



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE UNA TRITIOFENOLAMINA Y DE
TIOFENOLES ESTÉRICAMENTE IMPEDIDOS:
UN PRO-LIGANTE Y LOS PRECURSORES
PARA SU SERIE ANÁLOGA.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

AARÓN FLORES FIGUEROA



MÉXICO, D. F.

2005



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

m. 346254



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FAÇULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE UNA TRITIOFENOLAMINA Y
DE TIOFENOLES ESTÉRICAMENTE IMPEDIDOS:
UN PRO-LIGANTE Y LOS PRECURSORES PARA SU SERIE ANÁLOGA.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

AARÓN FLORES FIGUEROA

MÉXICO, D.F.

2005

Jurado asignado:

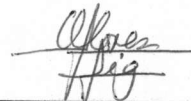
Presidente	Profa. Martha Rodríguez Pérez.
Vocal	Prof. José M. Méndez Stivalet.
Secretario	Prof. Ivan Castillo Pérez.
1er. Suplente	Profa. Araceli Tovar Tovar.
2do. Suplente	Profa. Verónica García Motalvo.

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.



Prof. Ivan Castillo Pérez

Asesor



Aarón Flores Figueroa

Sustentante

Ante todo, a mis padres Lorena y José Luis, y a mi hermanita María.

A mis mentores: mis padres. Ivan, Prof. Sang Kwon Park, Prof. Hugo García, Prof. R. A. Andersen y Marc Walter.

A mi familia: Carmelita, abuelas y sus hermanas, abuelo, tios y sus hermanas, y a la bola de primos (y una tía).

A los que no se irán: Raquel; Banda Maguey; *Sofia*, Naomi, JoaoyLili, PamyErick y Pavo; Tere y los del MAS; los negras del Tae; Ponchs por tu ayuda; y a las que duelen.

A los amigos y compañeros de los laboratorios 6 y 3 por el apoyo en tiempos absurdos.

Pongamos esta hoja al título al que le corresponde.

Agradecimientos

Al proyecto CONACyT I 39130 E por la beca otorgada.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica IN-247402 por la beca otorgada

Al Prof. T. Don Tilley por la generosa aportación de AdArOH.

A los compañeros del actual laboratorio 4C.

A los responsables del Laboratorio 6, Dr. Raymundo Cea Olivares, Dra. Verónica García Montalvo y Dra. Mónica Moya Cabrera; y a todos sus integrantes.

A los responsables del Laboratorio 3: Dr. Jesús Valdez Martínez y Dr. David Morales Morales.

A Simón Hernández Ortega por el trabajo cristalográfico.

1.INTRODUCCIÓN.....	2
2.ANTECEDENTES.....	3
PRODUCCIÓN DE AMONIACO	3
<i>Proceso Bosch-Haber</i>	3
<i>Nitrogenasa</i>	4
MODELOS DE ENZIMAS.	6
<i>Modelos de Nitrogenasa</i>	9
<i>Modelos funcionales</i>	9
<i>Ligantes con grupos azufrados donadores</i>	11
<i>Reducción catalitica de dinitrógeno</i>	14
DISEÑO DEL PRO-LIGANTE	17
<i>Ligantes tripodales de azufre</i>	17
3.PARTE EXPERIMENTAL	21
MÉTODOS GENERALES.....	21
SÍNTESIS DE O-ARILTIOCARBAMATOS, ARÓTIOC.	21
SÍNTESIS DE S-ARILTIOCARBAMATOS, ARSTIOC.....	25
SÍNTESIS DE TIOFENOLES, ARSH	27
SÍNTESIS DE PRO-LIGANTES TRIPODALES $H_3[{}^iBUAR_3N]$ Y $H_3[{}^iBUARS_3N]$	28
4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
SÍNTESIS DE TIOFENOLES	31
<i>Sintesis de O-ariltiocarbamatos</i>	32
<i>Sintesis de S-ariltiocarbamatos</i>	34
<i>Sintesis de tiofenoles</i>	36
<i>Estructuras en estado sólido de MeArOtioc, 'BuArOtioc, 'BuArStioc y 'BuTiocArOtioc</i>	37
SÍNTESIS DE UN PRO-LIGANTE TRIPODAL, TRITRIOFENOLAMINA	41
5.CONCLUSIONES	49
6.BIBLIOGRAFÍA	50
ANEXO 1. ESPECTROSCOPIA RMN E IR Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	54
ANEXO 2. DATOS CRISTALOGRAFICOS.....	81

1. Introducción.

El amoníaco constituye uno de los productos industriales más importantes pues sirve como componente principal de fertilizantes para las cosechas indispensables para el sostén humano. Sin embargo actualmente el proceso industrial Bosch-Haber, responsable de su suministro, requiere de condiciones extremas de presión y temperatura. El abatimiento de los requisitos energéticos de ésta transformación podría presentar grandes ahorros en los costos de producción. Es por ello que diferentes grupos de investigación han tratado de modelar durante décadas la estructura y función de la enzima nitrogenasa, responsable de la producción biológica de amoníaco, con compuestos de coordinación. Dicha enzima es capaz de realizar la fijación de nitrógeno bajo condiciones ambientales de presión y temperatura.

Nuestro grupo tiene como objetivo aportar a esta línea de investigación de complejos biomiméticos la síntesis de nuevos ligantes con simetría trigonal y con azufre como principal tipo de átomo donador, basándonos en la estructura en estado sólido del sitio activo de la enzima y los modelos reportados por grupos predecesores. Se pretende que la estrategia a seguir llevará a la síntesis de complejos que se asemejen estructuralmente al sitio activo por la coordinación de un ligante tri o tetradentado con un metal de transición. Dentro de la progresión de este proyecto, el trabajo experimental aquí reportado cumple con el objetivo de la obtención de uno de los pro-ligantes requeridos. Así, lo que aquí se trata es el diseño –la justificación de la estructura deseada– y la metodología sintética para obtener dicho pro-ligante. Esto incluye además la preparación de diversos precursores azufrados.

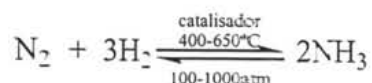
En este trabajo por lo tanto se describe la síntesis de tres tiofenoles a partir de fenoles, mediante el rearrreglo térmico de los tiocarbamatos correspondientes. Los sustratos están sustituidos en la posiciones *orto* con grupos de creciente impedimento estérico. De igual manera se describe la síntesis y caracterización de un pro-ligante tripodal, *N,N,N*-tris(3-*t*-butil-2-mercapto-5-metilfenilmetil)amina, por medio de la reacción de Mannich entre hexametilentetramina y uno de los tiofenoles preparados, 2-*t*-butil-4-metiltiofenol.

2. Antecedentes.

Producción de Amoniac

Proceso Bosch-Haber

La síntesis del amoniac a partir de hidrógeno y nitrógeno es de importancia literalmente vital en el mundo si se valora su papel como precursor de fertilizantes inorgánicos. Estimando de una manera conservadora, se puede calcular que aproximadamente 40% del total de 6 mil millones de habitantes del planeta adquieren la totalidad de los nutrientes nitrogenados en su dieta gracias al proceso Bosch-Haber¹, el más relevante para la síntesis de amoniac (Ecuación 1). Este compuesto es el material de partida para el sector industrial del amoniac, del cual 90% es destinado a la manufactura de fertilizantes y el 10% restante a la manufactura de otros productos químicos industriales. Su principal derivado, la urea, es el componente mayoritario en la industria de los fertilizantes sumando casi 90 millones de toneladas anuales².



Ecuación 1. Reacción para la síntesis de amoniac por el proceso Bosch-Haber.

La demanda de fertilizantes inorgánicos aumenta siguiendo la tendencia de la población mundial. Dos ejemplos clave ejemplifican este comportamiento: 1) en 1950 menos del 50% de los plantíos de maíz en EE.UU. recibían nitrógeno inorgánico, actualmente se trata de más del 99%, 2) en 1950 el uso de nitrógeno inorgánico en China proveía menos del 2% del abastecimiento total de nutrientes, mientras que actualmente llega al 75% del total. Asimismo, los países en desarrollo consumen aproximadamente dos terceras partes de dichos fertilizantes pues no menos del 92% de las proteínas contenidas en sus alimentos se derivan de cosechas y no de fuentes animales. En un futuro en el que se prevé el aumento de su población por 2.9 mil millones de personas haría necesaria la producción de 60% más de fertilizantes de nitrógeno que lo consumido actualmente, tan sólo para mantener las inadecuadas dietas promedio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El proceso Bosch-Haber se realiza bajo diversas condiciones, como se puede ver en la Tabla 2.1, con presiones que varían entre 100 y 1000 atmósferas, y temperaturas entre 400 y 650 °C. Se emplean también una gran variedad de catalizadores.

Tabla 2.1 Condiciones en el proceso Bosch-Haber

Designación	P [atm]	T [°C]	Catalizador	X ^a [%]
BASF	200-350	550	Hierro doble activado	8
N.E.C.	200-300	500	Hierro doble activado	20-22
Claude	900-1000	500-650	Hierro activado	40-85
Casale	600	500	Hierro activado	15-18
Fausser	200	500	Hierro activado	12-23
Mont Cenis	100	400-425	Cianuro de hierro	9-20

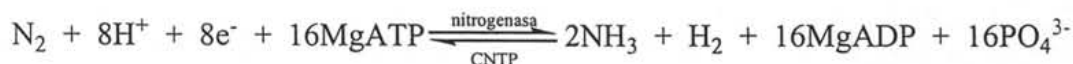
^a Conversión, $X = (C^0 - C)/C^0$, C^0 : concentración inicial, C : concentración final

Cabe resaltar que los catalizadores mencionados en la tabla 2.1 son heterogéneos, como los óxidos metálicos –donde el hierro activado se refiere a óxido de hierro- o metales finamente divididos; dichos catalizadores operan a altas presiones y temperaturas. Estas condiciones contrastan con la manera en que ésta misma transformación es llevada a cabo en sistemas biológicos. Se estima que, en contraste con las 50 millones de toneladas de nitrógeno procesado por el proceso Bosch-Haber, 175 millones de toneladas los son por la enzima nitrogenasa cada año.

Nitrogenasa

Los únicos seres vivos capaces de realizar el proceso de fijación de nitrógeno, mismo que industrialmente requiere de presiones y temperaturas extremas, son los organismos procarióticos diazotróficos. Entre dichos organismos se encuentran las bacterias de los géneros *Azotobacter* y *Rhizobium*, los primeros como bacterias aeróbicas libres en los sedimentos y los últimos presentes en las raíces de leguminosas como simbiotes^{3,4}.

La activación biológica de la molécula de dinitrógeno requiere una gran cantidad de energía en la forma de equivalentes de ATP, ecuación 2, esto debido a la gran estabilidad del enlace triple $N\equiv N$. Es también por esta razón que, comparada con la mayoría de las reacciones enzimáticas, la velocidad con la que la nitrogenasa realiza su función es limitada, con frecuencias de conversión en el orden de 1 s^{-1} . Adicionalmente a la reducción de dinitrógeno, existe una gran variedad de transformaciones químicas que la enzima nitrogenasa puede llevar a cabo, tales como la hidrogenación selectiva de acetileno a etileno y la escisión del enlace triple de isocianuros. Un análisis de la estequiometría en la ecuación 2 muestra que el número de equivalentes de protones excede por dos el necesario para la formación de amoníaco. Esto se debe a que la nitrogenasa lleva a cabo la fijación de dinitrógeno acoplada a la reducción de protones a hidrógeno, lo que le da a la enzima una inesperada actividad de hidrogenasa.



Ecuación 2. Reacción para la formación de amoníaco por la nitrogenasa, con estequiometría sugerida.

La enzima responsable de esta importante transformación se presenta en tres formas que son las más comunes: la dependiente de molibdeno, la dependiente de vanadio y la dependiente de hierro; recientemente también se reportó el descubrimiento de una variedad dependiente de tungsteno⁵. Dichas enzimas constituyen las únicas biomoléculas conocidas capaces de reducir la normalmente inerte molécula de dinitrógeno a amoníaco bajo condiciones ambientales de presión y temperatura (290 K y 0.8 atm).

De las variantes mencionadas de la enzima nitrogenasa, la más extensamente estudiada es la dependiente de molibdeno, misma que tiene una composición proteica dimérica $(\alpha_2\beta_2)(\gamma_2)$. La subunidad γ_2 de aproximadamente 60 kDa, llamada dinitrógeno reductasa o proteína Fe, contiene un cúmulo $[Fe_4S_4]$ que une ambos monómeros γ y puede ser reducida a una especie paramagnética con un potencial fisiológicamente muy negativo de -0.35 V . El tetrámero de 220 kDa $\alpha_2\beta_2$ es propiamente la dinitrogenasa o proteína FeMo, pues contiene dos unidades del llamado cofactor FeMo, sitio donde se realizan el

anclaje y la reducción del dinitrógeno; contiene asimismo otros cúmulos metálicos de hierro-azufre.

Aparentemente el número de cúmulos inorgánicos presentes se debe a que la disposición de los mismos forma una cadena de transporte de electrones necesarios para la reducción de N_2 . Así la proteína Fe reducida produce un flujo de electrones a bajo potencial por medio del cúmulo $[Fe_4S_4]$. Se presume que el resto de los cúmulos regulan la transferencia electrónica hacia los cofactores FeMo, donde se lleva a cabo la reducción a amoníaco⁶. Es tal la cantidad de energía requerida para la fijación de nitrógeno, que se ha calculado que hasta un 40% del ATP producido por las bacterias diazotróficas necesita ser empleado en dicha transformación.

Como se mencionó anteriormente, existe una nitrogenasa dependiente de vanadio que se encuentra principalmente en organismos marinos fotosintéticos. El uso de V por la naturaleza se justifica pues es este el metal de la primera serie de transición de mayor abundancia en las aguas marinas; a pesar de la aparente desventaja en cuanto a actividad catalítica se refiere, la enzima de vanadio parece haberse conservado a lo largo de la evolución pues es más activa que la enzima dependiente de molibdeno a temperaturas cercanas a los 5 °C. La menor actividad reductora de N_2 de la enzima de vanadio se debe a la formación de pequeñas cantidades de subproductos como NH_2NH_2 y al empleo de aproximadamente la mitad de los equivalentes de reducción para la formación de H_2 , en contraste con solamente la cuarta parte para la enzima dependiente de molibdeno.

Modelos de enzimas.

La disponibilidad de una enzima para su uso a nivel industrial para la producción de amoníaco, ya sea inmovilizada en un lecho fijo o disuelta en un lecho fluidizado, está limitada por la factibilidad de expresar y aislar dicha enzima a partir de cultivos celulares⁷. Dadas las dificultades que se han encontrado para adaptar éstas tecnologías al caso particular de la nitrogenasa, es necesario abordar el tema desde el punto de vista de la química tradicional.

En cuanto a la síntesis de biomoléculas *in vitro*, se han desarrollado métodos mediante los cuales es posible sintetizar polipéptidos al mantenerlos unidos a un soporte sólido para después añadir nuevos residuos en pasos secuenciales. Sin embargo su alcance es limitado dada la eficiencia de cada paso, con los mayores polipéptidos obtenidos en el orden de 54 kDa⁸ (la tabla 2.2 ilustra el impacto en el rendimiento final del polipéptido, cuando la unión de cada nuevo amino ácido se realiza con un rendimiento de 96 o 99.8%). Siendo que la nitrogenasa tiene una masa de aproximadamente 280 kDa, parece poco factible que un procedimiento sintético de este tipo pudiera ser empleado con éxito.

Tabla 2.2. Efecto del rendimiento por etapa en el rendimiento total en la síntesis de péptidos⁹.

Número de residuos en el polipéptido final	Rendimiento total del péptido final (%) cuando el rendimiento en cada etapa es:	
	96.0%	99.8%
11	66	98
21	44	96
31	29	94
51	13	90
100	1.7	82

Desde el punto de vista químico parece mucho más factible la síntesis de moléculas de tamaño más modesto que permitan modelar diferentes aspectos de la enzima nitrogenasa. En este tipo de análisis la labor sintética se restringe a compuestos que imiten la primera esfera de coordinación de los sitios activos de metaloenzimas, de tal manera que se pueda modelar el sitio activo. En el caso particular de la enzima nitrogenasa, el sitio activo donde se cree que se lleva a cabo la transformación del sustrato contiene metales de transición como Fe y Mo. Es por esto último que desde el punto de vista de la química inorgánica y de coordinación resulta atractivo el diseño de ligantes inspirados en las estructuras encontradas en la nitrogenasa, para sintetizar a partir de ellos nuevos complejos con estructura similar a la del sitio activo.

Con el afán de ordenar sistemáticamente el creciente número de ejemplos de sistemas biomiméticos se encuentra uno con un desglose clásico pero incompleto de los modelos replicativos existentes. Los dos grandes grupos se puede clasificar en replicas exactas del ambiente de coordinación en el complejo modelo, con base en una estructura conocida en estado sólido, y en modelos especulativos, aquellos que pretenden confirmar a través de sus características espectrales la estructuras postuladas de una metaloenzima¹⁰. Esta clasificación resulta árida e incompleta pues trata solamente de la mímica de las características estructurales y sus propiedades espectroscópicas, relegando a un segundo plano la importancia de las reacciones que los modelos deben imitar.

Una clasificación más intuitiva sería el agrupar los modelos en estructurales y funcionales. Los primeros requieren la representación adecuada de al menos las propiedades físicas, en particular las características espectroscópicas y estructurales básicas; esto se refiere a la primera esfera de coordinación de un ión metálico. El segundo criterio de clasificación propuesto exige principalmente la simulación cualitativa de la reactividad y, de ser posible, también su simulación cuantitativa³. Extendiendo estas últimas ideas se ha exigido recientemente¹¹ a un modelo funcional que, para el caso particular de la nitrogenasa, progresivamente muestre las siguientes propiedades: interacción con N₂, activación de dinitrógeno hasta formar amoníaco, y finalmente síntesis y aislamiento de posibles intermediarios. Un modelo más refinado debería de reducir los sustratos alternos y exhibir las peculiaridades relacionadas con la formación de hidrógeno¹². Por último, el ideal de un modelo funcional también debería realizar lo anterior de manera catalítica.

En los últimos años las posibles aplicaciones industriales de las familias de enzimas monooxigenasa¹³, hidrogenasa¹⁴ y nitrogenasa¹⁵ han incitado a diversos grupos de investigación a la generación y estudio de una gran cantidad de compuestos de coordinación con la esperanza de encontrar alguno cuya reactividad asemeje a la de dichas enzimas^{11,16,17,18}. De estas, una de las que se proyecta modelar, y cuyo pro-ligante se discute en este trabajo, es la enzima nitrogenasa de *Azotobacter vinelandi* y/o *Azotobacter chroococcum*.

Modelos de Nitrogenasa

La estructura en estado sólido de la enzima nitrogenasa de *A. vinelandi* fue inicialmente determinada en 1992 por difracción de rayos-X, describiendo el cofactor FeMo con una resolución de 2.7 Å¹⁹. Esta primer descripción del cofactor era el de un cúmulo Fe₇S₉Mo(homocitrato), con la peculiaridad de contar con seis átomos de hierros tri-coordinados. Sin embargo, estudios posteriores demostraron la presencia de un átomo intersticial, muy probablemente nitrógeno, que ocupa la cavidad formando un puente entre los seis átomos de hierro que se presumían tri-coordinados (Figura 1)^{20,21}. Como ya se mencionó, la estructura del cofactor puede variar por la sustitución de molibdeno con vanadio o hierro (no se conoce aún la estructura de la variedad dependiente de tungsteno).

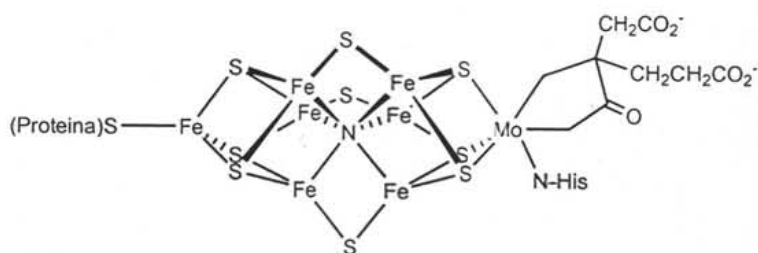


Figura 1. Cofactor FeMo encontrado en la enzima nitrogenasa de *A. Vinelandi*.

El desafío de modelar esta metaloenzima, específicamente la reproducción de la estructura y reactividad del cofactor, se puede abordar de diferentes maneras. Una de ellas requiere la síntesis de cúmulos metálicos como análogos estructurales rigurosos²²; otra manera implica la preparación de compuestos de coordinación más sencillos, ya sea mono o bimetalicos con metales de transición²³. Aunque estructuralmente aproximados en la primer esfera de coordinación de Mo y V. y al subsecuente átomo unido covalentemente, el primer grupo de modelos no interactúa con dinitrógeno; los complejos del segundo grupo, menos parecidos en términos estructurales, son sin embargo mejores modelos funcionales.

Modelos funcionales

Dentro de los modelos conocidos que han tenido mayor éxito, no sólo en lograr la activación del enlace N≡N sino también en lograr la reducción a amoníaco, están aquellos

cuyo centro metálico está unido a cuatro fosfinas como ligantes. Esta familia de complejos ha permitido la conversión estequiométrica de dinitrógeno a amoníaco por protonólisis con ácido sulfúrico en metanol²⁴, además de una conversión electro-catalítica por reducción electroquímica y protonación simultánea²⁵.

Un compuesto que merece mención aparte es un metalloceno binuclear de zirconio que une lateralmente un equivalente de dinitrógeno y es capaz de reducirlo a temperaturas entre 25 y 85°C. con la característica adicional de que el ensamblaje del complejo y la reducción del hidrógeno se realizan directamente a partir de N₂ y H₂ a una atmósfera de presión de este último gas²⁶.

También se conocen modelos en los que el ión metálico está unido a grupos amiduro impedidos estéricamente. Estos sistemas han sido empleados en la reducción de nitrógeno por molibdeno unido a tres ligantes anilido. Un ejemplo de este tipo de complejo coordina N₂ para posteriormente llevarlo a un nitruro metálico estable por ruptura del enlace N≡N²⁷. Otra variante de estos sistemas emplea un ligante triamido-amina, y es capaz de llevar a cabo la transformación de dinitrógeno a amoníaco de manera catalítica. Este último sistema requiere de un agente reductor y una fuente de protones exóticos, decametilcromoceno (Cp*₂Cr) y tetraborato de lutidinio, respectivamente. Aparte de este último, el único otro sistema homogéneo que logra la reducción catalítica es un sistema de hidróxidos de molibdeno, no completamente caracterizado, en disolventes próticos con reductores fuertes y con actividad importante dado el alto número de ciclos catalíticos (vide infra).

Cabe resaltar que ambos tipos de compuestos contienen ligantes abiológicos, por lo que distan mucho de simular las características estructurales de la enzima —que contiene ligantes donadores de azufre. Asimismo, estos sistemas requieren de condiciones o sustancias radicalmente diferentes a aquellas encontradas en sistemas biológicos —fosfinas, ácido sulfúrico y decametilcromoceno, entre otras.

Ligantes con grupos azufrados donadores

Han pasado décadas desde que el primer compuesto de dinitrógeno con co-ligantes tiolato fue sintetizado²⁸, sin embargo desde entonces únicamente dieciocho complejos mas de dinitrógeno con este tipo de co-ligantes han sido reportados²⁹.

Tabla 2.3. Compuestos de dinitrógeno con ligantes tiolato o tioéter sintetizados a la fecha.

Compuesto [ML _m R _n]	Reacción de [ML _m R _n] con [†]		Referencia
	Condición	Producto	
[Mo(N ₂) ₂ (PMe ₂ Ph) ₂ (PhSC ₂ H ₄ SPh)]			28
mer-[Re(N ₂)(S ₂ CNR ₂)(PMe ₂ Ph) ₃] (R=Me, Ph)			29a
[Os(N ₂)(X) _n (SR)(PMe ₂ Ph) ₃]			29b
[n=1, X=Cl, SR=S ₂ CNMe ₂ ; n=2, X = Cl, R = Me, Ph, C ₆ F ₅ , CF ₃ ; n=2, X = Br, R = C ₆ F ₅]			
[Mo(N ₂) ₂ (PMePh) ₂ (Ph ₂ PC ₂ H ₄ SMe)]	H ₂ SO ₄ , 23 °C	NH ₃	29c
[Mo(N ₂) ₂ (Me ₈ -16[ane]S ₄):	MeOH	NH ₃	29d
[N ₂ {Ta(SAr) ₃ (thf)} ₂]			29e
(Ar = 2,6-C ₆ H ₃ - ⁱ Pr ₂ , 2,4,6-C ₆ H ₂ - ⁱ Pr ₃):			
[N ₂ {M(S ₂ CNEt ₃) ₂ } ₂] (M=Nb, Ta):	HX _{exceso} (X=Br, Cl)	N ₂ H ₄	29f
[N ₂ {WCp*(Me) ₂ (SAr)} ₂] (Ar=Mes, C ₆ F ₅):			29g
[Re(N ₂)(SC ₆ H ₂ -2,4,6- ⁱ Pr ₃)(PPh ₃):	CO, 25 °C, 2d MeCN, 40 °C, 2h NH ₃ , burbujeo	Sustitución de N ₂	29h
[Ru(NCMe)(PR ₃)(‘N ₂ Me ₂ S ₂ ’)],			29i
[μ-N ₂ {Ru(PR ₃)(‘N ₂ Me ₂ S ₂ ’)} ₂] (R= ⁱ Pr, Cy)	N ₂ , 1 bar, 20 °C	Unión de N ₂	
	H ₂ , 15bar, 25°C, 2d	Heterólisis	30
	N ₂ , 60 bar, 40 °C	Unión de N ₂	29j
	N ₂ H ₄ , 70 °C, 1d	Unión de N ₂ H ₄	
	NH ₃ , burbujeo, 20h	Unión de NH ₃	
[Ru(py ^{bu} S ₄)]			

[†] Los espacios en blanco denotan la pérdida de N₂ o descomposición del [ML_mR_n] tras la adición de un reactivo ácido o reductor. (d=día)

Dentro de los complejos incluidos en la Tabla 2.3 no existen diferencias estructurales considerables. Las diferencias funcionales en cambio sí son notorias, como en el caso de los compuestos [Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₂(PhSC₂H₄SPh)] y [Mo(N₂)₂(PMePh)₂(Ph₂PC₂H₄SMe)] que presentan sutiles diferencias entre los ligantes bidentados (PhSC₂H₄SPh) y (Ph₂PC₂H₄SMe). En cuanto a su reactividad, al segundo

complejo aparentemente el ligante fosfino-tioéter le confiere la capacidad de activar la molécula de dinitrógeno. Así se ilustra la dificultad de predecir las reactividad de un modelo, pues en ambos compuestos el átomo central es Mo(0), ambos se encuentran en un ambiente hexacoordinado, habiendo en ambos complejos dos moléculas de N₂ como ligantes y el mismo conteo de electrones (18). Así, las únicas diferencias responsables de la reducción de N₂ son aquellas surgidas de las propiedades estéricas y electrónicas del ligante bidentado.

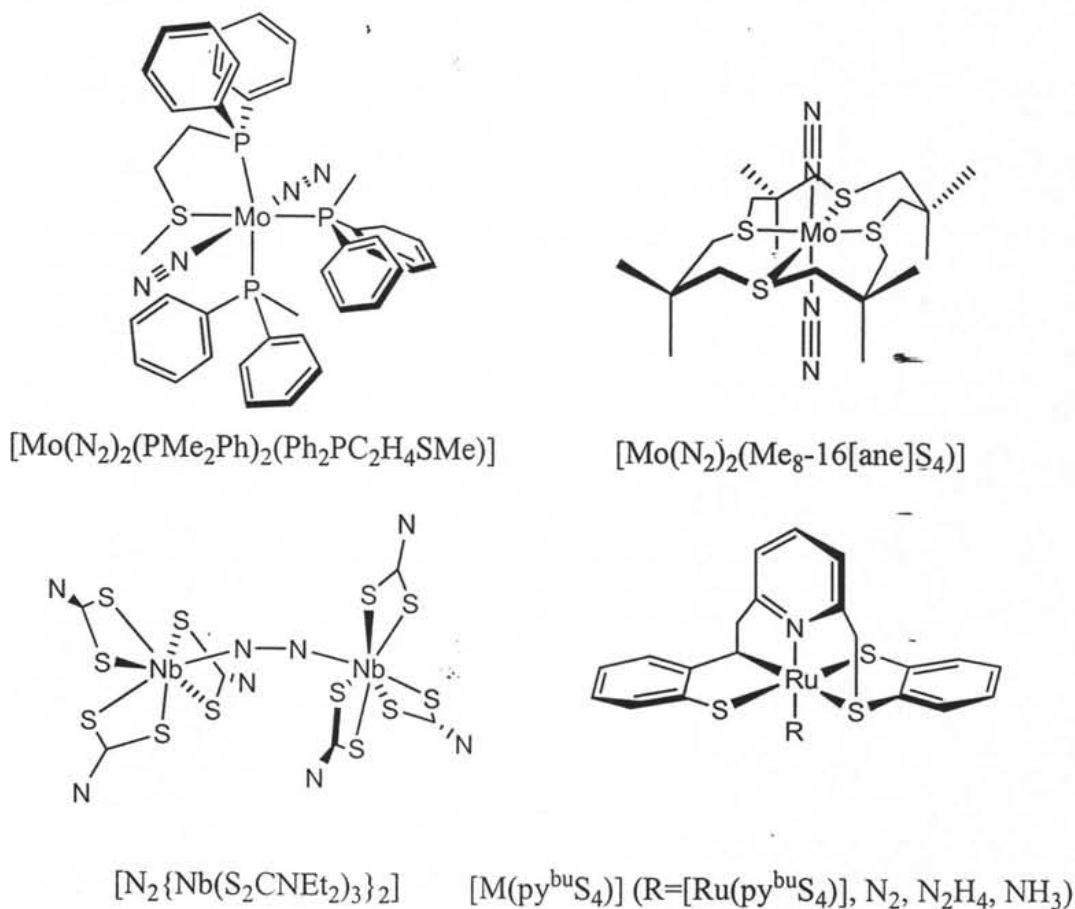


Figura 2. Estructura de los cuatro subgrupos de compuestos de dinitrógeno con ligantes azufrados de mayor importancia por su reactividad.

En la Tabla 2.3 también resalta el hecho de que solamente cuatro de los sistemas confieren cierta reactividad al dinitrógeno. A excepción de [Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₂(Ph₂PC₂H₄SMe)], que tiene un solo átomo de azufre como donador, es

importante resaltar que el resto de los complejos que caen en esta categoría cuentan principalmente con ligantes azufrados en su esfera de coordinación, por lo que es de esperarse que sean estos últimos los que dominen las propiedades de los complejos³⁰.

En este apartado se incluye al compuesto $[\text{Ru}(\text{py}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$ dada la capacidad que tiene de activar dihidrógeno, una reacción vital en el metabolismo del hidrógeno y en la fijación de nitrógeno. Adicionalmente, $[\text{Ru}(\text{py}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$ es capaz de coordinar compuestos nitrogenados involucrados en el proceso de fijación, tales como N_2 , N_2H_4 y NH_3 . A pesar de que los complejos $[\text{N}_2\{\text{Ta}(\text{SAr})_3(\text{thf})\}_2]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}^i\text{Pr}_2$, $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{-}^i\text{Pr}_3$) y $[\text{Re}(\text{N}_2)(\text{SC}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3)_3(\text{PPh}_3)]$ poseen en su mayoría ligantes con átomos de azufre donadores, no han mostrado actividad reductora de dinitrógeno.

Merece también atención los detalles de la preparación de todos los compuestos anteriores, reduzcan o no N_2 . Principalmente el hecho de que solo tres subgrupos han sido obtenidos por reacción directa con nitrógeno molecular^{29d,h,i}. La preparación de $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Me}_8\text{-}16[\text{añe}]\text{S}_4)]$ y $[\text{Re}(\text{N}_2)(\text{SC}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3)_3(\text{PPh}_3)]$, sin embargo, es lograda por la reacción, a lo largo de la síntesis, con reductores fuertes. Condiciones suaves, con mayor similitud a las presentes en sistemas biológicos, son empleadas en las reacciones que llevan a la síntesis de $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{PR}_3)(\text{'N}_2\text{Me}_2\text{S}_2\text{'})]$ [$\text{'N}_2\text{Me}_2\text{S}_2\text{'}$ = 1,2-etandiamin-*N,N'*-dimetil-*N,N'*-bis(2-bencentiolato)(2-)].

La razón por la que son de importancia las reacciones de $[\text{Ru}(\text{py}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$, a pesar de que este mismo es producido con ayuda de Zinc metálico³¹, es que el ligante $\text{py}^{\text{bu}}\text{S}_4$ [$\text{py}^{\text{bu}}\text{S}_4$ = 2,6-bis(2-sulfanil-3,5-ditertbutilfeniltio) dimetilpiridina(2-)] otorga una gran versatilidad a sus complejos con rutenio. El dímero $[\text{Ru}(\text{py}^{\text{bu}}\text{S}_4)]_2$ puede dar origen al hidruro $[\text{Ru}(\text{H})(\text{py}^{\text{bu}}\text{S}_4)]$, así como a las especies coordinadas a dinitrógeno, hidracina, o amoníaco, todos obtenidos bajo condiciones suaves.

Parece inusual que de entre la cornucopia de compuestos conocidos –como se puede inferir de las bases de datos especializadas como Chemical Abstracts, donde se encuentran catalogados casi veintiséis millones de compuestos³² - exclusivamente se cuente con dieciocho que, cuando menos, cumplan simultáneamente con las dos características

estructurales deseadas, coordinación a dinitrógeno y a compuestos de azufre. Sin embargo después de realizar el análisis anterior se puede al menos reconocer que la existencia de estos compuestos es dependiente de las propiedades a nivel detallado de sus ligantes.

Reducción catalítica de dinitrógeno

Hasta el momento no se ha enfatizado el interés en desarrollar un sistema catalítico, esto es, el diseño de un catalizador y las condiciones de operación. La descripción específica de los resultados publicados a la fecha ha sido sobre modelos que activan el enlace $N\equiv N$, pero que no reaccionan para después liberar el producto para comenzar un nuevo ciclo. Es de igual manera importante mencionar que en la mayoría de la literatura los autores suelen omitir que al relatar sus descubrimientos se refieren a sistemas homogéneos y que no hacen mención de los trabajos seminales del grupo de Shilov.

De los complejos de metales de transición con dinitrógeno que se conocen a la fecha únicamente son dos los sistemas que catalizan su reducción a amoníaco³³. El primero es un sistema heterogéneo compuesto por una mezcla de hidróxidos o alcóxidos de Mo solubles en un disolvente prótico, metanol, y un agente reductor, como por ejemplo amalgama de sodio que le podría conferir la categoría de heterogéneo³⁴. Puede parecer irónico que aquel sistema que mejor aproxima -e incluso sobrepasa- la actividad específica de reducción de dinitrógeno (por complejo catalítico) de la nitrogenasa se trata de un sistema que guarda poca semejanza estructural con el cofactor FeMo. Su semejanza al biológico se encuentra en el notable desempeño catalítico en un disolvente prótico (agua o soluciones alcohólicas de 2 a 5% agua), por la evolución de dihidrógeno bajo ciertas condiciones y por la presencia, determinada por difracción de rayos X, de dos complejos de dimolibdeno y uno de polimolibdeno. No obstante una vez más es el uso de un reductor tan fuerte como lo es la amalgama de sodio, Na/Hg, constituye una de las grandes deficiencias del sistema junto con la muy pobre semejanza estructural con el cofactor FeMo: falta de ligantes tiolato, sustitución de hierro por magnesio en cúmulos polinucleares y gran diferencia en la geometría de la primer esfera de coordinación con la tri o tetragonal del sistema biológico. Algunos de los resultados relevantes de estos dos estudios se compilan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Rendimiento de las dos clases de sistemas catalíticos para la reducción de dinitrógeno con metales de transición.

