



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**CATÁLISIS ASISTIDA POR LIGANTES TIPO
PINZA S-S-S DERIVADOS DEL 2,5-BIS
(CLOROCARBONIL) TIOFENO. EL CASO DE
LA REACCIÓN DE SUZUKI-MIYAUURA.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

P R E S E N T A

JORGE JOEL GUERRA GARCÍA



MÉXICO D.F.

2010.



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: **Profesor:** Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez.

VOCAL **Profesor:** José Manuel Méndez Stivalet.

SECRETARIO **Profesor:** David Morales Morales.

1er. SUPLENTE **Profesor:** Margarita Chávez Martínez.

2º. SUPLENTE **Profesor:** Carmela Crisóstomo Lucas.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 3, Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. David Morales Morales.

SUSTENTANTE:

Jorge Joel Guerra García.

Agradecimientos.

En primer lugar doy gracias a mis padres María Lucina García Cruz y Jorge Guerra Gutiérrez por apoyar mis decisiones en todo momento al igual que mi hermana Hirazema Guerra y mi tía Genoveva García.

A mis amigos Miguel Alquicira, Luis Collado y Gerardo Salinas por escucharme y ayudarme en situaciones complicadas.

Al Doctor David Morales por su confianza al incluirme en uno de sus proyectos para el Laboratorio 3 de Química Inorgánica; lugar en el que desde el primer día te hacen sentir como parte del equipo y siempre están dispuestos a dedicar el tiempo necesario para resolver tus dudas. Por compañeros como Fabiola, Basauri, Alcives, Carmela, Ana Isabel, Moisés... este proyecto pudo llevarse a cabo.

Al laboratorio del Doctor Juventino García por la valiosa cooperación para completar el *Capítulo 5. Catálisis asistida*. Así como al Doctor Juan Manuel Garmán por las asesorías de interacciones intermoleculares con las que fue posible el desarrollo del *Capítulo 4. Análisis por difracción de rayos X*.

También quiero agradecer a los que fueron mis profesores a lo largo de la carrera incluyendo a Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez y a José Manuel Méndez Stivalet quienes además forman parte del jurado revisor de esta tesis.

Gracias a la UNAM, a la Facultad de Química, al Instituto de Química y a su equipo técnico. Por último, al CONACYT por la beca otorgada al inicio del proyecto.

Índice General.

Índice General.	1
Índice de figuras.	4
Índice de tablas.	11
Abreviaturas.	13
Introducción.	15
Objetivos.	19
Hipótesis.	19
Capítulo 1. Antecedentes.	20
1.1. Compuestos pinza del tipo S-C-S	20
1.1.2. Reacciones de acoplamiento catalizadas por compuestos pinza tipo S-C-S.	24
1.2. Compuestos pinza del tipo S-P-S.	25
1.2.1. Reacciones de acoplamiento catalizadas por compuestos pinza tipo S-P-S.	28
1.3. Compuestos pinza del tipo S-N-S.	32
1.4. Otros compuestos pinza azufrados.	35
1.5. Reacciones de Suzuki-Miyaura.	36
1.5.1. Reacción de Suzuki-Miyaura asistida por microondas.	40
Capítulo 2. Síntesis de los ligantes.	43
2.1. Síntesis de 2,5-bis [(2,3,4,5,6-pentafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (1) .	46
2.2. Síntesis de 2,5-bis [(2,3,5,6-tetrafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (2) .	47
2.3. Síntesis de 2,5-bis [(2,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (3) .	47
2.4. Síntesis de 2,5-bis [(3,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (4) .	48
2.5. Síntesis de 2,5-bis [(2-fluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (5) .	48

2.6. Síntesis de 2,5-bis [(3-fluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (6) .	49
2.7. Síntesis de 2,5-bis [(4-fluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (7) .	49
Capítulo 3. Caracterización de los ligantes.	51
3.1. Espectroscopía de 2,5-bis [(2,3,4,5,6-pentafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (1) .	51
3.2. Espectroscopía de 2,5-bis [(2,3,5,6-tetrafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (2) .	60
3.3. Espectroscopía de 2,5-bis [(2,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (3) .	67
3.4. Espectroscopía de 2,5-bis [(3,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (4) .	75
3.5. Espectroscopía de 2,5-bis [(2-fluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (5) .	83
3.6. Espectroscopía de 2,5-bis [(3-fluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (6) .	90
3.7. Espectroscopía de 2,5-bis [(4-fluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (7) .	97
Capítulo 4. Análisis por difracción de rayos X.	106
4.1. Introducción.	106
4.1.1. Puentes de hidrógeno.	107
4.1.2. Interacciones π - π .	110
4.2. Análisis cristalográfico de 2,5-bis [(2,3,4,5,6-pentafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (1) .	113
4.3. Análisis cristalográfico de 2,5-bis [(2,3,5,6-tetrafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (2) .	119
4.4. Análisis cristalográfico de 2,5-bis [(2,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (3) .	128

Capítulo 5. Catálisis asistida.	134
Capítulo 6. Conclusiones.	142
Referencias.	144
Apéndice A. Reactivos, disolventes e instrumentación.	148
Apéndice B. Datos cristalográficos de 2,5-bis [(2,3,4,5,6-pentafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (1) .	150
Apéndice C. Datos cristalográficos de 2,5-bis [(2,3,5,6-tetrafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (2) .	155
Apéndice D. Datos cristalográficos de 2,5-bis [(2,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (3) .	160
Apéndice E. Colección de espectros.	164

Índice de figuras.

Figura I.1. Primeros compuestos pinza.	15
Figura I.2. Reacciones de acoplamiento que pueden ser catalizadas por compuestos pinza.	16
Figura 1.1.1 Formación de un ditioéter con la estructura de un ligante pinza.	20
Figura 1.1.2. Obtención del compuesto pinza por adición de AgBF_4 .	21
Figura 1.1.3. Compuestos pinza con sustituyentes que donan electrones.	21
Figura 1.1.4. Formación del ditioéter fluorado a través de metátesis.	22
Figura 1.1.5. Paladaciclo con sustituyentes fluorados.	22
Figura 1.1.6. Alquilación alílica catalizada por $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{SR}_f)(\text{PR}_3)]$.	23
Figura 1.1.7. Síntesis del ligante ditioamida y su compuesto pinza con paladio.	23
Figura 1.1.8. Síntesis del ligante fosfinosulfurado y sus compuestos organometálicos con Pd y Pt.	23
Figura 1.1.2.1. Reacción de Heck catalizada por compuestos pinza.	24
Figura 1.1.2.2. Paladaciclos azufrados usados como catalizadores en la reacción de Heck.	25
Figura 1.2.1. Formación de complejos η^5 -fosfaciclohexadienil.	26
Figura 1.2.2. Serie de reacciones para obtener el compuesto pinza tipo S-P-S.	27
Figura 1.2.1.1. Formación de aniones λ^4 -fosfaciclohexadienil.	28
Figura 1.2.1.2. Preparación de un compuesto pinza S-P-S útil en catálisis.	28
Figura 1.2.1.3. Reacción de Miyaura catalizada por un compuesto pinza tipo S-P-S.	29
Figura 1.2.1.4. Síntesis de un compuesto pinza S-P-S bicíclico.	30
Figura 1.2.1.5. Acoplamiento Suzuki-Miyaura catalizado por un compuesto pinza tipo S-P-S.	30
Figura 1.2.1.6. Compuestos pinza S-P-S derivado de una fosfina.	31

Figura 1.2.1.7. Obtención de <i>gem</i> y <i>trans</i> -estilbeno.	31
Figura 1.3.1. Ligante S-N-S derivado de la 2,6-bis (bromometil) piridina.	32
Figura 1.3.2. Compuestos S-N-S con Cu(II) y Cu(I).	32
Figura 1.3.3. Dímero con cobre (I) y un ligante S-N-S.	33
Figura 1.3.4. Compuesto monomérico al usar yoduro y bromuro.	33
Figura 1.3.5. El uso de NiCl ₂ conduce al dímero.	34
Figura 1.3.6. Compuestos S-N-S derivados de una amina secundaria.	34
Figura 1.5.1. Reacción de Suzuki-Miyaura.	36
Figura 1.5.2. Ciclo catalítico de la reacción de Suzuki.	37
Figura 1.5.3. Reacción de isomerización para la obtención de Ar ¹ -Ar ² .	38
Figura 1.5.4. Síntesis de ácidos fenilborónicos.	38
Figura 1.5.5. Obtención de vitamina A por acoplamiento Suzuki-Miyaura.	39
Figura 1.5.1.1. Síntesis de fenilalaninas con la reacción de Suzuki.	42
Figura 2.1. Síntesis de los compuestos metálicos.	43
Figura 2.2. Diferentes sustituyentes fluorados.	43
Figura 2.3. Reacción general para la síntesis de los ligantes pinza S-S-S.	44
Figura 2.1.1. Estructura de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COSC ₆ F ₅)] (1) .	46
Figura 2.2.1. Estructura de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COSC ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	47
Figura 2.3.1. Estructura de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COSC ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	47
Figura 2.4.1. Estructura de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COSC ₆ H ₃ -3,4-F)] (4) .	48
Figura 2.5.1. Estructura de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COSC ₆ H ₄ -2-F)] (5) .	48
Figura 2.6.1. Estructura de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COSC ₆ H ₄ -3-F)] (6) .	49
Figura 2.7.1. Estructura de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COSC ₆ H ₄ -4-F)] (7) .	49
Figura 3.1.1. Espectro de IR de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COSC ₆ F ₅)] (1) en pastilla de KBr.	52
Figura 3.1.2. Espectro de masas (I.E.) de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COSC ₆ F ₅)] (1) .	54
Figura 3.1.3. Espectro de RMN ¹ H a 300MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COSC ₆ F ₅)] (1) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	56

Figura 3.1.4. Distintos átomos de flúor en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ F ₅)] (1) .	57
Figura 3.1.5. Espectro de RMN ¹⁹ F a 282 MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ F ₅)] (1) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	59
Figura 3.2.1. Espectro de IR de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ F ₄ -4-H)] (2) en pastilla de KBr.	61
Figura 3.2.2. Espectro de masas (FAB ⁺) de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	62
Figura 3.2.3. Distintos átomos de flúor en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	64
Figura 3.2.4. Espectro de RMN ¹ H a 300 MHz para [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ F ₄ -4-H)] (2) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	65
Figura 3.2.5. Espectro de RMN ¹⁹ F a 282 MHz para [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ F ₄ -4-H)] (2) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	66
Figura 3.3.1. Espectro de IR de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) en pastilla de KBr.	69
Figura 3.3.2. Espectro de masas (I.E.) de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	70
Figura 3.3.3. Tipos de protón en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	71
Figura 3.3.4. Tipos de flúor en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	72
Figura 3.3.5. Espectro de RMN ¹ H a 300 MHz para [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	73
Figura 3.3.6. Espectro de RMN ¹⁹ F a 282 MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	74
Figura 3.4.1. Espectro de IR de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -3,4-F)] (4) en pastilla de KBr.	77
Figura 3.4.2. Espectro de masas (FAB ⁺) de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -3,4-F)] (4) .	78
Figura 3.4.3. Tipos de protón en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -3,4-F)] (4) .	79
Figura 3.4.4. Tipos de flúor en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -3,4-F)] (4) .	79
Figura 3.4.5. Espectro de RMN ¹ H a 300 MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS C ₆ H ₃ -3,4-F)] (4) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	81

