

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"Síntesis y reactividad de los ésteres 3hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo frente Fe₂(CO)₉"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

PRESENTA:

RICARDO CORONA SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Presidente	Dr. Cecilio Álvarez Toledano
Vocal	Dr. Carlos Damián Zea
Secretario	Dra. Ma. del Carmen V. Ortega Alfaro
1er. Suplente	Dr. Héctor García Ortega
2°. Suplente	Dr. Fernando Cortés Guzmán

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Este trabajo se realizó en el Laboratorio 4D del Edificio A de la Facultad de Química y Laboratorio de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM.

Asesor del tema

Sustentante

Dra. Ma. del Carmen V. Ortega Ricardo Corona Sánchez Alfaro

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Instituto de Química de la U.N.A.M.

A los miembros del H. Jurado.

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano.

A la Dra. Carmen Ortega Alfaro

Al Dr. José Guadalupe López

A los Técnicos de IR, EM, Difracción de Rayos X :

Q. F. B. Ma. Del Rocío Patiño, I.Q. Luis Velasco, M. en C. Javier Pérez, Dr. Rubén Alfredo Toscano

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN211706-2

Por la beca otorgada para realizar éste proyecto

A todos aquellos que contribuyeron a la realización de éste trabajo

Dedicatorias

A mis padres

Por todo su apoyo brindado a lo largo de mi vida, especialmente a mi madre Teresa Sánchez, por darme su amor, cariño y por su apoyo incondicional, ya que gracias a su esfuerzo y dedicación he llegado a cumplir una de mis primeras metas. Gracias por darme la confianza para seguir adelante, éste logro es para ti.

A mis abuelos

Gonzalo (Q.E.P.D.) y Socorro por brindarme su cariño y protección. Los quiero mucho.

A mis hermanos

Fernando y Miguel, por ser mis amigos durante todos estos años, ambos son muy valiosos para mí.

A mis tíos

Alejandro, Rosalía, Rodolfo, Marisela, Gerardo, al igual que a Francisco, por todo el apoyo que me brindaron ya que gracias a su apoyo desinteresado he logrado cumplir este sueño. Gracias por brindarme su gentil ayuda.

A mis amigos y compañeros de clase

Por su compañía y por todos los buenos momentos que pasamos juntos.

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Por haberme invitado en su grupo de trabajo, por su apoyo y comprensión. Sinceramente gracias

A la Dra. Carmen Ortega y al Dr. José López

Por su comprensión, paciencia y dedicación, gracias por confiar en mí, ustedes son pieza clave para que alcanzara ésta meta.

A todos ustedes mil gracias Ricardo Corona Sánchez

ÍNDICE

Síntesis y reactividad de los ditioésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2propenditioato de metilo frente Fe₂(CO)₉

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO PRIMERO

1

1. ANTECEDENTES

2

3.

1.1. Reactividad de compuestos α , β -insaturados hacia carbonilos de hierro.	3
1.2. Aplicaciones de los complejos de Fe	4
1.3. Complejos de hierro. Nuevos patrones de coordinación	5
1.4. Los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioícos	10
1.5. Los ditioésteres 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioato de metilo	13
1.6. Reactividad de ditioésteres frente a Fe ₂ (CO) ₉	15
CAPÍTULO SEGUNDO OBJETIVOS CAPÍTULO TERCERO	17
PARTE EXPERIMENTAL 3.1. Instrumentación y reactivos utilizados	18

3.2.	Procedimiento general para la síntesis de los ácidos 3-hidroxi-3-	
	(p-R-fenil)-2-propenditioícos.	19
3.3.	Procedimiento general para la síntesis de los ditioésteres 3-hidroxi-	
	3-(<i>p</i> -R-fenil)-2-propenditioato de metilo.	21
3.4.	Procedimiento general para la síntesis de los complejos [ditioéster	
	3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioato de metilo] Fe ₂ (CO) ₆ .	23

CAPÍTULO CUARTO

4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
	4.1. Ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioícos.	25
	4.2. Ditioésteres 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioato de metilo.	28
	4.3. Complejos [ditioéster 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioato	
	de metilo] $Fe_2(CO)_{6}$	31
CC	ONCLUSIONES	45
BI	BLIOGRAFÍA	46

INTRODUCCIÓN

La química organometálica ha experimentado en las últimas décadas un importante desarrollo debido al interés teórico de los compuestos organometálicos y principalmente por sus aplicaciones tanto en síntesis orgánica como en ciertos procesos de interés industrial, en especial por sus importantes aplicaciones en catálisis.

Una de las áreas de mayor interés en la química organometálica del hierro es principalmente la que se refiere a la química de compuestos diénicos, debido a su alto impacto en la síntesis orgánica.

Es conocido que los complejos carbonílicos de hierro tales como el Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉ y Fe₃(CO)₁₂ se coordinan a sistemas diénicos generando complejos de tipo η^2 tetracarbonilhierro ó η^4 -tricarbonilhierro. Los complejos de hierro (0) de cetonas α,β insaturadas han sido sintetizados desde hace varios años, a pesar de ésto, los compuestos de este tipo han sido menos estudiados que los correspondientes dienos conjugados.

Sin embargo se ha encontrado que sistemas carbonílicos α , β -insaturados que contienen átomos de azufre en la posición β al carbonilo, cuando reaccionan con los carbonilos de hierro, no responden a los patrones tradicionales de la reactividad de los sistemas diénicos, sino que producen complejos dinucleares de Fe tipo μ o complejos dinucleares en los cuales muestran activación parcial o total de los enlaces C-S.

En la literatura existen pocos reportes acerca de la síntesis de complejos utilizando como ligantes a ditioésteres, y es aún menos estudiada la reactividad de este tipo de ligantes hacia la formación de complejos de hierro, de esta manera los ditioésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo representan una buena fuente para la obtención de nuevos complejos de hierro que puedan aportar al entendimiento de los factores responsables de estos nuevos patrones de coordinación.

Debido a las diferencias observadas en la reactividad hacia el Fe₂(CO)₉ con ligantes estructuralmente semejantes, en este trabajo se propone contribuir al estudio de la química organometálica, estudiando la reactividad los ésteres 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioato de metilo hacia la especie activa [Fe(CO)₄] que es generada *in situ* a partir del Fe₂(CO)₉ y observar si el arreglo estructural de los ligantes produce cambios en los patrones de coordinación.

En el presente trabajo se describe la síntesis de tres ligantes, los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo, a partir de sus respectivos ditioácidos, así como una descripción detallada de sus características espectroscópicas y una comparación con los resultados reportados por la literatura.

De igual forma, se aborda la síntesis y caracterización de los complejos de hierro obtenidos a partir de la reacción del $Fe_2(CO)_9$ con los ditioésteres sintetizados. Se hace énfasis en la búsqueda de las condiciones de reacción más apropiadas para la obtención de estos compuestos y se hace una breve discusión acerca de la reactividad encontrada.

1. ANTECEDENTES

1.1. Reactividad de compuestos α,β-insaturados hacia carbonilos de hierro.

Los carbonilos de hierro tales como el Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉ y Fe₃(CO)₁₂ se coordinan a sistemas diénicos generando complejos de tipo η^2 -tetracarbonilhierro ó η^4 tricarbonilhierro. Las especies reactivas [Fe(CO)₃] y [Fe(CO)₄] se generan *in situ* a partir de Fe(CO)₅ ó Fe₂(CO)₉ mediante calentamiento, sonicación o irradiación ultravioleta.¹

Unos de los primeros informes relacionados a la formación de complejos de hierro data de los años 60's cuando Weiss² encontró que al tratar una suspensión de Fe₂(CO)₉, en un disolvente inerte a temperatura ambiente y en presencia de cinamaldehído, se obtiene el complejo η^2 - [Fe(CO)₄] el cual, por calentamiento a reflujo, genera el correspondiente complejo η^4 -[Fe(CO)₃] (Esquema 1).



A partir de estos estudios se han generado numerosos informes como resultado de las investigaciones tanto en la síntesis de complejos η^2 y η^4 , así como de sus posibles aplicaciones.

1.2. Aplicaciones de los complejos de Fe

Algunos complejos de hierro han resultado útiles como agentes de transferencia de unidades de $[Fe(CO)_3]$, en reacciones donde los carbonílos metálicos de hierro resultan ineficaces, tal es el caso del complejo η^4 - $[Fe(CO)_3]$ de la bencilidenacetona (Esquema 2), sintetizado por primera vez en 1972 por Lewis³.