Progresión en los sistemas catalíticos de Na/Hg y Mo(III) en metanol a 20 °C ³⁷ .			
Sistema	P _{N₂} [atm]	Rendimiento (N ₂ H ₄ +1/2NH ₃)	
		por Mo [ciclos]	por reductor [%]
Mo ³⁺ + Na/Hg	70	0.5	0.004
+Mg ²⁺	70	2.5	0.02
+R ₃ P	1	200-1000	5
+R ₃ P	70	≈10, 000	≈ 30

Catálisis por [HIPTN ₃ N]MoX a 23°C y 1 atm de N ₂ en heptano ³⁸		
Compuesto	Equiv. NH ₃ (exp/teo)	Rendimiento NH ₃ [%]
[HIPTN ₃ N]Mo(N ₂)	7.56(11)/12	63(1)
[HIPTN ₃ N]Mo(N=NH)	7.73(15)/12.33	63(1)
[HIPTN ₃ N]Mo(N ₂)	2.83/12	24

El otro sistema catalítico, desarrollado en el grupo de Schrock, se basa en la catálisis realizada por un complejo de molibdeno con sitios de coordinación vacantes. Éste está compuesto de un ligante triamidoamina, HIPTN₃N³⁻, con tres grupos amiduro sirviendo como donadores monoaniónicos unidos por un esqueleto alifático a una amina central, figura 3^{35,36}.

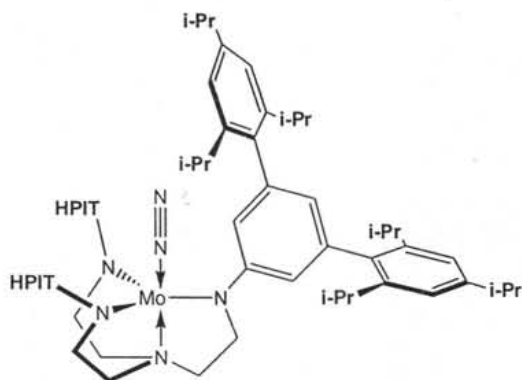


Figura 3. Complejo [HIPTN₃N]Mo(N₂), HIPT = hexaisopropilterfenil [3,5-(2,4,6-ⁱPr₃C₆H₂)₂C₆H₃].

En este sistema se prestó gran atención al diseño del ligante HIPTN₃N³⁻. Se comenzó buscando complejos con ligantes triamidoamina {[RN₃N]³⁻ = [(RNCH₂CH₂)₃N]³⁻} con SiMe₃ y C₆F₅ como los sustituyentes del grupo amiduro, los cuales unían y reducían el dinitrógeno. Sin embargo éstos complejos participaban también en reacciones secundarias y requerían de agentes reductores demasiado fuertes. Posteriormente se probaron los compuestos del tipo [ArN₃N]³⁻ (Ar = C₆H₅, 4-FC₆H₄, 4-*t*-BuC₆H₄ y 3,5-Me₂C₆H₃) donde el efecto del impedimento estérico comenzó a manifestarse en la incapacidad de sintetizar especies del tipo [ArN₃N]MoCl cuando el grupo arilo tenía uno o más sustituyentes en posición orto.

La eficiencia (el rendimiento de NH₃ relativo a aquel esperado teóricamente en base al número de equivalentes de reductor) es la mejor de este tipo de experimentos (63 a 66%) superada únicamente por aquella de la nitrogenasa FeMo (75%). Además la actividad catalítica es conseguida con el reductor más débil de los sistemas no-biológicos reportados (el potencial de Cp*₂Cr con respecto a ENH es E° ≈ - 0.90 V mientras que el de Na/Hg es - 1.8 V). A pesar de estos logros no hay que olvidar que a la vez que el número de ciclos es esencialmente ilimitado en las nitrogenasas y alcanza magnitudes tan altas como 1, 000 o 10, 000 en el sistema de hidróxidos de molibdeno, el sistema de Schrock logra únicamente cuatro. Operacionalmente, el funcionamiento catalítico del sistema requiere de demasiados detalles experimentales como la solubilidad, y orden y velocidad de adición de exóticos agentes reductores y fuentes de protones, Cp*₂Cr y [LuH][BAr'₄], respectivamente³⁶.

Por último, es importante notar que en las estructuras cristalinas de [HIPTN₃N]MoX (donde X es un diazénido de magnesio [N=NMgBr(THF)₃], dinitrógeno, nitruro (N³⁻) y amoniaco) muestran un átomo de molibdeno que en ausencia de cualquiera de los grupos donadores X presentaría sitios de coordinación disponibles. Además, la geometría trigonal en la cavidad formada por los tres sustituyentes HIPT alrededor del Mo es similar a la del cofactor FeMo.

Diseño del pro-ligante

En vista de todo lo expuesto en las secciones anteriores es evidente que la progresión que lleva a un ciclo catalítico es larga y se compone de varias etapas. Se ha procurado resaltar la importancia de la reacción mostrada en la ecuación 1 y la manera en la que otros grupos de investigación han tratado de replicarla. En lo sucesivo se describe nuestra aproximación al problema de la fijación de nitrógeno, así como los resultados alcanzados hasta el momento, mismos que se limitan a la síntesis de pro-ligantes tridentados.

Ligantes tripodales de azufre

La habilidad de un metal de transición para acomodar diferentes tipos de ligantes en su esfera de coordinación le confiere propiedades físicas y químicas específicas. Desde el punto de vista del químico inorgánico, es útil establecer una división entre ligantes participativos y no-participativos (espectadores). Los llamados ligantes no-participativos ó espectadores son aquellos que no forman parte del producto final de una transformación química, y que sin embargo juegan un papel vital al moldear la reactividad y selectividad de un sistema³⁷. Esto se debe a que dichos ligantes determinan el ambiente de coordinación del metal tanto en términos estéricos como electrónicos. Por ello, es de esperarse que las alteraciones a dichos ligantes puedan producir grandes diferencias en la reactividad observada¹⁰.

Un ejemplo pertinente es la manipulación de los potenciales redox de complejos de Cu(I), de geometría preferentemente tetraédrica, y de Cu(II), con predilección por un arreglo plano cuadrado. Aquel ligante que tienda a adquirir una conformación tetraédrica estabilizará los complejos de Cu(I) con respecto a los análogos de Cu(II). En este caso, la manera mas fácil de guiar los ligantes hacia una disposición tetraédrica es aumentando las interacciones estéricas repulsivas mediante el uso de sustituyentes voluminosos.

Adicionalmente, si se expone Cu(I) -un ácido blando según los conceptos de ácidos y bases duras y blandas de Pearson- a una base blanda como lo son los grupos tiolato o

tioéter, es de esperar que se aumentará también el potencial de reducción $E_{\text{Cu(I)/Cu(II)}}$.³⁸ Ésta tendencia se puede observar claramente reflejada en los valores de la **Tabla 2.5**.

Tabla 2.5. Efecto de ligantes en el potencial de reducción Cu(I)/Cu(II) en solución de DMF.

Compuesto	$E_{1/2}$ [V] ^a
Cu(O-sal) ₂ en	-1.21
Cu(Me-sal) ₂	-0.90
Cu(Et-sal) ₂	-0.86
Cu(S-sal) ₂ en	-0.83
Cu(ⁱ Pr-sal) ₂	-0.74
Cu(^t Bu-sal) ₂	-0.66

^a potencial al cual el complejo se encuentra medio reducido y medio oxidado.

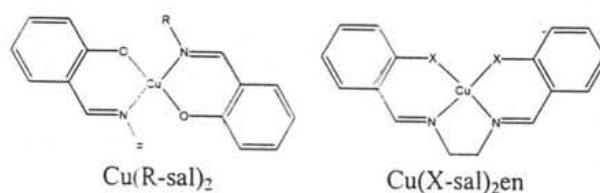


Figura 4. Ligantes responsables de la modificación de los potenciales redox de complejos de cobre. R = Me, Et, ⁱPr, ^tBu; X = O, S.

Si consideramos que en general la función de un catalizador es la de aproximar los reactivos y disminuir la barrera de activación de una reacción dada, es necesario que el centro metálico que actúa como tal tenga sitios vacantes de coordinación³⁹, donde pueda ser unido y activado el sustrato⁴⁰. La insaturación en la esfera de coordinación se puede establecer mediante la protección estérica del metal por parte de los ligantes espectadores. Este concepto tiene especial relevancia en catálisis enzimática dado que se puede hacer una analogía con los canales selectivos que existe en la superficie y hacia el interior de las proteínas.

Tomando en cuenta las características mencionadas para un complejo, es factible considerar ligantes cuyos átomos donadores sean átomos de azufre, de manera que las propiedades físicas y químicas estén determinadas por dichos donadores. Siendo los átomos de azufre donadores blandos, éstos deberán conferir estabilidad a los complejos con metales de transición en bajo estado de oxidación. Dichos complejos con electrones *d* son capaces de retrodonación hacia ligantes con orbitales π^* vacíos, tal como el dinitrógeno. La población de los orbitales antienlazantes π^* de N_2 a su vez debilita el enlace $N\equiv N$, activándolo para su reducción. Por esto nos hemos propuesto considerar a ligantes tiolato como aquellos más parecidos a un ligante S^{2-} en el cúmulo FeMo, aportando además la posibilidad de modificar los requerimientos estéricos por manipulación de las posiciones adyacentes al grupo mercapto.

Como ya se mencionó, es necesario que los complejos deseados posean sitios de coordinación vacantes disponibles para el sustrato, en este caso dinitrógeno. Esto se puede lograr empleando ligantes polidentados cuya estructura presente suficiente impedimento estérico para evitar la aproximación de otros potenciales ligantes al centro metálico. Una ventaja adicional de éste tipo de ligantes espectadores es que forman sistemas particularmente estables debido al efecto quelato. Si recordamos la estructura del cofactor FeMo podemos ver que el molibdeno se une a tres ligantes sulfuro puentes y a un grupo homocitrato lábil, mientras que los átomos de hierro se encuentran unidos también a tres grupos sulfuro puentes además de un nitruro intersticial. Un ligante inspirado en la estructura del cofactor FeMo deberá por lo tanto contener tres átomos de azufre donadores en una disposición trigonal.

En cuanto a la disputa entre la participación del molibdeno o el hierro en la fijación de nitrógeno en el sistema biológico¹¹, ésta ha encontrado evidencia a favor del molibdeno como átomo activo en los resultados catalíticos del modelo de Schrock. Dicho modelo consta de un complejo con un ligante tripodal tetradentado, con amidas donadoras en vez de tiolatos. La donación por parte de la amina central que sostiene la estructura alifática es considerablemente menor que la de los grupos amiduro, como se deduce de los datos cristalográficos ($M-N_{\text{amina}} = 2.188\text{\AA}$, promedio de $M-N_{\text{amiduro}} = 1.977\text{\AA}$ ³⁵). Es por esto que

podemos plantear los pro-ligantes cuyas estructurales generales se muestran en la figura 5. Además de las propiedades electrónicas de los ligantes propuestos, basadas en la simetría trigonal de los donadores tiolato, es importante tener en cuenta los factores estéricos. En el caso del ligante $H_3[HIPTN_3N]$ es importante la presencia de grupos orgánicos voluminosos unidos a las amidas. Esta estrategia es crucial para evitar la inactivación del complejo⁴¹, por ejemplo por la formación de enlaces metal-metal^{27b,42}. Esta consideración elimina los ligantes de tipo 5a, dada la falta de sustituyentes voluminosos en la proximidad de los grupos tiolato. Asimismo la topología 5b es descartada por tratarse de un tioéter y no un tiolato, con las consiguientes diferencias en cuanto a propiedades electrónicas. De esta manera resta como única posibilidad viable la topología mostrada en la figura 5c.

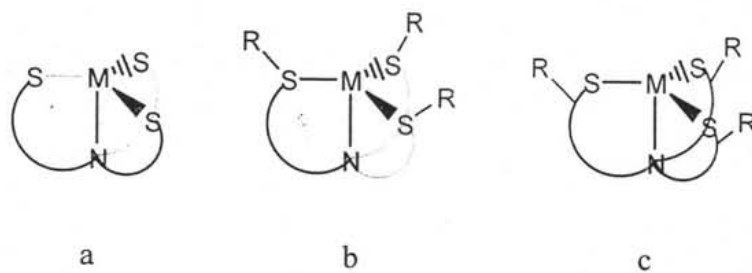


Figura 5. Ligante tripodal, tetradentado con tres grupos azufrados y una amina como donadores. a) sin restricciones estéricas; b) restricción estérica incorporada directamente sobre el átomo de azufre; c) no incorporada directamente sobre el azufre.

3. Parte experimental

Métodos generales

Los disolventes THF y dimetoxietano fueron secados con sodio metálico en presencia de benzofenona y destilados bajo atmósfera de nitrógeno. Todos los demás disolventes fueron empleados como fueron recibidos de los proveedores comerciales o de la planta de destilación de disolventes del Instituto de Química, UNAM. Los compuestos 2,4-dimetilfenol, **MeArOH**, 2-terbutil-4-metilfenol, **^tBuArOH**, 2-(1-adamantil)-4-metilfenol, **AdArOH**, hidruro de sodio, cloruro de *N,N*-dimetiltiocarbamoilo, ClC(S)NMe_2 , hexametilentetramina (HMT), *n*-butil litio y ácido *p*-toluensulfónico fueron adquiridos de Aldrich Chemical Co., y fueron usados sin posterior purificación.

Los espectros de infrarrojo, espectroscopia de masas y experimentos de difracción de rayos X fueron realizados por los correspondientes laboratorios del Instituto de Química, UNAM. Los espectros de infrarrojo (IR) obtenidos en soluciones de cloroformo con un espectrómetro Perkin-Elmer 203-B en el rango $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$. La espectrometría de masas de ionización electrónica fue realizada en un espectrómetro JEOL JMS-SX-102A, y las muestras por la técnica bombardeo de átomos rápidos cargados positivamente (FAB^+) en un espectrómetro Jeol JMS-AX505HA. Los análisis elementales fueron realizados por Galbraith Laboratories (Knoxville, TN). Finalmente, los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN ^1H y RMN ^{13}C) se obtuvieron con un espectrómetro JEOL Eclipse a 20°C operado a 300 y 75 MHz respectivamente. Los desplazamientos químicos fueron reportados usando $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ como referencia interna. Los espectros de IR, RMN ^1H y RMN ^{13}C , así como los datos de la espectrometría de masas son incluidos en el Anexo 1.

Síntesis de O-ariltiocarbamatos, ArOtioc.

La asignación de los datos espectroscópicos se presenta de acuerdo con la numeración definida para este propósito en la figura 6, esta numeración no concuerda con la nomenclatura o con aquella empleada para la descripción cristalográfica de las moléculas empleada en la figura 8 en la siguiente sección. Los procedimientos experimentales para cada **ArOtioc** tienen pequeñas modificaciones pero todos siguen la misma ruta general; se

describirá detalladamente la síntesis de **MeArOtioc** para después solamente registrar las diferencias presentes en la síntesis de los demás⁴³.

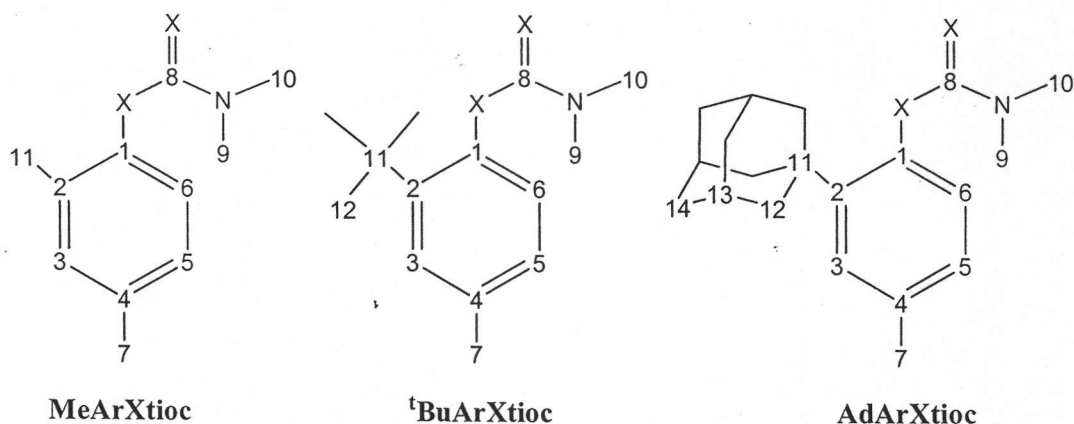


Figura 6. Numeración para **ArXtioc** para los tres grupos alquílicos.

2,4-Me₂C₆H₃OC(S)NMe₂, **MeArOtioc**. En un matraz bola de dos bocas equipado con un condensador en posición de reflujo fue disuelto **MeArOH** (2.00 g, 16.40 mmol) en 75 mL de dimetoxietano anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. Mientras la solución incolora se agitaba vigorosamente, NaH (0.43 g, 18.00 mmol) sólido fue añadido en pequeñas porciones. Se observó la evolución de gas (H₂), y la mezcla de reacción fue dejada agitando por una hora, punto en que el desprendimiento de gas terminó y la solución se tornó anaranjada, pasando inicialmente por ámbar. Entonces ClC(S)NMe₂ (2.22 g, 18.00 mmol) fue agregado y la mezcla calentada a reflujo por 24 h. Tras enfriar a temperatura ambiente, la mezcla fue diluida con 30 mL de agua y 30 mL de dietiléter. Las fases fueron separadas con un embudo de separación y la fase acuosa lavada con 3×20 mL de dietiléter. Las fases orgánicas combinadas fueron entonces lavadas con agua destilada (30 mL), con una solución saturada de Na₂CO₃ y finalmente secadas con Na₂SO₄ anhidro. El sólido amarillento obtenido tras filtración del sulfato y evaporación de los volátiles fue purificado por cromatografía en columna con sílica gel como la fase estacionaria (se necesita 35 veces la masa del sólido para una buena separación) y CH₂Cl₂ como la móvil, eluyendo primero el **MeArOtioc** que el fenol; cristales incoloros, (1.72 g, 50%); p.f. 59-62 °C; IR (CHCl₃) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2987, 2928, 2870, 1536 (C=S), 1499, 1398, 1291, 1194, 1144; RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm 7.03 (d, ³J= 7.68 Hz, 1 H, H₅), 7.01 (s, 1 H, H₃), 6.86 (d, ³J= 7.68 Hz, 1

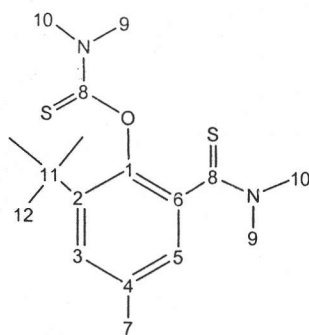
H, H₆), 3.45 (s, 3 H, NCH₃), 3.34 (s, 3 H, NCH₃), 2.32 (s, 3 H, ArCH₃), 2.15 (s, 3 H, ArCH₃); RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ/ppm 187.44 (C₈), 150.37 (Ar), 135.62 (Ar), 131.67 (Ar), 130.29 (Ar), 127.33 (Ar), 122.57 (Ar), 43.25 (NCH₃), 38.50 (NCH₃), 20.93 (ArCH₃), 16.26 (ArCH₃); EMIE m/z (int. rel.): 209 [M]⁻(68), 137 (24), 121 (11), 105 (14), 88 (100), 72 (87). Encontrado: C, 63.55; H, 7.60; N, 6.54. Calc. para C₁₁H₁₅NO₅: C, 63.12; H, 7.22; N, 6.69%. Se obtuvieron cristales monoclinicos de **MeArOtioc** (grupo especial P2₁/c) por la evaporación lenta de una solución concentrada en CH₂Cl₂.

2-^tBu-4-MeC₆H₃OC(S)NMe₂, **^tBuArOtioc**. Al agregar NaH la solución se torna inicialmente parda para después pasar a color violáceo; una vez agregado el cloruro de tiocarbamoilo se torna verdosa. La columna cromatográfica no requiere una proporción tan grande entre sólido a y sílica gel como en el caso de **MeArOtioc** pues hay una mayor separación entre las especies a separar. Cristales incoloros, (2.18 g, 53%); p.f. 62-64 °C; IR (CHCl₃) ν_{max}/cm⁻¹: 3014, 2962, 2866, 1710, 1526 (C=S), 1487, 1392, 1363, 1288, 1143, 1085, 1053, 925, 878; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm 7.18 (d, ⁴J=2.07 Hz, 1 H, H₃), 7.03 (dd, ³J= 8.25 Hz, ⁴J= 2.07 Hz, 1 H, H₅), 6.9 (d, ³J= 8.25 Hz, 1 H, H₆), 3.49 (s, 3 H, NCH₃), 3.39 (s, 3 H, NCH₃), 2.34 (s, 3 H, ArCH₃), 1.33 (s, 9 H, ^tBu); RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ/ppm 188.18 (C₈), 150.31 (Ar), 140.59 (Ar), 135.06 (Ar), 127.84 (Ar), 127.02 (Ar), 125.08 (Ar), 43.36 (NCH₃), 38.82 (NCH₃), 34.44 (ArCH₃), 30.76 (C₁₂), 21.29 (C₁₁); EMIE m/z (int. rel.): 251 [M]⁺(31), 194 (28), 163 (1), 145 (6), 88 (100), 72 (47). Encontrado: C, 67.09; H, 8.53; N, 5.22. Calc. para C₁₄H₂₁NOS: C, 66.89; H, 8.42; N, 5.57%. La evaporación lenta de una solución de **^tBuOtioc** en CH₂Cl₂ permitió el aislamiento de un cristal ortorrómbico perteneciente al grupo espacial Pbca.

2-(1-Ad)-4-MeC₆H₃OC(S)NMe₂, **AdArOtioc**. La solución esta vez se torna de un color azul índigo cuando es agregado el NaH. En este caso, la desprotonación debe ser llevada a cabo por 18 horas, antes de añadir el cloruro de *N,N*-dimetilcarbamoilo. Se evapora el disolvente a presión reducida para obtener un sólido que se redisuelve en isopropanol para obtener cristales blancos por enfriamiento de la solución saturada. Éstos se secan a presión reducida para liberarlos de isopropanol residual. Cristales incoloros, (4.92 g, 91%); p.f. 169-172 °C; IR (CHCl₃) ν_{max}/cm⁻¹: 2905, 2851, 2739, 2668, 1553 (C=S), 1493, 1451, 1392, 1285, 1249,

1196, 1133, 1044, 813, 757; RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ /ppm 7.15 (s, 1 H, H_3), 6.99 (d, $^3J=7.98$ Hz, 1 H, H_5), 6.88 (d, $^3J=7.98$ Hz, 1 H, H_6), 3.51 (s, 3 H, NCH_3), 3.42 (s, 3 H, NCH_3), 2.34 (s, 3 H, ArCH_3), 2.07 (s, 3 H, H_{13}), 2.02 (s, 6 H, Ad), 1.73 (m, 6 H, Ad); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ /ppm 188.28 (C_8), 150.62 (Ar), 140.74 (Ar), 135.21 (Ar), 127.79 (Ar), 126.85 (Ar), 125.35 (Ar), 43.51 (NCH_3), 41.62 (Ad), 38.97 (NCH_3), 37.04 (Ad), 36.72 (ArCH_3), 29.01 (Ad), 21.41 (Ad); EMFAB+ m/z (int. rel.): 330 [M] $^+$ (96), 257 (21), 88 (100), 72 (48). Encontrado: C, 72.67; H, 8.51; N, 3.98. Calc. para $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NOS}$: C, 72.90; H, 8.26; N, 4.25%.

O-(2-terbutil-6-dimetiltiocarbamoil-4-metilfenil) *N,N*-dimetiltiocarbamato, **BuTiocArOtioc**, figura 7. A una solución de **BuArOH** (2.00 g, 12.17 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (75 mL) se añadió NaH sólido (0.30 g, 12.17 mmol) en pequeñas porciones. Tras su agitación por una hora, se agregó ClC(S)NMe_2 (3.01 g, 24.35 mmol), se empezó el reflujo y continuo con el resto de la metodología estándar. El producto crudo se disolvió en diclorometano y, por evaporación lenta del disolvente, se obtuvieron cristales amarillos de **BuTiocArOtioc**, (0.66 g, 16.1%); p.f. 87-90°C, IR (CHCl_3) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3022, 2970, 2875, 1596, 1523($\nu_{\text{C=S}}$), 1482, 1433, 1397, 1365, 1289, 1137, 1060, 930, 865, 824; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ /ppm 7.18(1H, d, $^3J=2.19$ Hz, H_8), 6.73(1H, d, $J_{6,8}=2.19$ Hz, H_6), 3.47(3H, s, NMe), 3.42(3H, s, H NMe), 3.39(3H, s, H NMe), 3.34(3H, s, H NMe), 2.31(3H, s, H_7), 1.36(9H, s, H_{12}); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, CHCl_3) δ /ppm 195.55(C_{13}), 186.47(C_8), 147.04(C_1), 142.77(C_2), 136.18(C_6), 134.04(C_4), 128.63(C_5), 124.79(C_3), 45.38(NMe), 43.25(C_{11}), 42.72(NMe), 39.41(NMe), 35.27(NMe), 31.18(C_{12}), 21.2(C_7); EMIE m/z (int. rel.): 338[M] $^+$ (70), 281(21), 266(53), 250(17), 234(10), 161(2), 88(100). Una vez más se obtuvo un cristal monoclinico apropiado para su caracterización estructural por rayos X de este **ArOtioc** de la evaporación lenta de CH_2Cl_2 de una solución concentrada.



¹BuTioArOtioc

Figura 7. Numeración para la asignación de los parámetros espectroscópicos de ¹BuTioArOtioc.

Síntesis de S-ariltiocarbamatos, ArStioc.

Al igual que los datos para los ArOtioc, la designación de los datos espectroscópicos se presenta de acuerdo con la numeración definida para este propósito en la figura 6, sin relación con la numeración establecida para la nomenclatura o la estructura en estado sólido; se describe con detalle la síntesis de uno de los ArStioc para posteriormente solamente hacer anotaciones de los demás.

2,4-Me₂C₆H₃SC(O)NMe₂, MeArStioc. El sólido MeArOtioc (1.73 g, 8.26 mmol) fue pesado y secado a presión reducida en un matraz Schlenk por una hora. El matraz fue inmerso en un baño de arena y calentado hasta 250 °C por 45 min, manteniendo la parte superior envuelta en papel aluminio para mantenerla a una temperatura uniforme. Al transcurrir la reacción se puede ver –tras apartar brevemente el aluminio– que algo del material se va carbonizando y, al menos lo que se puede apreciar como la gran mayor parte del compuesto, se encuentra en fase gaseosa. Debido a esto fue necesario utilizar un matraz Schlenk equipado con tapón de teflón para trabajo a alta presión. Tras enfriar a temperatura ambiente los productos fueron separados por una columna cromatográfica de sílice y diclorometano. Al permitir la evaporación del eluyente notamos que, debido al bajo punto de fusión del producto, su cristalización depende fuertemente de la pureza que se haya obtenido. Cristales amarillos, (1.23 g, 34%); p.f. 33-34 °C; IR (CHCl₃) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2926, 2827, 1654 (C=O), 1479, 1441, 1367, 1261, 1100, 1057; RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm 7.34 (d, ³J= 7.71 Hz, 1 H, H₅), 7.11 (s, 1 H, H₃), 7.00 (d, ³J= 7.71 Hz, 1 H, H₆), 3.11

(ancha, s, 3 H, NCH_3), 3.02 (ancha, s, 3 H, NCH_3), 2.37 (s, 3 H, $ArCH_3$), 2.32 (s, 3 H, $ArCH_3$); RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75 MHz): δ/ppm 166.83 (C_8), 142.74 (Ar), 140.01 (Ar), 136.97 (Ar), 131.46 (Ar), 127.24 (Ar), 124.66 (Ar), 36.88 (NCH_3), 21.21 ($ArCH_3$), 20.94 ($ArCH_3$); EMIE m/z (int. rel.): 209 $[M]^+(10)$, 180 (40), 137 (28), 124 (60), 105 (36), 91 (65), 83 (36), 71 (48), 57 (100), 43 (79), 28 (65), 18 (35). Encontrado: C, 63.66; H, 7.06; N, 6.53. Calc. para $C_{11}H_{15}NOS$: C, 63.12; H, 7.22; N, 6.69%. Se obtuvieron cristales ortorrómbicos (grupo espacial $Pbca$) por evaporación de una solución concentrada de diclorometano.

2-^tBu-4-MeC₆H₃SC(O)NMe₂, **^tBuArStioc**. En este caso las condiciones del rearrreglo son 280 °C por 1 h y, para la separación por cristalización o por cromatografía, es mejor emplear CH_2Cl_2 (el primer compuesto en eluir es el *O*-tiocarbamato). Cristales incoloros, (1.48 g, 46%); p.f. 79-80 °C; IR ($CHCl_3$) ν_{max}/cm^{-1} : 3010, 2957, 2862, 1653 (C=O), 1594, 1474, 1363, 1259, 1096, 1041, 907; RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ/ppm 7.34 (d, $^3J=7.98$ Hz, 1 H, H_6), 7.27 (s, 1 H, H_3), 7.04 (d, $^3J=7.98$ Hz, 1 H, H_5), 3.08 (ancha, s, 6 H, NCH_3), 2.35 (s, 3 H, Ar), 1.46 (s, 9 H, *t*Bu); RMN $^{13}C\{^1H\}$ (75 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm 167.57 (C_8), 152.52 (Ar), 141.26 (Ar), 139.41 (Ar), 127.83 (Ar), 127.32 (Ar), 123.95 (Ar), 36.99 (NCH_3), 36.30 ($ArCH_3$), 30.97 (C_{12}), 21.65 (C_{11}); EMIE m/z (int. rel.): 251 $[M]^+(25)$, 194 (19), 179 (3), 72 (100). Encontrado: C, 67.30; H, 8.69; N, 5.24. Calc. para $C_{14}H_{21}NOS$: C, 66.89; H, 8.42; N, 5.57%.

2-(1-Ad)-4-MeC₆H₃SC(O)NMe₂, **AdArStioc**. El compuesto **AdArOtioc** fue calentado por 2 h a 310°C. El producto fue separado por cromatografía (en este caso, por el costo de la materia prima es importante recuperar aquello que no reaccionó) con CH_2Cl_2 . Sólido blancuzco (0.06 g, 23%); p.f. 134-135 °C; IR ($CHCl_3$) ν_{max}/cm^{-1} : 3011, 2908, 2852, 1710, 1655 (C=O), 1598, 1451, 1406, 1365, 1261, 1170, 1100, 1066, 1029, 910; RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ/ppm 7.24 (d, $^3J=7.68$ Hz, 1 H, H_6), 7.13 (d, $^4J=1.38$ Hz, 1 H, H_3), 6.94 (dd, $^3J=7.68$ Hz, $^4J=1.38$ Hz, 1 H, H_5), 3.02 (ancha, s, 6 H, NCH_3), 2.28 (s, 3 H, $ArCH_3$), 2.12 (s, 6 H, Ad), 2.02 (s, 3 H, H_{13}), 1.69 (s, 6 H, Ad); RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75 MHz): δ/ppm 166.64 (C_8), 151.30 (Ar), 140.51 (Ar), 138.42 (Ar), 126.90 (Ar), 126.09 (Ar), 122.75 (Ar), 40.37 (NCH_3), 37.21 ($ArCH_3$), 36.00 (Ad), 35.79 (Ad), 28.21 (Ad), 20.64

(Ad): EMIE m/z (int. rel.): 330 [M]⁺(14), 257 (33), 194 (13), 72 (100). Encontrado: C, 73.22; H, 7.96; N, 4.03. Calc. para C₂₀H₂₇NOS: C, 72.90; H, 8.26; N, 4.25%.

En el anexo 2 la tabla A1 presenta los datos cristalográficos y de refinación de la estructura para los compuestos **MeArOtioc**, **^tBuArOtioc**, **^tBuArStioc** y **^tBuTiocArOtioc** expuestos en las dos secciones anteriores. Datos adicionales para cada compuesto se encuentran en las tablas A.2.1 a A.2.4 para **MeArOtioc**, A.3.1 a A.3.4 para **^tBuArOtioc**, A.4.1 a A.4.4 para **^tBuArStioc** y A.5.1 a A.5.4 para **^tBuTiocArOtioc**

Síntesis de tiofenoles, ArSH

2,4-Me₂C₆H₃SH, MeArSH. En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se disolvió el compuesto **MeArStioc** (3.39 g, 16.17 mmol) en 25 mL de tetrahidrofurano anhidro mientras el matraz era enfriado en un baño de hielo. Se adicionó LiAlH₄ (0.71 g, 17.79 mmol) sólido poco a poco a la vez que la solución era agitada vigorosamente, misma que se mantuvo hasta una hora después de haber terminado la adición. La mezcla de reacción fue entonces calentada a temperatura ambiente para luego llevar a reflujo por toda la noche. Tras enfriar a 0°C y ya sin trabajar bajo atmósfera inerte, se vertió HCl 3N hasta alcanzar un pH de 2. La mezcla obtenida se filtró por gravedad, y se llevo a cabo una extracción tanto de la masa gelatinosa insoluble como de la fase acuosa con 3×20 mL de éter etílico cada una. Todas las fases orgánicas fueron combinadas, lavadas con agua destilada, secadas con Na₂SO₄ anhidro, filtradas y concentradas por evaporación. El líquido amarillo resultante se separó por cromatografía de columna con CH₂Cl₂ como eluyente. Líquido amarillo, (1.23 g, 55%); IR (CHCl₃) ν_{max} 3013, 2962, 2924, 2868, 1261, 1096, 1061, 1018, 806, 760 cm⁻¹; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ/ppm 7.03(1H, d, ³J=7.69 Hz, H₆), 6.85 (1H, s, H₃), 6.75 (1H, d, ³J=7.69 Hz, H₅), 3.07 (1H, s, SH), 2.16 (3H, s, ArMe), 2.15 (3H, s, ArMe) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ/ppm 136.10 (C₁), 135.87 (C₂), 131.32 (C₅), 130.45 (C₆), 127.46 (C₃), 127.11 (C₄), 21.15 (ArMe), 20.98 (ArMe) ppm; EMIE m/z (int. Rel.): 274[C₁₆H₁₈S₂]⁺(69), 137(100, [M]⁺), 105(18), 91(35), 77(22), 57(26), 45(32), 28(22).

2-(^tBu-4-MeC₆H₃SH, ^tBuArSH. El tiofenol resultante es separado en una columna de sílica gel con una mezcla 1:1 de hexano y diclorometano. Aceite amarillo, (0.66 g, 63%); IR (CHCl₃) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2962, 2918, 2871, 2567 (S-H), 1598, 1477, 1456, 1396, 1364, 1251, 1214, 1121, 1049, 1021, 931, 901, 807, 758; RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm 7.26 (s, 1 H, H₃), 7.16 (d, ³J= 7.68 Hz, 1 H, H₆), 6.94 (d, ³J= 7.68 Hz, 1 H, H₅), 3.52 (s, 1 H, SH), 2.30 (s, 3 H, ArCH₃), 1.51 (s, 9 H, ^tBu); RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ/ppm 147.29 (Ar), 135.27 (Ar), 133.50 (Ar), 127.87 (Ar), 127.12 (Ar), 126.34 (Ar), 35.92 (ArCH₃), 29.73 (C₁₂), 21.11 (C₁₁); EMIE m/z (int. rel.): 358 ([M₂]⁺, 100%), 179 [M]⁺(12), 163 (43), 148 (7), 137 (13), 123 (6), 105 (4), 55 (7). Encontrado: C, 73.15; H, 9.11. Calc. para C₁₁H₇S: C, 73.28; H, 8.94%.

