientes al anillo de piridina y al otro doble enlace conjugado al grupo carbonilo se asignaron haciendo uso de un experimento de correlación heteronuclear tipo HETCOR. Por último, se asignaron las señales en 167.9 y 184.6 ppm a el átomo de carbono que sostiene ambos átomos de azufre y al grupo carbonilo, respectivamente. En el espectro de masas se observa el ión molecular en $249 m/z$ que corresponde al peso molecular del compuesto esperado, el pico base en $145 m/z$ y que proviene de la pérdida del fragmento $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}_2$.

Este ligante se sometió a las condiciones de reacción descritas previamente, obteniéndose el complejo $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (**16a**) así como el complejo **10b** derivado de la fragmentación de **16** (Esquema 22).



Como en los casos precedentes, en el espectro de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los carbonilos metálicos en 2094, 2030, 1990 cm^{-1} ; asimismo, en los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 las únicas señales que se afectan son las del doble enlace coordinado al $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ las cuales se desplazan a

frecuencias bajas, adicionalmente en RMN de ^{13}C se observa una señal en 206.8 ppm que corresponde a los carbonilos metálicos. En su espectro de masas tipo FAB^+ se observa un pico en 388 unidades de masa/carga que corresponde al fragmento $[(\text{M}^+ + 1)\text{-CO}]$, experimentos de alta resolución indican que tiene la siguiente composición $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}_2\text{Fe}$, Exp: 388.9497, Calc.: 388.9479.

Para este complejo se confirmó su estructura mediante difracción de rayos-X de monocristal (Figura 9), como puede verse la unidad $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ se encuentra coordinada de forma η^2 a los carbonos C3 y C4, la geometría alrededor del átomo de hierro es de bipirámide trigonal en donde el ligante ocupa una de las posiciones ecuatoriales, la distancia del enlace C3-C4 se encuentra dentro de los valores típicos de un doble enlace π -coordinado con un orden de enlace que se encuentra en el rango 1-2. El anillo de piridina se encuentra inclinado 26.4° con respecto al anillo de 1,3-ditiolano, el cual además como en las estructuras de los complejos **10a**²⁸ y **12b** adopta la conformación de un *sobre* con el C7 como *solapa* (0.633 Å fuera del plano) (Tabla 9).

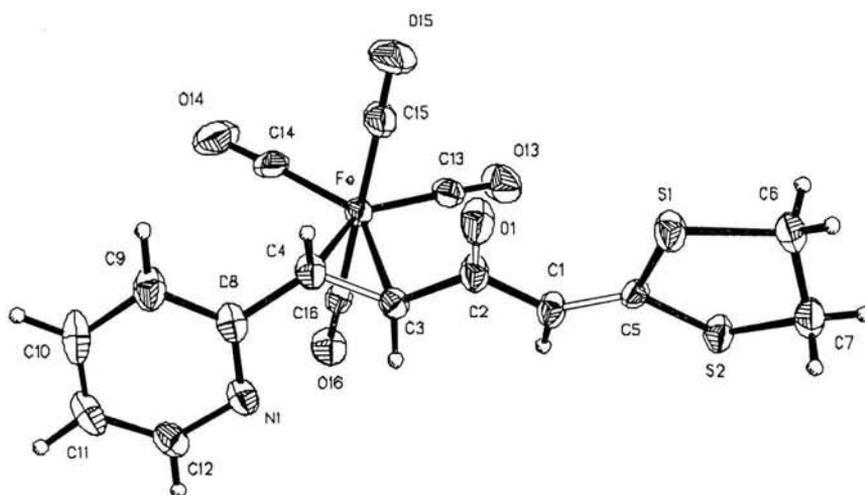


Figura 7. Proyección tipo ORTEP para el complejo **16a**

Tabla 9. Parámetros de enlace selectos para 16a

Distancias de enlace (Å)							
Fe1-Fe2	2.628(1)	Fe1-C14	1.754(6)	Fe1-C15	1.839(6)	Fe1-C5	1.931(5)
Fe1-O1	1.954(4)	Fe1-S1	2.213(2)	Fe2-C16	1.810(6)	Fe2-C17	1.786(7)
Fe2-C18	1.807(7)	Fe2-C5	2.252(5)	Fe2-S1	2.260(2)	Fe2-S2	2.328(2)
S1-C6	1.837(7)	S2-C5	1.741(5)	S2-C7	1.822(6)	O1-C2	1.301(7)
C1-C2	1.382(8)	C1-C5	1.399(8)	C2-C3	1.455(7)	C3-C4	1.334(8)
Ángulos de enlaces (°)							
C14-Fe1-C15	96.1(3)	C14-Fe1-C5	97.7(2)	C15-Fe1-C5	164.1(2)	C14-Fe1-O1	98.9(2)
C15-Fe1-O1	89.2(2)	C5-Fe1-O1	80.9(2)	C14-Fe1-S1	101.8(2)	C15-Fe1-S1	91.9(2)
C5-Fe1-S1	92.9(2)	O1-Fe1-S1	159.1(1)	C14-Fe1-Fe2	139.5(2)	C15-Fe1-Fe2	115.3(2)
C5-Fe1-Fe2	56.8(2)	O1-Fe1-Fe2	106.1(1)	S1-Fe1-Fe2	54.8(5)	C16-Fe2-C17	89.1(3)
C16-Fe2-C18	95.7(3)	C17-Fe2-C18	102.0(3)	C16-Fe2-C5	90.6(2)	C17-Fe2-C5	108.7(3)
C18-Fe2-C5	148.8(3)	C16-Fe2-S1	172.8(2)	C17-Fe2-S1	88.6(2)	C18-Fe2-S1	91.4(2)
C5-Fe2-S1	83.7(1)	C16-Fe2-S2	91.2(2)	C17-Fe2-S2	153.3(2)	C18-Fe2-S2	104.5(3)
C5-Fe2-S2	44.6(13)	S1-Fe2-S2	87.8(6)	C16-Fe2-Fe1	119.6(2)	C17-Fe2-Fe1	74.4(2)
C18-Fe2-Fe1	144.1(2)	C5-Fe2-Fe1	45.8(1)	S1-Fe2-Fe1	53.2(4)	S2-Fe2-Fe1	82.4(5)
Fe1-S1-Fe2	71.9(5)	C5-S2-Fe2	65.3(2)	C2-O1-Fe1	114.5(3)	C2-C1-C5	112.3(5)
O1-C2-C1	117.6(5)	O1-C2-C3	119.1(5)	C1-C2-C3	123.3(5)	C4-C3-C2	122.0(5)
C1-C5-S2	119.8(4)	C1-C5-Fe1	114.1(4)	S2-C5-Fe1	125.9(3)	C1-C5-Fe2	124.5(4)
S2 C5 Fe2	70.0(2)	Fe1-C5-Fe2	77.4(2)				

Tabla 10. Datos cristalográficos para 16a

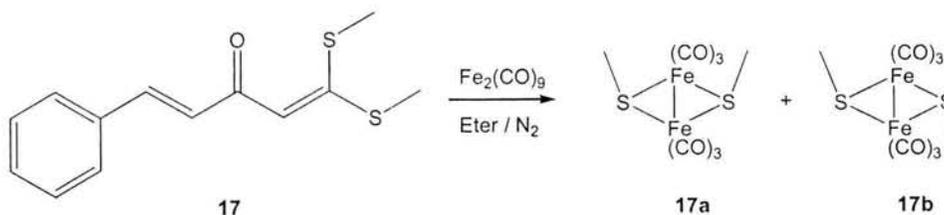
Compuesto	16a	
Fórmula	C ₁₆ H ₁₁ FeNO ₅ S ₂	
Peso Molecular (g/mol)	417.23	
Descripción	Prisma naranja	
Tamaño del cristal (mm)	0.56 x 0.24 x 0.20	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Parámetros de celda (Å, °)	a=7.467(2)	α=82.16(2)
	b=10.255(2)	β=73.35(3)
	c=12.199(3)	γ=82.55(2)
Volúmen (Å ³)	882.6(4)	
Z	2	
D _{calc.} (Mg/m ³)	1.570	
No. reflex.colect.	3370	
No. Reflex. Ind.	3108	
Dato/parametros	3108/226	
R _{int}	0.0343	
R1, wR2 [I≥2σ(I)]	0.0531, 0.1536	
R1, wR2 [todos los datos]	0.0777, 0.2018	
GOOF en F ²	1.087	

Con los resultados obtenidos, se puede asumir que la reactividad de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se dirige hacia el sitio de coordinación más deficiente en densidad electrónica que es la doble ligadura situada entre el anillo de la piridina y el grupo carbonilo, si comparamos los valores del desplazamiento químico de este doble enlace con los obtenidos para el caso del ligante **11** (Tabla 11), se corrobora que el anillo de piridina se comporta como una entidad que ejerce un efecto inductivo negativo sobre el C3 del doble enlace convirtiéndolo en un buen aceptor π y por lo tanto favoreciendo la estabilización del complejo $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$.

Tabla 11. Comparación entre los desplazamientos de C3 y C4 para **11** y **16**

Ligante	R	δC3	δC4
11	<i>p</i> NO_2Ph	132.5	139.6
16	Py	130.8	140,0

Por otro lado, para tener más datos de cómo se lleva a cabo la activación del enlace C-S se sintetizó el compuesto **17**²⁶ y se coordinó al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bajo las mismas condiciones, sin embargo los únicos productos que se aíslan son **17a** y **17b** que serían los productos análogos de fragmentación, más una mezcla muy compleja e inestable de sub-productos (Esquema 23).



Esquema 23

Cabe mencionar que los complejos **17a** y **17b** se encuentran descritos en la literatura y se han preparado por otros métodos⁴³. También su caracterización espectroscópica, el proceso de isomerización entre una especie y otra⁴⁴ así como su estudio por difracción de Rayos-X de monocristal⁴⁵ han sido ampliamente discutidos. Sin embargo, se logró obtener un monocristal adoptando un grupo espacial diferente (Grupo

espacial encontrado: $P-1$, Grupo espacial informado: $P2_1/c$). El compuesto se encuentra en el cristal como dos moléculas cristalográficamente independientes las cuales son químicamente idénticas mostrando la presencia de un núcleo Fe_2S_2 en forma de “mariposa” que posee una simetría molecular C_{2v} con los grupos metilo del puente de azufre en una posición *syn-endo* (Figura 8), la cual concuerda con la estructura sugerida para **17a**. Los enlaces Fe-Fe y la separación S...S son consistentes con las distancias comparadas a compuestos relacionados.^{27, 46, 61} Con respecto al ángulo diédro generado por los planos S7-S8-Fe1 vs S7-S8-Fe2, 88.3° (S15-S16-Fe3 vs S15-S16-Fe4, 89.5°) se observa que hay una disminución comparado a lo reportado en la literatura [$95.2(5)^\circ$].⁴⁵ Las distancias, ángulos de enlace selectos y datos cristalográficos se encuentran en las tablas 12 y 13.

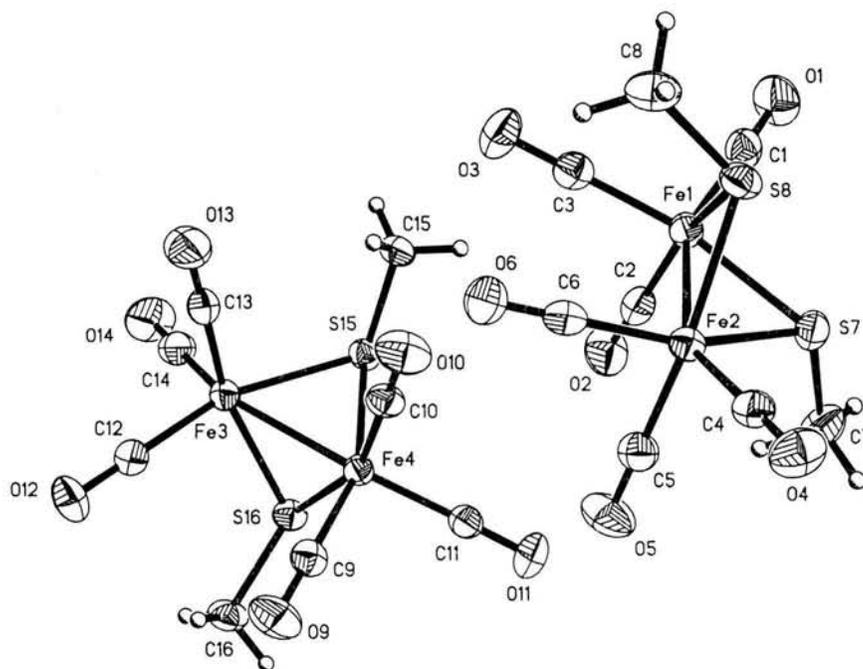


Figura 8. Proyección tipo ORTEP para los complejos **17a**

Tabla 12. Parámetros de enlace para 17a

Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-C(3)	1.780(3)	S(7) .. S(8)	2.744(1)
Fe(1)-C(2)	1.782(4)	Fe(3)-S(15)	2.266(1)
Fe(1)-C(1)	1.804(4)	Fe(3)-S(16)	2.269(1)
Fe(1)-S(7)	2.262(1)	Fe(3)-Fe(4)	2.522(1)
Fe(1)-S(8)	2.268(1)	Fe(4)-C(9)	1.777(3)
Fe(1)-Fe(2)	2.511(1)	Fe(4)-C(10)	1.784(3)
Fe(2)-C(5)	1.785(4)	Fe(4)-C(11)	1.814(3)
Fe(2)-C(6)	1.792(4)	Fe(4)-S(16)	2.259(1)
Fe(2)-C(4)	1.807(3)	Fe(4)-S(15)	2.266(1)
Fe(2)-S(7)	2.260(1)	S(15) .. S(16)	2.773(1)
Fe(2)-S(8)	2.271(1)		
Ángulos de enlace (°)			
S(7)-Fe(1)-S(8)	74.56(3)	S(15)-Fe(3)-S(16)	75.40(3)
S(7)-Fe(1)-Fe(2)	56.24(2)	S(15)-Fe(3)-Fe(4)	56.18(2)
S(8)-Fe(1)-Fe(2)	56.48(2)	S(16)-Fe(3)-Fe(4)	55.96(2)
S(7)-Fe(2)-S(8)	74.53(3)	S(16)-Fe(4)-S(15)	75.60(3)
S(7)-Fe(2)-Fe(1)	56.31(2)	S(16)-Fe(4)-Fe(3)	56.34(2)
S(8)-Fe(2)-Fe(1)	56.36(2)	S(15)-Fe(4)-Fe(3)	56.19(2)
Fe(2)-S(7)-Fe(1)	67.45(3)	Fe(4)-S(15)-Fe(3)	67.63(3)
Fe(1)-S(8)-Fe(2)	67.16(3)	Fe(4)-S(16)-Fe(3)	67.70(3)

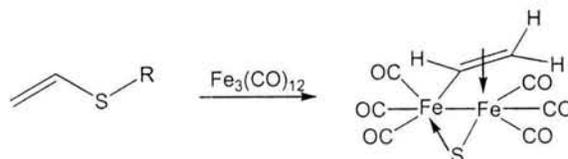
Tabla 13. Datos cristalográficos para 17a

Compuesto	17a	
Fórmula	C ₈ H ₆ Fe ₂ O ₆ S ₂	
Peso molecular (g mol ⁻¹)	373.95	
Tamaño de cristal (mm)	0.276x0.192x0.136	
Color	rojo	
Sistema cristalino	Triclinico	
Grupo espacial	<i>P</i> -1	
Parámetros de celda (Å, °)	a=8.1027(4)	α=87.783(1)
	b=11.892(1)	β=77.809(1)
	c=14.249(1)	γ=81.968(1)
V (Å ³)	1328.8(2)	
Z	4	
D _{calc.} (g cm ³)	1.869	
No. de reflexiones colectadas	15862	
No. de reflexiones independientes (R _{int})	4688(0.0440)	
No. de reflexiones observadas	4688	
No. of parámetros	329	
GOOF	0.986	
R ^a	0.030	
R _w ^b	0.048	

$$^a R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o, \quad ^b R_w(F_o)^2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4]^{1/2}$$

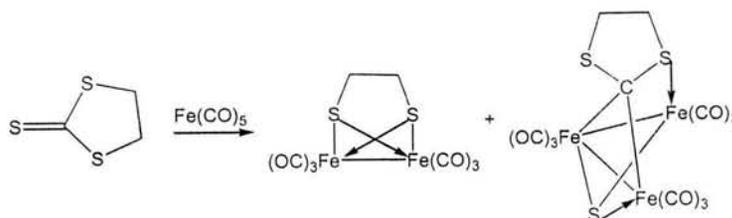
Como podemos observar, la reactividad de este ligante cuando reacciona con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, se dirige hacia la fragmentación de los enlaces C-S influyendo de manera preponderante el hecho de que los átomos de azufre se encuentren alquilados con grupos metilo, de tal manera que el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se aproxima con mayor facilidad al ligante para generar un complejo intermediario similar a **10e**, el cual es altamente reactivo y da lugar a la formación de los complejos **17a** y **17b**.

Aunado a lo anterior, en un estudio realizado por R. B. King y colaboradores⁴⁷ en su afán de explicar la desulfurización del tiofeno por carbonilos de hierro mediante la ruptura de enlaces C-S, demuestran que la activación de este enlace es posible cuando se tratan vinilsulfuros⁴⁸ (compuestos estructuralmente parecidos al tiofeno), en presencia de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, en donde el grupo vinilo actúa como un puente que puede ser conceptualizado como un enlace sigma a uno de los átomos de hierro y un complejo tipo π al otro (esquema 24). Como se puede ver, la estructura de este complejo guarda una gran similitud con respecto al complejo **10b**, así estos autores argumentan que un complejo intermediario similar a éste debe formarse en el proceso de desulfuración del tiofeno.



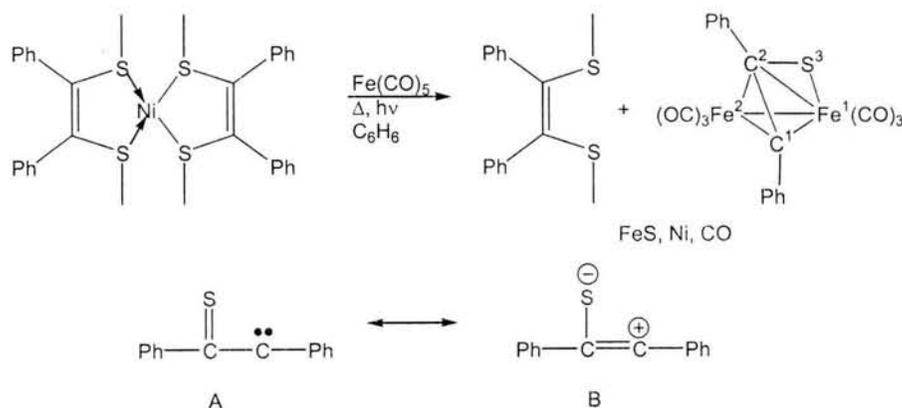
Esquema 24

De manera similar G. Raubenheimer y colaboradores⁴⁹ encontraron que el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ promueve la formación de complejos di y trinucleares a partir de ligantes del tipo $\text{S}=\text{CS}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ (Esquema 25), en donde se presenta la activación de enlaces C-S.



Esquema 25

Aunado a lo anterior, G. N. Schrauzar y colaboradores⁵⁰ informan un estudio acerca de la degradación de dialquil derivados de *bis-cis*-etilenditiolatos de níquel (II) con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en donde logran aislar, caracterizar y confirmar la estructura mediante su estudio por difracción de rayos-X de monocristal de un complejo que contiene en su estructura un fragmento tiocetocarbeno estabilizado mediante la coordinación a una entidad dinuclear de hierro (Esquema 26). Los valores encontrados de distancias y ángulos de enlace revelan un enlazamiento de tipo π entre Fe^1 y el ligante 1,3-dipolar (estructuras resonantes $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$). Nuevamente, se presenta la ruptura de un enlace C-S y se logra atrapar un intermediario altamente reactivo.



Esquema 26

Por otro lado, si bien es cierto que la formación de los complejos dinucleares obtenidos en este trabajo se encuentra sujeta a los factores electrónicos, también está supeditada a factores estructurales, es decir, si los átomos de azufre se encontrarán libres como ditióácidos probablemente se obtendrían complejos tipo μ como se discutirá más adelante²⁴ o bien si estos átomos se encuentran alquilados con grupos metilo no es posible aislarlos obteniéndose directamente los complejos tipo μ correspondientes como ya se ha discutido.

Es así que en función de las propiedades electrónicas y factores estructurales del sistema, no sólo se puede manipular su reactividad cuando reacciona con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, sino que es posible evidenciar, también el mecanismo a través del cual la fragmentación del ligante de partida se lleva a cabo. Esta fragmentación sucede a través de un complejo intermediario dinuclear de hierro en el cual se infiere la existencia de una especie de tipo alquilidénica.

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron los ligantes de tipo I y II con buenos rendimientos, asimismo se llevó a cabo su caracterización, confirmándose la estructura de uno de ellos por difracción de Rayos-X de monocristal.
2. Para los casos de los ligantes **11**, **12** y **13** en donde se tienen grupos electroattractores la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se orienta hacia la formación de los complejos η^2 y η^4 .
3. Cuando hay grupos electrodonadores (ligantes **14** y **15**), se favorece la formación del complejo dinuclear.
4. La obtención del complejo **16a** demuestra que el anillo de piridina se comporta como un grupo electroattractor, convirtiendo al doble enlace conjugado al grupo carbonilo en un excelente aceptor π .
5. Se estableció que el complejo dinuclear es un intermediario en la reacción de fragmentación de los ligantes empleados.
6. La reacción de fragmentación se favorece térmicamente.
7. Los complejos η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ son intermediarios en la formación de los complejos η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$.
8. Se estableció y corrigió la estructura propuesta con anterioridad para el complejo **10e** en lugar de las estructuras **10c** ó **10d**, confirmándose por difracción de Rayos X de monocristal su arreglo estructural, de igual forma se confirmó la estructura para los complejos **13b** y **16a**.

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados son de la marca Aldrich Chemical Company; sólo el nonacarbonil dihierro fue preparado en el laboratorio según la literatura.³³ El THF y éter etílico utilizados fueron secados sobre sodio y benzofenona como indicador. El metanol y etanol usados en las reacciones de oxidación y de condensación se utilizaron sin ningún tratamiento.

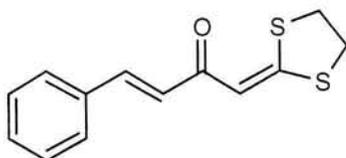
Para la determinación de los puntos de fusión se empleó un aparato Mel-Temp II. Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , se determinaron en un espectrómetro Jeol Elipse +300 a 300.53 MHz. para protón y a 75.58 MHz para ^{13}C ; los disolventes utilizados fueron CDCl_3 , C_6D_6 , DMSO-D_6 y D_2O . Los desplazamientos químicos (δ) se encuentran en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz). Las señales obtenidas en los espectros de RMN ^1H se encuentran indicadas como señal simple (s), señal doble (d), señal triple (t) y señal múltiple (m) y se encuentran referenciadas al TMS.

Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL JMS-AX 505 HA y los valores de las señales se expresan en unidades de masa/carga (m/z) seguido de la intensidad relativa con respecto al 100% del pico base. Para la determinación de las estructuras por cristalografía de rayos X se utilizaron los difractómetros Siemens P4/PC y Bruker Smart Apex CCD donde las estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando el programa SHELXS-86 y los átomos diferentes de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente usando el programa SHEXL-97; las distancias interatómicas se encuentran dadas en anstrongs (Å) y los ángulos en grados ($^\circ$).

Síntesis de ligantes de tipo I y II

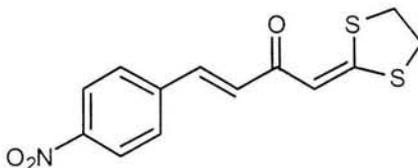
En un matraz de bola de 100 ml provisto de agitación magnética se disuelve el 1-(1,3-ditiolan-2-iliden) acetona (capítulo 2, parte experimental) (5 mmol) en 20 mL de etanol (previamente destilado), esta solución se enfría a 0°C, se adicionan 10 mL de una solución alcohólica de NaOH (5.5 mmol), se deja en agitación durante 5 min. Posteriormente, se agrega lentamente el benzaldehído correspondiente (5 mmol) disuelto en 5 mL de etanol, se retira el baño de hielo y la mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 18 hr. Se evapora el disolvente de la mezcla de reacción y se redisuelve con acetato de etilo (50 mL), se lava con agua (2 x 30 mL). Se recupera la fase orgánica, la cual se seca con sulfato de sodio anhidro para su posterior purificación mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como eluyente mezclas hexano-acetato de etilo en diferentes gradientes.

4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona

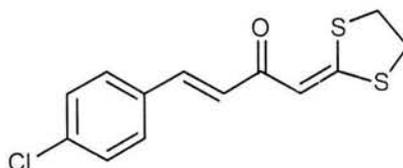


10

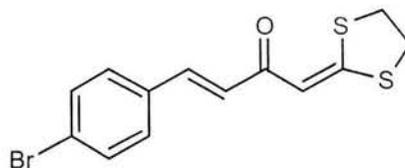
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 7:3. Sólido amarillo, (85%), p.f. 115°C; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.45 (m, 4H, CH_2S); 6.35 (s, 1H, CHCSS); 6.78 y 7.62 (Sist. AB, 2H, $J= 16.23$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$); 7.37 y 7.55 (m, 5H, CH_{arom}) ppm; RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 35.5 (CH_2S); 39.1 (CH_2S); 111.9 (CHCSS); 126.9 (CHCO); 128.2 (CH_m); 128.9 (CH_o); 130.1 (CH_p); 135.3 (C_i); 141.6 (PhCH); 167.9 (CSS); 185.3 (CO) ppm. IR (CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 1592 ($\text{C}=\text{O}$), 1497 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} ; E.M. (I.E.): m/z (%), 248 [M^+] (100), 220 (50), 192 (30).

4-[*p*-Nitrofenil]-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona**11**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 5:5. Sólido amarillo cristalino, (40%), p.f.: 128°C; RMN ¹H (300 MHz, DMSO): 3.48 (m, 4H, CH₂S); 6.46 (s, 1H, CHCSS); 7.13 y 7.63 (Sist. AB, 2H, *J*= 16.10 Hz, CH=CH); 7.93 y 8.23 (Sist. AA'BB', 4H, *J*=8.81 Hz, CH_{arom}) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, DMSO): 35.5 (CH₂S); 40.4 (CH₂S); 104.9 (C_αCH); 112.0 (CHCSS); 124.9 (CH_oC_iNO₂); 129.4 (CH_oC_iCH); 132.5 (CHCO); 139.6 (PhCH); 146.8 (C_oNO₂); 169.5 (CSS); 184.3 (CO) ppm. IR (CDCl₃) ν_{máx}: 1594 (C=O), 1499 (C=C), 1440 (NO₂) cm⁻¹; E.M. (I.E. 70 eV) *m/z* (%): [M⁺](293), 265(90), 145(45).

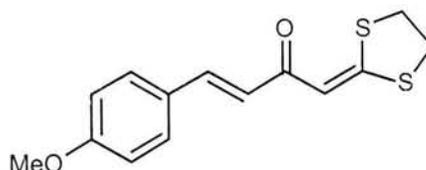
4-(*p*-Clorofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona**12**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 6:4. Sólido amarillo pálido, (78 %), p.f. 119°C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 3.48 (m, 2H, CH₂S); 3.94 (m, 2H, CH₂S); 6.83 (s, 1H, CHCSS); 6.75 y 7.57 (Sist. AB, 2H, *J*= 15.9 Hz, CH=CH); 7.34 y 7.48 (Sist. AA'BB', 4H, *J*=8.5 Hz, CH_{arom}) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 35.5 (CH₂S); 39.1 (CH₂S); 111.9 (CHCSS); 127.3 (CHCO); 129.2 (CH_oC_iCl); 129.4 (CH_oC_iCH); 135.9 (C_αCH); 137.8 (C_oCl); 140.1 (PhCH); 167.5 (CSS); 184.3 (CO) ppm. IR (CDCl₃) ν_{máx}: 1633 (C=O), 1493 (C=C) cm⁻¹; E.M. (FAB⁺ 70 eV): *m/z* (%), [M⁺+1]283(100), 154(5), 136(35).

4-(*p*-Bromofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona

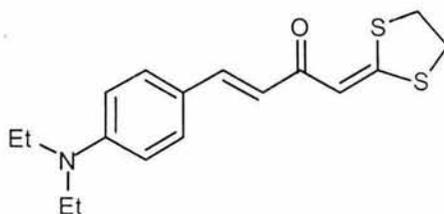
13

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 6:4. Sólido amarillo pálido, (80 %) p.f. 145-7 °C; RMN ¹H (300 MHz, DMSO): 3.47 (m, 4H, CH₂S); 6.42 (s, 1H, CHCSS); 6.97 y 7.52 (Sist. AB, 2H, *J*= 16.1 Hz, CH=CH); 7.18 y 7.41 (Sist. AA'BB', 4H, *J*=8.26 Hz, CH_{arom}) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, DMSO): 35.8 (CH₂S); 39.3 (CH₂S); 111.6 (CHCSS); 124.2 (C_iBr); 128.7 (CHCO); 130.6 (CH_oC_iCH); 132.5 (CH_oC_iBr); 134.8 (C_iCH); 139.7 (PhCH); 168.1 (CSS); 184.5 (CO) ppm. IR (CDCl₃) ν_{máx}: 1633(C=O), 1489(C=C) cm⁻¹; E.M. (I.E. 70 eV): *m/z* (%), 328[M⁺](62), 300(52), 216(46), 145(100).

4-(*p*-Metoxifenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona

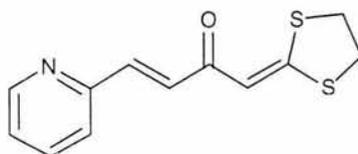
14

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 85:15. Cristales amarillo-naranja (64 %), p.f. 101-103°C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 3,34 (m, 2H, CH₂S); 3,44 (m, 2H, CH₂S); 3,82 (s, 3H, CH₃O); 6,82 (s, 1H, CHCSS); 6,65 y 7,58 (Sist. AB, 2H, *J*= 15.82 Hz, CH=CH); 6,88 y 7,49 (Sist. AA'BB', 4H, *J*=8.81Hz, CH_{arom}) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 35.5 (CH₂S); 39.0 (CH₂S); 55.5 (CH₃O); 112.1 (CHCSS); 114.4 (CH_oC_iOMe); 124.7 (CHCO); 127.9 (C_iCH); 129.9 (CH_oC_iCH); 141.4 (PhCH); 161.3 (C_iOCH₃); 166.1 (CSS); 184.8 (CO) ppm. IR (CDCl₃) ν_{máx}: 1642(C=O), 1588, 1573 y 1507 (C=C) cm⁻¹; E.M. (I.E. 70 eV), *m/z* (%): 278[M⁺](100), 250(55), 206(20), 166(95).

4-[*p*-(*N,N*-dietilamino)-fenil]-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona

15

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 8:2. Sólido cristalino rojo (68 %), p.f.:126-127 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 1.17 (t, 6H, CH₃CH₂N); 3.38 (q, 4H, CH₂N); 3.38 (m, 4H, CH₂S); 6.82 (s, 1H, CHCSS); 6.57 y 7.57 (Sist. AB, 2H, *J*= 15.8 Hz, CH=CH); 6.62 y 7.42 (Sist. AA'BB', 4H, *J*=8.8 Hz, CH_{arom}) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 12.7 (CH₃CH₂N); 35.2 (CH₂S); 39.2 (CH₂S); 44.8 (CH₂N); 111.6 (CH_oC_iN); 112.7 (CHCSS); 121.9 (CHCO); 122.4 (C_iCH); 130.5 (CH_oC_iCH); 142.6 (PhCH); 149.3 (C_iN); 167.9 (CSS); 185.1 (CO) ppm. IR (CDCl₃) ν_{máx}: 1632.4(C=O), 1565, 1517 y 1496(C=C) cm⁻¹; E.M. (I.E. 70 eV), *m/z* (%): 319[M⁺] (100), 304(90), 291(20).

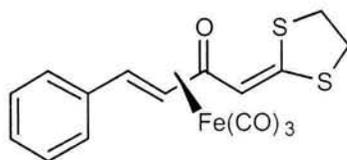
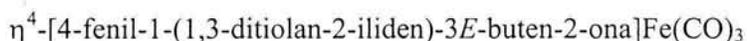
4-(2-Piridinil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona

16

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 7:3. Sólido amarillo (85%), p.f.:147-149°C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 3.46 y 3.36 (m, 4H, SCH₂CH₂); 6.87 (s, 1H, CHCSS); 7.23 (m, 1H, NCHCH); 7.42 (d, 1H, *J*= 7.68 Hz, NCCH); 7.26 y 7.59 (sistema AB, 2H, *J* = 15.4Hz, CHCHCO); 7.68 (td, 1H, *J*= 1.65 y 7.63 Hz, NCHCHCH); 8.62 (d, *J*= 3.84 Hz 1H, NCH) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 39.1 y 35.5 (SCH₂CH₂S); 112.3 (HCCSS); 123.9 (NCCHCH), 124.7 (NCCH), 136.8 (NCHCH), 130.8 y 140 (HC=CH); 150.1 (NCH), 153.7 (NC); 167.9 (HCCSS); 184.6 (CO) ppm. IR ν_{max} (CHCl₃) cm⁻¹= 3030 (C_{sp2}-H); 1595 (CO); 1516 (C=SS). EM-IE (70 eV), *m/z* (%): 249 (M⁺) (95), 221(48), 161(35), 145(100).

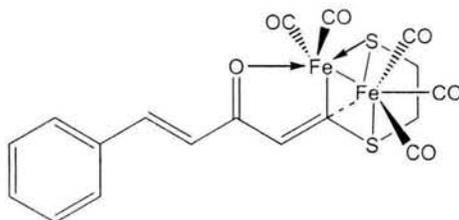
Metodología general para la obtención de complejos

Se disuelven 0.001 mol del ligante correspondiente en 100 mL de THF ó éter anhidro, se purga el sistema con nitrógeno; posteriormente, se adicionan 0.003 mmol de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ como sólido, la mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez que la reacción ha terminado, se filtra a través de alúmina neutra y el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo de reacción se somete a cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y hexano/acetato de etilo en diferentes gradientes. El rendimiento de los complejos de hierro está basado en el peso de los productos puros aislados.

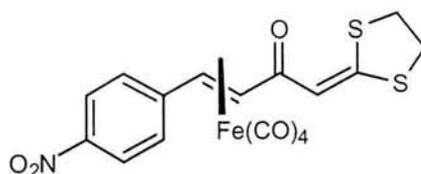


10a

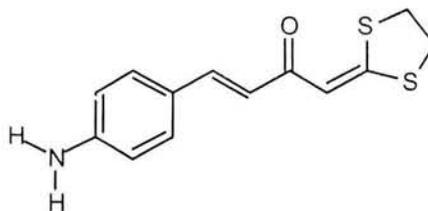
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 97:3. Cristales rojos (35%), p.f.: 105°C (desc.); RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.42 (m, 4H, CH_2), 3.4 y 5.92 (d, 1H, $J = 7.41$ Hz, CHCHCO); 6.72 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CSS}$), 7.25 (m, 5H, CH_{arom}); ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 35.8 y 39.5 (SCH_2) 61.2 (CHCHCO) 74.8 (CH-CO), 105.7 (CH-CSS); 126.8 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CH}$), 128.8(CH_m), 139.4(CH_p) 140.5, (C_i); 154.3 (CSS); 165.7 (CO); 211.6 y 216.3 (M-CO) ppm. IR $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$: 2062, 2004, 1985 (M-CO); 1601 (CO). EM-IE (m/z): 360 (M^+-CO); 332 (M^+-2CO); 304 (M^+-3CO); 248 ($\text{M}^+-\text{Fe}(\text{CO})_3$). AR-EM (FAB $^+$) $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}$, Exp.: 388.9613, Calc.: 388.9605. Analisis Elemental. Calc.: C, 49.49; H, 3.09; S, 16.49, Exp.: C, 49.36; H, 3.62; S, 15.10.

[4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-one]Fe₂(CO)₅**10e**

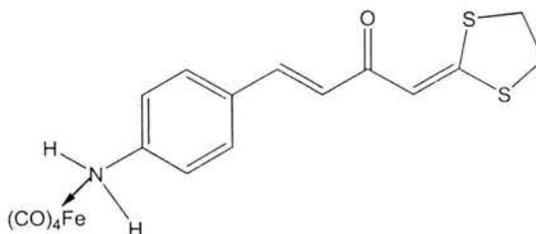
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 92:8. Sólido negro cristalino, (28%), p.f.: 82°C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 2.1 (m, 2H, FeSCH₂), 3.3 (m, 2H, CSC₂H₂), 6.8 y 7.5 (sist. AB, 2H, *J* = 15.93 Hz, CHCHCO), 7.1 (s, 1H, CHCFeS), 7.31 (m, 5H, CH_{arom}) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 31.0 (CH₂SFe), 36.2 (CH₂S), 122.7 (CHCSFe); 124.4 (CHCO); 127.4 (CH_m); 128.7 (CH_o); 128.8 (C_p); 135.4 (C_i); 136.4 (PhCH); 188.0 (CSFe); 189.1 (CO); 210.8 y 213.3 (M-CO); ppm. IR ν_{max}(KBr)/cm⁻¹: 2060, 2020, 1953 (M-CO). EM-IE (70eV), *m/z*: 500 (M⁺); 472 (M⁺-CO); 444(M⁺-2CO); 416 (M⁺-3CO); 388 (M⁺-4CO); 368 (M⁺-5CO)(100). AR-EM (FAB⁺) C₁₈H₁₃O₆S₂Fe₂, Exp: 500.8847, Calc.: 500.8852.

η²-[4-(*p*-Nitrofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona]Fe(CO)₄**11a**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 98:2. Sólido cristalino anaranjado (2%), p.f.: 130°C (desc.). IR (CHCl₃) ν_{máx}: 2928 (Csp²-H), 2068, 2011 y 1990 (CO-M), 1598 (C=O), 1520 (C=C), 1343 (NO₂) cm⁻¹; E.M.-I.E. (70 eV) *m/z*(%): 461[M⁺](5), 433(8) (M⁺-CO), 377(10) (M⁺-3CO), 293(100) [(M⁺-Fe(CO)₄].

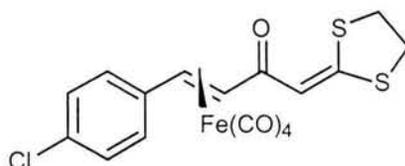
4-(*p*-aminofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona**11b**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 6:4. Sólido anaranjado (75%), p.f.: 233-235°C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 3.38 (m, 4H, CH₂S); 6.57 (s, 2H, NH₂); 6.82 (s, 1H, CH₂CS); 6.59 y 7.54 (Sist. AB, 2H, *J*= 15.81 Hz, CH=CH); 6.63 y 7.37 (Sist. AA'BB', 4H, *J*=8.4 Hz, CH_{arom}) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 35.3 (CH₂S); 40.1 (CH₂S); 112.3 (CH₂CS); 114.9 (CH_oC_iNH₂); 123.6 (CHCO); 125.4 (C_iCH); 130.1 (CH_oC_iCH); 142.4 (PhCH); 147.5 (C_iNH₂); 168.4 (CSS); 184.5 (CO) ppm. IR (CDCl₃) ν_{máx}: 3408 (N-H), 1620(C=O), 1498(C=C) cm⁻¹; E.M.-I.E. (70 eV) *m/z* (%): 263[M⁺] (100), 235(40), 146(25).

[4-(*p*-Aminofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona]Fe(CO)₄**11c**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 9:1. Sólido café, (2%), p.f.: 166°C (desc.), IR (CHCl₃) ν_{máx}: 3409(N-H), 2061 y 2019 (CO-M), 1600 (C=O), 1498(C=C) cm⁻¹; E.M.-I.E. (70 eV), *m/z*(%): 431[M⁺](15), 403(10) (M⁺-CO), 375(5) (M⁺-2CO), 347(3) (M⁺-3CO), 263(100) [(M⁺-Fe(CO)₄].

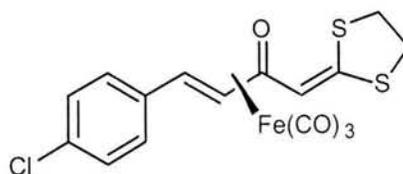
η^2 -[4-(*p*-Clorofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona]Fe(CO)₄



12a

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 98:2. Cristales rojos (25%), p.f.:95°C (desc). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 3.43 (m, 4H, CH₂); 5.85 (s, 2H, CHCHCO); 6.71 (s, 1H, CHCSS); 7.34 y 7.50 (d, 4H, CH_{arom}) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 35.9 y 39.4 (SCH₂); 59.6 (CHCHCO); 74.1 (CH-CH-CO); 105.4 (CH-CSS); 127.9 (CH_oC_iCl); 129.0 (CH_oC_iCH); 131.7 (C_iCl); 138.4 (C_{ipso}CH); 182.4 (CO); 202.9 (M-CO) ppm. IR ν_{max}(CHCl₃)/cm⁻¹: 2095, 2019, 1989 (M-CO); 1608 (CO). EM-FAB⁺ (*m/z*):422 (M⁺-CO), 394 (M⁺-2CO), 282 [M⁺-Fe(CO)₄]. AR-EM (FAB⁺) C₁₆H₁₂O₄ClS₂Fe, Exp.: 422.9207, Calc.: 422.9215.

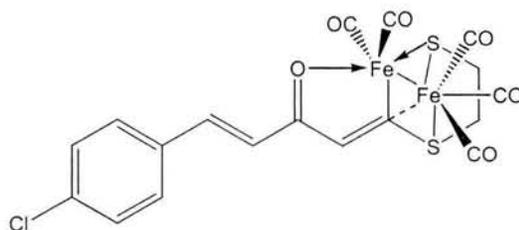
η^4 -[4-(*p*-Clorofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona]Fe(CO)₃



12b

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 96:4. Cristales anaranjados (10 %), p.f.:128-130°C (desc.). RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆): 2.39 (m, 4H, CH₂); 3.25 (s, 1H, CHCHCO); 5.21 (s, 1H, CHCHCO); 6.39 (s, 1H, CH=CSS); 6.74 y 6.92 (d, 4H, *J*= 7.29 Hz CH_{arom}) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆): 35.2 y 38.8 (SCH₂); 59.6 (CHCHCO); 73.2 (CH-CH-CO); 105.1 (CH-CSS); 128.0 (CH_oC_iCl); 128.8 (CH_oC_iCH); 132.1 (C_iCl); 138.2 (C_iCH); 143.0 (CSS); 155.4 (CO); 212.2 (M-CO) ppm. IR ν_{max}(CHCl₃)/cm⁻¹: 2064, 2006, 1986 (M-CO); 1601 (CO). EM-IE (*m/z*):394 (M⁺-CO); 338 (M⁺-3CO); 282 [M⁺-Fe(CO)₃].

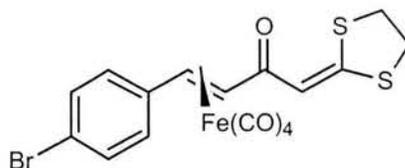
[4-(*p*-Clorofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona] Fe₂(CO)₅



12c

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 9:1. Se obtuvo un sólido rojo oscuro (8%), p.f.:118°C (desc.), RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 2.34 (m, 2H, FeSCH₂); 3.34 (m, 2H, SCH₂); 7.08 (s, 1H, CH=CSFe); 6.81 y 7.57 (sist. AB, 2H, J = 15.98 Hz, CHCHCO); 7.53 y 7.71 (sist. AA'BB', 4H, J= 8.92 Hz CH_{arom}) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 30.4 (FeSCH₂); 32.0 (SCH₂); 132.6 (C_i-Cl); 114.2 (CH-CSFe); 128.9 y 129.2 (CH_{ar}); 127.8 (CHCHCO); 139.4 (CH-CH-CO); 133.9 (C_iCH); 188.7 (CSFe); 189.4 (CO); 211.3 y 213.9 (M-CO) ppm. IR ν_{max}(CHCl₃)/cm⁻¹: 2065, 2027 (M-CO). EM-FAB⁺ (m/z): 478 (M⁺-2CO); 339 [(M⁺+1)- Fe(CO)₅].