Esquema 2

Otros complejos igualmente utilizados como agentes de transferencia de unidades de $[Fe(CO)_3]$ son los desarrollados por Grevels y colaboradores⁴, quienes a través de una reacción fotolítica entre el pentacarbonilo de hierro y un exceso de *cis*-cicloocteno, obtienen el *Bis*-(n²-*cis*-cicloocteno)Fe(CO)₃. Otro complejo de transferencia utilizado es el o también los complejos η^4 [Fe(CO)₃]-1-azabuta-1,3-dieno desarrollado por el grupo de Knölker.⁵

Otra de las aplicaciones que tienen los complejos η^4 -[Fe(CO)₃], es que el fragmento metálico puede ser empleado como grupo protector de dienos, así, es posible efectuar reacciones de hidrogenación o cicloadiciones de tipo Dies-Alder⁶ sin que dicho dieno participe, además estos complejos pueden estabilizar moléculas que contengan en su estructura sistemas diénicos lábiles.

Una de las características más importantes de este tipo de complejos es que el fragmento $[Fe(CO)_3]$ puede ser ocupado como grupo estereodirector⁷ debido a la demanda estérica que presenta. Basado en esta capacidad se han desarrollado diversas metodologías enfocadas a la síntesis de productos naturales poliinsaturados acíclicos.

1.3. Complejos de hierro. Nuevos patrones de coordinación

Como se mencionó anteriormente, es bien conocido que de manera general los compuestos α,β -insaturados al reaccionar con los carbonilos de hierro producen complejos de tipo η^2 [Fe(CO)₄] ó η^4 [Fe(CO)₃]. Sin embargo, algunos reportes en la literatura indican la formación de nuevos patrones de coordinación de este tipo de ligantes al reaccionar con diferentes fuentes de hierro.

Al respecto, nuestro grupo de investigación es uno de los que más reportes ha publicado acerca del estudio de esta nueva reactividad. En este contexto se ha encontrado que compuestos α,β -insaturados con un átomo de N en la posición β al carbonilo, como en el caso de algunas hidrazonas del piruvaldehído,⁸ al reaccionar con el Fe₂(CO)₉ generan, en lugar de los complejos η^2 [Fe(CO)₄] ó η^4 [Fe(CO)₃] esperados, nuevos complejos dinucleares de hierro (Esquema 3) formados por la activación del enlace N-N.



Esquema 3

Al extender la conjugación de la hidrazona del piruvaldehído⁹ se observa nuevamente un cambio en la reactividad tradicional frente al $Fe_2(CO)_{9}$, dando origen a complejos mono y trinucleares de hierro (0) donde no se presenta la ruptura del enlace N-N (Esquema 4).





Ligantes similares pero con átomos de azufre en la posición β al sistema carbonílico generan nuevamente un patrón diferente de coordinación en donde se observa la formación de un complejo dinuclear de hierro y en pequeñas cantidades el producto de la activación de los enlaces C-S¹⁰ (Esquema 5).



Esquema 5

Recientemente, Ortega-Alfaro y colaboradores¹¹ han encontrado nuevos complejos de hierro derivados de *azo*-compuestos donde nuevamente se muestra la activación de los enlaces C-S.



Esquema 6

Así se hace evidente que la presencia de heteroátomos en la posición β de los ligantes α,β -insaturados es responsable del cambio en la reactividad encontrada, dichos cambios son aún más evidentes en el caso de los isómeros *orto*, *meta* y *para* del ácido 2- (metoxibenzoil)-ditioacético¹² que cuando reaccionan con Fe₂(CO)₉ generan un complejo dinuclear de tipo μ (Esquema 7).





Sin embargo, cuando la reacción se efectúa con $Fe_3(CO)_{12}$, se conserva la doble ligadura del ligante de partida, a diferencia de cuando la reacción procede con el $Fe_2(CO)_9$ ¹³ (Esquema 8). Asimismo, cuando el complejo dinuclear formado se hace reaccionar con

 $Fe_2(CO)_9$ se produce la formación de un compuesto en el cual se observa la coordinación del fragmento $Fe(CO)_4$ al doble enlace carbono-carbono.



Esquema 8

A partir de estos reportes se han sintetizado una importante cantidad de compuestos estructuralmente semejantes, análogos al ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacético, tales como el 1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-*p*-R-acetofenona, los cuales generan nuevamente complejos dinucleares de hierro en donde a diferencia de los trabajos anteriores se observa la activación parcial y total de los enlaces C-S¹⁴ (Esquema 9).



Esquema 9

De igual forma, si se extiende la conjugación de estos compuestos se generan los respectivos complejos dinucleares de hierro, los cuales muestran la activación del enlace C-S y los esperados complejos η^2 [Fe(CO)₄] y η^4 [Fe(CO)₃]¹⁰ (Esquema 10), comprobándose que la activación de los enlaces C-S no depende de la doble ligadura adicional sino de la presencia de los átomos de azufre.



Esquema 10

Un aspecto relevante en este tipo de compuestos es el efecto que ejercen diferentes sustituyentes en la posición *para* del anillo aromático, donde el efecto electrónico del sustituyente juega un papel muy importante en su reactividad hacia el $Fe_2(CO)_9$.

Por su parte, cuando los dos átomos de azufre se encuentran alquilados formando un sistema abierto, al reaccionar bajo las mismas condiciones, los únicos productos aislados corresponden a la fragmentación debida a la activación de ambos enlaces C-S¹⁴ (Esquema 11).



Esquema 11

1.4. Los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditióicos

A diferencia de los ácidos carboxílicos, los compuestos ditiocarboxílicos son menos estables ya que se descomponen fácilmente al aire o en solución y por lo tanto existen pocos ejemplos de ellos¹⁶ y de sus compuestos de coordinación¹⁷ sobre todo si se comparan con los ditiolatos y ditiocarbamatos. (Fig. 1 A y B).



Figura 1

Es bien conocido que este tipo de ligantes presentan la capacidad de coordinarse de forma quelato, puente tridentado o tetradentado¹⁹ tanto en su forma neutra como aniónica²⁰ (Fig. 2), formando complejos metálicos con interacciones de enlace fuertes que tienen aplicación en diferentes ramas de la industria¹⁸.



Para los ditiolatos se observa que ambos átomos de azufre (con hibridación sp³) tienen una alta capacidad para coordinarse a centros metálicos debido a la disponibilidad de los pares de electrones libres en el átomo de azufre.

A diferencia de los ditiolatos y ditiocarbamatos, para los ditioácidos se han encontrado únicamente dos posibles modos de coordinación, ya sea como ligante mono ó bidentado (Fig. 3). Como se observa el átomo de azufre que presenta un doble enlace con el carbono (en hibridación sp²) tiene menor capacidad de coordinar al metal a diferencia del otro átomo de azufre (en hibridación sp³).



Por lo tanto, la característica donadora del átomo de azufre deberá aumentar al poseer mayor carácter p, debido a la disponibilidad de los pares electrónicos hacia la donación.

En complemento, con la capacidad coordinativa, la estabilidad de los ditioácidos se incrementa dependiendo del sustituyente presente en esta funcionalidad. Así, se conocen complejos del ácido ditiobenzói co^{21} (Fig. 4), donde el grupo fenilo estabiliza la función ditioácido y con ello sus compuestos de coordinación.



Los ditioácidos conjugados a cetonas aromáticas son sistemas más estables, sin embargo, hay pocos ejemplos de compuestos de coordinación con esto tipo de ligantes.

Para los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditióicos algunos autores han propuesto que pueden tener dos formas de coordinación:²²⁻²⁴ por medio de ambos átomos de azufre formando anillos quelato de 4 miembros o por un átomo de azufre y un átomo de oxígeno formando un anillo quelato de 6 miembros, tal y como se muestra en la figura 5.



Sin embargo solo se ha observado la coordinación –S,S presumiblemente debido a la mejor capacidad donadora de los átomos de azufre en comparación al átomo de oxigeno. Weigand²⁵ obtuvo complejos de niquel (II), platino (II) y paladio (II) con ligantes de tipo ditioácido tanto aromáticos como derivados de ferroceno (Esquema 12).



Esquema 12

Los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditiócos se conocen desde hace tiempo,²⁶ y se preparan generalmente por la condensación en medio básico de disulfuro de carbono y la acetofenona correspondiente. Mediante algunos estudios se ha demostrado que su obtención depende del disolvente y en mayor grado, de la base empleada. El método más optimizado es el reportado por Larsson y Laweson²⁶, en el cual estos compuestos se obtienen a través de la condensación de la acetofenona con disulfuro de carbono, en presencia de dos equivalentes de *tert*-butóxido de potasio (Esquema 13).



1.5. Los ditioésteres 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioato de metilo

Al igual que los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditióicos, sus ésteres metílicos son bien conocidos²⁴ y debido a su mayor estabilidad, posee interesantes aplicaciones tanto sintéticas como en otras áreas de relevancia. Al respecto existen diferentes métodos para su obtención, los cuales podemos agrupar en tres:

 Por adición nucleofílica de compuestos como la acetofenona a tritiocarbonato de metilo²⁷ (Esquema 14) o a disulfuro de carbono²⁴ en presencia de yoduro de metilo (Esquema 15).