Figura 3.4.6. Espectro de RMN ^{19}F a 282 MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -3,4-F)] (4) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	82
Figura 3.5.1. Espectro de IR de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -2-F)] (5) en pastilla de KBr.	85
Figura 3.5.2. Espectro de masas (I.E.) de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -2-F)] (5) .	86
Figura 3.5.3. Tipos de protón en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -2-F)] (5) .	87
Figura 3.5.4. Espectro de RMN ^1H a 300 MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -2-F)] (5) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	88
Figura 3.5.5. Espectro de RMN ^{19}F a 282 MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -2-F)] (5) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	89
Figura 3.6.1. Espectro de IR de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -3-F)] (6) en pastilla de KBr.	91
Figura 3.6.2. Espectro de masas (I.E.) de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -3-F)] (6) .	92
Figura 3.6.3. Tipos de protón en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -3-F)] (6) .	94
Figura 3.6.4. Espectro de RMN ^1H a 300 MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -3-F)] (6) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	95
Figura 3.6.5. Espectro de RMN ^{19}F a 282 MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -3-F)] (6) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	96
Figura 3.7.1. Espectro de IR de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -4-F)] (7) en pastilla de KBr.	98
Figura 3.7.2. Espectro de masas (I.E.) de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -4-F)] (7) .	99
Figura 3.7.3. Tipos de protón en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -4-F)] (7) .	100
Figura 3.7.4. Espectro de RMN ^1H a 300 MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -4-F)] (7) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	104
Figura 3.7.5. Espectro de RMN ^{19}F a 282 MHz de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -4-F)] (7) ; disuelto en CDCl ₃ a 25°C.	105
Figura 4.1.1.1. Representación geométrica del enlace de hidrógeno.	108
Figura 4.1.1.2. Ejemplos de enlaces autocomplementarios y	

complementarios.	109
Figura 4.1.2.1. Tipos de interacciones π - π .	110
Figura 4.1.2.2. Distancia centroide-centroide y ángulo formado en compuestos nitrogenados.	111
Figura 4.1.2.3. Interacciones π - π en el modelo de Hunter y Sanders.	112
Figura 4.2.1. Representación del ligante [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1) con elipsoides al 50% de probabilidad y su empaquetamiento.	113
Figura 4.2.2. Interacciones del tipo π - π (entre tiofenos en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1)).	116
Figura 4.2.3. Ángulo formado por C(2)-centroide-centroide en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1) .	116
Figura 4.2.4. Distancia entre planos generados por los heterociclos en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1) .	116
Figura 4.2.5. Interacciones del tipo F(9)- π en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1) .	118
Figura 4.2.6. Otras interacciones intermoleculares en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1) .	118
Figura 4.2.7. Puentes de hidrógeno intermoleculares O(1)-H(3) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1) .	118
Figura 4.3.1. Representación del ligante [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) con elipsoides al 50% de probabilidad y su empaquetamiento.	120
Figura 4.3.2. Interacciones intermoleculares π - π (tiofenos) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	122
Figura 4.3.3. Ángulo formado por C(5)-centroide-centroide en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	122
Figura 4.3.4. Distancia entre planos generados por los heterociclos en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	122
Figura 4.3.5. Interacciones intermoleculares π - π (entre bencenos) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	124
Figura 4.3.6. Ángulo formado por C(11)-centroide-centroide	

en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	124
Figura 4.3.7. Distancia entre planos (generados por bencenos) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	124
Figura 4.3.8. Interacciones O(1)-π en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	126
Figura 4.3.9. Puentes de hidrógeno intermoleculares H(3)-F(8) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	126
Figura 4.3.10. Puentes de hidrógeno intermoleculares H(10)-F(7) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	126
Figura 4.3.11. Puentes de hidrógeno intermoleculares entre H(4) y O(2) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	127
Figura 4.4.1. Representación del ligante [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) con elipsoides al 50% de probabilidad y su empaquetamiento.	129
Figura 4.4.2. Interacciones π-π (benceno-tiofeno) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	131
Figura 4.4.3. Ángulo formado por C(10)-centroide-centroide en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	131
Figura 4.4.4. Interacciones intermoleculares π-π (bencenos) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	131
Figura 4.4.5. Ángulo formado por C(8)-centroide-centroide en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	133
Figura 4.4.6. Puentes de hidrógeno F(2)-H(10) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	133
Figura 4.4.7. Puentes de hidrógeno O(1)-H(7) en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	133
Figura 5.1. Reacción para la selección del ligante.	134
Figura 5.2. Cromatograma de la mezcla de reacción donde se utilizó [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	138
Figura 5.3. Efecto del sustituyente en posición <i>para</i> sobre el rendimiento.	141

Figura 6.1. Posible paladacilo formado <i>in situ</i> .	143
Figura E.1. Espectro de IR del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno en Pastilla de KBr.	164
Figura E.2. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_5)]$ (1) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	165
Figura E.3. Detalle del espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_5)]$ (1) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	166
Figura E.4. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_4-4-\text{H})]$ (2) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	167
Figura E.5. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_3-2,4-\text{F})]$ (3) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	168
Figura E.6. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_3-3,4-\text{F})]$ (4) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	169
Figura E.7. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_4-2-\text{F})]$ (5) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	170
Figura E.8. Detalle del espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_4-2-\text{F})]$ (5) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	171
Figura E.9. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_4-3-\text{F})]$ (6) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	172
Figura E.10. Detalle del espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_4-3-\text{F})]$ (6) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	173
Figura E.11. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_4-4-\text{F})]$ (7) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	174
Figura E.12. Detalle del espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_4-4-\text{F})]$ (7) ; disuelto en CDCl_3 a 25°C .	175

Índice de tablas.

Tabla 2.7.1. Algunas propiedades de los ligantes.	50
Tabla 3.1.1. Asignación de grupos funcionales en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1) .	53
Tabla 3.1.2. Fragmentos detectados en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1) .	55
Tabla 3.2.1. Asignación de grupos funcionales en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	60
Tabla 3.2.2. Fragmentos detectados en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	63
Tabla 3.3.1. Asignación de grupos funcionales en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	67
Tabla 3.3.2. Fragmentos detectados en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	68
Tabla 3.4.1. Asignación de grupos funcionales en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -3,4-F)] (4) .	75
Tabla 3.4.2. Fragmentos detectados en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -3,4-F)] (4) .	76
Tabla 3.5.1. Asignación de grupos funcionales en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -2-F)] (5) .	83
Tabla 3.5.2. Fragmentos detectados en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -2-F)] (5) .	84
Tabla 3.6.1. Asignación de grupos funcionales en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -3-F)] (6) .	90
Tabla 3.6.2. Fragmentos detectados en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -3-F)] (6) .	93

Tabla 3.7.1. Asignación de grupos funcionales en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -4-F)] (7) .	97
Tabla 3.7.2. Fragmentos detectados en [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₄ -4-F)] (7) .	100
Tabla 3.7.3. Señales registradas RMN ¹³ C por la presencia del grupo carbonilo en los ligantes.	103
Tabla 4.1.1.1. Clasificación y propiedades de los enlaces de hidrógeno.	109
Tabla 4.2.1 Información cristalográfica de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1) .	114
Tabla 4.2.2. Algunas distancias y ángulos de interés en el compuesto [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₅)] (1) .	115
Tabla 4.3.1. Información cristalográfica de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	119
Tabla 4.3.2. Algunas distancias y ángulos de interés en el compuesto [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	121
Tabla 4.4.1. Información cristalográfica de [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	128
Tabla 4.4.2. Algunas distancias y ángulos de interés en el compuesto [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ H ₃ -2,4-F)] (3) .	129
Tabla 5.1. Miligramos/mmol utilizados en los experimentos para la selección del ligante más adecuado.	135
Tabla 5.2. Rendimiento de las reacciones con bromobenceno para la selección del mejor ligante.	137
Tabla 5.3. Rendimientos de los bifenilos <i>para</i> sustituidos obtenidos de las pruebas catalíticas empleando [C ₄ H ₂ S-2,5-(COS ₆ F ₄ -4-H)] (2) .	139
Tabla 5.4. Efecto del sustituyente en posición <i>para</i> sobre el rendimiento.	140

Abreviaturas.

AcO ⁻	Acetato
MeCN	Acetonitrilo
Å	Angstrom
Ar	Areno
CSD	Base de datos estructurales de Cambridge (<i>Cambridge Structural Database</i>)
Bn	Bencilo
BSA	Bis-(trimetilsilil) acetamida
FAB ⁺	Bombardeo rápido de átomos (<i>Fast Atom Bombardment</i>)
ⁿ Bu	Butilo
^t Bu	Terbutilo
[Cat.]	Catalizador
cm	Centímetro
COD	Ciclooctadieno
CHCl ₃	Cloroformo
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
c.c.f.	Cromatografía en capa fina
δ	Desplazamiento químico
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
e ⁻	Electrón
EtOH	Etanol
Ph	Fenilo
TOF	Frecuencia de intercambio o de ciclos catalíticos (<i>turnover frequency</i>)
°C	Grados Celsius
η	Hapticidad
hrs.	Horas

I.E.	Impacto electrónico
IR	Infrarrojo
ⁱ PrOH	Isopropanol
ac.	Medio acuoso
MHz	Megahertz
MeOH	Metanol
m	Metro
μW	Microondas
mg	Miligramos
mL	Mililitros
mmol	Milimoles
min.	Minutos
TON	Número de intercambio o de ciclos catalíticos (<i>turnover number</i>)
ppm	Partes por millón
PEG	Polietilenglicol
R.A.	Reactivo analítico
m/z	Relación masa carga
RMN	Resonancia magnética nuclear
T _{amb}	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
T.R.	Tiempo de retención
TFA	Trifluoroacetato

Introducción.

Desde hace más de 30 años se conocen los compuestos pinza, los cuales se caracterizan por la existencia de un centro metálico coordinado de forma tridentada por un ligante orgánico como se puede ver en la **Figura I.1**. Existen distintos tipos de compuestos pinza, los cuales pueden clasificarse dependiendo de la naturaleza de los átomos donadores en el ligante, así, un compuesto pinza del tipo S-C-S proviene de un ligante que posee carbono como átomo donador central y dos átomos de azufre en los extremos que aportan los dos pares de electrones faltantes.

El primer ligante utilizado para obtener estos compuestos organometálicos fue el 1,3-bis [(diterbutil fosfino)metil] benceno. Se demostró que este ligante del tipo P-C-P es capaz de coordinarse de manera tridentada con metales como níquel, paladio, platino, rodio e iridio ¹.

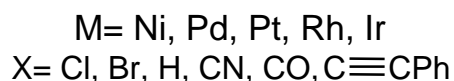
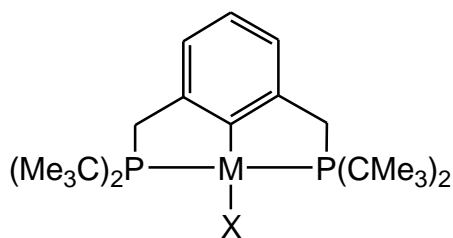


Figura I.1. Primeros compuestos pinza.

Estas sustancias en un principio eran estudiadas únicamente con fines estructurales pues solo se trataba de nuevos derivados de las fosfinas y permanecieron sin atención por mucho tiempo. En estudios posteriores se encontró que debido a la gran estabilidad térmica que poseían tanto en disolución (soportan el calentamiento por largos periodos de tiempo) como en estado sólido, reflejada en sus altos puntos de fusión sin presentar descomposición aparente, eran candidatos ideales para su empleo como catalizadores bajo condiciones homogéneas.

Actualmente se puede encontrar una gran variedad de compuestos pinza debido a que los átomos donadores en la estructura del ligante se pueden modificar por métodos sencillos; de hecho se pueden sintetizar compuestos en donde los tres átomos donadores son distintos ². La importancia de estos metalociclos radica en sus aplicaciones, estas van desde sensores químicos, materiales foto luminiscentes, sintones para la construcción de materiales nano y dendriméricos hasta compuestos con potencial farmacéutico; pero sin duda su campo de aplicación más grande es en el área de catálisis.

Diferentes transformaciones orgánicas tales como reacciones de alquilación alílica, transferencia de hidrógeno, condensación asimétrica, deshidrogenación ³ así como de tioeterificación, α arilación de compuestos carbonílicos, hidroxilación (reacción de Shilov) ⁴, entre otras, presentan buenos rendimientos cuando compuestos pinza son elegidos como catalizadores. Sin embargo, debido a la importancia que ha adquirido la formación de enlaces C-C como paso clave en síntesis orgánica, estos compuestos tienen un mayor número de aplicaciones como especies catalíticas en las reacciones de acoplamiento cruzado, sobre todo en las reacciones de Heck-Mizoroki, Suzuki-Miyaura, Stille, Negishi y de Sonogashira ⁵.

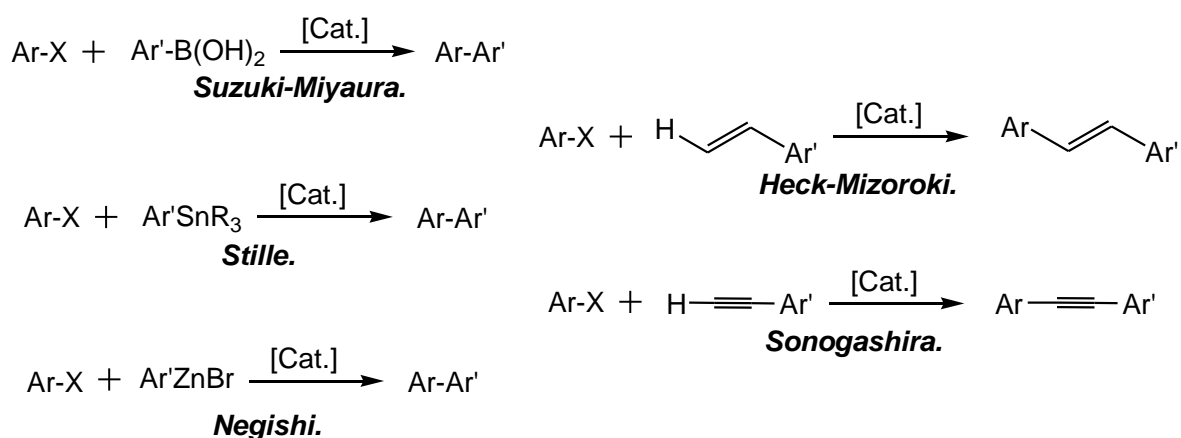


Figura I.2. Reacciones de acoplamiento que pueden ser catalizadas por compuestos pinza.

Recientemente se ha probado que incluso si se agregan a la mezcla de reacción ligandos aislados; es decir, sin previa coordinación, junto con algún precursor de paladio, se favorece la reacción de acoplamiento debido a que seguramente el compuesto metálico se forma *in situ*. La llamada *catálisis asistida por ligandos* demuestra ser eficiente en las reacciones de Heck ⁶ y de Suzuki ⁷. Muchos de los productos de estas reacciones presentan actividad biológica por lo que tienen aplicaciones en el área farmacéutica.