η²-[4-(*p*-Bromofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona] Fe(CO)₃

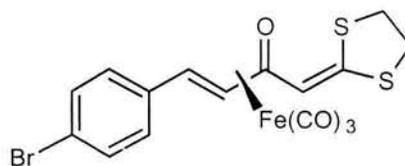


13a

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 99:1. Sólido rojo (18 %), p.f.:156°C (desc.); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 3.38 (m, 4H, CH₂); 5.85 (Sist. AB, 1H, J = 11.25 Hz, CHCHCO); 6.72(s, 1H, CH=CSS); 7.19 y 7.38 (sist. AA'BB', 4H, J= 6.33 Hz CH_{arom}); ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 31.1 y 36.3 (SCH₂); 56.4 (CHCHCO); 65.9 (CH-CH-CO); 105.6 (CH-CSS); 123.3 (C_iBr); 129.6 (CH_oC_iCH); 132.1 (CH_oC_iBr); 138.7 (C_iCH); 163.8 (CSS); 190.8 (CO); 200.5 y 207.5 (M-CO) ppm. IR ν_{max}(CHCl₃)/cm⁻¹: 2098, 2016,

1985 (M-CO); 1589 (CO). EM-FAB⁺ (*m/z*):495[M⁺]; 467, 469 (M⁺-CO); 411, 412 [M⁺-3CO], 327, 329 [M⁺-Fe(CO)₄].

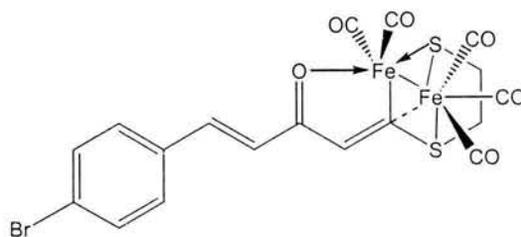
η^4 -[4-(*p*-Bromofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona] Fe(CO)₃



13b

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 97:3. Sólido anaranjado (20 %), p.f.:83°C (desc); RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆): 2.36 (m, 4H, CH₂); 3.22 y 5.18 (Sist. AB, 1H, *J* = 8.67 Hz, CHCHCO); 6.38 (s, 1H, CH=CSS); 6.64 y 7.07 (sist. AA'BB', 4H, *J*= 7.29 Hz CH_{arom}) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆): 35.3 y 38.8 (SCH₂); 59.7 (CHCHCO); 73.2 (CH-CH-CO); 105.1 (CH-CSS); 120.2 (C_iBr); 128.1 (CH_oC_iCH); 131.7 (CH_oC_iBr); 138.7 (C_iCH); 143.1 (CSS); 155.5 (CO); 200.1 (M-CO) ppm. IR ν_{max}(KBr)/cm⁻¹: 2060, 2002, 1982 (M-CO); 1543 (CO). EM-FAB⁺ (*m/z*):469, 467[M⁺+1], 440, 438 (M⁺-CO); 411, 412 [(M⁺+1)-2CO], 383, 382 (M⁺-3CO); 327, 329 [M⁺-Fe(CO)₃].

[4-(*p*-Bromofenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona]Fe₂(CO)₅

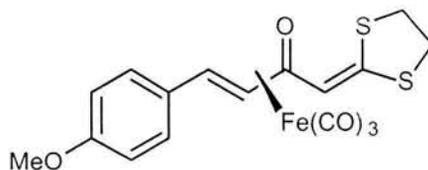


13c

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 9:1. Sólido rojo oscuro (18 %), p.f.:99°C (desc.). RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆): 1.48 (m, 2H, FeSCH₂); 2.26 (m, 2H, SCH₂); 6.92 (s, 1H, CH=CSSFe); 6.67 y 7.01 (sist. AA'BB', 4H, *J*= 8.64 Hz CH_{arom}); 6.57 y 7.36 (sist. AB, 2H, *J*= 16.08 Hz, CHCHCO) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, C₆D₆): 30.5 (FeSCH₂); 35.6

(SCH₂); 122.8 (C_iBr); 124.5 (CHCSFe); 128.8 (CH_oC_iCH); 129.4 (CHCHCO); 131.7 (CH_oC_iBr); 134.7 (CH-CH-CO); 135.3 (C_iCH); 188.6 (CSFe); 189.0 (CO); 211.6 y 213.5 (M-CO) ppm. IR ν_{max}(KBr)/cm⁻¹: 2059, 2017 (M-CO); 1641 (CO). EM-FAB⁺ (*m/z*): 579, 580 [M⁺+1]; 552 (M⁺-CO); 524 (M⁺-2CO); 495, 497 [(M⁺+1)-3CO]; 440, 438 [M⁺-Fe(CO)₃].

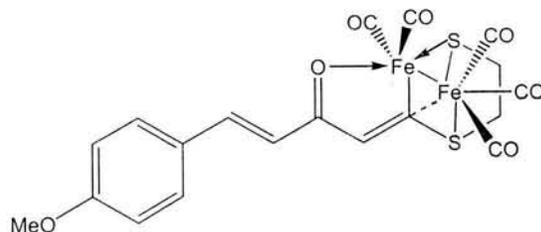
η⁴-[4-(*p*-Metoxifenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona]Fe(CO)₃



14a

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 96:4. Sólido rojo (20 %), p.f.:176°C (desc.). RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆): 2.40 (m, 4H, CH₂); 3.20(s, 3H, CH₃O); 3.59 (d, 1H, *J* = 8.94 Hz, CHCHCO); 5.44 (d, 1H, *J* = 8.94 Hz, CHCHCO); 6.45 (s, 1H, CH=CSS); 6.63 y 7.03 (sist. AA'BB', 4H, *J* = 8.26 Hz CH_{arom}) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 35.3 y 38.8 (SCH₂); 54.5 (CH₃O); 62.4 (CHCHCO); 74.2 (CH-CH-CO); 105.8 (CH-CSS); 114.4 (CH_oC_iOMe); 128.5 (CH_oC_iCH); 131.3 (C_iCH); 141.4 (C_iOMe); 154.0 (CSS); 158.9 (CO); 214.1 (M-CO) ppm. IR ν_{max}(KBr)/cm⁻¹: 2056, 1998, 1979 (M-CO); 1543 (CO). EM-FAB⁺ (*m/z*): 419[M⁺+1], 391 [(M⁺+1)-CO]; 363 [(M⁺+1)-2CO], 334 (M⁺-3CO); 279 (M⁺-Fe(CO)₃).

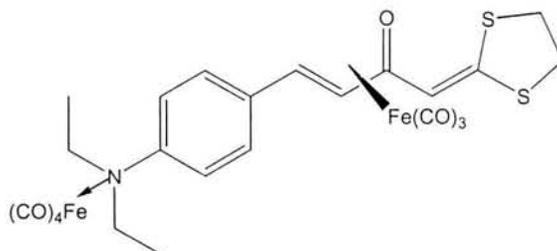
[4-(*p*-Metoxifenil)-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona]Fe₂(CO)₅



14b

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 9:1. Sólido rojo oscuro (28 %), p.f.:164-168°C (desc.); RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): 1.54 y 2.39 (m, 2H, FeSCH_2); 3.18(s, 3H, CH_3O); 3.22 y 4.27 (m, 2H, SCH_2); 6.58 y 7.13 (sist. AA'BB', 4H, $J= 8.79$ Hz CH_{arom}); 6.77 y 7.67 (sist. AB, 2H, $J= 15.8$ Hz, CHCHCO); 7.03 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CSFe}$) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, C_6D_6): 30.0 (FeSCH_2); 35.3 (SCH_2); 54.6 (CH_3O); 114.2 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{OMe}$); 120.8 (CH-CSFe); 124.0 (CHCHCO); 129.0 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CH}$); 129.7 (C_iCH); 136.5 (CH-CH-CO); 161.4 (C_iOMe); 176 (CSFe); 191.2 (CO); 219.5 (M-CO) ppm. IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 2060, 2020 (M-CO); 1603 (CO). EM-FAB $^+$ (m/z):531[M^++1], 474 (M^+-2CO), 446 (M^+-3CO); 419 [(M^++1)-4CO].

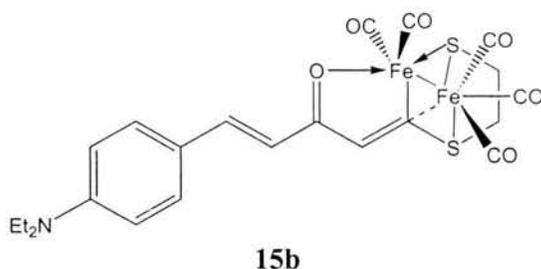
η^4 -[4-[*p*-(*N,N*-dietilamino)-fenil]-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona] $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$



15a

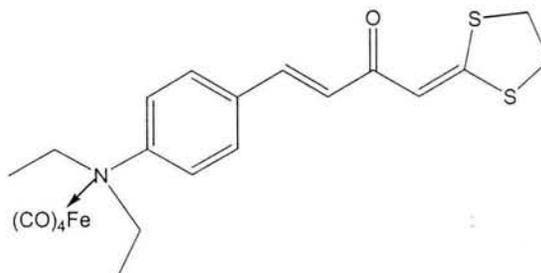
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 95:5. Se obtuvo un aceite de color rojo oscuro, (7 %). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 0.89 (q, 4H, CH_2N); 1.23 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$); 3.43 (m, 4H, CH_2S); 6.7 (s, 1H, CHCSS); 5.34 (Sist. AB, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 6.66 y 7.32 (Sist. AA'BB', 4H, $J=8.1$ Hz, CH_{arom}) ppm. IR (CHCl_3) ν_{max} : 2067, 2072, 2016, 2003, (M-CO) cm^{-1} . E.M. (FAB $^+$) m/z : 599 (M^+-CO), 571(M^+-2CO), 543(M^+-3CO), 431 [$\text{M}^+-\text{Fe}(\text{CO})_5$], 403 [$\text{M}^+-\text{Fe}(\text{CO})_6$].

[4-[*p*-(*N,N*-dietilamino)-fenil]-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona]Fe₂(CO)₅



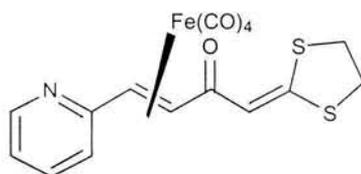
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 92:8. Aceite rojo oscuro, (25 %). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 1.26 (t, 6H, CH₃CH₂N); 3.37 (q, 4H, CH₂N); 3.16 y 1.53 (2m, 4H, CH₂S); 7.08 (s, 1H, CHCSFe); 6.69 y 7.22 (s, 2H, CH=CH); 6.61 y 7.37 (Sist. AA'BB', 4H, *J*=8.6 Hz, CH_{arom}) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 12.7 (CH₃CH₂N); 31.0 (CH₂SFe); 36.1 (CH₂S); 44.5 (CH₂N); 111.4 (CH_oC_iN); 118.5 (CHCSFe); 123.1 (CHCO); 123.3 (C_iCH); 129.3 (CH_oC_iCH); 136.9 (PhCH); 148.6 (C_iN); 188.1 (CSFe); 191.5 (CO); 207.0 (CO-M) ppm. IR (CHCl₃) ν_{máx}: 2003, 2016 (M-CO) 1632 (C=O)cm⁻¹; E.M. (FAB⁺) *m/z*: 572 (M⁺+1), 543 (M⁺-CO), 515(M⁺-2CO), 487(M⁺-3CO), 431 [M⁺-(CO)₅], 403 [M⁺-Fe(CO)₄].

[4-[*p*-(*N,N*-dietilamino)-fenil]-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona]Fe(CO)₄



Purificación: CC, Hexano: AcOEt, 99:1. Sólido de color rojo intenso, (2 %) p.f.:98-101 °C (desc.); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 0.86 (q, 4H, CH₂N); 1.17 (t, 6H, CH₃CH₂N); 3.37 (m, 4H, CH₂S); 6.82 (s, 1H, CHCSS); 6.56 y 7.57 (Sist. AB, 2H, *J*=15.66 Hz, CH=CH); 6.62 y 7.39 (Sist. AA'BB', 4H, *J*=8.1 Hz, CH_{arom}) ppm. IR (CDCl₃) ν_{máx}: 2003, 2016 (M-CO) 1632(C=O)cm⁻¹; E.M. (FAB⁺): *m/z*, 487(M⁺-28), 431(M⁺-2CO), 403(M⁺-3CO), 319[M⁺-(Fe(CO)₄].

η^2 -[4-(2-piridil)-1-(1,3-ditioalan-2-iliden)-3E-buten-2-one]Fe(CO)₄

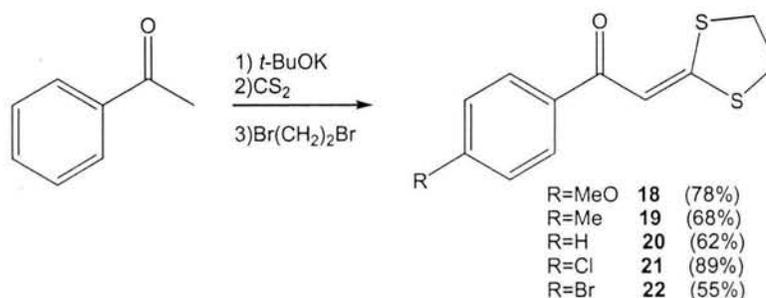


16a

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 97:3. Cristales anaranjados, (38%), p.f.: 38°C (desc.). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 3.36 (dd, 4H, SSC₂H₄); 4.81 (Sistema AB, 2H, *J*=10.7Hz, PyCH=CH); 6.92 (s, 1H, CHCSS); 7.57-6.95 (m, 4H, CH_{arom}); 8.31 (d, 1H, NCH_{arom}) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 35.4 y 39.0 (SCH₂CH₂S); 55.4 (ArCH); 57.0 (CO-CH); 112.7 (CH=CSS); 121.1(NCCHCH); 123.0(NCCH); 136.5 (NCHCH); 148.9 (CHN); 161.6 (CN); 164.0 (CSS); 191.5 (CO); 206.8 (M-CO) ppm; IR ν_{\max} (CHCl₃)/cm⁻¹: 2094, 2030, 1990 (M-CO); 1600 (CO). EM-IE (*m/z*): 389 (M⁺-CO). AR-EM (FAB⁺) (M⁺-CO), C₁₅H₁₁O₄NS₂Fe, Exp: 388.9497, Calc.: 388.9479; (M⁺-2CO), C₁₄H₁₂O₃NS₂Fe, Exp: 361.9615, Calc.: 361.9608; (M⁺-3CO), C₁₃H₁₁O₂NS₂Fe, Exp: 332.9583, Calc.: 332.9581; (M⁺-4CO), C₁₂H₁₁ONS₂Fe, Exp.: 304.9631, Calc.: 304.9631.

CAPÍTULO II

En el capítulo anterior, se evaluaron algunos aspectos acerca de la reactividad de sistemas carbonílicos α,β -insaturados sustituidos en posición *beta* por dos átomos de azufre, con el propósito de verificar si la presencia de la doble ligadura adicional que unía la cetona con el anillo aromático es la responsable del cambio en la reactividad de los sistemas estudiados, como en el caso de las hidrazonas del piruvaldehído,²⁰ se sintetizaron los derivados de la 1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-acetofenona **18-22** (Esquema 27),⁵¹ los cuales se caracterizaron plenamente mediante RMN de ^1H y ^{13}C .

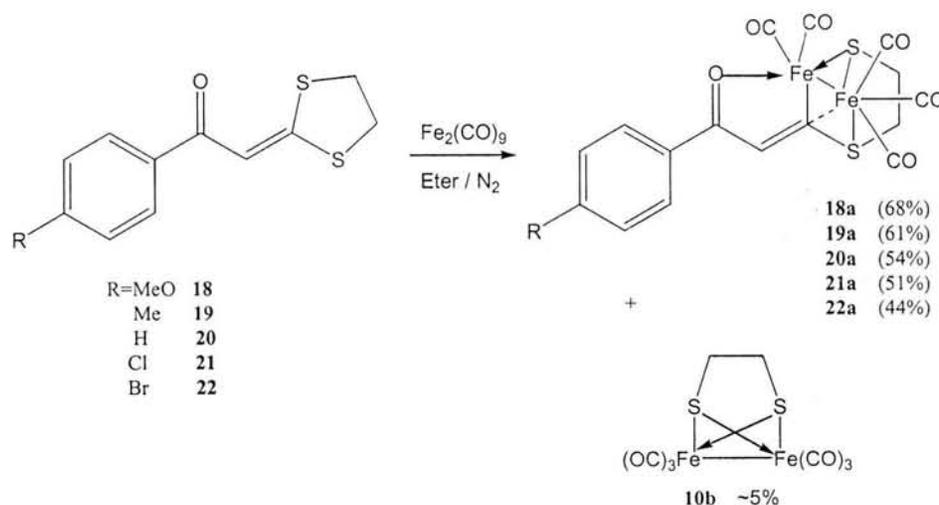


Esquema 27

Son de destacar algunas señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H como la que se asigna al hidrógeno vinílico que se encuentra alrededor de 7.3 ppm para toda la serie, así como las correspondientes a los metilenos unidos a los átomos de azufre las cuales se presentan como una señal múltiple que integran para cuatro hidrógenos y que se localizan alrededor de entre 3.39 ppm; asimismo, en los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C se puede ver la señal que se asigna al carbono que sostiene a los dos átomos de azufre en 165 ppm; del mismo modo, se puede apreciar el metino alfa al grupo carbonilo aproximadamente en 112 ppm y en 35 y 38 ppm las señales correspondientes a los metilenos unidos a los átomos de azufre.

Con respecto a los espectros de infrarrojo en todo ellos se pueden observar bandas alrededor de 2990 cm^{-1} correspondientes a la vibración de los enlaces C-H, en la región de $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda fina de intensidad débil que se asigna a la vibración del enlace C=O, adicionalmente alrededor de $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ se observa una banda fina e intensa que corresponde a la vibración de los dobles enlaces C-C. Las intensidades de la absorción del grupo carbonilo parecen verse disminuidas con respecto a las de enonas α,β -insaturadas similares. Esta reducción en la intensidad refleja una interacción S...O a través del doble enlace, involucrando especies *zwitteriónicas* de resonancia³³

Una vez sintetizados los ligante de tipo III, se llevaron a cabo las correspondientes reacciones de coordinación con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Esquema 28).



Esquema 28

En todas las experiencias se obtuvo el complejo **10b** y los complejos dinucleares de hierro correspondientes (**18a-22a**). Para el caso del complejo **18a**, se observan en su espectro de infrarrojo bandas en 2058 , 2019 y 1961 cm^{-1} correspondientes a los carbonilos metálicos. El espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H permite observar que la señal múltiple asignada a los metilenos unidos a los átomos de azufre se desdobra en dos multipletes desplazándose uno de ellos hacia campo alto ($\delta=2.3$), por el

contrario la señal asignada al hidrógeno vinílico se desplaza a frecuencias altas situándose en 7.45 ppm.

En el espectro de resonancia magnética de ^{13}C se observan cambios importantes con respecto al ligante libre, uno de los metilenos se encuentra desplazado $\Delta\delta = 7$ a frecuencias bajas por lo que se asigna al $\text{FeS}\underline{\text{C}}\text{H}_2$; asimismo, el metino alfa al grupo carbonilo se desplaza hacia campos bajos encontrándose en 118.6 ppm. Un comportamiento similar, aunque más notable, es el que tiene el carbono que sostenía ambos átomos de azufre, que en este caso se encuentra en 189.8 ppm y que se asigna al $\underline{\text{C}}\text{SFe}$; asimismo, se pueden observar en 211.3 y 213.18 ppm señales que corresponden a los carbonilos metálicos. En el espectro de masas tipo FAB^+ se observa el ion molecular protonado en 505 m/z así como pérdidas sucesivas de unidades de CO. Se calculó la fórmula molecular del fragmento situado en 448 m/z haciendo uso de la espectroscopía de masas de alta resolución obteniéndose los siguientes datos: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2\text{Fe}_2$, Exp: 447.8823, Calc.: 447.8825 lo que corresponde al fragmento $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$.

Para confirmar la estructura de este complejo, se llevó a cabo su estudio por difracción de Rayos-X de monocristal (Figura 9), observándose un patrón de coordinación similar a **10e**, nuevamente se presenta una activación del enlace C-S promovida por la inserción del fragmento dinuclear de hierro y como en el caso de **10e** se observan un puente $\mu\text{-S}$ quasi-simétrico y un puente $\mu\text{-C}$ totalmente asimétrico, asimismo se completa la esfera de coordinación del fragmento metálico por los enlaces de coordinación $\sigma\text{-O}$ del átomo de oxígeno de la cetona y el $\sigma\text{-S}$ del anillo ditiolano (Tablas 13 y 14).

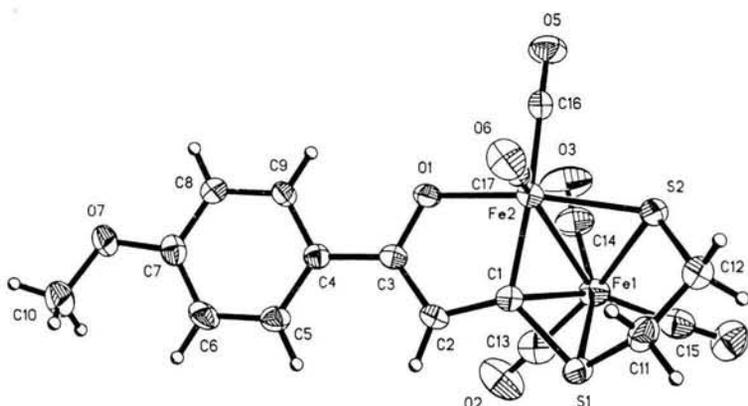


Figura 9. Proyección tipo ORTEP para el complejo 18a

Tabla 13. Parámetros de enlace selectos para 18a

Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-Fe(2)	2.624(1)	Fe(2)-C(17)	1.737(6)
Fe(1)-S(2)	2.251(2)	Fe(2)-O(1)	1.946(3)
Fe(2)-S(1)	2.326(2)	Fe(2)-C(1)	1.910(5)
Fe(2)-S(2)	2.212(2)	S(1)-C(1)	1.752(5)
Fe(1)-C(1)	2.265(5)	S(1)-C(11)	1.819(5)
Fe(1)-C(15)	1.796(7)	S(2)-C(12)	1.800(5)
Fe(1)-C(14)	1.763(7)	O(1)-C(3)	1.309(5)
Fe(1)-C(13)	1.780(8)	C(1)-C(2)	1.413(6)
Fe(2)-C(16)	1.802(6)	C(2)-C(3)	1.373(6)
Ángulos de enlace (°)			
C(14)-Fe(1)-C(13)	90.6(3)	C(1)-Fe(1)-Fe(2)	45.3(1)
C(14)-Fe(1)-C(15)	101.3(3)	C(17)-Fe(2)-C(16)	99.2(3)
C(13)-Fe(1)-C(15)	97.0(3)	C(1)-Fe(1)-Fe(2)	45.3(1)
C(15)-Fe(1)-S(1)	103.5(2)	C(17)-Fe(2)-C(1)	95.4(2)
C(14)-Fe(1)-C(1)	110.1(2)	C(16)-Fe(2)-C(1)	163.9(2)
C(13)-Fe(1)-C(1)	88.0(2)	C(17)-Fe(2)-O(1)	97.8(2)
C(14)-Fe(1)-S(2)	87.5(2)	C(16)-Fe(2)-O(1)	90.4(2)
C(15)-Fe(1)-S(2)	92.9(2)	S(1)-Fe(2)-Fe(1)	82.1(4)
C(1)-Fe(1)-S(2)	83.5(1)	S(2)-Fe(2)-Fe(1)	53.3(4)
C(13)-Fe(1)-S(1)	89.9(2)	C(1)-Fe(2)-S(2)	90.1(2)
C(14)-Fe(1)-Fe(2)	75.3(2)	O(1)-Fe(2)-Fe(1)	106.5(1)
C(13)-Fe(1)-Fe(2)	116.8(2)	O(1)-Fe(2)-S(2)	159.2(1)
C(15)-Fe(2)-Fe(2)	145.9(2)	S(2)-Fe(2)-Fe(1)	54.7(1)

Tabla 14. Datos cristalográficos de **18a**

Compuesto	18a
Fórmula	C ₁₇ H ₁₂ Fe ₂ O ₇ S ₂
Peso molecular (g mol ⁻¹)	504.09
Tamaño de cristal (mm)	0.358x0.098x0.022
Color	Rojo oscuro
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Parámetros de celda (Å, °)	a=12.620(1) α=90 b=11.238(1) β=110.968(2) c=14.575(1) γ=90
V (Å ³)	1930.2(3)
Z	4
D _{calc.} (g cm ³)	1.735
No. De reflexiones colectadas	22219
No. De reflexiones independientes	3403(0.1113)
No. De reflexiones observadas	3403
No. De parámetros	254
R ^a	0.062
R _w ^b	0.076
GOOF	1.004

$$^a R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o, \quad ^b R_w(F_o)^2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}$$

Para el caso de los otros complejos obtenidos (**18a-22a**) se observa un comportamiento análogo en cuanto al análisis espectroscópico se refiere. Sin embargo, existen algunas diferencias con respecto a los rendimientos obtenidos, cuando se tienen grupos electrodonadores en el anillo aromático como es el caso de **18** y **19** el rendimiento del complejo dinuclear es superior si se compara con el de los ligantes con grupos electroattractores en el anillo. El rendimiento aumenta ($\Delta \approx 15\%$) si se incrementa la temperatura de reacción (reflujo de THF), sin embargo también se observa un considerable aumento del producto de fragmentación **10b** ($\approx 20\%$). Con estos resultados no sólo se corrobora que los complejos dinucleares análogos a **10e** son intermediarios en la reacción de decarbansulfurización del ligante respectivo, sino que además esta reacción es sensible a la temperatura.

Para observar la influencia de los sustituyentes sobre los átomos de azufre, se sintetizó el ligante **23**.³³ Una vez obtenido se caracterizó por las técnicas espectroscópicas convencionales (IR, EM, RMN ¹H y ¹³C), lográndose confirmar su estructura mediante su estudio por difracción de Rayos-X de monocristal (Figura 10, Tabla 16).

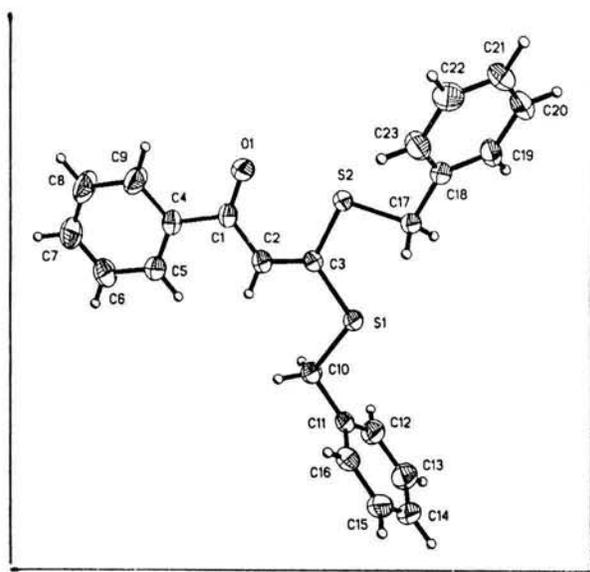
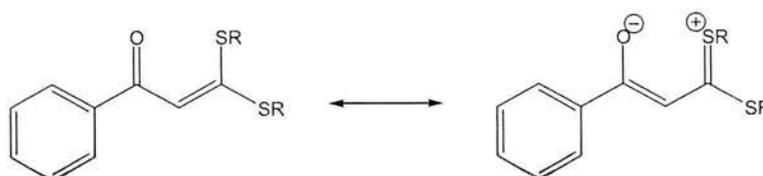


Figura 10. Proyección tipo ORTEP para el ligante 23.

Los datos obtenidos de distancias y ángulos de enlace (Tabla 15) revelan que la distancia entre los átomos S2 y O1 [2.711(4)] es más corta que la suma de los radios de van der Waals (3.25 Å) de los átomos de azufre (1.85 Å) y oxígeno (1.4 Å), lo que indica la existencia de una interacción enlazante S2...O1, aunado a esto, la distancia del enlace C3-S2 [(1.752(5) Å)] es más corta comparada con la distancia de enlace de un Csp^2-S (1.75 Å). Estos parámetros estructurales se han evidenciado en otros derivados β,β -bis-(alquiltio) de compuestos carbonílicos α,β -insaturados⁵² así como en el caso del ligante 12 como ya se ha discutido y sugieren una contribución a la formación de especies 1,3-dipolares de resonancia (Esquema 29).



Esquema 29

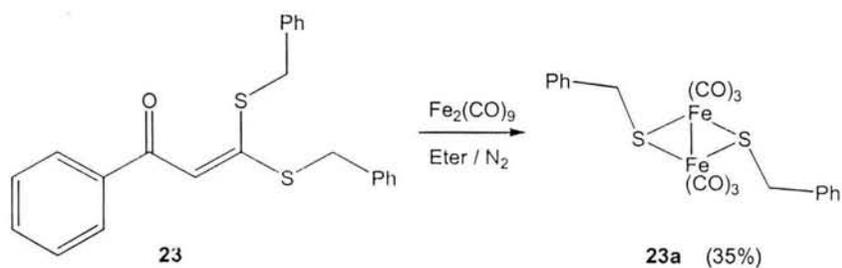
Tabla 15. Parámetros de enlace selectos para **23**.

Distancias de enlace (Å)							
S1-C3	1.745(5)	S2-C3	1.752(5)	S2-O1	2.711(4)	C1-C2	1.429(8)
C2-C3	1.357(7)	S1-C10	1.823(5)	S2-C17	1.821(5)	O1-C1	1.222(7)
C1-C4	1.522(7)	C10-C11	1.505(8)	C17-C18	1.514(7)		
Ángulos de enlace(°)							
C3-S1-C10	104.6(2)	C3-S2-O1	75.87(19)	C1-O1-S2	95.9(3)	O1-C1-C4	118.7(5)
C3-C2-C1	123.9(5)	C2-C3-S2	121.6(4)	C5-C4-C9	117.7(5)	C9-C4-C1	119.1(5)
C11-C10-S1	106.5(3)	C16-C11-C10	120.4(6)	C3-S2-C17	103.3(2)	C17-S2-O1	177.2(2)
O1-C1-C2	122.6(5)	C2-C1-C4	118.7(5)	C2-C3-S1	122.6(4)	S1-C3-S2	115.8(3)
C5-C4-C1	123.1(5)						

Tabla 16. Datos cristalográficos para **23**

Compuesto	23
Fórmula	C ₂₃ H ₂₀ OS ₂
Peso molecular (g mol ⁻¹)	376.51
Tamaño de cristal (mm)	0.60x0.28x0.16
Color	incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Parámetros de celda (Å, °)	a=14.046(2) α=90 b=7.263(2) β=93.78(1) c=19.638(2) γ=90
V (Å ³)	1998.8(5)
Z	4
D _{calc.} (g cm ³)	1.251
No. De reflexiones colectadas	3674
No. De reflexiones independientes	3522
R _{int}	0.0496
No. De parámetros	236
R1 [I>2σ(I)], wR2	0.0711, 0.1631
R (todos los datos), wR2	0.1510, 0.2051
GOOF	1.032

El ligante anterior se hizo reaccionar con Fe₂(CO)₉ obteniéndose exclusivamente el producto de fragmentación en un 35% de rendimiento (Esquema 30), este patrón de reactividad es análogo al observado con el ligante **17**.



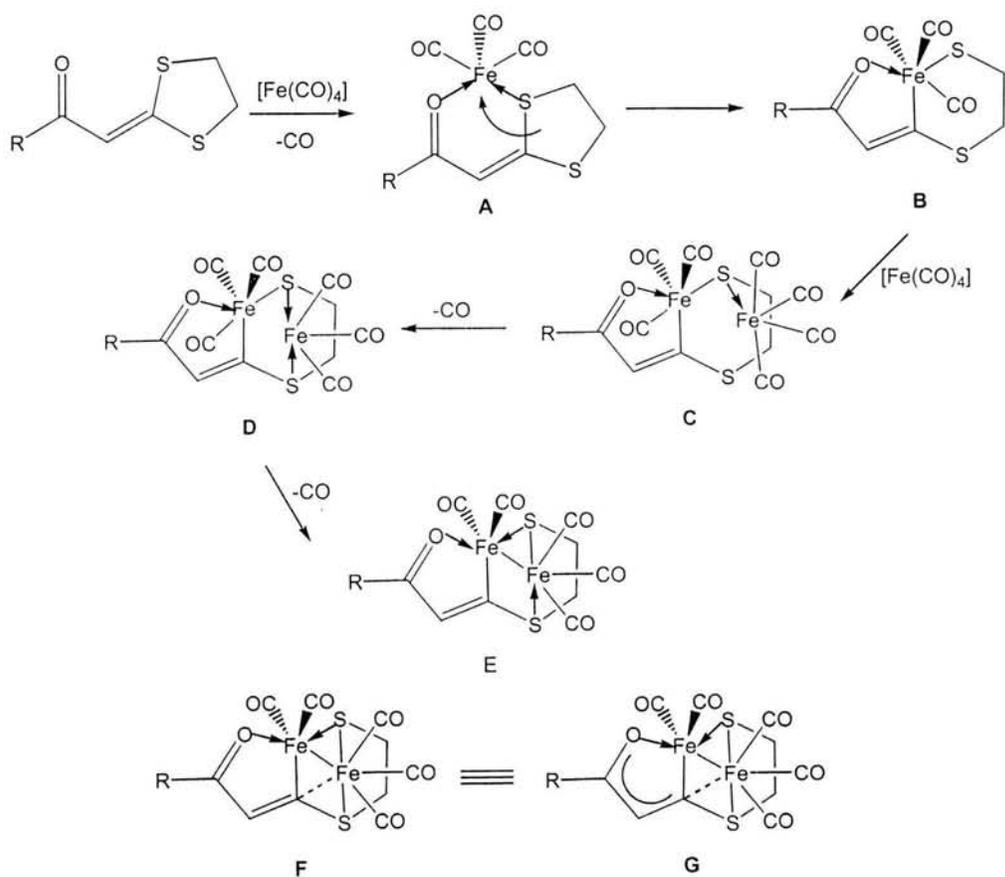
Esquema 30

Cabe mencionar que este complejo se encuentra reportado en la literatura,⁵³ sin embargo en este informe se sintetizó a partir de benciltiol en presencia de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ó $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Nametkin y colaboradores⁵³ encontraron el siguiente orden de reactividad: $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12} > \text{Fe}_2(\text{CO})_9 > \text{Fe}(\text{CO})_5$, asumiendo que este incremento en la reactividad está en función de la rapidez de formación de $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ que es la especie químicamente activa.⁵⁴

De los resultados obtenidos en esta sección se puede concluir que la reactividad del sistema no depende de la presencia de una doble ligadura adicional (Serie de ligantes I y II), sino del grupo alquilante unido a los átomos de azufre en la forma de una tioacetona-acetal, no obstante, la estabilización de los complejos dinucleares depende en gran medida de la naturaleza del grupo protector, es decir, cuando en el ligante se aumentan los grados de libertad (ditioacetal abierto) no es posible aislar los complejos dinucleares de hierro intermediarios, obteniéndose solamente el complejo tipo μ , producto de la fragmentación total del ligante de partida.

Un punto importante es que complejos dinucleares de hierro obtenidos a partir de ligantes similares sólo han podido obtenerse cuando se emplea como fuente de hierro al $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.⁵⁵ Por el contrario, si los átomos de azufre se alquilan para formar un ditioacetal cíclico entonces es posible aislar y caracterizar el complejo dinuclear que es suficientemente estable.

Tomando en consideración los resultados obtenidos y el análisis realizado en cuanto a las características estructurales y electrónicas de los ligantes empleados, se propone el siguiente mecanismo de reacción (Esquema 31), con el propósito de explicar la formación de los complejos dinucleares, el cual involucra una pre coordinación de uno de los átomos de azufre (base blanda de acuerdo a la teoría de Pearson) del ligante con la especie $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ que se encuentra coordinativamente insaturada y es generada a partir del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, posteriormente mediante un desplazamiento de un grupo CO por el átomo de oxígeno se forma un complejo tipo quelato- $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ (**A**) generando un anillo estable a seis miembros; en este intermediario, se promueve la activación del enlace C-S que forma parte del anillo quelato mediante una adición oxidativa del átomo de carbono que sostiene ambos átomos de azufre al átomo de hierro para generar la especie **B**, la cual es estable a 18 electrones.



Esquema 31

Una segunda reacción de coordinación entre **B** y $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ da como resultado **C**, en donde ambos átomos de hierro se encuentran a 18 electrones, una segunda reacción de coordinación, genera un complejo tipo quelato mediante un intercambio de ligante intramolecular promovido por el átomo de azufre que se encuentra disponible. La pérdida de una unidad de CO y la consecuente formación del enlace metálico Fe-Fe da origen a **E** que es un complejo de hierro estable y que cumple con la regla de los 18 electrones.

Sin embargo, a partir del análisis de la difracción de rayos-X de monocristal se observa que existe una interacción enlazante entre el átomo de carbono que se encuentra unido al átomo de hierro con el segundo átomo de hierro que forma parte del quelato S-Fe-S formando un puente $\mu\text{-C}$ no simétrico como ya se ha discutido, no obstante, esta interacción enlazante se favorece debido al arreglo espacial de la estructura, de esta manera se propone la estructura **F** como una de las estructuras que contribuyen a la estructura promedio **G** que ayuda a explicar los valores intermedios para los enlaces involucrados (C=O, C-C y C=C) obtenidos a partir del estudio por difracción de Rayos-X de monocristal de los complejo **10e** y **18a**.

CONCLUSIONES

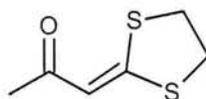
1. La reactividad de los sistemas carbonílicos α,β -insaturados β -disustituidos por átomos de azufre depende de la naturaleza del grupo unido a los átomos de azufre en la forma de una tiocetena-acetal y no de la presencia de una doble ligadura adicional en éstos (Serie de ligantes I y II).
2. La estabilización de los complejos dinucleares depende en gran medida de la naturaleza del grupo protector, lo que permite aislar el complejo dinuclear o el complejo proveniente de la fragmentación del ligante según sea el caso.
3. Con los resultados obtenidos en estos dos primeros capítulos fue posible proponer un mecanismo de reacción coherente para explicar la formación de los complejos dinucleares de hierro (II) a partir de ligantes carbonílicos α,β -insaturados β -disustituidos por átomos de azufre, en lugar de la formación de complejos tipo η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ó η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$.
4. Se corrobora que los complejos dinucleares análogos a **10e** son intermediarios en la reacción de descarbansulfurización del ligante respectivo y que esta reacción es sensible a la temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL

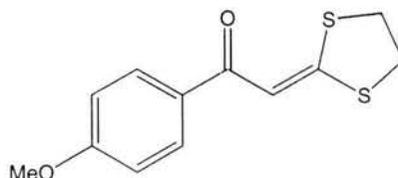
Síntesis de ligantes de tipo III

Se adicionó gota a gota y bajo atmósfera de nitrógeno, una mezcla de la cetona correspondiente (0.008 mol) y disulfuro de carbono (0.008 mol), a una suspensión de *tert*-butóxido de potasio (0.008 mol) en 60 mL de THF anhidro. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 45 minutos, posteriormente, se adicionaron 0.008 mol del halogenuro de alquilo correspondiente manteniéndose la agitación magnética durante 24 h, después de la cual se adicionaron 50 ml de agua dejándose en agitación por 5 min., se llevó a cabo una extracción con acetato de etilo, recuperándose la fase orgánica que se lavó con agua (2 x 30 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro para su posterior purificación por cromatografía en columna utilizando alúmina como fase estacionaria y como eluyente mezclas de hexano-acetato de etilo.

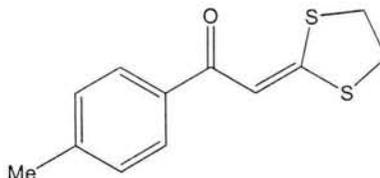
1-(1,3-Ditiolan-2-iliden)-acetona



Purificación: CC, Hexano/AcO Et, 8:2. Cristales blancos (75%), p.f. 67°C; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.18 (s, 3H, CH_3); 3.38 (m, 4H, SCH_2); 6.63 (s, 1H, CHCSS) ppm; RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 29.7 (CH_3); 35.4 y 38.9 (SCH_2); 112.0 (CHCSS); 165.1 (CSS); 193.2 (CO) ppm. IR (CDCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 1633(C=O), 1450(C=C) cm^{-1} ; E.M. (I.E. 70 eV), m/z (%):160[M^+]; 145(95); 132(65).

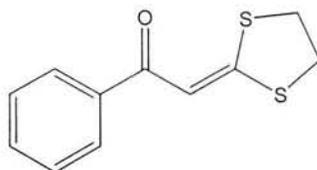
1-(1,3-Ditiolan-2-iliden)-*p*-metoxiacetofenona**18**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 85:15. Cristales rojos, (78%), p.f. 88-91°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.36 y 3.44 (td, 4H, $J= 7.02, 1.65$ Hz, SCH_2); 3.84 (s, 3H, CH_3); 6.91 y 7.92 (Sist. AA'BB', 4H, $J= 8.91$ Hz, H-*m*, H-*o*); 7.31 (s, 1H, vinílico) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 35.4 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 38.9 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 55.5 ($\text{CH}_3\text{-O}$); 108.2 (CHC_{SS}); 113.7 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{OMe}$); 130.0 ($\text{CH}_i\text{C}_o\text{CO}$); 131.1 (C_iCO); 162.8 (C_iOMe); 166.9 (CSS); 185.0 (C-5) ppm. IR (CDCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 1600 (C=O), 1571(C=C), 1493 ($\text{CH}_3\text{-O}$), 967 (C=C) cm^{-1} ; E.M. (I.E. 70 eV): $m/z(\%)$, 252[M^+](70), 224(53), 209(5), 140(100), 105(7), 77(15).

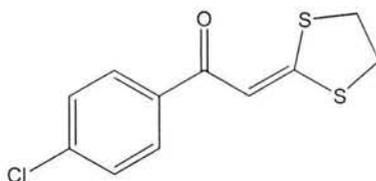
1-(1,3-Ditiolan-2-iliden)-*p*-metilacetofenona**19**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 9:1. Sólido cristalino anaranjado (68 %), p.f.:135-136 °C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.38 (s, 3H, CH_3); 3.41 (m, 4H, SCH_2); 7.24 y 7.85 (sist. AA'BB', 4H, $J= 8.1$ Hz, H-*m*, H-*o*); 7.34 (s, 1H, vinílico) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 21.7 (CH_3); 35.4 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 38.9 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 108.4 (CHC_{SS}); 128.0 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 129.3 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{Me}$); 135.6 (C_iCO); 142.7 (C_iMe); 167.5 (CSS); 185.8 (CO) ppm; IR (CDCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 1608 (C=O), 1492(C=C) cm^{-1} ; E.M. (FAB $^+$ 70 eV) m/z : 237[M^++1], 236[M^+], 208, 177.

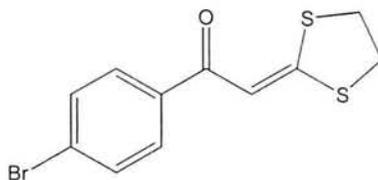
1-(1,3-Ditiolan-2-iliden)-acetofenona

**20**

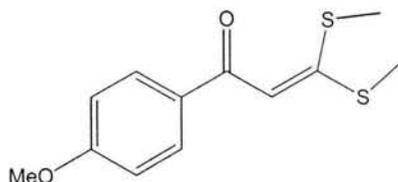
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 9:1. Cristales amarillo-naranja (62%), p.f.: 77-80°C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 3.37 y 3.42 (m, 2H, SCH₂); 7.25 (s, 1H, vinílico); 7.42-7.49 (m, 3H, H-*p*, H-*m*); 7.93 (dd, 2H, 8.37 Hz, J= 1.65 Hz, H-*o*) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 35.5 (CH₂-S); 39.0 (CH₂-S); 108.4 (CHCSS); 127.9 (CH_m); 128.6 (CH_o); 132.1 (CH_p); 138.3 (C_i); 168.2 (CSS); 186.1 (CO) ppm. IR (CDCl₃) ν_{máx}: 1615 (C=O), 1500 (C=C) cm⁻¹; E.M. (I.E. 70 eV), *m/z* (%): 222[M⁺](100), 194(55), 145(38), 121(5), 105(55), 77(62).