A partir de los respectivos ditioacetales, en presencia de sulfuro de hidrógeno y trifluoruro de boro,²⁸ por intercambio de uno de los átomos de azufre del ditioacetal y eliminación de una mol de MeSH (Esquema 16).



Esquema 16

 Por alquilación de los ditioácidos correspondientes con yoduro de metilo²⁹, en presencia de una base como hidruro de sodio o una sal de amonio²¹ (Esquema 17).



Esquema 17

Debido a la mayor estabilidad de los ditioésteres con respecto a sus ditioácidos correspondientes, los primeros han sido más utilizados como ligantes. De esta forma, se han sintetizado complejos de cobre $(I)^{30}$, cobre $(II)^{23}$, Ni(II) y Zn(III)³¹, entre otros.

En todos los complejos derivados de ditioésteres reportados hasta el momento, se ha encontrado que éstos presentan un comportamiento tipo quelato, coordinándose por los átomos de O,S (Fig. 6).



Figura 6

Sin embargo existen algunos reportes que indican que la reactividad de algunos ditioésteres hacia los compuestos carbonílicos de hierro, como el Fe₂(CO)₉, genera un patrón de coordinación diferente al encontrado con otros centros metálicos.

3.1. Reactividad de ditioésteres frente a Fe₂(CO)₉

Son escasos los reportes relacionados con los complejos de hierro utilizando ditioésteres como ligantes, al respecto Seyferth³² y colaboradores encontraron que algunos ditioésteres en presencia de $Fe_2(CO)_9$, generan complejos dinucleares de hierro que presentan una coordinación ligeramente diferente a la descrita anteriormente (Esquema 18).



Esquema 18

Por su parte, A. Benoit encontró que al adicionar un exceso $Fe_2(CO)_9$ a una disolución en tolueno de ciertos ditioésteres de metilo a 55 °C ³³ (Esquema 19), se obtenía una serie de

complejos de hierro en los que se observa el mismo tipo de coordinación al encontrado por Seyferth.



Esquema 19

Objetivo general:

Comprobar si el arreglo estructural de los ligantes α,β -insaturados modifica el patrón de coordinación de los mismos hacia la especie activa [Fe(CO)₄] generada *in situ* a partir de Fe₂(CO)₉.

Objetivos particulares:

 Sintetizar, purificar y caracterizar los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2propenditioicos.



 Sintetizar, purificar y caracterizar los ditioésteres 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2propenditioato de metilo a partir de los correspondientes ditioácidos obtenidos.



- Estudiar la reactividad de los ditioésteres preparados hacia el Fe₂(CO)₉ para obtener los complejos de hierro de los mismos y ver el comportamiento coordinativo de dichas especies.
- Caracterizar los complejos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas convencionales (EM, IR, RMN¹H y ¹³C) y en su caso por difracción de rayos-X de monocristal.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentación y reactivos utilizados

Todos los reactivos utilizados son marca Aldrich Chemical Company y se utilizaron sin ninguna purificación adicional excepto para el caso del $Fe_2(CO)_9$ el cual fue sintetizado a partir de $Fe(CO)_5$ de acuerdo al método reportado en la literatura.³⁴ El diclorometano fue secado sobre cloruro de calcio, el éter etílico y el tetrahidrofurano fueron secados sobre sodio empleando benzofenona como indicador y bajo atmósfera de nitrógeno, los demás disolventes utilizados fueron adquiridos de proveedores comerciales y se utilizaron sin algún tratamiento posterior.

Los espectros de IR se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283B ó 1420 utilizando la técnica de pastilla de KBr ó de película. La espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C se realizó en un espectrómetro JEOL Eclipse +300 a 300 MHz. para ¹H y a 75 MHz. para ¹³C, utilizando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl₃). Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) relativo al TMS usado como referencia interna. La espectrometría de masas se realizó utilizando un espectrómetro JEOL JMS SX102A usando la técnica de EI⁺ ó FAB⁺. El análisis por difracción de rayos X de monocristal, se llevó a cabo en un difractómetro Brüker Smart Apex CCD. El análisis elemental fue realizado en un Analizador Elemental Fisons EA1108 obtenido por el servicio de análisis de la Facultad de Química (UNAM). Para la determinación de los puntos de fusión se empleó un aparato Mel-Temp II y los valores no están corregidos.

Procedimiento general para la síntesis de los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2propenditiócos

A una suspención de 10 mmol de *tert*-butóxido de potasio en 50 mL. de éter anhidro, fue adicionado lentamente una mezcla de disulfuro de carbono (12 mmol) y la correspondiente *p*-R-acetofenona (10 mmol) previamente disueltos en éter anhidro (10 mL), la mezcla enfriada a 0°C fue agitada por 1 hora seguida de 2 horas de reposo. Al término de este tiempo, la mezcla de reacción se extrajo con H₂O (2 x 50 mL) y a la fase acuosa se le ajustó el pH por adición de HCl al 10% hasta pH 2 ó 3, el precipitado obtenido fue filtrado, lavado con agua y secado al vacío.



Acido 3-hidroxi-3-(p-clorofenil)-2-propenditióico. (1a)

Sólido amarillo (19 %). P.f. 88-90 °C. **IR** ν_{max} (**KBr**, **cm**⁻¹): 3440 (O-H····S), 2550 (S-H), 1592 (C=S), 1557 (C=C), 1421 (C=C)_{arom}, 1240 (C-S). **EM-IE** m/z (%): 230 (60) [M]⁺, 197 (100) [M-SH]⁺, 139 (53) [M-C₂H₃S₂]⁺, 111 (29) [ClC₆H₄]⁺. **RMN** ¹H (300 MHz, **CDCl₃, ppm**): δ 5.46 (s, 1H, H-8), 6.90 (s,1H, H-2), 7.44 y 7.81 (sistema AA'BB', 4H, J=8.72 Hz, H-6, H-5), 15.32 (s, 1H, H-9). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 107.9 (C-2), 128.3 (C-5), 129.3 (C-6), 132.2 (C-4), 138.9 (C-7), 171.4 (C-3), 211.8 (C-1).



Acido 3-hidroxi-3-(p-metilfenil)-2-propenditióico. (1b)

Sólido amarillo (55.6 %). P.f. 81-83 °C. **IR** v_{max} (**KBr, cm**⁻¹): 3433 (O-H…S), 2498 (S-H), 1605 (C=S), 1551 (C=C), 1427 (C=C)_{arom}, 1251 (C-S). **EM-IE** m/z (%): 210 (57) [M]⁺, 177 (100) [M-SH]⁺, 119 (48) [M-C₂H₃S₂]⁺, 91 (48) [C₇H₇]⁺. **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃, **ppm**): δ 2.41 (s, 3H, Me), 5.38 (s,1H, H-8), 6.95 (s, 1H, H-2), 7.26 y 7.77 (sistema AA'BB', 4H, *J*=8.26 Hz, H-6, H-5), 15.38 (s, 1H, H-9). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, **ppm)**: δ 21.8 (Me), 107.9 (C-2), 127.1 (C-5), 129.8 (C-6), 130.8 (C-4), 143.8 (C-7), 173.3 (C-3), 210.4 (C-1).



Acido 3-hidroxi-3-fenil-2-propenditióico. (1c)

Sólido amarillo (58 %). P.f. 60-61 °C. **IR** v_{max} (**KBr**, **cm**⁻¹): 3431 (O-H…S), 2550 (S-H), 1591 (C=S), 1550 (C=C), 1453 (C=C)_{arom}, 1245 (C-S). **EM-IE** m/z (%): 196 (65) [M]⁺, 163 (100) [M-SH]⁺, 105 (43) [M-C₂H₃S₂]⁺, 77 (33) [C₆H₅]⁺. **RMN** ¹H (**300 MHz**, **CDCl**₃, **ppm**): δ 5.42 (s, 1H, H-8), 6.96 (s,1H, H-2), 7.46 (m, 2H, H-6), 7.55 (m, 1H, H-7), 7.87 (d,2H, *J*=8.73 Hz., H-5), 15.36 (s, 1H, H-9). **RMN** ¹³C (**75 MHz**, **CDCl**₃, **ppm**): δ 108.2 (C-2), 127.0 (C-6), 129.0 (C-5), 132.7 (C-7), 133.8 (C-4), 172.9 (C-3), 211.4 (C-1).

Procedimiento general para la síntesis de los ditioésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo.

A una suspensión de CaH₂ (0.5 mmol) en THF anhídro (50 mL) fue adicionada una solución del ácido 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioico (1 mmol) correspondiente en THF anhídro (10mL), la mezcla fue agitada por 15 min. a 0°C y bajo atmósfera inerte. Posteriormente una solución de CH₃I (1 mmol) en THF (10 mL) fue adicionada lentamente a la mezcla anterior y la reacción se colocó bajo agitación magnética por 2 hrs. a 0°C. Después de completarse el tiempo de reacción, la mezcla fue concentrada al vacío y se adicionaron 30 mL de CH₂Cl₂, la fase orgánica fue lavada con H₂O (2 x 30 mL), secada con Na₂SO₄ anhídro, y concentrada a sequedad. Finalmente el residuo fue purificado por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando hexano como eluyente.