En este escrito en particular, serán analizadas las propiedades de ligandos pinza azufrados del tipo S-S-S en la reacción de Suzuki-Miyaura. Los compuestos con azufre han sido considerados por mucho tiempo como *venenos* en reacciones de catálisis; razón por la cual el estudio hacia su aplicación como catalizadores era inconcebible. Sin embargo, como se describirá en el primer capítulo, no todas las sustancias que contienen azufre en su estructura actúan como inhibidores; compuestos pinza del tipo S-C-S, S-P-S, S-N-S, entre otros, se utilizan en diversas reacciones catalíticas con resultados realmente satisfactorios; lo que hace cada vez más atractivo el desarrollo de nuevos tipos de catalizadores capaces de incrementar los rendimientos de reacción.

En el segundo capítulo se describe el procedimiento con el que fueron sintetizados los ligandos y su caracterización por espectroscopía de infrarrojo, masas y resonancia magnética para los núcleos de hidrógeno y flúor será revisada en el tercer capítulo.

Los datos resultantes de la difracción de rayos X; que muestran las interacciones intermoleculares en estado sólido más importantes para cada compuesto, se analizarán en el cuarto capítulo, que incluye una breve introducción acerca de algunas interacciones no covalentes de interés en el área de la química supramolecular.

El quinto capítulo se refiere a las pruebas catalíticas asistidas tanto por la irradiación de microondas como por los siete ligantes preparados. Por último, las conclusiones del trabajo aparecerán en el sexto capítulo.

Objetivos.

- Sintetizar tioésteres derivados del 2,5- bis (clorocarbonil) tiofeno y de distintos tiolatos fluorados de plomo.
- Caracterizar estos compuestos por espectroscopía de IR, Masas y RMN además del análisis por difracción de rayos X cuando sea posible.
- Determinar cuál de los ligantes asiste mejor (catalíticamente) a la reacción de Suzuki-Miyaura con bromobenceno y ácido fenilborónico.
- En estas reacciones el calentamiento necesario se suministrará por irradiación de microondas por lo que el tiempo de reacción, potencia y temperatura serán modificadas para encontrar las mejores condiciones de reacción.
- Por último; una vez encontrado, el mejor ligante será probado en la misma reacción de acoplamiento pero con bromobencenos *para* sustituidos y así analizar el efecto electrónico de estos sustituyentes.

Hipótesis.

Será posible sintetizar los ligantes tipo pinza S-S-S a través de reacciones de metátesis entre el 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno y sales de plomo de diferentes tioles fluorados. Dada la estructura potencialmente tridentada de los compuestos a sintetizar, estos serán capaces de asistir al paladio en reacciones de acoplamiento C-C entre ácido fenilborónico y diversos bromobencenos *para* sustituidos.

Capítulo 1. Antecedentes.

1.1. Compuestos pinza del tipo S-C-S.

La formación de enlaces C-Pd a través de la ciclometalación directa de ligantes pinza del tipo S-C-S fue la primera técnica que ofreció buenos resultados para la obtención de uniones entre dicho metal y carbono.

La formación del compuesto pinza se ve afectada por la naturaleza de los sustituyentes R y R' así como del precursor metálico. Este tipo de ligantes se pueden sintetizar a través de reacciones de sustitución nucleofílica entre un derivado dibromado del *m*-xileno y R-SH (**Figura 1.1.1**).

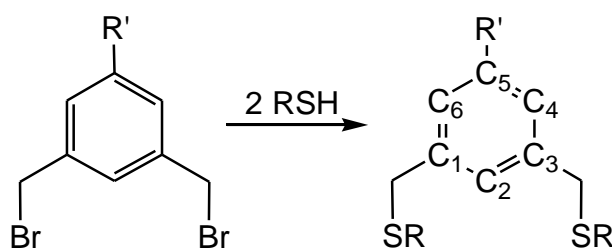


Figura 1.1.1 Formación de un ditioéter con la estructura de un ligante pinza.

El uso de α,α' -dibromo-*m*-xileno y tiofenol presenta un aspecto interesante ya que en la formación del paladaciclo, el simple tratamiento del ditioéter con $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ no conduce al compuesto esperado; sin embargo, la adición de una sal de plata aumenta el carácter electrofílico del paladio obteniéndose así el compuesto organometálico ⁸:

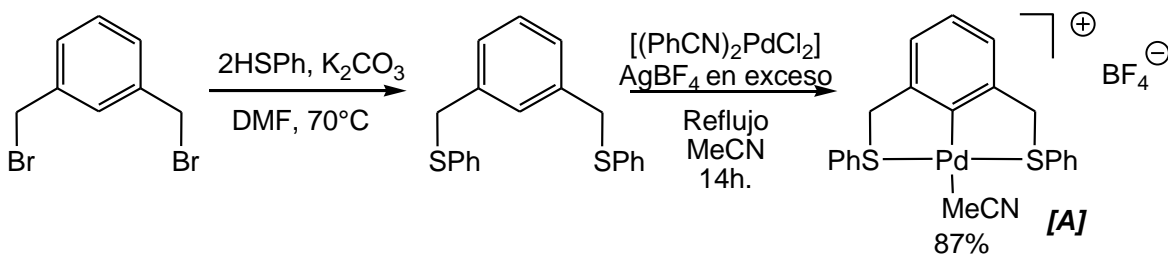
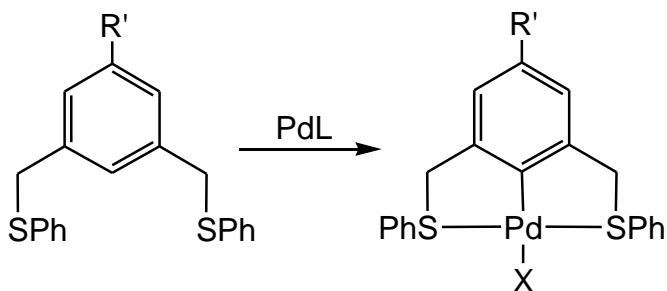


Figura 1.1.2. Obtención del compuesto pinza por adición de AgBF_4 .

Puede evitarse la adición de AgBF_4 si en la posición C_5 del ligante pinza existe un grupo electrodonador. Así, la síntesis procede en acetonitrilo a reflujo por 14 horas con un precursor típico de paladio; incluso, cuando $\text{R}'=\text{OBn}$, $\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{CONH-PEG}$ el producto se forma a temperatura ambiente en DMF.



[B] $\text{R}'=\text{NHCOCH}_3$ (85%); $\text{L}=(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$; $\text{X}=\text{Cl}$

[C] $\text{R}'=\text{OBn}$ (97%); $\text{L}=(\text{TFA})_2$; $\text{X}=\text{TFA}$

[D] $\text{R}'=\text{PEG}$ (99%); $\text{L}=(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$; $\text{X}=\text{Cl}$

[E] $\text{R}'=\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ (97%); $\text{L}=(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$; $\text{X}=\text{Cl}$

[F] $\text{R}'=\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{CONH-PEG}$ (98%); $\text{L}=(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$; $\text{X}=\text{Cl}$

Figura 1.1.3. Compuestos pinza con sustituyentes que donan electrones.

Otra forma de modular electrónica y además estéricamente las propiedades del sistema se logra con los bencentiolatos fluorados de esta manera el número de átomos de flúor o grupos fluorados determinan, en parte, la obtención del compuesto pinza.

Los ligantes fluorados pueden ser obtenidos a través de reacciones de metátesis entre α,α' -dibromo-*m*-xileno y fluorotiolatos de plomo.

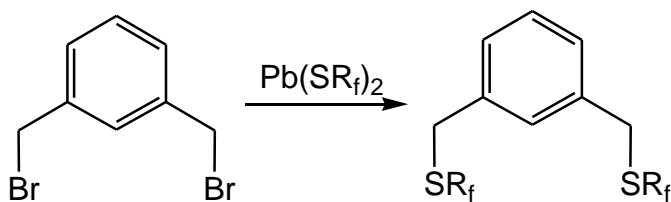


Figura 1.1.4. Formación del ditioéter fluorado a través de metátesis.

Los sustituyentes $R_f = C_6F_5$, C_6F_4H-4 , C_6H_4F-2 , C_6H_4F-3 , C_6H_4F-4 , $C_6H_4CF_3-2$, $C_6H_4CF_3-3$, $C_6H_4CF_3-4$ fueron utilizados para determinar su influencia hacia un centro metálico ⁹, los resultados indican que los ligantes con $R_f = C_6F_5$ y C_6F_4H-4 no conducen al paladacilo esperado, algo que si ocurre con los otros derivados cuyo contenido de flúor es menor:

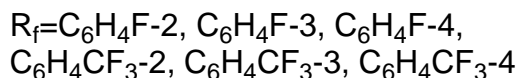
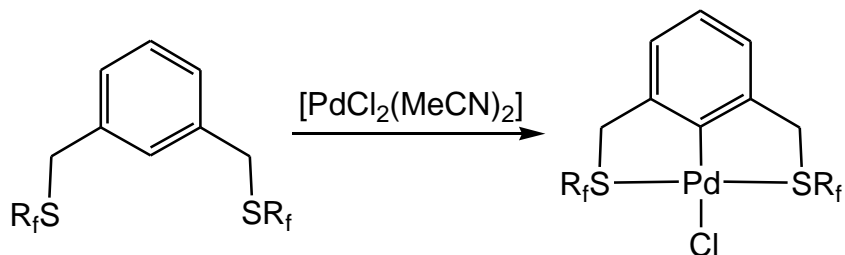


Figura 1.1.5. Paladacilo con sustituyentes fluorados.

C_6F_5 y C_6F_4H-4 demuestran ser donadores pobres que evitan la coordinación del azufre al paladio, lo cual sugiere que en este tipo de compuestos primero debe producirse la coordinación del azufre al metal para poder llegar al enlace Pd-C. De hecho, los bencentiolatos fluorados tienen un efecto similar cuando se encuentran como sustituyentes en sustancias que sirven de catalizadores, por ejemplo en la reacción de acoplamiento entre (*E*)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonato, el rendimiento del producto se ve afectado por la electronegatividad grupal del fragmento SR_f ¹⁰:

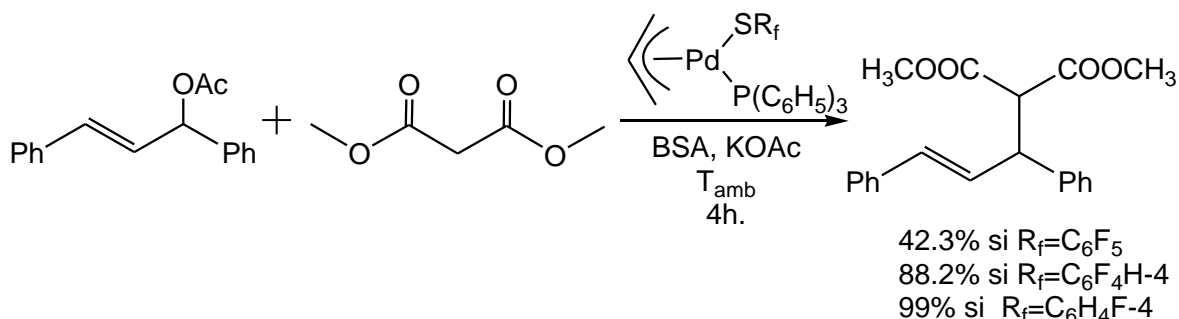


Figura 1.1.6. Alquilación alílica catalizada por $[(\eta^3-C_3H_5)Pd(SR_f)(PR_3)]$.

Evidencia más reciente de este comportamiento fue encontrada al tratar de sintetizar, sin éxito, el compuesto pinza tipo O-C-O usando como ligante 1,3-bis (1-piperidinocarbonil) benceno ¹¹. En cambio, el análogo con azufre (ditioamida) conduce sin problemas al compuesto pinza esperado ¹²:

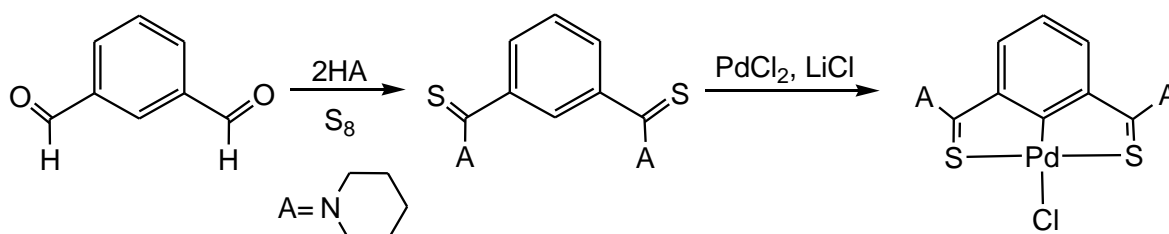


Figura 1.1.7. Síntesis del ligante ditioamida y su compuesto pinza con paladio.

Nuevamente se observa que la coordinación del átomo de azufre, en este caso el grupo tioamida, es esencial para la síntesis.

Esta clase de compuestos son de gran interés ya que, al igual que los derivados fosfinosulfurados, han sido aplicados en el área de fotoluminiscencia, preliminarmente como diodos (LED) ¹³.