1-(1,3-Ditiolan-2-iliden)-*p*-cloroacetofenona**21**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 95:5. Cristales amarillos (89%), p.f.: 117-8 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 3.44 (4H, m, SCH₂); 7.31 (1H, s, vinílico); 7.42 y 7.89 (Sist. AA'BB', 4H, J= 8.25 Hz, H-*m*, H-*o*) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 35.6 (CH₂-S); 39.0 (CH₂-S); 107.9 (CHCSS); 128.8 (CH_oC_iCl); 129.3 (CH_oC_iCO); 136.6 (C_iCO); 138 (C_iCl); 166.2 (CSS); 184.7 (CO) ppm. IR (CDCl₃) ν_{máx}: 1620 (C=O), 1501 y 1482 (C=C) cm⁻¹; E.M. (FAB⁺ 70 eV) *m/z*: 257[M⁺+1].

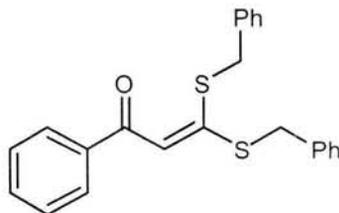
1-(1,3-Ditiolan-2-iliden)-*p*-bromoacetofenona**22**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 95:5. Sólido cristalino anaranjado (55 %), p.f.: 153-4 °C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.44 (m, 4H, SCH_2); 7.57 y 7.81 (Sist. AA'BB', 4H, $J= 8.53$ Hz, H-*m*, H-*o*); 7.29 (s, 1H, vinílico) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 35.6 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 39.1 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 107.8 (CHC_{SS}); 127.0 ($\text{C}_{\text{ipso-Cl}}$); 129.5 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 131.8 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{Cl}$); 137.1 (C_iCO); 169.4 (CSS); 184.8 (CO) ppm. IR (CDCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 1619 (C=O), 1498 y 1480 (C=C) cm^{-1} ; E.M. (FAB $^+$ 70 eV) m/z : 301, 303 [M^+], 273, 242.

3,3-Bis-(metilito)-1-(*p*-metoxifenil)-2-propen-1-ona

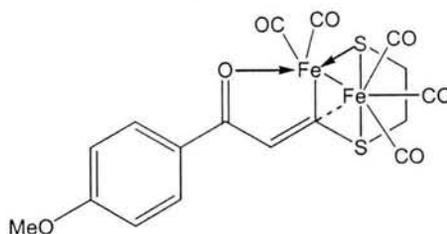
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 8:2. Cristales amarillos (62%); p.f. 97-100°C; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.49 (s, 3H, CH_3), 2.52 (s, 3H, CH_3), 3.83 (s, 3H, CH_3), 6.72 (s, 1H, vinílico), 6.9 y 7.88 (sist. AA'BB', 4H, $J= 8.8$ Hz, H-*o*, H-*m*) ppm; RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 15.1 ($\text{CH}_3\text{-S}$), 17.4 ($\text{CH}_3\text{-S}$), 55.5 ($\text{CH}_3\text{-O}$), 109.5 (CHC_{SS}), 113.7 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{OMe}$), 129.9 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$), 132.1 (C_iCO), 162.6 (C_iOMe), 165.0 (CSS), 184.6 (CO) ppm; IR (Sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 1602 (C=O), 1597 (C=C), 941 (C=C) cm^{-1} ; E.M. (I.E. 70 eV), m/z (%): 254[M^+](25), 239(62), 207(5), 193(15), 163(13), 147(6), 135(100), 107(10), 77(20).

3,3-Bis-(benciltio)-1-fenil-2-propen-1-ona



23

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 6:4. Sólido cristalino (70%); p.f.: 99-101 °C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 4.26 (s, 2H, CH_2); 4.3 (s, 2H, CH_2); 6.87 (s, 1H, vinílico); 7.37 (m, 13H, CH_{Ar}); 7.76 (dd, 2H, $\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 36.7 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 39.4 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 112.4 (CHCSS); 127.5 y 128.0 ($\text{CH}_p\text{C}_i\text{CH}_2$); 127.8 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 131.8 ($\text{CH}_p\text{C}_i\text{CO}$); 134.2 y 135.8 (C_iCH_2); 128.3, 128.6; 128.9 y 129.4 (CH_{arom}); 139.0 (C_iCO); 162.4 (CSS); 185.9 (CO) ppm; IR (Sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 3065.8 ($\text{Csp}^2\text{-H}$), 1629 (C=O), 1477 (C=C), cm^{-1} ; E.M. (I.E. 70 eV), m/z (%): 376[M^+](4), 285(100), 163(18), 105(25), 91(80).

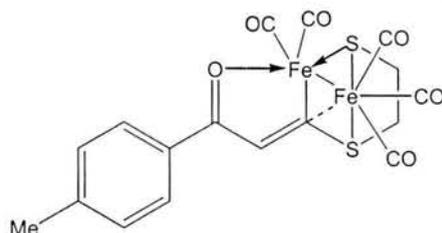
[1-(1,3-Ditiolan-2-iliden)-*p*-metoxiacetofenona]- $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ 

18a

Purificación: CC, Hexano/Eter, 95:5. Sólido cristalino rojo intenso (68 %), p.f.: 108 °C (desc). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.05-2.25, 3.46-3.51 (3H, 1H m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 3.82 (3H, s, CH_3); 6.87 y 7.77 (4H, AA'BB', $J = 8.79$ Hz, H-*o*, H-*m*); 7.45 (1H, s, CHCSOFe) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 31.0(CH_2SFe); 36.24($\text{CH}_2\text{-S}$); 55.4($\text{CH}_3\text{-O}$); 113.7($\text{CH}_o\text{C}_i\text{OMe}$); 118.6(CHCSFe); 128.7($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 129.7 (C_iCO); 161.0 (C_iOMe); 189.8(CSFe); 191.1(CO); 211.3(MC=O); 213.18(MC=O) ppm. I.R. (sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 2058 (C=O), 2019 (C=O); 1961 (C=O); 1603 (C=C) cm^{-1} ; E.M. (FAB $^+$, 70

eV), m/z (%): 505 [$M^+ + 1$] (13), 448 ($M^+ - 2CO$), 397 (16), 307 (30), 107 (20), 77 (19).
AR-EM (FAB⁺) $C_{15}H_{12}O_5S_2Fe_2$, Exp: 447.8823, Calc.: 447.8825.

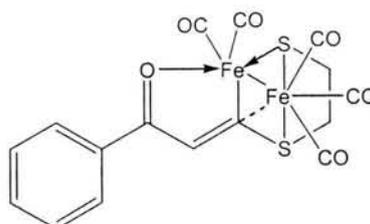
[1-(1,3-Ditiolan-2-iliden)-*p*-metilacetofenona] $Fe_2(CO)_5$



19a

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 7:3. Sólido cristalino rojo oscuro (61 %), p.f.:desc. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 2.27 (s, 3H, CH₃); 3.41 y 3.95 (m, 4H, SCH₂); 7.18 y 7.73 (s, 4H, H-*m*, H-*o*); 7.43 (s, 1H, vinílico) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 21.4 (CH₃); 31.0 (FeSCH₂); 36.2 (SCH₂); 119.1 (CHCSFe); 126.8 (CH_oC_iCO); 129.1 (CH_mC_iCO); 133.8 (C_iCO); 140.0 (C_iMe); 189.6 (CSFe); 191.3 (CO); 211.1 y 213 (CO-M) ppm. IR (CDCl₃) ν_{\max} : 2064, 2005, 1971 y 1935 (CO-M) 1715 (C=O) cm⁻¹; E.M. (FAB⁺ 70 eV) m/z : 488[M^+], 432($M^+ - 2CO$), 404($M^+ - 3CO$), 348[$M^+ - Fe(CO)_3$]. AR-EM (FAB⁺) ($M^+ - CO$), $C_{15}H_{12}O_4S_2Fe_2$, Exp: 431.8800, Calc.: 431.8876; ($M^+ - 2CO$).

[1-(1,3-Ditiolan-2-iliden)-acetofenona] $Fe_2(CO)_5$



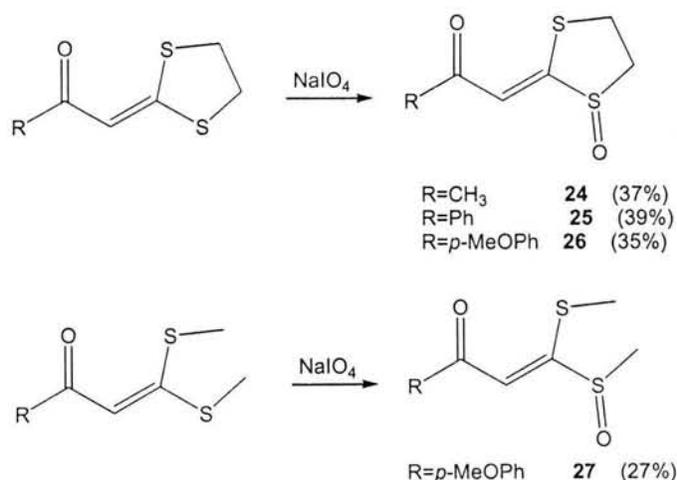
20a

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 99:1. Sólido cristalino vino (44 %), p.f.: 212 °C (desc.). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.13 y 3.18 (m, 4H, SCH_2); 7.57 (d, 4H H-*m*, H-*o*); 7.48 (s, 1H, vinílico) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 31.2 (CH_2SFe); 36.3 (CH_2S); 119.3 (CHCSFe); 124.0 (C_iBr); 128.3 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 131.6 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{Br}$); 135.0 (C_iCO); 188.8 (CSFe); 189.3 (CO); 210.8 y 213.1 (CO-M) ppm. IR (CDCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 2062, 2022 y 1955 (CO-M), 1602 (C=O), 1448 (C=C) cm^{-1} . E.M. (FAB^+ 70 eV) m/z : 552 [M^+], 498 (M^+-2CO), 414 [$\text{M}^+-\text{Fe}(\text{CO})_3$].

CAPÍTULO III

El estudio de la reactividad de los ligandos carbonílicos de conjugación cruzada, sustituidos en posición β al grupo carbonilo por dos átomos de azufre (Serie I) y de los ligandos carbonílicos α,β -insaturados igualmente β -sustituidos por estos átomos (Serie II) han permitido elucidar su comportamiento reactivo frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Con el propósito de continuar con el estudio de la capacidad coordinativa de este tipo de ligandos, se modificó el estado de oxidación de uno de los átomos de azufre β -sustituidos al grupo carbonilo, para lo cual se prepararon los sulfóxidos **24-27**, partiendo de los ditiolanos correspondientes (Esquema 32).^{26, 51, 56}

Como primera instancia se utilizó el ácido *meta*-cloroperbenzoico⁵⁷ como agente oxidante, el cual se ha utilizado en la síntesis de compuestos análogos; sin embargo, los rendimientos obtenidos fueron muy pobres y con el objetivo de mejorarlos se sustituyó este compuesto por NaIO_4 encontrándose que la reacción de oxidación procede en mejores rendimientos e igualmente de manera regioselectiva dando exclusivamente el isómero *E*.



Esquema 32

Los ligantes sintetizados muestran características espectroscópicas muy interesantes cuando se comparan con los compuestos precursores, de este modo, en los espectros de infrarrojo se puede observar una banda de mediana intensidad asociada a la vibración del grupo S→O; asimismo, estos compuestos presentan un comportamiento similar al de las α -oxocetenaditiocetales,^{33b} debido a que se observa una banda de mediana intensidad alrededor de 1630 cm^{-1} y una banda fina e intensa en 1530 cm^{-1} . Estos resultados evidencian la interacción S...O a través del sistema conjugado por lo que se puede inferir que la isomería que presentan estos compuestos es la *E*.⁵⁸

En la resonancia magnética nuclear de protón de **24-26**, además de observarse la diferenciación de cada uno de los hidrógenos de los metilenos que constituyen el anillo de cinco miembros (Figura 11), se observa desplazado a campo bajo el grupo de señales correspondientes al metileno unido al átomo de azufre reducido, por el contrario, para el otro metileno se observa que ambas señales múltiples se encuentran desplazadas a campo alto. Este comportamiento es igualmente evidente en la resonancia magnética nuclear de ^{13}C en donde el carbono del metileno unido al átomo de azufre no oxidado se encuentra alrededor de 30 ppm y el que está unido al otro átomo de azufre se desplaza a frecuencias altas situándose en 52 ppm aproximadamente, lo cual se confirmó mediante el experimento de correlación heteronuclear tipo HETCOR (Figura 12). Las demás señales permanecen en desplazamientos muy similares con respecto a sus precursores.

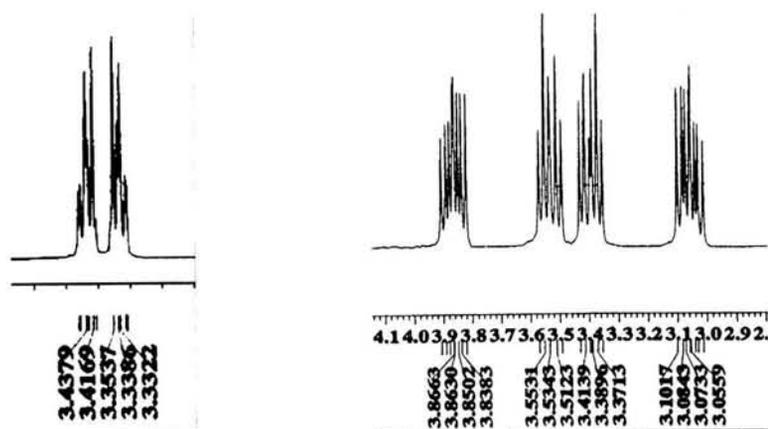


Figura 11. Comparación de los multipletes asignados a los hidrógenos metilénicos de **24** y su análogo reducido

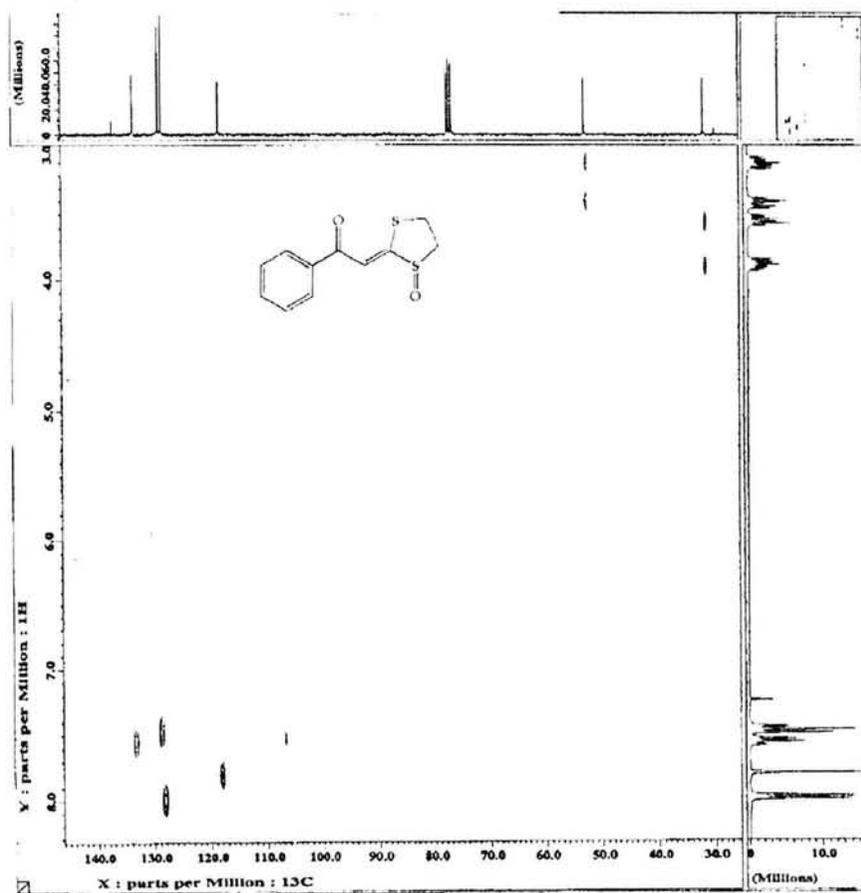
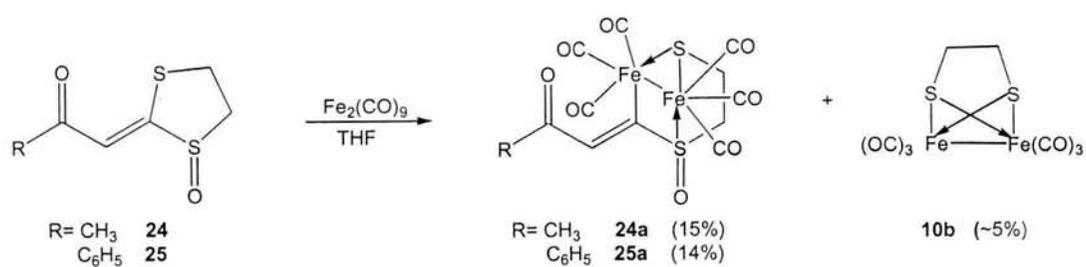


Figura 12. Espectro bidimensional de RMN tipo HETCOR para **25**

Cuando los ligantes **24** y **25** se hicieron reaccionar con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, en THF, durante 6 hr bajo atmósfera inerte se obtuvieron los complejos **24a**, **25a** y **10b** (Esquema 33).



Esquema 33

Los compuestos **24a** y **25a** muestran en sus espectros de infrarrojo tres bandas en la región de 2089-1954 cm^{-1} características para la vibración de los enlaces M-CO. Por otra parte, en los experimentos de espectrometría de masas se observan los picos correspondientes a los fragmentos $\text{RCOCH}=\text{C}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, $[\text{M}^+-28]$ en 428 y 490 m/z para **24a** y **25a**, respectivamente; adicionalmente en ambos casos se observan picos, que corresponden a las pérdidas sucesivas de los cinco grupos de CO restantes. Cabe señalar que se calculó la fórmula molecular y la masa exacta de los fragmentos $[\text{M}^+-28]$ (**24a**) y $[\text{M}^+]$ (**25a**).

En sus espectros de RMN de protón se observan señales en 7.35 y 8.15 ppm, las cuales se asignan a los protones vinílicos. Por otro lado, las señales múltiples de los grupos metílenos aparecen en la región de 2.62-3.58 ppm desplazadas a campo alto con respecto a los ligantes correspondientes (**24** y **25**). En la resonancia magnética de ^{13}C se observa que el carbono metilénico unido al sulfóxido se encuentra desplazado a frecuencias altas ($\Delta\delta=10$), mientras que las señales para el metileno unido al sulfuro se desplaza a frecuencias bajas ($\Delta\delta=4$) si se compara con **24** ó **25**, según corresponda, este comportamiento se puede atribuir a la presencia del hierro, adicionalmente se observan que las señales correspondientes a los carbonos vinílicos de ambos complejos se corren a campos bajos como se observó para los complejos dinucleares de la serie III, finalmente se observan señales arriba de 200 ppm que se asignan a los carbonilos metálicos.

Cabe destacar, que para **24a** se logró confirmar su estructura por difracción de Rayos-X de monocristal (Figura 13) la cual muestra claramente que la inserción de la entidad dinuclear de hierro se lleva a cabo regioespecíficamente. La coordinación alrededor de ambos centros metálicos puede ser descrita como dos octaedros distorsionados, en los cuales el puente $\mu_2\text{-S}$ y el segundo átomo de hierro ocupan dos de las posiciones ecuatoriales, mientras el átomo de azufre del sulfóxido ocupa la posición apical en uno de los casos y el átomo de carbono del fragmento ilidénico la otra. Aunque el núcleo bimetálico comparte muchas características con la estructura del $(\mu_2\text{-Etansulfanatotiolato-S,S'})\text{-bis(tricarbonil)-hierro}$ reportada por Messelhauser y

colaboradores,⁵⁹ el fragmento es menos rígido, sus distancias de enlace y la interacción S...S son más grandes cerca de 0.1 y 0.2 Å, respectivamente. También, se observa una considerable desviación de la simetría perfecta C_{2v} lo que provoca que los puentes metilénicos se eclipsen perfectamente en la estructura de Messelhauser, generando en este caso una conformación intermedio entre la conformación *gauche* y la eclipsada (Angulo S—CH₂—CH₂—S, 27.5°) (Tabla 17). Por otro lado, el fragmento 3-oxopropen-1-en-1-sulfínico posee una conformación *s-sin*, *s-sin*, desviándose considerablemente de la planaridad.

Tabla 17. Parámetros de enlace seleccionados para **24a**

Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-Fe(2)	2.626(1)	Fe(2)-C(5)	1.805(8)
Fe(1)-S(1)	2.183(2)	Fe(2)-C(6)	1.784(7)
Fe(1)-S(2)	2.245(2)	S(1)-C(12)	1.800(7)
Fe(2)-S(2)	2.260(2)	S(2)-C(11)	1.845(7)
Fe(1)-C(1)	1.812(8)	C(11)-C(12)	1.516(10)
Fe(1)-C(2)	1.820(8)	C(9)-C(10)	1.353(8)
Fe(1)-C(3)	1.806(8)	S(1)-O(7)	1.468(5)
Fe(2)-C(4)	1.810(7)	Fe(2)-C(10)	2.004(6)
S(1) .. S(2)	2.925(1)		
Ángulos de enlace (°)			
C(1)-Fe(1)-C(2)	93.4 (4)	C(5)-Fe(2)-S(2)	101.7(2)
C(3)-Fe(1)-C(1)	91.1(3)	C(10)-Fe(2)-S(2)	93.8(2)
C(1)-Fe(1)-S(1)	172.9(3)	C(5)-Fe(2)-Fe(1)	152.1(2)
C(3)-Fe(1)-S(2)	146.8(2)	C(10)-Fe(2)-Fe(1)	79.9(2)
C(2)-Fe(1)-Fe(2)	161.8(3)	C(9)-C(10)-Fe(2)	140.8(5)
S(2)-Fe(1)-Fe(2)	54.6(5)	S(1)-Fe(1)-Fe(2)	76.0(5)
C(6)-Fe(2)-C(4)	91.0(3)	S(1)-Fe(1)-S(2)	82.7(7)
C(6)-Fe(2)-C(10)	86.4(3)	O(7)-S(1)-C(12)	103.1(3)
C(4)-Fe(2)-C(10)	174.6(3)		

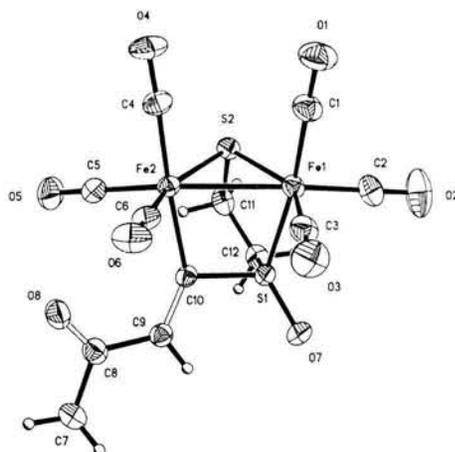


Figura 13. Proyección tipo ORTEP para el complejo **24a**

Al igual que los casos precedentes, se obtuvo el complejo **10b**, en rendimientos muy bajos (2%). En esta ocasión se confirmó su estructura por difracción de Rayos-X de monocristal y cabe decir que el estudio cristalográfico de este compuesto se encuentra informado en la literatura,^{27, 60} sin embargo, el complejo **10b** cristalizó de forma polimorfa adoptando un grupo espacial diferente $Z' = 1$ en $P2_1/n$ cuyos parámetros geométricos no cambian con respecto al de otros complejos encontrados en $P-1$ y $Z' = 2$ (Figura 14) (Tablas 18 y 19).

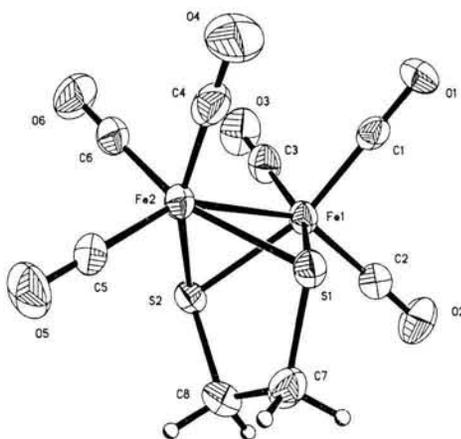


Figura 14. Proyección tipo ORTEP para el complejo **10b**.

Tabla 18. Parámetros de enlace seleccionados para 10b

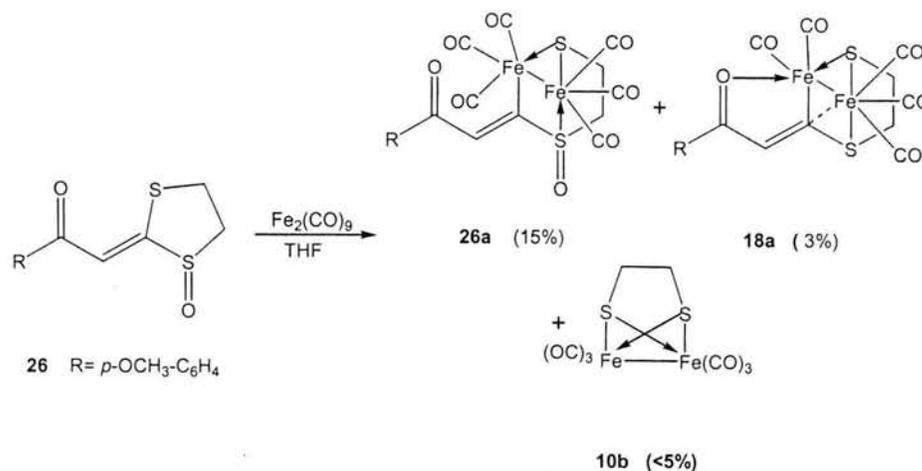
Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-C(1)	1.774(8)	Fe(2)-C(6)	1.800(8)
Fe(1)-C(3)	1.788(8)	Fe(2)-C(5)	1.805(7)
Fe(1)-C(2)	1.813(7)	Fe(2)-S(1)	2.240(2)
Fe(1)-S(1)	2.236(2)	Fe(2)-S(2)	2.242(2)
Fe(1)-S(2)	2.238(2)	S(1)-C(7)	1.806(7)
Fe(1)-Fe(2)	2.505(2)	S(2)-C(8)	1.820(7)
Fe(2)-C(4)	1.787(8)		
Ángulos de enlace (°)			
S(1)-Fe(1)-S(2)	80.54(7)	S(1)-Fe(2)-Fe(1)	55.91(5)
S(1)-Fe(1)-Fe(2)	56.03(5)	S(2)-Fe(2)-Fe(1)	55.93(5)
S(2)-Fe(1)-Fe(2)	56.08(5)	Fe(1)-S(1)-Fe(2)	68.06(6)
S(1)-Fe(2)-S(2)	80.39(7)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	67.99(5)

Tabla 19. Datos cristalográficos para 24a y 10b

Compuesto	24a		10b	
Fórmula	C ₁₂ H ₈ Fe ₂ O ₈ S ₂		C ₈ H ₄ Fe ₂ O ₆ S ₂	
Peso molecular (g mol ⁻¹)	456.00		371.93	
Tamaño de cristal (mm)	0.42x0.28x0.07		0.338x0.134x.024	
Color	rojo		rojo	
Sistema cristalino	Monoclínico		Monoclínico	
Grupo espacial	P2 ₁ /c		P2 ₁ /n	
Parámetros de celda (Å, °)	a=12.758(2)	α=90	a=8.979(1)	α=90
	b=9.206 (1)	β=107.74(1)	b=15.751 (1)	β=101.633(2)
	c=15.346(3)	γ=90	c=9.537(1)	γ=90
V (Å ³)	1716.7(5)		1321.1(2)	
Z	4		4	
D _{calc.} (g cm ⁻³)	1.764		1.870	
No. de reflexiones colectadas	2960		10696	
No. de reflexiones independientes (R _{int})	2821(0.0493)		2323(0.0744)	
No. de reflexiones observadas	2821		2323	
No. de parámetros	218		163	
R ^a	0.048		0.052	
R _w ^b	0.101		0.096	
GOOF	1.017		0.981	

$$^a R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o, \quad ^b R_w(F_o)^2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4]^{1/2}$$

El ligante **26** se puso bajo las condiciones antes descritas, dando lugar a la formación de tres complejos: **26a**, **18a** y **10b** (Esquema 34). Siendo el producto mayoritario de la reacción el complejo **26a**, cabe destacar que la obtención del complejo **18a**, aunque en rendimientos muy bajos dio pauta para tratar de explicar la formación del complejo **10b** como se discutirá más adelante.



Esquema 34

El complejo **26a** muestra un comportamiento espectroscópico muy similar al de sus análogos **24a** y **25a**, mostrando bandas intensas en 2082, 2044 y 2018 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo que son características para los grupos M-CO; asimismo, en el espectro de masas se observa un pico en 492 m/z que corresponde al fragmento $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$, para confirmar su composición se analizó por espectrometría de masas de alta resolución, obteniéndose los siguientes datos: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{S}_2\text{Fe}_2$, Exp.: 491.8714, Calc.: 491.8723, los cuales concuerdan con la composición esperada para este fragmento. Aunado a lo anterior, se observa la pérdida sucesiva de las 4 unidades de CO restantes.

Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C confirman que este complejo posee una estructura similar a los obtenidos previamente, lo cual se refleja en el desplazamiento a campo alto de la señal correspondiente al metileno que se encontraba unido al átomo de azufre no oxidado y de forma opuesta para las señales pertenecientes al carbono vinílico y al carbono que sostenía ambos átomos de azufre.

Por lo que se refiere al complejo **18a**, como ya se mencionó, se obtuvo en rendimientos muy pobres al igual el complejo **10b** que ya había sido obtenido en el caso de los ligantes **24** y **25**; sin embargo, su obtención a partir de estos ligantes resultó muy interesante, ya que este complejo contiene ambos átomos de azufre en su forma reducida, por lo que la presencia de **18a** como sub-producto en esta reacción sugiere que una vez formado el complejo **26a** éste es reducido por acción del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ remanente en el seno de la reacción y como ya se ha planteado anteriormente, este complejo es un intermediario en la fragmentación de los ligantes de partida. En este punto cabe hacer mención que nuevamente se combinan ambas propiedades del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, en la activación de enlaces C-S y como agente reductor.

Es importante hacer notar que en los complejos dinucleares obtenidos en esta sección, la activación del enlace C-S se realiza *sin* al átomo de oxígeno del carbonilo de la cetona, dando como consecuencia que el átomo de azufre oxidado como sulfóxido *anti* al grupo carbonilo sólo participe con su par de electrones disponible en la estabilización del complejo. Asimismo, cabe señalar que la reactividad de estos ligantes es menor con respecto a la de sus análogos no oxidados lo cual se refleja en los rendimientos obtenidos.

Al igual que en el caso del complejo **24a** se obtuvieron cristales adecuados para confirmar la estructura del complejo **26a** mediante su estudio por difracción de Rayos-X de monocristal (Figura 16). Como se puede ver en su proyección tipo ORTEP este complejo presenta la misma geometría alrededor de los átomos de hierro, muestra también el mismo arreglo estructural si se compara con el complejo antes descrito, la esfera de coordinación de ambos átomos de hierro se completa mediante la coordinación a tres grupos carbonilo y las distancias y ángulos de enlace son muy similares entre sí (Tabla 20). Los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 21.

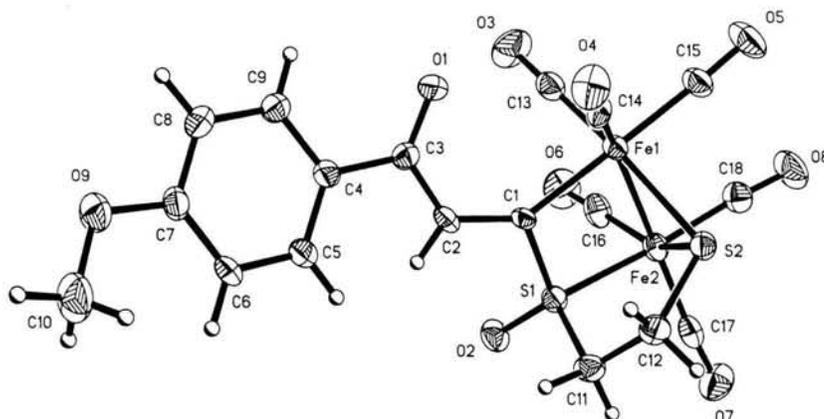


Figura 16. Proyección tipo ORTEP para el complejo 26a

Tabla 20. Parámetros de enlace para 26a

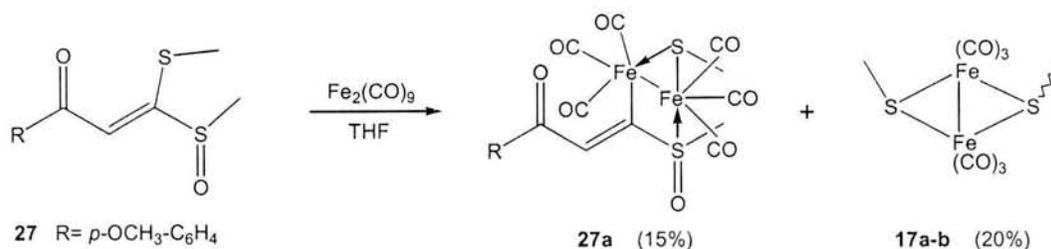
Distancias de enlace (Å)			
Fe(1)-Fe(2)	2.642(1)	Fe(2)-C(16)	1.804(7)
Fe(1)-S(2)	2.252(2)	Fe(2)-C(17)	1.797(7)
Fe(2)-S(1)	2.198(1)	Fe(2)-C(18)	1.797(6)
Fe(2)-S(2)	2.235(2)	S(1)-C(11)	1.795(5)
Fe(1)-C(1)	1.993(4)	S(2)-C(12)	1.832(5)
Fe(1)-C(15)	1.813(6)	C(11)-C(12)	1.522(7)
Fe(1)-C(14)	1.784(6)	C(1)-C(2)	1.359(6)
Fe(1)-C(13)	1.796(7)	S(1)-O(2)	1.473(3)
S(1)...S(2)	2.929(1)		
Ángulos de enlace (°)			
C(14)-Fe(1)-C(13)	100.8(2)	C(17)-Fe(2)-C(16)	103.3(3)
C(14)-Fe(1)-C(15)	93.9(2)	C(18)-Fe(2)-S(1)	169.4(2)
C(13)-Fe(1)-C(15)	91.5(2)	C(17)-Fe(2)-S(1)	96.5(2)
C(14)-Fe(1)-C(1)	91.8(2)	C(16)-Fe(2)-S(1)	89.9(2)
C(14)-Fe(1)-C(1)	85.4(2)	C(18)-Fe(2)-Fe(1)	158.8(2)
C(15)-Fe(1)-C(1)	173.9(2)	C(17)-Fe(2)-Fe(1)	96.4(2)
C(14)-Fe(1)-S(2)	101.7(2)	S(1)-Fe(2)-Fe(1)	75.5(4)
C(13)-Fe(1)-S(2)	157.5(2)	S(2)-Fe(2)-Fe(1)	54.2(4)
C(1)-Fe(1)-S(2)	91.7(2)	O(2)-S(1)-C(1)	115.7(2)
C(15)-Fe(1)-S(2)	89.2(2)	O(2)-S(1)-C(11)	108.8(2)
C(14)-Fe(1)-Fe(2)	53.6(4)	C(1)-S(1)-C(11)	101.2(2)
C(18)-Fe(2)-C(17)	91.7(2)	O(2)-S(1)-Fe(2)	124.3(2)
C(18)-Fe(2)-C(16)	94.6(3)	C(1)-S(1)-Fe(2)	98.4(2)

Tabla 21. Datos cristalográficos para 26a

Compuesto	26a
Fórmula	C ₁₈ H ₁₂ Fe ₂ O ₉ S ₂
Peso molecular (g mol ⁻¹)	548.10
Tamaño de cristal (mm)	0.308x0.078x0.044
Color	naranja
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Parámetros de celda (Å, °)	a=14.339(2) α=90 b=8.490(1) β=99.160(2) c=18.065(2) γ=90
V (Å ³)	2171.2(5)
Z	4
D _{calc.} (g cm ³)	1.677
No. de reflexiones colectadas	24547
No. de reflexiones independientes (R _{int})	3843(0.173)
No. De reflexiones observadas	3843
No. de parámetros	281
R ^a	0.055
R _w ^b	0.098
GOOF	1.018

$$^a R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o}, \quad ^b R_w(F_o)^2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4]^{1/2}}$$

Como en los casos precedentes, se utilizó otro grupo alquilo para los átomos de azufre (ligante 27), para efectuar la reacción de coordinación, obteniéndose los complejos **27a** y **17a-b** en rendimientos de 15 y 20%, respectivamente (Esquema 35).



Esquema 35

El espectro de infrarrojo del complejo **27a**, muestra bandas en 2101, 2039 y 2002 cm⁻¹ que corresponden a los M-CO. En la resonancia magnética nuclear de protón se observan dos señales simples en 2.25 y 2.76 asignadas a los grupos metilo unidos a ambos átomos de azufre que se encuentran desplazadas a campo alto con respecto al

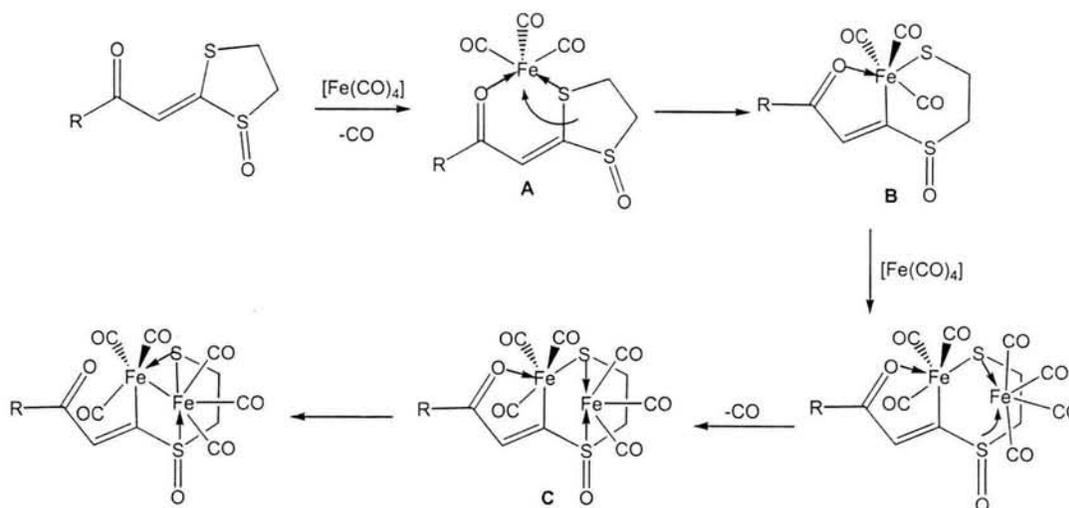
ligante, la señal que pertenece al hidrógeno vinílico se desplaza a campo bajo situándose en 7.29 ppm. Con respecto a su espectro de RMN de ^{13}C se observa un comportamiento igualmente similar, las señales pertenecientes a los grupos metilo se mueven a campo alto, por el contrario el metino alfa al grupo carbonilo se traslada a frecuencias altas al igual que el carbono que sostenía a los dos átomos de azufre y que ahora se asigna al CSFe, en 202.2, 205.4 y 207.5 ppm se localizan las señales pertenecientes a los carbonilos metálicos.

Con respecto a la espectrometría de masas se observa un pico en 326 m/z que corresponde al fragmento $[\text{M}^+-\text{Fe}(\text{CO})_6]$, del cual se determinó su composición y masa exacta que corresponde al fragmento esperado ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_2\text{Fe}$ Exp.: 325.9720, Calc.: 325.9734); asimismo, se puede ver la pérdida de los fragmentos $[\text{Fe}$ y $\text{CH}_4]$, corroborándose de esta forma la inserción de la entidad dinuclear entre el enlace C-S.

Como en el caso de los ligantes **24-26**, se obtiene además de la formación de los complejos dinucleares, el complejo que proviene de la fragmentación total del ligante de partida (**17a-b**) y como era de esperarse este último es el producto mayoritario. Otro punto a destacar es que en este capítulo, la reactividad de estos ligantes frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, disminuye notablemente, al punto que fue posible aislar y caracterizar el complejo **27a** lo que no es posible cuando se parte de compuestos análogos no oxidados.

Con las evidencias experimentales encontradas y combinadas con el análisis realizado en los capítulos anteriores se propone el siguiente mecanismo de reacción (Esquema 36) para explicar la formación de los complejos obtenidos, el cual involucra nuevamente la coordinación del ligante a la especie $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ proveniente de la desproporción del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ para formar un complejo tipo quelato (A) el cual es estable a 18 electrones, posteriormente mediante una adición oxidativa se lleva a cabo la inserción del fragmento metálico en el enlace C-S generándose una nueva especie de Fe (II) (B) a 18 electrones, se presenta una segunda quelatación de los átomos de azufre de este complejo a otra unidad de $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ para formar un complejo dinuclear de valencia

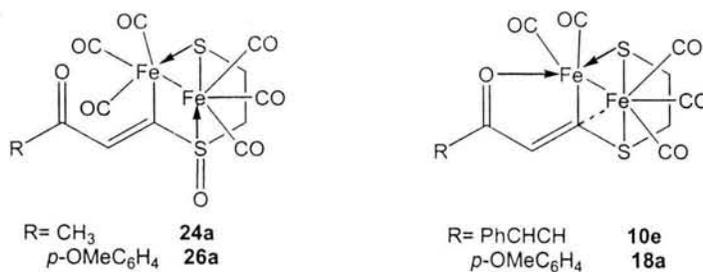
mixta (C) estable a 18 electrones. Como el átomo de azufre del sulfóxido no posee electrones disponibles, entonces el Fe(0) del quelato interacciona con el otro átomo de Fe(II) formando un enlace metálico Fe-Fe con la consecuente descoordinación al átomo de oxígeno de la cetona dando lugar a los complejos dinucleares de Fe(I).



Esquema 36

El hecho de aislar y caracterizar en todos los casos los complejos dinucleares de hierro a partir de los ligantes de tipo I, II y III, en los cuales la inserción del fragmento metálico se lleva a cabo de manera regiospecífica, apoya los mecanismos de reacción propuestos sugiriendo que la etapa que gobierna la especificidad de la reacción es la formación de un quelato [O-Fe-S].

De igual manera si se comparan las estructuras cristalinas de los complejos **24a** y **26a**, con los complejos **10e** y **18a**, en los primeros se observa la ausencia del enlace μ -C (Esquema 37), esto se debe a que en el caso de **24a** y **26a**, la rigidez de la estructura favorecida por el acortamiento de los enlaces OS-CH₂ y C-SO (comparada con las distancias de enlace S-CH₂ y C-S) no permite esta interacción.



Esquema 37

Otro punto a destacar, es que en **24a** y **26a** no existe el enlace de coordinación entre uno de los átomos de hierro y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo de la cetona, por lo tanto, se completa la esfera de coordinación de los átomos de hierro con tres moléculas de CO, pudiéndose atribuir nuevamente a la rigidez estructural el cambio en el modo de coordinación.

En todos los experimentos se obtiene el complejo derivado de la fragmentación proveniente de la reacción de descarbansulfurización; sin embargo, en este complejo se encuentran reducidos ambos átomos de azufre; el aislamiento de **18a** brinda evidencia acerca del poder reductor del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ que explicaría la presencia de **10b** y en su caso de **17a-b**.