Ditioéster 3-hidroxi-3-(p-clorofenil)-2-propenditioato de metilo. (2a)

Sólido cristalino amarillo (66 %). P.f. 73-74 °C. **IR** ν_{max} (**KBr, cm**⁻¹): 3429 (O-H···S), 1591 (C=S), 1556 (C=C), 1485 (C=C)_{arom}, (C-S) 1230. **EM-IE** m/z (%): 244 (52) [M]⁺, 197 (100) [M-MeS]⁺, 139 (63) [ClC₆H₄CO]⁺, 111 (26) [ClC₆H₄]⁺. **RMN** ¹H (300 MHz, **CDCl₃, ppm**): 2.66 (s, 3H, H-8), 6.91 (s,1H, H-2), 7.42 (d, 2H, *J*=8.95 Hz, H-6), 7.82 (d, 2H, *J*=8.95 Hz, H-5), 15.06 (s, 1H, H-9). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 17.3 (C-8), 107.7 (C-2), 128.0 (C-6), 129.1 (C-5), 132.8 (C-4), 138.1 (C-7), 167.8 (C-3), 217.7 (C-1).



Ditioéster 3-hidroxi-3-(p-metilfenil)-2-propenditioato de metilo. (2b)

Sólido cristalino amarillo (71 %). P.f. 52-53 °C. **IR** ν_{max} (**KBr, cm**⁻¹): 3383 (O-H···S), 1655 (C=S), 1560 (C=C), 1421 (C=C)_{arom}, 1237 (C-S). **EM-IE** m/z (%): 224 (63) [M]⁺, 177 (100) [M-MeS]⁺, 119 (62) [MeC₆H₄CO]⁺, 91 (42) [MeC₆H₄]⁺. **RMN** ¹**H** (300 MHz, **CDCl₃, ppm**): δ 2.41 (s, 3H, Me), 2.67 (s, 3H, H-8), 6.97 (s, 1H, H-2), 7.25 (d, 2H, *J*=8.49 Hz, H-6), 7.79 (d, 2H, *J*=8.49 Hz, H-5), 15.13 (s, 1H, H-9). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, **ppm):** δ 17.1 (C-8), 21.7 (Me), 107.6 (C-2), 126.8 (C-6), 129.6 (C-5), 131.4 (C-4), 142.8 (C-7), 169.7 (C-3), 216.7 (C-1).



Ditioéster 3-hidroxi-3-fenil-2-propenditioato de metilo. (2c)

Sólido cristalino amarillo (58 %). P.f. 58-59 °C. **IR** v_{max} (**KBr**, **cm**⁻¹): 3431 (O-H···S), 1654 (C=S), 1559 (C=C), 1489 (C=C)_{arom}, 1236 (C-S). **EM-IE** m/z (%): 210 (53) [M]⁺, 163 (100) [M-MeS]⁺, 105 (61) [C₆H₄CO]⁺, 77 (41) [C₆H₅]⁺. **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃, **ppm**): 2.65 (s, 3H, H-8), 6.96 (s,1H, H-2), 7.46 (m, 1H, H-7), 7.47 (m, 2H, H-6), 7.68 (d, 2H, *J*=8.25 Hz., H-5), 15.09 (s, 1H, H-9). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, **ppm**): δ 17.2 (C-8), 107.9 (C-2), 126.8 (C-6), 128.8 (C-5), 131.9 (C-4), 134.3 (C-7), 169.3 (C-3), 217.4 (C-1).

Procedimiento general para la síntesis de los complejos [ditioéster 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioato de metilo] $Fe_2(CO)_6$

Una solución del correspondiente ditioéster 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo (1 mmol) en éter anhidro (15 mL) se hizo reaccionar con Fe₂(CO)₉ (1 mmol), la mezcla se colocó en agitación magnética y bajo atmósfera inerte durante 4 hrs, a temperatura ambiente. Después de completarse la reacción, el crudo fue filtrado a través de una columna de celita, el disolvente fue evaporado a sequedad y el residuo obtenido fue purificado por cromatografía en capa preparativa de sílice utilizando hexano/AcOEt como eluyente en diferentes proporciones.



Complejo [3-hidroxi-3-(p-clorofenil)-2-propenditioato de metilo]Fe(CO)₆. (3a)

Sólido naranja (19.5 %). P.f. 114-116 °C. **IR** ν_{max} (**Película, cm**⁻¹): 2059, 1989, 1960 (M-CO); 1677 (C=O). **EM-FAB**⁺ m/z (%) : 523 (13) [M]⁺, 496 (67) [M-CO]⁺, 440 (100) [M-3 (CO)]⁺, 412 (51) [M-4 (CO)]⁺, 384 (54) [M-5 (CO)]⁺, 356 (56) [M- 6(CO)]⁺. **RMN** ¹H (300 **MHz, CDCl₃, ppm**): δ 2.27 (s, 3H, H-8), 3.08 y 3.59 (sistema AB, 2H, J_1 = 17.58 Hz y J_2 =17.58 Hz, H-2), 7.44 y 7.81 (sistema AA'BB', 4H, J_1 =7.98 Hz y J_2 =7.68, H-5 y H-6). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 32.8 (C-8), 54.0 (C-2), 67.1 (C-1), 129.3 (C-5), 129.5 (C-6), 134.6 (C-4), 140.5 (C-7), 194.1 (C-3), 211.3 (C-10). Análisis elemental: Calc.: C, 36.64; H, 1.73; S, 12.23; Exp.: C, 36.64; H, 3.21; S,11.25.



Complejo [3-hidroxi-3-(p-metilfenil)-2-propenditioato de metilo]Fe(CO)6. (3b)

Sólido naranja (11.3 %). P.f. 106-107 °C. **IR** v_{max} (**Película, cm**⁻¹): 2068, 2020, 1990 (M-CO); 1687 (C=O). **EM-FAB**⁺ m/z (%) : 504 (11) [M]⁺, 476 (67) [M-CO]⁺, 420 (100) [M-3 (CO)]⁺, 392 (50) [M-4 (CO)]⁺, 368 (43) [M-5 (CO)]⁺, 336 (51) [M- 6(CO)]⁺. **RMN** ¹**H** (**300 MHz, CDCl₃, ppm**): δ 2.25 (s, 3H, Me), 2.41 (s, 3H, H-8), 3.13 y 3.56 (sistema AB, 2H, J_1 = 17.58 Hz y J_2 =17.43 Hz, H-2), 7.25 y 7.76 (sistema AA'BB', 4H, J_1 =7.29 Hz y J_2 =7.69, H5 y H-6). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 21.7 (Me), 32.8 (C-8), 54.1 (C-2), 67.5 (C-1), 128.2 (C-5), 129.5 (C-6), 133.7 (C-4), 144.7 (C-7), 194.7 (C-3), 211.2 (M-10). Análisis elemental: Calc.: C, 40.50; H, 2.40; S, 12.72; Exp.: C, 39.11; H, 2.82 ; S,12.70.



Complejo [3-hidroxi-3-fenil-2-propenditioato de metilo]Fe(CO)₆. (3c)

Sólido naranja (16.1 %). P.f. 109-110 °C. **IR** ν_{max} (**Película, cm**⁻¹): 2068, 2019, 1990 (M-CO); 1688 (C=O). **EM-FAB**⁺ m/z (%) : 490 (11) [M]⁺, 462 (71) [M-CO]⁺, 406 (100) [M-3(CO)]⁺, 378 (47) [M-4 (CO)]⁺, 350 (38) [M-5 (CO)]⁺, 322 (50) [M- 6(CO)]⁺. **RMN** ¹H (**300 MHz, CDCl₃, ppm**): δ 2.26 (s,3H, H-8), 3.14 y 3.61 (sistema AB, 2H, J_I = 17.31 Hz y J_2 =17.58 Hz, H-2), 7.46 y 7.88 (m, 5H, H-5, H-6 y H-7). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 32.8 (C-8), 54.2 (C-2), 67.4 (C-1), 128.1 (C-5), 128.8 (C-6), 133.8 (C-7), 136.3 (C-4), 95.2 (C-3), 211.2 (C-10). Análisis elemental: Calc.: C, 39.21; H, 2.06; S, 13.09; Exp.: C, 41.48; H, 3.11; S,13.10.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis de los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditióicos

Los ácidos propenditióicos fueron sintetizados por el método reportado por Larsson y Laweson²⁶ el cual consiste en la condensación de la correspondiente acetofenona *para*-sustituida, con disulfuro de carbono en presencia de dos equivalentes de *tert*-butóxido de potasio, seguido de un tratamiento con HCl al 10% generando los correspondientes ácidos propenditióicos (Esquema 21).