2-(1-Ad)-4-MeC₆H₃SH, AdArSH. Aceite incoloro denso, (0.03 g, 68%); IR (CHCl₃) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2906, 2850, 2677, 2564 (S-H), 1599, 1450, 1372, 1315, 1260, 1097, 1027, 908, 871, 804; RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm 7.11 (s, 1 H, H₃), 7.09 (d, ³J= 7.98 Hz, 1 H, H₆), 6.83 (d, ³J= 7.98 Hz, 1 H, H₅), 3.57 (s, 1 H, SH), 2.28 (s, 3 H, H₇) 2.19 (s, 6 H, Ad), 2.12 (s, 3 H, H₁₃), 1.78 (s, 6 H, Ad); RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ/ppm 147.42 (Ar), 135.33 (Ar), 133.79 (Ar), 127.94 (Ar), 126.96 (Ar), 126.00 (Ar), 40.14 (Ad), 37.74 (ArCH₃), 36.78 (Ad), 29.08 (Ad), 21.16 (Ad); EMIE m/z (int. rel.): 514 [M₂]⁺(8), 258 [M]⁺(100), 201 (11), 161 (15), 149 (13), 135 (8), 91 (6), 79 (6), 55 (5); Encontrado: C, 78.88; H, 8.97. Calc. para C₁₇H₂₂S: C, 79.01; H, 8.58%.

Síntesis de pro-ligantes tripodales H₃[^tBuArO₃N] y H₃[^tBuArS₃N].

Los datos espectroscópicos de las impurezas encontradas en la descripción de H₃[^tBuArS₃N] siguen la numeración definida para ^tBuArSH en la figura 6, así como también lo hacen los datos de H₃[^tBuArX₃N] pero se ha tomado el cuidado de diferenciar entre impureza y producto.

N-[6-CH₂(2-^tBu-4-MeC₆H₂OH)]₃, H₃[^tBuArO₃N]. Una mezcla de hexametilentetramina (1.25 g, 8.9 mmol), ^tBuArOH (10.00g, 61 mmol) y ácido p-toluensulfónico monohidratado (0.50 g) en 1-propanol (2.5 mL) fue agitada por 2 h a aproximadamente 20°C y entonces

calentado en un baño de aceite a 100-110°C por 2 semanas. Se añadió entonces etanol (95%, 50 mL) a la mezcla, y se agitó hasta que el material pastoso se disolvió, dejando solamente un polvo. Esta mezcla se dejó en un congelador (-20 °C) por dos días y el precipitado fue filtrado, lavado con etanol (20 mL) y secado a la intemperie. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, $\tau = 4$ s): δ /ppm 7.01 (s, 2.3 H, H₂), 6.77 (s, 2.46 H, H₅), 4.79 (s, 2.59 H, OH), 3.57 (s, 4.97 H,), 2.25 (s, 9 H, H₇), 1.38 (s, 27 H, H₁₂). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ /ppm 151.37 (C₁), 137.26 (C₂), 128.49 (C₄), 128.57 (C₅), 127.87 (C₃), 122.25 (C₆), 56.19 (CH₂, determinado por DEPT 135°), 34.59 (C₁₁), 29.55 (C₁₂), 20.77 (C₇) ; EMFAB+ m/z (int. rel.): 545 [M]⁺(78), 368 (16), 192 (35), 177 (100), 161 (27).

N-[6-CH₂(2-^tBu-4-MeC₆H₂SH)]₃, H₃[^tBuArS₃N]. Una mezcla de hexametilentetramina (0.077 g, 0.55 mmol), ^tBuArSH (0.700 g, 3.76 mmol) y ácido p-toluensulfónico monohidratado fue agitada por 2 h a aproximadamente 20°C y entonces calentado en un baño de aceite a 100-110 °C por 2 semanas. Se trató de separar, inicialmente por extracción con éter. De esta primer extracción, a la solución etérea fue añadida metanol y separadas ambas fases, dejadas evaporar y del aceite resultante de la fase alcohólica se realizó la caracterización. Para lograr una mejor separación se intentó cristalizar de diferentes disolventes, (hexano, metanol, etanol y diclorometano) y también separación con ayuda de una columna cromatográfica de gel de sílice con diferentes eluyentes (hexano, hexano/diclorometano y metanol). Los resultados de tales pruebas no fueron satisfactorios ya que se descompuso el compuesto. Líquido amarillo. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, $\tau = 4$ s): δ /ppm 7.55 (d, J=7.54 Hz), 7.29 (s, imp), 7.26 (s, solv), 7.25 (s, 2.876 H, ^tBuArSH), 6.93 (d), 6.86 (d, J=7.71 Hz, ^tBuArSH), 4.49 (s, 2.555 H, SH), 3.50 (s, 3.544 H, CH₂), 2.30 (s, 11.031 H, ArCH₃), 1.48 (s, 27 H, Me₃). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz, dept 135°): δ /ppm 149.06 (Ar, H₃[^tBuArS₃N]), 147.29 (Ar, ^tBuArSH), 135.33 (Ar, ^tBuArSH), 134.93 (Ar, H₃[^tBuArS₃N]), 133.51 (Ar, ^tBuArSH), 131.13 (Ar, H₃[^tBuArS₃N]), 130.02 (Ar, H₃[^tBuArS₃N]), 129.62 (Ar, H₃[^tBuArS₃N]), 126.40 (Ar, ^tBuArSH), 125.91 (Ar, H₃[^tBuArS₃N]), 60.54 (CH₂, determinado por DEPT 135°, H₃[^tBuArS₃N]), 35.01 (ArCH₃, ^tBuArSH), 34.87 (C(Me)₃, H₃[^tBuArS₃N]), 29.44 (Me₃, H₃[^tBuArS₃N]), 29.25 (C₁₂, ^tBuArSH) 28.24 (imp), 19.88 (C₁₁, ^tBuArSH), 19.79 (ArMe, H₃[^tBuArS₃N]). EM FAB+ m/z (int. rel.): 592 [M]⁺(6), 414 ([^tBuArSHCH₂]₂[CH₂⁺]N, 17),

371 ($[^1\text{BuArSH}]\text{CH}_2[^1\text{BuS}^+]$, 18), 234 ($[^1\text{BuArSHCH}_2][\text{CH}_2]_2\text{N}^+$, 99), 193 ($[^1\text{BuSCH}_2]^+$, 72),
137 (100), 57 ($[\text{CH}_2]_3\text{NH}^+$, 86).

4. Resultados y discusión

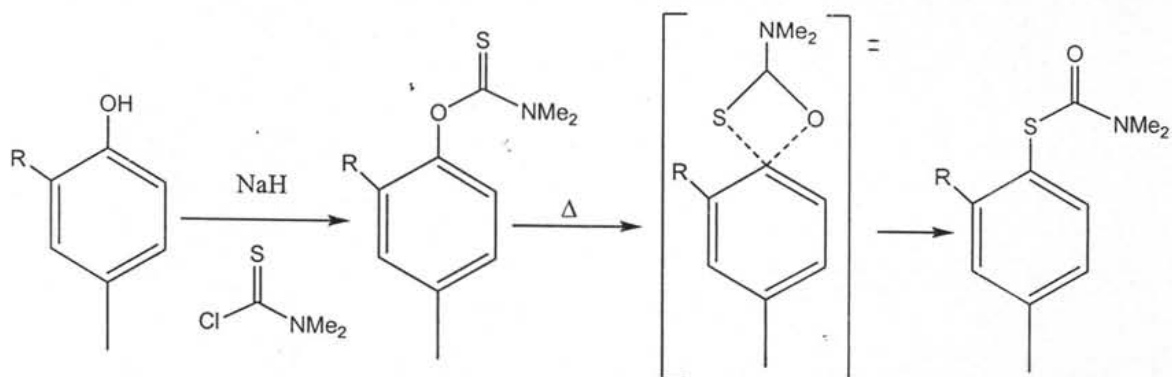
Todos los experimentos, excepto la manipulación inicial de los fenoles, involucraron el trabajo con sustancias de olores fuertes y generalmente desagradables. Esto es particularmente cierto en el caso de los tiofenoles, mismos que son potencialmente tóxicos⁴⁴. Por lo tanto como medida de seguridad se realizó la mayor parte del trabajo dentro de una campana de extracción, además de que los residuos y el material de vidrio empleado fueron tratados con blanqueador comercial, lo que oxida la mayor parte de los compuestos sulfurados.

Síntesis de tiofenoles

La síntesis de tiofenoles sustituidos en la posición 2 antecede, por limitaciones y requisitos de los métodos de preparación de los tritiofenoles que se discutirán más tarde, a la formación del pro-ligante tripodal. La disponibilidad comercial de tiofenoles sustituidos en posición 2 con grupos alquílicos (y con el grupo protector 4-metilo) se limita a un compuesto incluso en el caso de uno de los proveedores más grande. La búsqueda de rutas sintéticas inicia con el método más común de preparación de tiofenoles: la litiación de halogenuros aromáticos bajo atmósfera inerte y la posterior reacción de estos compuestos organolitiados con azufre elemental para dar los tioles después de hidrólisis⁴⁵. Este método también se ve limitado por la disponibilidad de compuestos aromáticos halogenados requeridos para la reacción de intercambio litio-halógeno. Se ha reportado también un método alternativo que requiere de los respectivos cloruros de sulfonilo y que minimiza la potencial oxidación a disulfuros⁴⁶.

Una alternativa es la vasta diversidad de fenoles que pueden ser transformados a los tiofenoles correspondientes *via* el rearrreglo térmico de *O*-ariltiocarbamatos, **ArOtioc**, a *S*-ariltiocarbamatos, **ArStioc**, con buenos rendimientos –aunque de dudosa exactitud⁴⁷. [Todos los compuestos de estructura **RArXY**, (*R*=sustituyente alquílico en posición orto; *X*=O, *S*; *Y*=H, *tioc*; *tioc*= CONMe₂, CSNMe₂) de ahora en adelante mencionados incluyen un grupo metilo en posición 4 respecto al carbono que soporta al grupo XY]. Para nuestros fines, la principal desventaja de este método es el impedimento estérico deseado que

esperamos se traducirá no sólo en sus consecuencias en el modelo final, sino que se expresó a lo largo de toda la síntesis y principalmente en este rearrreglo. Como es de esperarse por el anillo de cuatro miembros que representa el estado de transición en el mecanismo de reacción propuesto para el rearrreglo⁴⁸, esquema 1, y confirmado por el rendimiento de 13% reportado en obtención de **^tBu₂Stioc**, las condiciones de reacción y rendimientos irán siendo menos favorables al ir aumentando el volumen del sustituyente en la posición *orto*.



Esquema 1. Obtención de un S-tiocarbamato a partir de un fenol, incluyendo el intermediario propuesto para el rearrreglo.

Dado el gran número de fenoles *orto*-sustituídos se eligieron tres que se consideran contienen grupos alquílicos de bajo, intermedio y gran impedimento estérico. Dos de los ligantes tripodales tendrían análogos directos con los alcoholes ya reportados y por lo tanto un punto de partida para las condiciones de la reacción de Mannich. Los tiofenoles ensayados son 2,4-dimetiltiofenol, **MeArSH**, 2-terbutil-4-metiltiofenol, **^tBuArSH**, y 2-(1-adamantil)-4-metiltiofenol, **AdArSH**. Cabe mencionar que el compuesto **MeArSH** es uno de los pocos disponibles comercialmente (el único del que tenemos conocimiento, con los sustituyentes en las posiciones adecuadas) y cuya síntesis sirve para probar el método sintético.

Síntesis de O-ariltiocarbamatos

El primer paso hacia la obtención del pro-ligante tripodal fue la síntesis de los 2-alkil-4-metilfenil-*N,N*-dimetil-*O*-tiocarbamatos, **ArOtioc**, (R = metil, terbutil o 1-adamantil) que fueron obtenidos de los fenoles correspondientes por la desprotonación del grupo hidroxil

con hidruro de sodio en dimetoxietano o tetrahidrofurano anhidros. A lo largo de la reacción fue observada la evolución de hidrógeno, así como el cambio de la solución de incolora a colores que variaron de anaranjado a violáceo ó azul índigo, probablemente debido a los fenóxidos formados. Después de un período dependiente del fenol a desprotonar se agregó a las soluciones una cantidad equimolar de cloruro de *N,N*-dimetilcarbamoilo. La mezcla de reacción fue entonces calentada a reflujo y después de algunas horas de agitación se observó la deposición de cloruro de sodio. Como es de esperarse, el estéricamente restrictivo grupo 1-adamantilo requirió un mayor tiempo de reacción. Tras su optimización ulterior los *O*-ariltiocarbamatos fueron obtenidos en buenos rendimientos por recristalización. Los productos fueron caracterizados con las técnicas espectroscópicas acostumbradas: Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono 13 (RMN ¹H y RMN ¹³C), espectroscopia infrarroja (IR) y espectrometría de masas por ionización electrónica (EMIE) y por bombardeo con átomos rápidos (FAB), así como por determinación de punto de fusión y análisis por combustión.

La característica más relevante en los espectros de RMN ¹H de los *O*-ariltiocarbamatos son los dos singuletes que todos ellos presentan entre δ 3.51 y 3.34 ppm en una relación 1:1, correspondientes a los grupos *N*-metilo del grupo tiocarbamoilo. La falta de equivalencia de estos metilos unidos al nitrógeno ya fue reportada en compuestos análogos con requerimientos estéricos semejantes⁴⁹. En esta serie la presencia de grupos *N*-metilos no equivalentes fue observada incluso para **MeArOtioc**, que exhibe el sustituyente más pequeño en posición 2. Es entonces razonable asumir que, en solución, la restricción en la rotación alrededor del enlace C(sp²)-N es de naturaleza electrónica. Las dos resonancias aparecen en δ 3.34 y 3.45 ppm, con aquellas de **¹BuArOtioc** a δ 3.39 y 3.49 ppm, y aquellas de **AdArOtioc** a δ 3.42 y 3.51 ppm. Los espectros de IR para los compuestos con sustituyentes metilo, terbutilo y adamantilo, muestran la banda de elongación característica del grupo C=S en 1536, 1526 y 1553 cm⁻¹, respectivamente.

Al realizar la síntesis de **¹BuArOtioc** se notó la presencia, como subproducto, de un *O*-ariltiocarbamato donde el grupo C(S)NMe₂ había sustituido adicionalmente el hidrógeno aromático en posición 6. Para satisfacer la curiosidad y quizá como alternativa para la

síntesis de un ligante bidentado voluminoso, se decidió explorar sus propiedades⁵⁰. La síntesis del producto de la doble sustitución, **^tBuTiocArOtioc**, a partir del fenol siguió paso por paso la síntesis de su análogo monosustituido con la única variación estequiométrica de una proporción doble del cloruro de tiocarbamoilo; al ser ésta una de las primeras reacciones realizadas dentro del proyecto, fue también aquella que indicó que el THF debía ser evitado como disolvente pues el rendimiento del producto monosustituido deseado era prácticamente nulo. Una clara diferencia es el rendimiento de **^tBuTiocArOtioc** 16% respecto al de 53% de la monosustitución, pero sin notables características en sus resultados espectroscópicos, donde el par de singuletes es reemplazado por dos pares entre δ 3.47 y 3.34 ppm, y dos bandas en IR debidas a la elongación C=S en 1596 y 1523 cm^{-1} . La estructura en estado sólido sin embargo presenta características interesantes, las cuales serán discutidas extensamente (*vide infra*).

Síntesis de S-ariltiocarbamatos

Aunque el procedimiento descrito en la literatura⁴⁷ no indicaba el trabajo bajo atmósfera inerte encontramos que el trabajar bajo estas condiciones disminuye la cantidad de material carbonizado, así que todas las termólisis son realizadas en condiciones anhidras. El uso de $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ como catalizador no alteró las condiciones de reacción, por lo que se decidió mejor no emplearlo. El rearrreglo térmico de los *O*-ariltiocarbamatos a los correspondientes *S*-ariltiocarbamatos fue llevado a cabo a presión inicial reducida, condiciones anhidras y en un sistema minuciosamente cerrado para evitar la pérdida de material por sublimación. El tiempo y temperatura requeridos para la conversión total fue determinado por análisis comparativo de la mezcla de reacción con muestras originales de los *O*-ariltiocarbamatos por cromatografía de capa fina (CCF). En el caso del **MeArOtioc**, la reacción fue monitoreada a una temperatura inicial de 225 °C con aumentos incrementales de 25 °C. Se ponderó también la cantidad de material descompuesto, pues al continuar los ensayos con mayores temperaturas se dejaba de detectar la presencia de la materia prima –conversión de 100%– pero llevaba también a rendimientos aún más pobres y mezclas de reacción más complejas. Finalmente, la termólisis fue llevada a cabo a 250 °C por 45 minutos para dar, tras purificación con ayuda de una columna cromatográfica, **MeArStioc**. El mismo método determinó que la transformación de **^tBuArOtioc** y **AdArOtioc** ocurre a 280 y 310 °C por 1

y 2 horas, respectivamente. En todos los casos –exceptuando el intento fallido en la termólisis de **¹BuTiocArOtioc**– se superó el rendimiento de 13% reportado para el rearrreglo de 2,6-diterbutilfenil-*N,N*-dimetil *O*-tiocarbamato reportado, lo que puede ser adjudicado a la mayor restricción que dos grupos terbutilo adyacentes al fragmento tiocarbamato pueden infundir a la mayor descomposición de la materia prima por las condiciones de trabajo⁴⁷. Es evidente como al aumentar el volumen de los sustituyentes en posición 2, la temperatura y el tiempo de reacción necesarios también aumentan.

Los *S*-ariltiocarbamatos fueron caracterizados por las mismas técnicas que los propios *O*-ariltiocarbamatos. En contraste con los espectros de los *O*-ariltiocarbamatos, en el espectro de RMN ¹H de **MeArStioc** se notan un par de resonancias anchas en δ 3.02 y 3.11 ppm que surgen de los grupos *N*-metilo. Bajo el mismo método, este par de resonancias de los compuestos **¹BuArStioc** y **AdArStioc** coalescen a temperatura ambiente en una sola señal ancha a δ 3.08 y 3.02 ppm, respectivamente. La espectroscopia IR resultó, como se esperaba, ser una técnica práctica para identificar la presencia de grupos C=S contra C=O de las funcionalidades *O*- y *S*-tiocarbamato, dado que las señales de elongación C=S desaparecen a la vez que señales de elongación del carbonilo aparecen a mayores frecuencias al concluir el rearrreglo. Así, el rearrreglo de los átomos O y S es evidente al ser sustituida la señal a 1536 por 1654 cm⁻¹ de **MeArStioc**; 1526 por 1653 de **¹BuArStioc**; y 1553 por 1655 cm⁻¹ de **AdArStioc**.

La termólisis del *O*-tiocarbamato sustituido con C(S)NMe₂, **¹BuTiocArOtioc**, no dio ningún producto de reacción pues parece carbonizarse completamente: se trató de disolver la mezcla de reacción en diferentes disolventes orgánicos y después filtrarlo de los sólidos sobrenadantes sin éxito alguno.

La separación de **ArStioc** de las impurezas y el **ArOtioc** restante dentro de la mezcla de reacción es fácil y eficientemente realizado con una columna cromatográfica de sílica gel pues parece ser un resultado general que el primer compuesto en eluir será el **ArOtioc**. La fase móvil con la que se logra una mejor separación es el cloroformo, pero

también se lograron bastantes buenos resultados con CH_2Cl_2 y es el eluyente recomendado para separar cantidades pequeñas de producto por razones de costo e higiene.

Síntesis de tiofenoles

La reducción de los S-ariltiocarbamatos con exceso de LiAlH_4 en tetrahidrofurano anhidro, seguido de su aislamiento en condiciones ácidas resultó en la producción de los tiofenoles correspondientes: **MeArSH**, **^tBuArSH** y **AdArSH**. Los tioles fueron obtenidos como líquidos incoloros o amarillentos tras la evaporación de los disolventes orgánicos.

A pesar de que **ArMeArSH** es un compuesto conocido, los tiocarbamatos precursores no han sido reportados, por lo que se llevo a cabo la preparación de dichos compuestos. Asimismo, la síntesis de **MeArSH** sirvió para probar la generalidad del método y definir los rasgos a notar en los análisis espectroscópicos de los siguientes elementos en la serie. Por su parte, en los espectros de RMN ^1H de **^tBuArSH** y **AdArSH**, la resonancia propia del grupo mercapto se observó en δ 3.52 y 3.57 ppm, correspondientemente. En los resultados de IR se distingue la banda característica de elongación⁵¹ S-H a 2567 cm^{-1} en el espectro del tiofenol del terbutilo, mientras dada su baja intensidad no hay tal banda para el **MeArSH**. En el caso de **AdArSH**, a pesar de que el máximo correspondiente a S-H apareció a 2564 cm^{-1} con baja intensidad, tanto los datos de RMN ^1H como los de espectrometría de masas confirman su identidad.

Los iones moleculares esperados en los espectros de masas fueron observados para los tres tioles, así como sus correspondientes disulfuros $[\text{RSSR}]^+$, que probablemente son formados en la cámara de ionización. Sin embargo, fue aquí donde primero nos enfrentamos con la facilidad de oxidación de los tiofenoles incluso con el oxígeno ambiental⁵², misma que parece ser aun más fácil que la de tioles alifáticos⁵³. Inicialmente, y quizá la correcta, fue nuestra suposición de la formación de disulfuros en la cámara de ionización, pero podría también tratarse de su oxidación anterior a su entrada.

Estructuras en estado sólido de MeArOtioc, ^tBuArOtioc, ^tBuArStioc y ^tBuTiocArOtioc

A pesar de que MeArSH es un compuesto comercialmente disponible, no hay reportes de la síntesis o propiedades de los *O*- y *S*-ariltiocarbamatos. Por lo tanto, la estructura en estado sólido de MeArOtioc fue determinada por cristalografía de rayos X.

En la estructura en estado sólido de MeArOtioc, cuyo ORTEP al 40% de probabilidad aparece en la figura 8a, el sistema π del tiocarbamoilo parece estar deslocalizado sobre los átomos de nitrógeno y oxígeno, como se evidencia en la coplanaridad de O1, C9, S1, N1, C10 y C11. Esto también se ve reflejado en los ángulos de enlace alrededor de N1 [C9-N1-C10 123.3(2)°, C9-N1-C11 120.8(2)°, C10-N1-C11 115.8(2)°] y O1 [C1-O1-C9 121.0(2)°], que corresponden a átomos con hibridación sp^2 . La planaridad del grupo tiocarbamoilo condiciona los contactos intramoleculares cortos entre dos átomos de hidrógeno en los grupos *N*-metilo, y los electronegativos átomos de oxígeno y azufre, O1 [H10c-O1 2.21 Å] y S1 [H11a-S1 2.66 Å]. El fragmento tiocarbamoilo se aleja del sustituyente *orto*, tal que los fragmentos aromático y tiocarbamoilo no son coplanares. Al alejarse el resto del fragmento, el átomo de azufre es llevado a una mayor cercanía de su otro extremo con el carbono 1. Esto resulta en un contacto cercano C1-S1 (3.00 Å), cumpliendo con un requisito para el rearrreglo térmico.

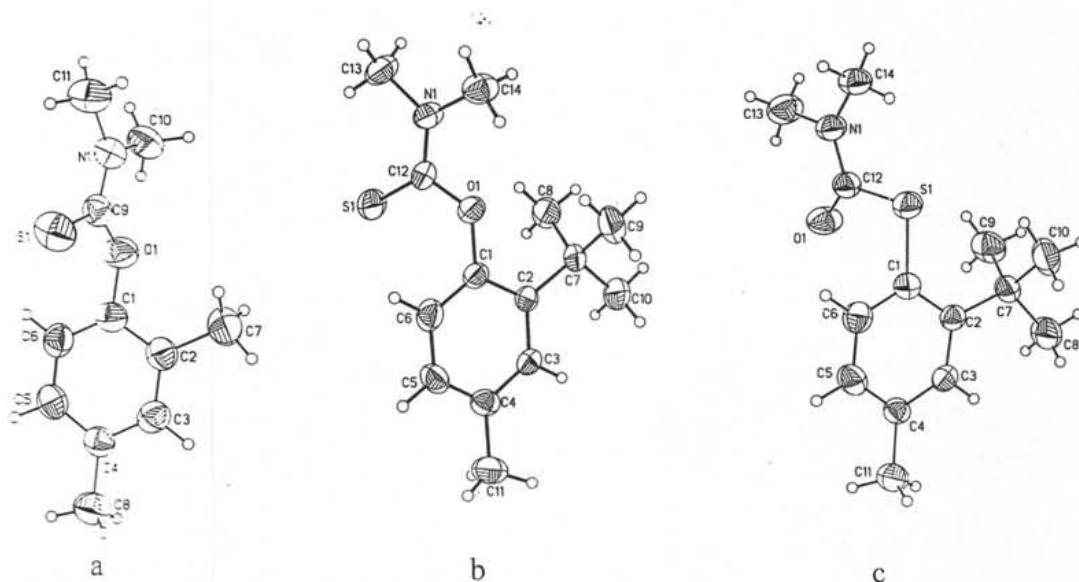


Figura 8. ORTEP de a) MeArOtioc, b) ^tBuArOtioc y c) ^tBuArStioc.

A pesar de que no fuimos capaces de obtener la estructura cristalina del correspondiente *S*-ariltiocarbamato, **MeArStioc**, para comparar los parámetros geométricos con **MeArOtioc**, determinamos la estructura sólida de los *O*- y *S*-ariltiocarbamatos **^tBuArOtioc** y **^tBuArStioc**. Los últimos dos compuestos cristalizan en el grupo espacial ortorrómbico *Pbca* con diferentes dimensiones de celda. En **^tBuArOtioc**, tanto la distancia C12-S de 1.660(3) Å, como los ángulos del C12 con hibridación sp², N-C12-O 110.2(2)°, N-C12-S 125.2(2)° y O-C12-S, son comparables con otros relacionados^{49, 54} y muy similares a aquellos del compuesto **MeArOtioc**. La presencia del voluminoso átomo de azufre en ambos *O*-tiorcarbamatos es muy probablemente el responsable de los relativamente pequeños ángulos N-C-O de **MeArOtioc** [109.7(2)°] y **^tBuArOtioc** [110.3(2)°]. Como en el compuesto **MeArOtioc**, el grupo tiorcarbamoilo en **^tBuArOtioc** tiene contribuciones de naturaleza π de los pares libres de N y O, como es posible advertir por los ángulos de enlace alrededor de N1 [C12-N1-C13 121.4(2)°, C12-N1-C14 123.1(2)°, C13-N1-C14 115.5(2)°] y O1 [C1-O1-C12 121.8(2)°], figura 8b. Una lista con ángulos y distancias relevantes se presenta en al tabla 4.3.

Tabla 4.3. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) escogidos.

MeArOtioc			
S1-C9	1.651(3)	C9-O1-C1	121.0(2)
O1-C9	1.357(3)	N1-C9-O1	109.7(2)
O1-C1	1.408(3)	N1-C9-S1	126.7(2)
N1-C9	1.322(3)	O1-C9-S1	123.6(2)
^tBuArOtioc			
S1-C12	1.660(3)	C12-O1-C1	121.8(2)
O1-C12	1.363(3)	N1-C12-O1	110.2(2)
O1-C1	1.407(3)	N1-C12-S1	125.2(2)
N1-C12	1.321(3)	O1-C12-S1	124.5(2)
^tBuArStioc			
O1-C12	1.210(2)	C1-S1-C12	99.9(1)
S1-C12	1.802(2)	O1-C12-N1	124.4(2)
S1-C1	1.780(2)	O1-C12-S1	122.0(2)
N1-C12	1.341(3)	N1-C12-S1	113.6(2)

Tabla 4.3. Longitudes de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) escogidos (continuación)

^tBuTiocArOtioc			
S1-C13	1.650 (4)	C13-O1-C2	122.2 (2)
S2-C7	1.679 (3)	N2-C7-C1	118.1 (3)
O1-C13	1.358 (3)	N2-C7-S2	123.1 (2)
O1-C2	1.395 (3)	C1-C7-S2	118.4 (2)
N1-C13	1.327 (4)	N1-C13-O1	109.4 (3)
N2-C7	1.316 (4)	N1-C13-S1	126.5 (2)
C1-C7	1.499 (4)	O1-C13-S1	124.0 (2)

Los contactos intramoleculares atribuidos a la planaridad del grupo tiocarbamoilo están también presentes en la estructura de estado sólido de **^tBuArOtioc** [H14a-O1 2.20 Å, y H13c-S1 2.52 Å]. Como en **MeArOtioc**, el fragmento tiocarbamoilo de **^tBuArOtioc** es llevado lejos del sustituyente terbutilo, causando que el átomo S1 tenga un contacto cercano con el átomo C1 (3.05 Å) y se facilite su rearrreglo térmico en la reacción de Newman-Karnes.

En el compuesto **^tBuArStioc**, la longitud de enlace del grupo carbonilo C12-O1 de 1.210(2) Å es comparable a aquella de *S*-ariltiocarbamatos relacionados^{49,54}. Como en el caso de **^tBuArOtioc**, el fragmento *S*-tiocarbamoilo es planar y se encuentra dirigido lejos del sustituyente en posición 2. En la posición adyacente al grupo terbutilo se origina una considerable cantidad de repulsión estérica debida a la presencia del átomo de azufre directamente unido al anillo aromático. Esto se ve claramente reflejado en la ampliación del ángulo de enlace S1-C1-C2 [124.6(2)°] relativo a su ángulo adyacente S1-C1-C6 [115.3(2)°]. A pesar de la naturaleza plana del grupo tiocarbamoilo, y de los ángulos de enlace alrededor del átomo N1 [C12-N1-C13 118.2(2)°, C12-N1-C14 125.0(2)°, C13-N1-C14 116.6(2)°], que corresponden una vez más a una hibridación sp², la contribución del átomo de azufre al sistema π no parece ser significativa basado en los pequeños ángulos de enlace [C1-S1-C12 99.9(1)°]. Se repite también que la proximidad de C13 y C14 a O1 y S1 fuerza los contactos intramoleculares [H13c-O1 2.29 Å, y H14c-S1 2.37 Å].

El compuesto **^tBuTiocArOtioc** cristaliza con una molécula de CH₂Cl₂ en el grupo espacial monoclinico P2₁/c por evaporación lenta de una solución concentrada de CH₂Cl₂. Al buscar en la base de datos Cambridge Structural Database⁵⁵ reveló que no existen

reportes de la estructura en estado sólido de compuestos aromáticos que posean tanto fragmento tiocarbamato como carbonotioilo. Por lo tanto, el compuesto **¹BuTiocArOtioc** es el primero de su clase en ser caracterizado cristalográficamente. La estructura cristalina muestra distintas longitudes de enlace entre C13=S1 y C7=S2, tabla 4.3. La distancia más corta es C13=S1, que corresponde al grupo tiocarbamato y esta asociada con el enlace C13-N1 ligeramente más largo, mientras que el enlace más largo C7=S2, que corresponde al grupo carbonotioil, esta asociado con el enlace ligeramente más corto C7-N2, figura 9a. Las longitudes de enlace y ángulos del grupo tiocarbamato de **¹BuTiocArOtioc** son comparables con aquellos de compuestos relacionados 2-[(dietilamino)carbonil]-3-formilfenil *N,N*-dietiltiocarbamato⁵⁶ y con el estéricamente impedido O-{2-[bis(pirazol-1'-il)metil]-6-terbutil-4-metilfenil}-*N,N*-dimetiltiocarbamato⁴⁹. Por lo tanto, los ángulos de enlace alrededor de los átomos de C con hibridación sp² de los fragmentos tiocarbamato de los tres compuestos son muy similares, con valores de 109.4 (3) para el ángulo N-C-O, 126.5 (2) para el ángulo N-C=S, y 124.0 (2) para el ángulo O-C=S, respectivamente. Los parámetros geométricos del fragmento carbonotioil, por otro lado, son de igual manera comparables con algunos otros compuestos relacionados *N,N*-dimetiltiobenzamida⁵⁷ y 2-hidroxi-*N,N*-dimetiltiobenzamida⁵⁸. El ángulo diedro entre el plano tiocarbamato S1/O1/N1/C13-C15 y el plano del anillo C1-C6 aromático es 70.2 (1)° que refleja la congestión estérica dada la presencia de los voluminosos grupos que contienen azufre y el terbutilo. Este efecto es reflejado adicionalmente en el ángulo diedro entre los planos del segmento carbonotioil y el anillo aromático [62.8(2)]. Por último, el ángulo diedro correspondiente entre los planos del tiocarbamato y el carbonotioilo es 54.4 (2)°.

Es interesante que las moléculas de diclorometano se empaquetan a lo largo de pseudocanales, mismos que pueden ser vistos a lo largo del eje [100] en la figura 9b. El análisis de la estructura con PLATON⁵⁹ muestra que existen interacciones intermoleculares entre los átomos Cl1 y Cl1A de la molécula de diclorometano (misma que se encuentra desordenada sobre dos posiciones) y el átomo H15A en el grupo dimetilamino del tiocarbamato, así como entre el átomo Cl2 y el átomo H17A en el átomo C17 del fragmento carbonotioilo. Otra interacción observada es aquella entre el átomo Cl2A y el átomo H6 del anillo aromático. Estas interacciones, junto con los puentes de hidrógeno débiles

(S2...H18A = 2.86 Å), son probablemente las responsables por la estabilización de la molécula de diclorometano en la posición observada. Existen también contactos intramoleculares cortos que merecen la mención. Existen tres interacciones C-H...O1, con los átomos H10A, H11A y H14C (H...O = 2.36, 2.42 y 2.43 Å, respectivamente). Las primeras dos interacciones parecen ser determinadas por la cercanía del grupo *ter*butilo al átomo O1, mientras que la interacción que involucra al átomo H14C parece ser determinada por la planaridad del fragmento tiocarbamato, que lleva al C14 del grupo metilo cerca del átomo O1. Esta última característica geométrica es también responsable del contacto entre los átomos H15C (en C15) y S1, con una distancia H...S de 2.78 Å, aproximadamente 0.16 Å más pequeño que la suma de los radios de van der Waals⁶⁰. Un contacto intramolecular análogo entre los átomos H16 y S2 (H...S = 2.80 Å) surge como resultado de la planaridad del fragmento carbonotioilo.

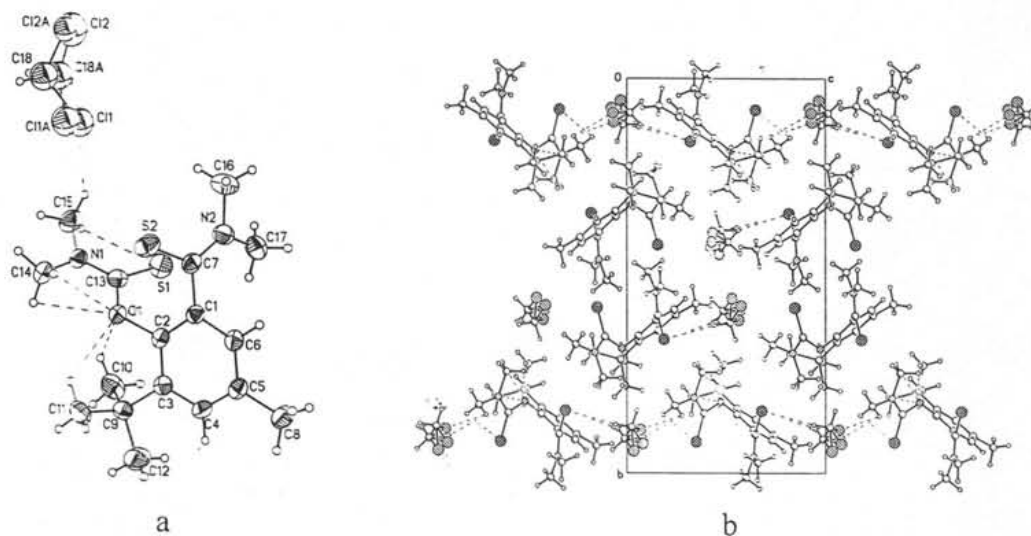


Figura 9. a) ORTEP de ¹BuTiocArOtioc. b) Una perspectiva de los pseudocanales a lo largo de de la dirección [100], conteniendo las moléculas de CH₂Cl₂.