CONCLUSIONES

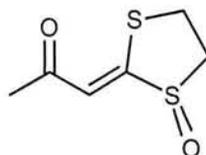
1. Se logró llevar a cabo la síntesis de los ligantes de tipo IV mediante una oxidación regioselectiva en rendimientos moderados.
2. El aislamiento del complejo **18a** en el cual ambos átomos de azufre se encuentran en su forma reducida, permite explicar la existencia del complejo derivado de la fragmentación (**10b**) del ligante. Este complejo a su vez como se discutió en el capítulo anterior, es un intermediario en la reacción de fragmentación de **26** y su aislamiento sirve como modelo para explicar la presencia de los complejos **10b** y **17a-b** en las otras reacciones.
3. Se observa una disminución en el carácter reactivo de estos ligantes hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, producto del cambio en la capacidad coordinativa del átomo de azufre del grupo sulfóxido, lo cual se demuestra por los bajos rendimientos de los complejos obtenidos y de forma especial el aislamiento del complejo **29a** en el cual los átomos de azufre se encuentran protegidos por grupos metilo, lo cual no había sido posible en los casos anteriores.
4. Se propuso un mecanismo de reacción acorde a las evidencias experimentales, para explicar la formación de los complejos dinucleares de hierro (I) obtenidos, en el cual se pone en evidencia que la regioselectividad en la activación del enlace C-S se da por la formación de un complejo quelato donde los átomos donadores son el oxígeno del grupo cetona y el azufre que se encuentra *sin* a este último.
5. Se confirman las estructuras de los complejos obtenidos **24a** y **26a** por difracción de Rayos X de monocristal y para el caso de **10b** se obtuvieron rayos-X de un cristal polimorfo el cual cristalizó adoptando un grupo espacial diferente al previamente informado en la literatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de ligantes de tipo IV

El ligante de tipo III correspondiente (0.005 mol) se disuelve en 30 mL de metanol, posteriormente se adiciona peryodato de sodio (0.007 mol), la mezcla de reacción se deja en agitación durante 72 h a temperatura ambiente. El solvente es evaporado y la mezcla de reacción se redisuelve con acetato de etilo y se lleva a cabo un reparto con agua (3 x 40mL), se recupera la fase orgánica y se seca con Na₂SO₄ anhidro, posteriormente se remueve el solvente a presión reducida y se purifica por cromatografía en columna utilizando alúmina como fase estacionaria y hexano/acetato de etilo en diferentes gradientes como eluyente.

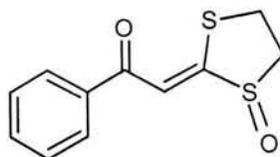
1-(1-Oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)acetona



24

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 2:8. Sólido amarillo (37 %), p.f.:95°C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 2.35 (s, 3H, CH₃); 3.23 (m, 2H, CH₂CS), 3.70 (m, 2H, CH₂CSO); 7.05 (s, 1H, CH-CO) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 30.4 (CH₃), 31.7 (SCH₂); 52.9 (OSCH₂); 121.5 (HCSSO); 164.1 (CSSO), 195.2 (CO) ppm. IR ν_{\max} (CHCl₃) cm⁻¹= 1669 (CO); 1536 (C=C); 1050 (S=O). EM-IE (*m/z*): 176 (M⁺).

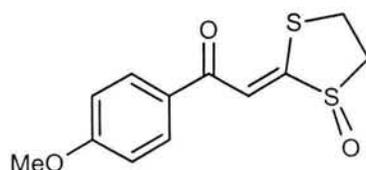
1-(1-Oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)-acetofenona



25

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 6:4. Sólido amarillo (39%), p.f.: 133-135°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.11 (m, 1H, CH_2); 3.4 (m, 1H, CH_2); 3.54 (m, 1H, CH_2); 3.8 (m, 1H, CH_2); 7.4 (t, 2H, $J= 7.7$ Hz, H-*m*); 7.55 (t, 1H, $J= 7.6$ Hz, H-*p*); 7.8 (s, 1H, CHCSSO); 7.9 (dd, 2H, $J= 7.14, 1.38$ Hz, H-*o*) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 31.7 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 52.9 ($\text{CH}_2\text{-SO}$); 118.2 (CHCSSO); 128.3 (CH_m); 128.9 (CH_o); 133.4 (CH_p); 137.1 (C_i); 166.7 (CSSO); 187.6 (CO) ppm. IR ν_{max} (CHCl_3) cm^{-1} : 1637 (C=O), 1529 (C=C), 1043 (S=O), 938 (C=C). E.M. (I.E. 70 eV), $m/z(\%)$: 238 $[\text{M}^+]$ (18), 222(10), 194(10), 163(1), 105(100), 77(40).

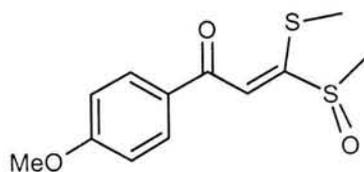
1-(1-Oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)-*p*-metoxiacetofenona



26

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 55:45. Sólido amarillo (35 %), p.f.: 134-135°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.08-3.11 (m, 1H, CH_2); 3.39-3.43 (m, 1H, CH_2); 3.52-3.56 (m, 1H, CH_2); 3.85-3.87 (m, 1H, CH_2); 3.86 (s, 3H, CH_3); 6.95 y 7.99 (sist. AA'BB', 4H, $J= 7.02$ Hz, H-*o*, H-*m*); 7.78 (s, 1H, CHCSSO) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 31.6 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 52.9 ($\text{CH}_2\text{-SO}$); 55.6 ($\text{CH}_3\text{-O}$); 114.2 (CHCSSO); 118.4 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{OMe}$); 130.1 (C_iCO); 130.7 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 163.8 (C_iOMe); 165.5 (CSSO); 186.1 (CO) ppm. IR (sol. CHCl_3) ν_{max} : 1635 (C=O), 1600 (C=C), 1043 (S=O) cm^{-1} . E.M. (I.E. 70 eV), $m/z(\%)$: 268 $[\text{M}^+]$ (10), 252(3), 240(15), 224(4), 208(5), 192(1), 177(1), 135(100), 107(8), 92(13), 77(14).

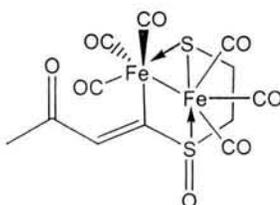
3-Metiltio-3-oxometiltio-1-(*p*-metoxifenil)-2-propen-1-ona



27

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 6:4. Sólido amarillo (27%), p.f.: 144-150 °C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.47 (s, 3H, CH_3); 2.98 (s, 3H, CH_3); 3.85 (s, 3H, CH_3O); 6.84 (s, 1H, CHCSSO); 6.9 y 7.9 (sist. AA'BB', 4H, $J = 8.52$ Hz, H-*o*, H-*m*) ppm; RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 15.8 ($\text{CH}_3\text{-S}$), 43.9 ($\text{CH}_3\text{-SO}$), 55.6 (OCH_3), 114.1 ($\underline{\text{C}}\text{HCSO}$), 114.4 ($\underline{\text{C}}\text{H}_o\text{C}_i\text{OMe}$), 130.0 ($\underline{\text{C}}_i\text{CO}$), 130.9 ($\underline{\text{C}}\text{H}_o\text{C}_i\text{CO}$), 163.8 (C_iOMe), 178.9 (CSSO), 184.2 (CO) ppm. IR (sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 1602 (C=O), 1481 (C=C), 1171 (S=O), 929 (C=C) cm^{-1} . E.M. (I.E. 70 eV), m/z (%): 270 [M^+](1), 255(1), 239(2), 207(14), 193(2), 163(0.5), 135(100), 107(9), 77(11).

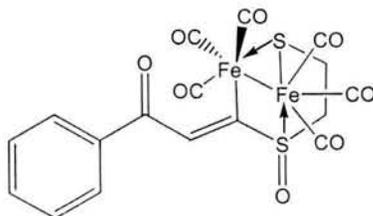
[1-(1-oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)acetona]- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$



24a

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 98:2 Cristales rojos (15 %), p.f.: 83°C; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.58-2.62 (m, 4H, SCH_2); 2.34 (s, 3H, CH_3); 7.35 (s, 1H, CHCSFe) ppm; RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 26.9 (FeSCH_2); 29.9 (CH_3); 32.9 (OSCH_2); 67.9 ($\underline{\text{C}}\text{SFe}$); 135.4 ($\underline{\text{C}}\text{H-CSFe}$); 190.8 ($\underline{\text{C}}\text{O}$); 206.6 (M-CO) ppm IR $\nu_{\text{máx}}$ (sol. CHCl_3) cm^{-1} : 2022, 2047, 2084 (M-CO). E.M.-IE (m/z): 428 ($\text{M}^+\text{-CO}$); 400 ($\text{M}^+\text{-2CO}$); 378 ($\text{M}^+\text{-3CO}$). AR-EM (FAB^+) $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}_2\text{Fe}_2$, Exp.: 427.8404, Calc.: 427.8412.

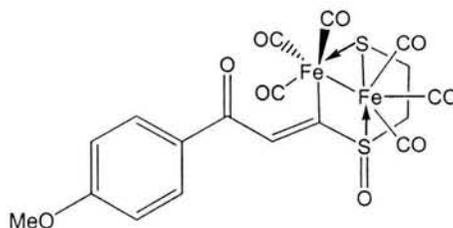
[1-(1-Oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)-acetofenona]- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$



25a

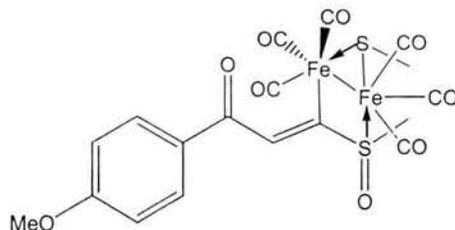
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 95:5. Sólido cristalino rojo (14 %), p.f.:150 °C (desc.). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.21-3.28 (m, 1H, CH_2); 3.30-3.36 (m, 1H, CH_2); 3.38-3.46(m, 1H, CH_2); 3.61-3.64 (m, 1H, CH_2); 7.44-7.49 (m, 3H, H-*p* y H-*m*); 7.98 (td, 2H, $J= 10.3$ Hz, H-*o*); 8.15 (s, 1H, $\underline{\text{CHCSOFe}}$) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 31.6 (CH_2SFe); 67.7 (CH_2SO); 111.0 ($\underline{\text{CHCSFe}}$); 128.4 ($\underline{\text{CH}}_m$); 128.8 ($\underline{\text{CH}}_o$); 131.8 ($\underline{\text{CH}}_p$); 133.2 (C_i); 179.9 (CSFe); 188.8 (CO); 205.4, 206.4 y 209.5 (M-C=O) ppm. I.R. (sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 2922 (C-H), 2084, 2048, 2022 (M-C=O), 1015 (S=O), 928 (C=C) cm^{-1} . E.M. (I.E. 70 eV), m/z (%): 490[$\text{M}^+\text{-CO}$] (5), 462(40), 434(40), 406(40), 378(35), 350(85), 322(82), 290(13), 222(12), 192(5), 176(40), 105(100), 77(62). A.R.-E.M. (FAB^+) $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{S}_2\text{Fe}_2$, Exp: 518.8587, Calc.: 518.8594.

[1-(1-Oxo-1,3-ditiolan-2-iliden)-*p*-metoxiacetofenona]- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$



26a

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 98:2. Sólido cristalino anaranjado (15 %), p.f.:142 °C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.17-3.20 (m, 1H, CH_2); 3.35-3.42 (m, 1H, CH_2); 3.43-3.45 (m, 1H, CH_2); 3.61-3.65 (m, 1H, CH_2); 3.86 (s, 3H, CH_3); 6.93 y 7.98 (Sistema AA'BB', 4H, $J= 8.94$ Hz, H-*o*, H-*m*); 8.12 (s, 1H, CHCSOFe) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 27.1 (CH_2SFe); 55.6 (CH_3O); 67.8 (CH_2SO); 113.9 ($\underline{\text{CH}}_o\text{C}_i\text{OMe}$); 114.2($\underline{\text{CHCSFe}}$); 130.8($\underline{\text{CH}}_o\text{C}_i\text{CO}$); 132.0(C_iCO); 163.7(C_iOMe); 178.1(CSFe); 187.9(CO); 205.0, 207.3 y 210.8 (M-C=O) ppm. IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBr)/ cm^{-1} $\nu_{\text{máx}}$: 2082 (C=O), 2045 (C=O), 2018 (C=O), 1173 (S=O); E.M. (I.E. 70 eV), m/z (%): 492[$\text{M}^+\text{-2CO}$](5), 464(6), 436(5), 408(5), 380(14), 352(16), 336(3), 308(4), 284(10), 252(10), 224(7), 135(100), 107(8), 92(17), 77(20). AR-EM (FAB^+) $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{S}_2\text{Fe}_2$, Exp.: 491.8714, Calc.: 491.8723.

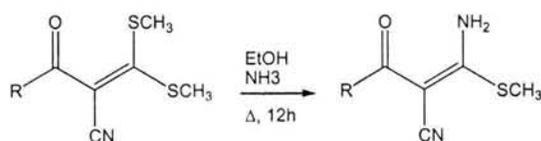
[3-Metiltio-3-oxometiltio-1-(*p*-metoxifenil)-2-propen-1-ona]-Fe₂(CO)₆**27a**

Purificación: CC, Hexano. Aceite rojo (15 %). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 2.25 (s, 3H, CH₃); 2.76 (s, 3H, CH₃); 3.86 (s, 3H, CH₃); 7.29 (s, 1H, vinílico); 6.75 y 7.94 (sistema AA'BB', 4H, *J*=8.8 Hz,) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 15.0 (FeSCH₃); 47.7 (SOCH₃); 55.6 (CH₃O); 113.8 (CH_oC_iOMe); 117.6 (CHCSFe); 129.9 (C_iCO); 130.6 (CH_oC_iCO); 163.7 (C_iOMe); 186.0 (CSFe); 194.4 (CO); 202.2, 205.4 y 207.5 (M-C=O) ppm. I.R. (CHCl₃) ν_{máx}: 3004 (C-H), 2101, 2039, 2002 (M-C=O), 1600 (C=O), 1026 (S=O), 844 (fenilo disust.) cm⁻¹; E.M. (I.E. 70 eV), *m/z*(%): 326[M⁺-Fe(CO)₆](9), 254[M⁺-CH₃Fe₂(CO)₆](8), 239(17), 193(70), 135(100), 105(10), 77(20). HR-MS (FAB⁺) C₁₂H₁₄O₃S₂Fe Exp.: 325.9720, Calc.: 325.9734.

CAPÍTULO IV

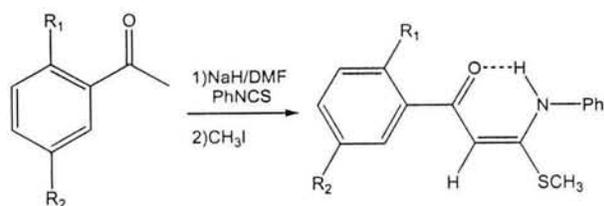
Como se ha descrito en los capítulos precedentes, los sistemas carbonílicos α,β -insaturados β -sustituídos por átomos de azufre presentan cambios en la reactividad cuando reaccionan con nonacarbonil hierro, generando complejos dinucleares producto de la activación de enlaces C-S, en lugar de los complejos η^2 -[Fe(CO)₄] ó η^4 -[Fe(CO)₃] esperados. Bajo esta premisa y con el propósito de realizar un estudio sistemático de la reactividad modificando la naturaleza de los heteroátomos de la posición β al grupo carbonilo, se planteó sintetizar una serie de compuestos que en su estructura contengan en la posición *beta* un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno.

R. Gompper y colaboradores⁶¹ informaron la síntesis de diferentes cetenas N,S-acetales conjugadas a partir de la adición de aminas a cetena-ditioacetales (Esquema 38) con muy buenos rendimientos. Este procedimiento fue utilizado por otros grupos de investigación⁶² con el objetivo de utilizarlos como intermediarios en la síntesis de diversos heterociclos.



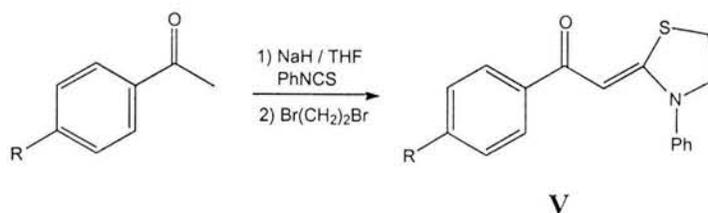
Esquema 38

Sin embargo, el mejor método de síntesis es el que informan W.D. Rudolf y colaboradores⁶³ para la preparación de diferentes derivados del 1-Benzoil-2-anilino-2-metiltioeteno, que involucra la reacción de un enolato sobre un isotiocianato seguido de la S-alquilación (Esquema 39).



Esquema 39

Con base a lo anterior se realizaron algunas modificaciones para llevar a cabo la preparación de la serie de ligantes V (Esquema 40), encontrándose en todos los casos la obtención de un solo producto en rendimientos moderados al cual se le asignó la geometría Z, en base a los datos obtenidos de la resonancia magnética de protón y carbono-13.



R	Rendimiento	Compuesto
H	39	28
F	19	29
Cl	39	30
Br	22	31
NO ₂	15	32
MeO	21	33

Esquema 40

Los compuestos obtenidos presentan en sus espectros de IR bandas de absorción en 3010 y 2870 cm^{-1} aproximadamente, asignadas a la vibración de los enlaces $\text{Csp}^2\text{-H}$ y $\text{Csp}^3\text{-H}$ respectivamente; asimismo, se observa una banda en 1600 cm^{-1} característica del grupo carbonilo y una banda en 1490 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace $\text{C}=\text{C}-\text{N}$.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno para el compuesto **28**, se observan dos señales triples en 3.21 y 4.03 ppm acopladas entre sí con integraciones de dos hidrógenos para cada una de ellas, las cuales se asignan a los hidrógenos de los metilenos unidos a nitrógeno y azufre, respectivamente. De igual forma puede verse también, en 6.23 ppm una señal simple que corresponde al hidrógeno vinílico, mientras que las señales múltiples que aparecen en 7.34, 7.47 y 7.74 ppm y cuya integración total

es de diez hidrógenos, se asignan a los protones de los dos anillos aromáticos presentes en la molécula.

Para hacer una asignación más precisa de las señales que corresponden a los hidrógenos de los sistemas aromáticos, se realizó un experimento de correlación homonuclear tipo COSY (Figura 16) en donde se observa una correlación de la señal que se encuentra en 7.74 ppm con la que se muestra en 7.34 ppm, por otro lado, el efecto de desprotección que ejerce el grupo carbonilo sobre los hidrógenos *orto* a él, provoca un incremento en el desplazamiento hacia campos bajos, de tal forma que la señal que se localiza en 7.74 ppm puede asignarse a estos hidrógenos, y por consecuencia la señal múltiple en 7.34 ppm pertenece al resto de los hidrógenos de este anillo. Del mismo modo en este espectro puede verse una correlación entre las señales múltiples que se encuentran en 7.47 y 7.34 ppm, las cuales se asocian al sistema aromático sustituido por nitrógeno, destacando que la señal múltiple en 7.47 ppm corresponde a los hidrógenos *meta* al nitrógeno, por lo tanto los hidrógenos *orto* y *para* se encuentran incluidos en el multiplete que aparece en 7.34 ppm.

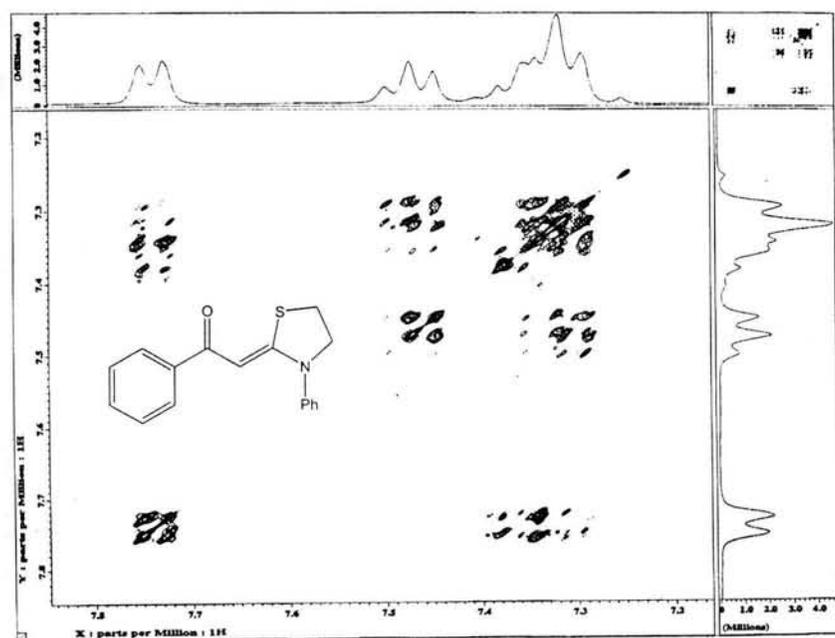


Figura 16. Espectro de correlación homonuclear tipo COSY para el compuesto 28

Para el caso de los compuestos **29** a **33**, los desplazamientos químicos de los hidrógenos metilénicos del anillo de tiazolidina, así como el del hidrógeno vinílico, no varían significativamente ya que en todos los espectros dichos desplazamientos se localizan en 3.23, 4.04 y 6.18 ppm en promedio, respectivamente. Asimismo, las señales correspondientes a los hidrógenos del sistema aromático que está unido a nitrógeno, no sufren cambios considerables, observándose como dos multipletes en 7.47 y 7.34 ppm como se vio anteriormente. De tal manera que las variaciones únicamente se observan en los desplazamientos de los hidrógenos del anillo aromático sustituido por los diferentes grupos, como se discutirá en seguida.

En el espectro de RMN ^1H para el compuesto **29** se pueden apreciar 2 multipletes con desplazamientos en 6.99 y 7.75 ppm cuya integración total es para cuatro hidrógenos, los cuales se asignan al sistema aromático sustituido en la posición *para* por fluor. En el espectro del compuesto **30** se observan señales en 7.66 y 7.27 ppm con $J = 8.49$ y 8.79 Hz respectivamente, características de un sistema aromático *p*-sustituido, de igual forma en el espectro de RMN ^1H para **31** puede apreciarse un sistema AA' BB' en 7.61 y 7.45 ppm con constantes de 8.37 y 8.52 Hz, que corresponden a los acoplamientos de los hidrógenos *orto* en el anillo aromático. El espectro de RMN de ^1H del compuesto **32** muestra el sistema AA' BB' en 7.85 y 8.16 ppm el cual integra para cuatro hidrógenos presentando constantes de acoplamiento de 8.7 y 9 Hz respectivamente, mientras que para **33** se observa el sistema AA' BB' en 7.75 y 6.84 ppm con $J=8.53$ Hz, en el espectro de este mismo compuesto, puede verse, una señal simple en 3.80 ppm que integra para tres hidrógenos y que corresponde al metilo del grupo metoxilo que se encuentra como sustituyente en el anillo *p*-sustituido.

Por otro lado, en el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 del compuesto **28**, se observa una señal en 28.0 ppm que se asigna al metileno unido al átomo de azufre, así como una señal en 56.02 ppm que corresponde al metileno unido al átomo de nitrógeno, mientras que en 90.4, 166.7 y 186.7 ppm pueden verse las señales pertenecientes al carbono vinílico, el carbono que sostiene ambos heteroátomos y al grupo carbonilo, respectivamente.

Para poder hacer la asignación de las señales correspondientes a los carbonos de los sistemas aromáticos y debido a que éstas se encuentran en desplazamientos muy cercanos, se llevó a cabo un experimento de correlación heteronuclear tipo HETCOR (Figura 17) en donde se observa una correlación entre las señales que aparecen en 7.74 y 127.3 ppm de los espectros de hidrógeno y carbono, respectivamente, la cual se asignan al CH *orto*, al carbono *ipso* y al grupo carbonilo. También, puede verse una correlación entre la señal en 7.47 ppm del espectro de protón con la señal localizada en 129.96 ppm del espectro de carbono y que corresponde a los CH *meta* al átomo de nitrógeno. Asimismo, existe una correlación de la señal múltiple que aparece en 7.34 ppm con la que se muestra en 130.9 ppm asignada al CH *para* al grupo carbonilo; del mismo modo pueden apreciarse correlaciones entre la señal múltiple de 7.34 ppm y el desplazamiento mostrado en 128.2 ppm y que se asigna a los CH *meta* al CO, así como la que se presenta para las señales observadas en 7.34 y 127.3 ppm asociada al CH *para* al átomo de nitrógeno, finalmente se puede ver una última correlación entre la señal múltiple de 7.4 ppm con la señal que se encuentra en 125 ppm perteneciente a los CH *orto* al átomo de nitrógeno.

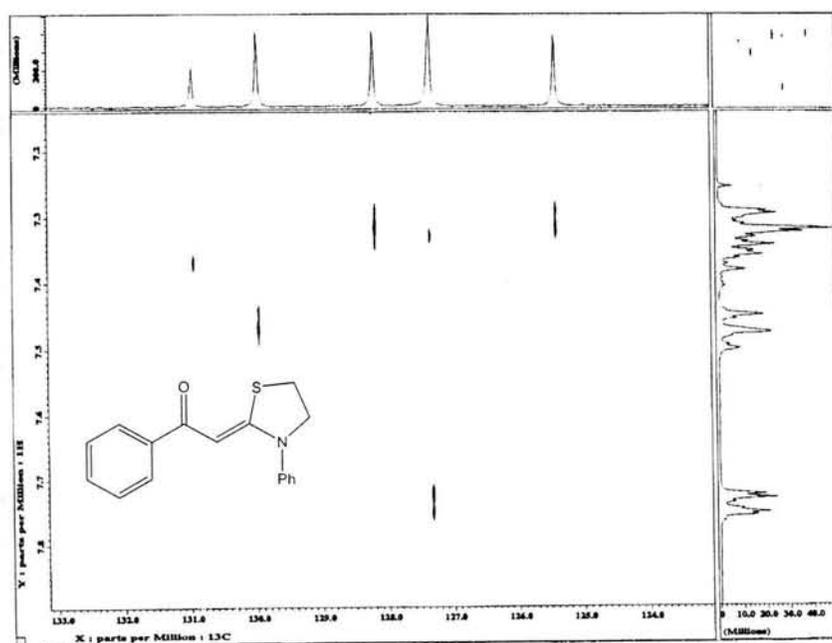


Figura 17. Espectro de RMN tipo HETCOR para 28

La asignación de los carbonos *ipso* al grupo carbonilo y al átomo de nitrógeno, se hizo por comparación de los valores calculados por tablas⁶⁴ siendo la siguiente: 139.8 y 141.6 ppm respectivamente. Para el caso de los compuestos **29** a **33**, los desplazamientos químicos de los carbonos CNS, SCH₂, NCH₂, CH vinílico y CO, así como los del anillo aromático unido al nitrógeno no varían significativamente, no así los del anillo que se encuentra sustituido en posición *para*, por los diferentes grupos, por lo cual el análisis se enfoca en la asignación de los carbonos de este sistema.

Para el compuesto **29**, el cual se encuentra sustituido por un átomo de fluor, es posible hacer la asignación inequívoca de cada uno de los carbonos que conforman el sistema aromático, debido a que este átomo presenta acoplamiento con carbono, por lo tanto se realizó una comparación de los valores reportados en la literatura para la 4-Fluoroacetofenona⁶⁵ con los obtenidos experimentalmente, siendo los siguientes: un doblete en 115.1 ppm con una $J = 82.4$ Hz, que corresponde a los CH *orto* al carbono sustituido por fluor, un señal doble en 129.6 con una $J = 36.6$ Hz, asignada a los CH *orto* al grupo carbonilo, la señal asociada al \underline{C}_{Ar} -CO se presenta como un singulete localizado en 136.0 ppm, por último en 164.5 ppm se aprecia un doblete con una $J = 998.5$ Hz y corresponde al carbono *ipso* al átomo de fluor.

Para diferenciar los carbonos del anillo disustituído, del compuesto **30**, se requirió también de un experimento tipo HETCOR (Figura 18) en el cual puede apreciarse la correlación existente entre el carbono que se localiza en 128.7 ppm y la señal en 7.66 ppm asignada a los hidrógenos *orto* al carbonilo, por lo que la señal que aparece en 128.4 ppm corresponde a los carbonos en posición *orto* al halógeno. Las señales observadas en 137.0 y 138.2 ppm se asignaron a los carbonos *ipso* al grupo carbonilo y al átomo de cloro, respectivamente.

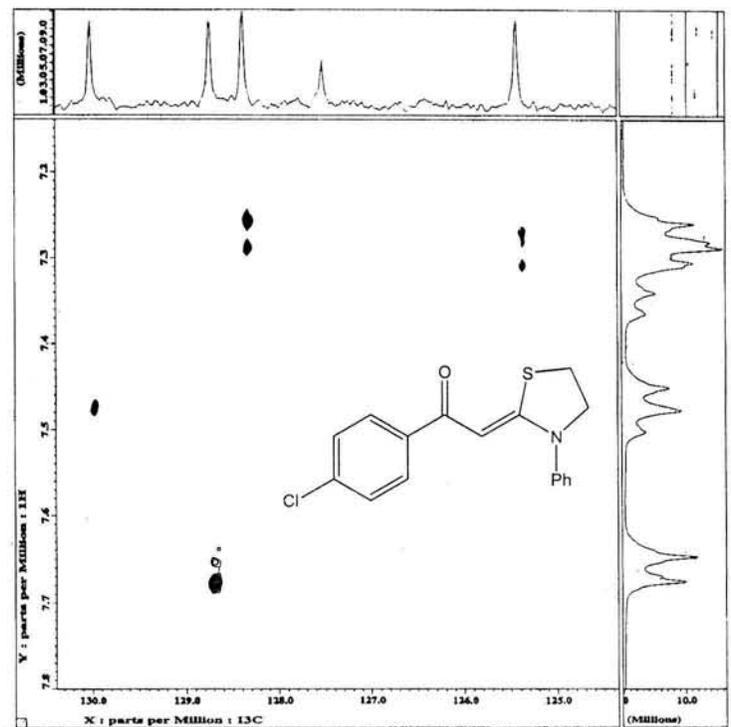


Figura 18. Espectro de RMN tipo HETCOR para **30**.

Al igual que en el compuesto anterior, para **31** se realizó un experimento HETCOR (Figura 19), en el cual se observan las siguientes correlaciones: 7.6 ppm y 129.0 ppm asignada a los CH *orto* al grupo carbonilo; 7.45 ppm y 131.4 ppm asignada a los CH *orto* al átomo de Bromo. Por otro lado, en el espectro de carbono para este compuesto puede verse que la señal del carbono unido al bromo se desplaza hacia campos altos por el efecto de grupo pesado, ya que esta aparece en 125.6 ppm, mientras que la que corresponde al carbono *ipso* a carbonilo se presenta en 138.6 ppm.

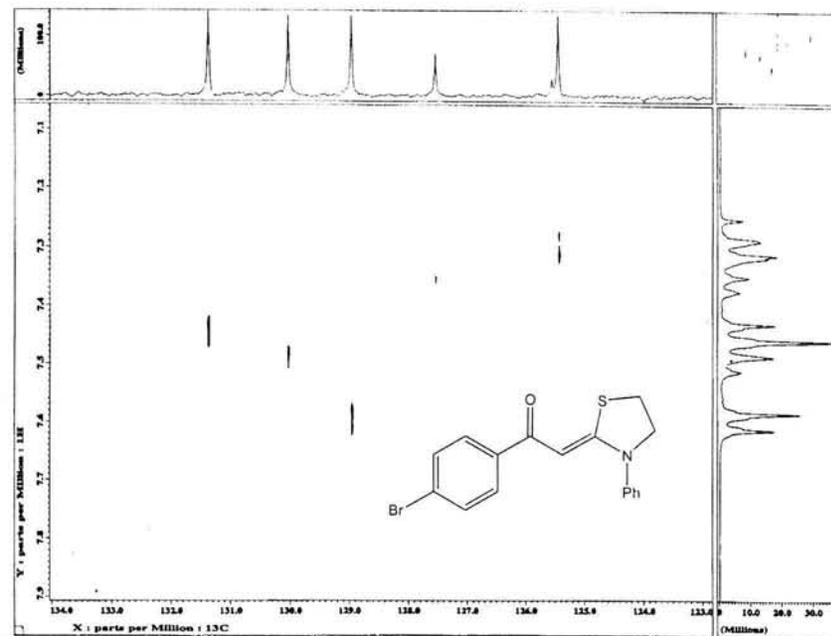


Figura 19. Espectro de RMN tipo HETCOR para 31

En el espectro de carbono, para el compuesto **32**, se observa un comportamiento característico del grupo nitro hacia los carbonos *orto* a él, que provoca que esta señal se desplace hacia campos altos, por lo que este carbono se localiza en 123.4 ppm, mientras que la señal que se asigna a los carbonos *meta* a este grupo se encuentra en 128.1, por otra parte los carbonos *ipso* a carbonilo y al grupo nitro, se asignan a los valores de 141.0 y 149.0 ppm, respectivamente.

En el espectro de resonancia magnética de ^{13}C para el compuesto **33** puede verse el efecto electrodonador que el grupo metoxilo ejerce hacia los carbonos *orto* a él, ya que la señal correspondiente a éstos aparece en 113.4 ppm, mientras que la que se asigna a los carbonos *meta* se detecta en 132.4 ppm. Por otra parte, el efecto antes mencionado provoca que la señal perteneciente al carbono *ipso* se desplace hasta 161.9 ppm. El carbono *ipso* al grupo carbonilo y el carbono del grupo metoxilo se localizan en 132.4 ppm y 55.9 ppm, respectivamente.

Con el objeto de conocer la isomería presente en el doble enlace que se encuentra en los compuestos sintetizados, se llevó a cabo un experimento de correlación homonuclear tipo NOESY para el compuesto **28** (Figura 20), en el cual puede verse la interacción entre el hidrógeno vinílico y los hidrógenos *orto* del anillo sustituido por nitrógeno, así como una correlación entre el hidrógeno vinílico y los hidrógenos *orto* del anillo aromático unido al grupo carbonilo, por lo que puede afirmarse que la isomería del doble enlace es *Z*. Cabe señalar que estas interacciones a través del espacio no se observarían si las distancias entre los hidrógenos en cuestión fueran mayores a 3.5 Angstroms.

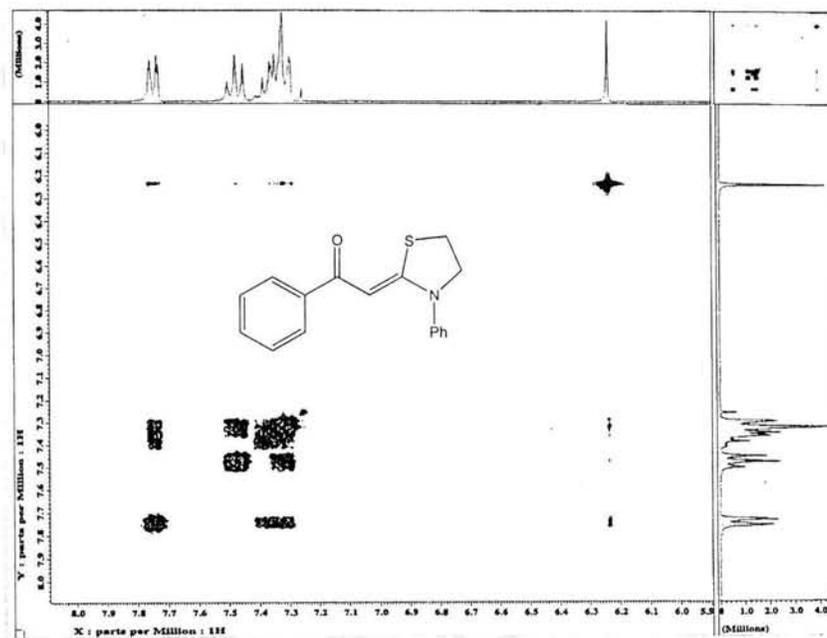


Figura 20. Espectro de RMN tipo NOESY para **28**.

De igual forma se realizó un experimento tipo NOESY para el compuesto **31** (Figura 21), el cual se escogió aleatoriamente, observándose en este espectro, las mismas interacciones que se presentan para el compuesto monosustituido (**28**) y debido a que en los espectros de RMN ¹H para los demás compuestos sintetizados, el desplazamiento del

hidrógeno vinílico es puntual, puede aseverarse por lo que todos los compuestos presentan la misma isomería.

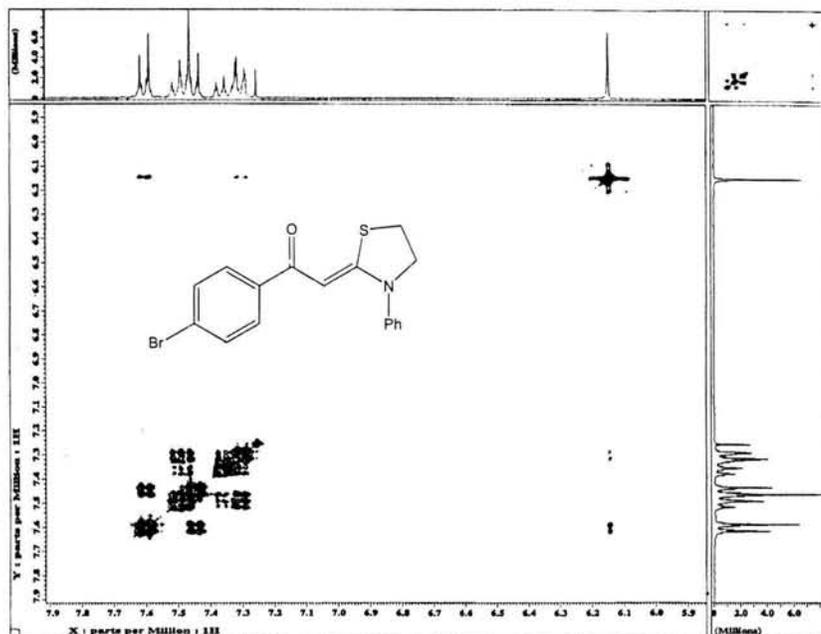


Figura 21. Espectro de RMN tipo NOESY para el compuesto 31

Por otra parte, se lograron obtener cristales adecuados para el compuesto **28**, con los cuales fue posible llevar a cabo su estudio por difracción de rayos-X de monocristal (Tabla 23), confirmándose su estructura molecular. En la figura 22 se muestra su proyección tipo ORTEP corroborándose la asignación de la geometría del doble enlace (isómero *Z*) realizada por RMN. Nuevamente, se observa una interacción entre el átomo de azufre y oxígeno (O1...S9, 2.741 Å y O2...S28, 2.700 Å), similar a la observada en los ditioacetales de α -oxocetenas sintetizados en las secciones anteriores (Ligantes de tipo I y II). Como se puede observar en la figura, el compuesto cristalizó con dos moléculas cristalográficamente independientes que son químicamente idénticas, mostrando el mismo arreglo estructural. El grupo fenilo que se encuentra unido a la cetona se desvía del plano O=C-C=CSN, 9.28° para uno de los conformeros y 31.08° para el otro.

Asimismo, el anillo de cinco miembros presenta una conformación de *media-silla* en la cual existe un eje de simetría C_2 que pasa entre C12, C13 y a través de C10 para la molécula A y entre C31, C32 y a través de C29 para la molécula B.

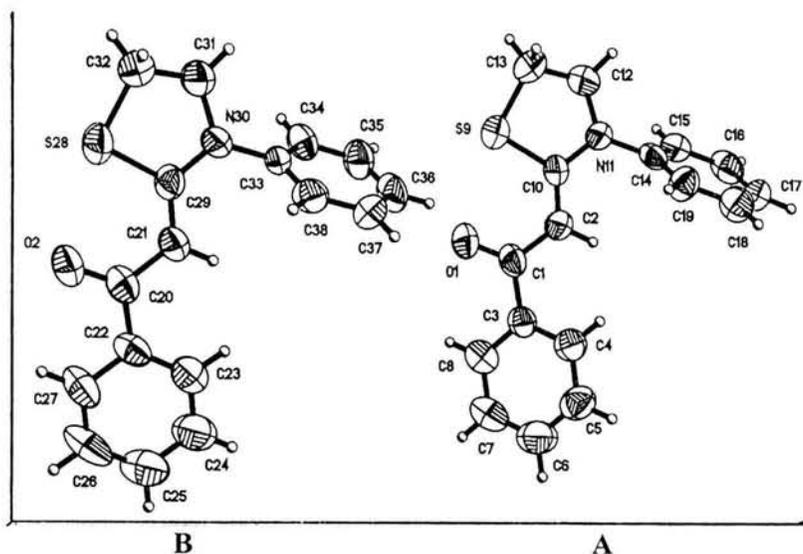


Figura 22. Proyección tipo ORTEP para el compuesto 28

Tabla 22. Parámetros de enlace selectos para 28.

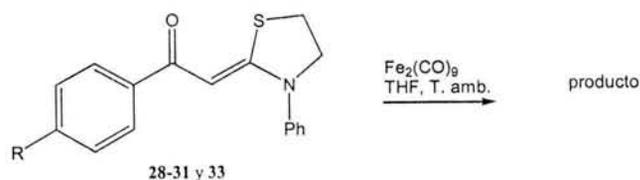
Distancias de enlace (Å)							
O1-C1	1.24(0)	C1-C2	1.431(5)	C1-C3	1.485(5)	C2-C10	1.340(5)
S9-C10	1.740(4)	S9-C13	1.787(4)	C10-N11	1.367(4)	N11-C14	1.422(4)
N11-C12	1.444(4)	C12-C13	1.513(5)	O2-C20	1.249(4)	C20-C21	1.420(5)
C20-C22	1.486(5)	C21-C29	1.354(5)	S28-C29	1.755(4)	S28-C32	1.810(4)
C29-N30	1.357(4)	N30-C33	1.436(4)	N30-C31	1.449(4)	C31-C32	1.504(5)
Ángulos de enlace (°)							
O1-C1-C2	121.5(4)	O1-C1-C3	120.5(5)	C2-C1-C3	118.0(4)	C10-C2-C1	123.7(4)
C10-S9-C13	93.15(18)	C2-C10-N11	125.7(3)	C2-C10-S9	124.2(3)	N11-C10-S9	110.1(3)
C10-N11-C14	121.8(3)	C10-N11-C12	115.1(3)	C14-N11-C12	121.1(3)	N11-C12-C13	106.4(3)
C12-C13-S9	104.6(3)	C19-C14-N11	121.1(4)	C15-C14-N11	119.0(4)	O2-C20-C21	121.6(4)
O2-C20-C22	119.4(4)	C21-C20-C22	119.0(4)	C29-C21-C20	123.7(4)	C29-S28-C32	91.23(19)
C21-C29-N30	126.4(4)	C21-C29-S28	122.6(3)	N30-C29-S28	110.9(3)	C29-N30-C33	123.0(3)
C29-N30-C31	115.4(3)	C33-N30-C31	119.1(3)	N30-C31-C32	105.2(3)	C31-C32-S28	06.2(3)
C34-C33-N30	120.3(4)	C38-C33-N30	118.6(4)				

Tabla 23. Datos cristalográficos para 28

Compuesto	28	
Fórmula	C ₁₇ H ₁₅ NOS	
Peso molecular (g mol ⁻¹)	281.36	
Tamaño de cristal (mm)	0.194x0.186x0.070	
Color	Placa amarilla	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Parámetros de celda (Å, °)	a=9.588(1)	α=79.317(2)
	b=10.863(1)	β=76.266(3)
	c=14.481(2)	δ=80.481(2)
V (Å ³)	1428.1(3)	
Z	4	
D _{calc.} (g cm ⁻³)	1.309	
No. de reflexiones colectadas	20548	
No. de reflexiones independientes,	6609, 0.0964	
R _{int}		
No. de parámetros	361	
R Final, wR2[I>2σ(I)]	0.0636, 0.1215	
R1, wR2 (todos los datos)	0.1876, 0.1381	
GOOF	1.033	

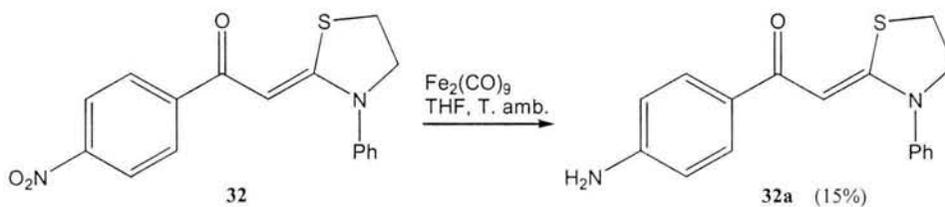
Una vez sintetizados y caracterizados los ligantes de tipo V, se llevó a cabo la reacción de coordinación con estos ligantes en presencia Fe₂(CO)₉ bajo las condiciones descritas en el esquema 39, observándose en los casos de **28-31** y **33** la formación de un solo producto.