Esquema 21

Los compuestos obtenidos son sólidos de apariencia terrosa de color amarillo, sus rendimientos y puntos de fusión corresponden a los reportados en la literatura.

Communication	R	A	Experimental		Literatura ³⁰	
Compuesto		Apartencia	Rendimiento	P.f. (°C)	Rendimiento	P.f. (°C)
1a	-Cl	Sólido color amarillo	19.0 %	88-90	14 %	88-91
1b	-Me	Sólido color amarillo	62.3 %	81-83	75 %	85-86
1c	-H	Sólido color amarillo	55.6 %	60-61	62 %	86-89 (63) ²⁶

	Tabla 1.	Características	físicas	de los	compuestos	: 1a-c
--	----------	-----------------	---------	--------	------------	--------

La caracterización espectroscópica de los compuestos **1a-c** se confirmó con las técnicas espectroscópicas convencionales como IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y EM.

	1a (R= Cl)	1b (R= Me)	1c (R=H)
v(O-HS)	3440	3433	3431
v(S-H)	2550	2498	2512
v(C=S)	1592	1605	1591
v(C=C)	1557	1551	1550
v (C=C) _{arom}	1421	1427	1453
<i>v</i> (C-S)	1240	1251	1245

Tabla 2. Datos de IR (cm⁻¹) para los compuestos 1a-c

En los espectros de IR de estos compuestos se observa de manera general una o dos bandas de intensidad débil entre 2550 y 2450 cm⁻¹ asignadas a las vibraciones v(S-H), características de la función ditioácido. Se observa además la presencia de una banda ancha de intensidad débil entre 3440 y 3430 cm⁻¹ correspondiente a la vibración v(O-H), debido a que el enol forma un puente de hidrógeno intramolecular fuerte con el átomo tiocarbonílico. En la región comprendida entre 1605 y 1590 se observa una señal muy intensa perteneciente a la vibración de tensión del grupo tiocarbonilo v(C=S). Aproximadamente en 1550 cm⁻¹ se observa la vibración de tensión de v(C=C) y en la región comprendida entre 1250 cm⁻¹ la banda correspondiente a v(C-S).

Los análisis de EM permitieron de manera complementaria llevar a cabo la identificación de los compuestos, a través de los correspondientes iones moleculares los cuales corresponden con el peso molecular esperado. El espectro de masas del compuesto **1a** muestra el pico correspondiente al ión molecular $[M]^+$ en 230 *m/z*, el pico base en todos los compuestos corresponde a la pérdida de 33 unidades (-SH) a partir del ión molecular, en el caso de compuesto **1a** este pico aparece en 197 *m/z*.

En el espectro de RMN de ¹H del compuesto **1a** se observa una señal simple en 5.45 ppm que se asigna al protón ditioácido, en 6.90 ppm se tiene una señal simple correspondiente al hidrógeno vinílico. Las señales de los protones aromáticos aparecen como un sistema acoplado AA'BB' (J=8.72 Hz) en 7.44 y 7.81 ppm, este tipo de acoplamiento se observa también para el compuesto **1b** (**Tabla 3**).

	ð (ppm)						
	1a (R=Cl)	1b (R=Me)	1c (R=H)				
R	-	2.41	7.55				
H-8	5.45	5.38	5.42				
H-2	6.90	6.95	6.96				
H-5	7.81	7.77	7.68				
H-6	7.44	7.26	7.46				
H-9	15.38	15.38	15.35				

Tabla 3. Datos de RMN ¹H para los compuestos 1a-c.

En campos más altos aparece una señal simple en 15.32 ppm perteneciente al protón enólico que se encuentra desplazado a campo bajo debido a la presencia del puente de hidrógeno intramolecular que forma con el átomo de azufre, tal y como se había visualizado en el espectro de IR.

En la RMN ¹³C de **1a** se observa una señal en 107.9 ppm asignada al carbono de tipo vinílico, en 171.4 ppm se presenta una señal correspondiente al carbono base del enol, hacia campos más bajos se observa la señal del átomo de carbono del ditioácido en 208.11 ppm. En la región de 128 a 139 ppm se observan las señales de los átomos de carbono del sistema aromático.

δ (ppm)						
	1a (R= Cl)	1b (R= Me)	1c (R=H)			
R	-	21.8	-			
C-2	107.9	107.9	108.2			
C-5	128.3	127.1	129.0			
C-6	129.3	129.8	127.0			
C-4	132.2	130.8	133.8			
C-7	138.9	143.8	132.7			
C-3	171.4	173.3	172.9			
C-1	212.1	210.4	211.4			

Tabla 4. Datos de RMN ¹³C para los compuestos 1a-c

3.2. Síntesis de los ditioésteres 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioato de metilo

Una vez llevada a cabo la síntesis y caracterización de los respectivos ácidos ditioícos **1a-c**, se procedió a realizar la síntesis de los correspondientes ditioésteres de metilo a partir de los ácidos ditioícos respectivos de acuerdo al siguiente esquema de reacción:





Compuesto	D	Aporionaia	Experimental		Literatura ³⁰	
Compuesto	К	Apartelicia	Rendimiento	P.f. (°C)	Rendimiento	P.f. (°C)
		Sólido				
2a	-Cl	cristalino	44.6 %	73-74	31%	76-77
		amarillo claro				
		Sólido				
2b	-Me	cristalino	71 %	52-53	79 %	58-60
		amarillo claro				
		Sólido				
2c	-H	cristalino	58 %	58-59	52 %	55-57
		amarillo claro				

Tabla 5. Características físicas de los compuestos 2a-c

En los espectros de IR de los compuestos **2a-c** se confirma la formación del enlace S-Me debido a que la banda correspondiente a la vibración S-H, característica de los ditioácidos desaparece (Tabla 6).

	2a (R=Cl)	2b (R=Me)	2c (R=H)
<i>v</i> (O-HS)	3429	3383	3431
v(C=S)	1591	1655	1654
v(C=C)	1556	1560	1559
v (C=C) _{arom}	1485	1421	1489
v(C-S)	1230	1237	1236

Tabla 6. Datos de IR (cm⁻¹) para los compuestos 2a-c

En la región de 1660-1590 cm⁻¹ se observa una señal que se asigna a la vibración v(C=S), que es la banda de mayor intensidad en todos los espectros, la banda disminuye su intensidad y se desplaza hacia números de onda menores con respecto a los ditioácidos. Adicionalmente se observa alrededor de 1560 cm⁻¹, una banda asignada al doble enlace (C=C), que con respecto a los ditioácidos se encuentra desplazada hacia números de onda mayores. Asimismo, en la región entre 1240-1225 cm⁻¹ se observa la vibración v(C-S) que se encuentra desplazada hacia números de onda menores con respecto a los ditioácidos de onda menores con respecto a los ditioácidos de onda mayores.

En los espectros de EM de los compuestos **2a-c** se muestran en todos los casos el ión molecular correspondiente, el pico base del espectro corresponde a la pérdida de 47 m/z (-SMe) a partir del ión molecular correspondiente. En el caso del compuesto **2a** se observa un pico en 244 m/z que corresponde al ión molecular y en 197 m/z se observa el pico base correspondiente a la pérdida del fragmento –SMe..

Los espectros de RMN de ¹H de los ligantes de tipo ditioéster muestran aproximadamente en 2.6 ppm, una señal intensa que integra para tres protones, que se asigna a los protones del tipo –SMe, además se puede apreciar un mismo patrón comparado con el ligante de partida.

δ (ppm)						
	2a (R=Cl)	2b (R=Me)	2c (R=H)			
R	-	2.41	7.46			
H-8	2.66	2.67	2.65			
H-2	6.91	6.97	6.96			
H-6	7.42	7.25	7.47			
H-5	7.82	7.79	7.88			
H-9	15.06	15.03	15.06			

Tabla 7. Datos de RMN ¹H para los compuestos 2a-c

En el compuesto **2a** se observa en 6.9 ppm una señal simple que corresponde al protón de tipo vinílico, el cual no presenta cambio significativo respecto a los ditioácidos. Los protones aromáticos de la molécula se identifican como un sistema acoplado AA'BB' en 7.42 y 7.82 ppm (J= 8.95 H_z). La señal en 15.1, se asigna al protón enólico puente, de forma similar a los compuestos **1**. Pero a diferencia de éstos, se encuentra desplazada hacia campos altos con respecto al ditioácido respectivo, lo que se traduce en una mayor interacción covalente en dicho centro, debido a que el grupo –SMe es mejor donador hacia el grupo tiocarbonilo que el grupo –SH de los ditioácidos.