Síntesis de un pro-ligante tripodal, tritriofenolamina

Los ligantes con simetría trigonal han demostrado ser una herramienta preciada en la síntesis de complejos de metales representativos y de transición. Adicionalmente es viable alterar selectivamente las características electrónicas del centro metálico variando los átomos donadores y el número que de ellos se coordina, puesto que es también posible un

control riguroso en la estereoquímica y estequiometría del complejo resultante. Su uso es tan extenso que existe ya una gran variedad de revisiones que versan sobre ellos desde hace ya tres décadas⁶¹. Mientras que en sus inicios sólo eran considerados como una familia más de ligantes, últimamente se ha prestado renovado interés en sus aplicaciones sintéticas, catalíticas e incluso en el relativamente joven campo de la ingeniería de cristales⁶². Analizando los ejemplos ilustrados en estos trabajos se advierte que la mayoría de ellos tiene como átomo central del armazón a nitrógeno, fósforo, carbono o silicio. La mejor y más inmediata explicación que encontramos para esto es la cantidad de sustituyentes que admiten y su exhaustivamente estudiada reactividad. Dos tipos de ligantes tripodales se desprenden de estos cuatro átomos centrales, en el primero, N y P pueden participar en la esfera de coordinación dando paso -quizá- a un ligante tetradentado; en el segundo tipo se obtendrían ligantes tridentados con el átomo central fungiendo únicamente como enlace, C y Si.

De los pocos ligantes conocidos con tres átomos de azufre en los extremos de la estructura -es decir, sin que sean el átomo central- se desprenden complejos que parecerían ser capaces de formar la deseada estructura con simetría trigonal. Sin embargo se obtienen una variedad de estructuras con diferentes características, por ejemplo en un tipo de ellas los sitios de coordinación del metal están saturados, formando una complejo octaédrico, figura 10a⁶³. En otros casos dichos ligantes forman complejos que incluyendo a los átomos centrales y periféricos tienen 4 donadores pero cuya estereoquímica no es tan fácilmente predecible y llegan a formar complejos bimetálicos, figura 10b⁶⁴. Finalmente se observan estructuras donde los ligantes no contienen las características estéricas que les impidan la formación de especies de alta nuclearidad; en este grupo se inscribe el ligante tris(2-mercaptobencil)amina $\{H_3[ArS_3N]\}$. Este último da paso a un complejo -aunque de hierro- con coordinación [4.4.4.0] (coordinación de nitrógeno, posición 0, y de los tres azufres en posición 4), figura 10c⁶⁵.

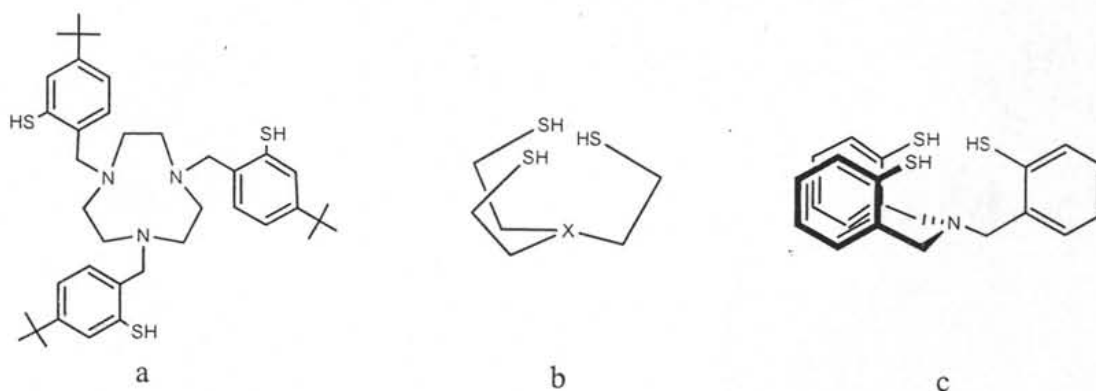


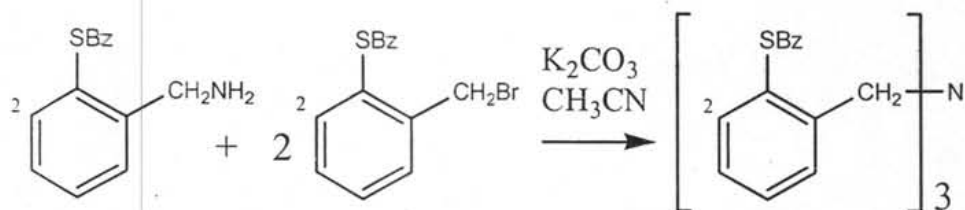
Figura 10. Ejemplos de pro-ligandos tetradentados tripodales de azufre conocidos.

Además de la obtención de ligandos sulfurados, nuestra principal meta a largo plazo es la obtención de un centro metálico insaturado tricoordinado por azufre. En vista que los complejos polidentados [3.3.3.0] no son siempre obtenidos con los ligandos de tipo de la figura 10b, se decidió en desarrollar la metodología para compuestos [4.4.4.0] con sustituyentes voluminosos. La publicación del complejo $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ por el grupo de Schrock durante el desarrollo de este trabajo fue un aliciente más.

Para hacer un estudio más detallado del que consideramos podría ser un buen modelo estructural y funcional de la nitrogenasa, convendría contar tanto con ligandos tripodales tridentados como tetradentados. Para la preparación del primer tipo se pensó en sintetizar el pro-ligante con un átomo de silicio central haciendo reaccionar reactivos de Grignard con cloruros de silanos. Su éxito, sin embargo, fue limitado por lo que no se tratará de ellos en lo que resta del trabajo sino exclusivamente de la síntesis del pro-ligante con nitrógeno como átomo central.

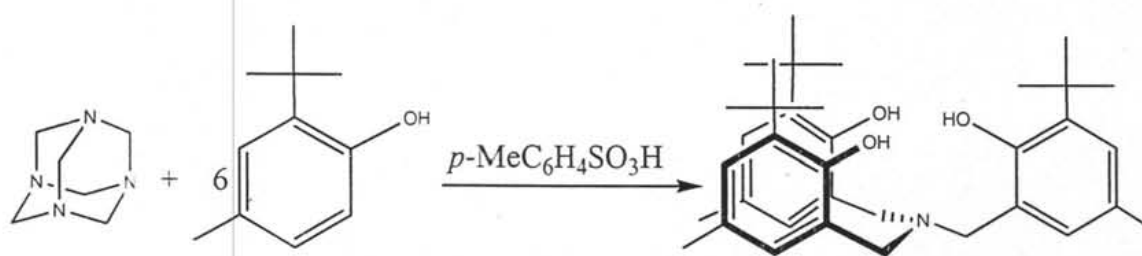
La manera en que se prepara $\text{H}_3[\text{BzS}_3\text{N}]$, figura 10c, requiere una tiolbencilamina protegida y su correspondiente bromuro bencílico, como se muestra en la ecuación 3; posteriormente el compuesto se reduce con sodio para dar el tritiolato. Esto implica que para preparar los compuestos análogos con grupos voluminosos se necesitarían tener tiolbencilaminas y bromuros bencílicos con tales sustituyentes en la posición 2. Como se hizo referencia en una sección anterior, no existe oferta comercial de tiofenoles con sustituyentes de creciente tamaño en posición *orto*, de manera que el acceso a ellos se

encuentra restringido; la incorporación de grupos alifáticos por el método de Friedel-Crafts no sería recomendable por la presencia del grupo amino y mercapto.



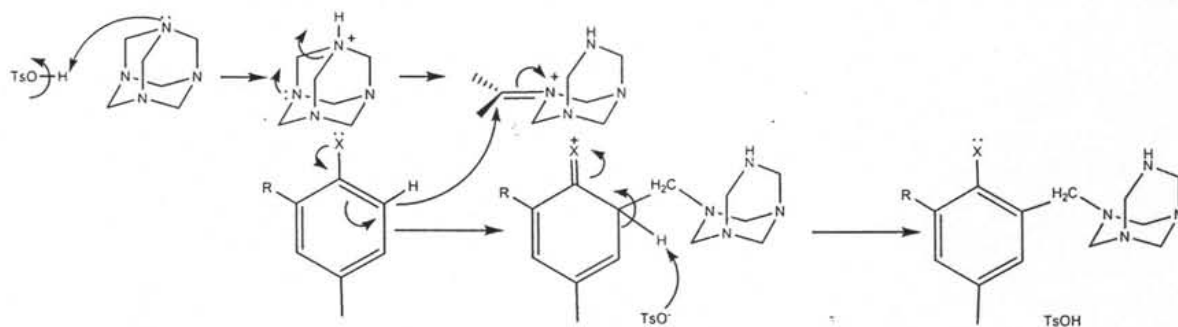
Ecuación 3. Preparación de $H_3[BzS_3N]$ sin sustituyentes en la posición 2.

Por otro lado, se sabe que la reactividad de los tioles es similar a la de los alcoholes con lo que surgió la idea de seguir un procedimiento descrito para la síntesis de $H_3[ArO_3N]^{56}$, como se puede ver en la ecuación 4; $R = Me$, $H_3[MeArO_3N]$, ó $R = ^tBu$, $H_3[^tBuArO_3N]$.



Ecuación 4. Síntesis de una trifenolamina con un grupo terbutilo en posición 2. El compuesto análogo con un sustituyente más pequeño, metilo, también ha sido sintetizado.

La ventaja de este método es que se trata de una síntesis en un único paso que, aunque requiere de prolongados tiempos de reacción, finaliza con rendimientos aceptables de 73% y 40% de los compuestos sustituido en posición *orto* con grupos metilo y terbutilo, respectivamente. Este resultado es comparable con el rendimiento de 40% en la obtención de $H_3[BzS_3N]$. De hecho podían esperarse mejores rendimientos en vista de la mayor activación del anillo aromático por el sustituyente mercapto para las reacciones de sustitución electrofílica aromática como lo es esta reacción de Mannich. El mecanismo propuesto para esta reacción se muestra en el esquema 2⁶⁷.



Esquema 2. Mecanismo de la reacción de Mannich propuesto para la formación de una tritiofenolamina o trifenolamina.

Además de la síntesis de $\text{H}_3[{}^t\text{BuArO}_3\text{N}]$ también fue ensayada la del compuesto con el sustituyente metilo en posición *orto*. El procedimiento experimental para la obtención de $\text{H}_3[{}^t\text{BuArO}_3\text{N}]$ ha sido reportado en la literatura y, dado que ha sido caracterizado satisfactoriamente, sólo se proporcionan los datos de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas relevantes para nuestro estudio. El ejemplo de esta última trifenolamina basta, por lo que toda información respecto al compuesto $\text{H}_3[\text{MeArO}_3\text{N}]$ es omitida. Es también preciso comentar que por razones cronológicas de cómo el proyecto fue inicialmente planeado, se cuenta con la información de $\text{H}_3[{}^t\text{BuArS}_3\text{N}]$ y no de cualquiera de los otros dos $\text{H}_3[\text{ArS}_3\text{N}]$.

La preparación de *N,N,N*-tris(3-*t*-butil-2-mercapto-5-metilfenilmetil)amina $\text{H}_3[{}^t\text{BuArS}_3\text{N}]$ es análoga a la síntesis de la trifenolamina correspondiente, $\text{H}_3[{}^t\text{BuArO}_3\text{N}]$. Se trata de una reacción en un único paso en la cual son mezclados el *ter*butilfenol sólido o el *ter*butiltiofenol líquido, hexametilentetramina (HMT), el catalizador (ácido *p*-toluensulfónico) y, en el caso del fenol, 1-propanol como disolvente, y después calentados por dos semanas a 110 °C. Para la purificación de $\text{H}_3[{}^t\text{BuArS}_3\text{N}]$ la primera separación fue hecha por extracción en éter etílico, y de este por extracción con metanol, separación de las fases y evaporación del disolvente hasta obtener un aceite el cual era en su mayoría la tritiofenolamina pero con una cantidad considerable de ${}^t\text{BuArSH}$ como impureza. Las demás fases mostraron espectros de RMN ${}^1\text{H}$ mucho más complejos donde se distinguieron la HMT sin reaccionar y el catalizador. En el primer espectro RMN ${}^1\text{H}$ del material purificado tomado con los parámetros estándar se observaron tan sólo las señales

aromáticas, del terbutilo, metilo y grupo mercapto, es decir, no se observó señal que indicase la presencia del metileno que debiera de unir los tres tiofenoles a la amina. En este punto se decidió llevar a cabo la síntesis del compuesto análogo previamente descrito $\text{H}_3[{}^t\text{BuArO}_3\text{N}]$, para realizar un análisis comparativo de las propiedades espectroscópicas.

Los desplazamientos químicos en el espectro de RMN ${}^1\text{H}$ de $\text{H}_3[{}^t\text{BuArO}_3\text{N}]$ fueron los mismos reportados con la ausencia, tanto en la literatura como en nuestro propio experimento, de una señal para el grupo hidroxilo. Variando el tiempo de relajación del experimento de un valor de $\tau = 2$ s a $\tau = 4$ s, se apreció la aparición de la señal del hidroxilo en δ 4.79 ppm con una integración un poco menor a 3 (2.59), tabla 4.4. Adicionalmente, se realizó un experimento DEPT 135° (por sus siglas en inglés, **D**istortionless **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer), mediante el cual se confirmó la existencia de un único grupo metileno en δ 56.285 ppm. Finalmente, el análisis por espectrometría de masas FAB^- corroboró la presencia de $\text{H}_3[{}^t\text{BuArO}_3\text{N}]$, m/z 545, los productos de la pérdida de uno de los bencilos sustituidos, $[{}^t\text{BuArOHCH}_2]_2\text{N}^+$ m/z 368, y la del bencilo sustituido, $[{}^t\text{BuArOHCH}_2]^+$ m/z 177. Se procedió de la misma manera con el compuesto azufrado, definiendo $\tau = 4$ s en el experimento RMN ${}^1\text{H}$ de $\text{H}_3[{}^t\text{BuArS}_3\text{N}]$ dando como resultado una señal adicional en δ 3.50 ppm, y mediante el experimento DEPT 135° también se detectó un único grupo CH_2 en δ 60.54 ppm (los desplazamientos de dietil éter residual son δ 65.97 y 15.35 ppm) y el espectro de masas no sólo mostró la presencia de la tritiofenolamina ($m/z = 592$), sino también un patrón de fragmentación congruente con la pérdida consecutiva de los grupos terbutiobencilo.

Es importante resaltar que, a pesar, de que el aumentar τ de 2 a 4 s en los experimentos RMN ${}^1\text{H}$ dio como resultado la aparición de señales no presentes en los espectros con menores tiempos de relajación, la naturaleza de estas señales es distinta. En $\text{H}_3[{}^t\text{BuArO}_3\text{N}]$ el pico faltante que se logra detectar es el del grupo $-\text{OH}$, mientras que en $\text{H}_3[{}^t\text{BuArS}_3\text{N}]$ el que se diferencia no es el de $-\text{SH}$ sino el de CH_2 . La posibilidad de que este sea un artefacto es pequeña y fue eliminada por los resultados de ${}^{13}\text{C}$ DEPT 135° y espectrometría de masas. Desgraciadamente la estructura por difracción de rayos X no se

puede realizar dado que el producto, o al menos la mezcla del producto y el tiofenol, es un aceite que no se logró cristalizar.

Tabla 4.4. Datos de RMN ^1H de $\text{H}_3[{}^t\text{BuArO}_3\text{N}]^{\text{a}}$.

Fuente	δ [ppm]					
	H3	H5	OH	C15	C7	C12
Reportado, τ no definida	7.01	6.77	-	3.57	2.24	1.37
Medido $\tau = 2 \text{ s}^{\text{b}}$	7.01 [†]	6.77	-	3.57	2.25	1.38
Medido $\tau = 4 \text{ s}^{\text{b}}$	7.01	6.77	4.79	3.57	2.25	1.38

^a τ es el tiempo de relajación definido al realizar las mediciones

El procesamiento posterior de esta mezcla fue intentado inicialmente por extracción con diferentes disolventes como metanol, etanol y hexano, sin separación aparente por cromatografía en capa fina; y después por cromatografía en columna. La columna consistió de gel de sílice como fase estacionaria, y mezclas hexano/diclorometano como eluyente. Al final de cada purificación se solía realizar un lavado con metanol y una vez incluso se hizo con metanol acidulado, creyendo que cualquier $-\text{SH}$ que pudiese haber sido desprotonado y por esto adsorbido fuertemente sería liberado. Tras ninguna de las extracciones, o separaciones intermedias fue tomado el espectro RMN ^1H , sino hasta que ya se habían tratado varias extracciones y cromatografías, el resultado fue la desaparición de las señales de $-\text{SH}$ y CH_2 . Los espectros de masas muestran, así como en el caso de ${}^t\text{BuArSH}$, el tiofenol y su disulfuro. Una vez más nos encontramos con que una de las dificultades de trabajar con tiofenoles que no sólo son fácilmente oxidables⁵³ por el oxígeno ambiental⁵², sino también que estas reacciones dependen fuertemente de la acidez del medio⁶⁸, lo que pudo haber sido muy dañino al haber realizado las separaciones cromatográficas. Si esto no bastase, una revisión más detallada de la literatura indica que es posible la reacción de alcoholes con tiofenoles en condiciones de reacción ácido-base, en algunas de ellas para formar disulfuros⁶⁹. La confirmación de la presencia de los disulfuros (que sí se observó en

la cámara de ionización del espectrómetro de masas) no fue posible dado que la señal -S-S- no es activa en IR y, aunque es muy notoria en espectroscopia Raman, no fue posible hacer la medición de muestras líquidas.

5. Conclusiones

Los intermediarios hacia la síntesis de 2-alkil-4-metiltiofenoles, los *O*- y *S*-tiocarbamatos correspondientes, se obtienen por la reacción de los fenoles correspondientes con cloruro de tiocarbamoilo y del producto de esta reacción por su rearrreglo térmico. Desde el paso inicial de desprotonación los efectos estéricos de los grupos voluminosos en posición 2 respecto al hidroxilo o tiocarbamato son observados en la necesidad de incrementar los tiempos de reacción. En las reacciones de termólisis este efecto también se evidencia en las crecientes temperaturas requeridas para la transformación. Evidencias adicionales de las repercusiones estéricas de estos grupos son observadas en las estructuras en estado sólido de algunos de los compuestos, donde además se reflejan los efectos electrónicos del grupo tiocarbamato plano que promueven el acercamiento necesario para el rearrreglo térmico.

Sintéticamente el paso más importante en el camino hacia los tiofenoles es el rearrreglo que consume una buena fracción de la materia prima y en el caso de los compuestos con el grupo adamantilo disminuye los rendimientos dramáticamente. Los catalizadores no produjeron una disminución en las temperaturas de reacción, siendo más prudente la reforma paulatina de las condiciones de reacción hasta acercarse a un punto óptimo donde se logró una mayor conversión de la materia prima a los productos deseados.

Una vez llegado al 2-alkil-4-metilti-*S*-tiocarbamato su reducción al 2-alkil-4-metil-tiofenol es fácil, pero los productos parecen ser sensibles a la oxidación y la consiguiente formación de disulfuros. Este problema que fue acarreado desde ese punto y hasta la purificación del producto principal, la *N,N,N*-tris(3-*t*-butil-2-mercapto-5-metilfenilmetil)amina. Una solución sería trabajar en una caja de guantes de atmósfera inerte, que permitiría manipular dichos compuestos con mayor facilidad.

Como fue planteado inicialmente se ha corroborado la factibilidad de la síntesis de la tritiofenolamina del 2-terbutil-4-metiltiofenol puede ser obtenida de la reacción de Mannich entre HMT y 2-terbutil-4-metiltiofenol. La purificación, sin embargo, sólo fue parcial y debe ser optimizada. Aún así fue suficientemente exitosa para permitir su identificación y caracterización.

6. Bibliografía

- 1 V. Smil, Long-Range Perspectives on Inorganic Fertilizers in Global Agriculture. 1999 Travis P. Hignett Lecture. Florence, Alabama (U.S.A.) Published by: International Fertilizer Development Center.
- 2 K. G. Soh, Global Overview of the Fertilizer Industry including Trends and Outlook International Fertilizer Industry Association Paris Presented at « Advanced Fertilizer Technology Workshop » 15-19 October 2001, Corsendonk, Turnhout, Belgica.
- 3 W. Kaim, B. Schmederski, Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide. John Willey & Sons, Gran Bretaña, 1994, pg 224-235.
- 4 R. M. Roat-Malone, Bioinorganic Chemistry. A Short Course. John Willey & Sons Inc. EE.UU. 2002.
- 5 S. Siemman, K. Schneider, O. Mareke, A. Müller, *Biochemistry* **2003**, *42*, 3846.
- 6 D.C. Rees, J.B. Howard, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, *4*, 559.
- 7 H. W. Blanch, D. S. Clark, Biochemical Engineering, Marcel Dekker, New York, 1996.
- 8 J. A. Wilce, S. G. Love, S. J. Richardson. P. F. Alewood. D. J. Craik, *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 25997.
- 9 D. L. Nelson, M. M. Cox. Lehninger. Principles of Biochemistry. 3ª edición. Worth Publishers EE.UU 2000 pg. 152
- 10 S. J. Lippard, J. M. Berg, Principles of Bioinorganic Chemistry. University Science Books, EE.UU. 1994. Capítulo 2.
- 11 F. Barrière, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 71-89
- 12 D. Sellmann, A. Fürsattel, J. Sutter, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 545.
- 13 a) metano monooxigenasa: R. L. Lieberman, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2004** b) Citocromo P-450: R. Sheldon, *Nature* **1999**, *399*, 636.
- 14 J. Alper, *Science* **2003**, *299*, 1686.
- 15 G. J. Leigh, *Science*, **1998**, *279*, 506.
- 16 M. H. Baik, M. Newcomb, R. A. Friesner, S. J. Lippard. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2385.
- 17 R. R. Eady, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 23-30
- 18 B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385.
- 19 J. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *360*, 563.
- 20 O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696.
- 21 H.-I. Lee, P. M. C. Benton, M. Laryukhin, R. Y. Igarashi, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5604.
- 22 S. M. Malinak, A. M. Simeonov, P. E. Mosier, C. E. McKenna, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1662; Y. Sanakis, P. P. Power, A. Stubna, E. Münck, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2690. y la literatura ahí citada.
- 23 Secciones 2 y 3 en referencia 9.
- 24 a) J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *Nature* **1975**, *253*, 39. b) J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1852.
- 25 C. J. Pickett, J. Talarmin, *Nature* **1985**, *317*, 652; C. J. Pickett, K. S. Ryder, J. Talarmin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1453.
- 26 J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, *427*, 527.

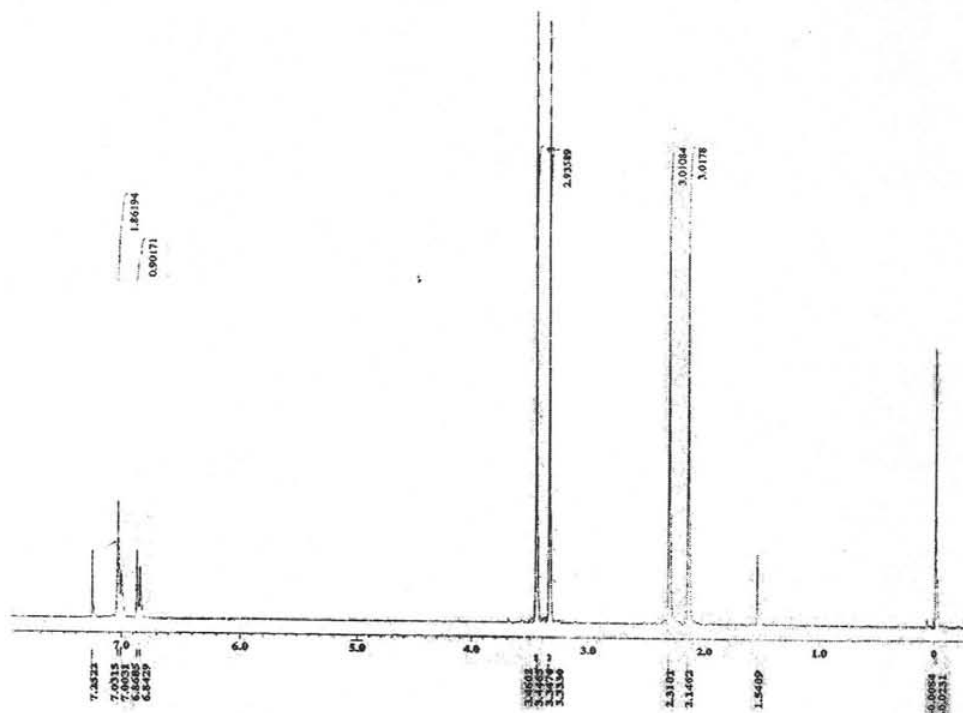
- 27 a) C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1998**, 1777. b) C. E. Laplaza, M. A. Johnson, J. C. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8623.
- 28 [Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₂(PhSC₂H₄SPh)]: M. Aresta, A. Sacco, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, *102*, 755.
- 29 Los ejemplos conocidos son a) *mer*-[Re(N₂)(S₂CNR₂)(PMe₂Ph)₃] (R=Me, Ph): J. Chatt, R. H. Crabtree, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2358. b) [Os(N₂)(X)_n(SR)(PMe₂Ph)₃] [n = 1, X = Cl, SR = S₂CNMe₂; n = 2, X = Cl, R = Me, Ph, C₆F₅, CF₃; n = 2, X = Br, R = C₆F₅]: D. Cruz-Garrits, S. Gelover, H. Torrens, J. Leal, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2393. c) [Mo(N₂)₂(PMe₂Ph)₂(Ph₂PC₂H₄SMe)]: R. H. Morris, J. M. Ressler, J. F. Sawyer, M. Shiralian, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3683. d) [Mo(N₂)₂(Me₈-16[ane]S₄)]: T. Yoshida, T. Adachi, M. Kaminaka, T. Ueda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4872. e) [N₂{Ta(SAr)₃(thf)₂] (Ar = 2,6-C₆H₃-ⁱPr₂, 2,4,6-C₆H₂-ⁱPr₃): R. R. Schrock, M. Wesolek, A. H. Liu, K. C. Wallace, J. C. Dewan, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2050. f) [N₂{M(S₂CNEt₂)₃}₂] (M = Nb, Ta): J. R. Dilworth, R. H. Henderson, A. Hills, D. L. Hughes, C. Macdonald, A. N. Stephens, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1077. g) [N₂{WCp*(Me)₂(SAr)₂] (Ar = Mes, C₆F₅): M. B. O'Regan, A. H. Liu, W. C. Finck, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4331. h) [Re(N₂)(SC₆H₂-2,4,6-ⁱPr₃)(PPh₃)]: J. R. Dilworth; J. Hu, R. M. Thompson, D. L. Hughes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 551. i) [Ru(N₂)(PR₃)(N₂Me₂S₂)] y [μ-N₂{Ru(PR₃)(N₂Me₂S₂)}₂] [R = ⁱPr, Cy; N₂Me₂S₂ = *N,N*-dimetil-1,2-etandiamin-*N,N*-bis(bencentiolato)(2-)]: D. Sellmann, B. Hautsch, A. Rösler, F. W. Heinemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1505. j) [M(py^{bu}S₄)] {M = Fe, Ru u Os; py^{bu}S₄ = 2,6-bis[(2-sulfanilfenil)tiometil]piridina(2-)}: D. Sellmann, R. Prakash, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4291.
- 30 D. Sellmann, R. Prakash, F. W. Heinemann, M. Moll, M. Klimowicz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1877.
- 31 D. Sellmann, T. Gottschalk-Gaudig, D. H. Nußinger, F. W. Heinemann, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 723.
- 32 Chemical Abstract Service. Latest Count. 2005. Retrieved from <http://www.cas.org/cgi-bin/regreport.pl> (30 Junio 2005)
- 33 R. R. Schrock, *Chem. Comm.* **2003**, 2389.
- 34 T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69
- 35 a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252; b) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796.
- 36 D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, **2003**, *301*, 76.
- 37 C. Masters. Homogeneous Transition-metal Catalysis. A Gentle Art. Chapman and May, Gran Bretaña, 1981. Capítulo 1.
- 38 G. S. Patterson, R. H. Holm, *Bioinorg. Chem.* **1975**, *4*, 257.
- 39 P. W. N. M. van Leuwen. Homogenous Catalysis Understanding the Art. Kluwer Academic Publishers, Paises bajos. 2004 pg. 29.
- 40 a) B. Marciniak, H. Maciejewski, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 301. b) W. Kaminsky, A. Laban, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 47.

- 41 Ver figura 7 en la referencia 39b, donde se muestra la estructura determinada por difracción de rayos X de $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ para darse una idea de las restricciones estéricas impuestas por los grupos próximos al metal.
- 42 a) C. C. Cummins, *J. Chem Soc. Chem. Comm* **1998**, 1777. b) H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 379.
- 43 A. Flores-Figueroa, V. Arista-M., D. Talancón-Sánchez, I. Castillo, *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 397.
- 44 E. Demole, P. Enggist, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta.* **1982**, *65*, 1785.
- 45 Metzner, P.; Thuillier, A.; *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press: London, 1994.
- 46 H. Uchiro, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3179.
- 47 M. S. Newman, H. A. Karnes, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3980. Los rendimientos fueron determinados por cromatografía de capa fina o estimados por aislamiento de materia prima.
- 48 A. Corsaro, V. Pistara, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15027.
- 49 T. C. Higgs, C. J. Carrano, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3632.
- 50 I. Castillo, A. Flores-Figueroa, S. Hernández-Ortega *Acta Cryst.* **2003**, *C59*, o577-o579
- 51 J. Coates Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed). John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. pg. 10815-10837
- 52 A. Ogawa, Y. Nishiyama, N. Kamber, S. Murai, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3271.
- 53 R. Hajipour, S. E. Mallakpour, H. Adibi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8666.
- 54 a) U. K. Bandarage, J. Simpson, R. A. Smith, R. T. Weavers, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3463. b) S. Cossu, O. De Lucchi, D. Fabbri, G. Valle, *Tetrahedron* **1997**, *5*, 6073. c) P. Rao, O. Enger, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1503. d) V. V. Kane, A. Gerdes, W. Grahn, L. Ernst, I. Dix, P. G. Jones, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 373.
- 55 Cambridge Structural Database (2002). Version 5.19. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England.
- 56 P. Stanetty, M.-C. Mons, K. Mereiter, K. 2002, Comunicación privada.
- 57 V. W. Walter, S. Harto, J. Voss, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 2876.
- 58 F. Pertlik, *Monatsh. Chem.* **1990**, *121*, 129.
- 59 A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.
- 60 A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- 61 P. Paoletti, L. Fabbri, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *15*, 435.
- 62 a) B. S. Hammes, D. Ramos-Maldonado, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, V. G. Young, Jr., A. S. Borovik *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 241. b) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 193. c) L. Gade, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 575; d) R. Fleischer, D. Stalke, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *17*, 431. e) S. G. Zipp, A. P. Zipp, S. K. Madan, *Coord. Chem. Rev.* **1974**. Para un extenso compendio de 316 ligantes ver: f) M. D. Ward, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **1999**, *95*, 261.
- 63 a) T. Beissel, K. S. Burger, C. Voigt, K. Wieghardt, C. Butzlaff, A. X. Tnutwein, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 124. b) Y. Sun, C. S. Cutler, A. E. Martell, M. J. Welch, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5733.

-
- 64 a) D. H. Nguyen, H-F. Hsu, M. Millar, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8963.
b) H-F. Hsu, S. A. Koch, C. V. Popescu, E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8371. c) J. D. Franolic, M. Millar, S. A. Koch, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1981. d) J. D. Franolic, W. Y. Wang, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6587. e) N. de Vries, J. Cook, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2662. f) S. C. Davies, D. L. Hughes, R. L. Richards, J. R. Sanders, *Chem. Commun.* **1998**, 2699.
- 65 N. Govindaswamy, D.A. Quarless Jr., S.A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8468.
- 66 a) A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1066. b) N. V. Timosheva, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Organometallics* **2001**, *20*, 2331.
- 67 J. W. Hwang, N. Govindaswamy, S. A. Koch, *Chem. Commun.* **1998**, 1667.
- 68 T. J. Wallace, J. J. Mahon, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1502
- 69 a) Y. Tanigawa, H. Kanamaru, S-I Murahashi, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4655. b) B. M. Trost, J. R. Parquette, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1579.

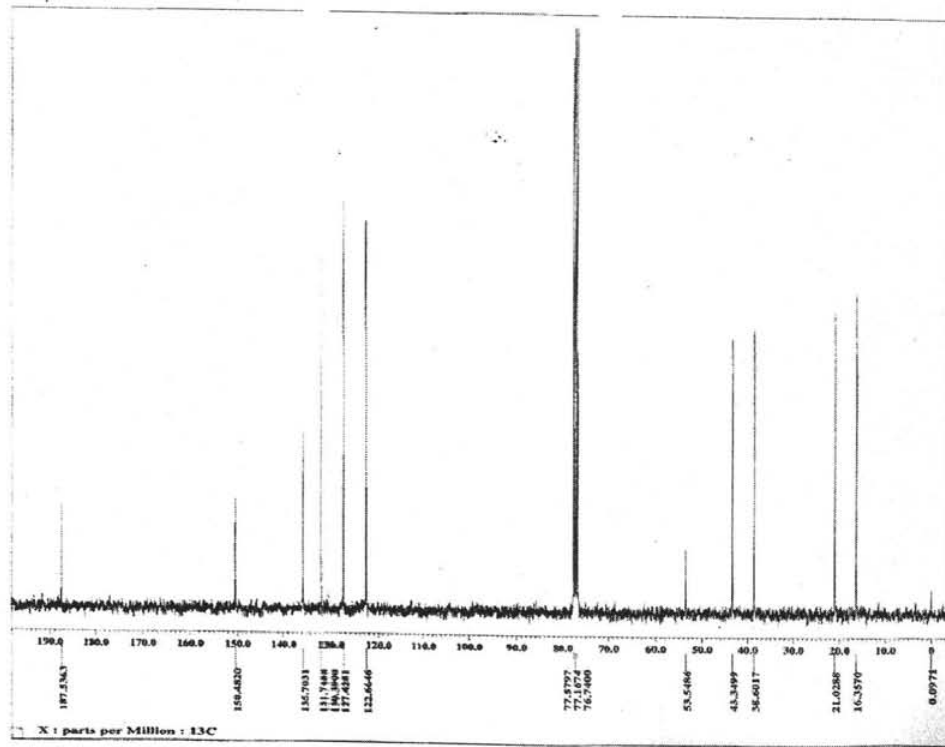
Anexo 1. Espectroscopia RMN e IR y espectrometría de masas.