En todos los casos la reacción no es completa aún cuando se extendió el tiempo de reacción a 36 h. Aunado a lo anterior, el producto que se forma es inestable, lo que impidió llevar a cabo su aislamiento y caracterización, aun cuando se manejaron condiciones inertes en su purificación, recuperándose prácticamente todo el ligante empleado.



Esquema 41

Con relación al ligante **32** se confirmó nuevamente que el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ es un agente reductor, ya que cuando se efectuó la reacción de coordinación se obtuvo únicamente el amino-derivado del ligante **32** en un 15% de rendimiento de manera análoga a lo ocurrido a partir del ligante **12**, pero en rendimientos moderados (Esquema 42).



Esquema 42

CONCLUSIONES

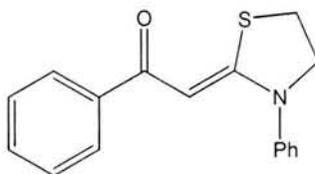
1. Se logró la síntesis estereoselectiva de los ligantes de tipo V en rendimientos moderados, además se confirmó la estructura de uno de los derivados por difracción de Rayos X de monocristal.
2. Se corrobora que el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ es un agente reductor lo cual se hace patente en la obtención del compuesto **32a** a partir del ligante **32** ($\text{R}=\text{NO}_2$).
3. El intercambio de uno de los átomos de azufre por uno de nitrógeno, afecta la reactividad de los ligantes frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y aunque cualitativamente se observa la formación de un producto su aislamiento fue imposible aún bajo condiciones de atmósfera inerte.
4. Se propone continuar con el estudio de este tipo de ligantes empleando otra fuente de carbonilos de hierro como el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ e inclusive explorar su comportamiento reactivo hacia carbonilos metálicos como el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

PARTE EXPERIMENTAL

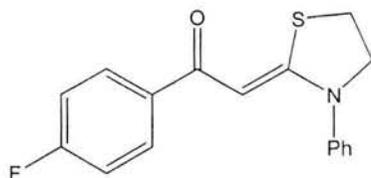
Síntesis de ligantes de tipo V

En un matraz de bola de 250 mL provisto de agitación magnética, se disuelven 0.008 moles de hidruro de sodio en 150 mL de THF anhidro; posteriormente, se adicionan simultáneamente, mediante un embudo de adición y bajo atmósfera de nitrógeno una mezcla de 0,004 moles de la acetofenona correspondiente y 0,004 moles de fenilisotiocianato previamente disueltos en 10 mL de THF. Una vez terminada la adición, la mezcla se deja en agitación por espacio de 3 horas, y a continuación se agregan 0.004 moles de 1,2-dibromoetano, manteniéndose la agitación durante 18 h más. Se evapora el solvente de la mezcla y ésta se redisuelve con acetato de etilo, se lava con agua (2 x 30 mL) recuperándose la fase orgánica, la cual se seca con sulfato de sodio anhidro. Una vez eliminado el solvente por destilación a presión reducida, la mezcla de reacción se sometió a cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como eluyente mezclas de hexano-acetato de etilo.

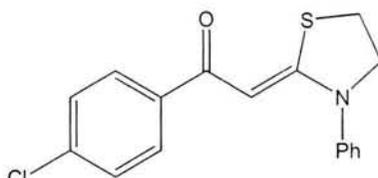
1-(1,3-Tiazolidin-2-iliden)-acetofenona

**28**

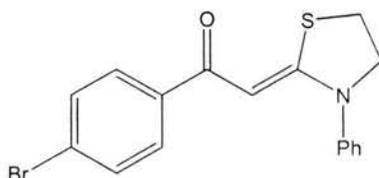
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 7:3. Cristales amarillos (39%), p.f. 132 °C, RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 3.21 (t, 2H, CH₂S); 4.03 (t, 2H, CH₂S); 6.23 (s, 1 H, CHCO); 7.40 (m, 2H, CH_o PhCO); 7.74 (m, 8H, CH_{arom}) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 28.0 (CH₂S); 56.0 (CH₂N); 90.4 (CH-CO); 125.4 (CH_oC_iN); 127.3 (CH_oC_iCO); 127.3 (CH_pC_iN); 128.2 (CH_mC_iCO); 129.9 (CH_mC_iN); 130.9 (CH_pC_iCO); 139.8 (C_iCO); 141.6 (C_iN); 166.7 (CSN); 186.7 (CO). IR (sol. CHCl₃) ν_{máx}: 3010 (Csp²-H), 2867 (Csp³-H), 1603 (C=O), 1489 (C=C-N) cm⁻¹. EM (IE) m/z(%): 281 [M⁺](50), 204(65), 176(46), 105(68), 77(100).

1-(1,3-Tiazolidin-2-iliden)-*p*-fluoroacetofenona**29**

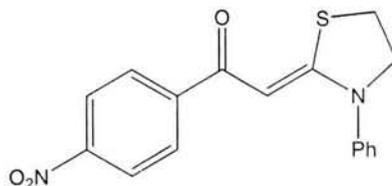
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 65:45. Sólido amarillo (19%), p.f.: 146 °C. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): 3.23 (t, 2H, CH_2N); 4.05 (t, 2H, CH_2S); 6.17 (s, 1 H, CHCO); 7.36 (m, 9H, CH_{arom}). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 28.0 (CH_2S); 56.1 (CH_2N); 90.0 (CH-CO); 115.1 (d, $J = 82.4$ Hz, $\text{CH}_o\text{C}_i\text{F}$); 125.4 (CH_o); 127.5 (CH_p); 129.6 (d, $J = 36.6$ Hz, $\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 130.0 (CH_m); 136.0 (C_iCO); 141.5 (C_iN); 164.5 (d, $J = 998.5$ Hz, C_iF); 166.9 (CSN); 185.1 (CO) ppm. IR (sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 3010 ($\text{Csp}^2\text{-H}$), 2867 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1599 (C=O), 1489 (C=C-N) cm^{-1} . EM (IE) m/z (%): 299 [M^+](100), 282(74), 204(37), 176(44), 123(54).

1-(1,3-Tiazolidin-2-iliden)-*p*-cloroacetofenona**30**

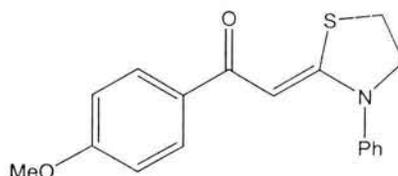
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 5:5. Sólido amarillo (39%), p.f. 189°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.24 (t, 2H, CH_2S); 4.06 (t, 2H, CH_2S); 6.16 (s, 1 H, CHCO); 7.38 (m, 5H, Ph); 7.27 y 7.66 (sistema AA'BB', 4H, $J = 8.7$ Hz) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 28.0 (CH_2S); 56.1 (CH_2N); 90.0 (CH-CO); 125.4 (CH_o); 127.5 (CH_p); 128.4 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{Cl}$); 128.7 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 130.0 (CH_m); 137.0 (C_iCO); 138.1 (C_iCl); 141.4 (C_iN); 167.3 (CSN); 185.2 (CO). IR (sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 3009 ($\text{Csp}^2\text{-H}$), 2875 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1603 (C=O), 1485 (C=C-N) cm^{-1} . EM (IE) m/z (%): 315 [M^+](100), 204(77), 176(87), 139(85).

1-(1,3-Tiazolidin-2-iliden)-*p*-bromoacetofenona**31**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 6:4. Sólido amarillo (22%), p.f. 187°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.28 (t, 2H, CH_2S); 4.10 (t, 2H, CH_2S); 6.14 (s, 1 H, CHCO); 7.39 (m, 5H, Ph); 7.45 y 7.61 (sistema AA'BB', 4H, $J = 8.5$ Hz) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 28.0 (CH_2S); 56.1 (CH_2N); 90.0 (CH-CO); 125.4 (CH_o); 125.5 (C_iBr); 127.5 (CH_p); 128.9 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 130.0 (CH_m); 131.4 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{Br}$); 138.1 (C_iCO); 141.4 (C_iN); 167.3 (CSN); 185.3 (CO) ppm. IR (sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 3010 ($\text{Csp}^2\text{-H}$), 2859 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1604 (C=O), 1499 (C=C-N) cm^{-1} . EM (IE) m/z (%): 361 [M^+](70), 204(80), 176(100), 185(50).

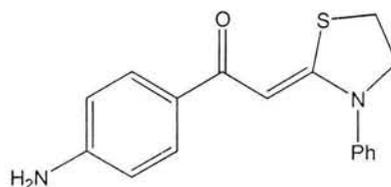
2-(2'-*p*-Nitrofenil-1'-iliden-2'-oxo)-3-fenil-1,3-tiazolidina**32**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 5:5. Sólido amarillo (21%), p.f. 125°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.28 (t, 2H, CH_2S), 4.10 (t, 2H, CH_2S), 6.14 (s, 1 H, CHCO), 7.41 (m, 5H, Ph), 7.85 y 8.16 (sistema AA'BB', 4H, $J = 9$ Hz) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 27.9 (CH_2S), 56.3 (CH_2N), 90.2 (CH-CO), 123.4 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{NO}_2$), 125.4 (CH_o), 127.8 (CH_p), 128.1 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$), 130.0 (CH_m), 141 (C_iN), 145.1 (C_iCO), 149.0 (C_iNO_2), 168.5 (CSN), 183.8 (CO) ppm. IR (sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 3010 ($\text{Csp}^2\text{-H}$), 2866 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1588 (C=O), 1500 (C=C-N) cm^{-1} . EM (IE) m/z (%): 326 [M^+](87), 309(100), 204(85), 176(80), 150(54).

1-(1,3-Tiazolidin-2-iliden)-*p*-metoxiacetofenona

33

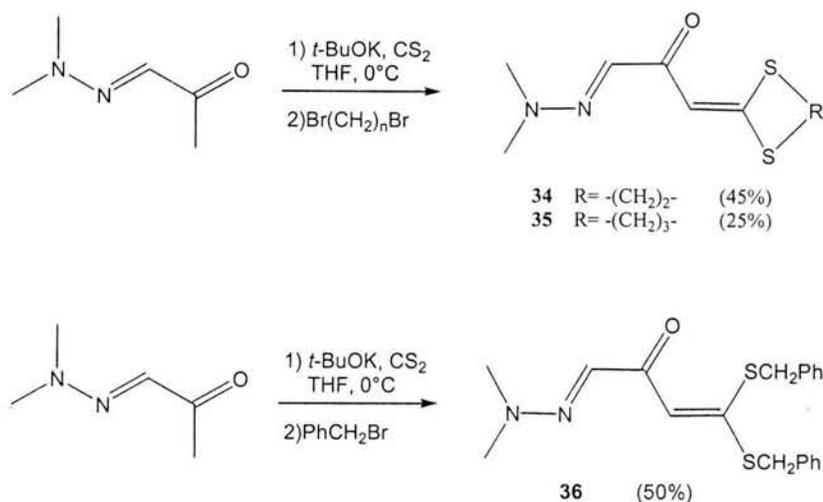
Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 7:3. Sólido amarillo (39%), p.f.: 134°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.20 (t, 2H, CH_2S); 3.80 (s, 3H, Me); 4.02 (t, 2H, CH_2S); 6.23 (s, 1 H, CHCO); 7.40 (m, 5H, Ph); 7.75 y 7.84 (sistema AA'BB', 4H, $J = 8.5$ Hz) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 28.0 (CH_2S); 55.4 (CH_2N); 55.9 (MeO); 90.1 (CH-CO); 113.4 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{OMe}$); 125.4 (CH_o); 127.1 (CH_p); 129.3 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 129.9 (CH_m); 132.4 (C_iCO); 141.8 (C_iN); 161.9 (C_iOMe); 166.0 (CSN); 185.7 (CO) ppm. IR (sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 3010 ($\text{Csp}^2\text{-H}$), 2840 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1600 (C=O), 1488 (C=C-N) cm^{-1} . EM (IE) $m/z(\%)$: 311 [M^+](48), 204(25), 176(28), 135(100).

1-(1,3-Tiazolidin-2-iliden)-*p*-aminoacetofenona

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 75:35. Sólido amarillo (15%), p.f. 154°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.47 (t, 2H, CH_2N); 4.11 (t, 2H, CH_2S); 6.54 (s, 1 H, CHCO); 7.45 (m, 5H, Ph); 6.92 y 7.72 (sistema AA'BB', 4H, $J = 9$ Hz). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 29.2 (CH_2S); 56.3 (CH_2N); 90.5 (CH-CO); 114.7 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{NH}_2$); 126.3 (CH_o); 127.2(CH_p); 129.4 (CH_m); 129.5 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-CO}$); 130.2 ($\text{CH}_o\text{C}_i\text{CO}$); 142 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$); 151.5 (C-NH_2); 168.5 (CSN); 185.9 (CO). IR (sol. CHCl_3) $\nu_{\text{máx}}$: 3407 (N-H), 2960, 2928 (C-H), 2856 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1598 (C=O), 1489 (C=C-S) cm^{-1} . EM (IE) $m/z(\%)$: 296 [M^+](5), 295 (25), 279(30), 176(80), 150(100).

CAPÍTULO V

Siguiendo la misma línea de investigación y con el propósito de combinar diferentes grupos funcionales en las posiciones β de un sistema carbonílico de conjugación cruzada, se sintetizaron los ligantes **34-36**, bajo el siguiente esquema de reacción:



Esquema 43

Estos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas convencionales antes descritas (IR, E.M. RMN ¹H y ¹³C). Todos ellos muestran en sus espectros de infrarrojo una banda de intensidad media alrededor de 1600 cm⁻¹ que corresponde a la vibración del grupo carbonilo acompañada de otra de gran intensidad alrededor de 1550 cm⁻¹ perteneciente a los dobles enlaces C=C. En los espectros de resonancia magnética de ¹H se observa una señal simple en 3.1 ppm que integra para seis hidrógenos y que corresponde a los metilos unidos al átomo de nitrógeno, se observan también las señales del sistema ditiolano, ditiano o de los metilenos unidos a los átomos de azufre para **34**, **35** y **36**, respectivamente. Adicionalmente, se observan dos señales simples que integran para un hidrógeno cada una situadas alrededor de 6.65 y 7.35 ppm que pertenecen a los hidrógenos vinílico e imínico, respectivamente.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear de carbono-13 revelan que estos ligantes presentan un patrón de señales muy similares para los fragmentos en común, como son la señal de los metilos del grupo amino situados alrededor de 43 ppm, igualmente se observan los carbonos de tipo vinílico en el intervalo de 108-118 ppm e imínico en 128 ppm, de igual forma se detectan las señales del carbono que sostiene ambos átomos de azufre en 163 ppm y la del grupo carbonilo en 185 ppm. En la espectrometría de masas de todos ellos se observa el ión molecular que corresponde al peso molecular de cada compuesto.

Para el compuesto **34**, se lograron obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal, confirmándose su estructura la cual se describe a continuación (Figura 23).

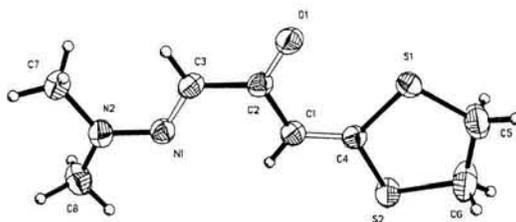


Figura 23. Proyección tipo ORTEP para el ligante **34**

Este ligante es esencialmente planar y como en el caso del ligante **13** el anillo del 1,3-ditioalano adopta una conformación de sobre, en donde el átomo de carbono C6 se encuentra en una posición de *solapa* (-0.291 Å fuera del plano principal), el fragmento de la cetoimina exhibe una conformación *s-trans* probablemente estabilizada por una interacción intramolecular C-H...N entre el N1 y H1 (2.48 Å). El acortamiento del enlace N1-N2 (Tabla 29), así como la suma de los ángulos de enlace alrededor del átomo de nitrógeno N2 ($\Sigma=359.1^\circ$) indican una interacción extensiva del par de electrones libre del átomo de nitrógeno del grupo dimetilamino con el sistema cetoimino. Las distancias, ángulos de enlace selectos y datos cristalográficos se encuentran en las tablas 29 y 30.

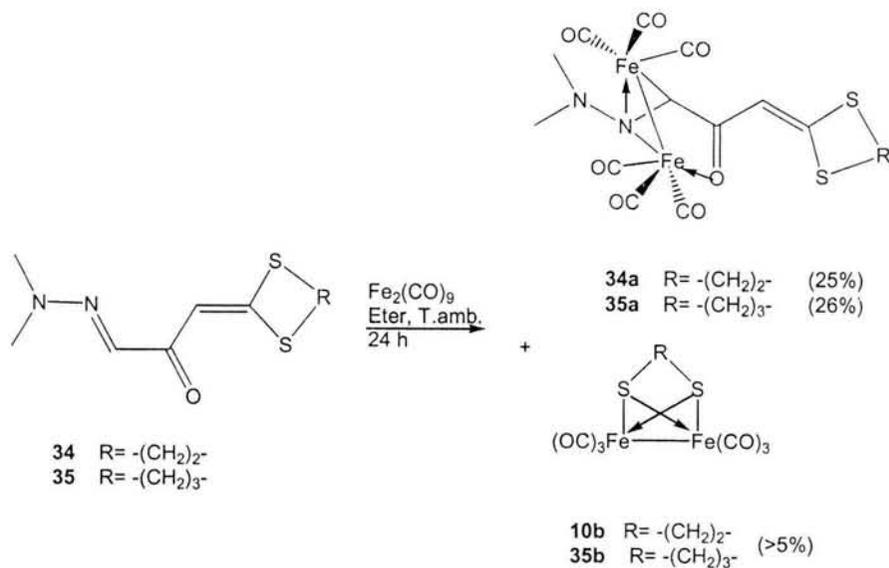
Tabla 29. Parámetros de enlace selectos para **34**

Distancias de enlace (Å)					
O1-C2	1.233(4)	N1-C3	1.299(4)	N1-N2	1.323(4)
N2-C8	1.441(5)	C1-C2	1.453(5)	C1-C4	1.335(5)
C5-C6	1.377(7)			N2-C7	1.439(5)
				C2-C3	1.452(5)
Ángulos de enlace (°)					
C3-N1-N2	120.9(3)	N1-N2-C7	123.0(3)	N1-N2-C8	115.9(3)
C4-C1-C2	123.0(3)	O1-C2-C3	119.2(3)	O1-C2-C1	121.5(3)
N1-C3-C2	119.7(3)	C1-C4-S1	124.7(3)	C1-C4-S2	121.6(3)
				C7-N2-C8	120.1(3)
				C3-C2-C1	119.2(3)
				S1-C4-S2	113.65(19)

Tabla 30. Datos cristalográficos para **34**

Compuesto	34
Fórmula	C ₈ H ₁₂ N ₂ OS ₂
Peso molecular (g/mol)	216.32
Descripción	Bloque amarillo
Tamaño de cristal (mm)	0.60 x 0.60 x 0.40
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Parámetros de celda (Å, °)	a=8.335(1) α=90 b=11.940(1) β=110.43(1) c=11.324(3) γ=90
Volúmen (Å ³)	1056.1(3)
Z	4
D _{calc.} (Mg/m ³)	1.361
Reflexiones colectadas	1994
Reflexiones independientes.	1861
R _{int}	0.0333
Datos/parámetros	1861/119
R1, wR2 [I ≥ 2σ(I)]	0.0491, 0.1183
R1, wR2 [todos los datos]	0.0745, 0.1346
GOOF en F ²	1.040

Cuando los ligantes **34** y **35** se hacen reaccionar bajo atmósfera inerte en presencia de Fe₂(CO)₉, se observó la formación de los complejos dinucleares de hierro (0) **34a** y **35a**, como era de esperarse en base a los antecedentes, además de los productos de fragmentación correspondientes (Esquema 44). La reactividad está dirigida hacia el doble enlace C=N como se ha visto para el caso de los ligantes (4-6)²³, sin ser prácticamente afectada la doble ligadura que involucra a los átomos de azufre.



Esquema 44

De este modo, los complejos **34a** y **35a** muestran en los espectros de infrarrojo bandas en la región de $\nu(\text{M-CO})$ alrededor de 2063, 2015, 1990 y 1978 cm^{-1} . Con respecto a sus espectros de RMN de ^1H , las señales pertenecientes al fragmento 2-iliden-1,3-ditioolano aparecen en desplazamientos muy similares comparadas con los ligantes respectivos, observándose cambios en el desplazamiento de la señal correspondiente al hidrógeno imínico perteneciente al doble enlace coordinado al fragmento metálico, el cual se desplaza $\Delta\delta = 4.0$ a campo alto y de la señal que se asocia a los metilos unidos al átomo de nitrógeno ($\Delta\delta = 0.5$) (Figura 24).

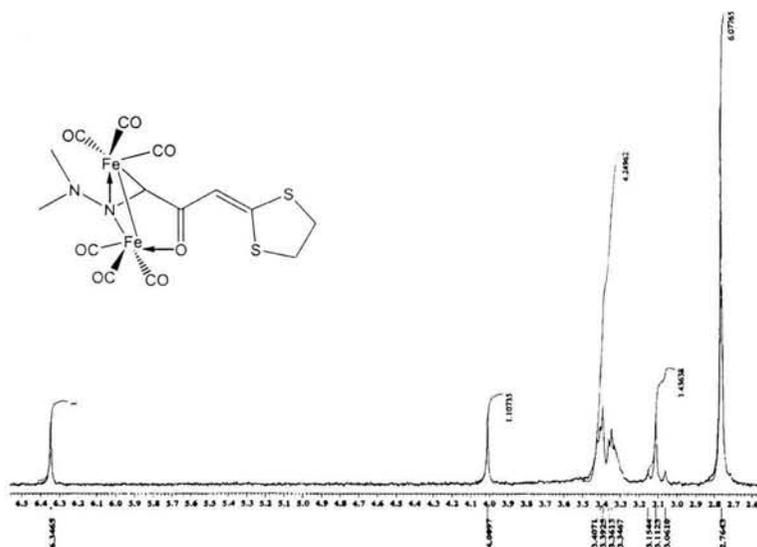


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto 34a

En sus espectros de RMN de ^{13}C se observa un comportamiento similar, es decir, la única señal que se observa afectada es la perteneciente al carbono imínico, la cual se desplaza a frecuencias bajas situándose en 71 ppm aproximadamente, como resultado de la coordinación del hierro al doble enlace $\text{N}=\text{C}$, así mismo se puede observar una señal alrededor de 212 ppm que corresponde a los carbonilos metálicos (Figura 25).

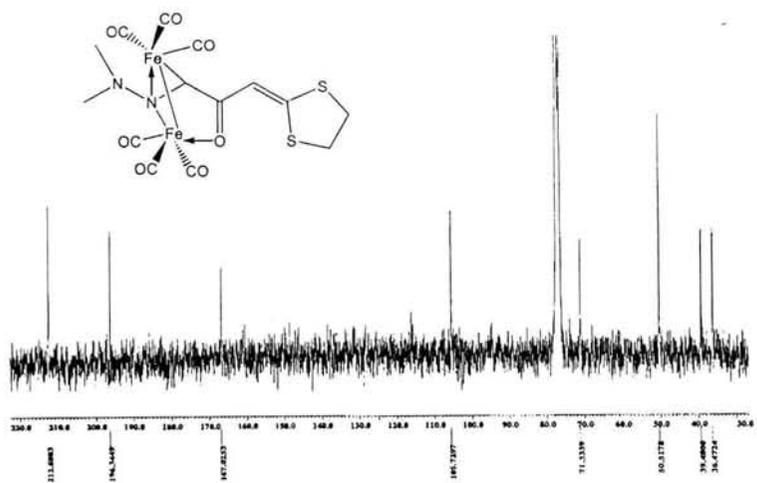


Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C para el compuesto 34a

De los datos obtenidos de espectrometría de masas (FAB⁺) se obtienen los picos en 497 y 511 m/z que corresponden a $[M^++1]$ de **34a** y **35a** respectivamente; asimismo, se observan la pérdida sucesiva de seis unidades de CO para ambos complejos. De igual forma se llevó a cabo el análisis elemental para estos dos complejos.

Debido a que los resultados obtenidos muestran algunas diferencias con respecto a los valores teóricos esperados, los cuales se atribuyen a la labilidad de los complejos en atmósfera no inerte, y temperatura ambiente, se realizaron experimentos de alta resolución para el caso particular del complejo **35a**, con el fin de confirmar la composición de los picos asignados a los fragmentos (M^+-2CO), $C_{13}H_{14}O_5N_2S_2Fe_2$, Exp: 453.9056, Calc.: 453.9043; (M^+-4CO), $C_{11}H_{14}O_3N_2S_2Fe_2$, Exp: 397.9170, Calc.: 397.9145, los cuales fueron muy satisfactorios.

Para **34a** se obtuvieron cristales adecuados para llevar a cabo su estudio por difracción de Rayos-X de monocristal, que sirvió para confirmar la estructura propuesta (Figura 27).

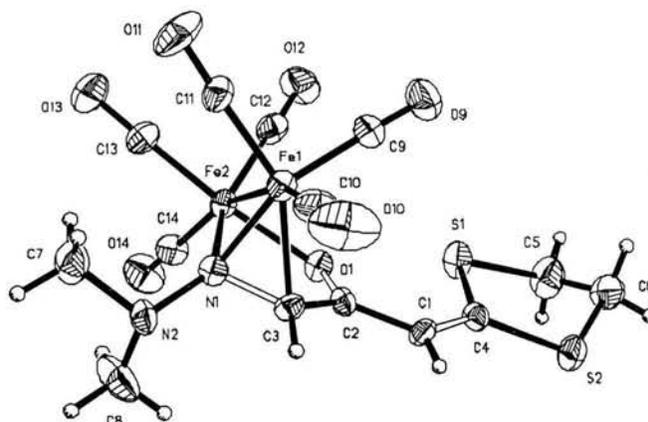


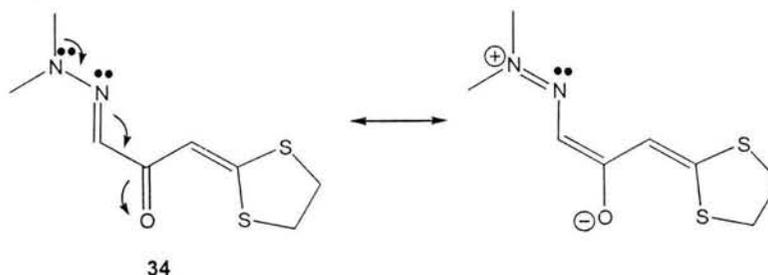
Figura 27.Proyección tipo ORTEP para el complejo **34a**

La formación del complejo dio como consecuencia que la configuración *s-trans* del fragmento cetoimina se reacomodara a una configuración *s-cis*, para permitir el enlazamiento al fragmento metálico, así el grupo C3-N1 se puede describir como un

grupo imino η^2 -enlazado al Fe1 con un enlace σ -N al átomo de hierro Fe2, observándose una disminución en el ángulo de enlace que involucra a los átomos C3-N1-N2 debida a la coordinación del fragmento metálico.

El átomo de nitrógeno N1 sirve como puente entre los dos átomos de hierro, el cual no es simétrico, de tal manera que N1 se encuentra enlazado más fuertemente al Fe1 comparado al Fe2 [Fe1-N1 1.914(7), Fe2-N1 1.970(7) Å], esto nos habla del carácter de los enlaces involucrados, como ya se ha mencionado. La distancia del enlace C1-N1 es consistente con la de un doble enlace C=N π -coordinado,^{21, 66, 69} mientras que la naturaleza del enlace Fe2-N1 es de tipo σ , encontrándose este enlace paralelo al plano generado por los enlaces N1-C3-C2-O1. Los parámetros geométricos (Tabla 31) acerca del átomo de nitrógeno N2 son consistentes para una hibridación sp^3 .

Asimismo, si se comparan la distancia de los enlaces N-N y NC-CO del ligante precursor [34: N1-N2, 1.323(4) Å; C2-C3, 1.452(5) Å] con la del complejo [34a: N1-N2, 1.460(10) Å; C2-C3, 1.463(12) Å] se observa que hay una elongación de estos enlaces, lo cual se puede atribuir a que en el caso del complejo, el sistema cetoimino se encuentra localizado por efecto de la coordinación al fragmento metálico, mientras que en el ligante libre existe una interacción del par de electrones libre del átomo de nitrógeno del grupo dimetilamino con el sistema insaturado generándose un híbrido de resonancia que involucra como ya se ha discutido una deslocalización electrónica en el sistema (Esquema 45).



Esquema 45

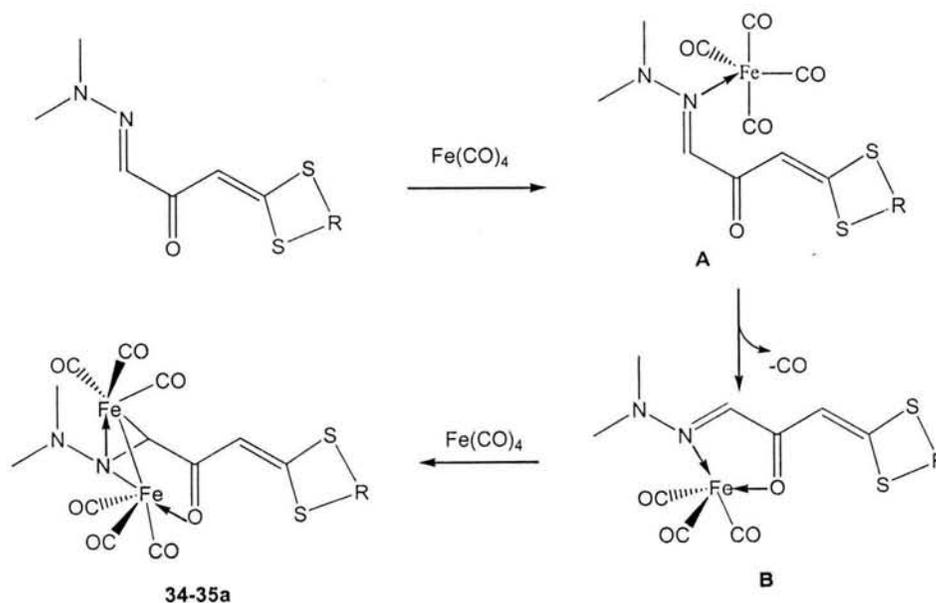
En la entidad dinuclear, cada átomo de hierro se encuentra enlazado a tres grupos carbonilo terminales; el resto de la coordinación para el caso del átomo de hierro Fe1 se encuentra enlazado de forma η^2 -CN, mientras que para el otro átomo de hierro Fe2, su esfera de coordinación es completada por un enlace σ -N del mismo grupo y un enlace σ -O al átomo de oxígeno de la cetona. De acuerdo a este análisis, se puede decir que este complejo presenta una estructura muy similar a la reportada por C. Alvarez y colaboradores²³ (Esquema 10).

Tabla 31. Parámetros de enlace selectos para **34a**

Distancias de enlace (Å)							
Fe1-C9	1.795(10)	Fe1-C10	1.771(11)	Fe1-C11	1.799(9)	Fe1-N1	1.914(7)
Fe1-C3	2.049(8)	Fe1-Fe2	2.586 (2)	Fe2-C12	1.816(11)	Fe2-C13	1.773(10)
Fe2-C14	1.843(9)	Fe2-N1	1.970(7)	Fe2-O1	1.995(6)	O1-C2	1.268(11)
N1-C3	1.387(11)	N1-N2	1.460(10)	N2-C7	1.446(14)	N2-C8	1.458(16)
C1-C2	1.432(12)	C1-C4	1.376(12)	C2-C3	1.463(12)	C3-C4	1.416(8)
Ángulos de enlace (°)							
C9-Fe1-C10	101.6(5)	C9-Fe1-C11	98.3(5)	C10-Fe1-C11	92.5(5)	C9-Fe1-N1	132.3(4)
C10-Fe1-N1	113.3(4)	C11-Fe1-N1	111.1(4)	C9-Fe1-C3	109.5(4)	C10-Fe1-C3	92.4(4)
C11-Fe1-C3	150.1(4)	N1-Fe1-C3	40.8(3)	C9-Fe1-Fe2	91.5(3)	N1-Fe1-Fe2	49.2(2)
C10-Fe1-Fe2	162.1(4)	C3-Fe1-Fe2	71.5(2)	C11-Fe1-Fe2	97.7(3)	C14-Fe2-O1	92.4(4)
C12-Fe2-C13	89.8(5)	N1-Fe2-O1	83.9(3)	C12-Fe2-C14	100.7(4)	C13-Fe2-Fe1	91.9(3)
C13-Fe2-C14	92.3(5)	C12-Fe2-Fe1	102.8(3)	C12-Fe2-N1	149.2(4)	N1-Fe2-Fe1	47.3(2)
C13-Fe2-N1	97.6(4)	C14-Fe2-N1	108.8(4)	C12-Fe2-O1	86.2(4)	C13-Fe2-O1	174.3(4)
C14-Fe2-Fe1	156.1(3)	O1-Fe2-Fe1	85.1(2)	C4-S1-C5	94.3(5)	C4-S2-C6	96.1(5)
C3-N1-Fe1	74.8(5)	C3-N1-Fe2	108.4(5)	C3-N1-N2	111.3(7)	N2-N1-Fe1	126.9(5)
N2-N1-Fe2	134.9(6)	Fe1-N1-Fe2	83.5(3)	C7-N2-C8	111.2(11)	C7-N2-N1	110.8(8)
C8-N2-N1	109.7(8)	C4-C1-C2	123.3(8)	O1-C2-C1	121.8(7)	O1-C2-C3	118.4(8)
C1-C2-C3	119.6(8)	N1-C3-C2	114.8(7)	N1-C3-Fe1	64.4(4)	C2-C3-Fe1	103.0(6)
C1-C4-S1	124.6(7)	C1-C4-S2	119.7(7)	S1-C4-S2	115.5(5)		

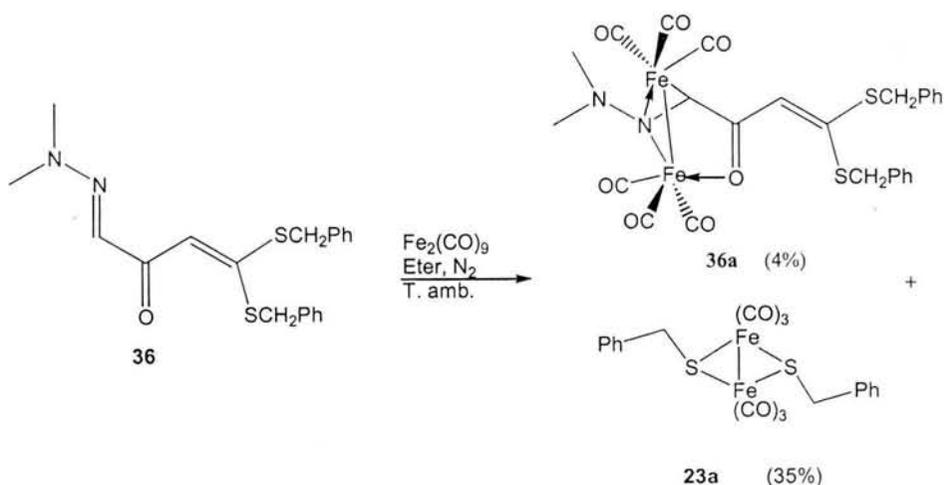
Nuevamente, como se describe en el esquema 42 se obtuvieron, aunque en trazas, los complejos provenientes de la fragmentación de estos ligantes (**10b**²⁷ y **35b**^{37, 67}); sin embargo, la reacción de descarbansulfurización no se favorece ya que el Fe₂(CO)₉ se coordina al fragmento hidrazono generando un complejo dinuclear estable, en el cual la ruptura del enlace N-N no se presenta como sucede en el caso de las monohidrazonas de compuestos 1,2-dicarbonílicos²², lo que se atribuye nuevamente a la presencia de la doble ligadura adicional como en el caso de los ligantes **4-6**²³ aunque en esta ocasión se encuentre sustituida por átomos de azufre.

Para tratar de explicar la formación de estos complejos, se propone el siguiente mecanismo de reacción (Esquema 46), el cual se apoya en las reacciones de coordinación entre α -imino-cetonas y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ realizados por Weiss y colaboradores⁶⁸ y más recientemente por el grupo de investigación de H.W Frünhauf⁶⁹ quienes a partir de este tipo de ligantes obtienen complejos dinucleares hexacarbonildihierro con el mismo patrón de coordinación. La propuesta involucra en primera instancia una pre-coordinación del par de electrones libre del átomo de nitrógeno imínico y la especie $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, generada a partir del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; posteriormente, este complejo η^1 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (A) pierde una unidad de CO mediante un desplazamiento intramolecular de ligante para formar un complejo tipo quelato (B), para que este proceso se favorezca ocurre un cambio en la geometría del sistema cetoimínico de *s-trans* a *s-cis*. Las reacciones de isomerización de sistemas diénicos es una de las principales aplicaciones que tiene el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.³ El complejo B sigue reaccionando en presencia de $\text{Fe}(\text{CO})_4$ para dar lugar a la formación del complejo dinuclear hexacarbonildihierro.⁷⁰



Esquema 46

Cuando se llevó a cabo la reacción entre el ligante **36** y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Esquema 47), se observó la formación de dos complejos; sin embargo, en este caso el producto mayoritario fue el complejo tipo μ proveniente de la fragmentación de este ligante (**17a**)⁵⁴ y el complejo **36a** análogo a los ya obtenidos, se detecta sólo en un rendimiento del 4%. Este cambio en la reactividad resultó muy interesante tomando como referencia que con los ligantes anteriores (**34** y **35**), los complejos obtenidos como productos principales implican la coordinación del hierro al fragmento hidrazono como ya se ha comentado y no en la activación de los enlaces C-S, confirmando que la naturaleza del grupo alquilo es la responsable de este cambio en la reactividad.

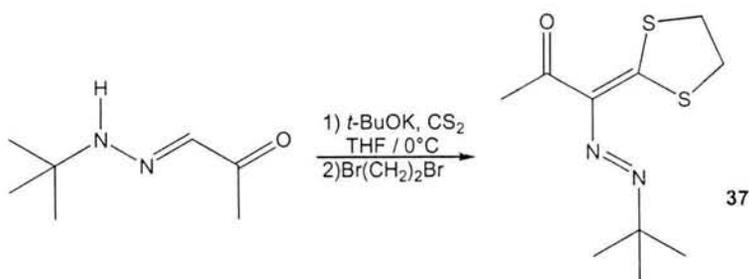


Esquema 47

El complejo **36a** muestra en el espectro de infrarrojo bandas en 2065, 2018 y 1979 cm^{-1} características para la vibración de carbonilos metálicos. En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón se observa en comparación con el espectro del ligante de partida que las señales asociadas, a los metilos unidos al átomo de nitrógeno se desplazan ligeramente a campo alto situándose en 2.04 ppm, el cambio más significativo se observa en la señal que pertenece al hidrógeno imínico la cual se desplaza como se ha visto en los casos anteriores a frecuencias bajas por efecto de la coordinación del hierro, las demás señales aparecen en desplazamientos muy similares respecto del ligante libre.

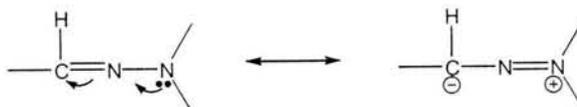
Los datos obtenidos por espectrometría de masas (I.E.) evidencian la formación de un complejo dinuclear estructuralmente similar a los complejos **34a** y **35a** observándose un pico en 622 unidades de m/z que corresponde al fragmento $[M^+-CO]$, así como la pérdida sucesiva de 5 unidades de CO.

Finalmente, con el propósito de generalizar el comportamiento reactivo del $Fe_2(CO)_9$ cuando reacciona con sistemas de conjugación cruzada de este tipo, se llevó a cabo la reacción con la *t*-Butilhidrazona del piruvaldehído en presencia de disulfuro de carbono y una base con la consecuente alquilación con Dibromoetano (Esquema 48); sin embargo, a diferencia de las experiencias anteriores, interesentemente se obtiene la formación de un nuevo sistema carbonílico α,β -insaturado, que se encuentra sustituido en la posición α por un grupo *azo* y en la posición β por átomos de azufre.



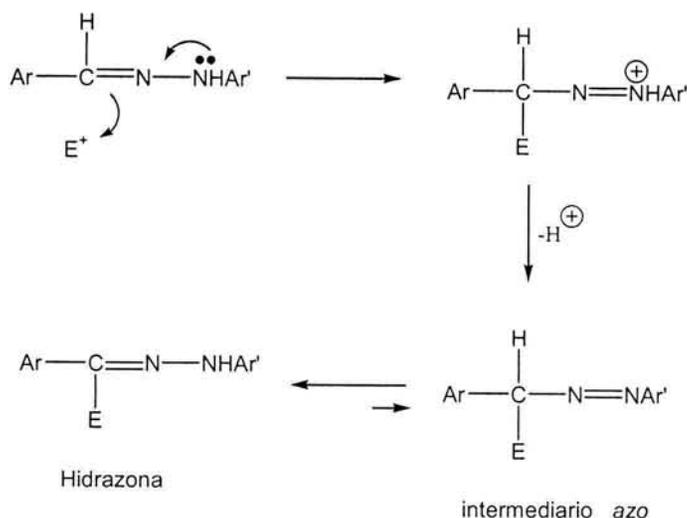
Esquema 48

Por otro lado, es bien conocido que una de las reacciones características de las arilhidrazonas aldehídicas es la sustitución electrofílica. Este tipo de hidrazonas se pueden considerar como análogos de enaminas, cuya estructura de resonancia dipolar considera al átomo de carbono como una especie nucleofílica (Esquema 49).



Esquema 49

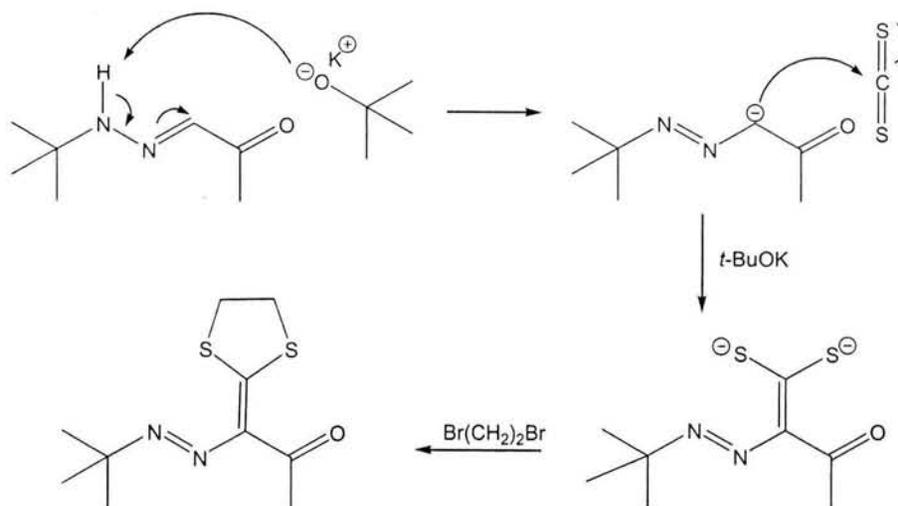
El mecanismo sugerido para la sustitución electrofílica,⁷¹ considera que el paso clave es la formación de un intermediario de tipo *azo*, el cual se va a convertir en su tautómero hidrazona más estable (Esquema 50).



Esquema 50

Este intermediario *azo*, no siempre es posible aislarlo, ya que en la mayoría de los casos tiene un tiempo de vida muy corto. Sin embargo, algunos azocompuestos han sido reportados, los cuales se preparan a partir de arilhidrazonas por su reacción con Bromo,⁷² Cloro,⁷³ Tetraacetato de plomo,⁷⁴ etc.

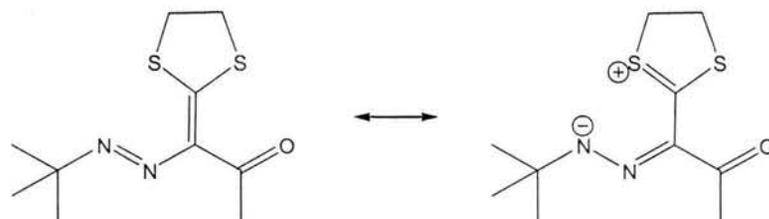
En nuestro caso, bajo las condiciones de reacción para la síntesis de **37**, la presencia de la base facilita la formación del intermediario enamina mediante la sustracción del átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno generando un amiduro el cual entra en conjugación con el doble enlace adyacente para formar una nueva especie la cual se adiciona nucleofílicamente al disulfuro de carbono dando el intermediario **A**, el cual mediante una reacción de sustitución nucleofílica conlleva a la formación del compuesto **37** (Esquema 51).