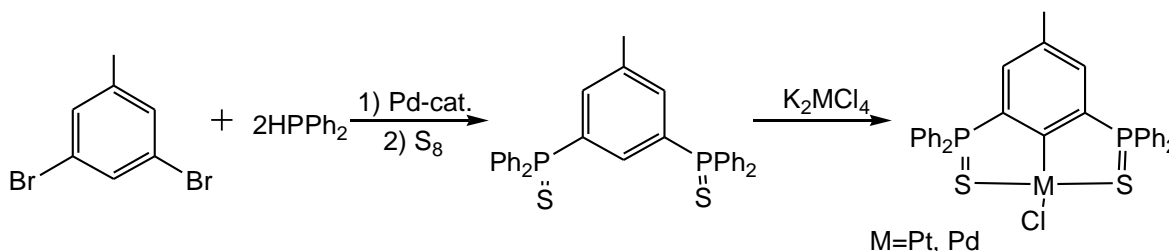


Figura 1.1.8. Síntesis del ligante fosfinosulfurado y sus compuestos organometálicos con Pd y Pt.

1.1.2. Reacciones de acoplamiento catalizadas por compuestos pinza del tipo S-C-S.

Los compuestos **[A]**, **[B]**, **[D]** y **[F]** (Figura 1.1.2 y Figura 1.1.3) además de las propiedades antes vistas, han demostrado ser buenos catalizadores al ser utilizados en cantidades de 0.001-0.1%mol en la reacción de Heck cuando los reactantes son yodobenceno y acrilato de metilo.

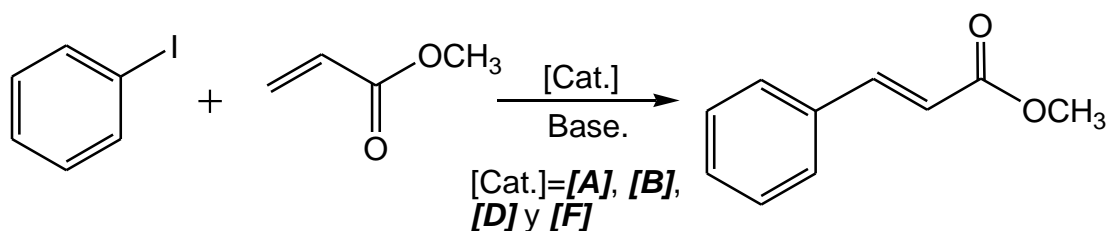


Figura 1.1.2.1. Reacción de Heck catalizada por compuestos pinza.

El producto se obtiene usando DMF como disolvente, temperaturas de entre 80-115°C en un tiempo de reacción que va de 5 a 7 horas y trietilamina ó Na₂CO₃ como base; los números de ciclos catalíticos (TON) que se reportan se encuentran en el intervalo de 1000-70000. Es prudente señalar que estas reacciones catalíticas se efectuaron sin tratamiento previo del disolvente utilizado, sin atmósfera de nitrógeno y sin aparente reducción a Pd(0) del compuesto organometálico; demostrando con esto la tolerancia de los catalizadores al oxígeno, al agua y a la temperatura. Otra característica interesante es que **[F]** puede reciclarse hasta tres veces sin que el catalizador muestre desactivación.

Una serie de paladaciclos (Figura 1.1.2.2) con carbono y azufre, incluidos compuestos tipo pinza S-C-S igualmente estables al aire, agua y temperatura son capaces de catalizar la reacción de Heck no solo con yoduros aromáticos sino también con bromuros y cloruros con una gran variedad de sustituyentes consiguiendo TON que van de 60 hasta 1850000 (TOF=0.5-811min⁻¹)¹⁴.

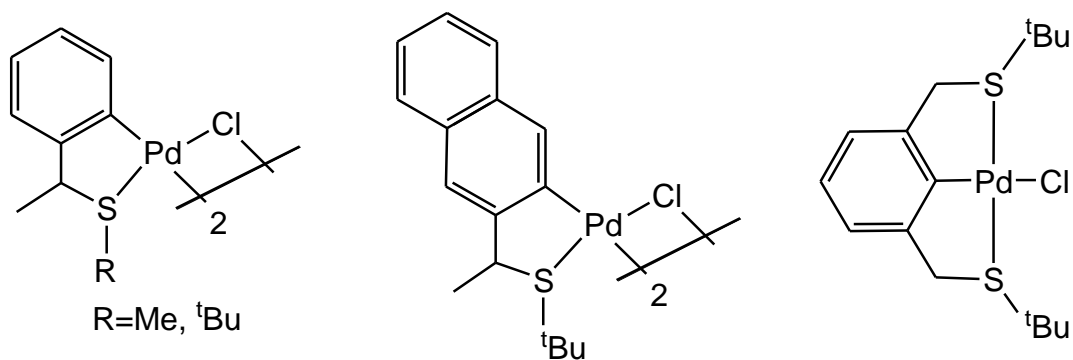


Figura 1.1.2.2. Paladaciclos azufrados usados como catalizadores en la reacción de Heck.

1.2. Compuestos pinza del tipo S-P-S.

Las fosfininas 2,6 disustituidas con fosfino sulfuros son las sustancias más usadas en la obtención de los ligantes S-P-S; estos heterociclos, análogos con fósforo de las piridinas, muestran propiedades electrónicas inusuales como resultado del remplazo del nitrógeno por fósforo. Así, mientras que las piridinas poseen una carga negativa considerable en el nitrógeno, las fosfininas exhiben una distribución de carga opuesta por la baja electronegatividad del fósforo comparada con la del heteroátomo anterior. Esta distribución de carga inusual hace que las fosfininas (donadores σ pobres pero fuertes aceptores π)¹⁵ tengan la capacidad de estabilizar centros metálicos ricos en electrones; contrario a lo que ocurre con las piridinas usadas como ligantes, las cuales se comportan como fuertes donadores σ pero sólo moderados aceptores π . Por sus propiedades electrónicas, estos derivados con fósforo han sido ampliamente explotados en la síntesis de complejos metálicos con metales de transición en bajos estados de oxidación.

Este tipo de ligantes pueden comportarse de diversas maneras dependiendo de la sustitución del anillo y de la naturaleza del fragmento metálico MXL_n . Así, cuando en la posición α respecto al fósforo no se encuentran ligantes

auxiliares, la hapticidad que se observa en los complejos es de cinco (compuestos η^5 -fosfaciclohexadienil).

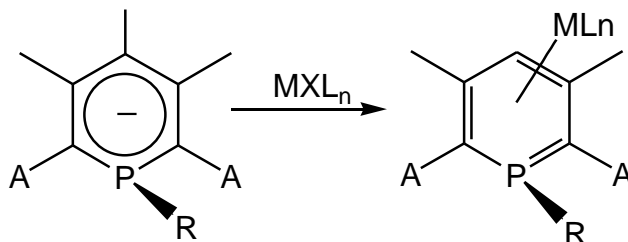


Figura 1.2.1. Formación de complejos η^5 -fosfaciclohexadienil.

Si grupos como fosfinosulfuros se encuentran presentes en la periferia del anillo ¹⁶; el compuesto se comporta como un ligante tridentado, produciéndose así la coordinación del átomo de fósforo en el anillo aromático y los dos átomos de azufre al metal.

La síntesis de estos compuestos tridentados se consigue fácilmente, primero por sulfuración de la fosfinina ¹⁷, en este caso la 2,6-bis (difenilfosfino) fosfinina. El producto se hace reaccionar con un derivado organometálico como RLi (se han usado también RNa y RK; al igual que numerosos grupos R como alquilo, arilo, alcóxidos, amidas, alquinos) lo que lleva a la formación del anión correspondiente que posteriormente se trata con un derivado adecuado del metal de transición de interés:

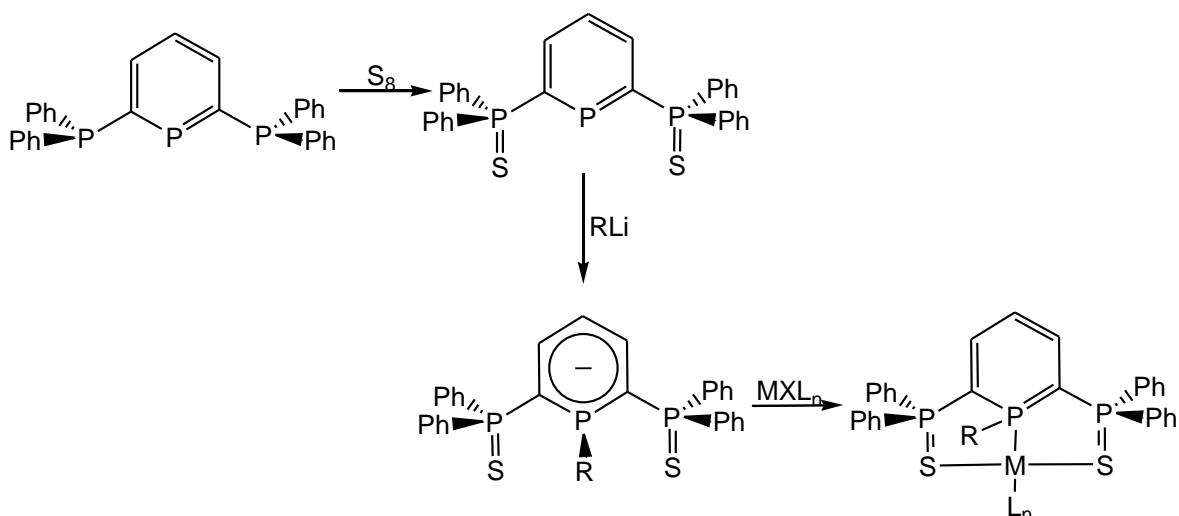


Figura 1.2.2. Serie de reacciones para obtener el compuesto pinza tipo S-P-S.

Con excepción de los metales en los grupos 3-6 de la tabla periódica, de los cuales no han sido reportados compuestos hasta el momento; es muy amplia la variedad de metales de transición usados para la formación de compuestos derivados de estos ligantes.

Del grupo 7 existen compuestos con Mn(I) y Re(I) ¹⁸; del 8 se han usado Ru(I) y Fe(I). Por parte del grupo 9 encontramos este tipo de compuestos pinza con Rh(III) ¹⁹ y con Rh(I) que pueden sufrir adición oxidativa para dar paso a la especie Rh(III) ²⁰; así como con Co(II) e Ir(I) ²¹.

El grupo 10 debe ser el más estudiado para este y los demás tipos de compuestos pinza debido a sus múltiples usos en catálisis, sobre todo cuando se habla de la triada d^8 : Ni(II), Pd(II) y Pt(II).

En 2004 fueron sintetizados los primeros compuestos pinza S-P-S con metales del grupo 11; ambos d^{10} : derivados de Cu(I) y Au(I) ²².

El compuesto **[G]** de la **Figura 1.2.1.2** cataliza la reacción entre diversos yoduros aromáticos y pinacol borano para producir ésteres borónicos; registrándose TON de entre 5×10^3 y 10×10^3 ($\text{TOF} = 42 - 208 \text{ h}^{-1}$) con 0.01% mol del catalizador. Los mejores resultados se obtienen en la reacción de yodobenceno y pinacolborano con 0.001% mol de **[G]** ($\text{TON} = 76500$, $\text{TOF} = 319 \text{ h}^{-1}$)²⁴.

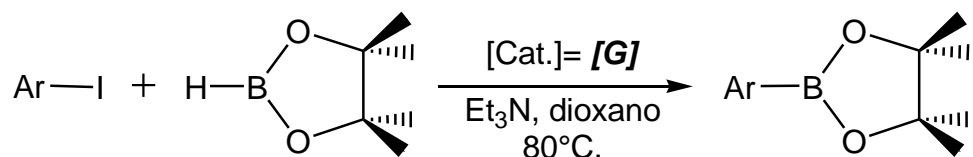


Figura 1.2.1.3. Reacción de Miyaura catalizada por un compuesto pinza tipo S-P-S.

El compuesto restante (**Figura 1.2.1.4**), útil en reacciones de acoplamiento Suzuki-Miyaura, se prepara mediante una reacción de cicloadición [4+2] entre difenilacetileno y la fosfinina disustituida para dar paso a la formación de un análogo sustituido del biciclo [2.2.2] octa-2,5,7-trieno (la primera posición es ocupada por un átomo de fósforo), posteriormente, el producto se trata con una fuente de paladio:

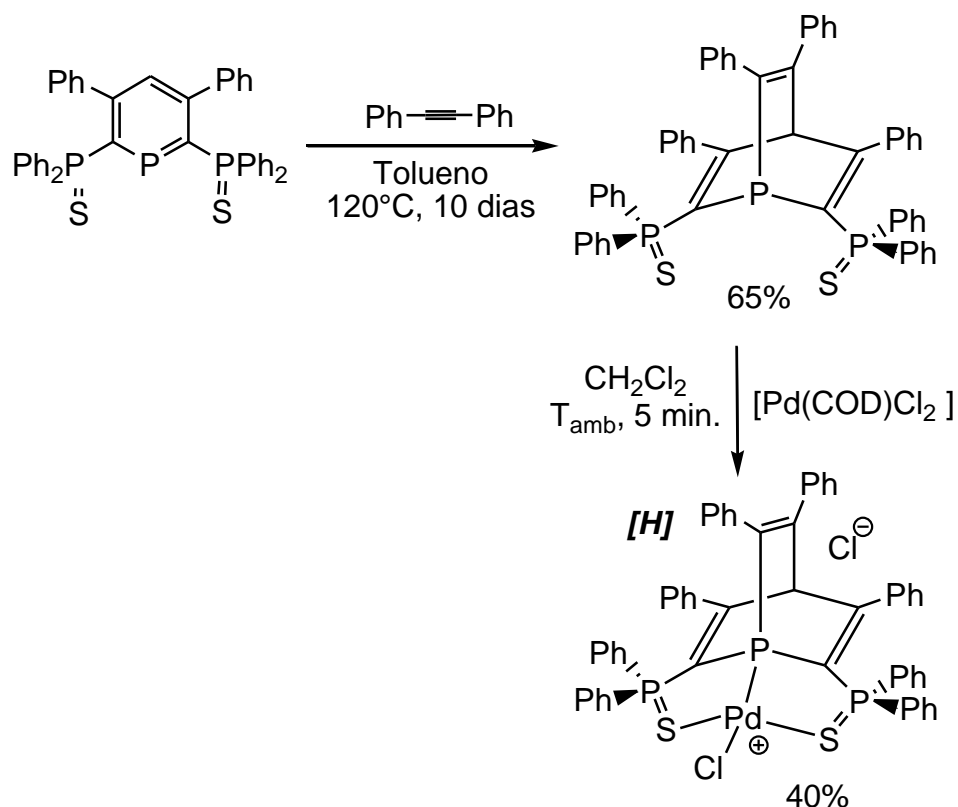


Figura 1.2.1.4. Síntesis de un compuesto pinza S-P-S bicíclico.