MeArOtioc, RMN ^1H

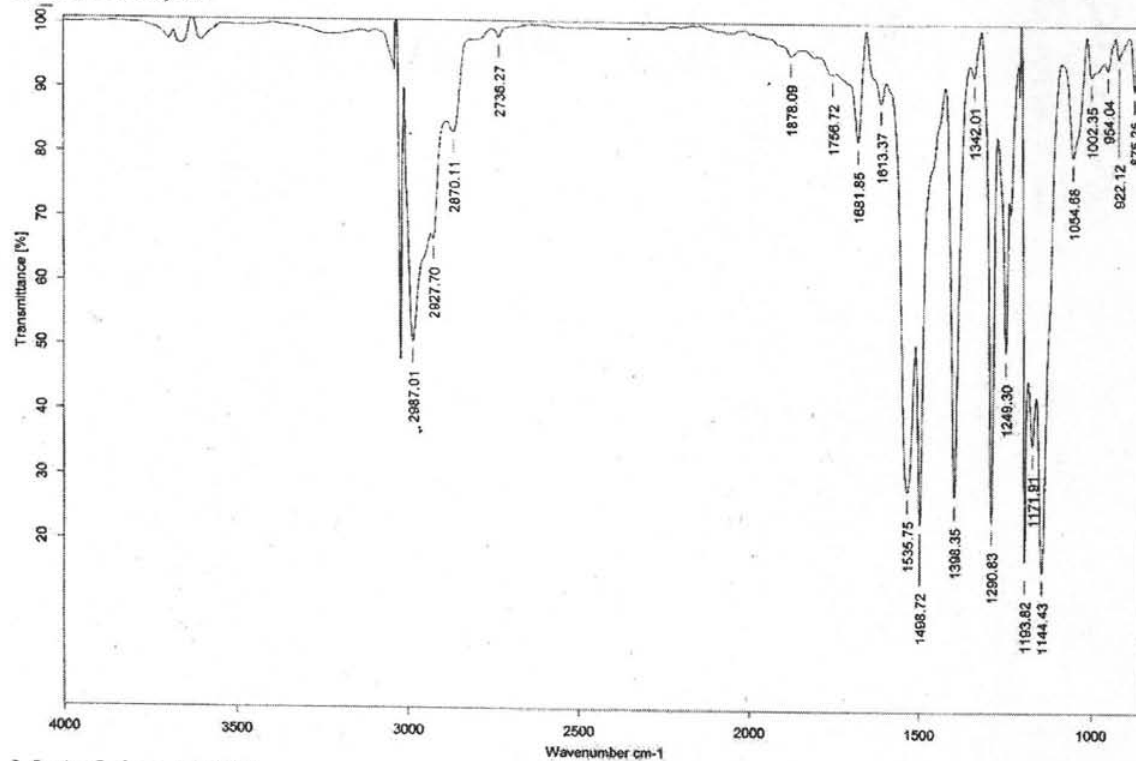


X : parts per Million : 13C

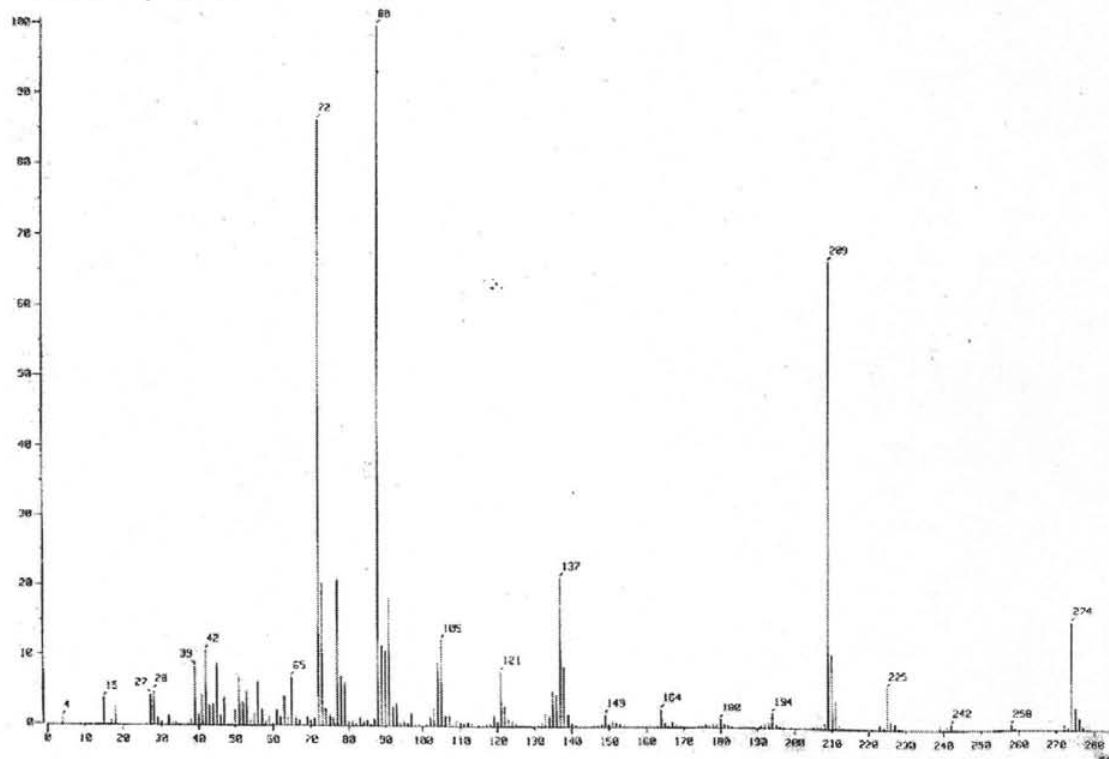
MeArOtioc, RMN ^{13}C



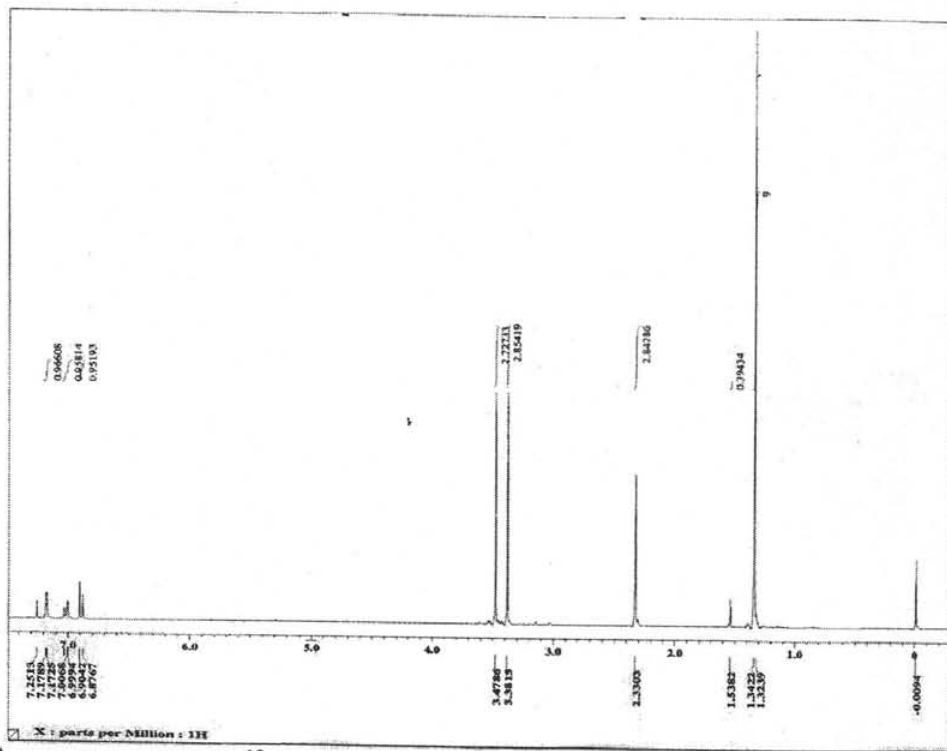
MeArOtioc, IR



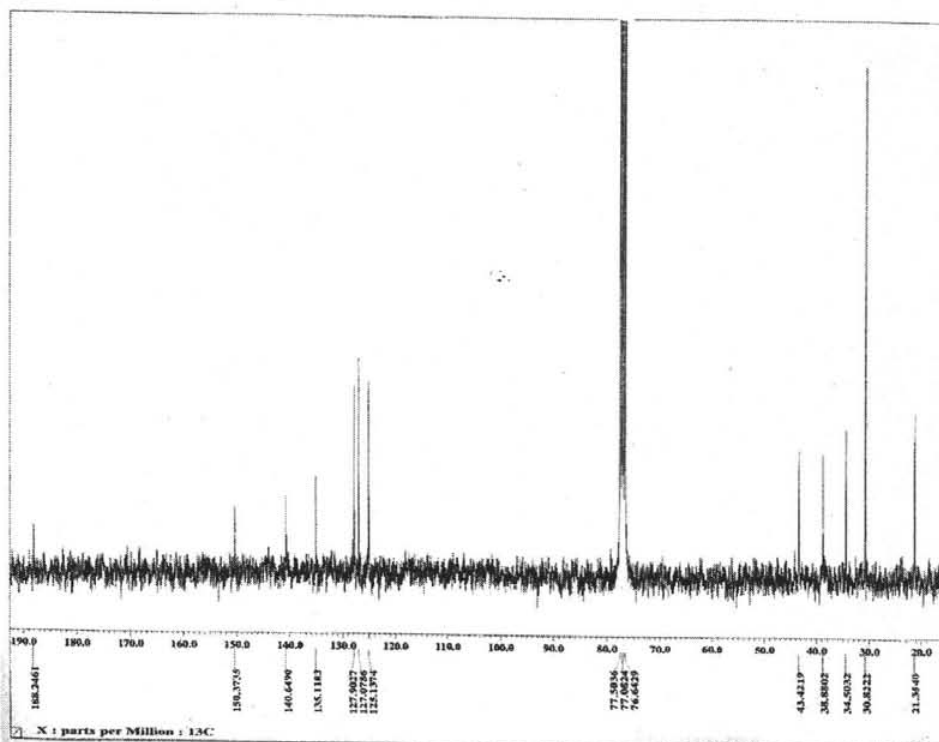
MeArOtioc, EMIE



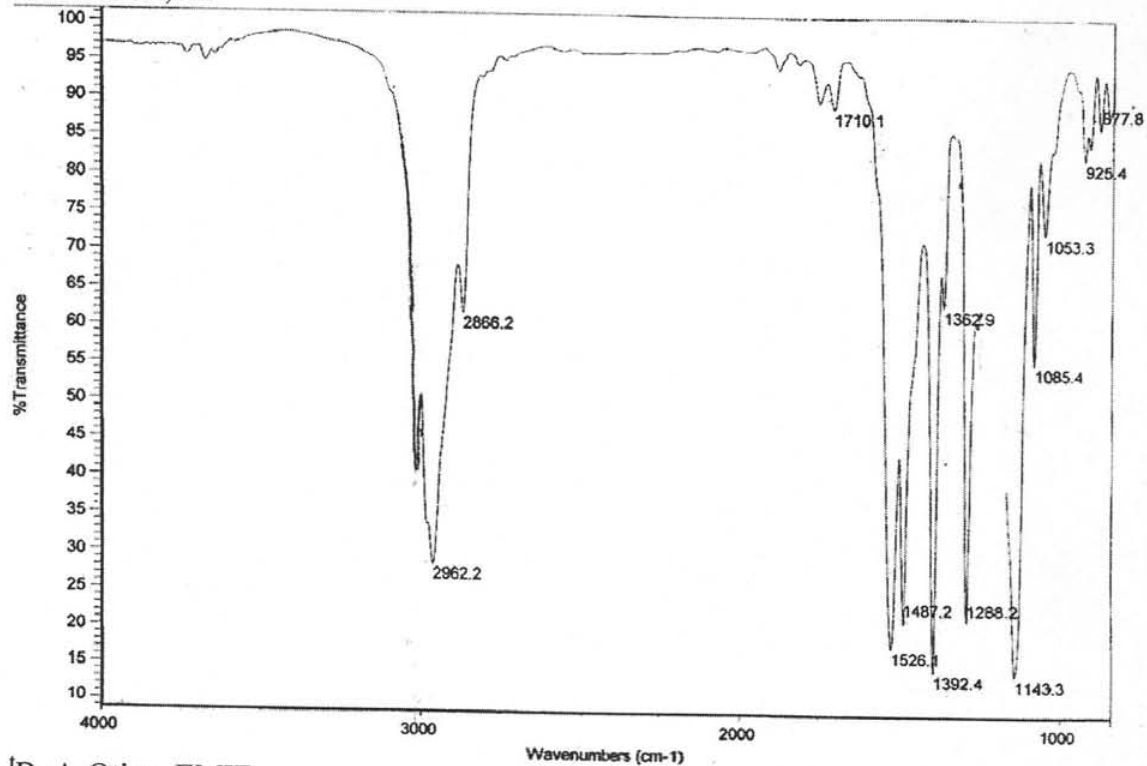
¹BuArOtioc, RMN ¹H



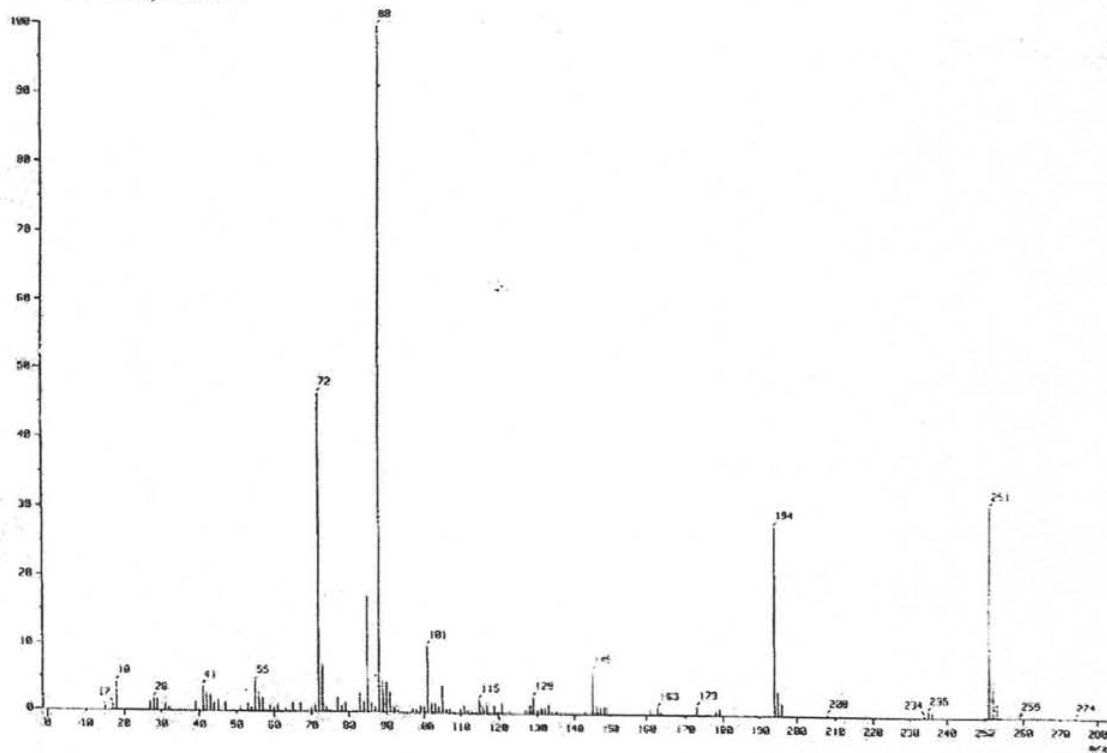
¹BuArOtioc, RMN ¹³C



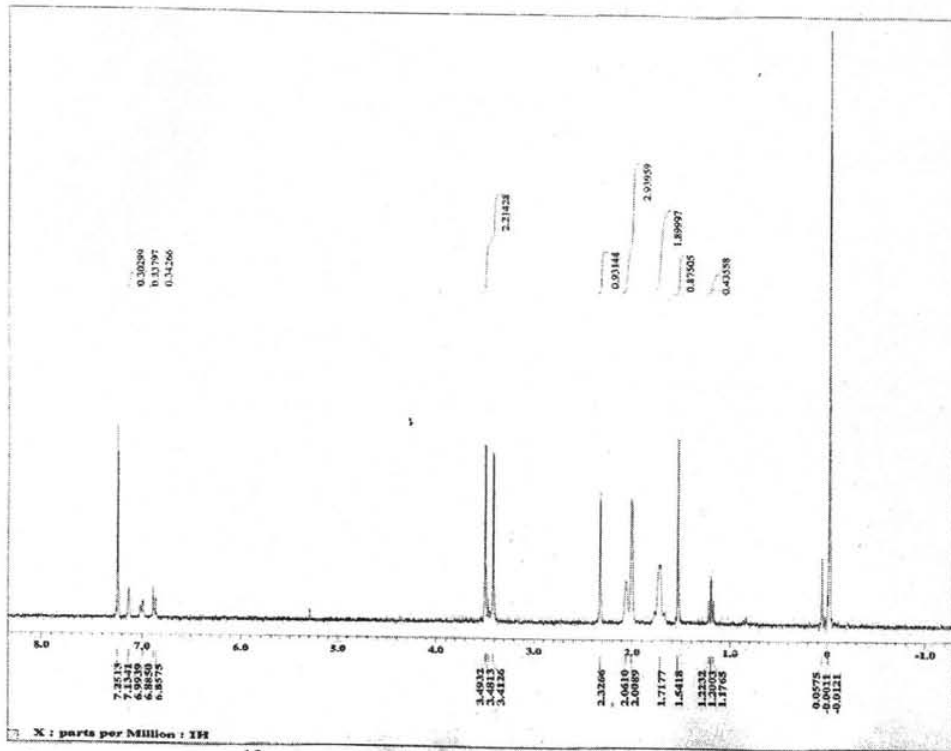
^tBuArOtioc, IR



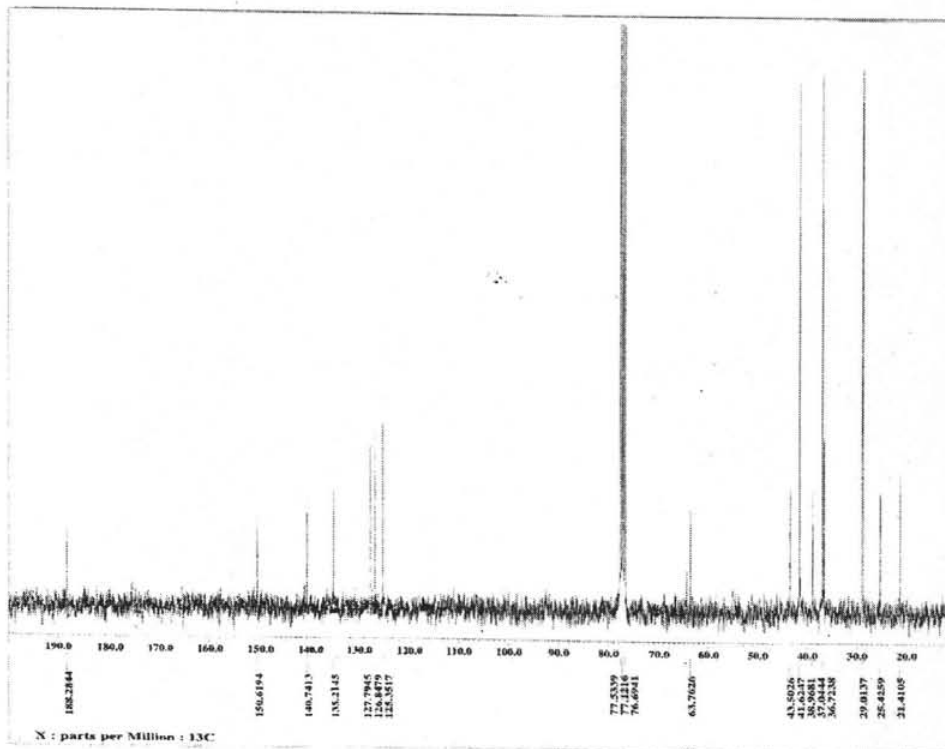
^tBuArOtioc, EMIE



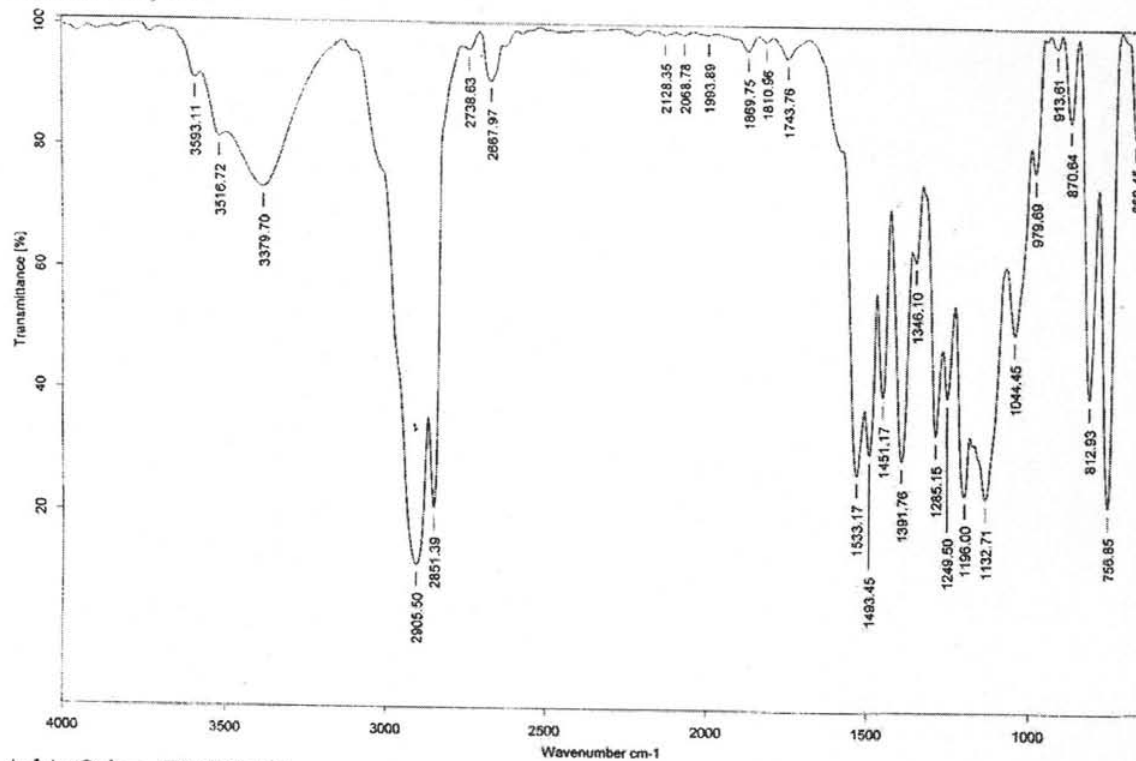
AdArOtioc, RMN ¹H



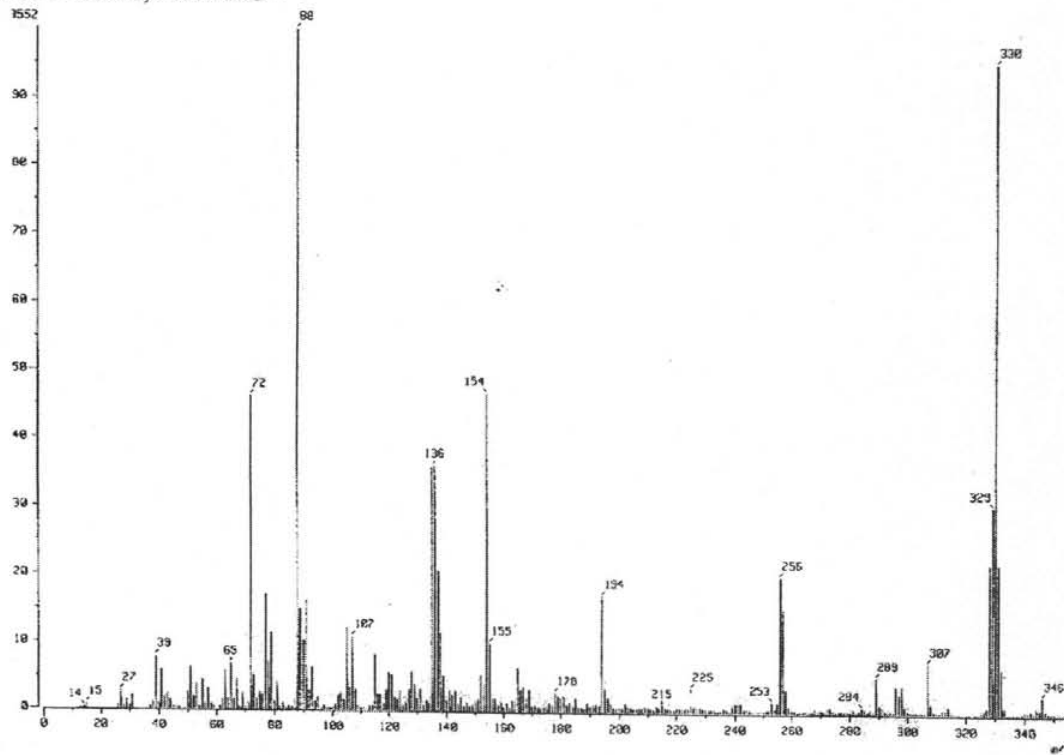
AdArOtioc, RMN ¹³C



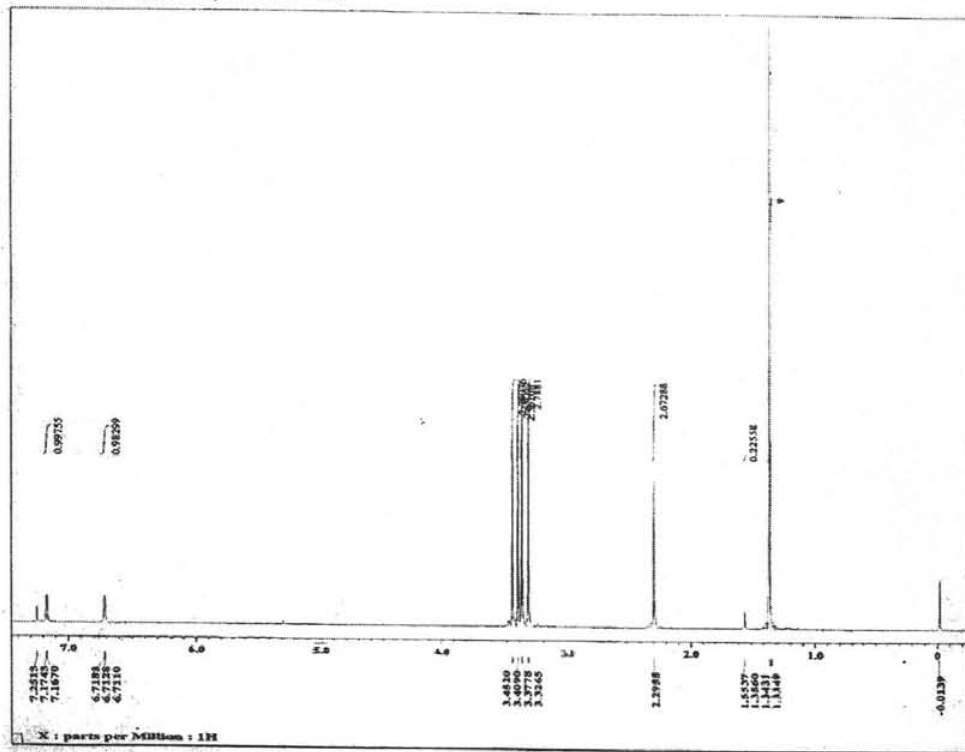
AdArOtioc, IR



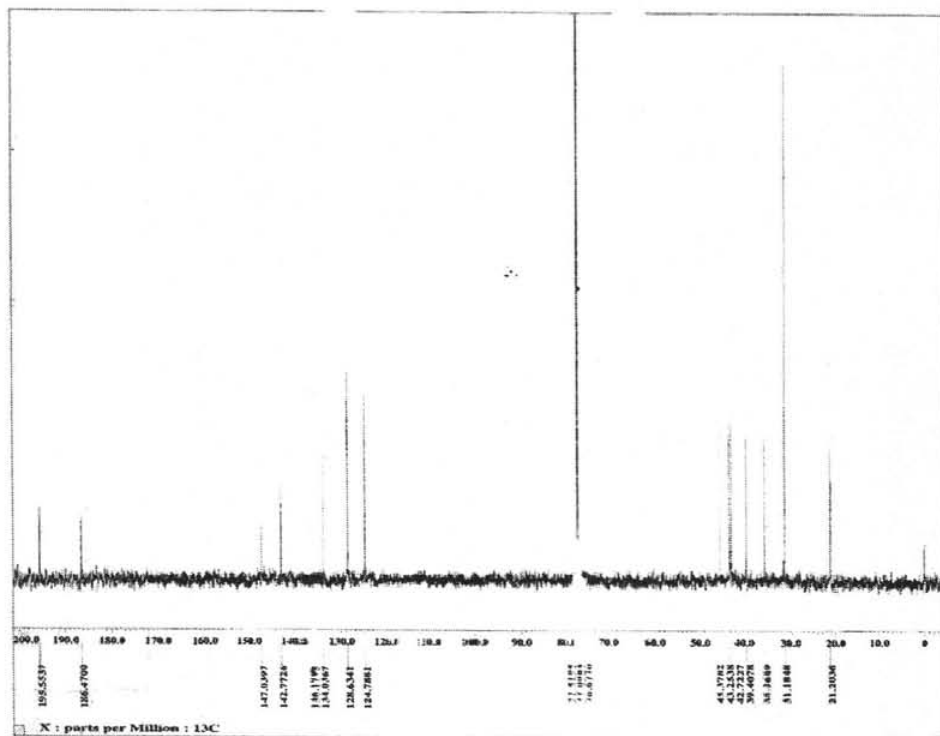
AdArOtioc, EMFAB+



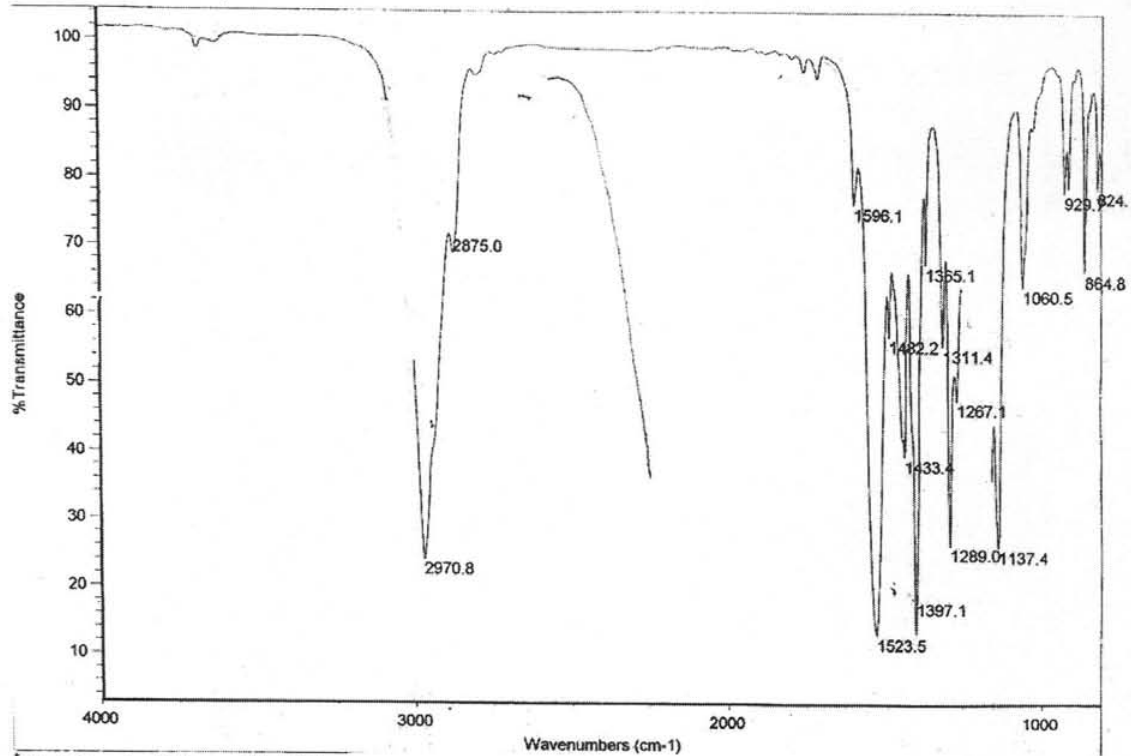
¹BuTiocArOtioc, RMN ¹H



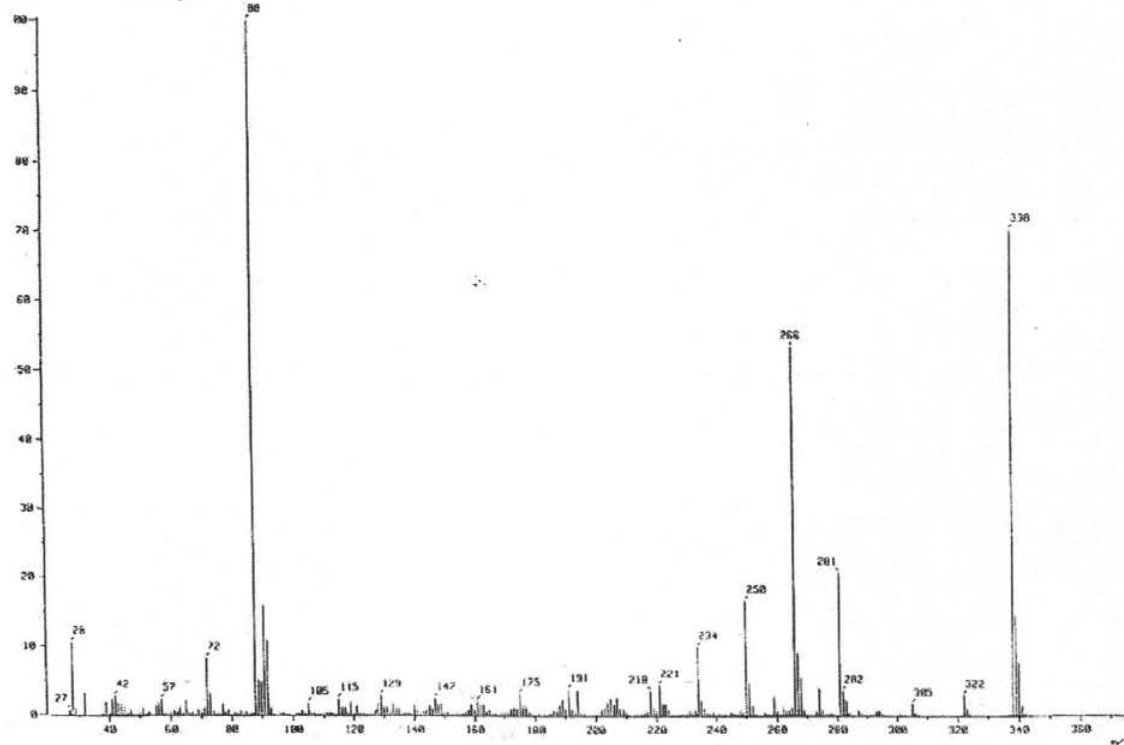
¹BuTiocArOtioc, RMN ¹³C



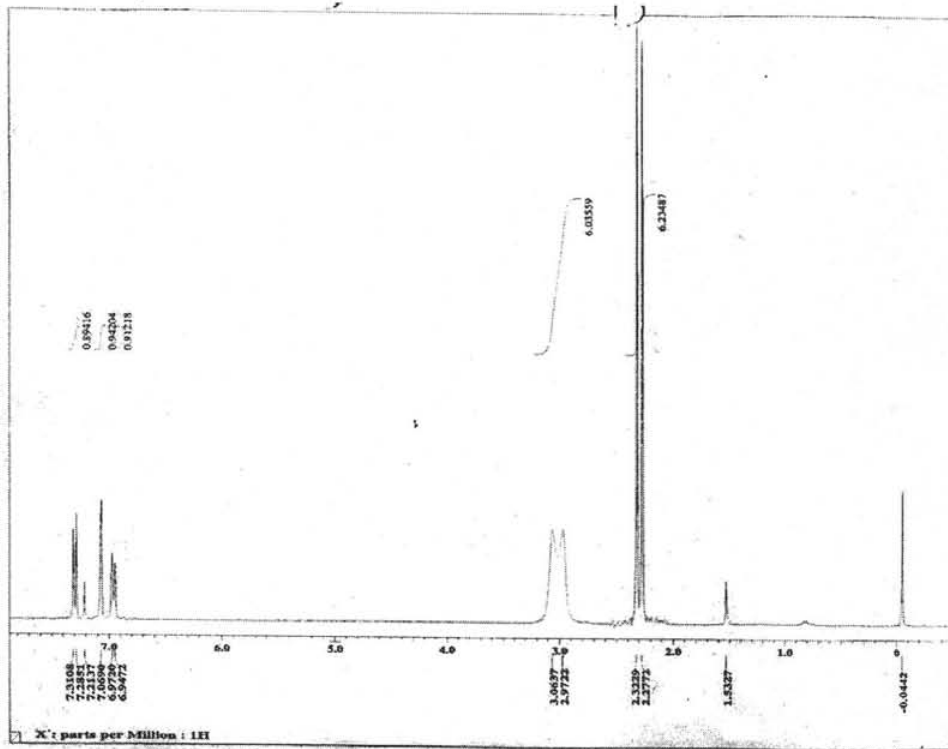
¹BuTiocArOtioc, IR