Esquema 51

Cabe señalar que la obtención de **37** bajo estas condiciones, es de gran interés porque como ya se ha discutido existen pocos ejemplos en la literatura sobre la síntesis de azo-compuestos de tipo alifático y aunado a ello, este ligante se encuentra altamente funcionalizado.

El ligante **37** muestra en el espectro de infrarrojo bandas en 2974 cm^{-1} características para la vibración de enlace C-H, una banda fina de mediana intensidad en 1647 cm^{-1} que corresponde a la vibración del grupo carbonilo, igualmente en 1413 cm^{-1} se observa una banda de gran intensidad que corresponde al doble enlace C=C. Como se puede observar en comparación con los otros ligantes (**34-36**), la banda asignada al grupo carbonilo se encuentra en valores mayores de frecuencia y de manera opuesta y significativa para el caso de la banda perteneciente al doble enlace C-C, este cambio en el desplazamiento nos indica que probablemente la especie *zwiterionica* generada por resonancia en los ditiacetales de α -oxocetenas^{33b} (esquema 15, capítulo 1) ya no involucra al grupo carbonilo, sino al grupo *azo* (esquema 52), dando por consiguiente que la banda asociada a la vibración del grupo carbonilo se encuentre en el desplazamiento esperado para cetonas α,β -insaturadas⁶⁴.



Esquema 52

En el espectro de resonancia magnética de protón, se puede ver una señal simple en 1.35 ppm que integra para 9 hidrógenos, que corresponde a los metilos del grupo *t*-butilo, en 2.55 ppm se encuentra una señal simple que integra para tres hidrógenos y que se asigna al metilo de cetona. Por último, en 3.18 ppm se observa un multiplete que integra para 4 hidrógenos y que corresponde a los dos metilenos unidos a los átomos de azufre. Con respecto a su espectro de RMN de ^{13}C se observan las señales correspondientes al metilo unido al grupo carbonilo, a los metilos de grupo *t*-butilo y a los metilenos unidos a los átomos de azufre en 27.3, 28.1, 36.4 y 36.6, respectivamente; asimismo, se pueden ver las señales para el carbono cuaternario del grupo *t*-butilo en 67.2 ppm, el carbono alfa al grupo *azo* en 139.9 ppm, el carbono que sostiene ambos átomos de azufre en 158.1 ppm y el carbono carbonílico en 195.5 ppm. En su espectro de masas se observa el ión molecular en 244 m/z ; uno de los fragmentos importantes se localiza en 216 m/z [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$] y el pico base que corresponde al fragmento [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] se encuentra en 187 m/z .

Se logró confirmar la estructura para este compuesto (Figura 27) mediante su estudio por difracción de rayos-X de monocristal observándose que el grupo *azo* presenta una isomería geométrica de tipo *trans*.

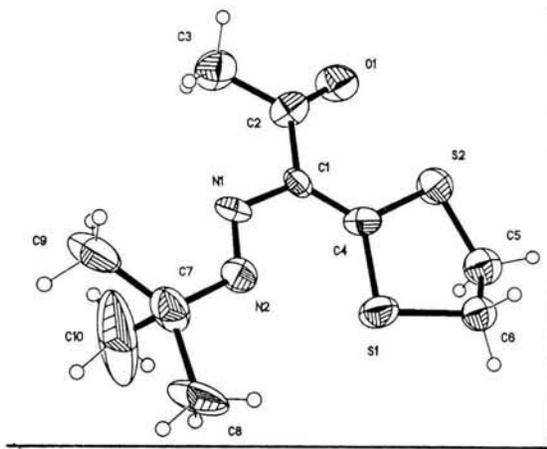


Figura 27. Proyección tipo ORTEP del ligante 37.

Los parámetros de enlace obtenidos (Tabla 32) muestran que la distancia entre los átomos S2 y O1 [2.646(0) Å] es más corta que la suma de los radios de van der Waals (3.25 Å) de los átomos de azufre (1.85 Å) y oxígeno (1.4 Å), lo que indica la existencia de una interacción enlazante S2...O1, de forma similar los átomos de S1 y N2 se encuentran a una distancia menor [2.605(0) Å] a la suma de los radios de van der Waals de los átomos de azufre y nitrógeno, lo que implica una interacción enlazante S1...N2. Estas dos interacciones le confieren una cierta rigidez estructural. Por otra parte la distancia de enlace N1=N2 es ligeramente más corta comparada con los valores reportados en la literatura para otros azocompuestos alifáticos,⁷⁵ mientras que el ángulo formado entre los átomos N2-N1-C1 se encuentra dentro de los valores reportados para este tipo de compuestos.

Adicionalmente, se observa que el anillo de cinco miembros presenta una conformación de *media-silla*, con un eje de simetría C₂ que pasa entre C5 y C6 y a través de C4. Otro punto a destacar es que este compuesto cristalizó en un grupo espacial C2 centro-simétrico. Los datos cristalográficos se encuentran en la Tabla 33.

Tabla 32. Parámetros de enlace selectos para **37**.

Distancias de enlace (Å)							
S1-C6B	1.730(17)	S1-C4	1.746(3)	S1-C6	1.858(13)	S2-C4	1.735(3)
S2-C5	1.770(12)	S2-C5B	1.974(12)	O1-C2	1.223(3)	N1-N2	1.212(3)
N1-C1	1.415(3)	N2-C7	1.469(4)	C1-C4	1.363(4)	C1-C2	1.475(4)
C2-C3	1.505(4)	C5-C6	1.55(2)	C5B-C6B	1.51(2)	C7-C8B	1.27(2)
C7-C10	1.46(2)	C7-C8	1.529(10)	C7-C9	1.568(10)	C7-C9B	1.68(2)
Ángulos de enlace (°)							
C6B-S1-C4	96.7(7)	C4-S1-C6	94.2(4)	C4-S2-C5	99.2(4)	C4-S2-C5B	93.6(4)
N2-N1-C1	115.0(3)	N1-N2-C7	117.9(3)	C4-C1-N1	124.4(3)	C4-C1-C2	120.8(3)
N1-C1-C2	114.8(3)	O1-C2-C1	121.6(3)	O1-C2-C3	119.2(3)	C1-C2-C3	118.9(3)
C1-C4-S2	122.9(2)	C1-C4-S1	122.9(2)	S2-C4-S1	114.2(18)	C6-C5-S2	103.7(8)
C5-C6-S1	109.3(10)	C6B-C5B-S2	100.6(9)	C5B-C6B-S1	108.4(12)		

Tabla 33. Datos cristalográficos para **37**

Compuesto	37
Fórmula	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ OS
Peso molecular (g mol ⁻¹)	244.37
Tamaño de cristal (mm)	0.366x0.178x0.062
Color	Placa amarilla
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2
Parámetros de celda	a=8.891(2) α=90 b=7.541(2) β=96.883(4) c=19.309(4) δ=90
V (Å ³)	1285.3(5)
Z	4
D _{calc.} (g cm ⁻³)	1.263
No. de reflexiones colectadas	8647
No. de reflexiones independientes,	4497, 0.0848
R _{int}	
No. de parámetros	150
R Final, wR2[I>2σ(I)]	0.0666, 0.0840
R1, wR2 (todos los datos)	0.2429, 0.1024
GOOF	0.909

Cuando se llevó a cabo a la reacción con este ligante en presencia de Fe₂(CO)₉, se observa la formación de al menos 3 productos, de los cuales solamente se logró aislar uno en un rendimiento del 25% que no pudo ser caracterizado totalmente, sin embargo en base a la espectrometría de masas se puede sugerir que se trata de un complejo dinuclear de hierro, pero los datos obtenidos a partir de la resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C no son suficientes para proponer una estructura. Adicionalmente se obtuvo el complejo **10b** en trazas.

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron los ligantes de tipo VI con buenos rendimientos y se confirmó la estructura de uno de ellos por difracción de Rayos X de monocristal.
2. Se observa que la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se dirige hacia la hidrazona, no existiendo fragmentación del enlace N-N de manera similar a los complejos obtenidos a partir de los ligantes **4-6**.²³
3. En base a las evidencias experimentales y los datos encontrados en la literatura se propuso un mecanismo de reacción para explicar la formación de los complejos dinucleares de hierro (0) obtenidos en lugar de los complejos de tipo $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3]$, $\eta^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ o bien producto de la activación de enlaces C-S.
4. Se confirma nuevamente que si el sistema ditioacetal es abierto se favorece la reacción de fragmentación del ligante generando un compuesto dinuclear tipo μ como producto principal.
5. Se confirmó la estructura del complejo **34a** por difracción de Rayos X de monocristal.
6. Se encontró un nuevo método para la preparación de azocompuestos de tipo alifático y se propone como perspectiva de este trabajo generalizar esta reacción partiendo de otras N-alquilhidrazonas, así mismo se propone seguir el estudio de este tipo de ligantes cuando reaccionan con carbonilos metálicos de hierro e incluso extenderlo hacia otros metales como el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

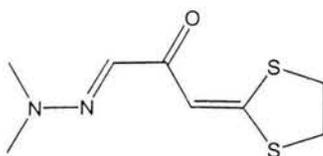
PARTE EXPERIMENTAL***Síntesis de las hidrazonas de piruvaldehído⁷⁶.***

En un matraz de bola de 100 mL se mezclan 0.06 moles de piruvaldehído con 0.03 moles de la hidrazina correspondiente, esta mezcla se deja en reposo durante tres días bajo atmósfera de nitrógeno. Después de este tiempo, se adicionan 50 mL de éter y se lleva a cabo un reparto con agua (2 x 30 mL), se recupera la fase orgánica y se seca con sulfato de sodio anhidro, se elimina el solvente mediante una destilación a presión reducida. El producto obtenido es almacenado a 0°C bajo atmósfera de nitrógeno, sin llevarse a cabo algún proceso de purificación posterior.

Síntesis de ligantes de tipo VI

Se preparó una mezcla de 0.008 moles de la hidrazona correspondiente y 0.008 moles de disulfuro de carbono en 5 mL de THF la cual fue adicionada gota a gota y bajo atmósfera de nitrógeno sobre una suspensión de 0.008 moles *t*-Butóxido de potasio en 100 mL de THF anh. a 0°C. Una vez terminada la adición, la mezcla se dejó en reposo por espacio de 45 min; transcurrido este tiempo, se adicionaron 0.008 moles del halogenuro de alquilo correspondiente dejándose en agitación durante 18 hr. Se adicionaron 80 mL de agua y se llevó a cabo un reparto con acetato de etilo, recuperándose la fase orgánica la cual se lavó con agua (2 x 50mL). Posteriormente se secó con sulfato de sodio anhidro, se eliminó el solvente y se purificó mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como eluyentes mezclas hexano/acetato de etilo.

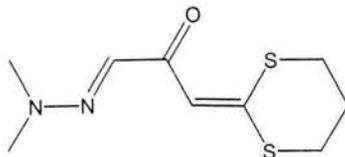
3-N, N-Dimetilhidrazono-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)propan-2-ona



34

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 6:4. Cristales anaranjados (45%), p.f.:109-112°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.1 (s, 6H, CH_3); 3.41 y 3.30 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 6.65 (s, 1H, CHCSS); 7.35 (s, 1H, NCH) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 35.3 y 38.9 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 42.6 (CH_3); 108.5 (HCCSS); 128.5 (NCH); 161.5 (HCCSS); 184.3 (CO) ppm. IR ν_{max} (CHCl_3) cm^{-1} : 2932 ($\text{C}_{\text{Sp}3}$ -H); 2868($\text{C}_{\text{Sp}2}$ -H); 1601 (CO); 1537 (C=N), 1510 (C=C). EM-IE (m/z): 216 (M^+).

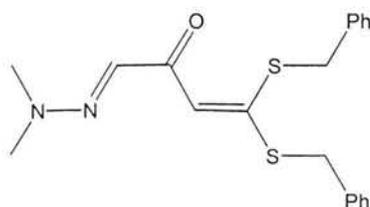
3-N,N-Dimetilhidrazono-1-(1,3-ditian-2-iliden)-propan-2-ona



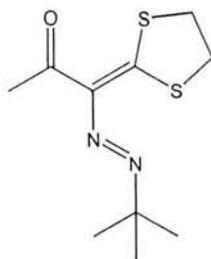
35

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 6:4. Cristales amarillos (25%), p.f.: 65-67°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.22 (m, 2H, SCH_2CH_2); 2.94 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 3.01 (t, 2H, SCH_2); 3.11 (s, 6H, CH_3); 6.61 (s, 1H, CHCSS); 7.36 (s, 1H, NCH) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3):23.7 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 27 y 28 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 42.4 (CH_3); 117 (HCCSS); 128 (NCH); 157 (HCCSS); 184 (CO) ppm. IR ν_{max} (CHCl_3) cm^{-1} : 3004 ($\text{C}_{\text{Sp}3}$ -H); 2929 ($\text{C}_{\text{Sp}2}$ -H); 1603 (CO); 1535 (C=N), 1508 (C=C). EM-IE (m/z): 230 (M^+).

3-N,N-dimetilhidrazono-1,1-bis-(benciltio)-1-propan-3-ona

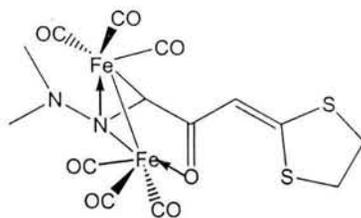
**36**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 8:2. Cristales amarillos (50 %), p.f.:127°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.08 (s, 6H, CH_3); 4.19 (s, 2H, CH_2S); 4.25 (s, 2H, CH_2S); 6.59 (s, 1H, CHCSS); 7.12 (s, 1H, NCH); 7.33 (m, 10H, CH_{arom}) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 36.6 (CH_2S); 40.3 (CH_2S); 41.9 (CH_3); 111.3 (HCCSS); 127.7(NCH); 127.8, 128.48, 129.7 y 130.6 (CH_{arom}); 135.2 y 136.8 ($\text{C}_{\text{ipso}}\text{CH}_2$), 156.7 (HCCSS); 184.3 (CO); ppm. IR ν_{max} (CHCl_3) cm^{-1} = 3004 ($\text{C}_{\text{Sp}2}\text{-H}$); 2977 ($\text{C}_{\text{Sp}3}\text{-H}$); 1603 (CO), 1536 (C=N), 1493 (C=C). EM-IE, $m/z(\%)$: 370(10) (M^+), 279 (85), 91 (100).

1-N-*t*-butilazo-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)propan-2-ona**37**

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 98:2. Cristales anaranjados (54 %), p.f.:91-93°C. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 1.35 (s, 9H, C (CH_3) $_3$); 2.55 (s, 3H, COCH_3); 3.18 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 27.3 (CH_3CO); 36.4 y 36.6 ($\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 28.1 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 67.2 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 139.9 (NCCO); 158.1 (CCSS); 195.5 (CO); ppm. IR ν_{max} (CHCl_3) cm^{-1} : 2974 (C-H); 1647 (CO); 1413 (C=C). EM-IE, $m/z(\%)$: 244(M^+)(24); 216(80), 187(100).

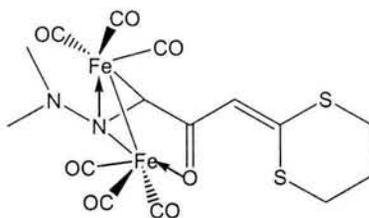
[3-N,N-Dimetilhidrazono-1-(1,3-ditioalan-2-iliden)-propan-2-ona]Fe₂(CO)₆



34a

Purificación: CC, Hexano/ AcOEt, 95:5. Sólido cristalino café (25%), p.f.: 106-110°C (desc.); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 2.76 (s, 6H, NCH₃); 3.38 (m, 4H, SSC₂H₄); 4.00 (s, 1H, N=CH); 6.34 (s, 1H, CHCSS) ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 36.4 y 39.4 (SCH₂CH₂S); 71.3 (N=CH); 105.6 (CH=CSS); 167.1 (CSS); 196.3 (CO); 212.7 (M-CO); ppm. IR ν_{max}(CHCl₃)/cm⁻¹: 2063, 2015, 1990, 1978 (M-CO). EM-IE (m/z): 497 (M⁺+1) 468 (M⁺-CO); 440 (M⁺-2CO); 384 (M⁺-Fe(CO)₂); 356 (M⁺-Fe(CO)₃); 328 (M⁺-Fe(CO)₄); 272 (M⁺-Fe₂(CO)₄). Análisis Elemental, Exp: C, 34.48; H, 2.77; N, 5.62; S, 12.97 Calc.: C, 33.87; H, 2.41; N, 5.65; S, 12.90.

[3-N,N-Dimetilhidrazono-1-(1,3-ditian-2-iliden)-propan-2-ona]Fe₂(CO)₆

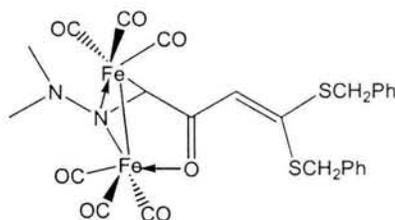


35a

Purificación: CC, Hexano. Sólido rojo oscuro (26%), p.f.: 156-158°C (desc.); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 1.23 (s, 2H, CH₂CH₂CH₂); 1.63 (s, 2H, SCH₂); 2.16 (s, 6H, NCH₃), 2.93 (s, 2H, SCH₂); 4.02 (s, 1H, N=CH); 6.27 (s, 1H, CHCSS); ppm. RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 28.6, 29.0 (SCH₂CH₂CH₂S), 56.5 (NCH₃); 72.3 (N=CHCO); 114.3 (CH=CSS); 169.2 (CSSC₂H₄); 195 (CO); 207.6 y 213.7, (M-CO); ppm. IR ν_{max}(CHCl₃)/cm⁻¹: 2062, 2014, 1985, 1951 (M-CO). EM (FAB⁺) (m/z): (M⁺+1) 511 AR-EM (FAB⁺) (M⁺-2CO), C₁₃H₁₄O₅N₂S₂Fe₂, Exp: 453.9056, Calc.: 453.9043; (M⁺-4CO),

$C_{11}H_{14}O_3N_2S_2Fe_2$, Exp: 397.9170, Calc.: 397.9145. Análisis Elemental, Exp.: C, 37.31; H, 3.56; N, 5.35; S, 12.93. Calc: C, 35.30; H, 2.75; N, 5.49; S, 12.55.

[N,N-dimetilhidrazono-1,1-bis-(benciltio)-1-propen-3-ona] $Fe_2(CO)_6$



36a

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 95:5. Sólido café (4%), p.f.:145-148°C. RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 2.04 (s, 6H, CH_3), 4.11 (s, 2H, CH_2S), 4.13 (s, 2H, CH_2S); 3.58 (s, 1H, NCH); 7.09(s, 1H, $CHCSS$); 7.31 (m, 10H, CH_{arom}) ppm. IR ν_{max} ($CHCl_3$) cm^{-1} = 2065, 2018, 1979 (M-CO). EM-IE (m/z): 622 (M^+-CO), 594 (M^+-2CO), 538 [$M^+-Fe(CO)_2$], 370 [$M^+-Fe_2(CO)_6$], 279, 91.

[1-N-*t*-butilazo-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)propan-2-ona] $Fe_2(CO)_6$

37a

Purificación: CC, Hexano/AcOEt, 99:1. Sólido cristalino café (25%), p.f.: 124°C, RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 1.29 (s, 9H, C (CH_3)₃), 2.43 (s, 3H, $COCH_3$); 1.67-2.85 (m, 4H, SSC_2H_4) ppm. RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): 22.1 (CH_3CO), 28.1, 29.6 y 31.6 [$C(CH_3)_3$]; 34.4 y 37.0 (SCH_2CH_2S), 65.6 [$C(CH_3)_3$]; 195.8 (CO); 213.1 (M-CO) ppm. IR $\nu_{max}(CHCl_3)/cm^{-1}$: 2065, 2025, 1973, 1955 (M-CO). EM-IE (m/z): 496 (M^+-CO); 468 (M^+-2CO); 440 (M^+-3CO); 412(M^+-4CO); 384(M^+-5CO); 328($M^+-Fe(CO)_5$); 271 [$M^+-HFe_2(CO)_5$]; 243 [$M^+-HFe_2(CO)_6$].

CONCLUSIONES GENERALES

1. En general, cuando un sistema carbonílico de conjugación cruzada se encuentra sustituido por grupos electroattractores, la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se orienta hacia la formación de los complejos η^2 y/o η^4 de los dobles enlaces.
2. Cuando hay grupos electrodonadores presentes se favorece la formación de complejos dinucleares de hierro en los cuales se presenta la activación de enlaces C-S.
3. Los complejos η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ son intermediarios en la formación de los complejos η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$.
4. Se estableció que los complejos dinucleares análogos a **10e** y **18a** son intermediarios en la reacción de fragmentación de los ligantes empleados y que esta reacción se favorece térmicamente.
5. La reactividad de los sistemas carbonílicos α,β -insaturados β -disustituidos por átomos de azufre depende de la naturaleza del grupo unido a los átomos de azufre en la forma de una tiocetena-acetal y no de la presencia de una doble ligadura adicional en éstos (Serie de ligantes I y II).
6. La estabilización de los complejos dinucleares depende en gran medida de la naturaleza del grupo alquilante unido a los átomos de azufre, lo que permite aislar el complejo dinuclear o el complejo proveniente de la fragmentación del ligante según sea el caso.

7. Se observa una disminución en el carácter reactivo de los ligantes hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, producto del cambio en la capacidad coordinativa del átomo de azufre del grupo sulfóxido (Serie de ligantes IV), lo cual se demuestra por los bajos rendimientos de los complejos obtenidos y de forma especial el aislamiento del complejo **29a** en el cual los átomos de azufre se encuentran protegidos por grupos metilo.
8. En el caso de los ligantes de tipo V se observa que el intercambio de uno de los átomos de azufre por uno de nitrógeno, afecta la reactividad de los ligantes frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y aunque cualitativamente se observa la formación de un producto su aislamiento fue imposible aún bajo condiciones de atmósfera inerte.
9. Con respecto a la reactividad de los ligantes de tipo VI, se observa que la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se dirige hacia la hidrazona, no existiendo fragmentación del enlace N-N de manera similar a los complejos obtenidos a partir de los ligantes **4-6**.²³
10. Se estableció y corrigió la estructura propuesta con anterioridad para el complejo **10e** en lugar de las estructuras **10c** ó **10d**, confirmándose por difracción de Rayos X de monocristal su arreglo estructural, de igual forma se confirmó la estructura para los complejos **10b, 13b, 16a, 17a, 18a, 24a, 26a y 34a**.
11. Se propusieron mecanismos de reacción acordes a las evidencias experimentales, para explicar la formación de los complejos dinucleares de hierro obtenidos, en los cuales se pone en evidencia que la regioselectividad en la activación del enlace C-S, se da por la formación de un complejo quelato donde los átomos donadores son el oxígeno del grupo cetona y el azufre que se encuentra *sin* a este último.

REFERENCIAS

1. T. J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature*, **1951**, *168*, 1039.
2. J.P. Collman, L.S. Hegedus, J. R. Norton, R.G. Finke, "Principles and applications of organotransition metal chemistry", University Science Books, 1987, pag. 137-9.
3. A.J. Pearson, "Iron compounds in organic chemistry", Academic Press, 1994, San Diego, p. 199-270.
4. L. S. Hegedus, "Transition metals in the synthesis of complex organic molecules". University Science Books, Mill Valley, 1994, pag. 135-136.
5. E. Weiss, K. Stark, J. E. Lancaster y H. D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, **1963**, *46*, 288.
6. A.J. Pearson, *Metallo-organic Chemistry*, John Willey, **1985**, pp. 2-21 y 163-175.
7. a) J.A. S. Howell, B.f. G. Johnson, P.L. Josty, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 329. b) J. P. Domingos, J. S.A. Howell, B.F. G. Johnson, J. Lewis, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 103.
8. a) C. R. Graham, G. Scholes, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1180, b) M. Brookhart, G.O. Nelson, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *164*, 193.
9. a) S.E. Thomas, T.N. Danks, D. Rakshit, *Philos. Trans. R. Soc. London A.* **1998**, *326*, 611. b) N.W. Alcock, C.J. Richards, S.E. Thomas, *Organometallics*, **1991**, *10*, 231
10. H. Fleckner, f.W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2027.
11. H.J. Knölker, G. Baum, N. Foitzik, H. Goesmann, P. Gonser, P.G. Jones, H. Röttele, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 993.
12. L. Brandsna, S. F. Vasilesky, H. D. Verbré, *Application of Transition Metal Catalyst in Organic Chemistry*, Springer, **1999**, p.254-307.
13. D.H.R. Barton, A.A.L. Gunatilaka, T. Nakanishi, H. Patin, D.A. Widdowson, B.R. Worth, *J. Chem Soc. Perkin Trans. I*, **1976**, 821.
14. G. Evans, B.F.G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *102*, 507.
15. a) L. R. Cox, S. V. Ley, *Chem Soc. Rev.* **1998**, *27*, 301. b) Y. Takemoto, Y. Baba, N. Yoshikawa, C. Iwata, T. Tanaka, T. Ibuka, *Chem. Commun.* **1998**, 1911.
16. H.J. Knölker, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 151.
17. M. Frank-Neuman, P.J. Olson, *Synlett*, **1991**, 891.

18. a) W. A. Donaldson, P.T. Bell, Z. Wang, D. W. Bennett, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 32, 5892. b) V. Prahald, W.A. Donaldson, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 9169. c) T. J. Benvegnu, L.J.Toupet, R. Grée, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 11811. d) T. J. Benvegnu, R. Grée, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 11821.
19. C. Iwata, Y. Takemoto, *Chem. Commun.*, **1996**, 2497.
20. S. Bernès, R. A. Toscano, A. C. Cano, O. G. Mellado, C. Alvarez-Toledano, H. Rudler, J. Daran, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 498, 15.
21. a) S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura, *Inorg.Chem.*, **1967**, 6, 20. b) A. de Cian, R.E. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1968**, 348.
22. C. Alvarez, R. Gutiérrez, R. A. Toscano, M. Moya, L. Velasco, R. Rosas, R. Tapia, G. Penieres, *J. Coord. Chem.* **1999**, 48, 383.
23. C. Alvarez-Toledano, R. Gutiérrez-Pérez, R. A. Toscano, M. Moya-Cabrera, T. Haquet, M. C. Ortega, A. Cabrera, *Polyhedron* **2001**, 20, 215.
24. C. Alvarez-Toledano, J. Enríquez, R. A. Toscano, M. Martínez-García, E. Cortés-Cortés, Y. Osornio, O. García, R. Gutierrez-Pérez, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 577, 38.
25. O. García-Mellado, Síntesis, caracterización y comportamiento químico de compuestos organometálicos de hierro (0) de ligantes carbonílicos α,β -insaturados. Tesis de Doctorado, UNAM, **1997**.
26. A. Tullier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 2182.
27. D. L. Huges, G. L. Leigh, D. Paulson, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 120, 191.
28. Fernando Ortega-Jiménez, Estudio de la reactividad del 4-Fenil-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3E-buten-2-ona, frente al nonacarbonilhierro. Tesis de Licenciatura, UNAM, **1999**.
29. R. B King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1584.
30. L. Markó, B. Markó-Monostyory en *Organometallic Chemistry*. The organic chemistry of iron. Ed. E.A. Koerner Von Gurtorf, F.W. Grevels, I. Fischler, *Vol 2*, Academic Press, New York, **1981**, pp. 189-261.
31. a) D.Seyferth, G. B. Womack, M. K.Gallagher, *Organometallic*, **1987**, 6, 283.
32. A.Shawer, P.J. Fitzpatrick, K. Steliow, I.S. Butter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1313.
33. a)R. Karl Dieter, *Tetrahedron*, **1986**, 42, 3029. b) P. Yates, T.R. Lynch, D. R. Moore, *Can. J. Chem.*, **1971**, 49, 1467.

34. D.F. Shriver, K.H. Whitmire en "*Comprehensive Organometallic Chemistry*". The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds. (eds.) G. Wilkinson, F.G. Stone, E. W. Abel. Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982, p.251-2.
35. a) A.M. Brodie, B.F.G. Johnson, P.L. Josty, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1972**, 2031. b) R. Burt, M. Cooke, M. Green, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 2975. c) A. J. Deeming en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, The synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds. (eds.) G. Wilkinson, F.G. Stone, E. W. Abel. Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, **1982**, pp. 378-511.
36. a) C. Alvarez-Toledano, S. Hernández-Ortega, S. Bernes, R. Gutiérrez-Pérez, O. García-Mellado, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 549, 49. b) F. Ortega-Jiménez, M.C. Ortega-Alfaro, J.G. López-Cortés, L. Velasco-Ibarra, E. Peña-Cabrera, C. Alvarez-Toledano, *Organometallics*, **2000**, 19, 4127.
37. J.A.S. Howell, B.F. Jonsen, P.L. Josty, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 39, 329.
38. C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165.
39. M. B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure*. 5a. John Wiley and Sons, USA, **2001**, pp 363-380.
40. G. Reichenbach, G. Cardaci, G.G. Aloisi, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 134, 47.
41. a) F. R. Hartley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1972**, 11, 596. b) A. R. Luxmoore, M.R. Trutter, *Acta Cryst.*, **1962**, 15, 1117. c) C. Pedone, A. Sirigu, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 971
42. a) Ed. A.J. Boulton, A. McKillop, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Six membered rings with one N atom. Vol 2, Pt. 2*, Pergamon Press, Oxford, **1984**, p. 1-580. B) R. A. Abramovith, J. G. Saja en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Ed. por A. R. Katritzky, A.J. Boulton, Vol. 6, Academic Press, New York, **1966**, pp. 229-345.
43. a) R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 82, 2460. b) N.S. Nametkin, V.D. Tyurin, M.A. Kukina, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 149, 355.
44. a) R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 195. b) L. Maresca, F. Greggio, G. Sbrignadello, G. Bor, *Inorg. Chim. Acta*, **1971**, 5, 667. c) G. Natile, L. Maresca, G. Bor, *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, 23, 37.
45. a) L. F. Dahl, C. H. Wei, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 328. b) A. Winter, L. Zsolnai, G. Z. Huttner, *B. Naturforsch, Anorg. Chem. Org. Chem.*, **1982**, 37B, 1430.

-
46. L. F. Dahl, C. H. Wei, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 493.
47. R.B.King, P.M. Treichel, F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 3600.
48. H. D. Kaesz, R.B. King, T.A. Manuel, L.D. Nichols, F. G. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4749.
49. G. J. Kruger, L. Linford, H.G. Raubenheimer, A.A. Chalmers, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 262, 69.
50. a) G.N. Schrauzer, H. N. Rabinowitz, J. A. K. Frank, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 212. b) G.N. Schrauzer y H. Kish, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 2501.
51. A. Thuillier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1959**, 1398.
52. a) R. K. Dieter, L. A. Silks, III, J.R. Fishpaigh, M.E. Kastner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4679. b) Z. Rappoport, B. Avramovitch, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1397 y referencias ahí citadas.
53. N.S. Nametkin, V.D. Tyurin, M.A. Kukina, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 149, 355.
54. a) M. Poliakoff, I. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 1351. b) M. Poliakoff, I. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 2276.
55. C. Alvarez-Toledano, E. Delgado, B. Donnadiou, M.A. Gómez, E. Hernández, G. Martín, F. Ortega-Jiménez, F. Zamora, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 562.
56. I. Shahak, Y. Sasson, *Tetrahedron*, **1973**, 4207.
57. a) K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoridis, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3027. b) L. Lewin, *J. Prakt. Chem.*, **1928**, 118, 282.
58. a) P. Yates, T.R. Lynch, D.R. Moore, *Can. J. Chem.*, **1962**, 2182. b) R. K. Dieter, *Tetrahedron*, **1986**, 42, 3029.
59. J. Messelhauser, K. U. Gutensohn, I. P. Lorenz, W. Hiler *J. Organomet. Chem.* **1987**, 321, 377.
60. L.F. Dahl, C.H. Wei, *Inorg Chem.*, **1965**, 4, 1.
61. R. Gompper, W. W. Topfl, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 2871
62. a) S.M.S. Chauchan, H. Junjappa, *Synthesis*, **1975**, 798. b) A. Kumar, V. Aggarwal, H. Ila, H. Junjappa, *Synthesis*, **1980**, 748. c) W.D. Rudolf, M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* **1977**, 319, 545.
63. W.D. Rudolf, A. Schierhorn, M. Augustin, *Tetrahedron*, **1979**, 35, 551

-
64. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simos, T. Clerc, *Tables of Spectral for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag., New York, **1983**.
65. C. Pouchert y J. Behnke, *The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra.*, Aldrich Chemical Company, Inc., USA, **1993**, 2, 830.
66. a) H. J. Knölker, G. Baum, N. Foitzik, H. Goesmann, P. Gonser, P. G. Rohde, H Röttele, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 993. b) W. Imhof, *Organometallics*, **1999**, 18, 4845. c) F. Muller, G. Van Koten, K. Vrieze, K.A.A. Duineveld, D. Heijdenrijk, A.N.S. Mack, C.H. Stam, *Organometallics*, **1989**, 8, 1324.
67. A. Winter, L.Zsolnai, G. Z Huttner, *B. Naturforsch Anorg. Chem.*, **1982**, 37B, 1430.
68. A. de Cian, R.E. Weiss, Y. Chauvin, D. Commereuc, D. Hugo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 249.
69. a) R. Siebenlist, H.W. Frühauf, K. Vrieze, W.J.J. Smeets, A. L. Spek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 907. b) R. Siebenlist, H.W. Frünhauf, K. Vrieze, *Organometallics*, **2000**, 19, 3016.
70. H.J. Knölker, E. Baum, P. Gonser, G. Rohde, H Röttele, *Organometallics*, **1998**, 17, 3916.
71. a) A.F. Hegraly, F.L. Scott, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 1957. b) A.F. Hegraly, F.L. Scott, *J. Chem. Soc (B)*, **1966**, 672.
72. J.M.J. Tronchet, B. Baehler, N. Lehong, P. F. Livio, *Helv. Chim. Acta*, **1971**, 54, 921.
73. E. Tahr, H.D. Rupp, *Ann. Chem.*, **1968**, 93, 712.
74. W.A.F. Glandstone, J.B. Aylward, R.O.C. Norman, *J. Chem. Soc(C)*, **1969**, 2587.
75. a) C.J. Brown, *Acta Cryst.*, **1966**, 21, 146. b) C. H. Chang, R.F. Porter, S.H. Baver, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5313. c) R. Allmann en PATAI, *The Chemistry of Diazonium and Diazo groups*, pt. 1, Willey, New York, **1975**, p. 23.
76. K. Stark, J. E. Lancaster, H. D. Weiss, *Z. Naturforsch*, **1964**, B19, 284.

APÉNDICE

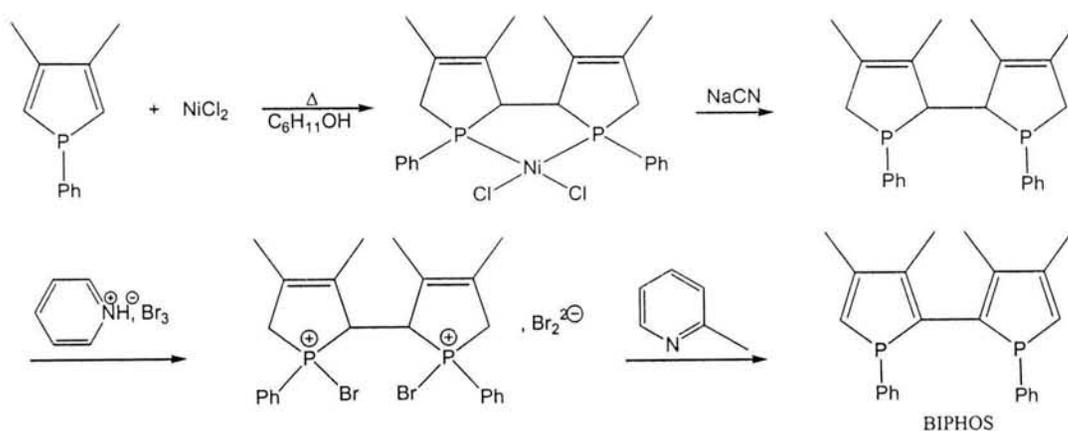
INTRODUCCIÓN

El propósito de este apéndice es informar sobre los resultados obtenidos durante una estancia de investigación realizada en el Laboratorio de Química de Coordinación (CNRS) en Toulouse, Francia bajo la asesoría del Profesor Jean-Claude Daran y la Dra. Maryse Gouygou, quienes desarrollan la síntesis asimétrica de ligantes con aplicaciones a la catálisis homogénea.

ANTECEDENTES

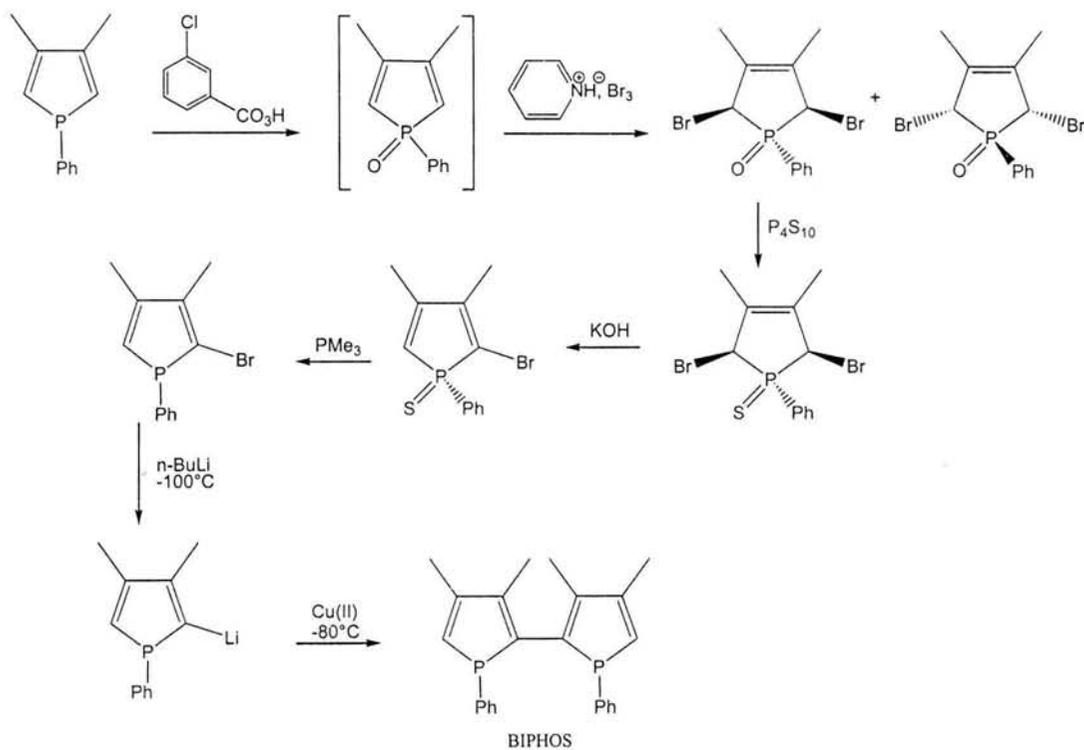
El objetivo general de este proyecto es la síntesis de nuevos 2,2'-bifosfoles, compuestos que juegan un papel muy importante como auxiliares quirales en los procesos catalíticos asimétricos, especialmente las difosfinas C₂-simétricas.

En 1994, el equipo de investigación del Profesor Daran enfocó su atención al estudio de las difosfinas C₂-simétricas que involucran dos tipos de quiralidad, la quiralidad planar y la quiralidad central.¹ Los primeros estudios sobre este tipo de compuestos se realizaron con el ligante bidentado 1,1-difenil-3,3',4,4'-tetrametil-2,2'-bifosfol (BIPHOS), el cual es un ligante eficiente para coordinar metales de transición y fue sintetizado por F. Mathey,² primeramente de acuerdo al esquema 1 en un rendimiento global del 25%.

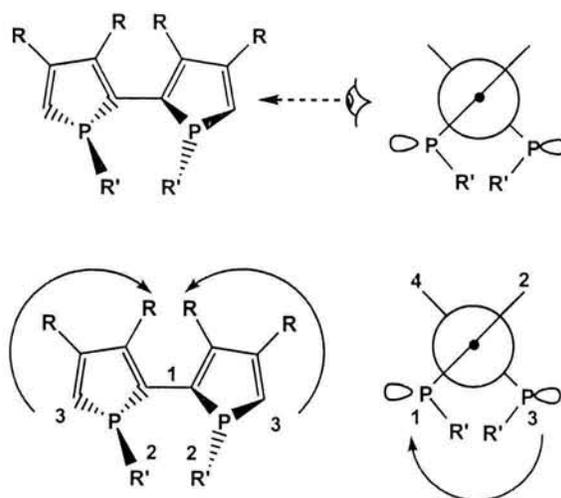


Esquema 1

Sin embargo, este método tiene como desventaja que no siempre es reproducible, por lo que una metodología más efectiva para su preparación fue desarrollada posteriormente³ y aunque involucra más etapas de síntesis, el rendimiento global que se tiene es del 35% (Esquema 2).

**Esquema 2**

En este compuesto se combinan tanto la quiralidad axial generada por el fragmento bifosfol y la central en los átomos de fósforo descrita entre corchetes (Esquema 3).



$R_{(RR)}$

Esquema 3

Se demostró que esta fosfina es estereolábil en solución, es decir, es un ligante quiral flexible ya que existe como una mezcla de 6 estereoisómeros en solución correspondientes a 3 pares de enantiómeros, los cuales se encuentran en un equilibrio rápido en solución, debido a la inestabilidad de la quiralidad axial generada por el fragmento bifosfol (Figura 1).⁴

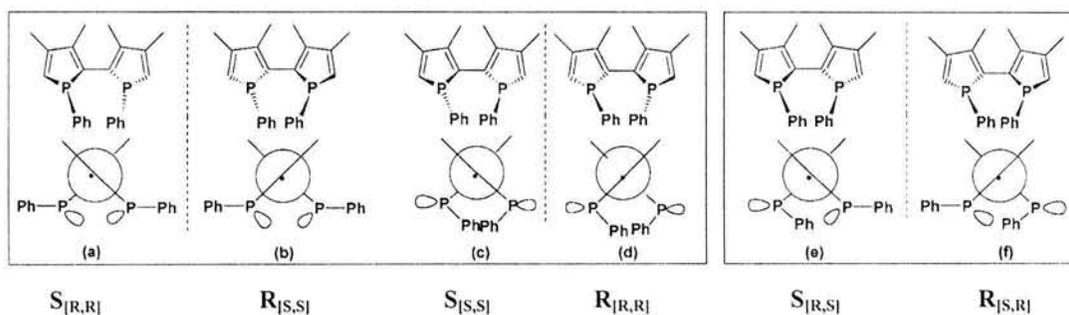


Figura 1

Esta estereolabilidad es superada en el estado sólido, mediante una cristalización fraccionada que induce a una resolución espontánea, de este modo los estereoisómeros del BIPHOS correspondientes a los enantiómeros más estables, han podido ser

caracterizados totalmente por su estudio de difracción de rayos-X de monocristal,^{3,5} estableciéndose su configuración absoluta, que corresponde a los enantiómeros $S_{[R,R]}$ y $R_{[S,S]}$, la cual se encuentra definida en primer lugar por la configuración axial y la configuración central de los átomos de fósforo, encerrada entre paréntesis.

Adicionalmente, se encuentra informado que se pueden obtener en forma cuantitativa complejos de paladio que contienen este ligante en formas enantioméricamente puras y estables⁶ si se manipula adecuadamente la condiciones de reacción. Cabe destacar, que el complejo $PdCl_2(BIPHOS)$ ⁷ posee propiedades catalíticas importantes que son comparables a otros sistemas catalíticos como CHIRAPHOS,⁸ BPPF,⁹ DPPBA¹⁰ y BIPNOR¹¹/ Pd^{II} en reacciones de sustitución alílica, por lo que esta nueva familia de compuestos promete ser efectiva en la catálisis asimétrica.