En el espectro de RMN ¹³C del ligante **2a**, la señal correspondiente al carbono del grupo -SMe aparece en 17.3 ppm. La señal en 107.7 se asigna al carbono de tipo vinílico, que no varía con respecto a los compuestos de partida. Entre 128 y 138 ppm se observan las señales de los átomos de carbono aromáticos. Alrededor de 167.8 ppm se observa una señal pequeña que corresponde al carbono base del enol. Respecto a los ditioácidos la señal se desplaza hacia campos altos, lo cual implica un incremento en la densidad electrónica y confirma un mayor carácter enólico en dicho centro.

δ (ppm)					
	2a (R=Cl)	2b (R=Me)	2c (R=H)		
R	-	21.7	-		
C-8	17.3	17.1	17.2		
C-2	107.7	107.6	107.9		
C-6	128.0	126.8	126.8		
C-5	129.1	129.6	128.8		
C-4	132.8	131.4	134.3		
C-7	138.1	142.8	131.9		
C-3	167.8	169.7	169.3		
C-1	217.7	216.4	217.4		

Tabla 8. Datos de RMN ¹³C para los compuestos 2a-c

Para todos los ligantes, la señal que aparece aproximadamente en 217 ppm se asigna al átomo de carbono base del ditioéster. Esta señal se desplaza a campo bajo con respecto de los compuestos **1**, disminuyendo la densidad electrónica sobre dicho átomo.

3.3. Síntesis de los complejos [ditioéster 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditioato de metilo] Fe₂(CO)₆

Con el propósito de estudiar el comportamiento químico de los ligantes preparados y el Fe₂(CO)₉ se llevó a cabo la reacción de los compuestos **2a-c** con un equivalente de

Fe₂(CO)₉ (Esquema 23) bajo atmósfera de nitrógeno y utilizando éter como disolvente, como resultado de esta reacción se obtuvieron los complejos **3a-c**, como producto principal.



Con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de reacción para la formación de estos complejos, se exploraron diferentes condiciones de reacción como son cambio de disolvente y numero de equivalentes de $Fe_2(CO)_{9}$ (Tablas 9 y 10).

Condizionas da razación ^a	Rendimiento		
	3 a	3 b	
Benceno	Trazas	Trazas	
Hexano	Trazas	Trazas	
THF	9.2 %	7%	
Éter	11.1 %	9.1%	

Tabla 9. Efecto del disolvente en la reacción de 2a y 2b con Fe₂(CO)₉

^a 3 eq. Fe₂(CO)₉, 4 h., temperatura ambiente

Cuando la reacción de los ligantes **2a** y **2b** se realiza con disolventes no polares como el benceno y el hexano, la formación de los complejos **3a-b** se ve poco favorecida obteniéndose rendimientos muy bajos y generándose un gran número de subproductos en una mezcla de reacción inestable y difícil de purificar. Por su parte, el cambio a disolventes más polares como el THF y el éter, genera una mezcla más estable, con una menor cantidad de subproductos y el consecuente aumento en los rendimientos de los complejos esperados.

Con el propósito de evaluar el efecto que ejerce la cantidad de $Fe_2(CO)_9$ en la reacción de formación del complejo **3c** se efectúo la reacción antes descrita empleando éter

como disolvente y cambiando la cantidad de $Fe_2(CO)_9$ en la misma, los cambios en cuanto a los rendimientos del complejo obtenido se observan en la siguiente tabla:

Condiciones de reacción ^a	Rendimiento
3 equivalentes Fe ₂ (CO) ₉	9.2 %
2 equivalentes Fe ₂ (CO) ₉	14.8 %
1 equivalente Fe ₂ (CO) ₉	16.1 %

Tabla 10. Efecto de la cantidad de Fe₂(CO)₉ en la formación de 3c

^a Éter, 4 h., temperatura ambiente

Como se puede observar en la tabla 10, los mejores resultados se obtienen cuando se mantiene una relación estequiométrica ligante: $Fe_2(CO)_9$ (1:1) y a medida que aumenta la cantidad de $Fe_2(CO)_9$ el rendimiento disminuye y se observan mayor cantidad de subproductos, lo cual se atribuye a que el exceso de la especie [Fe(CO)₄] generada *in situ* favorece la formación de los mismos.

Los complejos de hierro obtenidos fueron purificados por cromatografia en placa preparativa de sílice empleando mezclas hexano/AcOEt en diferentes proporciones como fase móvil. Los rendimientos de los productos obtenidos se muestran en la tabla 11.

Compuesto	R	Apariencia	Rendimiento	P.f. (°C)
3 a	-Cl	Sólido color rojo-naranja	19.5 %	114-116
3 b	-Me	Sólido color rojo-naranja	11.3 %	106-107
3c	-H	Sólido color rojo-naranja	16.1 %	109-110

Tabla 11. Características físicas de los compuestos 3a-c

Como puede apreciarse, en el análisis de los rendimientos se observa que cuando el sustituyente en la posición *para* del anillo aromático es cloro se obtiene el mayor rendimiento y es menor cuando el sustituyente es un grupo metilo. De esta manera podemos establecer una presunta relación entre los rendimientos y el carácter electrónico del sustituyente en la posición *para* del anillo aromático; así observamos que con los

sustituyentes electroatractores (-Cl) se obtiene mejores rendimientos que con sustituyentes electrodonadores (-Me). Esto va de acuerdo a lo propuesto para los ditioésteres estudiados donde se observa que los grupos electroatractores incrementan la densidad electrónica sobre el C-3 y la disminuyen sobre C-1, lo que se refleja en un comportamiento como un β -hidroxiditioéster.³⁰ Por otro lado, se ha establecido que los grupos electrodonadores provocan un aumento de densidad electrónica en C-1 y una disminución en C-3, por lo que algunos autores han propuesto que se tendrá mayoritariamente un comportamiento como un ditiohemiacetal (Figura 7).



R= Grupo Electrodonador

R= Grupo Electroatractor

Figura 7

Tomando en cuenta lo anterior, se puede esperar que los sustituyentes electroatractores al favorecer la forma ditióester de los ligantes, promuevan el modo de coordinación encontrado hacia el $Fe_2(CO)_9$, donde el doble enlace C=S es el principal responsable de la reactividad presentada.

Los complejos dinucleares de hierro obtenidos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas convencionales, los compuestos **3b** y **3c** presentan un comportamiento espectroscópico muy similar a su análogo **3a**, el cual se describe a continuación.

El complejo **3a** se obtuvo como un sólido rojo-naranja con un 19 % de rendimiento y muestra en el espectro de infrarrojo tres bandas intensas en 2059, 1989, 1960 cm⁻¹ que se asignan a los carbonilos metálicos y una banda de absorción débil en 1677 cm⁻¹ que corresponde al grupo carbonilo de la cetona (Espectro 1).



Espectro 1. Espectro de IR (película) para el complejo 3a

	3a (R=Cl)	3b (R= Me)	3c (R=H)
v(M-CO)	2059	2068	2068
	1989	2020	2019
	1960	1990	1990
v(C=O)	1677	1687	1688

Tabla 12. Datos de IR (cm⁻¹) para los compuestos 3a-c

Los análisis de EM-FAB⁺ permitieron de manera complementaria llevar a cabo la identificación de los complejos dinucleares de hierro, a través de sus iones moleculares los cuales corresponden al peso molecular esperado, adicionalmente se observa en todos los

casos, pérdida sucesiva de 28 m/z debidas a la pérdida de los 6 carbonílos metálicos presentes en la molécula. (Espectro 2).



Espectro 2. Espectro de Masas (FAB⁺) del compuesto 3a

En el espectro de RMN de ¹H del compuestos **3a** (Espectro 3), se observa que la señal debida al protón vinílico que aparece en el ligante libre **2a** en 6.91 ppm está ausente y en vez de ella se presenta en 3.08 y 3.59 ppm un par de dobletes correspondientes a un sistema AB asignados a los protones del grupo metileno, los cuales se separan en dos señales debido a que son magnéticamente diferentes aunque su naturaleza química sea la misma. La presencia del grupo $-CH_2$ en el complejo se puede explicar debido a que en estos compuestos predomina la forma ceto, a diferencia de los ligantes en donde el tautómero predominante es la forma enólica favorecida por el puente intramolecular O···H···S, el cual no podrá formarse debido a que uno de los pares de electrones del átomo de azufre se encuentran comprometidos en la coordinación hacia el átomo de hierro.



Figura 8

Además de estas señales, se observa una señal intensa que integra para tres protones en 2.27 ppm que se asignan a los protones del grupo –SMe, señal que se encuentra ligeramente desplazada hacia campo alto con respecto al ligante libre debido a la presencia del fragmento metálico que se encuentra coordinado al átomo de azufre. Los protones del anillo aromático aparecen en desplazamientos semejantes al ligante libre.