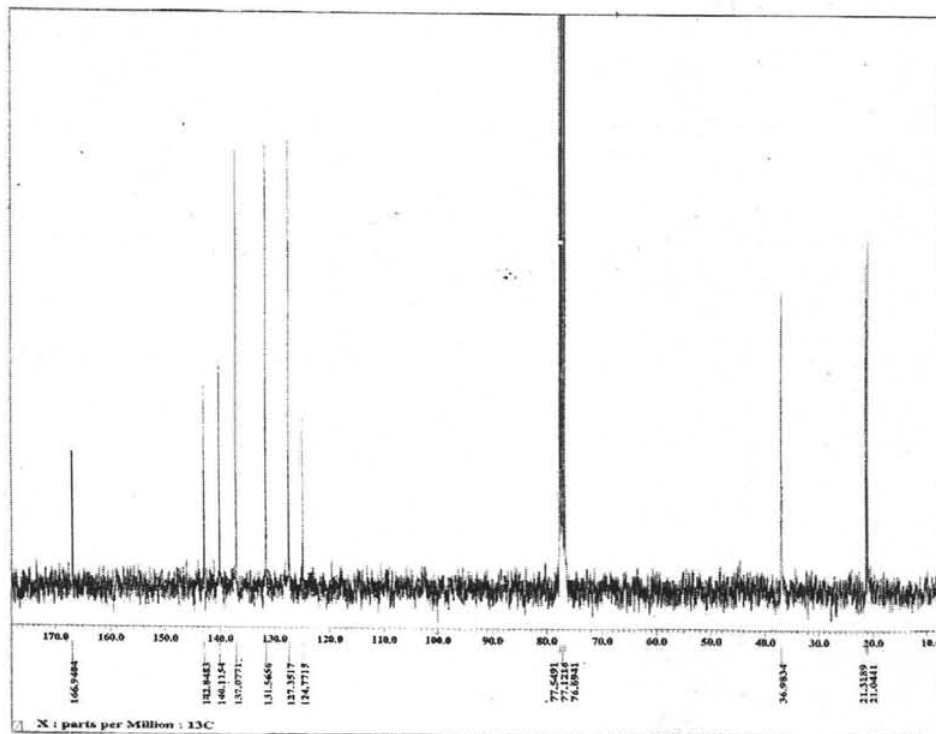
¹BuTiocArOtioc, EMIE



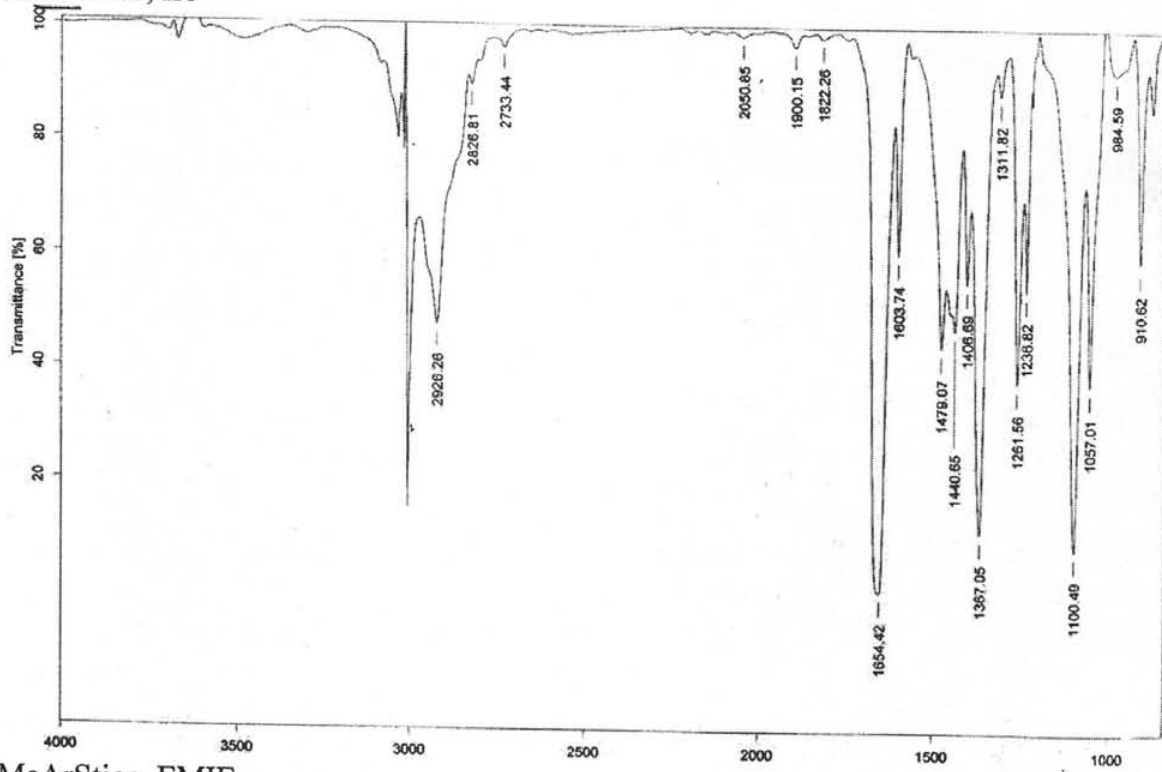
MeArStioc, RMN ¹H



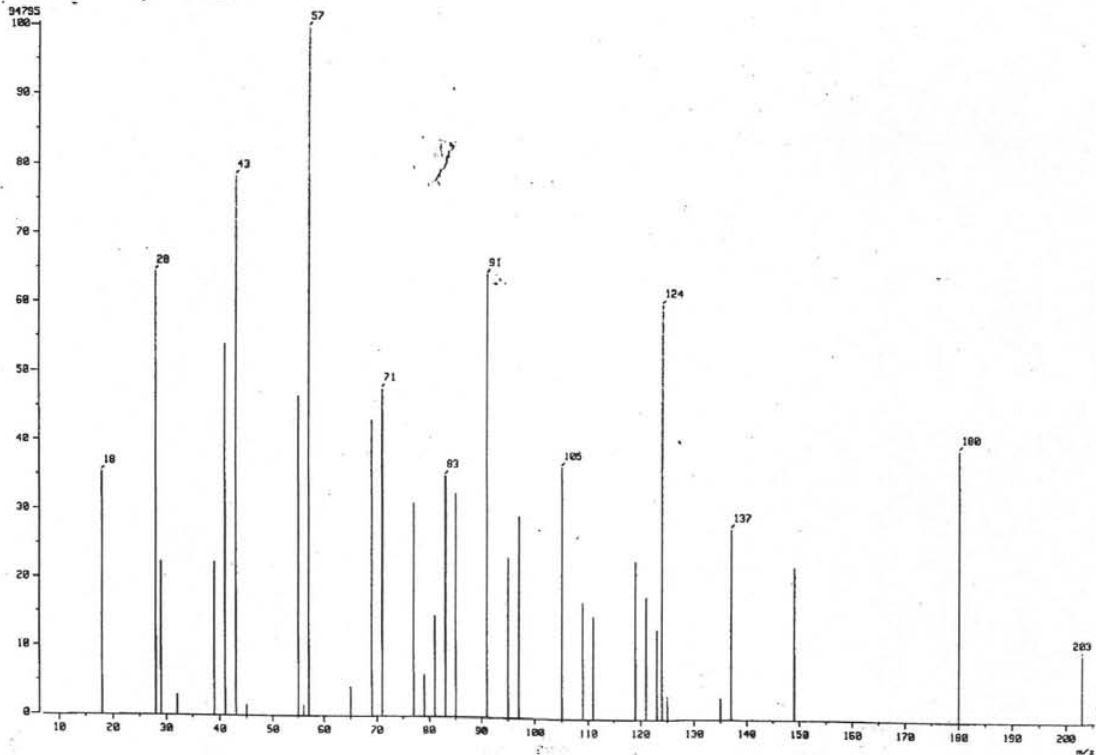
MeArStioc, RMN ¹³C



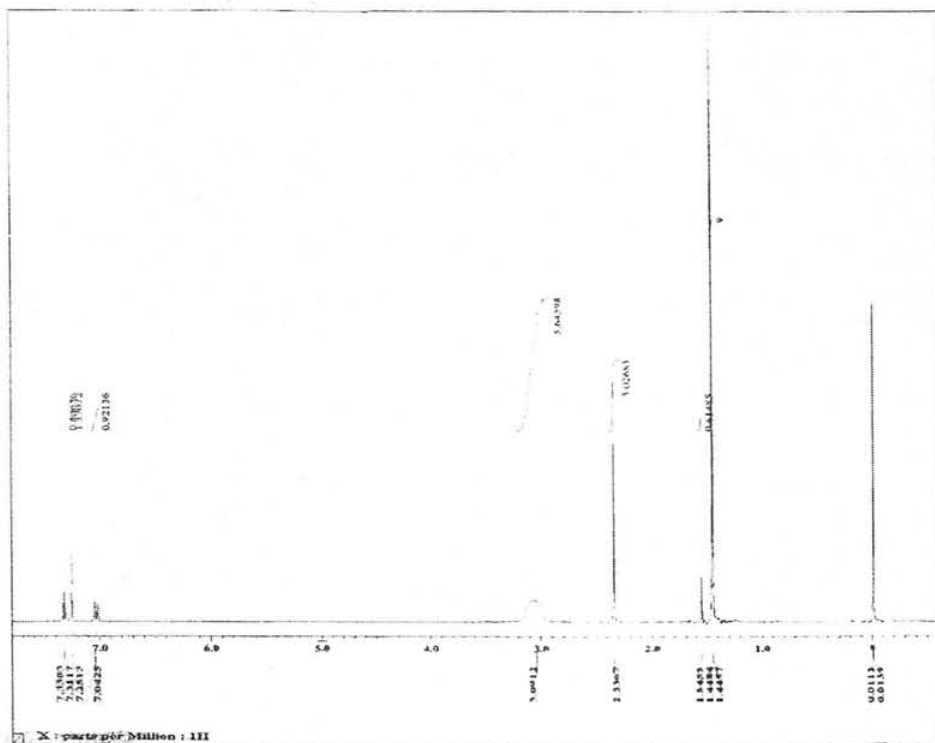
MeArStioc, IR



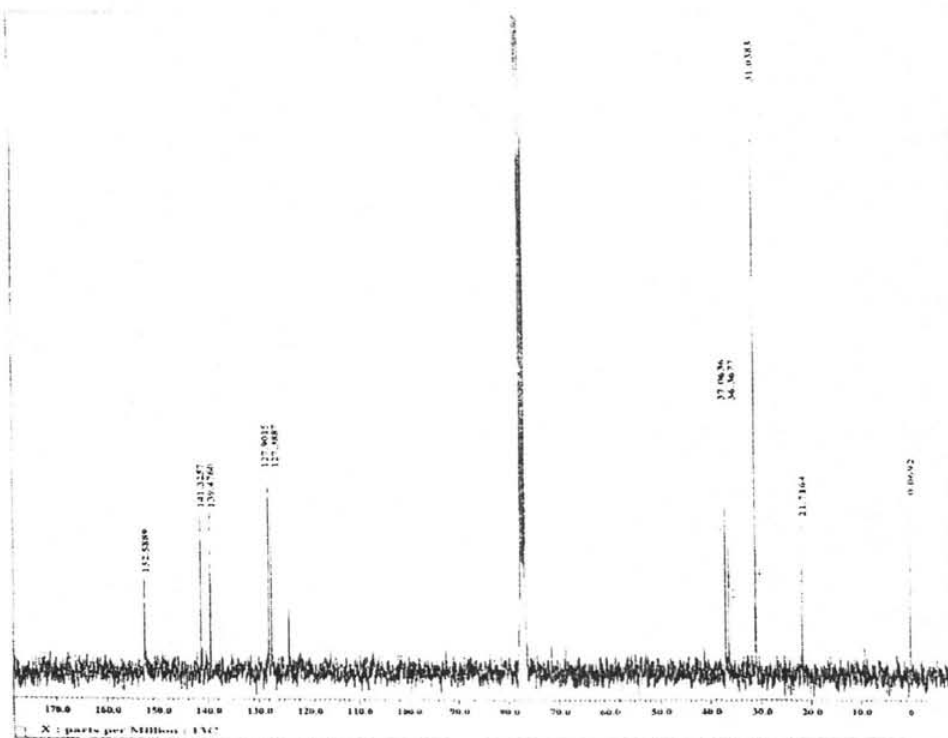
MeArStioc, EMIE



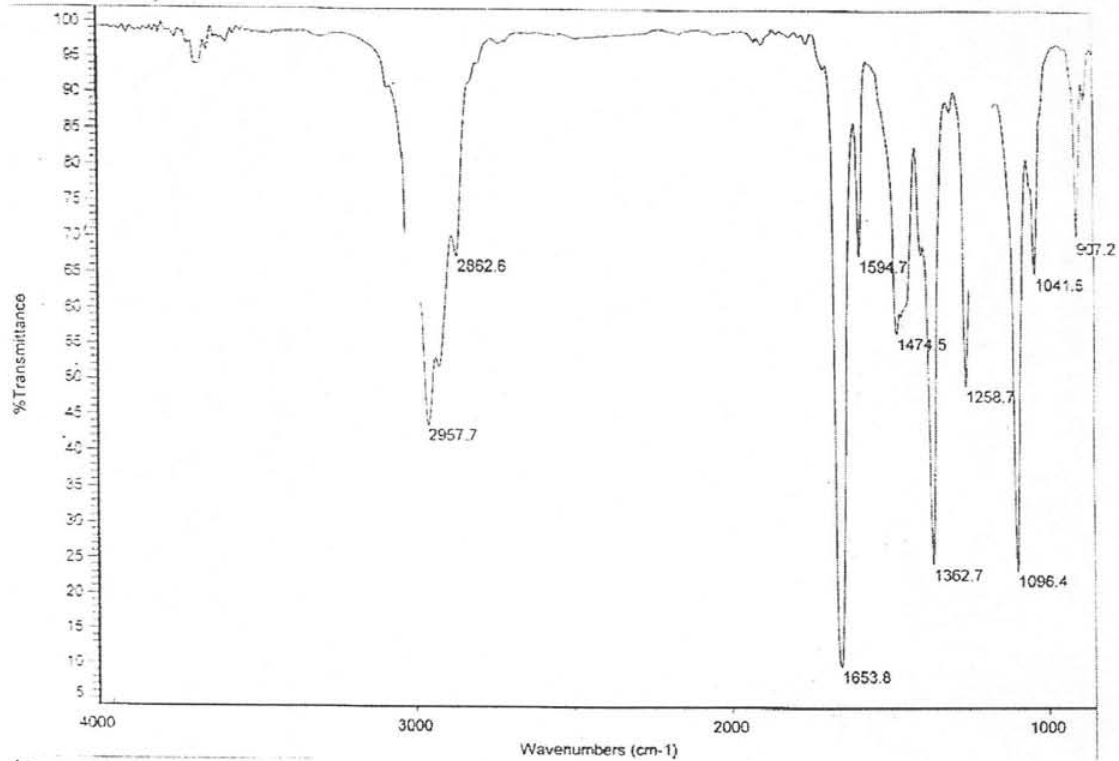
¹BuArStioc, RMN ¹H



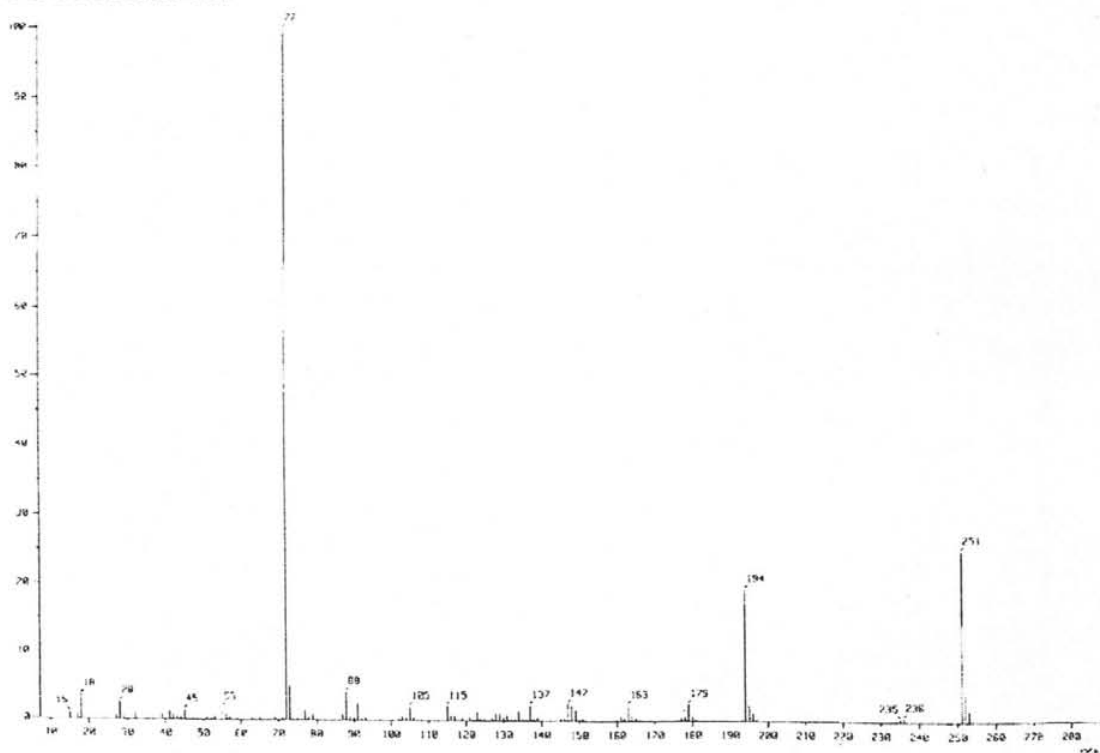
¹BuArStioc, RMN ¹³C



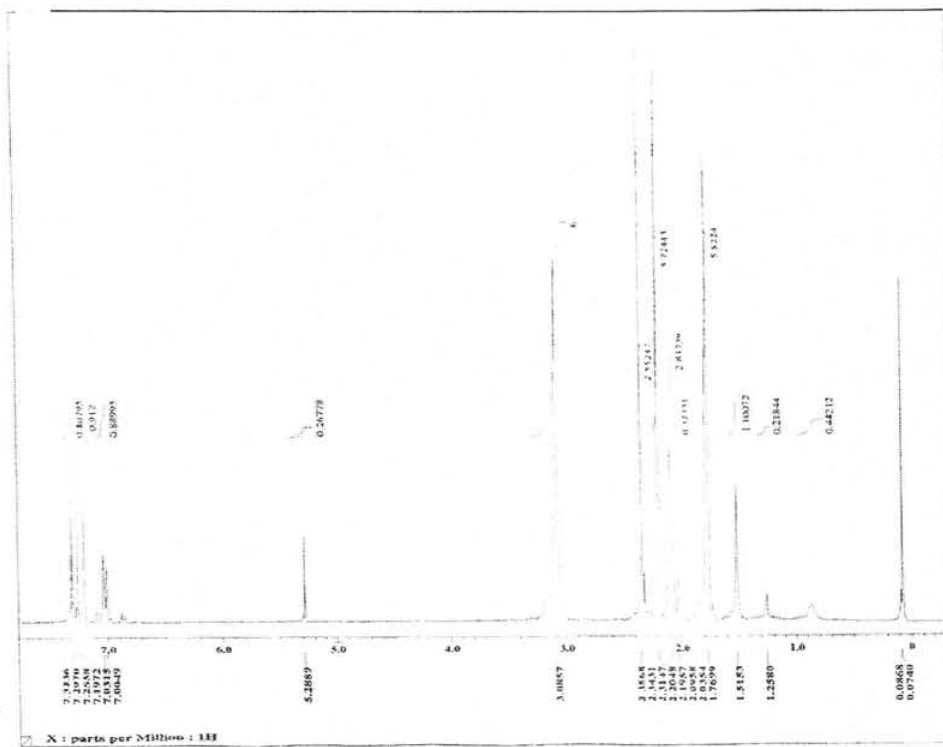
¹Bu.ArStioc. IR



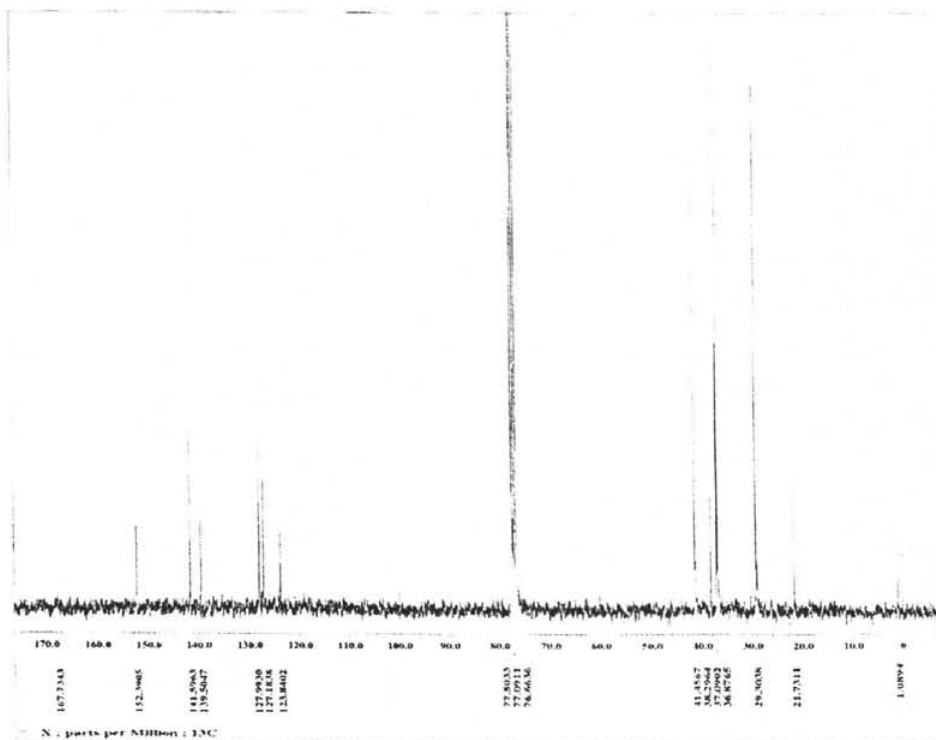
¹Bu.ArStioc. EMIE



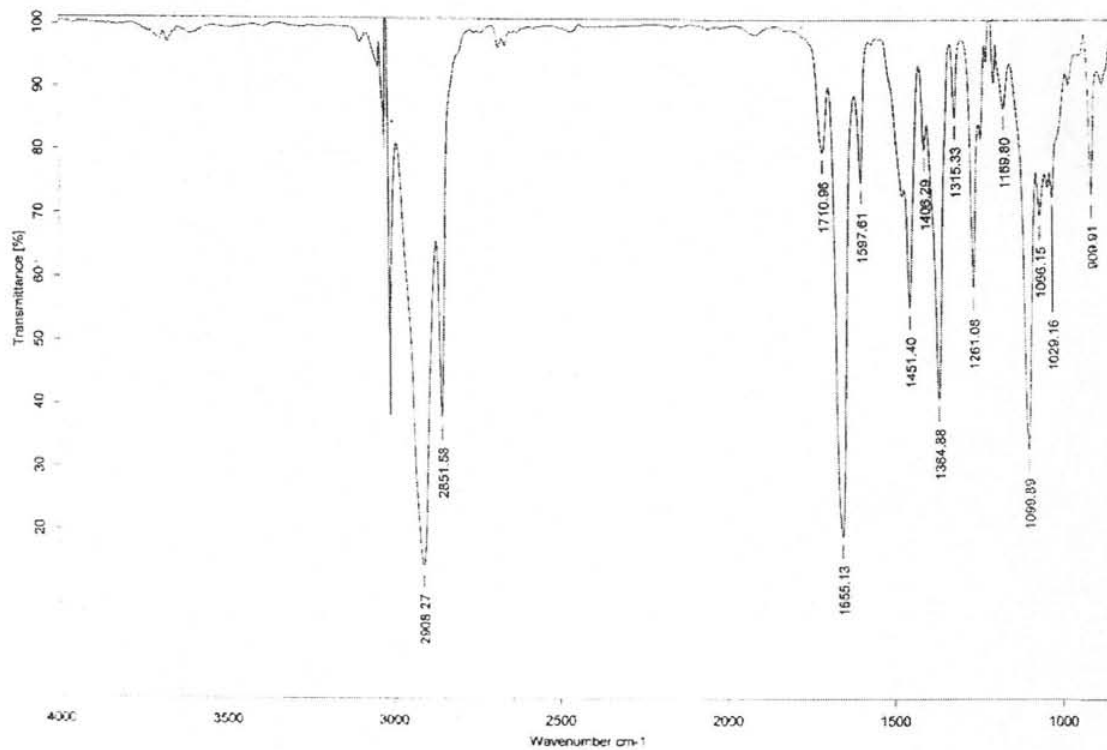
AdArStioc, RMN ¹H



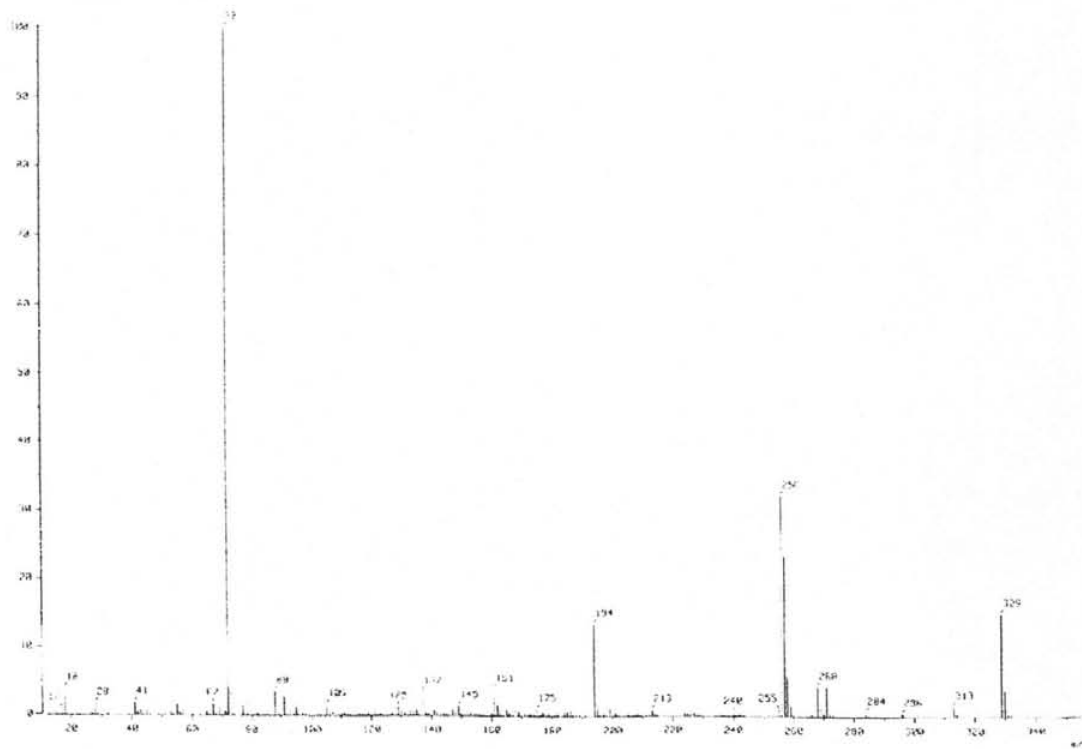
AdArStioc, RMN ¹³C



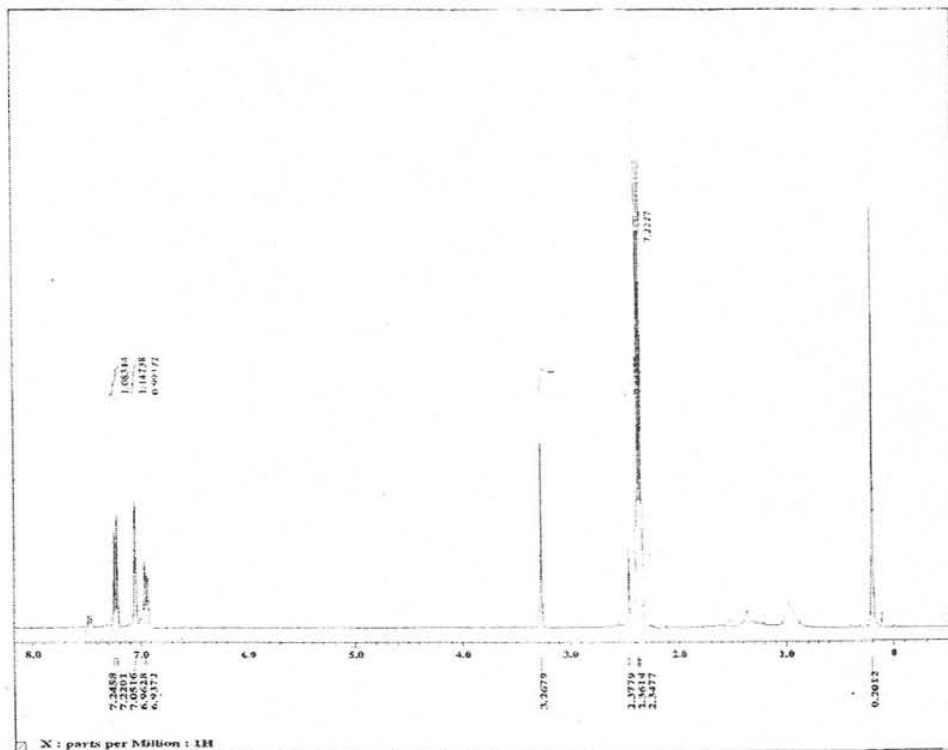
AdArStioc, IR



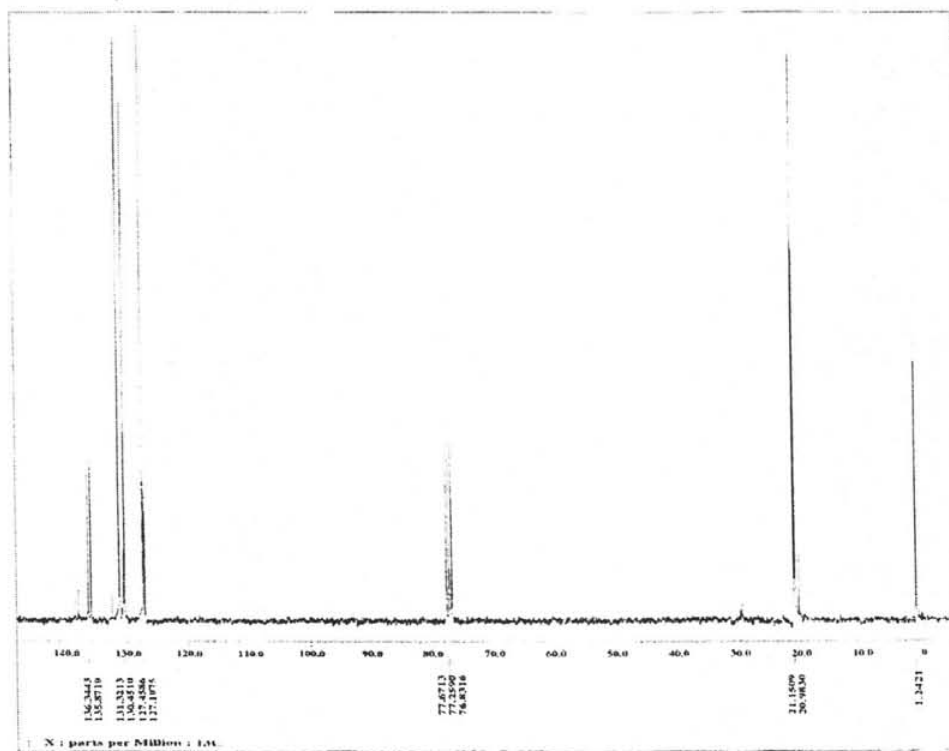
AdArStioc, EMIE



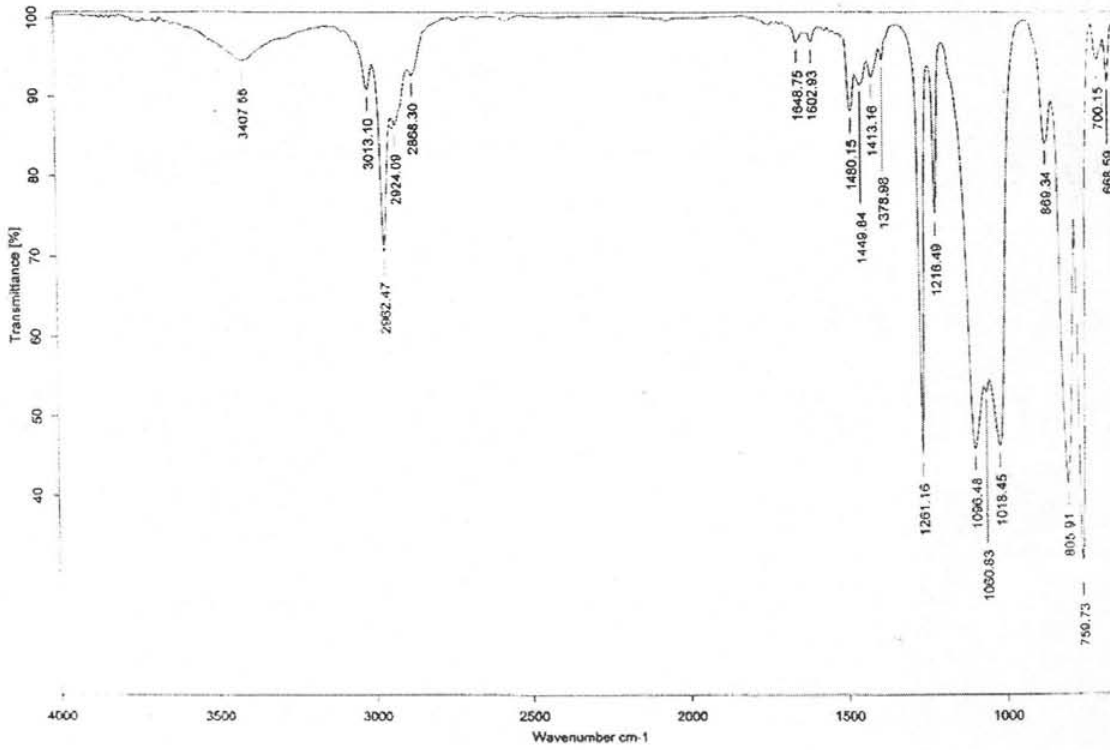
MeArSH, RMN ^1H



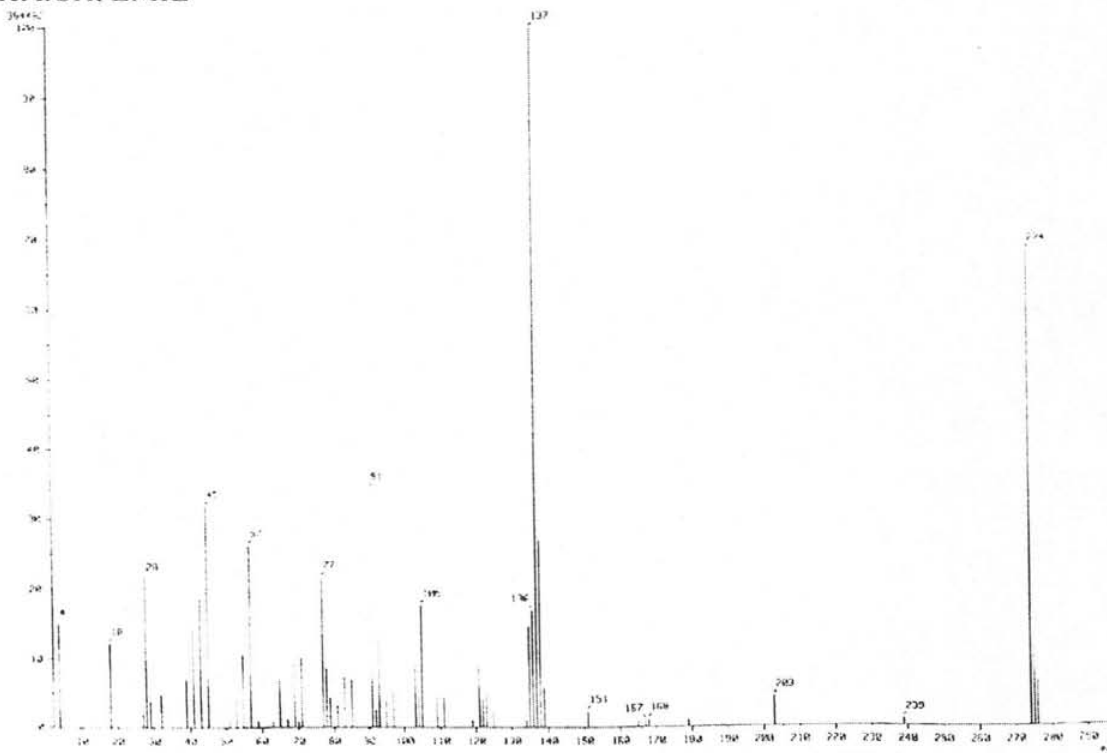
MeArSH, RMN ^{13}C



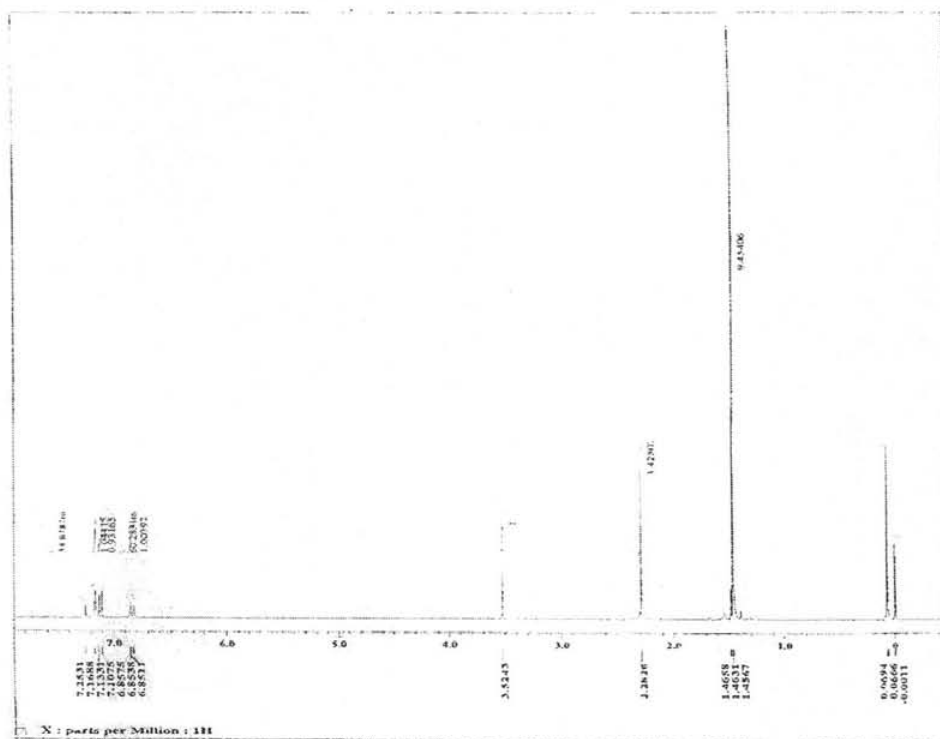
MeArSH, IR



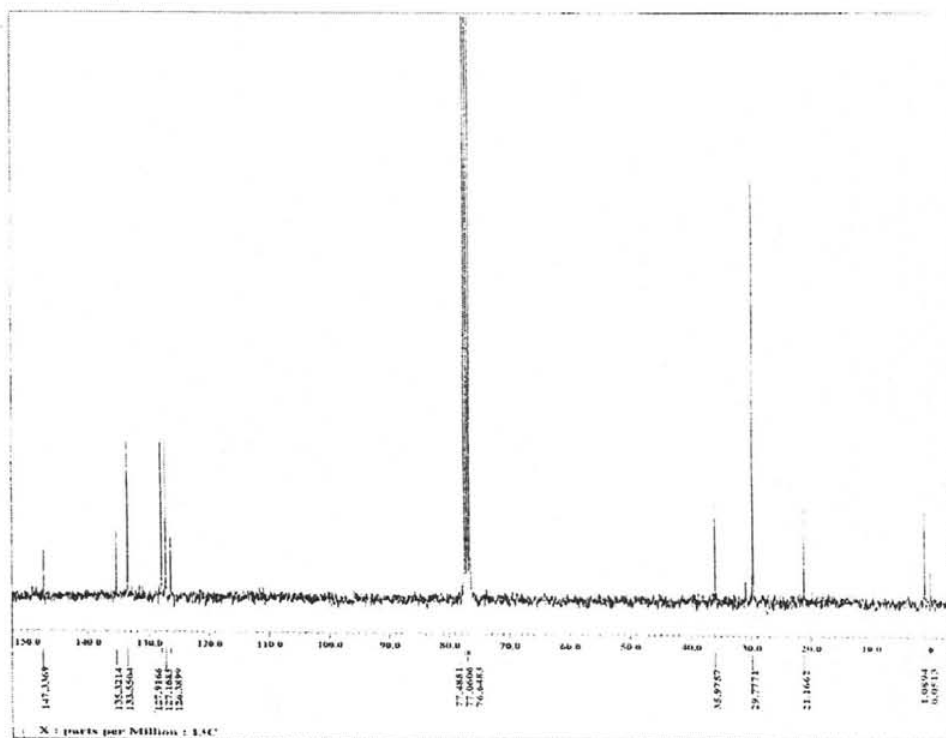