Con el propósito de generalizar el uso de ligantes tipo bifosfol, en catálisis asimétrica, es necesario controlar la quiralidad axial en éstos, lo cual se puede hacer de dos formas.

- a) Introduciendo un controlador quiral en el fragmento del 2,2'-bifosfol, el cual puede ser una cadena quiral que conecte los 2 átomos de fósforo para anclar el movimiento del BIPHOS.
- b) Por complejación, seleccionando la mejor configuración que acomode al centro metálico.

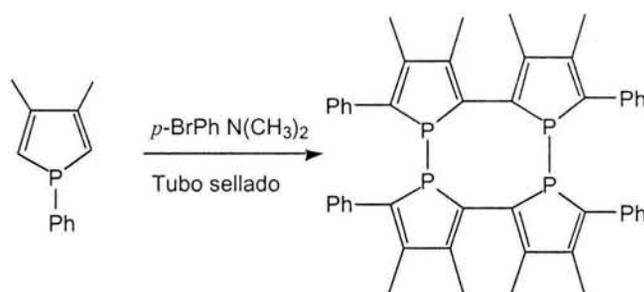
De esta forma, al fijar la quiralidad se puede acceder a la obtención de nuevos bifosfoles en formas enantioméricamente puras.

OBJETIVOS

1. Anclar la quiralidad axial en un ligante análogo al BIPHOS mediante un puente que permita unir ambos átomos fósforo
2. Sintetizar complejos de [paladio-bifosfol] en formas enantioméricamente puras

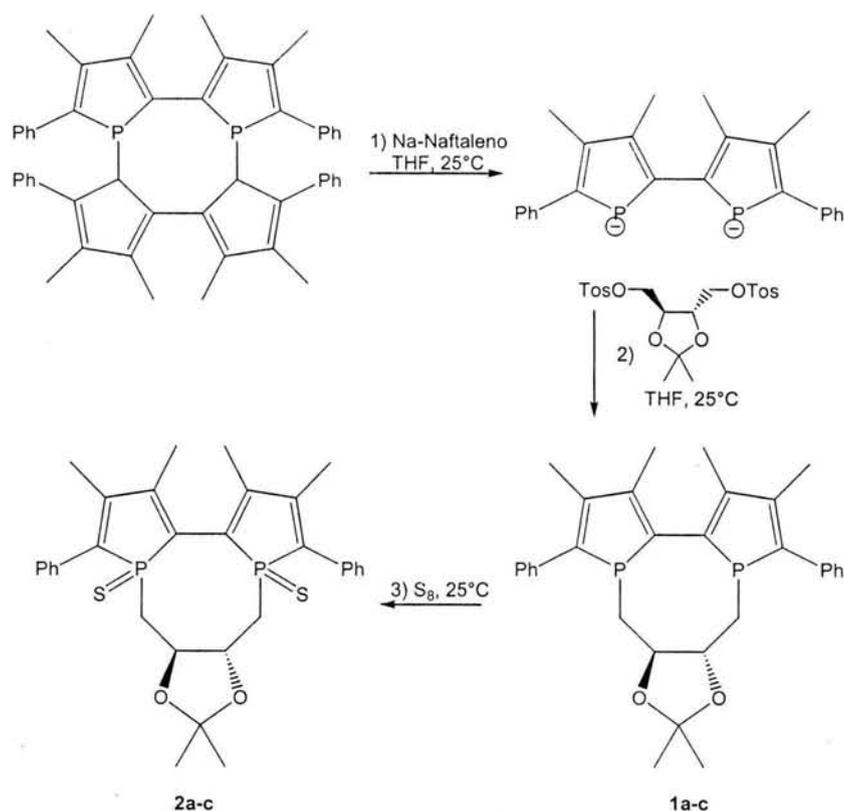
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a que el BIPHOS posee en su estructura un grupo fenilo unido a cada átomo de fósforo que impide la introducción del inductor quiral, es necesario llevar a cabo el rompimiento del enlace P-Ph, lo cual generaría sub-productos indeseables en la reacción, para evitar esto, se preparó el tetrafosfol cíclico **1** obtenido a partir de la reacción del 2,3-Dimetil-P-fenilfosfol en presencia de *p*-Bromo-N,N-dimetilanilina (Esquema 3).¹²



Esquema 3

Una vez sintetizado, se investigó la reacción del anión 2,2'-bifosfolilo con el (R,R)-2,2'-Dimetil-4,5-dimetilentosilil-1,3-dioxalano (Esquema 4), siguiendo como modelo los trabajos de Kagan y colaboradores¹³ y Tanaka y colaboradores¹⁴, obteniéndose en un 54% de rendimiento una mezcla de diastereómeros **1a** ($\delta_P = 6.13$), **1b** ($\delta_P = 0.48$ (d), 9.06(d), $J_{PP} = 8.1$ Hz) y **1c** ($\delta_P=8.31$), en una proporción 13:31:56.



Esquema 4

Debido a la inestabilidad en el aire de los átomos de fósforo en su forma libre, se realizó la protección de los mismos mediante una reacción de sulfuración obteniéndose **2a-c**, este proceso ocurre con retención de la configuración del fósforo. Los disulfuros obtenidos se separaron por cromatografía en columna utilizando gel de sílice como soporte y Pentano/ CH_2Cl_2 en diferentes gradientes. Se caracterizaron completamente por las técnicas espectroscópicas convencionales (E.M., RMN ^{31}P , ^1H y ^{13}C).

En la espectrometría de masas de ellos se observa el ión molecular que corresponde al pico base del espectro en 565 m/z . Asimismo, se confirma su composición por análisis elemental encontrándose resultados satisfactorios.

En la RMN de ^{31}P (100 MHz) de la mezcla se detectan 4 señales, dos de las cuales pertenecen al isómero **2c**, en el cual ambos átomos de fósforo son inequivalentes (2a: $\delta=54.93$, 2b: $\delta=53.37$ y 2c: $\delta=51.05$, 55.36). De la integración de estas señales se encontró la misma proporción de cada isómero comparada con la mezcla **1a/1b/1c**.

Se lograron obtener cristales de cada uno de ellos por difusión lenta entre el diclorometano y el pentano, con los cuales se confirmó su estructura mediante difracción de rayos-X de monocristal (Figuras 2-4, Tabla 2).

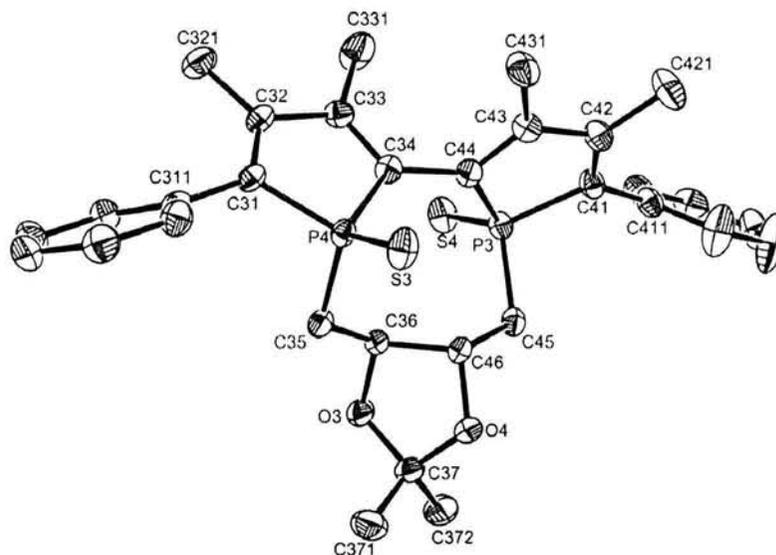


Figura 2. Vista molecular del isómero **2a**: $S_{[\text{Rp,Rp,Rc,Rc}]}$. Elipsoides al 50%

Tabla 1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para **2a**

Distancias de enlace (Å)					
P(3)-C(34)	1.802(3)	P(3)-C(35)	1.814(3)	P(3)-S(3)	1.9484(13)
P(3)-C(31)	1.801(3)	C(31)-C(32)	1.351(5)	C(32)-C(33)	1.497(4)
C(33)-C(34)	1.334(5)				
Ángulos de enlace (°)					
C(35)-P(3)-S(3)	112.75(12)	C(31)-P(3)-C(34)	93.33(14)	C(34)-P(3)-C(35)	108.93(14)
C(44)-C(34)-P(3)	125.5(2)	C(31)-P(3)-S(3)	119.01(10)	C(34)-P(3)-S(3)	115.55(11)
C(32)-C(31)-P(3)	108.7(2)	C(33)-C(34)-P(3)	108.4(2)		

Tabla 2. Datos cristalográficos para 2a, 2b y 2c

Compuesto	2a 2b	2c
Fórmula	(C ₃₁ H ₃₄ O ₂ P ₂ S ₂) ₄	C ₃₁ H ₃₄ O ₂ P ₂ S ₂
Peso molecular (g/mol)	2258.57	564.64
Tamaño del cristal (mm ³)	0.56 x 0.26 x 0.08	0.4 x 0.32 x 0.32
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P1	P 2 ₁
Parámetros de celda	a = 10.9358(9) Å α=93.484(11)° b = 12.2064(11) Å β=100.258(11)° c = 24.537(2) Å γ=112.899(9)°	a = 8.9710(16) Å α= 90° b = 14.164(2) Å β= 93.02(2)° c = 11.563(2) Å γ = 90°.
Volumen (Å ³)	2938.2(5)	1467.3(4)
Z	1	2
D _{calc} (mg/m ³)	1.276	1.278
No. De reflexiones colectadas	29430	14704
No. De reflexiones independientes	21206 [R(int) = 0.0481]	5718 [R(int) = 0.0681]
Dato/parámetros	21206 / 1379	5718 / 340
Indices R Final [I>2σ(I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0773	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0665
Indices R (todos los datos)	R1 = 0.0507, wR2 = 0.0820	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0684
Goodness-of-fit on F ²	0.929	1.042
Método de refinación	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Parámetro Flack (parámetro enantiopolo)	-0.04(4)	-0.04(5)

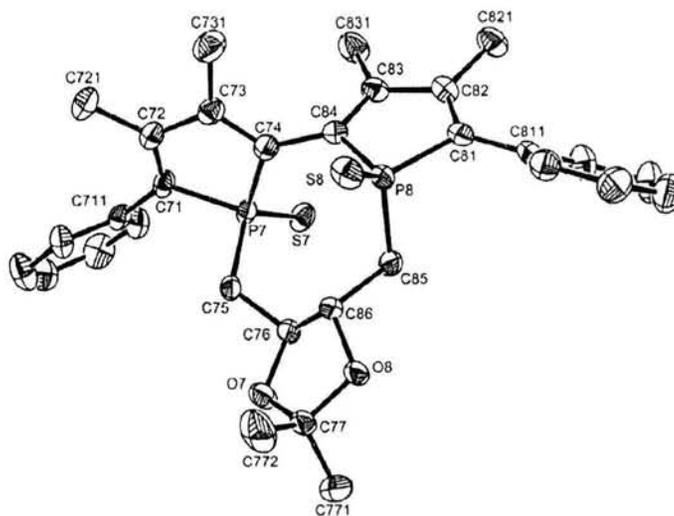
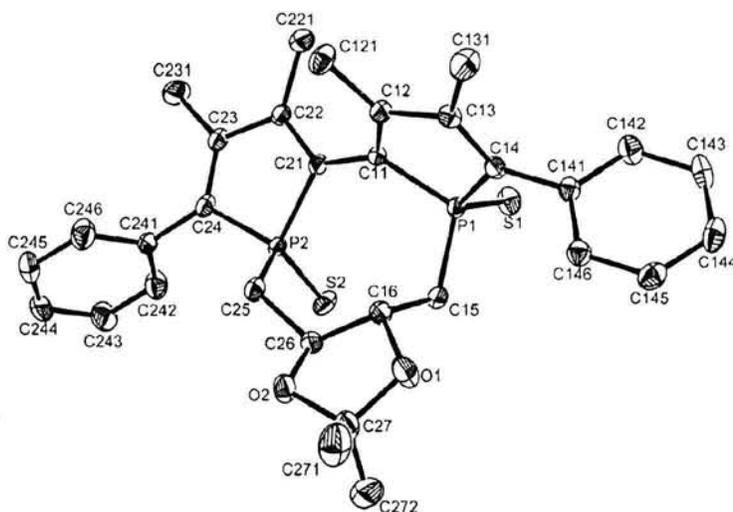


Tabla 3. Distancias y ángulos selectos para **2b**

Distancias de enlace (Å)					
P(7)-C(74)	1.800(4)	P(7)-C(71)	1.819(3)	C(71)-C(72)	1.335(5)
P(7)-C(75)	1.818(3)	C(72)-C(73)	1.492(5)	C(72)-C(721)	1.501(5)
C(74)-C(84)	1.475(4)	C(73)-C(731)	1.493(6)		
Ángulos de enlace (°)					
C(74)-P(7)-C(71)	92.26(16)	C(74)-P(7)-C(71)	92.26(16)	C(74)-P(7)-C(71)	92.26(16)
C(74)-P(7)-C(75)	109.93(15)	C(74)-P(7)-C(75)	109.93(15)	C(74)-P(7)-C(75)	109.93(15)
C(84)-C(74)-P(7)	122.2(2)				

**Figura 4.** Vista molecular del isómero **2c**: $S_{[R_p, S_p, R_c, R_c]}$. Elipsoides al 50%.**Tabla 4.** Distancias y ángulos selectos de enlace para **2c**

Distancias de enlace (Å)					
P(1)-C(14)	1.8025(18)	P(1)-C(15)	1.808(2)	C(14)-C(13)	1.342(3)
P(1)-C(11)	1.8163(18)	P(1)-S(1)	1.9443(7)	C(13)-C(12)	1.498(2)
C(12)-C(11)	1.356(3)	C(11)-C(21)	1.460(2)		
Ángulos de enlace (°)					
C(14)-P(1)-C(15)	105.44(9)	C(14)-P(1)-C(11)	92.62(8)	C(15)-P(1)-C(11)	109.05(8)
C(14)-P(1)-S(1)	116.41(6)	C(15)-P(1)-S(1)	111.84(7)	C(13)-C(14)-P(1)	110.03(13)
C(12)-C(11)-P(1)	108.31(13)	C(21)-C(11)-P(1)	125.73(14)		

El análisis de sus estructuras es particularmente interesante, ya que permite diferenciar cada uno de los diastereoisómeros en la forma azufrada. Las especies **2a** y **2b** contienen ambos átomos de azufre dispuestos en la misma orientación, sin embargo, para el isómero mayoritario **2c** los átomos de azufre se encuentran dispuestos en orientaciones opuestas.

El diastereómero minoritario **2a** muestra una estereoquímica (*R,R*) asociada a los átomos de fósforo y una quiralidad axial (*S*) (Figura 2) como lo muestra el ángulo diedro P3-C44-C34-P4 de $91.98(34)^\circ$; mientras que el diastereómero **2b** presenta una estereoquímica (*S,S*) para los átomos de fósforo y una quiralidad axial (*R*) (Figura 3), el ángulo diedro P7-C74-C84-P8 es $-82.68(37)^\circ$, para este caso en particular el compuesto co-cristalizó junto con el diastereoisómero **2a**, encontrándose 4 moléculas dentro de la celda cristalina, dos de las cuales corresponden al isómero **2b**. El diagrama de la celda cristalina se encuentra representado en la figura 5.

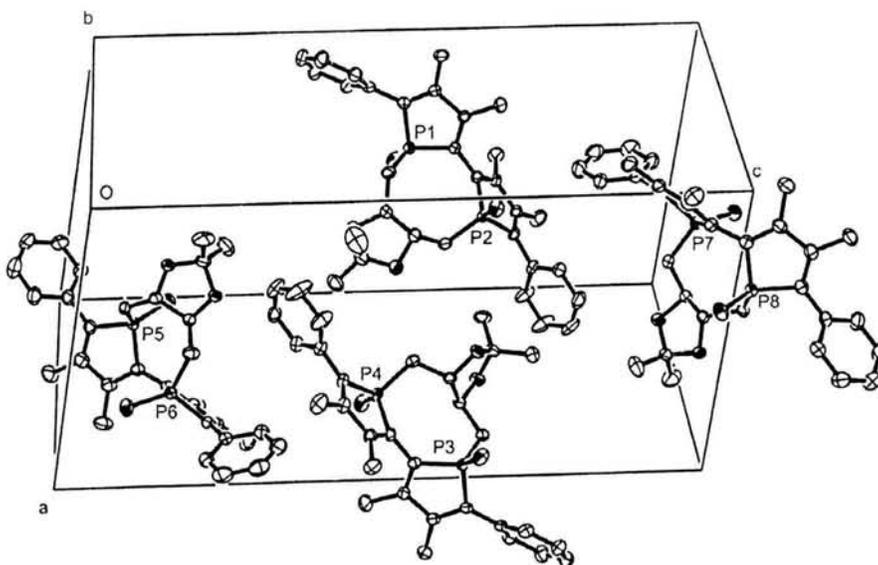
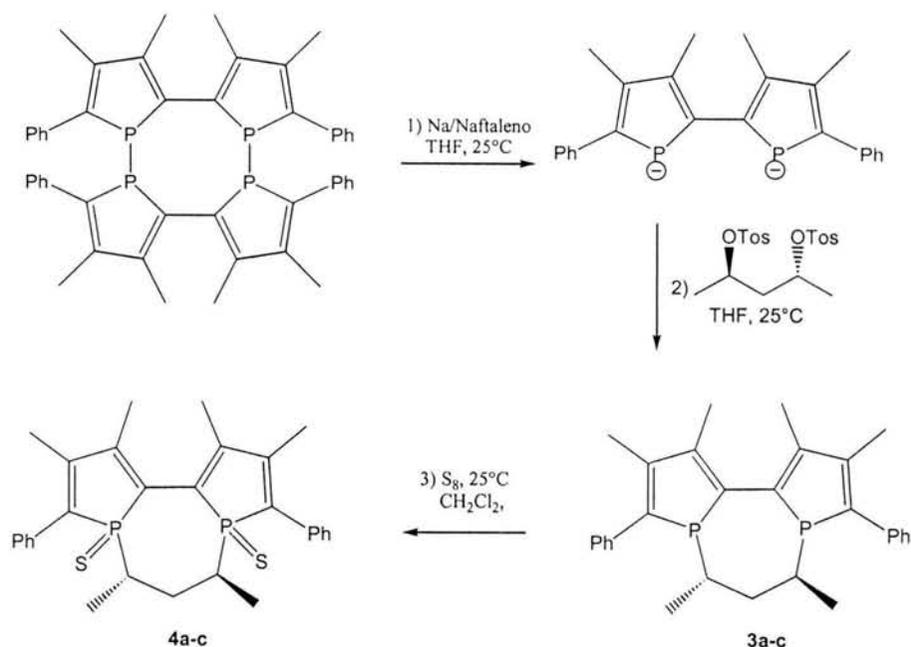


Figura 5. Diagrama de la celda cristalina de **2a** y **2b**

Finalmente, el diastereómero mayoritario **2c** posee una quiralidad central para los átomos de fósforo (*R,S*) lo que indica que los dos átomos de fósforo son diastereotópicos, corroborándose además por la presencia de 2 señales en la RMN de ^{31}P y una quiralidad axial (*S*) (Figura 4), con un ángulo diedro entre los átomos P2-C21-C11-P1 de $50.36(20)^\circ$. Las distancias y ángulos selectos de enlace se encuentran en las Tablas 2-4.

Debido a que el tamaño del puente es muy grande para lograr anclar la quiralidad axial de la molécula, es posible aislar 3 diastereómeros de los 6 posibles como lo demuestran las proporciones obtenidas de cada uno de ellos. Asimismo, se observa que el inductor quiral que se introduce no es eficaz debido a que el diastereoisómero mayoritario (**2c**) posee configuraciones opuestas en los átomos de fósforo. Para verificar la estabilidad estereoquímica de los diastereómeros **2a**, **2b** y **2c** se realizó un estudio por resonancia magnética nuclear de ^{31}P , encontrándose que poseen una quiralidad axial estable a temperatura ambiente y aún cuando se calientan a 100°C en Tolueno, estos resultados demuestran que no hay interconversión entre las especies.

Dados los resultados obtenidos, se decidió reducir el tamaño del puente para lo cual se llevó a cabo la reacción, utilizando el Ditosilato del (*R,R*)-2,4-pentanodiol (Esquema 5), obteniéndose una mezcla de 3 diastereoisómeros en un rendimiento total del 65% y una proporción de 80%, 15%, 5% respectivamente la cual se calculó por la integración de su señales en el espectro de RMN de ^{31}P (81 MHz) de la mezcla (3a: $\delta_{\text{P}} = 18.27$, 3b: $\delta_{\text{P}} = 31(d)$, 27(d), $J_{\text{PP}} = 42\text{ Hz}$ y 3c: $\delta_{\text{P}} = 16$).



Esquema 5

Como en el caso precedente, debido a la inestabilidad en el aire de los átomos de fósforo en su forma libre, se realizó la protección de los mismos mediante una reacción de sulfuración obteniéndose **4a-c**. Los disulfuros obtenidos se separaron por cromatografía en columna utilizando gel de sílice como soporte y Pentano/CH₂Cl₂ en diferentes gradientes, sin embargo solamente fue posible aislar **4a** y **4c**, los cuales se caracterizaron completamente por las técnicas espectroscópicas convencionales (E.M., RMN ³¹P, ¹H y ¹³C).

En la espectrometría de masas de **4a** y **4c** se observa el ión molecular que corresponde al pico base del espectro en 507 *m/z*. Asimismo, se confirma la composición de ellos por análisis elemental encontrándose resultados satisfactorios.

En la RMN de ³¹P (81 MHz) de la mezcla se detectan como en el caso anterior 4 señales, (**4a**: δ= 58.37, **4b**: δ=67.27, 63.31 y **4c**: δ=64.694) en misma proporción, comparada con los resultados obtenidos a partir de la mezcla de **3a-c**.

Una vez que **4a** y **4b** fueron aislados, se logró obtener cristales de ellos por difusión lenta entre el diclorometano y el pentano, pudiéndose confirmar su estructura mediante difracción de rayos-X de monocristal (Figuras 6 y 7).

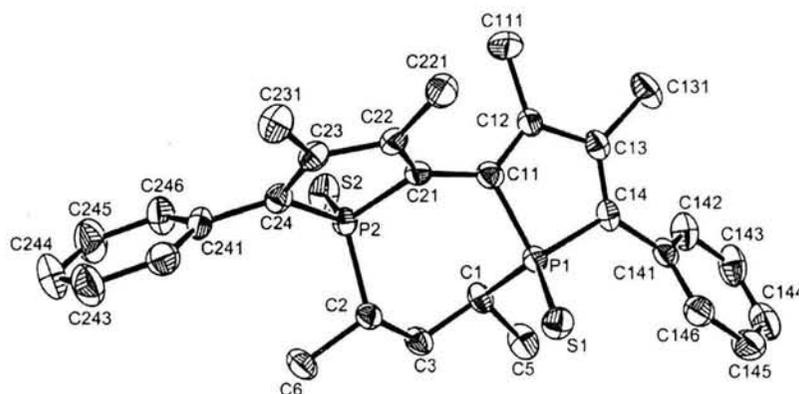


Figura 6. Vista molecular del Isómero **4a**: $R_{[Sp,Sp,Sc,Sc]}$. Elipsoides al 50%

Tabla 5. Datos cristalográficos para **4a** y **4c**

Compuesto	4a	4c
Fórmula	$C_{29}H_{32}P_2S_2$	$C_{29}H_{32}P_2S_2$
Peso molecular (g/mol)	506.61	506.61
Tamaño del cristal (mm ³)	0.74 x 0.15 x 0.14	0.32 x 0.28 x 0.20
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico*
Grupo espacial	$P2_12_1$	$P2_1$
Parámetros de celda	$a = 6.568(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.0^\circ$ $b = 12.240(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90.0^\circ$ $c = 33.217(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.0^\circ$	$a = 12.2245(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.6665(10) \text{ \AA}$ $\beta = 90.08(1)^\circ$ $c = 13.3653(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å ³)	2670.4(8)	2723.0(4)
Z	4	4
D_{calc} (mg/m ³)	1.260	1.236
No. De reflexiones colectadas	20164	20784
No. De reflexiones independientes	5457 [R(int) = 0.0478]	10919 [R(int) = 0.0451]
Dato/parámetros	5457 / 305	10919 / 608
Indíces R Final [I>2σ(I)]	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0720	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0834
Indíces R (todos los datos)	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0733	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0862
Goodness-of-fit on F ²	1.044	1.028
Método de refinación	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Parámetro Flack (Parámetro de enantiopolo)	0.00(6)	-0.07(6)

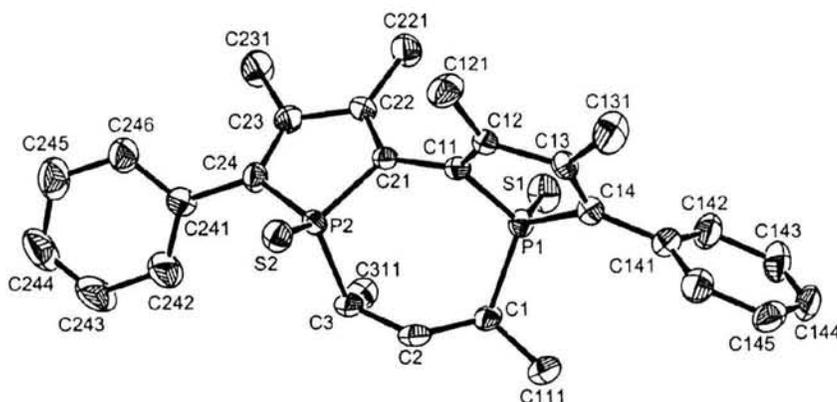
*Aunque el cristal posee un ángulo β muy cercano a 90° , este emula un sistema cristalino ortorrómbico, debido a que es un cristal gemelo

Tabla 6. Distancias y ángulos selectos de enlace para **4a**

Distancias de enlace (Å)					
P(1)-C(11)	1.8025(19)	P(1)-C(14)	1.8094(18)	P(1)-C(1)	1.8336(18)
P(1)-S(1)	1.9553(7)	C(11)-C(12)	1.336(3)	C(11)-C(21)	1.457(2)
C(12)-C(13)	1.492(3)	C(13)-C(14)	1.346(3)		
Ángulos de enlace (°)					
C(11)-P(1)-C(1)	103.44(9)	C(14)-P(1)-C(1)	108.19(9)	C(11)-P(1)-S(1)	116.58(7)
C(12)-C(11)-P(1)	109.57(14)	C(1)-P(1)-S(1)	115.25(7)	C(14)-P(1)-S(1)	117.96(7)
C(13)-C(14)-P(1)	108.87(13)	C(21)-C(11)-P(1)	121.10(13)	C(11)-P(1)-C(14)	92.39(9)

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace selectos para **4c**

Distancias de enlace (Å)					
P(1)-C(11)	1.781(4)	P(1)-C(14)	1.818(4)	P(1)-C(1)	1.868(4)
P(1)-S(1)	1.9525(14)	C(11)-C(12)	1.347(6)	C(11)-C(21)	1.482(5)
C(12)-C(13)	1.504(5)	C(13)-C(14)	1.326(6)		
Ángulos de enlace (°)					
C(11)-P(1)-C(14)	92.39(18)	C(11)-P(1)-C(1)	108.67(17)	C(14)-P(1)-C(1)	111.17(18)
C(11)-P(1)-S(1)	115.70(13)	C(1)-P(1)-S(1)	110.72(14)	C(14)-P(1)-S(1)	116.85(13)
C(12)-C(11)-P(1)	110.1(3)	C(13)-C(14)-P(1)	109.1(3)	C(21)-C(11)-P(1)	121.7(3)

**Figura 7.** Vista molecular del Isómero **4c**: $S_{[R_p,R_p,S_c,S_c]}$. Elipsoides al 50%

Los valores de ángulos y distancias de enlace están de acuerdo con los valores informados en la literatura para estructuras similares.^{3,15} La especie **4a** posee una quiralidad central (*S,S*) debida a los átomos de fósforo y una quiralidad axial *R* (fragmento bifosfol) como lo demuestra el ángulo diedro formado entre los átomos P1-C11-C21-P2 de $-55.44(20)^\circ$. Con respecto a **4c**, este diastereoisómero presenta una

quiralidad central (*R,R*) y una quiralidad axial *S* debida al fragmento bifosfol con un ángulo diedro entre los átomos P1-C11-C21-P2 de 83.48(34)°. Como se puede observar, **4a** y **4c** contienen ambos átomos de azufre dispuestos en la misma orientación (Figuras 5 y 6), por lo que se puede intuir que el isómero **4b** debe poseer ambos átomos de fósforo dispuestos en configuraciones opuestas de forma similar a su análogo **2c**, esto concuerda con los resultados obtenidos a partir de la RMN de ^{31}P que indican la existencia de 2 señales en 67.3 y 63.3 ppm.

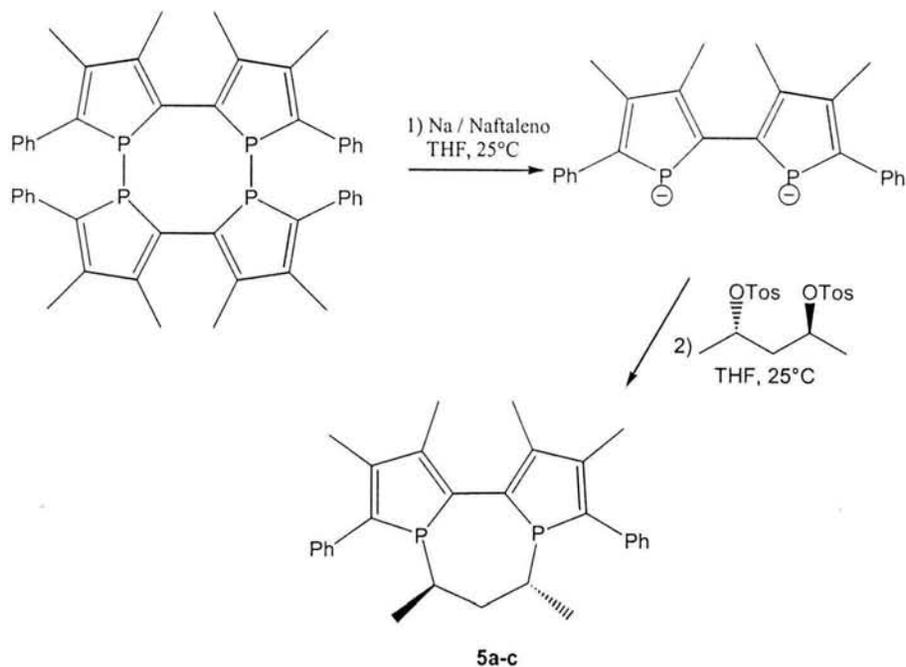
Se realizó un estudio de la estabilidad estereoquímica de los diasterómeros **4a** y **4c** por resonancia magnética nuclear de ^{31}P , encontrándose resultados similares a la familia anterior de compuestos (Bifosfoles **2a-c**).

Cabe señalar, que a diferencia de los resultados obtenidos con el bifosfol **2c**: $\text{S}_{[\text{R},\text{S}]}$ el cual fue el diasteroisómero mayoritario en el primer caso (ciclo a 8 miembros), cuando se unieron los átomos de fósforo formando un ciclo a 7 miembros, el diasteroisómero mayoritario fue **4a**: $\text{R}_{[\text{S},\text{S}]}$ en el cual ambos átomos de azufre se encuentran dispuestos en la misma orientación, mientras que **4c** se encontró en menor proporción.

De acuerdo a estos resultados, en este caso, el controlador quiral ha generado en primer lugar, una buena inducción asimétrica carbono a fósforo, es decir, como la configuración original del ditosilato enantioméricamente puro era (*R,R*), al llevarse a cabo la reacción de sustitución nucleofílica generó una inversión de la configuración del controlador quiral a (*S,S*) provocando que los átomos de fósforo adoptaran la misma configuración relativa, mientras que solamente indujo un control parcial de la quiralidad axial debida al fragmento bifosfol generando 3 diasteroisómeros de los 6 esperados (Figura 1).

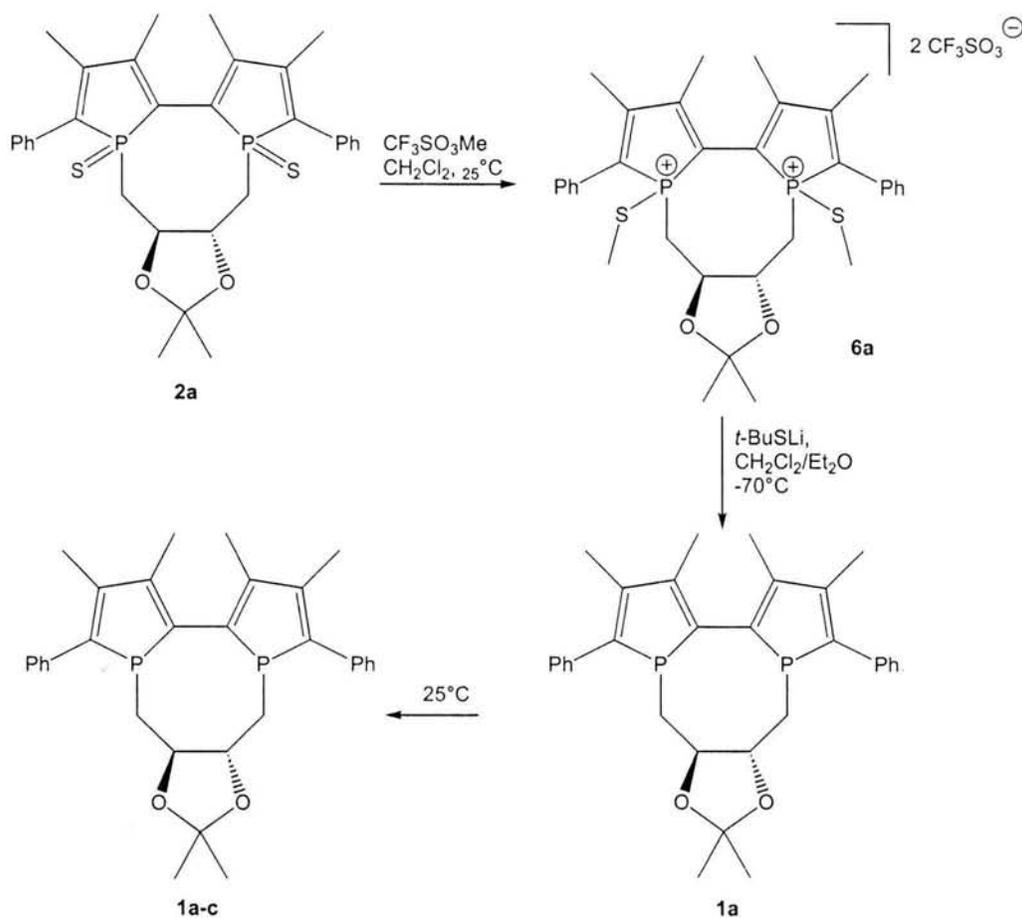
Dados los resultados obtenidos, se llevó a cabo la reacción utilizando el Ditosilato del (*S,S*)-2,3-pentanodiol (Esquema 6), con el propósito de obtener la pareja del diasteroisómero análogo a **4a**, obteniéndose en un rendimiento total del 61% una mezcla de 3 diasteroisómeros **5a-c** en una proporción de 80:14:6 respectivamente, la cual se

calculó por la integración de las señales en el espectro de RMN de ^{31}P (81 MHz) de la mezcla (5a: $\delta_{\text{P}} = 18.20$, 5b: $\delta_{\text{P}} = 31.57(\text{d})$, $27.77(\text{d})$, $J_{\text{PP}} = 43.5$ Hz y 5c: $\delta_{\text{P}} = 29.11(\text{d})$, $16.96(\text{d})$, $J_{\text{PP}} = 10.73$ Hz).

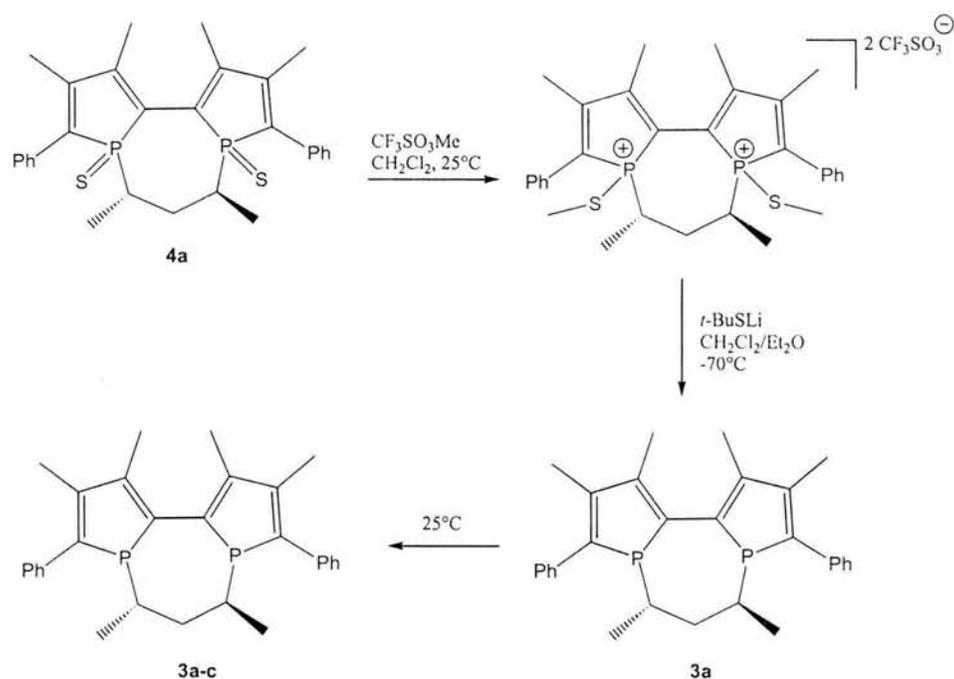


Esquema 6

Para confirmar la estereolabilidad de los bifosfoles obtenidos **1a-c**, **3a** y **3c** se procedió a realizar la desprotección de los átomos de fósforo de los derivados sulfurados mediante un método estereoespecífico en dos etapas.¹⁶ La segunda etapa de la reacción se monitoreo por resonancia magnética nuclear de ^{31}P (100 MHz) a temperatura variable. Para el caso de **2a** (Esquema 7), primeramente se lleva a cabo la formación cuantitativa de la sal de fosfonio **6a** que a su vez por acción del *t*-BuSLi conduce a la desulfuración del bifosfol vía la formación de un disulfuro para dar lugar a **1a** cuando la temperatura se encuentra en -70°C , sin embargo a 0°C ocurre el proceso de isomerización generándose la mezcla de diastereoisómeros **1a-c** en una proporción de 5:25:60, respectivamente. Un comportamiento similar se observa para el caso de los compuestos **2b** y **2c**.



Del mismo modo, se llevó a cabo la reacción de desulfuración para **4a** monitoreándose por resonancia magnética nuclear de ^{31}P a temperatura variable (Esquema 8), obteniéndose la formación de **3a** a -70°C , sin embargo a -30°C ocurre un proceso de isomerización para dar lugar a la mezcla de diastereoisómeros **3a-c** en la misma proporción (80%, 15% y 5%) cuando se alcanza la temperatura ambiente. Se obtuvieron resultados similares cuando se partió del compuesto **4c**.



Estos resultados confirman nuevamente que los bifosfoles **3** existen en solución a temperatura ambiente como una mezcla de 3 diastereoisómeros en equilibrio, debido a la inestabilidad de las quiralidades axial y centrales.

Con los bifosfoles obtenidos se llevaron a cabo reacciones de coordinación utilizando 1 equivalente de $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ como fuente de paladio, encontrando en el caso de **1a-c** una mezcla de 3 complejos, los cuales por sus características de solubilidad fueron imposibles de separar.

Por otro lado, para los bifosfoles **3a-c** se realizó la reacción de coordinación (Esquema 9), observándose el consumo total del precursor de paladio, para formar el complejo nuevo **7a** en un 90% de rendimiento y un producto no identificado en un 10% que de acuerdo a los datos encontrados en la RMN ^{31}P indica la presencia de 4 átomos de fósforo diastereotópicos con configuraciones opuestas (R_p , S_p) (δ_p : 53.2 (d), δ_p : 51.2 (d), J_{pp} : 3.25 Hz; δ_p : 52.9 (s), δ_p : 50.9 (s)). En el caso del complejo **7a**, se confirmó su estructura por difracción de rayos-X de monocristal (Figura 8).

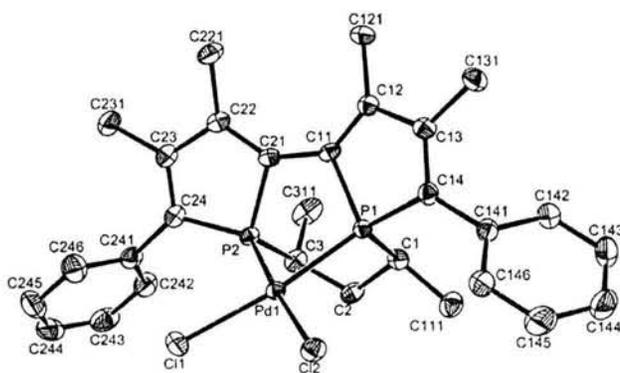
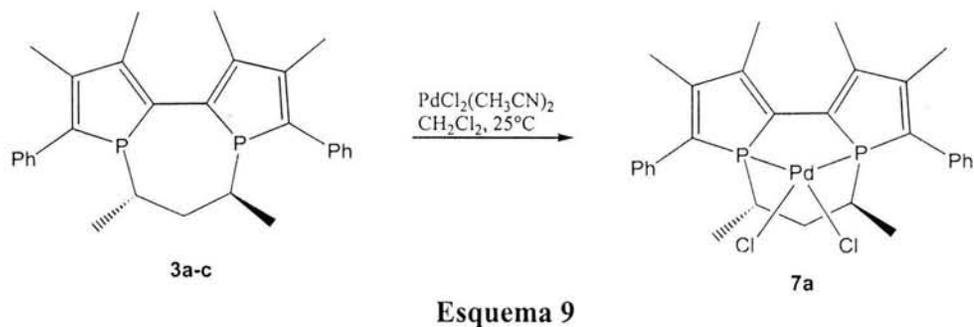


Figura 8. Vista molecular del complejo **7a**. Elipsoides al 50%

Tabla 8.Datos cristalográficos de **7a**

Compuesto	7a
Fórmula	C ₃₀ H ₃₄ Cl ₄ P ₂ Pd
Peso molecular (g/mol)	704.71
Tamaño del cristal (mm ³)	0.4 x 0.1 x 0.08
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁
Parámetros de celda	a = 9.1318(7) Å α = 90°. b = 12.1101(11) Å β = 104.042(8)°. c = 14.1276(10) Å γ = 90°.
Volumen (Å ³)	1515.6(2)
Z	2
D _{calc} (mg/m ³)	1.544
No. De reflexiones colectadas	15118
No. De reflexiones independientes	5886 [R(int) = 0.0457]
Dato/parámetros	5886 / 341
Indíces R Final [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0219, wR2 = 0.0501
Indíces R (todos los datos)	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0512
Goodness-of-fit on F ²	0.926
Método de refinación	Full-matrix least-squares on F ²
Parámetro Flack (Parámetro enantiopolo)	0.000(18)

Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace seleccionados de **7a**

Distancias de enlace (Å)			
Pd(1)-P(2)	2.2479(6)	Pd(1)-P(1)	2.2735(6)
Pd(1)-Cl(2)	2.3515(6)	Pd(1)-Cl(1)	2.3381(7)
Ángulos de enlace (°)			
P(2)-Pd(1)-P(1)	78.02(2)	P(2)-Pd(1)-Cl(1)	91.29(2)
P(2)-Pd(1)-Cl(2)	176.14(3)	P(1)-Pd(1)-Cl(2)	98.16(2)
		P(1)-Pd(1)-Cl(1)	169.31(2)
		Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	92.53(2)

La estructura de rayos-X de **7a** indica que la configuración [R_P , S_P] es la que se coordina al centro metálico, desapareciendo la quiralidad axial del fragmento 2,2'-bifosfol. El ángulo diedro P1-C11-C21-P2 es $-8.2(2)^\circ$ se reduce si se compara con los valores obtenidos para **4a** y **4c**. Los dos anillos fosfóricos que incluyen a P1-C11-C12-C13-C14 y P2-C21-C22-C23-C24 se pueden considerar como planos con una desviación hacia C14 de $-0.261(2)$ Å.