El compuesto **[H]** actúa como catalizador en la obtención de bifenilo a partir de ácido fenilborónico y bromobenceno calculándose un TON de 9.5×10^4 ($\text{TOF} = 3958 \text{ h}^{-1}$)²⁵.

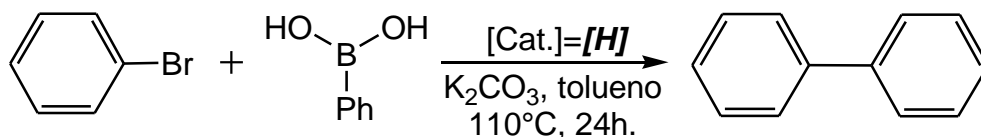


Figura 1.2.1.5. Acoplamiento Suzuki-Miyaura catalizado por un compuesto pinza tipo S-P-S.

En general, los heterociclos (fosfininas) disustituídos son ligantes a los que comúnmente se recurre en la búsqueda de compuestos de coordinación debido a la facilidad que representa su obtención y posterior coordinación. Sin embargo, en el año 2003 se presentó un ligante pinza del tipo S-P-S estructuralmente diferente ya que no se trata de un derivado heterocíclico, que es capaz de coordinarse de manera tridentada a paladio (II)²⁶.

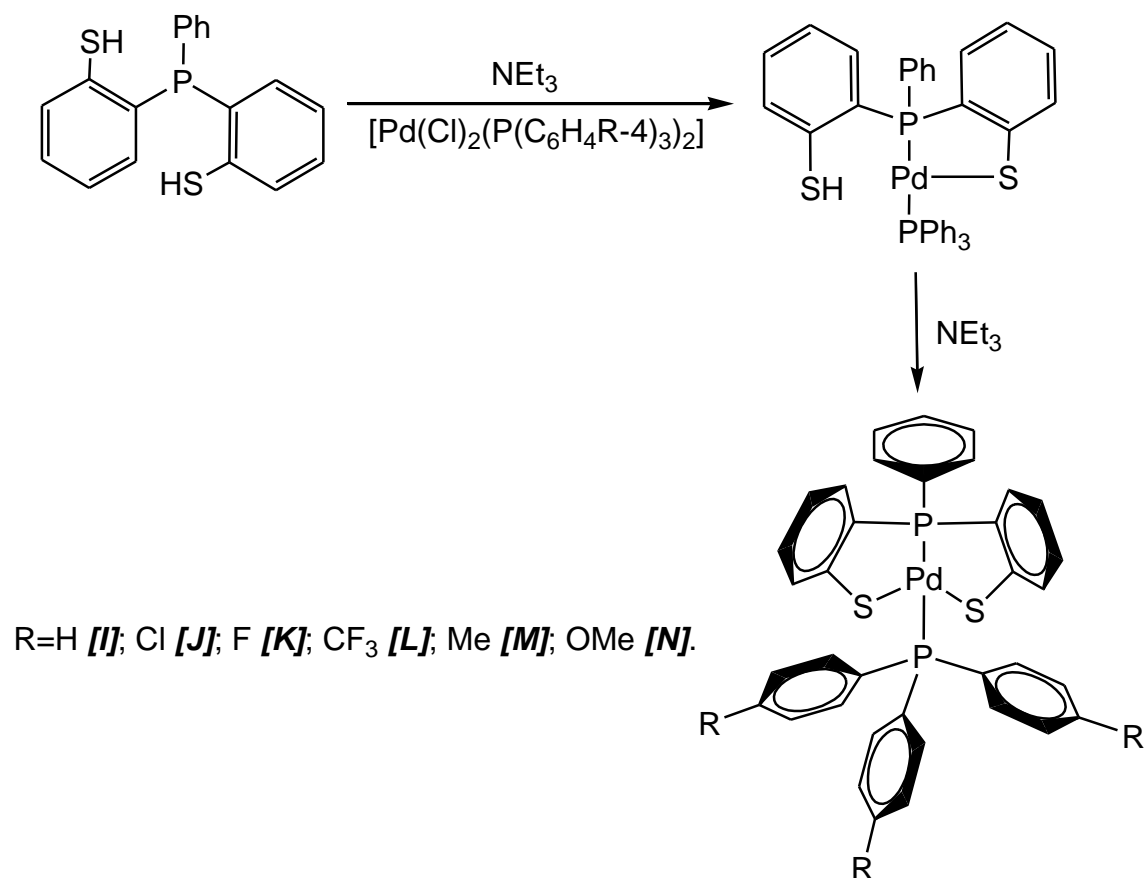
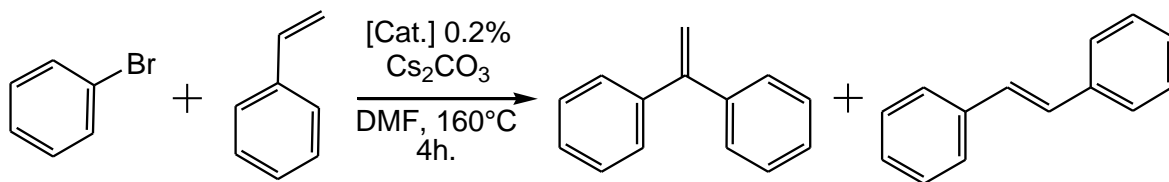


Figura 1.2.1.6. Compuestos pinza S-P-S derivado de una fosfina.

La reacción de Heck entre bromobenceno y estireno es catalizada por los compuestos ilustrados en la **Figura 1.2.1.6**²⁷. El mejor rendimiento se obtiene con **[I]** (TON=439, TOF=110h⁻¹) y el más bajo con **[K]** (TON=370, TOF=93h⁻¹):



[Cat.] = **[I]**; **[J]**; **[K]**; **[L]**; **[M]**; **[N]**.

Figura 1.2.1.7. Obtención de *gem* y *trans*-estilbeno.

Al ser **[I]** el mejor catalizador en la reacción con bromobenceno, se probó su actividad catalítica con diversos bromobencenos *para* sustituidos, donde se obtienen rendimientos de hasta el 100% con 4-bromobenzaldehído.

1.3. Compuestos pinza del tipo S-N-S.

La 2,6-bis (bromometil) piridina es un precursor muy conveniente en la formación de ligantes S-N-S pues al reaccionar con tiolatos alifáticos o aromáticos se obtienen ligantes como los mostrados en el esquema general de la **Figura 1.3.1**:

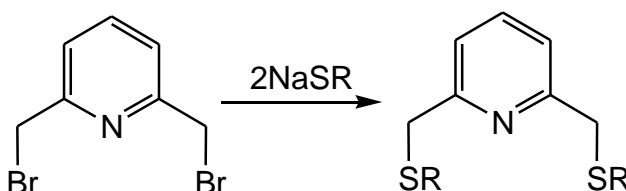


Figura 1.3.1. Ligante S-N-S derivado de la 2,6-bis (bromometil) piridina.

Estos ligantes, ya sea con sustituyentes alifáticos o aromáticos pueden coordinarse de manera tridentada con Cu(II) y con un tratamiento posterior dan lugar a especies de Cu(I) ²⁸:

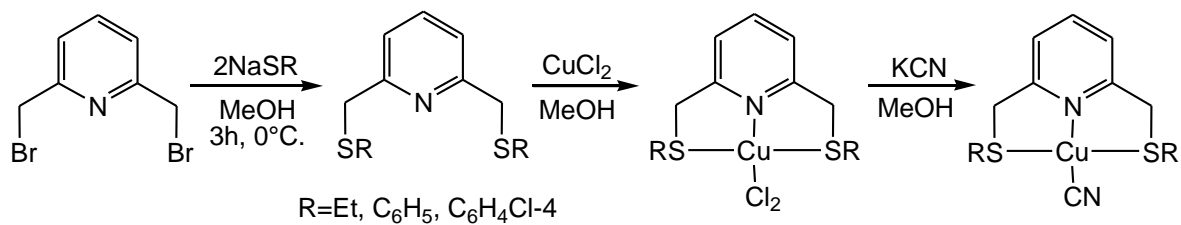


Figura 1.3.2. Compuestos S-N-S con Cu(II) y Cu(I).

A estos y a algunos otros compuestos les fue determinado su potencial de reducción Cu(II)/Cu(I). Los compuestos con sustituyentes R aromáticos son los que presentaron mayores potenciales al compararlos con los compuestos alquílicos; esto sugiere que al necesitarse mayor energía para la reducción, los ligantes S-N-S aromáticos son potencialmente más capaces de estabilizar metales en estados de oxidación bajos.

Estudios posteriores ²⁹ confirman esta observación al tratar de obtener el compuesto pinza tanto con ligantes aromáticos como con alquílicos usando Cu(I).

Estos estudios revelaron que cuando la 2,6-bis (feniltiometil) piridina reacciona con halogenuros de cobre se produce el compuesto binuclear (**Figura 1.3.3**); mientras que si R=Me y X=Br o I, la reacción no se lleva a cabo.

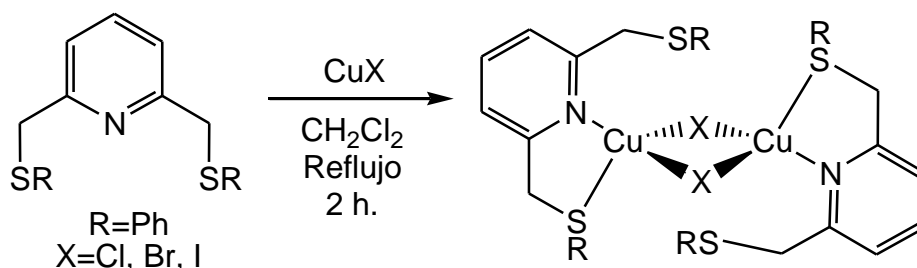


Figura 1.3.3. Dímero con cobre (I) y un ligante S-N-S.

Aunque el compuesto pinza no se consigue a través de esta síntesis, resulta claro que los ligantes S-N-S con sustituyentes aromáticos unidos al azufre estabilizan centros metálicos en bajos estados de oxidación, al contrario de lo que ocurre con sustituyentes alifáticos sobre el azufre.

La elección del halogenuro que se va a utilizar en la síntesis también resulta un factor importante ya que puede obtenerse la especie mono o dimérica. Este comportamiento se atribuye principalmente a los efectos estéricos, es decir, al utilizar yoduro o bromuro se obtiene preferentemente la especie monomérica:

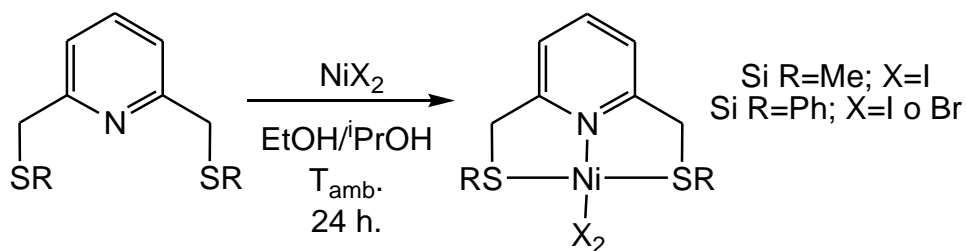


Figura 1.3.4. Compuesto monomérico al usar yoduro y bromuro.