Espectro 3. Espectro de RMN ¹H(CDCl₃) del compuesto 3a

δ (ppm)					
	3a (R=Cl)	3b (R=Me)	3c (R=H)		
R	-	2.41	7.46		
H-8	2.27	2.25	2.26		
H-2	3.08 y 3.59	3.13 y 3.56	3.14 y 3.61		
H-6	7.44	7.25	7.47		
H-5	7.81	7.76	7.88		

Tabla 13. Datos de RMN	¹ H para los	s compuestos 3
------------------------	-------------------------	----------------

En el espectro de RMN ¹³C del compuesto **3a** (Espectro 4), se pueden apreciar cambios significativos en algunas señales con respecto al ligante de partida, el carbono del grupo –SMe se ubica en 17.3 ppm, observándose fuertemente influido por la presencia del fragmento metálico pues provoca un desplazamiento en esta señal hacia campos más altos alrededor de 15 ppm con respecto al ligante cuya señal aparece en 32.8 ppm. La señal del C-1 que aparece en el ligante libre en 217.1 ppm, en el caso del complejo de hierro se observa en la zona de éteres con un desplazamiento químico de 67.1 ppm debido al cambio estructural en la molécula provocado por la coordinación del fragmento metálico Fe₂(CO)₆

	0	$\frac{p_{\text{III}}}{2h}$	2 - (D - U)	
	3a (K=CI)	3D (R=Me)	3C (K=H)	
R	-	21.7	-	
C-8	32.8	32.8	32.8	
C-2	54.0	54.1	54.2	
C-1	67.1	67.5	67.4	
C-5	129.3	128.2	128.1	
C-6	129.5	129.5	128.8	
C-4	134.6	133.7	136.3	
C-7	140.5	144.7	133.8	
C-3	194.1	194.7	195.2	
C-10	211.3	211.2	211.2	

Tabla 14. Datos de RMN ¹³C para los compuestos 3

Otra señal que presenta cambios significativos con respecto al ligante es la correspondiente al C-3 en 194.1 ppm que se asigna al carbono del grupo cetona del complejo, que a diferencia del C-3 en el ligante libre pertenece al carbono base del enol y se ubica en 167.8 ppm, lo que demuestra nuevamente el mayor carácter carbonílico de este átomo de carbono, adicionalmente a estas señales se observa en 54.0 ppm una señal asignada al C-2 correspondiente al grupo metileno del complejo en vez de la señal del átomo de carbono vinílico perteneciente al sistema carbonílico α,β -insaturado que se aprecia en el ditioéster de partida. Además se observa una señal pequeña en 211.3 ppm asignada a los carbonílos metálicos. Las señales de los carbonos aromáticos se presentan en desplazamientos similares al ligante.



Espectro 4. Espectro de RMN ¹³C(CDCl₂) del compuesto 3a

La estructura del compuesto **3a** fue plenamente confirmada en base a su estudio por difracción de rayos-X de monocristal,. Las distancias, ángulos selectos y datos cristalográficos se presentan en las tablas 15 y 16.



Figura 7. Proyección tipo ORTEP para el complejo 3a

Compuesto	3a
Fórmula	C ₁₆ H ₉ ClFe ₂ O ₇ S ₂
Peso molecular (g mol^{-1})	524.50
Tamaño de cristal (mm)	0.446 x 0.314 x 0.158
Color	Rojo
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P 2_1/n$
Dimensiones de la celda unitaria	1.
a (Å)	12.630(1)
$b(\hat{A})$	7.9773(4)
c (Å)	19.619(1)
α (°)	90
β (°)	94.518(1)
γ (°)	90
$V(Å^3)$	1970.5(2)
Z	4
D_{calc} (mg m ⁻³)	1.768
No. de reflexiones colectadas	15981
No. de reflexiones independientes (R_{int})	3603 (0.0513)
Método de corrección absorción	Analítico
Máximos y mínimos	0.7725 y 0.5089
Datos / parámetros	3603 / 254
Índice final R $[I>2\sigma(1)]$	R1 = 0.0311, $wR2 = 0.0658$
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1314, $wR2 = 0.0693$

Tabla 15. Datos cristalográficos	para el compuesto 3a
----------------------------------	----------------------

Distancias de enlace	(Å)				
Fe(1)-C(11)	1.779(4)	Fe(2)-C(15)	1.799(4)		
Fe(1)-C(12)	1.790(3)	Fe(2)-S(2)	2.2675(8)		
Fe(1)-C(13)	1.805(3)	Fe(2)-S(1)	2.2897(7)		
Fe(1)-C(1)	2.007(2)	S(1)-C(1)	1.785(2)		
Fe(1)-S(2)	2.1932(7)	S(2)-C(1)	1.773(2)		
Fe(1)-Fe(2)	2.6191(6)	Cl(1)-C(7)	1.732(3)		
Fe(2)-C(16)	1.786(3)	C(1)-C(2)	1.508(3)		
Fe(2)-C(14)	1.797(4)				
Angulos de enlace (°)					
C(11)-Fe(1)-C(12)	98.72(12)	S(2)-Fe(1)-Fe(2)	55.37(2)	S(2)-Fe(2)-Fe(1)	52.74(19)
C(11)-Fe(1)-C(13)	93.56(14)	C(16)-Fe(2)-C(14)	92.32(14)	S(1)-Fe(2)-Fe(1)	75.03(2)
C(12)-Fe(1)-C(13)	98.93(12)	C(16)-Fe(2)-C(15)	93.97(12)	C(1)-S(1)-C(10)	103.52(12)
C(11)-Fe(1)-C(1)	96.21(11)	C(14)-Fe(2)-C(15)	102.18(13)	C(1)-S(1)-Fe(2)	82.92(8)
C(12)-Fe(1)-C(1)	98.93(10)	C(16)-Fe(2)-S(2)	91.94(10)	C(10)-S(1)-Fe(2)	109.13(9)
C(13)-Fe(1)-C(1)	158.08(12)	C(14)-Fe(2)-S(2)	112.99(9)	C(1)-S(2)-Fe(1)	59.70(7)
C(11)-Fe(1)-S(2)	104.79(9)	C(15)-Fe(2)-S(2)	144.03(10)	C(1)-S(1)-Fe(2)	83.83(8)
C(12)-Fe(1)-S(2)	142.05(8)	C(16)-Fe(2)-S(1)	168.61(11)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	71.89(2)
C(13)-Fe(1)-S(2)	108.76(9)	C(14)-Fe(2)-S(1)	94.86(9)	C(2)-C(1)-S(2)	119.64(16)
C(1)-Fe(1)-S(2)	49.69(69	C(15)-Fe(2)-S(1)	93.12(8)	C(2)-C(1)-S(1)	120.07(16)
C(11)-Fe(1)-Fe(2)	160.14(9)	S(2)-Fe(2)-S(1)	77.12(2)	S(2)-C(1)-S(1)	105.97(13)
C(12)-Fe(1)-Fe(2)	98.11(9)	C(16)-Fe(2)-Fe(1)	95.89(11)	C(2)-C(1)-Fe(1)	125.27(17)
C(13)-Fe(1)-Fe(2)	94.20(12)	C(14)-Fe(2)-Fe(1)	163.64(10)	S(2)-C(1)-Fe(1)	70.61(8)
C(1)-Fe(1)-Fe(2)	70.74(7)	C(15)-Fe(2)-Fe(1)	91.34(9)	S(1)-C(1)-Fe(1)	104.45(11)

	Tabla 16. Distancias	y ángulos de	enlace selectos	para el con	nplejo 3a
--	----------------------	--------------	-----------------	-------------	-----------

La figura ORTEP presentada anteriormente muestra que el complejo **3a** es un complejo dinuclear de hierro en el que se observa que el ligante funciona como un donador de 6 electrones, dos por el enlace π del C=S y un par por cada átomo de azufre. La geometría alrededor de los átomos de hierro es pseudo-octaédrica, distorsionada por los ángulos S(2)-Fe(1)-Fe(2) y S(2)-Fe(2)-Fe(1) (55.37° y 52.74° respectivamente). La distancia Fe(1)-S(2) [2.1932(7) Å] es significativamente más corta que la distancia de enlace Fe(2)-S(2) [2.2675(8) Å], lo que genera la distorsión alrededor de los centros metálicos. La distancia Fe-Fe es de 2.6191(6) Å, la cual se encuentra muy cercana a la reportada en la literatura para complejos semejantes 2.618(1).³³

El complejo obtenido muestra en su estructura un centro asimétrico en el C(1), sin embargo, se encontró que el complejo presenta un grupo espacial $P 2_1/n$ lo que indica la presencia de una mezcla racémica.