MeArSH, EMIE



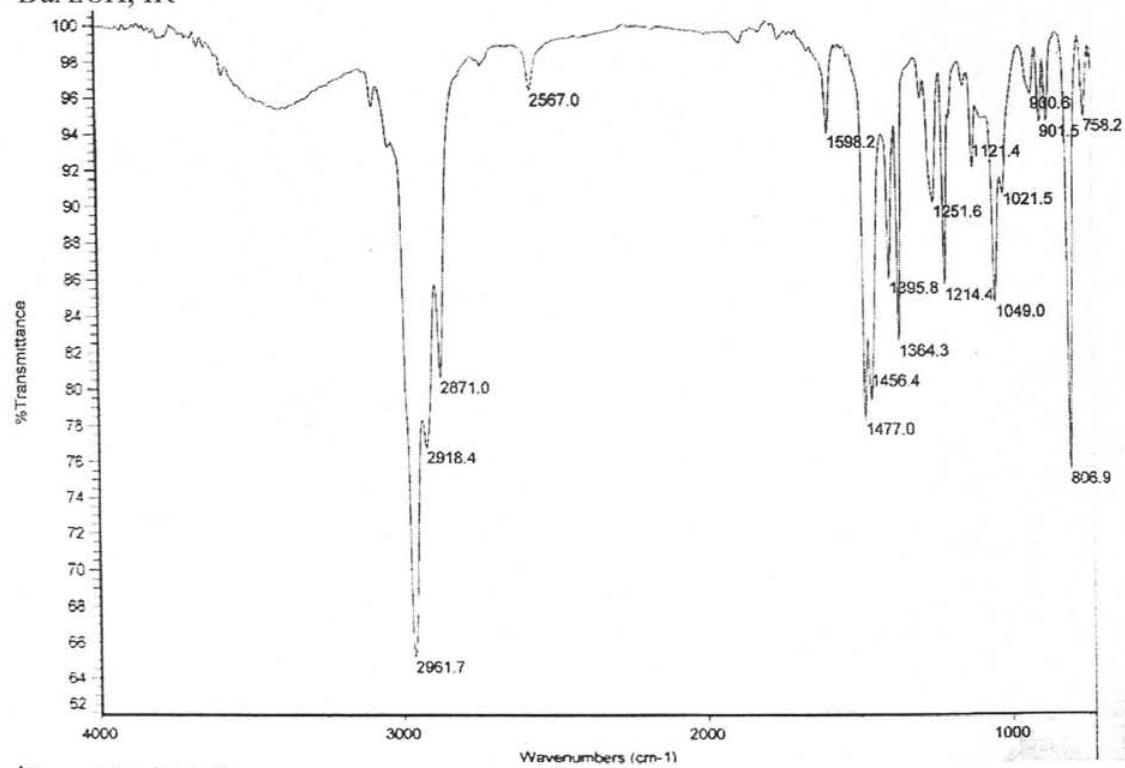
¹BuArSH, RMN ¹H



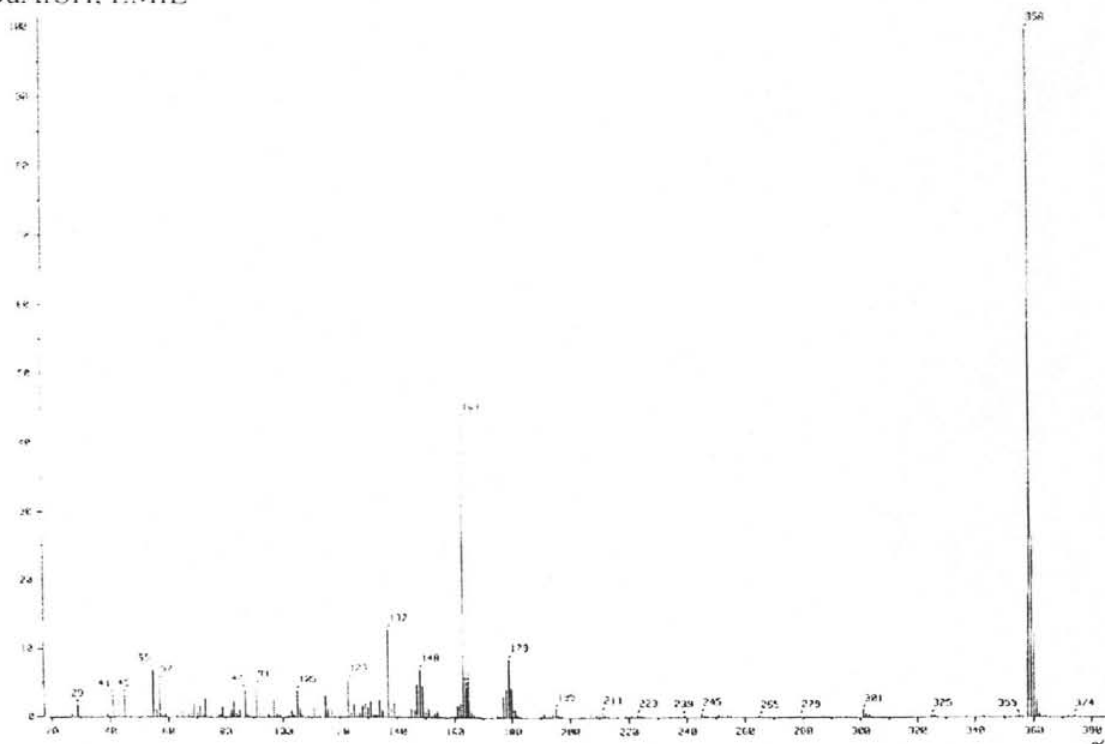
¹BuArSH, RMN ¹³C



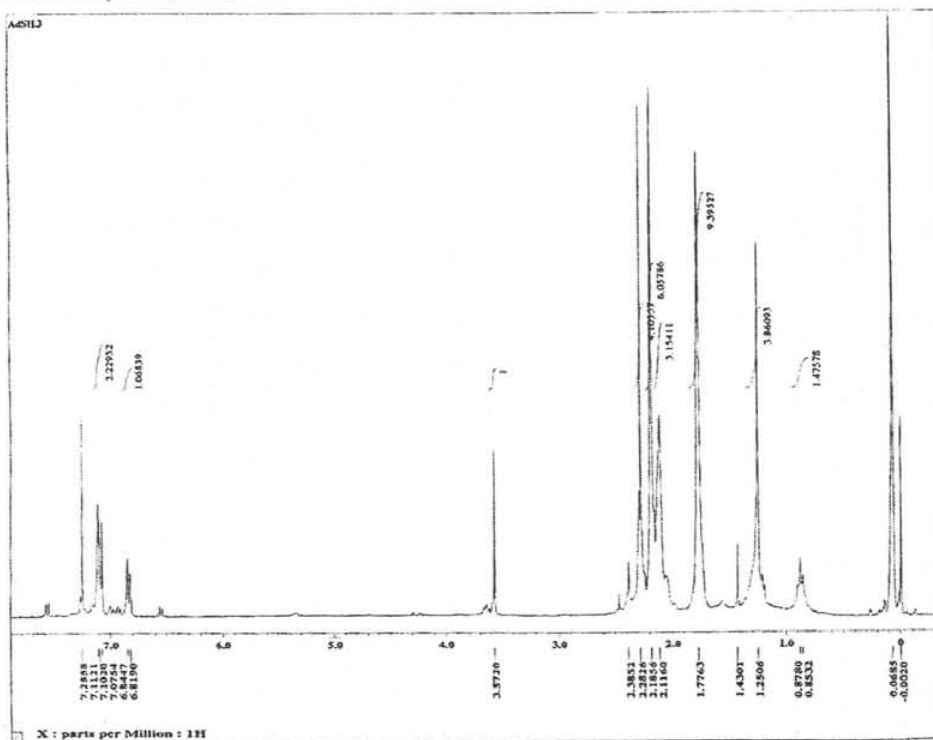
¹BuArSH, IR



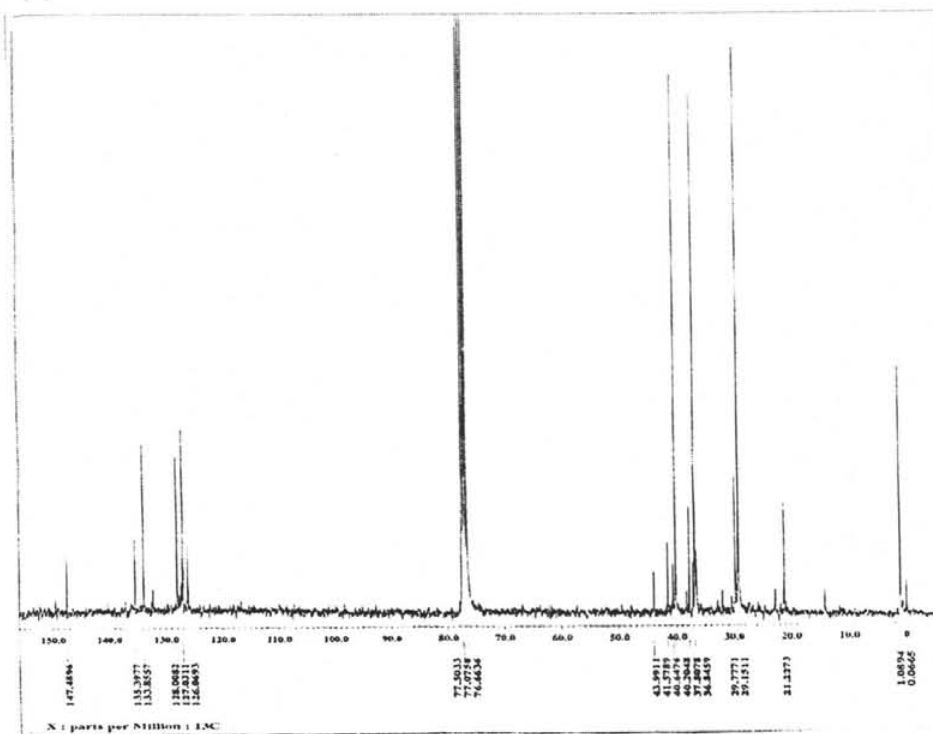
¹BuArSH, EMIE



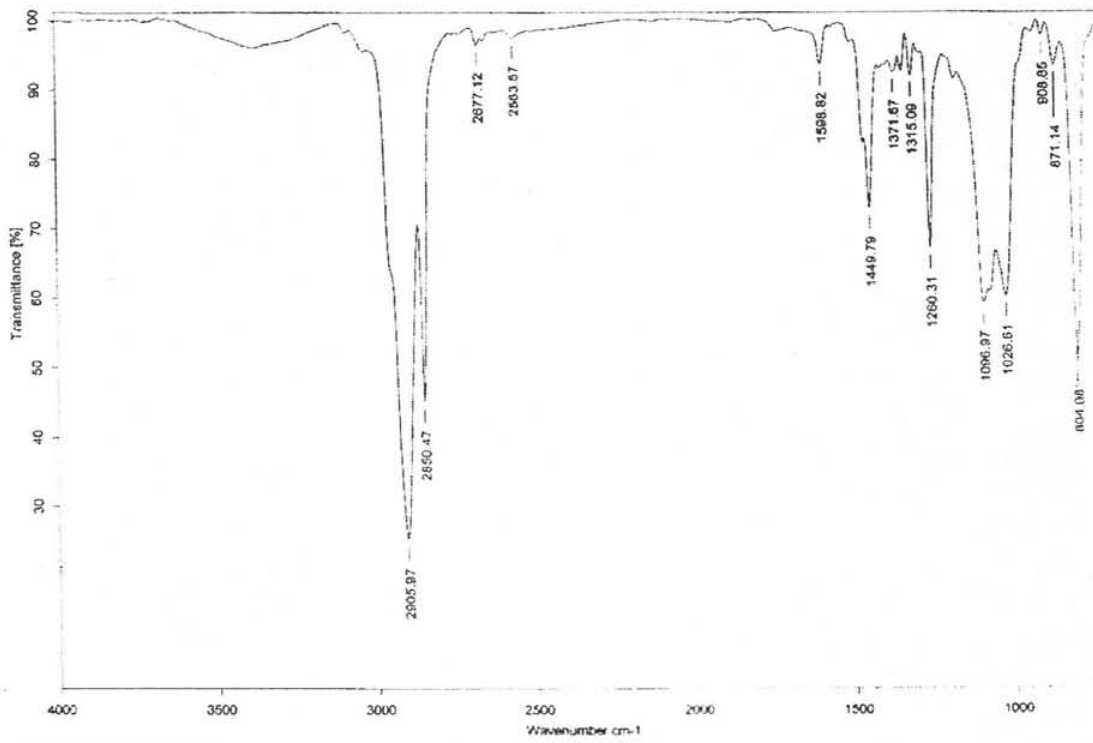
AdArSH, RMN ¹H



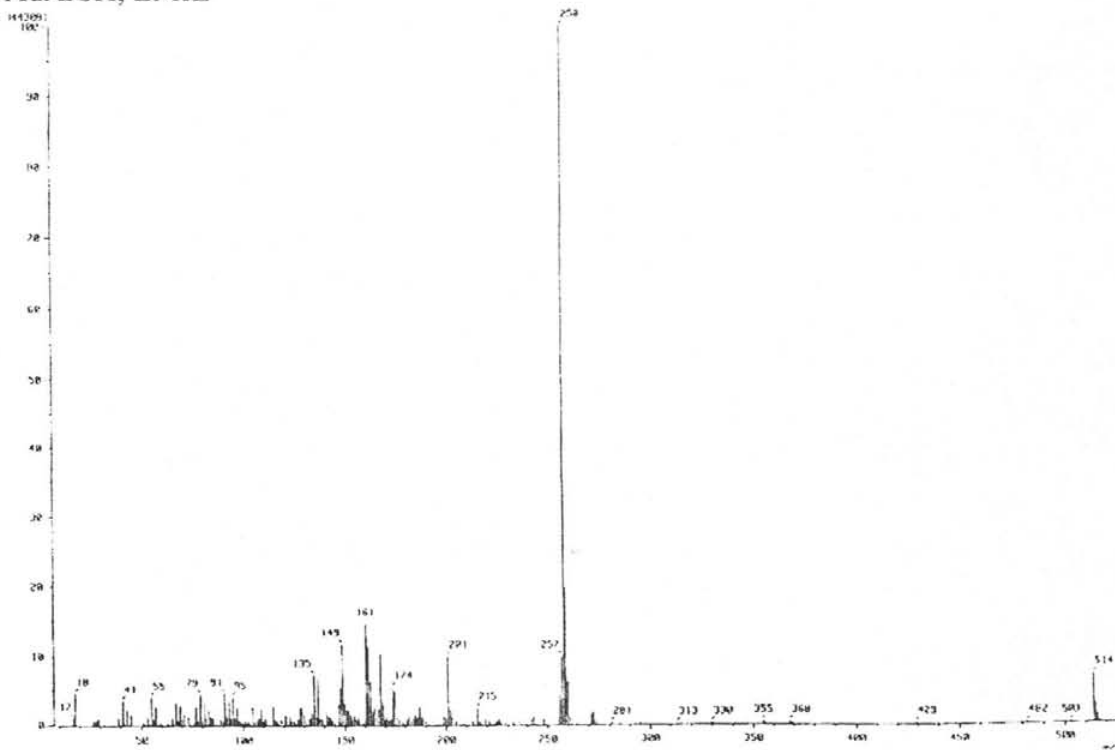
AdArSH, RMN ¹³C



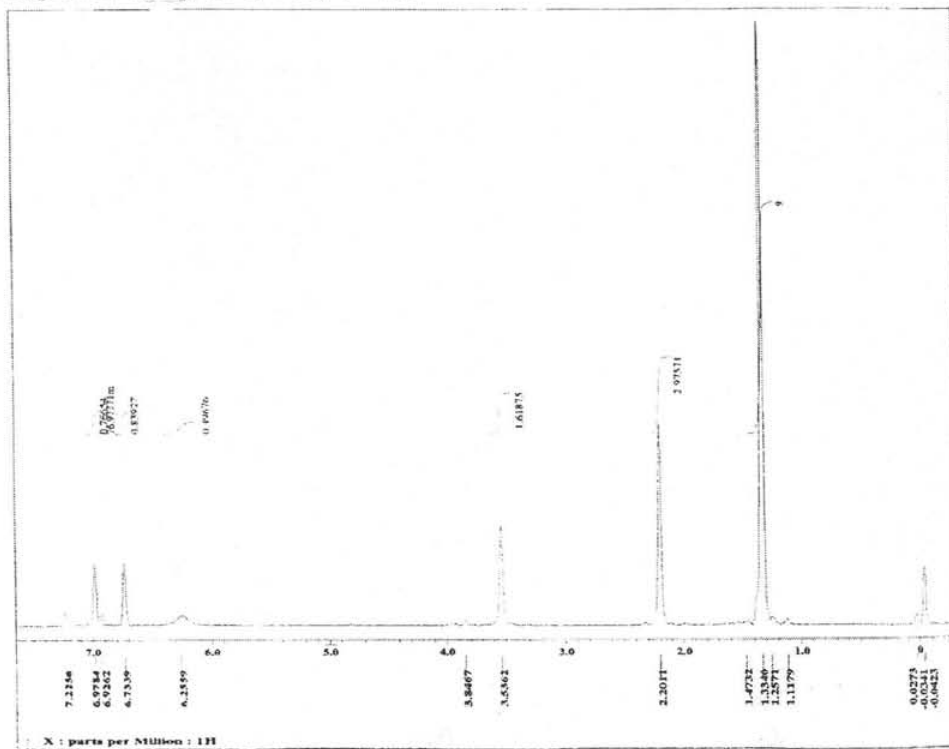
AdArSH, IR



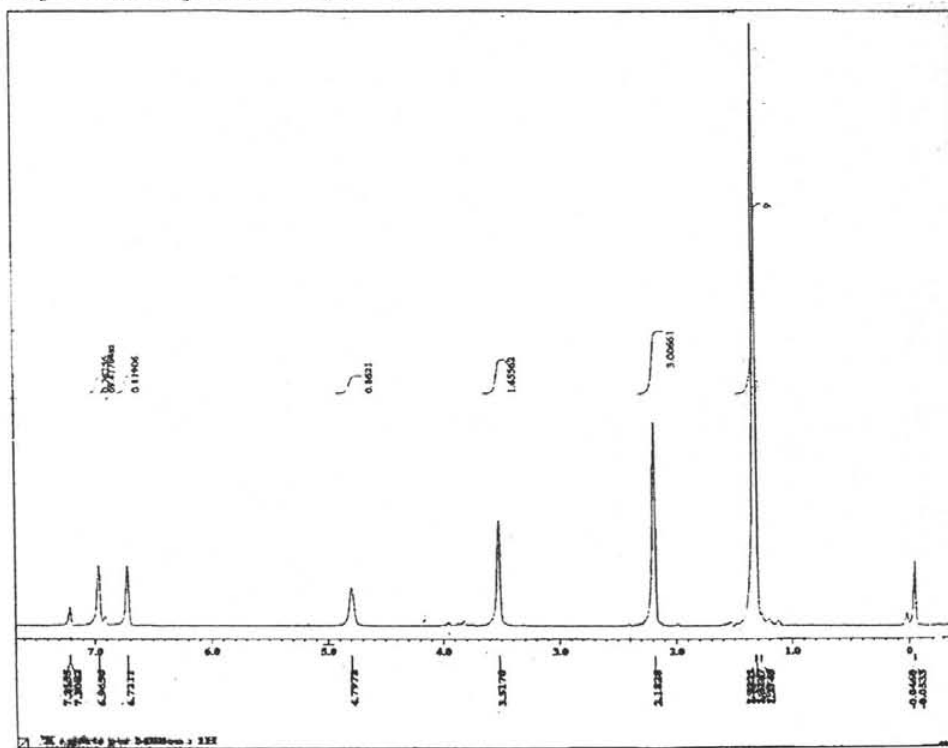
AdArSH, EMIE



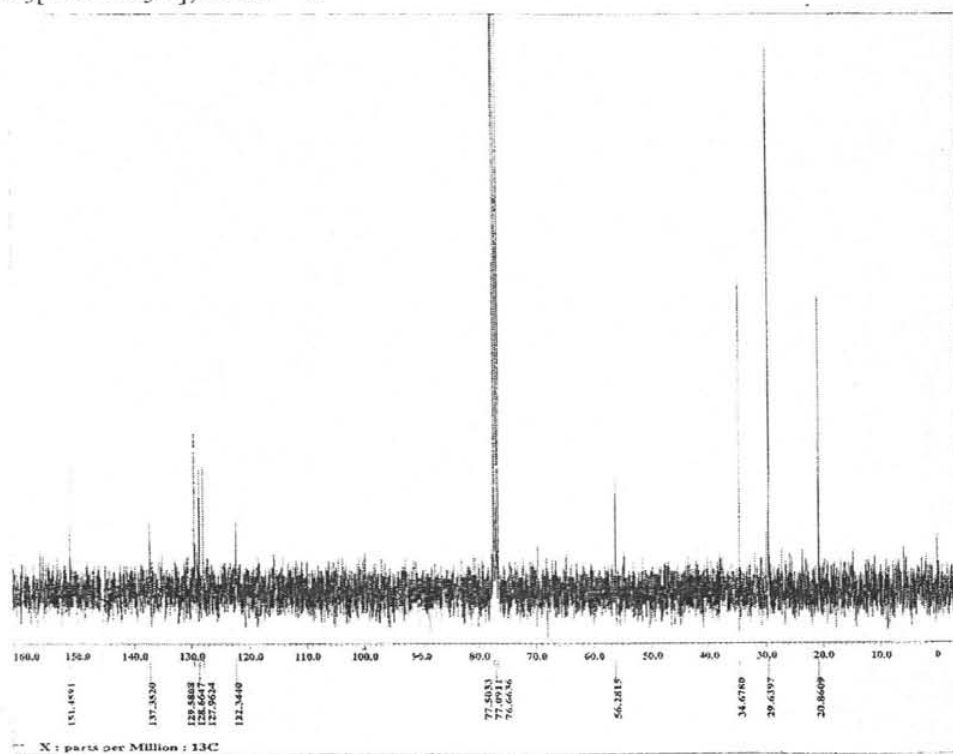
$H_3[{}^1BuArO_3N]$, RMN 1H , $\tau = 2$ s



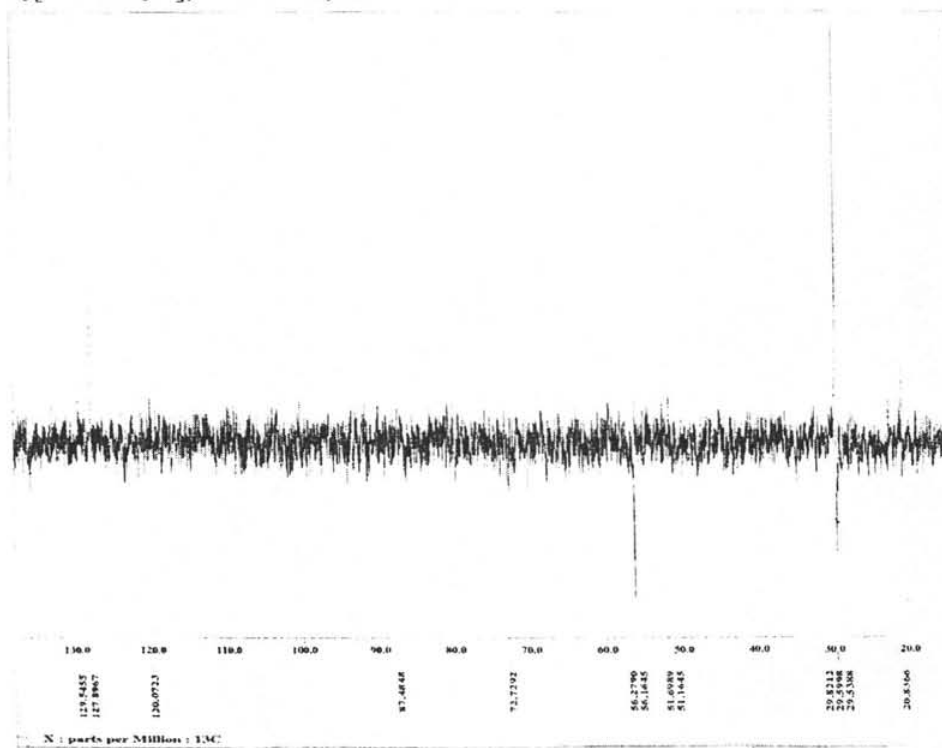
$H_3[{}^1BuArO_3N]$, RMN 1H , $\tau = 4$ s



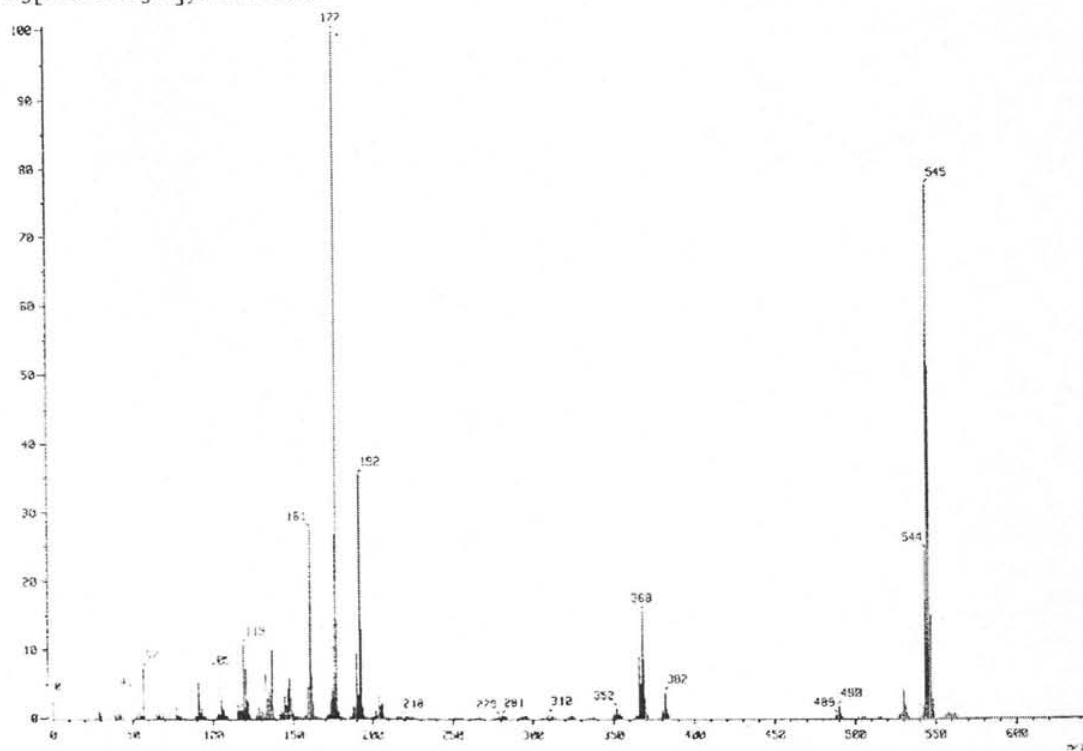
H₃[¹BuArO₃N], RMN ¹³C



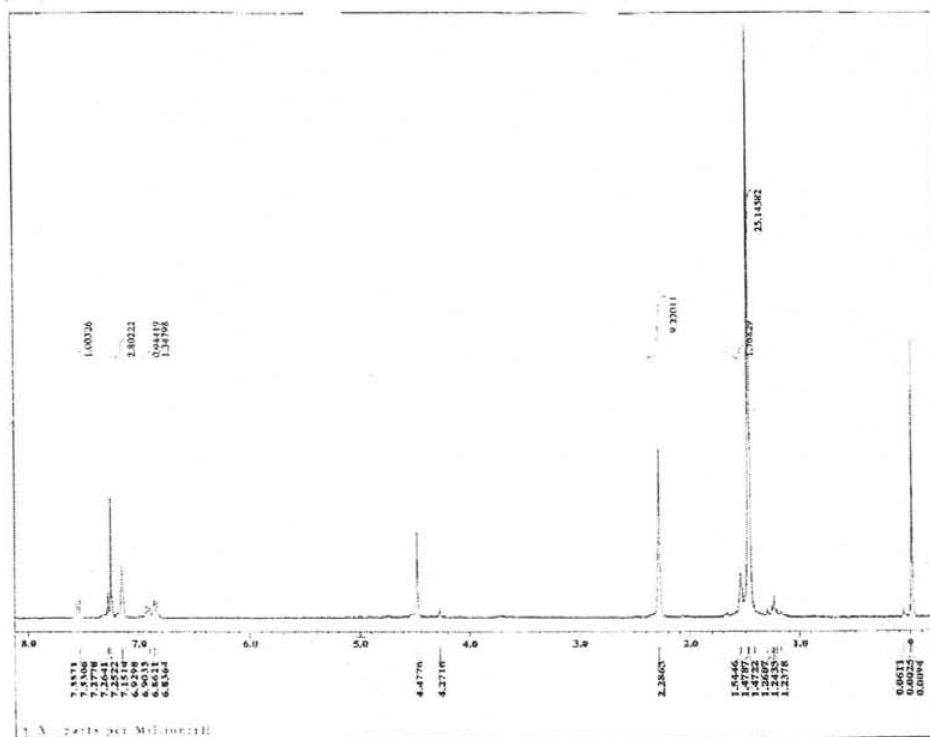
H₃[¹BuArO₃N], RMN ¹³C, DEPT 135°



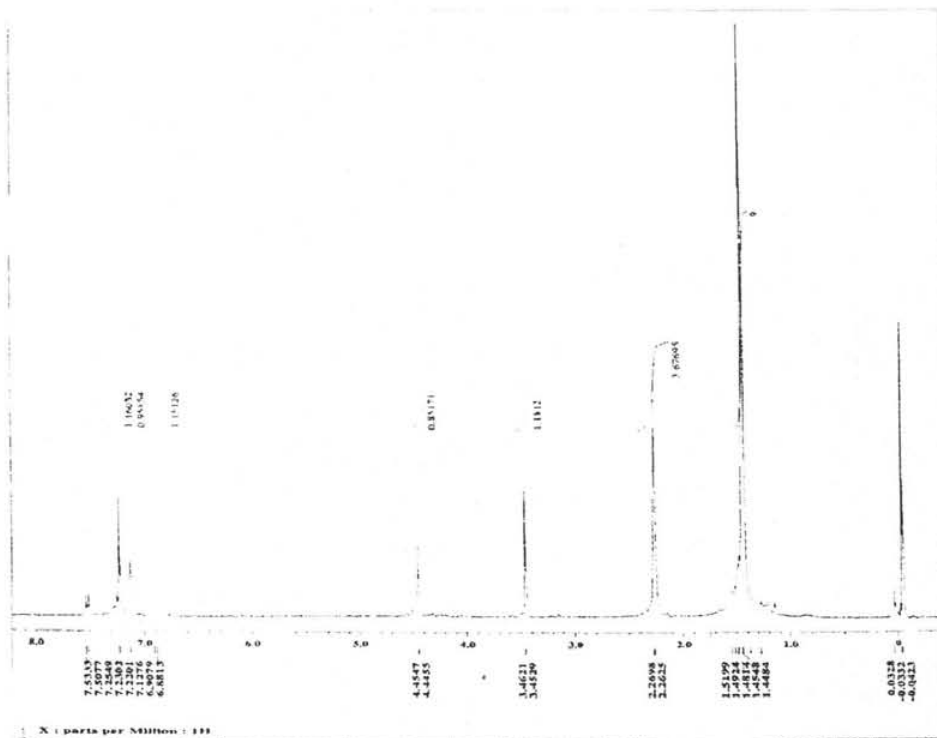
$H_3[{}^tBuArO_3N]^-$, EMFAB $^-$



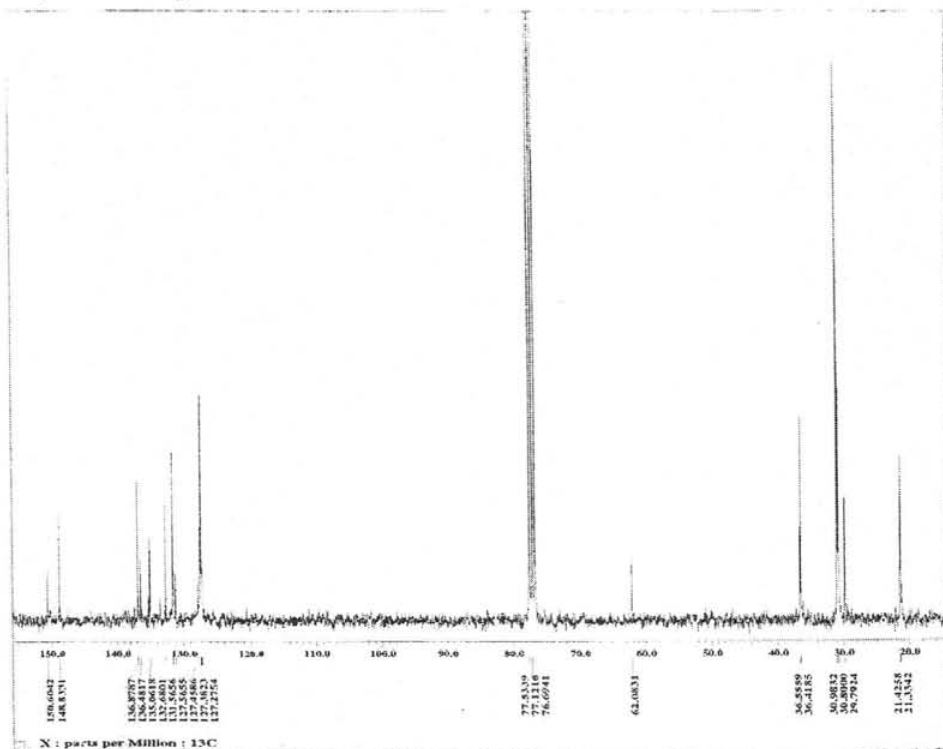
$H_3[{}^1BuArS_3N]$, RMN 1H , $\tau = 2$ s