Por otro lado, si el cloruro se elige para la reacción, el dímero es el producto obtenido:

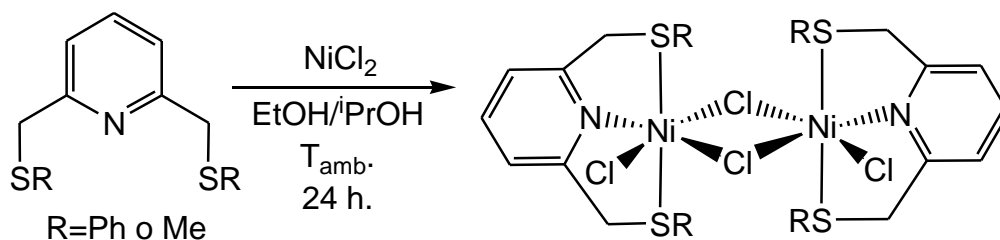
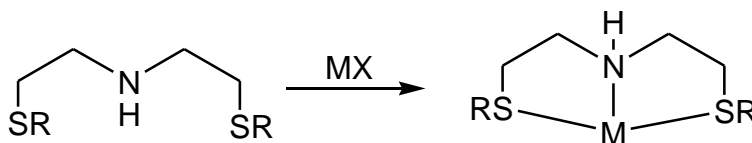


Figura 1.3.5. El uso de NiCl_2 conduce al dímmero.

Este tipo de compuestos, donde el nitrógeno donador proviene de la piridina no se han usado como catalizadores; pero cuando el nitrógeno donador corresponde a una amina secundaria los compuestos metálicos resultantes pueden catalizar al menos tres tipos de reacciones:



Si $\text{R}=\text{tBu}$; $\text{M}=\text{Pd}(\text{II})$
 Si $\text{R}=\text{Ph}$; $\text{M}=\text{Cu}(\text{I})$ o $\text{Cu}(\text{II})$
 Si $\text{R}=\text{Me}$, Et , ${}^n\text{Bu}$ o ${}^n\text{decil}$; $\text{M}=\text{Cr}(\text{III})$

Figura 1.3.6. Compuestos S-N-S derivados de una amina secundaria.

El compuesto con paladio de la **Figura 1.3.6**, se usa como catalizador en la reacción de Suzuki-Miyaura entre bromobencenos sustituidos y ácido fenilborónico, la ventaja que presenta este catalizador consiste en que se puede utilizar agua como disolvente en esta reacción de acoplamiento ³⁰.

Por su parte, los compuestos con $\text{Cu}(\text{I})$ y $\text{Cu}(\text{II})$ catalizan la reacción de cicloadición entre azida de sodio, fenilacetileno y cloruro de bencilo para la formación de 1-bencil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol presentando ventajas frente a la reacción de Huisgen's (método comúnmente usados en la obtención de 1,2,3-triazoles) al evitar el uso de agentes reductores ³¹.

En la trimerización selectiva de etileno a 1-hexeno los compuestos P-N-P junto con cocatalizadores presentan alta actividad y selectividad, pero la preparación de los compuestos con fósforo requiere el uso de fosfinas secundarias las cuales presentan varios inconvenientes como la toxicidad, el alto costo y su tendencia a la oxidación. Los compuestos S-N-S con Cr(III) de la **Figura 1.3.6** pueden remplazar satisfactoriamente (también presentan alta actividad y selectividad) a los P-N-P ya que son más baratos y en la reacción de trimerización requieren una cantidad mucho menor de cocatalizador ³².

1.4. Otros compuestos pinza azufrados.

Por sus aplicaciones en diversas áreas de la química, los compuestos tipo pinza han adquirido una gran importancia en los últimos años. Esto lleva a la búsqueda de nuevos tipos de sistemas, incluso en donde los tres átomos donadores son iguales. Aunque hasta el momento no hay reportes de compuestos S-S-S si existen los N-N-N; por ejemplo, las 2,6-bis (iminometil) piridinas al reaccionar con cloruro de níquel (II) conducen al compuesto pinza el cual es un catalizador eficiente en la preparación de alquil y aril tioéteres a partir de yodobenceno y disulfuros sin la necesidad de usar tioles, condiciones básicas ni tiempos prolongados de reacción propias del proceso Ullman normalmente utilizado para la síntesis de tioéteres ³³.

Más ejemplos de sistemas tridentados con azufre son los del tipo N-C-S (provenientes de las *m*-(tiofosforiloxi)-benzaldiminas) que muestran actividad catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura con bromobencenos *para* sustituidos y ácido fenilborónico ². En la reacción de Heck-Mizoroki entre bromobencenos sustituidos y *ter*-butil acrilato, un compuesto del tipo C-S-C formado por sales del benzimidazol puenteadas por azufre funciona como catalizador presentando una actividad notable ³⁴. También están los ligantes pinza N-S-N derivados del tiofeno-2,5-dicarbaldéido que tienen aplicaciones en la detección de iones metálicos ³⁵.

Además, en el presente año, se reportan dos compuestos pinza novedosos; se trata de paladaciclos en los que el átomo de carbono que da lugar al enlace carbono-paladio proviene de un metaloceno. Uno de ellos, derivado del ferroceno lleva al compuesto S-N-S ³⁶ y el otro requiere $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}$ para la formación de compuesto S-C-S ³⁷. Ambos compuestos heterobimetálicos pueden usarse como catalizadores en reacciones de alquilación alílica (empleando (*E*)-3-fenil-2-propenil acetato y la sal de sodio del dietil 2-metilmalonato) y de acoplamiento cruzado (con el ácido *trans*-fenilvinilborónico y 3,4-epoxi-1-butenol) respectivamente.

1.5. Reacción de Suzuki-Miyaura.

En 1981 se registraron las primeras reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado para dar origen a bifenilos sustituidos ³⁸:

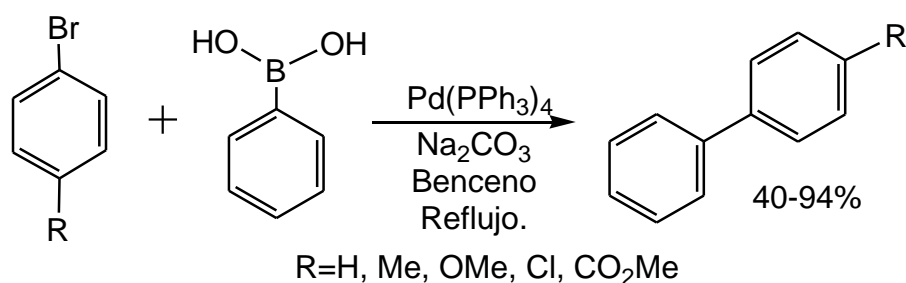


Figura 1.5.1. Reacción de Suzuki-Miyaura.

En cuanto a catalizadores se refiere, la reacción de Suzuki-Miyaura es muy versátil ya que se han empleado varios tipos de compuestos metálicos, como son los de coordinación, los organometálicos e incluso sales comunes de paladio para la formación del producto deseado.

La formación del compuesto biaromático puede explicarse a través de un ciclo catalítico en el cual están implicadas reacciones de adición oxidativa, transmetalación y eliminación reductiva; los intermediarios $\text{Ar}^1\text{-Pd(II)-X}$ y $\text{Ar}^1\text{-Pd(II)-Ar}^2$ de la **Figura 1.5.2** pueden aislarse y están bien caracterizados:

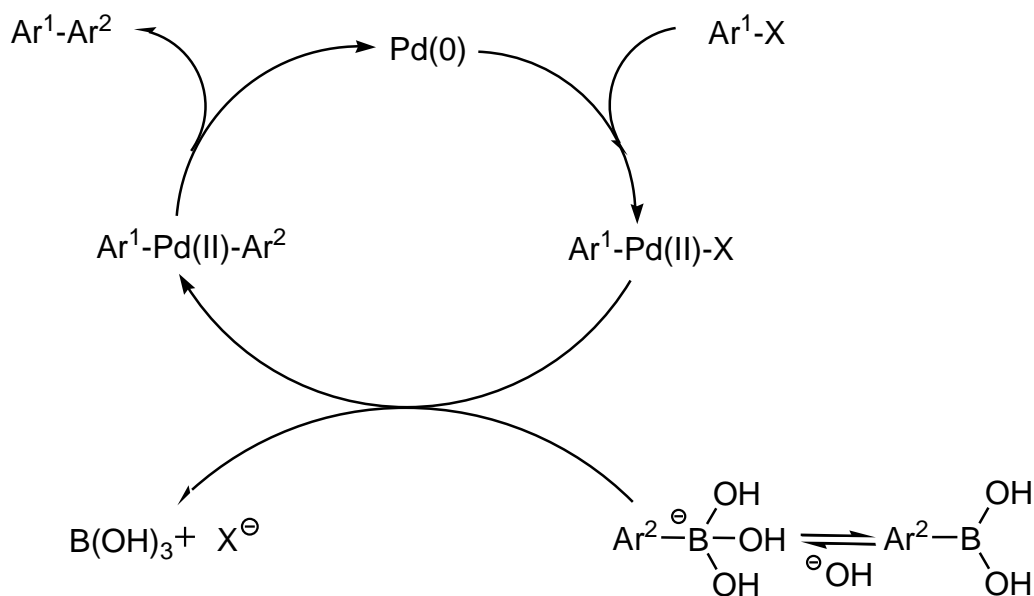
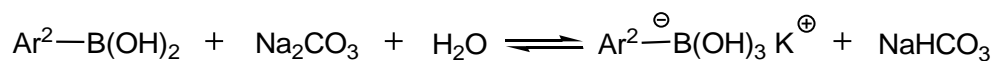


Figura 1.5.2. Ciclo catalítico de la reacción de Suzuki.

La adición oxidativa es el paso determinante en el ciclo, la reactividad relativa de los halogenuros aromáticos decrece en el orden $I > Br \gg Cl$, además de que sustituyentes electroattractores en el anillo aromático hacen más reactivos a estos compuestos (para la adición oxidativa) en comparación con los sustituidos con grupos electrodonadores.

En la reacción de transmetalación es necesario incrementar el carácter nucleofílico de los compuestos orgánicos con boro para conseguir la transferencia del fragmento $-Ar^2$ al paladio (II). Esto se consigue mediante la adición de bases, generalmente carbonatos que favorecen el siguiente equilibrio:



El último paso consiste en la eliminación reductiva para formar el producto deseado y Pd(0); la reacción está precedida por una isomerización de $Ar^1-Pd(II)-Ar^2$:

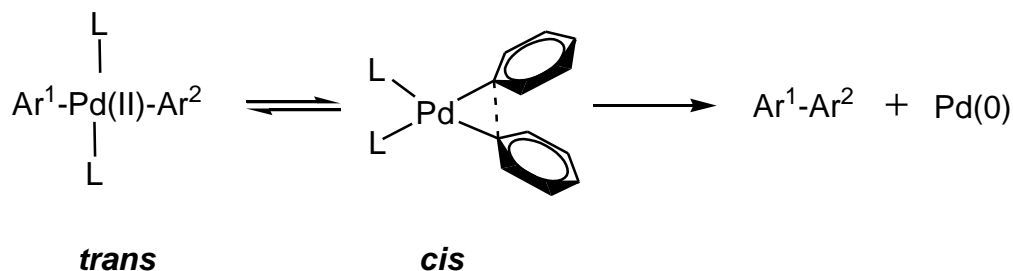


Figura 1.5.3. Reacción de isomerización para la obtención de Ar¹-Ar².

Esto sugiere la intervención de orbitales π de los anillo aromáticos durante la formación del nuevo enlace C(sp²)-C(sp²)³⁹.

Los reactivos borónicos (ésteres o ácidos) requeridos para la reacción se obtienen al someter a los organoboranos a un tratamiento con reactivos de Grignard u organolitios:

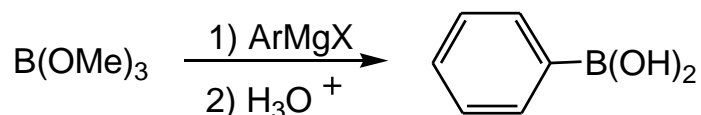


Figura 1.5.4. Síntesis de ácidos fenilborónicos.

Una gran variedad de compuestos como los alquilboro, alquénilboro, arilboro pueden ser sujetos a reacciones de acoplamiento. Debido a la presencia esencial de bases en la reacción de Suzuki; los del tipo alquínilboro, que comparados con otros organoboranos son fuertes ácidos de Lewis no eran buenos candidatos para llevar a cabo esta reacción. Sin embargo, la reacción de B-metoxi-9-borabicyclo [3.3.1]-nonano y derivados alquínil litio lleva a la formación de compuestos alquínilboro iónicos, materias primas eficientes en el acoplamiento obteniéndose así alquinos disustituidos⁴⁰. Este tipo de sales se han usado en la preparación de combrestatina A-4⁴¹, un inhibidor del crecimiento de varios tipos de tumores.

La reacción de Suzuki con compuestos alquilboro también tienen aplicaciones biológicas, tal es el caso de la síntesis de sustancias conocidas como epotilonas (A y B) que presentan actividad anti cancerígena ⁴².

La síntesis con control tanto regio como estereoquímico de la vitamina A con buenos rendimientos, puede conseguirse a través de una reacción de acoplamiento entre un ácido (*E*)-1-alquenilbórico y un (*E*)-1-alquenil yoduro ⁴³ como se ve en la **Figura 1.5.5**.

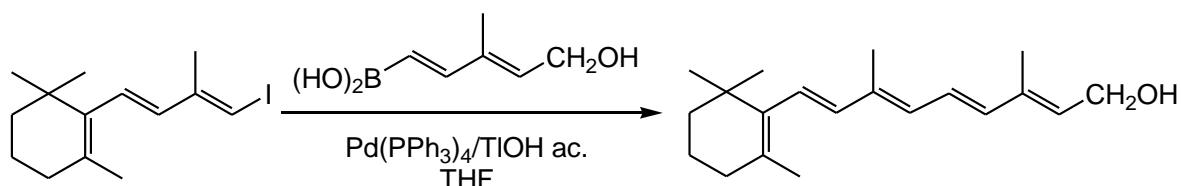


Figura 1.5.5. Obtención de vitamina A por acoplamiento Suzuki-Miyaura.