Estos resultados ponen de manifiesto la influencia que ejercen los átomos de azufre en la posición β de sistemas carbonílicos α,β -insaturados ya que los ligantes **2** al reaccionar con Fe₂(CO)₉ generan complejos dinucleares de hierro, donde la coordinación se efectúa en el fragmento estructural de la molécula que contiene a estos heteroátomos, en lugar de coordinarse al sistema conjugado tal y como ocurre con otros sistemas α,β insaturados en donde generalmente ocurre la formación de complejos η^2 [Fe(CO)₄] ó η^4 [Fe(CO)₃].

Asimismo, observamos que de acuerdo a la literatura, el patrón de coordinación propuesto (C) para los compuestos 2, en el cual se espera que el fragmento metálico se coordine a los átomos S y O no se observa sin embargo, los complejos obtenidos son similares a los complejos tipo μ encontrados en ligantes estructuralmente semejantes cuando reaccionan con los carbonílos de hierro (D).



En resumen, los complejos obtenidos en el presente trabajo presentan un patrón de coordinación diferente al encontrado en compuestos análogos a los ligantes estudiados, su reactividad hacia el Fe₂(CO)₉ responde a la encontrada para otros ditioésteres (Esquema 24). De manera general, los compuestos carbonílicos α,β -insaturados con átomos de azufre en la posición β generan complejos dinucleares de hierro, en donde el compuesto I que posee la función ditioácido genera un complejo tipo μ , cuando I es alquilado en ambos átomos de azufre como en el caso de II y III se obtienen únicamente los compuestos de fragmentación en los que se presenta la activación total de los enlaces C-S, por otro lado, cuando ambos átomos de azufre se encuentran alquilados y forman un ciclo (IV), es posible aislar compuestos producto de la activación parcial y total de los enlaces C-S. Cuando la alquilación se efectúa únicamente en uno de los átomos de azufre (2**a-c**) entonces ocurre la

formación de un enlace carbono-hierro sin que ocurra la activación C-S, y se observa la desaparición de la doble ligadura al igual que en el complejo tipo μ .



Esquema 24

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron, purificaron y caracterizaron los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2propenditioicos y sus respectivos ditioésteres de metilo, sus características espectroscópicas y rendimientos corresponden con lo reportado en la literatura.
- Se logró sintetizar, purificar y caracterizar los complejos de Fe (0) 3a-c siendo estos los compuestos mayoritarios de la reacción.
- Se obtuvieron tres nuevos complejos dinucleares de Fe (0), en lugar de los complejos η² ó η⁴ que comúnmente producen los compuestos α,β-insaturados al reaccionar con el Fe₂(CO)₉.



- Se confirmó plenamente la estructura de los complejos 3a-c mediante el estudio por difracción de rayos-X de monocristal del complejo 3a.
- La cantidad de Fe₂(CO)₉ presente en la reacción tiene un efecto directo sobre el rendimiento de los complejos dinucleares de hierro, así como lanaturaleza del disolvente, obteniéndose los mejores rendimientos al utilizar cantidades equimolares de Fe₂(CO)₉ y el ditioéster de partida y éter como disolvente.
- Se comprobó que la incorporación de átomos de azufre en la posición β del sistema α,β-insaturado contribuye al cambio en la reactividad observada.

BIBLIOGRAFÍA

- 1. L.S. Hegedus, *Transition metals in the síntesis of complexes organic molecules*, University Science Books, Mill Valley, **1994**, pag. 135-136.
- 2. E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster y H.D. Murdoch, Helv. Chim. Acta, 1963, 46, 288.
- a) J.A.S Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty, J. Lewis, J. Organomet. Chem. 1972, 39, 329. b) J.P. Domingos, J.S.A. Howell, B.F.G. Johnson, J. Lewis, Inorg. Synth. 1976,16, 103.
- 4. H. Fleckner, F.W. Grevels, D. Hess, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 2027.
- 5. H.J. Knölker, G. Baum, N. Foitzik, H. Goesmann, P. Gonser, P.G. Jones, H. Röttele, *Eur. J. Inorg. Chem*, **1998**, 993.
- 6. L. Brandsna, S.F. Vasilesky, H.D. Verbre, *Aplication of Transition Metal Catalyst in Organic Chemestry*, Springer, **1999**, pag. 254-307.
- 7. a) L.R. Cox, S. V. Ley, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 301. b)Y.Takemoto, Y.Baba, N. Yoshikawa, C. Iwata, T. Tanaka, T. Ibuka, *Chem. Commun.*, **1998**, 1911.
- 8. C. Alvárez, R. Gutiérrez, R.A. Tosacano, M. Moya, L. Velasco, R. Rosas, R. Tapia, G. Penires, *J.Coord. Chem.*, **1999**, 48, 383.
- 9. C. Alvárez, R. Gutiérrez, R.A. Tosacano, M. Moya, T. Haquet, M.C. Ortega, A. Cabrera, *Polyhedron*, **2001**, 20, 215.
- 10. F. Ortega, M.C. Ortega, J.G. López, L. Velasco, E. Peña, R.A. Toscano, C. Alvárez, *Organometallics*, **2000**, 19, 4127-4133.
- 11. M.C. Ortega, O. Alcántara, M. Orrala, J.G. López, R.A. Toscano, C. Alvárez, *Organometallics*, 2007, 26, 1985-1989.
- 12. C. Alvárez, J. Enríquez, R.A. Toscano, M. Martínez, E. Cortés, Y. Osornio, O. García, R. Gutierrez, J. Organomet. Chem., 1999, 577, 38.
- 13. C. Alvárez, E. Delgado, B. Donnadieu, E. Hernández, G. Martín, F. Zamora, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, 351, 119-122.
- 14. M.C. Ortega-Alfaro, "Estudio de la reactividad del Fe₂(CO)₉ frente a ligantes carbonílicos α,β -insaturados. Nuevos arreglos estructurales", Tesis Doctorado, **2004**, UNAM.

- 15. M.C. Ortega, J.G. López, R.A. Toscano, C. Álvarez, J. Braz. Chem. Soc. 2005, 16, 362-371 y J. Mex. Chem. Soc., 2005, 49, 124-133.
- 16. a) E. Wertheim, J. Am. Chem. Soc. 1931, 53, 4037. b) S. Akerström, Acta Chem. Scand, 1956, 10, 699.
- 17. T.C. Deivaraj, G.X. Lai, J.J. Vittal, Inorg. Chem., 2000,39, 1329.
- 18. D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem., 1970, 11, 233.
- 19. C.W. Liu, B.J. Liaw, J.C. Wang, T. C. Keng, Inorg. Chem., 2000, 39, 1329.
- 20. W. Su, M. Hong, J. Weng, Y. Liang, Y. Zhao, R. Cao, Z. Zhou, A.S.C. Chan, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 331, 8.
- 21. A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, J. Organomet. Chem, 1980, 188, 389.
- 22. W. Weigand, K. Bols, K. Polborn, Chem. Ber., 1990, 123, 1339.
- 23. D. Coucouvanis, J. P. Fackler, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 1346.
- 24. M.L. Caffery, D. Coucouvanis, J. Inorg. Nucl. Chem. 1975, 37, 2081.
- 25. a) W. Weigand, R. Saumwebwer, P. Schulz, Z. Naturforsch, 1993, 48b, 1080. b) J. Buchweitz, R. Gompper, K. Polborn, C. Robl, M.T. Sailer, W. Weigand, Chem. Ber., 1994, 127, 23.
- 26. F.C.V. Larsson, S.O. Lawesson, Tetrahedron, 1972, 28, 5341.
- 27. G. Singh, S.S. Bhattacharjee, H. Ila, H. Junjappa, Synthesis, 1982, 8, 693.
- 28. S.K. Fair, C.V. Asokan, Synth. Commun, 1999, 29, 791.
- 29. G. Duguay, H. Quiniou, Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, 637.
- I. García-Orozco, "Estudio comparativo de la capacidad coordinativa de los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditióicos frente a cobre (I)", Tesis Doctorado, 2005, UNAM.
- a) T. Nakahodo, E. Horn, E.R.T. Tiekink, *Acta Cryst.* 2000, C56, 1316. b) F. Jian,
 F. Bei, X. Lu, X. Yang, X. Wang, I.A. Razak, S.S.S, Raj, H.K. Fun, *Acta Cryst.*,
 2000, C56, e288. c) T.C. Deivaraj, J.J. Vittal, *Acta Cryst.*, 2001, E57, m566. d) A.
 Silvestre, A. Rotar, J.E. Drake, M.B. Hursthouse, M.E. Light, S.I. Farcas, R. Rösler,
 C. Silvestr, *Can. J. Chem.*, 2001, 79, 983.
- 32. D. Seyferth, G.B. Womack, M. Cowie, B.W. Hames, *Organometallics*, **1984**, 3, 1981.

- 33. A. Benoit, J.-Y. Le Marouille, C. Mahe, H. Patin., J. Organomet. Chem, 1981, 218, C67-C-70.
- 34. E.H. Braye, W. Hübel, Inorg. Synth. 1966, 8, 178.