Los resultados obtenidos muestran, que por medio de la reacción de complejación, se obtiene un excelente control de la quiralidad lo que conduce a la formación de un solo complejo enantioméricamente puro.¹⁷

CONCLUSIONES

1. La introducción de un controlador quiral como una cadena para unir los átomos de fósforo del fragmento bifosfol, fue eficaz cuando el tamaño de ésta genera un ciclo a 7 miembros
2. El controlador quiral provoca una buena inducción carbono a fósforo y un control parcial de la quiralidad axial ya que se obtienen mezclas de 3 diasterómeros en cada uno de los casos, aunque para **3** se obtiene mayoritariamente uno de ellos (**3a**).
3. Se demostró que en la presencia de un metal de transición como el paladio, es posible desplazar el equilibrio existente en la mezcla de bifosfoles **3** para generar un sólo complejo de paladio enantioméricamente puro y con buenos rendimientos.

PARTE EXPERIMENTAL*Aparatos y equipo*

Los espectros de RMN de ^1H (200, 250 y 400 MHz), ^{13}C (100 MHz) y ^{31}P (32, 81, 101 y 162 MHz) se determinaron en espectrómetros Bruker. Los disolventes utilizados fueron cloroformo deuterado (CDCl_3), diclorometano deuterado (CD_2Cl_2) y THF deuterado ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$). Los desplazamientos químicos (δ) se encuentran en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz). Las señales obtenidas en los espectros se encuentran indicadas como señal simple (s), señal doble (d), señal doble de doble (dd), señal triple (t), señal doble de triple (td) y señal múltiple (m) y se encuentran referenciadas al TMS.

Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas Nermag R-10-10H y los valores de las señales se expresan en unidades de masa/carga (m/z) seguido de la intensidad relativa con respecto al 100% del pico base.

Las determinaciones de rotación óptica fueron realizadas en un polarímetro Perkin Elmer 241. Las soluciones fueron depositadas en una celda de cuarzo de 10 cm de largo, la concentración (c) se expresa en g/100 mL.

Los análisis elementales concernientes a C, H, P y S fueron efectuados en un microanalizador Perkin Elmer 2400, serie II.

Para la determinación de los puntos de fusión se emplearon capilares abiertos en un aparato Stuart Scientific SMP1 y no se encuentran corregidos.

Para la obtención de las estructuras por cristalografía de rayos X se utilizaron los difractómetros Stoe IPDS (Imaging Plate Diffraction System) y Oxford-Diffraction XCALIBUR. Las mediciones se realizaron a baja temperatura (160 ó 180 K),

utilizándose sistemas de enfriamiento Cryostream-Oxford para el difractómetro IPDS y el sistema de enfriamiento Cryojet de Oxford para el difractómetro XCALIBUR. Las estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando SIR-97¹⁸ y los átomos diferentes de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente usando el programa SHEXL-97; las distancias interatómicas se encuentran dadas en amstrongs (Å) y los ángulos en grados (°).

Solventes y Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados en las reacciones son productos de la marca Aldrich Chemical Company y Fluka. El THF y éter etílico utilizados en las reacciones fueron secados sobre sodio metálico y benzofenona, el diclorometano fue destilado sobre pentóxido de fósforo, el pentano se destiló sobre hidruro de calcio, todos ellos bajo una corriente de nitrógeno.

Todas las reacciones fueron efectuadas utilizando atmósfera inerte de argón y empleando las técnicas convencionales de línea de vacío, tubo schlenk, cánulas, etc.

Las filtraciones sobre alúmina se efectuaron usando óxido de aluminio 90 Merck (63-200 μm) y las filtraciones sobre celita se realizaron con sílice diatomeas Prolabo "Celite 545", en ambos casos los soportes fueron secados durante 24 h a 120°C. Para la cromatografía en columna se utilizó sílice SDS (70-200 μm).

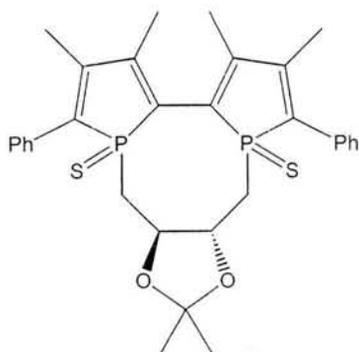
Síntesis de los precursores utilizados en la síntesis de 2,2'-Bifosfoles.

El 3,4-Dimetil-1-fenilfosfol (DMMP)¹⁹ y el *Tetrakis*-(3,4-Dimetil-1-fenilfosfol)^{12, 20} se sintetizaron siguiendo las metodologías experimentales reportadas en la literatura.

Metodología general para la síntesis de los bifosfoles puenteados

En un tubo schlenk de 150 mL, provisto de agitador magnético se disuelven 0.01 g de Naftaleno en 4 mL de THF anhidro y se purga el sistema con argón, posteriormente se adicionan 0.2 gr de sodio, la mezcla de reacción cambia de color a verde oscuro, entonces se adicionan 0.298 mmol del tetrámero como sólido y se deja reaccionando durante 2 hr. En otro Schlenk se disuelven 0.5 mmol del ditosilato correspondiente en 10 mL de THF anhidro, esta solución se transfiere con cánula a un tercer Schlenk que contiene 20 mL de THF anhidro, al mismo tiempo que se canulea lentamente la mezcla del dianión formado previamente. Una vez terminada la adición se deja en agitación durante 16 horas. Transcurrido este tiempo se filtra la mezcla de reacción resultante sobre celita bajo atmósfera de argón. Se elimina el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido amarillo verdoso. La mezcla de reacción resultante se redisuelve en 30 mL de CH_2Cl_2 anhidro y se adicionan 2.8 mmol de azufre, esta mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente, bajo atmósfera de argón, durante 12 hr, después de este tiempo se elimina el solvente a presión reducida y la mezcla de reacción resultante se somete a cromatografía en columna utilizando gel de sílice como soporte y Pentano/ CH_2Cl_2 como eluyente en diferentes gradientes.

Bifosfoles con puente de 8 miembros



E. M. (I.Q.), m/z (%): 565 [$M^+ - 1$], 507 [$M^+ - C_3H_7O$](6). Análisis Elemental: Teórico: C: 65.9574 %, H: 6.0283 %, S: 11.3475 %; Experimental: C: 65.8236 %, H: 5.9970 %, S: 10.1175 %.

Isómero 2a

Purificación: CC, Pentano/ CH_2Cl_2 , 75:35. Sólido amarillo (7 %), p.f.: 244-245 °C, $[\alpha]_D^{20} + 43.9$ (5, CH_2Cl_2). RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz): 54.93 ppm. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): 1.31 (s, 6H, CH_3C-O); 2.09 (dd, 6H, J_{H-P} : 3.12 Hz, J_{H-P} : 2.26, CH_3); 2.13 (m, 2H, PCH_2C-O); 2.17 (dd, 6H, J_{H-P} : 0.7 Hz, CH_3); 2.35 (dd, 2H, J_{H-H} : 14.95 Hz, J_{H-P} : 15.3 Hz, PCH_2C-O); 4.40 (m, 2H, $CH-O$); 7.41 (m, 6H, Ph); 7.61 (m, 4H, Ph) ppm. RMN ^{13}C ($CDCl_3$ 100 MHz): 15.6 (d, J_{C-P} : 6.67 Hz, CH_3-C); 15.9 (dd, J_{C-P} : 12.67, J_{C-P} : 2.08 Hz, CH_3-C); 27.23 (CH_3) $_2C-O$; 31.5 (d, J_{C-P} : 46.66 Hz, CH_2); 76.8 (dd, J_{C-P} : 5.30 Hz, J_{C-P} : 1.16, CH); 107.6 (CH_3) $_2C$, 127.5 (dd, J_{C-P} : 11.86 Hz, J_{C-P} : 79.86, $C-C-P$); 129.1 (d, J_{C-P} : 1.55 Hz, CH_m); 129.3 (d, J_{C-P} : 0.64 Hz, CH_p); 129.5 (dd, J_{C-P} : 4.63 Hz, J_{C-P} : 0.8 Hz, CH_o); 132.6 (dd, J_{C-P} : 11.9 Hz, J_{C-P} : 1.07 Hz, C_i); 135.5 (dd, J_{C-P} : 79.2 Hz, J_{C-P} : 2.94 Hz, $C-Ph$); 147.2 (dd, J_{C-P} : 23.88 Hz, J_{C-P} : 2.47 Hz, $P-C-C-CH_3$); 153.4 (dd, J_{C-P} : 25.84 Hz, J_{C-P} : 7.72 Hz, $P-C(Ph)-C-CH_3$) ppm.

Isómero 2b

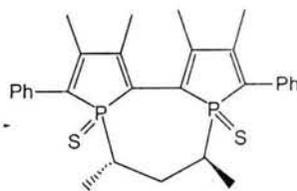
Purificación: CC, Pentano/ CH_2Cl_2 , 7:3. Sólido amarillo (18 %), p.f.: 252-255 °C. $[\alpha]_D^{20}$: -8.4 (5, CH_2Cl_2). RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz): 53.37 ppm. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): 1.37 (s, 6H, CH_3C-O); 2.13 (m, 12H, CH_3C); 2.34 (Sistema ABX, 2H, $^2J_{H-H}$: 15 Hz, $^3J_{H-H}$: 7 Hz, $^2J_{H-P}$: 15 Hz, PCH_2CO); 2.7 (Sistema ABX, 2H, $^2J_{H-H}$: 15 Hz, $^3J_{H-H}$: 4.5 Hz, $^2J_{H-P}$: 15 Hz, PCH_2CO); 4.75 (m, 2H, CHO); 7.40 (m, 6H, CH_{ar}); 7.60 (m, 4H, Ph) ppm. RMN ^{13}C ($CDCl_3$ 100 MHz): 15.4 (d, J_{C-P} : 13 Hz, CH_3-C); 16.6 (dd, J_{C-P} : 12.4, J_{C-P} : 2.05 Hz, CH_3-C); 27.9 (CH_3) $_2CO$; 34.3 (d, $^1J_{C-P}$: 45.3 Hz, CH_2); 76.7 (d, $^1J_{C-P}$: 4.25 Hz, CH); 109.2 (CH_3) $_2C$, 127.4 (dd, J_{C-P} : 11.95 Hz, J_{C-P} : 77.92, $C-C-P$); 129.9 (d, J_{C-P} : 1.47 Hz, CH_m); 129.2 (CH_p); 129.7 (d, J_{C-P} : 4.96 Hz, CH_o); 132.7 (dd, J_{C-P} : 11.30 Hz, J_{C-P} : 9.94 Hz,

C_i); 136.9 (dd, J_{C-P} : 77 Hz, J_{C-P} : 2.9 Hz, C-Ph); 146.2 (dd, J_{C-P} : 23.25 Hz, J_{C-P} : 2.27 Hz, P-C-C-CH₃); 153.6 (dd, J_{C-P} : 26.65 Hz, J_{C-P} : 7.5 Hz, P-C(Ph)-C-CH₃) ppm.

Isómero 2c

Purificación: CC, Pentano/CH₂Cl₂, 6:4. Sólido amarillo (32 %), p.f.:215-220 °C (desc.). $[\alpha]_D^{20}$: -127.6 (5, CH₂Cl₂). RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz): 51.05 P¹, 55.36 P² ppm. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 1.30 (s, 6H, CH₃C-O); 1.63 (m, 1H, H¹⁵, CH₂P¹); 2.00 (s, 3H, CH₃²³¹); 2.03 (s, 3H, CH₃¹²¹); 2.07 (s, 3H, CH₃¹³¹); 2.08 (s, 3H, CH₃²²¹); 2.58 (m, 1H, H²⁵, CH₂P²); 2.66 (m, 1H, H¹⁵, CH₂P¹); 3.05 (m, 1H, H²⁶, CH-O); 3.67 (m, 1H, H²⁵, CH₂P²); 4.41 (m, 1H, H¹⁶, CH-O); 7.43 (m, 10H, Ph) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃ 100 MHz): 15.51 (d, J_{C-P^2} :12.18 Hz, C²³¹); 15.57 (d, J_{C-P^1} :13.27 Hz, C¹²¹); 17.31 (dd, J_{C-P^1} :1.46, J_{C-P^2} :11.32 Hz, C¹³¹); 17.98 (d, J_{C-P^1} :12.74 Hz, C²²¹); 27.17 y 27.24 C¹⁸ y C¹⁹; 28.45 (d, J_{C-P^1} :47.22 Hz, C¹⁵); 34.31 (d, J_{C-P^2} :45.59 Hz, C²⁵); 76.67 (d, J_{C-P^2} :2.38 Hz, C²⁶); 78.01 (dd, J_{C-P^1} : 3.09 Hz, J_{C-P^2} : 5.37, C¹⁶); 107.8 (C¹⁷), 127.6 (dd, J_{C-P} :12.57 Hz, J_{C-P} : 76.96, C²⁴); 128.82 (C¹¹⁴); 128.87 (C²¹⁴); 129.12 (C¹¹³); 129.15 (C¹¹²); 129.29 (C²¹³); 130.0 (C²¹²); 130.92 (dd, J_{C-P^1} : 78.98 Hz, J_{C-P^2} :13.58 Hz, C¹⁴); 132.41 (d, J_{C-P^2} : 11.07 Hz, C²¹¹); 132.68 (d, J_{C-P^1} : 11.07 Hz, C¹¹¹); 135.93 (d, J_{C-P^1} : 78.47 Hz, C¹¹); 136.93 (d, J_{C-P^2} : 77.47 Hz, C²¹); 146.88 (d, J_{C-P^2} : 22.13 Hz, C²²); 148.14 (d, J_{C-P^1} : 24.15 Hz, C¹²); 150.23 (dd, J_{C-P^2} : 9.56 Hz, J_{C-P^1} : 24.65 Hz, C¹³); 151.27 (dd, J_{C-P^1} : 10.06 Hz, J_{C-P^2} : 23.14 Hz, C²³) ppm.

Bifosfoles con puente de 7 miembros



E. M. (I.Q.), m/z (%): 507 [M⁺], 474 [M⁺-S](4). Análisis Elemental: Teórico: C: 68.78 %, H: 6.359 %, S: 12.645 %; Experimental: C: 68.69 %, H: 6.72 %, S: 11.70 %.

Isómero 4a

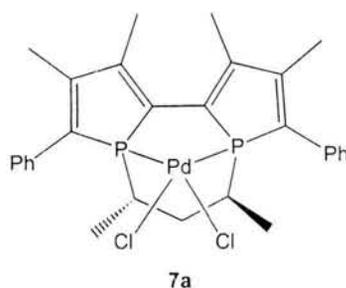
Purificación: CC, Pentano/CH₂Cl₂, 6:4. Sólido amarillo (53 %), p.f.: 298-301 (desc.)°C. $[\alpha]_D^{20}+155.6$ (5, CH₂Cl₂). RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz): 61.03 ppm. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 0.77 (dd, 6H, $J_{H-p}:17.81$, $J_{H-p}:6.96$, CH₃CH-P); 1.82 (m, 2H, CH₂); 2.07 (t, 6H, $J_{H-p}:2.23$, CH₃C²); 2.1 (d, 6H, $J_{H-p}:2.58$ Hz, CH₃-C³); 3.12(m, 2H, PCHCH₃); 7.36 (m, 6H, Ph); 7.68 (m, 4H, Ph) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃ 100 MHz): 15.73 (dd, $J_{C-p}:12.93$ Hz, CH₃-C³); 16.07 (dd, $J_{C-p}:2.16$ Hz, $J_{C-p}:12.47$ Hz, CH₃-C²); 17.55 (t, $J_{C-p}:1.73$ Hz, CH₃-CHP); 32.3 (dd, $J_{C-p}:2.62$ Hz, $J_{C-p}:45.61$ Hz, PCHCH₃); 39.09 (t, $J_{C-p}:2.94$ Hz, CH₂); 128.37 y 128.88 (CH_m y CH_p); 129.42 (t, $J_{C-p}: 2.54$ Hz, CH_o); 130.95 (dd, $J_{C-p}:12.38$ Hz, $J_{C-p}: 76.94$, C¹); 133.50 (dd, $J_{C-p}: 1.97$ Hz, $J_{C-p}: 73.38$ Hz, C⁴); 135.34 (d, $J_{C-p}: 10.42$ Hz, C_i); 148.69 (dd, $J_{C-p}: 8.59$ Hz, $J_{C-p}:23.58$ Hz, C²); 148.79 (dd, $J_{C-p}: 2.22$ Hz, $J_{C-p}: 22.89$ Hz, C³) ppm.

Isómero 4c

Purificación: CC, Pentano/CH₂Cl₂, 55:45. Sólido amarillo (4 %), p.f.: 178-180 °C (desc.). $[\alpha]_D^{20}+356.2$ (5, CH₂Cl₂). RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz): 67.34 ppm. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 1.0 (dd, 6H, $J_{H-p}:18.48$, $J_{H-p}:7.4$, CH₃CH-P); 2.15 (dd, 6H, $J_{H-p}:0.88$, $J_{H-p}:2.23$, CH₃C³); 2.18 (dd, 2H, $J_{H-p}: 4.7$ Hz, $J_{H-p}: 7.15$, CH₂); 2.26 (dd, 6H, $J_{H-p}:1.96$ Hz, $J_{H-p}:3.19$ Hz, CH₃-C²); 2.37 (m, 2H, PCHCH₃); 7.34 (td, 2H, $J_{H-H}: 7.48$, $J_{H-H}:2.02$, CH_p); 7.42 (t, 4H, $J_{H-H}: 7.78$, CH_m); 7.70 (d, 4H, $J_{H-H}: 8.16$, CH_o) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃ 100 MHz): 15.7 (dd, $J_{C-p}:1.06$ Hz, $J_{C-p}:14.01$ Hz, CH₃-C³); 16.48 (CH₃-CHP); 16.82 (dd, $J_{C-p}:3.6$ Hz, $J_{C-p}:13.2$ Hz, CH₃-C²); 32.01(t, $J_{C-p}:1.78$ Hz, CH₂); 38.16 (d, $J_{C-p}: 44.2$ Hz, PCHCH₂); 125.75 (dd, $J_{C-p}:9.6$ Hz, $J_{C-p}: 74.3$, C¹); 128.37 (CH_p); 128.99 (CH_m); 129.3 (t, $J_{C-p}: 2.8$ Hz, CH_o); 133.63 (dd, $J_{C-p}: 3.1$ Hz, $J_{C-p}: 71.2$ Hz, C⁴); 134.98 (dd, $J_{C-p}: 2.7$ Hz, $J_{C-p}: 12.4$ Hz, C_i); 149.5 (dd, $J_{C-p}: 4.1$ Hz, $J_{C-p}:23.2$ Hz, C²); 153.0 (dd, $J_{C-p}: 6.4$ Hz, $J_{C-p}: 24.2$ Hz, C³) ppm.

Síntesis del complejo 7a

En un tubo de schlenck de 50 mL, provisto de agitador magnético y bajo atmósfera de argón, se disolvieron 0.25 mmol de **3a-c** en 10 mL de CH₂Cl₂ seco. En otro tubo de schlenck se disuelven 0.25 mmol de PdCl₂(CH₃CN)₂ en 10 mL de CH₂Cl₂ seco, esta suspensión se transfiere por cánula al tubo de schlenck que contiene al ligante, una vez terminada esta adición se deja en agitación durante 16 h a temperatura ambiente. Se elimino el disolvente a presión reducida, la mezcla de reacción se redisolvió en la mínima cantidad de CH₂Cl₂ seco y se precipitó con pentano, separándose el complejo **7a** como un sólido cristalino rojo intenso.



Sólido cristalino rojo (90%). E.M. (FAB⁺): 583 [M⁺-Cl]; 547 [M⁺-Cl₂]. RMN ³¹P (CDCl₃, 162 MHz): 76.45 (d, *J*_{H-P}=2.9 Hz, P¹); 84.51 (s, P²) ppm. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 0.75 (dd, 3H, *J*_{H-P}:7.08 Hz, *J*_{H-P}:14.09 Hz, CH₃CH-P¹); 0.94 (dd, 3H, *J*_{H-P}:7.08 Hz, *J*_{H-P}:16.43 Hz, CH₃CH-P²); 1.66 (m, 2H, CH₂); 2.07 (m, 1H, P²CHCH₃); 2.25 (dd, 6H, *J*_{H-P}:2.4 Hz, *J*_{H-P}:17.1 Hz, CH₃-C²); 2.46 (d, 6H, *J*_{H-P}:10.08, CH₃-C³); 2.58 (m, 1H, P¹CHCH₃); 7.35 (m, 2H, CH_p); 7.46 (m, 4H, CH_m); 7.89 (d, 2H, *J*_{H-H}: 7.61, CH_o), 8.03 (d, 2H, *J*_{H-H}: 7.39, CH_o) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃ 100 MHz): 12.68 (d, *J*_{C-P}: 6.15 Hz, CH₃-CHP¹); 17.73 (dd, *J*_{C-P}:10.3 Hz, *J*_{C-P}:18.57 Hz, CH₃-C²); 19.05 (s, CH₃-CHP²); 19.56 (dd, *J*_{C-P}:10.28 Hz, *J*_{C-P}:41.11 Hz, CH₃-C³); 29.72 (dd, *J*_{C-P}: 4.5 Hz, *J*_{C-P}: 20.72 Hz, P¹CHCH₃); 34.18 (dd, *J*_{C-P}: 7.0 Hz, *J*_{C-P}: 19.33 Hz, P²CHCH₃); 43.79 (t, *J*_{C-P}:7.48 Hz, CH₂); 128.74 (d, *J*_{C-P}:14.62 Hz, CH_p); 129.66 (d, *J*_{C-P}:24.4 Hz, CH_m); 131.4 (d, *J*_{C-P}:5.17 Hz, CH_o); 132.36 (d, *J*_{C-P}:4.72 Hz, CH_o); 135.26 (m, C¹); 133.19 (d, *J*_{C-P}: 12.61 Hz, C_i); 135.26 (s, C¹); 141.96 (d, *J*_{C-P}: 51.8 Hz, C⁴); 143.59 (dd, *J*_{C-P}: 11.35 Hz, *J*_{C-P}:46 Hz, C²); 155.06 (dd, *J*_{C-P}: 16.62 Hz, *J*_{C-P}: 16.58 Hz, C³) ppm.

REFERENCIAS

1. E. L. Eliel, S.H. Wilen, L.N. Mander, "Stereochemistry of organic compounds" NY, John Wiley, **1994**, p. 1119-1150.
2. F. Mercier, S. Holand, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 316, 271.
3. E. Deschamps, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1992**, 129, 486.
4. O. Tissot, M. Gouygou, J.C. Daran, G.G.A. Balavoine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 2287.
5. O. Tissot, Tesis Doctoral, Universidad Paul Sabatier, Toulouse, Francia, **1999**.
6. a) M. Gouygou, O. Tissot, J.C. Daran, G.G.A. Balavoine, *Organometallics*, **1997**, 16, 1008. b) O. Tissot, J. Hydrio, M. Gouygou, F. Dallemer, J.C. Daran, G.G. A. Balavoine, *Tetrahedron*, **2000**, 85. c) O. Tissot, M. Gouygou, F. Dallamer, J.C. Daran, G.G.A. Balavoine, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2385.
7. O. Tissot, M. Gouygou, F. Dallemer, J.-C. Daran, G.G.G. Balavoine, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1076.
8. CHIRAPHOS= 1,2-Dimetil-1,2-etandil-*bis*-[(difenil)fosfina]: P.B. Mackenzie, J. Whelan, B. Bosnish, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2046.
9. BPPF = 1-[1-(Dimetilamino)etil]1',2-*bis*-(difenilfosfanil)ferroceno: T. Hayashi, A. Yamamoto, T. Hagihara, T. Ito, *Tetrahedron, Lett.*, **1986**, 27, 191.
10. DPPBA = Acido 2-(difenilfosfanil)-benzoico: B. M. Trost, R.C. Bunt, *J. A. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4089.
11. BIPPOR = 2,2',3,3'-Tetrafenil-4,4',5,5'-tetrametil-6,6'-*bis*-(1-fosfanoborna-2,5-dienilo): F. Robin, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1365.
12. F. Mathey, F. Mercier, F. Nief, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2077.
13. T.P. Dang, J.-C. Poulin, H.B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 91, 105.
14. a) T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 41, 3925. b) T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *J. Mol. Cat.* **1979**, 6,1.
15. J. Hydrio, M. Gouygou, F. Dallemer, G.G.A. Balavoine, J.C. Daran, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 675.

-
16. a) J. Omelanczuk, W. Perlikowska, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7292. b) J. Omelanczuk, W. Perlikowska, M. Mikołajczyk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 24.
17. C. Ortega, M. Gouygou, J.-C. Daran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 1154
18. A. Altomare, M.C. Burla, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
19. A. Breque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis*, **1981**, 983.
20. F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3306.

**ARTÍCULOS
PUBLICADOS**

ARTÍCULOS PUBLICADOS

1. F. Ortega-Jiménez, M. C. Ortega-Alfaro, J. G. López-Cotés, R. Gutierrez-Pérez, R. A. Toscano, L. Velasco-Ibarra, E. Peña-Cabrera, C. Alvarez-Toledano. "Synthesis and characterization of novel Fe (0) complexes derived from α,β -unsaturated-ketones analogues with β -positioned heteroatoms containing covalent and coordination bonds" *Organometallics*, **2000**, *19*, 4127-4133
2. Carmen Ortega, René Gutiérrez, Pankaj Sharma, Elizabeth Gómez, Alfredo Toscano, José G. López, Guillermo Penieres, Cecilio Alvarez. "Iron(0) complexes derived from α,β -unsaturated-ketone analogues bearing β -positioned functional groups. *Trends in Organometallic Chem.* **2002**, *4*, 19-31.
3. Carmen Ortega, Maryse Gouygou and Jean-Claude Daran
"Chirality control in 2,2'-biphosphole ligand leading to enantiopure Pd complex" *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2003**, 1154-1155.
4. M. Carmen Ortega-Alfaro, Néstor Hernández, Ismael Cerna, José G. López-Cortés, Elizabeth Gómez, Rubén A. Toscano, Cecilio Alvarez Toledano. "Novel dinuclear iron (0) complexes from α,β -unsaturated ketones β -positioned with sulfide and sulfoxide groups". *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 885-893.

Synthesis and Characterization of Novel Iron(0) Complexes Derived from α,β -Unsaturated-Ketone Analogues with β -Positioned Heteroatoms Containing Covalent and Coordination Bonds

Fernando Ortega-Jiménez,[†] M. Carmen Ortega-Alfaro,[†] José G. López-Cortés,[†] René Gutiérrez-Pérez,[‡] Rubén A. Toscano,[†] Luis Velasco-Ibarra,[†] Eduardo Peña-Cabrera,[§] and Cecilio Alvarez-Toledano^{*,†}

Instituto de Química-UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510 México, D.F., Centro de Investigación, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla, P.O. Box 1067, C.P. 720001, Puebla, Pue., México, and Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Col. Noria Alta S/N, C.P. 36050, Guanajuato, Gto., México

Received May 22, 2000

Synthesis of novel mono- and dinuclear complexes of Fe(0) are reported displaying both coordination and organometallic bonds. **5–11** were prepared by allowing the new ligands **1–4** to react with Fe₂(CO)₉. The structures of the complexes were determined by spectroscopic methods (IR, MS, HR-MS, ¹H and ¹³C NMR) and confirmed by single-crystal X-ray analysis.

Introduction

The ever-growing and longstanding interest in Fe(0) complexes stems mainly from their structural diversity and widespread applications. Nowadays, the utility of such compounds—mainly issued from conventional α,β -unsaturated systems—ranges, inter alia, from potential new applications in organic synthetic chemistry to the usual efforts in understanding fundamental chemistry and physical properties.^{1–8}

Also, most attention on this subject has so far been aimed at synthesizing novel complexes derived from a wide-ranging assortment of functionalized ligands with the aim of exploring novel coordination patterns and their reactivity, and, as a part of an ongoing project centered on the preparation and reactivity of such complexes, we are currently focusing our efforts on the coordination ability of Fe(0) toward α,β -unsaturated-ketone analogues, mainly with β -positioned heteroatoms.

Thus, recently we have reported the synthesis of new

dinuclear Fe(0) complexes obtained from the reaction of Fe₂(CO)₉ with 1,2-dicarbonyl monohydrazones conceived as α,β -unsaturated-ketone analogues with heteroatoms in β -position.⁹ Also, building on the success achieved by varying the functional groups attached to α,β -unsaturated ketones, we extended our studies to include the dithiol group β -positioned on α,β -unsaturated carbonylic compounds, and we succeeded in the preparation of new dinuclear Fe(0) complexes derived from *para*-substituted derivatives of benzoyldithioacetic acid displaying a σ -S coordination instead of the usual η^2 or η^4 π -coordination upon the α,β -unsaturated system of the ligands.¹⁰ On the other hand, previous work on the synthesis and structural characterization of related Fe(0) complexes of α,β -unsaturated imines has been recently reported.^{11–13}

A logical extension concerning the reactivity of these classes of ligands was therefore considering compounds in which an additional conjugated double bond is present, such as 4-phenyl-1-(1,3-dithiolane-2-ylidene)-3*E*-butenone, **1**, 4-(2-pyridyl)-1-(1,3-dithiolane-2-ylidene)-3*E*-butenone, **2**, *N,N*-dimethyl hydrazono-1-(1,3-dithiolane-2-ylidene)-propan-2-one, **3**, and *N,N*-dimethyl hydrazono-1-(1,3-dithiane-2-ylidene)-propan-2-one, **4** (Scheme 1), and herein we report the preparation of novel mono- and dinuclear Fe(0) complexes **5–11** starting from these new ligands **1–4**.

[†] Ciudad Universitaria.

[‡] Universidad Autónoma de Puebla.

[§] Universidad de Guanajuato.

(1) Alcock, N. W.; Richard, C. J.; Thomas, S. E. *Organometallics* **1991**, *10*, 231.

(2) Reduto dos Reis, A. C.; Hegedus, L. S. *Organometallics* **1995**, *14*, 1586.

(3) Saberi, S. P.; Slawin, A. M. Z.; Thomas, S. E.; Williams, D. J.; Ward, M. F.; Worthington, P. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2169.

(4) Saberi, S. P.; Salter, M. M.; Slawin, A. M. Z.; Thomas, S. E.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1994**, 167.

(5) Alvarez-Toledano, C.; Cano, A. C.; Toscano, R. A.; Parlier, A.; Rudler, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 601.

(6) Cano, A. C.; Zuñiga-Villareal, N.; Alvarez-Toledano, C.; Toscano, R. A.; Cervantes, M.; Díaz, A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *C23*, 1464.

(7) Bernès, S.; Toscano, R. A.; Cano, A. C.; García, O.; Alvarez-Toledano, C.; Rudler, H.; Daran, J.-C. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *15*, 498.

(8) García-Mellado, O.; Gutiérrez-Pérez, R.; Alvarez-Toledano, C.; Toscano, R. A.; Cabrera, A. *Polyhedron* **1997**, *16*, 2979.

(9) Alvarez, C.; Gutiérrez, R.; Toscano, R. A.; Moya, M.; Velasco, L.; Rosas, R.; Tapia, R.; Penieres, G. *J. Coord. Chem.* **1999**, *48*, 383.

(10) Alvarez-Toledano, C.; Enríquez, J.; Toscano, R. A.; Martínez-García, M.; Cortés-Cortés, E.; Osornio, Y.; García, O.; Gutiérrez-Pérez, R. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 38.

(11) Knolker, H. J.; Baum, E.; Gonser, P.; Rohde, G.; Rottele, H. *Organometallics* **1998**, *17*, 3916.

(12) Wang, D.-L.; Hwang, W.-S.; Liang, L.-Ch.; Wang, L.; Lee, L.; Chiang, M. Y. *Organometallics* **1997**, *16*, 3109.

(13) Nametkin, N. S.; Tyurin, V. D.; Trusov, V. V.; Nekhaev, A. I.; Batsanov, A. S.; Struchkov, Y. T. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 243.

Iron(0) complexes derived from α , β -unsaturated-ketone analogues bearing β -positioned functional groups

Carmen Ortega¹, René Gutiérrez², Pankaj Sharma¹, Elizabeth Gómez¹, Alfredo Toscano¹, José G. López¹, Guillermo Penieres³ and Cecilio Alvarez^{1,*}

¹Instituto de Química, U. N. A. M., Cd. Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, C. P. 04510, México, D. F. ²Centro de Investigación, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal 1067, C. P. 72001, Puebla, Pue., México. ³Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, U. N. A. M., Av. 1 de Mayo s/n, Campo 1, Colonia Santa María Las Torres, Cuautitlán-Izcalli, Edo. de México, C. P. 54740

Abstract. The review presents the synthesis and characterization of novel mono- and polynuclear complexes of Fe(0) with new ligands derived from α,β -unsaturated ketone with heteroatoms (mainly N and S derivatives) at the β -position. The work includes interesting findings, such as novel organometallic arrangements in the heteroatom-containing moieties and unexpected coordination patterns.

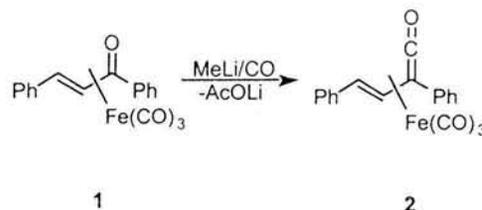
The ever-growing and longstanding interest in Fe(0) complexes stems mainly from their structural diversity and widespread applications. Nowadays, the utility of such compounds -mainly issued from conventional α,β -unsaturated systems- ranges, *inter alia*, from potential new applications in organic synthetic chemistry to the usual efforts in understanding fundamental chemistry and physical properties.

Also, most attention on this subject has so far been intended at synthesizing novel complexes derived from a wide-ranging assortment of functionalized ligands with the aim of exploring novel coordination patterns and their reactivity.

As a part of an ongoing project centered into the preparation and reactivity of such complexes, we have been focusing our efforts on the coordination ability of Fe(0) towards α,β -unsaturated-ketone analogues, mainly with β -positioned heteroatoms.

On this line, we started our investigations examining the behavior of the

η^4 -vinylketene Fe(0) complex **2** (Scheme 1) with both saturated and unsaturated tertiary amines [1].



Scheme 1.

Therefore, complex **2** reacts with dimethylbenzylamine to give a series of complexes **3**, **4** and **5** (Scheme 2). Complexes **3** and **4** could also be obtained in the absence of amine and are presumably formed by decarbonylation/coupling reactions of vinylketene complexes **2**, the formation of **5** was interpreted from the deprotonation of **2**.

Also, we have reported the synthesis of a new μ -(η^2 , η^2) iron (0) complex **6** (Scheme 3) derived from dibenzylideneacetone [2].

As continuation of such studies, di-iron nonacarbonyl reacts with dibenzylideneacetone to produce,

Chirality control in 2,2'-biphosphole ligand leading to enantiopure Pd complex†

Carmen Ortega, Maryse Gouyguou* and Jean-Claude Daran*

Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, 205 route de Narbonne F-31077 Toulouse, Cedex France.
E-mail: gouyguou@lcc-toulouse.fr, daran@lcc-toulouse.fr; Fax: 33 (0)5 61 55 30 03; Tel: 33 (0)5 61 33 31 74

Received (in Cambridge, UK) 12th February 2003, Accepted 20th March 2003

First published as an Advance Article on the web 9th April 2003

Asymmetric alkylation of the 3,4-dimethyl-5-phenyl-2,2'-biphospholyl anion with the (2*R*, 4*R*)-(–)-pentanedithiosylate leads to a new chirally flexible 2,2'-biphosphole ligand as a mixture of three diastereoisomers. By complexation with Pd(II), a chirality control occurs to afford enantiopure Pd complex.

Considerable efforts have been devoted to the development of new chiral ligands owing to the growing importance of transition metal catalysed asymmetric synthesis.¹ Among these chiral ligands, diphosphanes have played a dominant role, in particular chirally rigid atropoisomeric ligands (BINAP, DuPHOS).¹ Recently, a new approach has emerged where conformationally flexible diphosphanes (BIPHEP) are used in asymmetric activation process.² The dynamic chirality control takes place in inert metal coordination sphere by using a chiral controller. We have recently reported the use of the chirally flexible BIPHOS in asymmetric catalysis owing to the combination of a crystallisation induced spontaneous resolution of this diphosphane and its kinetic stabilisation by coordination with PdCl₂.³ This chiral flexible ligand exists in solution as an equilibrium of six stereoisomers (Fig. 1) because

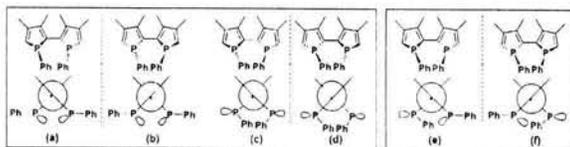
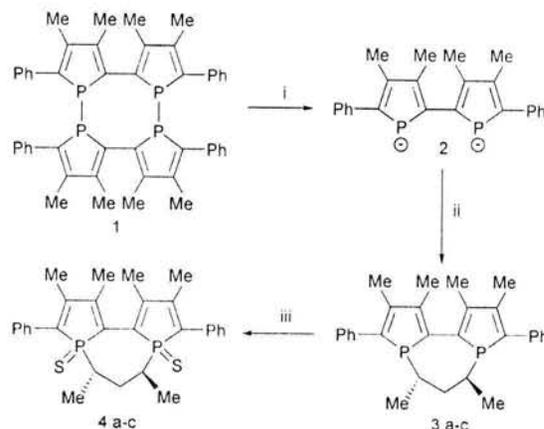


Fig. 1 The different stereoisomers of BIPHOS that possess two chiral centers and one chiral axis; each stereoisomer is also represented in a Newman projection along the axis of the C–C linking the phosphole rings.

of the configurational instability of the axial chirality generated by the 2,2'-biphosphole framework and of the central chiralities of the phosphorus atoms.⁴ In order to generalise the use of 2,2'-biphosphole type ligands in asymmetric catalysis, it's necessary to control the chirality of this ligand. This can be achieved in two steps: first by introducing a chiral controller on the 2,2'-biphosphole framework such as a chiral chain to connect the two phosphorus atoms and secondly by complexation to select the best configuration to accommodate the metal centre. In order to prepare this new type of 2,2'-biphosphole ligand, we have investigated the asymmetric alkylation of the 3,4-dimethyl-5-phenyl-2,2'-biphospholyl anion **2** with the enantiomerically pure (2*R*, 4*R*)-(–)-pentanedithiosylate.†

The 2,2'-biphospholyl anion **2**⁵ was obtained from the phosphole tetramer **1** after cleavage of the two phosphorus–phosphorus bonds by naphthalene sodium in THF (Scheme 1). **2** reacted with the enantiomerically pure dithiosylate to afford the 2,2'-biphosphole compound **3** in 65% yield as a mixture of three diastereoisomers **3a** (δ_p 18), **3b** (δ_p 31 (d), δ_p 27(d), δ_{PP} 42) and **3c** (δ_p 16) in the ratio 80:15:5. These diastereoisomers have

† Electronic supplementary information (ESI) available: selected spectroscopic NMR data. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b301613g/>



Scheme 1 Reagents and conditions: i, Na-naphthalene, THF, 25 °C; ii, (–)-(1*R*, 2*R*)-TsOCH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)OTs, THF, 25 °C; iii, S₈, CH₂Cl₂, 25 °C.

been converted into their more air-stable disulfides derivatives **4** (Scheme 1), a process that occurs with retention of configuration at phosphorus.⁶ Disulfides **4**, obtained as a mixture of **4a**–**4c** could be separated by column chromatography and characterised by ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spectroscopy and mass spectroscopy. The molecular structures of **4a** and **4c** have been established by X-ray diffraction studies⁷ (Fig. 2 and 3). For both

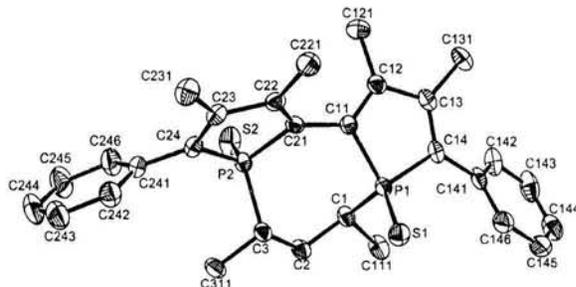


Fig. 2 Molecular view of **4a** with atom labelling scheme. Ellipsoids at 50%.

compounds all structural parameters, distances and angles, are in good agreement with reported structures.^{4,8} The molecular structure of the major diastereoisomer **4a** shows that the (1*R*, 2*R*) phosphorus stereochemistry is associated with the (1*R*) axial chirality of the 2,2'-biphosphole framework as shown by the P(1)–C(11)–C(21)–P(2) torsion angle of –55.4(2)°. For the diastereoisomer **4c**, the (1*R*, 2*R*) central chirality is associated with the (1*R*) axial chirality as shown by the P(1)–C(11)–C(21)–P(2) torsion angle of 84.3(3)° [mean value]. The large difference observed with the torsion angle in **4a** is certainly related to the strain introduced by the chiral bridge in the (1*R*, 2*R*) configuration.⁹ Concerning compound **4b**, its absolute configuration could not be established. However, the two phosphorus

Novel dinuclear iron(0) complexes from α,β -unsaturated ketones β -positioned with sulfide and sulfoxide groups

M. Carmen Ortega-Alfaro, Néstor Hernández, Ismael Cerna, José G. López-Cortés, Elizabeth Gómez, Ruben A. Toscano, Cecilio Alvarez-Toledano *

Instituto de Química UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510 México, D.F.

Received 7 October 2003; accepted 1 December 2003

Abstract

The reaction of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ with α,β -unsaturated ketones analogues containing β -positioned sulfoxide group **2a–2d** afforded dinuclear Fe(0) complexes **3a–3d** and **5** which were characterized by IR, mass spectrometry, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, the structures of **3a**, **3c** and **5** were established by X-ray diffraction analysis.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

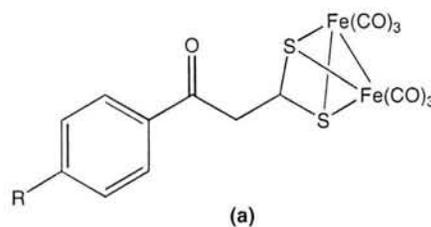
Keywords: Sulfoxides; Dinuclear Fe(0) complexes; X-ray diffraction

1. Introduction

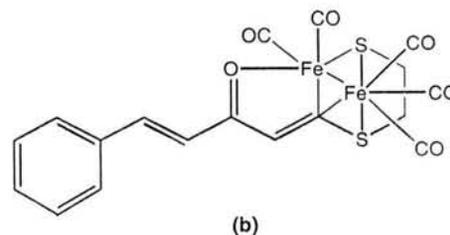
In recent years, Fe(0) complexes have received much attraction owing to their structural diversity and widespread application in organic and organometallic chemistry. Among these interesting compounds especial attention has been aimed to the study of Fe(0) vinylketone complexes and their transformation into vinylketene Fe(0) complexes as well [1–4].

Our interest in the iron chemistry led us to synthesize new mono and dinuclear Fe(0) complexes which have been prepared by reaction of α,β -unsaturated-ketones analogues containing β -positioned heteroatoms with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [5–8]. In connection with these studies, we have reported that α,β -unsaturated ligands possessing the dithiol group reacts with diiron nonacarbonyl affording dinuclear complexes (**a**) [6]. However, ligands which contain an additional conjugated double bond such as 4-phenyl-1-(1,3-dithiolane-2-ylidene)-3E-butene gives the dinuclear Fe(0) complex (**b**) in which an iron atom was inserted into C–S bond by aperture of the

dithiolane ring, additionally, the coordination of carbonyl ketone group is also observed [7].



R = *o*-OCH₃, *m*-OCH₃, *p*-OCH₃



In continuing with our studies, we herein report the synthesis of α,β -unsaturated ketones with sulfoxide group in β -position **2a–2d**, which were reacted with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ affording to dinuclear Fe(0) complexes **3a–3d** exhibiting novel coordination patterns.

* Corresponding author. Fax: +52-5556162217.

E-mail address: cecilio@servidor.unam.mx (C. Alvarez-Toledano).