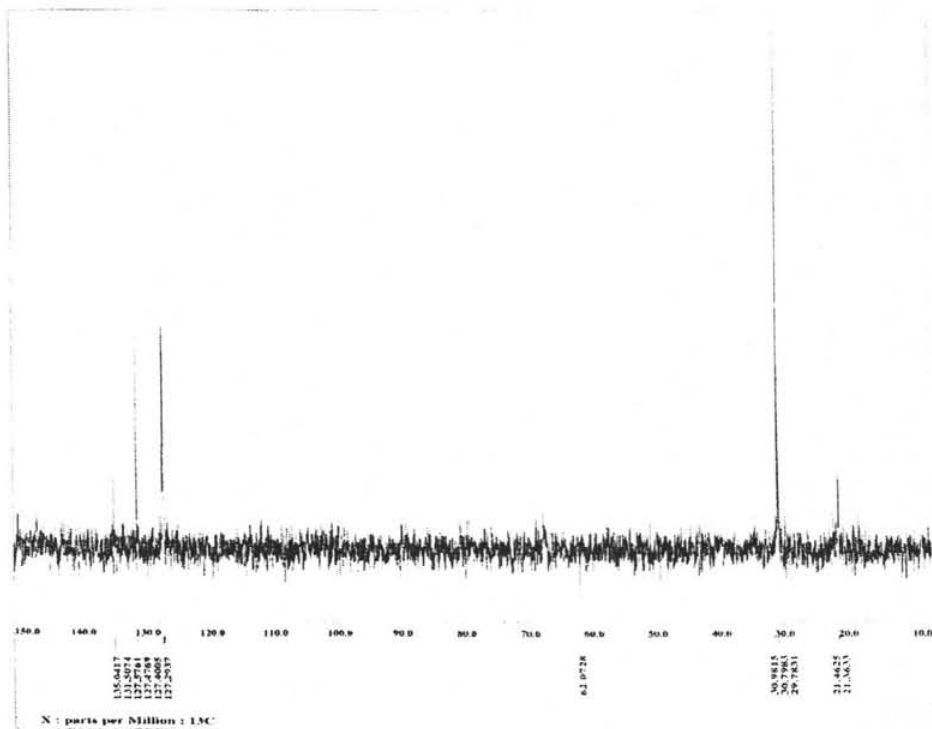
$H_3[{}^1BuArS_3N]$, RMN 1H , $\tau = 4$ s



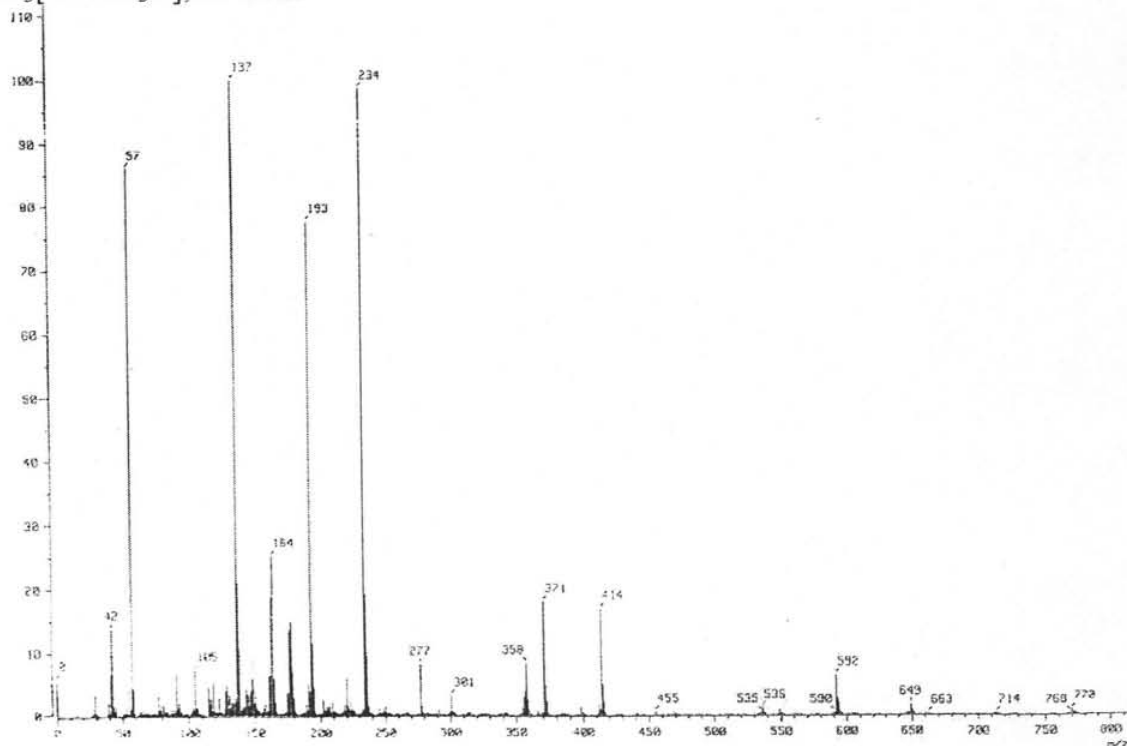
$H_3[{}^1BuArS_3N]$, RMN ${}^{13}C$



$H_3[{}^1BuArS_3N]$, RMN ${}^{13}C$, DEPT 135°



$H_3[{}^1BuArS_3N]$, EMFAB+



ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Anexo 2. Datos cristalográficos.

Tabla A1. Datos del cristal y de la refinación de los compuestos MeArOtioc, ¹ BuArOtioc, ¹ BuArStioc y ¹ BuTiocArOtioc.				
	MeArOtioc	¹ BuArOtioc	¹ BuArStioc	¹ BuTiocArOtioc
Fórmula	C ₁₁ H ₁₅ NOS	C ₁₄ H ₂₁ NOS	C ₁₄ H ₂₁ NOS	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ S ₂
Peso molecular	209.30	251.38	251.38	423.44
F(000)	448	1088	1088	896
Tamaño de cristal (mm)	0.24×0.19×0.04	0.36×0.26×0.22	0.45×0.10×0.10	0.30×0.22×0.16
Hábito cristalino	Prisma	Prisma	Prisma	Prisma
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómico	Ortorrómico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	Pbca	Pbca	P2 ₁ /c
a (Å)	9.135(1)	12.8815(9)	8.3186(8)	9.5032(5)
b (Å)	10.278(1)	12.5431(9)	13.3500(13)	21.4599(12)
c (Å)	13.147(2)	18.0191(13)	25.895(3)	11.7601(7)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	110.338(2)	90	90	113.7910(10)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	1157.4(2)	2911.4(4)	2875.8(5)	2194.5(2)
Z	4	8	8	4
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1.201	1.147	1.161	1.282
μ (mm ⁻¹)	0.249	0.208	0.211	0.495
Radiación MoKα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Difractómetro	Bruker Smart	Bruker Smart	Bruker Smart	Bruker Smart
θ min/max (°)	2.38/24.99	2.26/25.00	1.57/25.00	1.90/25.00
Reflejos colectados	9232	22080	21868	17814
Datos/restr/parámetros	2031/0/131	2569/0/160	2530/0/160	3851/0/234
Corrección a absorción	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna
R _{int}	0.0653	0.0529	0.0613	0.0511
R	0.0471	0.0562	0.0405	0.0639
R _w	0.0965	0.1356	0.0912	0.1664
Bondad de ajuste en F ²	0.910	0.959	0.935	0.994
Max/min picos (e Å ⁻³)	0.227/-0.135	0.307/-0.179	0.206/-0.155	0.812/-0.766

Tabla A.2.1 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para MeArOtioc. $U(\text{eq})$ se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3935(1)	6337(1)	2001(1)	82(1)
O(1)	1897(2)	8252(2)	1774(2)	75(1)
N(1)	3680(2)	8125(2)	3394(2)	65(1)
C(1)	1099(3)	7856(3)	697(2)	60(1)
C(2)	1271(3)	8609(2)	-122(2)	59(1)
C(3)	321(3)	8300(3)	-1167(2)	63(1)
C(4)	-750(3)	7291(3)	-1401(2)	61(1)
C(5)	-839(3)	6553(3)	-549(2)	66(1)
C(6)	73(3)	6837(3)	505(2)	67(1)
C(7)	2414(3)	9720(3)	112(2)	81(1)
C(8)	-1786(3)	6987(3)	-2546(2)	89(1)
C(9)	3176(3)	7601(2)	2415(2)	58(1)
C(10)	2959(3)	9269(3)	3690(2)	79(1)
C(11)	5052(3)	7612(3)	4240(2)	93(1)

Tabla A.2.2 Distancias de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] para MeArOtioc.

S(1)

-C(9)	1.651(3)
O(1)-C(9)	1.357(3)
O(1)-C(1)	1.408(3)
N(1)-C(9)	1.322(3)
N(1)-C(11)	1.455(3)
N(1)-C(10)	1.464(3)
C(1)-C(6)	1.369(3)
C(1)-C(2)	1.378(3)
C(2)-C(3)	1.384(3)
C(2)-C(7)	1.505(3)
C(3)-C(4)	1.385(3)
C(4)-C(5)	1.379(3)
C(4)-C(8)	1.506(4)
C(5)-C(6)	1.377(3)
C(9)-O(1)-C(1)	121.0(2)
C(9)-N(1)-C(11)	120.8(2)
C(9)-N(1)-C(10)	123.3(2)
C(11)-N(1)-C(10)	115.8(2)
C(6)-C(1)-C(2)	122.8(3)
C(6)-C(1)-O(1)	119.3(3)
C(2)-C(1)-O(1)	117.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	116.4(2)
C(1)-C(2)-C(7)	121.7(3)
C(3)-C(2)-C(7)	121.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)	122.9(3)
C(5)-C(4)-C(3)	117.9(2)
C(5)-C(4)-C(8)	120.3(3)
C(3)-C(4)-C(8)	121.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	121.0(3)
C(1)-C(6)-C(5)	119.0(3)
N(1)-C(9)-O(1)	109.7(2)
N(1)-C(9)-S(1)	126.7(2)
O(1)-C(9)-S(1)	123.6(2)

Table A.2.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **MeArOtioic**. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	73(1)	81(1)	88(1)	-15(1)	23(1)	14(1)
O(1)	87(1)	68(1)	60(1)	-8(1)	15(1)	16(1)
N(1)	62(1)	68(2)	62(2)	-7(1)	19(1)	-3(1)
C(1)	63(2)	60(2)	56(2)	-6(2)	17(2)	12(2)
C(2)	59(2)	49(2)	69(2)	-1(2)	22(2)	5(1)
C(3)	71(2)	63(2)	60(2)	4(1)	27(2)	6(2)
C(4)	61(2)	60(2)	61(2)	-6(2)	21(2)	5(2)
C(5)	63(2)	57(2)	78(2)	-5(2)	26(2)	1(1)
C(6)	79(2)	56(2)	70(2)	4(2)	33(2)	5(2)
C(7)	80(2)	71(2)	89(2)	-2(2)	26(2)	-5(2)
C(8)	85(2)	99(3)	73(2)	-10(2)	17(2)	-8(2)
C(9)	57(2)	58(2)	60(2)	-1(2)	21(2)	-3(1)
C(10)	85(2)	77(2)	75(2)	-20(2)	26(2)	-9(2)
C(11)	77(2)	112(3)	74(2)	-8(2)	8(2)	6(2)

Table A.2.4 Coordenadas de los hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **MeArOtioic**.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	405	8792	-1738	76
H(5)	-1526	5853	-688	79
H(6)	-6	6344	1077	80
H(7A)	2004	10447	386	97
H(7B)	2580	9969	-543	97
H(7C)	3388	9453	643	97
H(8A)	-2332	6187	-2554	106
H(8B)	-1160	6902	-2996	106
H(8C)	-2526	7678	-2816	106
H(10A)	3500	10039	3605	95
H(10B)	3020	9195	4431	95
H(10C)	1884	9323	3227	95
H(11A)	5133	6695	4133	111
H(11B)	4960	7761	4936	111
H(11C)	5969	8042	4209	111

Table A.3.1 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para ¹BuArOtioc. U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1806(1)	9391(1)	3325(1)	70(1)
O(1)	2376(1)	8661(1)	1989(1)	48(1)
N(1)	3078(2)	7825(2)	2939(1)	50(1)
C(1)	1713(2)	9393(2)	1634(1)	41(1)
C(2)	2139(2)	10154(2)	1164(1)	39(1)
C(3)	1419(2)	10791(2)	790(1)	43(1)
C(4)	356(2)	10721(2)	885(1)	49(1)
C(5)	-12(2)	9949(2)	1358(2)	56(1)
C(6)	655(2)	9286(2)	1726(2)	55(1)
C(7)	3312(2)	10281(2)	1040(1)	48(1)
C(8)	3867(2)	10464(3)	1783(2)	69(1)
C(9)	3737(3)	9289(3)	655(2)	77(1)
C(10)	3561(2)	11247(3)	551(2)	69(1)
C(11)	-370(2)	11474(2)	494(2)	70(1)
C(12)	2433(2)	8593(2)	2742(1)	45(1)
C(13)	3242(2)	7549(3)	3718(2)	67(1)
C(14)	3656(2)	7187(2)	2405(2)	63(1)

Tabla A.3.2 Distancias de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] para ¹BuArOtioc

S(1)-C(12)	1.660(3)	C(2)-C(7)	1.535(3)
O(1)-C(12)	1.363(3)	C(3)-C(4)	1.383(4)
O(1)-C(1)	1.407(3)	C(4)-C(5)	1.374(4)
N(1)-C(12)	1.321(3)	C(4)-C(11)	1.504(4)
N(1)-C(14)	1.456(3)	C(5)-C(6)	1.367(4)
N(1)-C(13)	1.461(3)	C(7)-C(9)	1.527(4)
C(1)-C(6)	1.380(4)	C(7)-C(10)	1.533(4)
C(1)-C(2)	1.390(3)	C(7)-C(8)	1.535(4)
C(2)-C(3)	1.397(3)		
C(12)-O(1)-C(1)	121.75(19)	N(1)-C(12)-O(1)	110.2(2)
C(12)-N(1)-C(14)	123.1(2)	N(1)-C(12)-S(1)	125.2(2)
C(12)-N(1)-C(13)	121.4(2)	O(1)-C(12)-S(1)	124.5(2)
C(14)-N(1)-C(13)	115.5(2)		
C(6)-C(1)-C(2)	122.1(2)		
C(6)-C(1)-O(1)	118.8(2)		
C(2)-C(1)-O(1)	119.0(2)		
C(1)-C(2)-C(3)	115.1(2)		
C(1)-C(2)-C(7)	123.3(2)		
C(3)-C(2)-C(7)	121.6(2)		
C(4)-C(3)-C(2)	124.2(2)		
C(5)-C(4)-C(3)	117.6(2)		
C(5)-C(4)-C(11)	121.2(3)		
C(3)-C(4)-C(11)	121.2(3)		
C(6)-C(5)-C(4)	120.9(3)		
C(5)-C(6)-C(1)	120.2(3)		
C(9)-C(7)-C(10)	107.9(2)		
C(9)-C(7)-C(2)	109.6(2)		
C(10)-C(7)-C(2)	111.8(2)		
C(9)-C(7)-C(8)	110.6(2)		
C(10)-C(7)-C(8)	106.6(2)		
C(2)-C(7)-C(8)	110.3(2)		

Table A.3.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **'BuArOtioc**. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	82(1)	82(1)	46(1)	3(1)	13(1)	28(1)
O(1)	56(1)	50(1)	39(1)	4(1)	2(1)	11(1)
N(1)	63(2)	45(1)	43(1)	3(1)	-5(1)	8(1)
C(1)	47(2)	44(2)	34(1)	2(1)	-1(1)	3(1)
C(2)	43(2)	45(2)	28(1)	-6(1)	1(1)	3(1)
C(3)	52(2)	45(2)	33(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(4)	49(2)	55(2)	43(2)	-8(1)	-8(1)	7(1)
C(5)	36(2)	76(2)	57(2)	-4(2)	-1(1)	-2(1)
C(6)	53(2)	61(2)	51(2)	9(1)	5(1)	-12(2)
C(7)	39(2)	61(2)	43(2)	6(1)	8(1)	-1(1)
C(8)	42(2)	103(3)	61(2)	10(2)	-5(2)	-12(2)
C(9)	71(2)	89(2)	72(2)	-4(2)	28(2)	15(2)
C(10)	56(2)	87(2)	66(2)	20(2)	12(2)	-8(2)
C(11)	61(2)	82(2)	67(2)	-5(2)	-16(2)	18(2)
C(12)	51(2)	46(2)	39(1)	5(1)	4(1)	-3(1)
C(13)	85(2)	65(2)	51(2)	17(2)	-6(2)	8(2)
C(14)	79(2)	51(2)	58(2)	-7(2)	-8(2)	15(2)

Table A.3.4 Coordenadas de los hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **'BuArOtioc**.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	1670	11294	456	52
H(5)	-724	9877	1428	67
H(6)	394	8761	2040	66
H(8A)	4599	10539	1698	82
H(8B)	3746	9867	2105	82
H(8C)	3604	11101	2011	82
H(9A)	3429	9224	172	93
H(9B)	3573	8670	944	93
H(9C)	4477	9351	605	93
H(10A)	3277	11138	64	83
H(10B)	4300	11332	515	83
H(10C)	3262	11876	766	83
H(11A)	-1033	11136	428	84
H(11B)	-87	11658	18	84
H(11C)	-454	12108	786	84
H(13A)	3950	7694	3851	80
H(13B)	3098	6805	3790	80
H(13C)	2787	7966	4023	80
H(14A)	3301	7191	1937	75
H(14B)	3712	6468	2583	75
H(14C)	4339	7482	2343	75

Table A.4.1 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para ¹BuArStioc. U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
S(1)	9069(1)	1599(1)	6270(1)	60(1)
O(1)	6996(2)	549(1)	5713(1)	74(1)
N(1)	6964(2)	2219(1)	5576(1)	58(1)
C(1)	9230(3)	380(2)	6543(1)	48(1)
C(2)	10589(2)	-241(2)	6499(1)	43(1)
C(3)	10497(3)	-1155(2)	6760(1)	47(1)
C(4)	9194(3)	-1466(2)	7048(1)	47(1)
C(5)	7897(3)	-836(2)	7080(1)	60(1)
C(6)	7923(3)	72(2)	6833(1)	60(1)
C(7)	12119(2)	34(2)	6200(1)	53(1)
C(8)	13414(3)	-773(2)	6241(1)	85(1)
C(9)	11733(3)	163(2)	5624(1)	79(1)
C(10)	12865(3)	993(2)	6422(1)	79(1)
C(11)	9205(3)	-2454(2)	7327(1)	67(1)
C(12)	7492(3)	1382(2)	5806(1)	51(1)
C(13)	5708(3)	2128(2)	5192(1)	85(1)
C(14)	7466(3)	3225(2)	5707(1)	60(1)

Tabla A.4.2 Distancias de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] para ¹BuArStioc

S(1)-C(1)	1.780(2)	C(2)-C(7)	1.534(3)
S(1)-C(12)	1.802(2)	C(3)-C(4)	1.381(3)
O(1)-C(12)	1.210(2)	C(4)-C(5)	1.370(3)
N(1)-C(12)	1.341(3)	C(4)-C(11)	1.503(3)
N(1)-C(13)	1.446(3)	C(5)-C(6)	1.370(3)
N(1)-C(14)	1.447(3)	C(7)-C(8)	1.528(3)
C(1)-C(6)	1.384(3)	C(7)-C(10)	1.535(3)
C(1)-C(2)	1.407(3)	C(7)-C(9)	1.537(3)
C(2)-C(3)	1.396(3)		
C(1)-S(1)-C(12)	99.89(11)	O(1)-C(12)-N(1)	124.4(2)
C(12)-N(1)-C(13)	118.19(19)	O(1)-C(12)-S(1)	121.95(18)
C(12)-N(1)-C(14)	125.0(2)	N(1)-C(12)-S(1)	113.63(17)
C(13)-N(1)-C(14)	116.63(19)		
C(6)-C(1)-C(2)	120.0(2)		
C(6)-C(1)-S(1)	115.35(17)		
C(2)-C(1)-S(1)	124.60(17)		
C(3)-C(2)-C(1)	115.64(19)		
C(3)-C(2)-C(7)	119.89(19)		
C(1)-C(2)-C(7)	124.45(19)		
C(4)-C(3)-C(2)	124.5(2)		
C(5)-C(4)-C(3)	117.8(2)		
C(5)-C(4)-C(11)	121.0(2)		
C(3)-C(4)-C(11)	121.2(2)		
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(2)		
C(5)-C(6)-C(1)	121.9(2)		
C(8)-C(7)-C(2)	112.42(18)		
C(8)-C(7)-C(10)	106.09(19)		
C(2)-C(7)-C(10)	110.30(19)		
C(8)-C(7)-C(9)	107.0(2)		
C(2)-C(7)-C(9)	110.11(18)		
C(10)-C(7)-C(9)	110.8(2)		

Table A.4.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $^1\text{BuArStioc}$. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	60(1)	43(1)	76(1)	4(1)	-11(1)	0(1)
O(1)	92(1)	44(1)	86(1)	1(1)	-25(1)	-8(1)
N(1)	62(1)	44(1)	68(1)	5(1)	-10(1)	1(1)
C(1)	50(1)	45(1)	48(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(2)	44(1)	43(1)	42(1)	-1(1)	-4(1)	0(1)
C(3)	44(1)	46(1)	49(1)	0(1)	-6(1)	3(1)
C(4)	52(1)	49(1)	41(1)	3(1)	-4(1)	-5(1)
C(5)	57(2)	67(2)	57(2)	6(1)	14(1)	-4(1)
C(6)	54(2)	61(2)	65(2)	1(1)	9(1)	10(1)
C(7)	45(1)	51(1)	64(2)	6(1)	8(1)	-2(1)
C(8)	59(2)	82(2)	114(2)	19(2)	29(2)	10(1)
C(9)	86(2)	85(2)	65(2)	9(2)	22(2)	-2(2)
C(10)	54(2)	76(2)	108(2)	-2(2)	3(2)	-15(1)
C(11)	73(2)	62(2)	66(2)	12(1)	-2(1)	-7(1)
C(12)	53(1)	44(1)	56(2)	2(1)	2(1)	3(1)
C(13)	92(2)	74(2)	89(2)	16(2)	-30(2)	-2(2)
C(14)	72(2)	43(1)	65(2)	5(1)	6(1)	8(1)

Table A.4.4 Coordenadas de los hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $^1\text{BuArStico}$.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	11375	-1584	6737	56
H(5)	6997	-1025	7269	72
H(6)	7037	494	6861	72
H(8A)	13680	-879	6598	102
H(8B)	14356	-561	6057	102
H(8C)	13021	-1386	6094	102
H(9A)	11263	-443	5493	94
H(9B)	12706	305	5438	94
H(9C)	10991	707	5580	94
H(10A)	12144	1545	6369	95
H(10B)	13867	1127	6251	95
H(10C)	13052	908	6785	95
H(11A)	9533	-2353	7678	80
H(11B)	9943	-2901	7159	80
H(11C)	8145	-2738	7320	80
H(13A)	6038	2457	4880	102
H(13B)	4742	2435	5319	102
H(13C)	5511	1432	5123	102
H(14A)	6587	3575	5866	72
H(14B)	7789	3572	5400	72
H(14C)	8354	3195	5944	72

Table A.5.1 Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para ¹BuTiocArOtioc. U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
S(1)	8992(1)	796(1)	6530(1)	65(1)
S(2)	5506(1)	1594(1)	3165(1)	54(1)
O(1)	8932(2)	1831(1)	5263(2)	42(1)
N(1)	7948(3)	1936(1)	6648(3)	50(1)
N(2)	6324(3)	410(1)	3566(3)	49(1)
C(1)	8324(3)	1108(1)	3568(3)	37(1)
C(2)	9360(4)	1507(1)	4425(3)	38(1)
C(3)	10781(4)	1652(2)	4404(3)	39(1)
C(4)	11101(4)	1374(2)	3465(3)	44(1)
C(5)	10096(4)	976(2)	2588(3)	42(1)
C(6)	8726(4)	845(2)	2664(3)	41(1)
C(7)	6731(4)	990(2)	3490(3)	41(1)
C(8)	10480(5)	694(2)	1572(3)	57(1)
C(9)	11925(4)	2112(2)	5331(3)	45(1)
C(10)	12323(5)	1923(2)	6668(4)	71(1)
C(11)	11231(5)	2767(2)	5100(4)	68(1)
C(12)	13445(4)	2142(2)	5168(4)	73(1)
C(13)	8593(4)	1533(2)	6143(3)	44(1)
C(14)	7631(5)	2573(2)	6234(4)	63(1)
C(15)	7487(5)	1728(2)	7630(4)	73(1)
C(16)	4743(4)	263(2)	3358(4)	71(1)
C(17)	7390(5)	-115(2)	3948(4)	62(1)
C(18)	4425(9)	1015(4)	9965(7)	171(4)
Cl(1)	5658(2)	987(1)	9300(2)	132(1)
Cl(2)	2744(2)	688(1)	9355(2)	144(1)

Tabla A.5.2 Distancias de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] para ¹BuTiocArOtioc

S(1)-C(13)	1.647(4)	C(18)-Cl(1)	1.652(7)
S(2)-C(7)	1.680(3)		
O(1)-C(13)	1.360(4)		
O(1)-C(2)	1.394(4)		
N(1)-C(13)	1.331(4)		
N(1)-C(14)	1.440(5)		
N(1)-C(15)	1.461(5)		
N(2)-C(7)	1.318(4)		
N(2)-C(16)	1.455(5)		
N(2)-C(17)	1.459(5)		
C(1)-C(2)	1.385(4)		
C(1)-C(6)	1.385(4)		
C(1)-C(7)	1.501(4)		
C(2)-C(3)	1.396(4)		
C(3)-C(4)	1.392(4)		
C(3)-C(9)	1.546(5)		
C(4)-C(5)	1.382(5)		
C(5)-C(6)	1.370(5)		
C(5)-C(8)	1.510(4)		
C(9)-C(10)	1.517(5)		
C(9)-C(11)	1.531(5)		
C(9)-C(12)	1.534(5)		
C(18)-Cl(2)	1.623(8)		

Tabla A.5.2 Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para ¹BuTiocArOtioc.(continuación)

C(13)-O(1)-C(2)	122.0(3)
C(13)-N(1)-C(14)	122.5(3)
C(13)-N(1)-C(15)	119.5(3)
C(14)-N(1)-C(15)	117.9(3)
C(7)-N(2)-C(16)	120.3(3)
C(7)-N(2)-C(17)	124.3(3)
C(16)-N(2)-C(17)	115.2(3)
C(2)-C(1)-C(6)	118.4(3)
C(2)-C(1)-C(7)	123.4(3)
C(6)-C(1)-C(7)	117.9(3)
C(1)-C(2)-O(1)	119.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)	122.2(3)
O(1)-C(2)-C(3)	117.5(3)
C(4)-C(3)-C(2)	116.2(3)
C(4)-C(3)-C(9)	121.1(3)
C(2)-C(3)-C(9)	122.7(3)
C(5)-C(4)-C(3)	123.4(3)
C(6)-C(5)-C(4)	117.8(3)
C(6)-C(5)-C(8)	120.6(3)
C(4)-C(5)-C(8)	121.5(3)
C(5)-C(6)-C(1)	122.0(3)
N(2)-C(7)-C(1)	118.1(3)
N(2)-C(7)-S(2)	123.3(3)
C(1)-C(7)-S(2)	118.3(2)
C(10)-C(9)-C(11)	109.8(3)
C(10)-C(9)-C(12)	106.7(3)
C(11)-C(9)-C(12)	107.4(3)
C(10)-C(9)-C(3)	111.8(3)
C(11)-C(9)-C(3)	109.4(3)
C(12)-C(9)-C(3)	111.6(3)
N(1)-C(13)-O(1)	109.1(3)
N(1)-C(13)-S(1)	126.7(3)
O(1)-C(13)-S(1)	124.2(3)
Cl(2)-C(18)-Cl(1)	122.3(4)

Table A.5.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para ¹BuTiocArOtioc. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	85(1)	58(1)	58(1)	14(1)	34(1)	8(1)
S(2)	45(1)	59(1)	63(1)	4(1)	26(1)	12(1)
O(1)	48(1)	40(1)	45(1)	-5(1)	26(1)	-1(1)
N(1)	51(2)	60(2)	47(2)	-13(2)	29(2)	-8(2)
N(2)	47(2)	47(2)	56(2)	1(1)	25(2)	-3(1)
C(1)	37(2)	36(2)	40(2)	4(1)	18(2)	5(1)
C(2)	43(2)	37(2)	36(2)	1(1)	19(2)	6(1)
C(3)	38(2)	39(2)	38(2)	4(1)	15(2)	4(1)
C(4)	38(2)	49(2)	49(2)	3(2)	23(2)	5(2)
C(5)	45(2)	42(2)	42(2)	2(2)	21(2)	8(2)
C(6)	41(2)	43(2)	40(2)	-4(2)	15(2)	0(2)
C(7)	42(2)	48(2)	35(2)	-2(2)	17(2)	1(2)
C(8)	62(2)	63(2)	54(2)	-6(2)	33(2)	3(2)
C(9)	40(2)	49(2)	45(2)	-4(2)	16(2)	-4(2)

Table A.5.3. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para ¹BuTioArOtioc. El exponente del factor de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ (continuación)

C(10)	74(3)	77(3)	49(2)	-7(2)	11(2)	-19(2)
C(11)	63(3)	51(2)	89(3)	-1(2)	29(2)	-10(2)
C(12)	45(2)	95(3)	77(3)	-25(2)	23(2)	-14(2)
C(13)	40(2)	57(2)	34(2)	-4(2)	15(2)	-9(2)
C(14)	65(3)	57(3)	84(3)	-18(2)	47(2)	-3(2)
C(15)	74(3)	106(4)	51(2)	-16(2)	39(2)	-11(3)
C(16)	56(2)	76(3)	84(3)	-1(2)	31(2)	-20(2)
C(17)	72(3)	41(2)	75(3)	1(2)	33(2)	-2(2)
C(18)	148(7)	257(10)	123(6)	-101(6)	71(5)	-57(7)
Cl(1)	119(1)	178(2)	100(1)	11(1)	45(1)	-21(1)
Cl(2)	136(2)	153(2)	168(2)	-70(1)	87(1)	-34(1)

Table A.5.4 Coordenadas de los hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para ¹BuTioArOtioc.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	12039	1460	3426	52
H(6)	8045	571	2093	50
H(8A)	10775	267	1767	68
H(8B)	11314	921	1505	68
H(8C)	9596	716	796	68
H(10A)	11429	1965	6850	85
H(10B)	13127	2188	7214	85
H(10C)	12664	1498	6788	85
H(11A)	10321	2772	5265	82
H(11B)	10972	2883	4250	82
H(11C)	11966	3058	5640	82
H(12A)	14126	2432	5754	87
H(12B)	13249	2276	4339	87
H(12C)	13912	1737	5308	87
H(14A)	8581	2797	6475	76
H(14B)	7006	2763	6607	76
H(14C)	7096	2582	5346	76
H(15A)	6577	1476	7275	88
H(15B)	7279	2084	8032	88
H(15C)	8301	1487	8227	88
H(16A)	4494	460	3986	85
H(16B)	4631	-180	3396	85
H(16C)	4063	412	2554	85
H(17A)	7176	-392	3257	74
H(17B)	7270	-335	4615	74
H(17C)	8426	36	4224	74
H(18A)	4944	840	10791	205
H(18B)	4252	1452	10075	205