Es así como puede establecerse que en la reacción de Suzuki-Miyaura todos los tipos de enlace carbono-boro; es decir, C(sp³)-B, C(sp²)-B y C(sp)-B llevan a la formación del producto del acoplamiento. Estos compuestos ofrecen un gran número de ventajas ya que en general son térmicamente estables, inertes al agua y oxígeno por lo que se pueden manejar sin precauciones especiales, pueden tolerar un amplio intervalo de grupos funcionales (incluidos compuestos heterocíclicos como piridinas y tiofenos), permiten la regio y estereoselectividad de los productos, además de que el decremento en el rendimiento del bifenilo correspondiente es apenas apreciable cuando se trabaja con compuestos estéricamente impedidos. Por si fuera poco, los subproductos formados no son tóxicos y pueden ser separados fácilmente de la mezcla de reacción, lo que hace a la reacción de acoplamiento de Suzuki apropiada no solo para los laboratorios, sino también en procesos industriales ⁴⁴.

1.5.1. Reacción de Suzuki-Miyaura asistida por microondas.

La síntesis química asistida por microondas es una herramienta poderosa que se ha utilizado en numerosas reacciones químicas, entre ellas las de acoplamiento, incluida por supuesto la reacción de Suzuki-Miyaura ⁴⁵.

Las microondas son radiación electromagnética no ionizante, que no causa cambios en la estructura molecular pero que producen movimiento molecular, por migración de iones y rotación de dipolos, que genera fricción por las colisiones moleculares, lo que hace que el material se caliente. Tienen un intervalo de frecuencia desde 300 MHz a 300 GHz y la correspondiente longitud de onda de 1 m a 1 mm. La frecuencia más usada a nivel industrial y doméstico es la de 2.45 GHz.

Disminución del tiempo de reacción, obtención de altos rendimientos, evitar la formación de productos colaterales y reducción de procesos de purificación son algunas de las contribuciones más importantes de esta técnica de calentamiento dieléctrico. Estas propiedades de la química asistida por microondas permiten la optimización de procesos sintéticos cotidianos y su incorporación en la preparación de nuevos compuestos.

Avances recientes en la instrumentación de microondas, que incluyen su automatización y fácil programación, hace a esta técnica cada vez más accesible y confiable pues ofrece resultados reproducibles.

Por lo regular, la reacción de Suzuki requiere temperaturas de entre 70-100°C durante periodos prolongados de tiempo (horas e incluso días). Intentos por reducir el tiempo de reacción incrementando la temperatura son poco efectivos debido a la sensibilidad térmica que presentan muchas de las sustancias empleadas como catalizadores. La solución se encontró al sustituir el

calentamiento tradicional por la irradiación de microondas que reduce considerablemente el tiempo de reacción sin aumento de la temperatura.

Por su alta constante dieléctrica, además de ser económica y no tóxica, el agua es un disolvente muy usado en reacciones asistidas por microondas con el inconveniente de que muchas veces los reactivos necesarios para la reacción de acoplamiento son poco solubles.

Con los llamados *catalizadores de transferencia de fase* como el bromuro de tetrabutil amonio ⁴⁶ se consiguen condiciones homogéneas; en ocasiones se puede evitar la adición de este reactivo calentando el agua por arriba de su punto de ebullición mediante el uso de sistemas cerrados.

Otra solución es ofrecida por la catálisis heterogénea ya que la reacción de Suzuki también brinda buenos resultados cuando se lleva a cabo en estas condiciones usando diversos tipos de soporte ⁴⁷.

La preparación de 4-aril fenilalaninas (**Figura 1.5.1.1**), en muchos casos biológicamente activas, a partir de 4-borono fenilalanina y diversos halogenuros aromáticos con la gran ventaja de no requerir reacciones de protección y desprotección del átomo de nitrógeno del aminoácido se consigue a través de la reacción de Suzuki-Miyaura asistida por microondas en la que se consiguen rendimientos del 68 al 86% en un tiempo de reacción que va de 5 a 10 min. ⁴⁸.

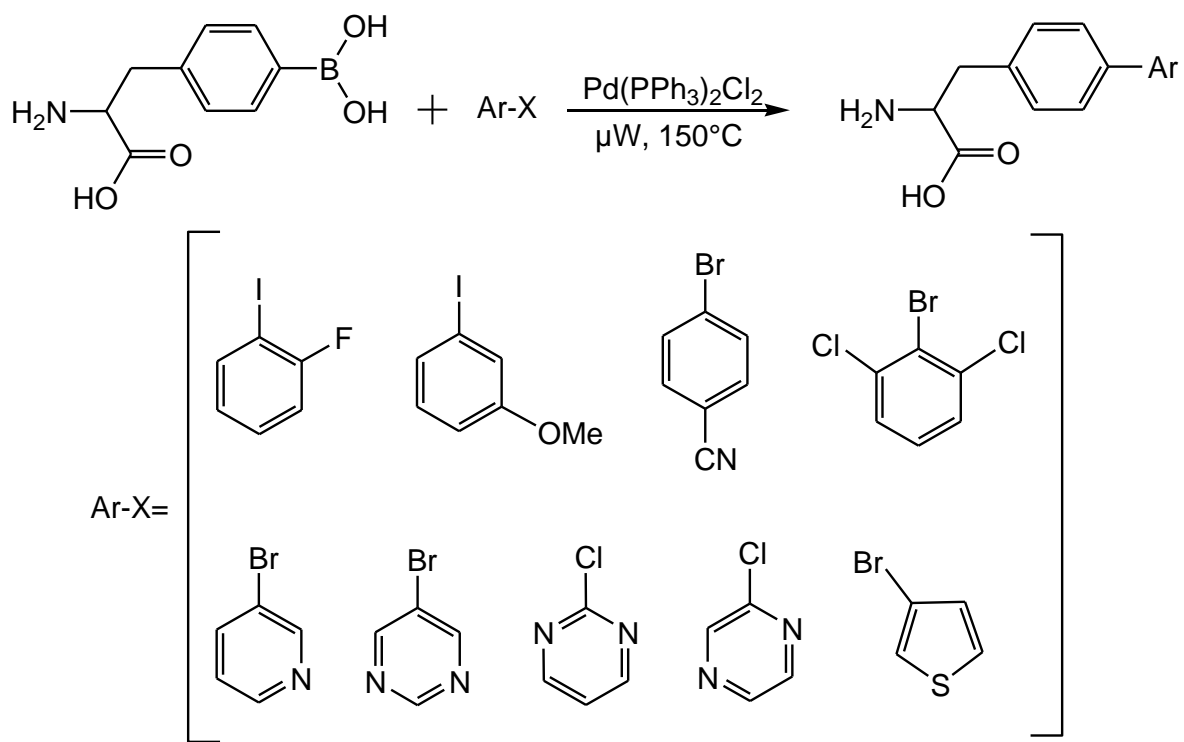


Figura 1.5.1.1. Síntesis de fenilalaninas con la reacción de Suzuki.

agregada a la acuosa y se continúa con la agitación magnética durante 12 horas y sin necesidad de incremento de temperatura.

Los productos de color amarillo (distintas tonalidades dependiendo del tiol de partida) se filtran a vacío y se lavan con agua destilada y metanol. Los rendimientos de estas reacciones se encuentran por arriba del 80 %.

Este método permite la obtención de productos sólidos, lo que facilita su manipulación evitando así el constante uso de los tioles en cuestión pues además del olor desagradable que producen; algunos son sustancias lacrimógenas y su inhalación puede resultar nociva.

La formación de los ligantes procede por reacciones de metátesis como se observa en la **Figura 2.3**.

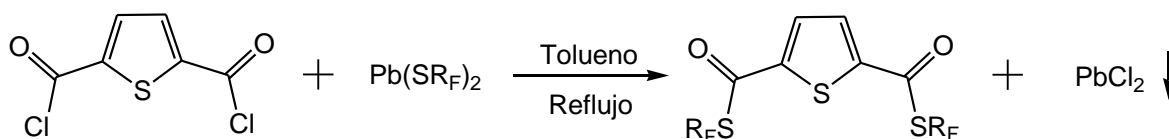


Figura 2.3. Reacción general para la síntesis de los ligantes pinza S-S-S.

Como característica principal de este tipo de reacciones el cloruro de plomo (II) formado, insoluble en el medio de reacción, posee una elevada energía reticular lo que favorece el desplazamiento de la reacción de reactivos hacia productos.

El procedimiento experimental para la síntesis de los siete nuevos compuestos fue bastante similar; la diferencia consiste únicamente en el tiempo de reacción para cada uno.

El primer paso es la suspensión del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno (sólido de color blanco) en 50 mL de tolueno. Esta suspensión se agrega a un matraz

Schlenk que contiene la sal de plomo correspondiente (sólidos de color amarillo) y un agitador magnético; al matraz se le coloca el tubo refrigerante, se inicia la agitación y el sistema es calentado a través de una canastilla para así comenzar con el reflujo, que se observa después de aproximadamente 25 minutos. La mezcla de reacción adquiere la coloración del compuesto metálico.

La formación de una fase sólida en el matraz de reacción, que empieza a ser apreciable al transcurrir de 3 a 4 hrs. de reflujo, indica la presencia del subproducto de las reacciones: el cloruro de plomo (II) que es un sólido de color blanco. Este hecho es la principal señal del éxito en la síntesis.

La técnica empleada para darle seguimiento a las reacciones es la cromatografía en capa fina (c.c.f.); determinándose, para cada una de las siete reacciones que se efectuaron en este trabajo que el par de disolventes adecuados para este fin y la proporción ideal para el eluyente es hexano/ acetato de etilo 85:15.

Al concluir que en la fase líquida se encuentra un compuesto distinto a las materias primas se procede a su separación. La mezcla de reacción se deja enfriar y una vez que alcanza la temperatura ambiente es filtrada a través de pipetas Pasteur empacadas con celita (1 cm de espesor) recién sacada de la estufa para evitar su hidratación. Así los sólidos (PbCl_2 y materias primas sin reaccionar) son retenidos y la disolución resultante; traslúcida y de color amarilla, contiene al producto (crudo) buscado. Para obtenerlo es necesaria la evaporación a vacío del disolvente (usando un rotavapor).

El sólido obtenido al llevar a sequedad total ahora es disuelto en la mínima cantidad de diclorometano, en ocasiones no se conseguía disolver completamente el producto por lo que la disolución era filtrada nuevamente pero en esta ocasión por gravedad; colectando el filtrado en un matraz erlenmeyer. Ya con la disolución

traslucida se adiciona un volumen de metanol similar al de CH₂Cl₂ para completar la recristalización bifásica.

Finalmente, en condiciones ambientales, se dejan evaporar las disoluciones antes mencionados (evaporación lenta ya que estos se encuentra aislados parcialmente del exterior) pero sin llegar a sequedad. El sólido ya recristalizado es filtrado a vacío y se lava con 5 mL de metanol frío (0°C).

2.1. Síntesis de 2,5-bis [(2,3,4,5,6-pentafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (1).

Se pesaron 173 mg del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno (equivalentes a 0.83 mmol) y 501 mg de Pb(SC₆F₅)₂ (correspondientes a 0.83 mmol). La reacción transcurrió por 24 horas obteniéndose 376 mg (0.70 mmol) del compuesto, un sólido de color blanco del cual pueden obtenerse cristales si una muestra de aproximadamente 20 mg se recristalizan de CH₂Cl₂/2-propanol 50:50. Ya formados los cristales, son observados en el microscopio concluyéndose que son adecuados para ser analizados por la técnica de difracción de rayos X para monocristal.

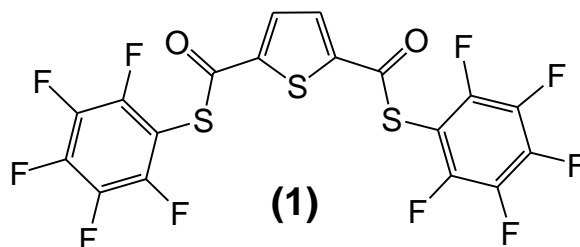


Figura 2.1.1. Estructura de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆F₅)] (1).

2.2. Síntesis de 2,5-bis [(2,3,5,6-tetrafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (2).

Se utilizaron 184 mg (0.88 mmol) del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno y 501 mg (0.88 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2$. El tiempo de reacción fue de 48 horas y se obtuvieron 411 mg (0.82 mmol) del ligante que es un sólido de color blanco; al igual que el ligante anterior (1), puede inducirse la cristalización de este si una muestra de 20 mg se recristaliza de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/2\text{-propanol } 50:50$. De acuerdo con las observaciones microscópicas se determina que también estos cristales son adecuados para su análisis por difracción de rayos X para monocristal.

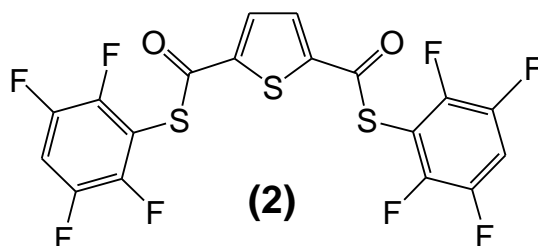


Figura 2.2.1. Estructura de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5\text{-(COSC}_6\text{F}_4\text{-4-H)}]$ (2).

2.3. Síntesis de 2,5-bis [(2,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (3).

Fueron pesados 210 mg (1.01 mmol) del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno y 501 mg (1.01 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F})_2$. La reacción se detuvo después de 48 horas formándose 303 mg (0.71 mmol) del tercer ligante, el cual es un sólido cristalino traslucido y al igual que las dos sustancias anteriores se puede analizar por difracción de rayos X para monocristal.

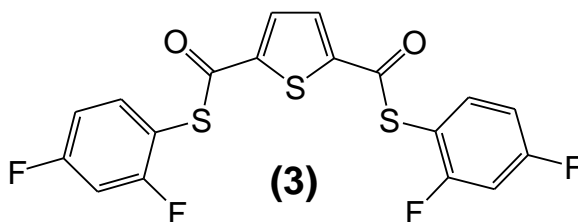


Figura 2.3.1. Estructura de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5\text{-(COSC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F)}]$ (3).

2.4. Síntesis de 2,5-bis [(3,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (4).

Para esta síntesis se pesaron 210 mg (1.01 mmol) del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno y 500 mg (1.01 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F})$. El tiempo de reacción fue de 72 horas obteniéndose 172 mg (0.40 mmol) del isómero tetrafluorado. Este es un sólido de color amarillo.

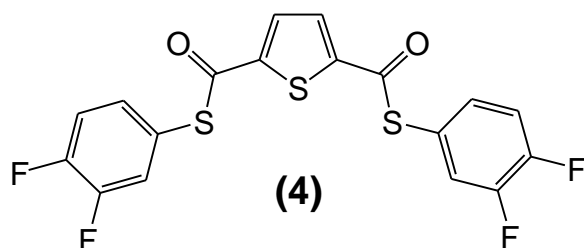


Figura 2.4.1. Estructura de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S-2,5-(COSC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F)]}$ (4).

2.5. Síntesis de 2,5-bis [(2-fluorofenil)tiocarbonil] tiofeno (5).

Se utilizaron 227 mg (1.09 mmol) del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno y 500 mg (1.08 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2-F})$ para obtener 291 mg (0.74 mmol) de un sólido de color amarillo en un tiempo de 72 horas. Este compuesto forma cristales cuando una muestra (alrededor de 20 mg) se recristaliza de 1,2-dicloroetano/2-propanol; desafortunadamente en este caso los cristales, que macroscópicamente tienen forma de agujas no califican para ser analizados por difracción de rayos X.

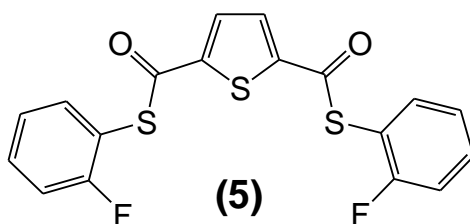


Figura 2.5.1. Estructura de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S-2,5-(COSC}_6\text{H}_4\text{-2-F)]}$ (5).

2.6. Síntesis de 2,5-bis [(3-fluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (6).

La reacción requirió de 227 mg (1.09 mmol) del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno y 502 mg (1.09 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3-F})$ para obtener 260 mg (0.66 mmol) del segundo isómero difluorado luego de 48 horas. de reacción. Físicamente se trata de un sólido de color amarillo.

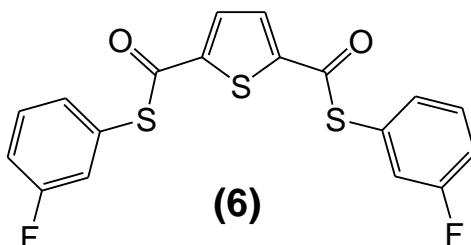


Figura 2.6.1. Estructura de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S-2,5-(COSC}_6\text{H}_4\text{-3-F)]}$ (6).

2.7. Síntesis de 2,5-bis [(4-fluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (7).

El último isómero difluorado se preparó con 227 mg (1.09 mmol) del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno y 503 mg (1.09 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-4-F})$. La reacción se detuvo después de 72 horas y se obtienen 126 mg (0.32 mmol) del ligante; un sólido de color amarillo.

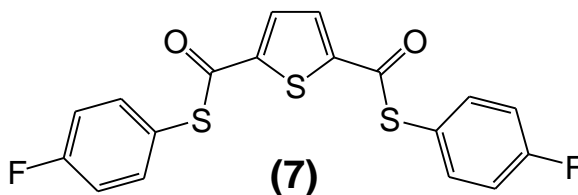
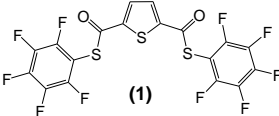
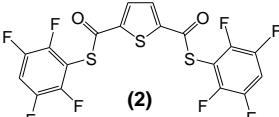
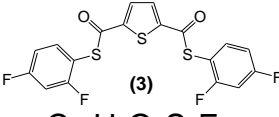
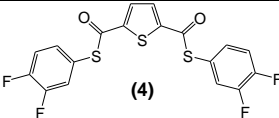
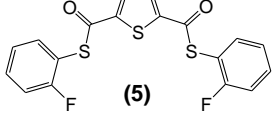
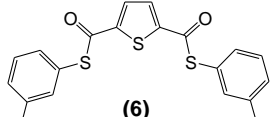
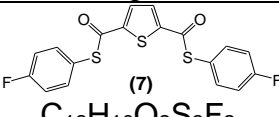


Figura 2.7.1. Estructura de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S-2,5-(COSC}_6\text{H}_4\text{-4-F)]}$ (7).

Tabla 2.7.1. Algunas propiedades de los ligantes.

Fórmula, estructura y peso molecular	Características físicas	Solubilidad (T _{amb.})	Punto de fusión (°C)	Tiempo y rendimiento de la reacción
 <p>(1) C₁₈H₂O₂S₃F₁₀ 536 g/mol</p>	Sólido de color blanco	Soluble en CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , acetona, DMF, tolueno e insoluble en agua y MeOH	187-189	24 hrs. 85 %
 <p>(2) C₁₈H₄O₂S₃F₈ 500 g/mol</p>	Sólido de color blanco	Soluble en CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , acetona, DMF, tolueno e insoluble en agua y MeOH	158-160	48 hrs. 94 %
 <p>(3) C₁₈H₈O₂S₃F₄ 428 g/mol</p>	Sólido cristalino incoloro	Soluble en CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , acetona, DMF, tolueno e insoluble en agua y MeOH	199-201	48 hrs. 70 %
 <p>(4) C₁₈H₈O₂S₃F₄ 428 g/mol</p>	Sólido de color amarillo	Soluble en CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , DMF, tolueno e insoluble en agua y MeOH	176-177	72 hrs. 40 %
 <p>(5) C₁₈H₁₀O₂S₃F₂ 392 g/mol</p>	Sólido de color amarillo	Soluble en CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , DMF, tolueno e insoluble en agua y MeOH	125-127	72 hrs. 69 %
 <p>(6) C₁₈H₁₀O₂S₃F₂ 392 g/mol</p>	Sólido de color amarillo	Soluble en CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , DMF, tolueno e insoluble en agua y MeOH	147-149	48 hrs. 61 %
 <p>(7) C₁₈H₁₀O₂S₃F₂ 392 g/mol</p>	Sólido de color amarillo	Soluble en CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , DMF, tolueno e insoluble en agua y MeOH	195-197	72 hrs. 30 %

Capítulo 3. Caracterización de los ligantes.

Para cada uno de los siete nuevos compuestos se cuenta con los espectros de infrarrojo; espectrometría de masas, ya sea con la técnica de impacto electrónico (I.E.) o la de bombardeo rápido de átomos (FAB⁺) y de resonancia magnética nuclear para los núcleos ¹H y ¹⁹F. Adicionalmente, como se describió en la sección pasada, existe la información cristalográfica de tres de estas sustancias que será analizada con mayor detalle en el cuarto capítulo.

3.1. Espectroscopía de 2,5-bis [(2,3,4,5,6-pentafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (1).

En general, en el espectro de infrarrojo de esta sustancia, las bandas son más finas en comparación con las que se observan del compuesto heterocíclico de partida (**Figura E.1** del apéndice E), característica atribuida a los compuestos derivados del benceno. Otro hecho importante es el desplazamiento de la señal del grupo carbonilo hacia menor número de onda, pues en el espectro de la materia prima la señal se observa en 1759.31 cm⁻¹; lo esperado para un halogenuro de acilo.

La señal que aparece en 1095.91 cm⁻¹ puede atribuirse a vibraciones del enlace C-F debido a que en el espectro del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno esta señal se encuentra ausente.

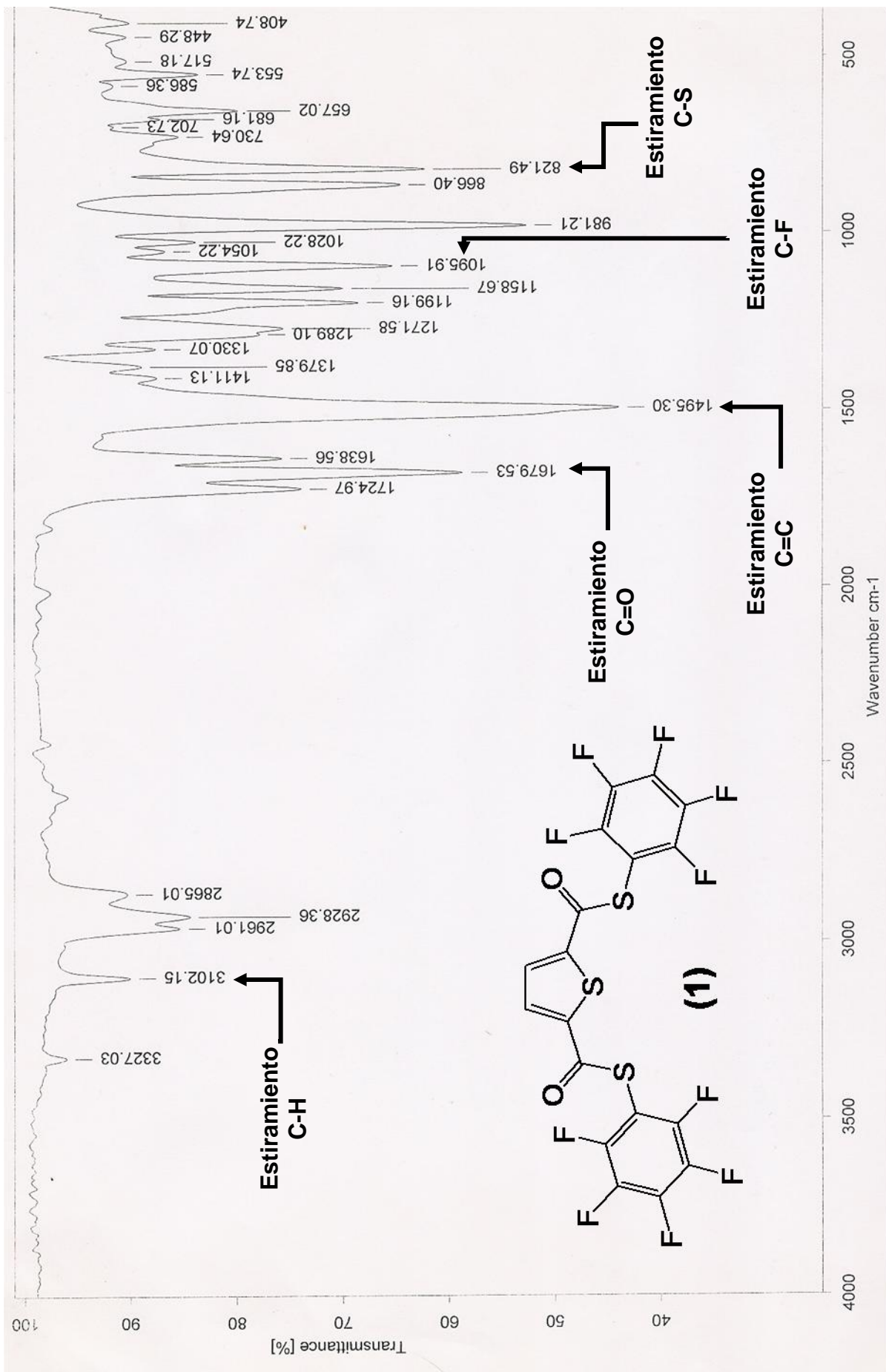
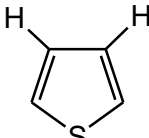

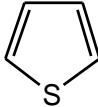
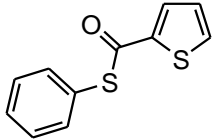
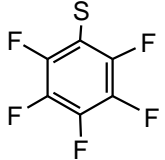


Figura 3.1.1. Espectro de IR de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆F₅)] (1) en pastilla de KBr.

En la tabla siguiente se muestra la posición de otras bandas importantes para caracterizar a este tioéster:

Tabla 3.1.1. Asignación de grupos funcionales en $[C_4H_2S-2,5-(COS C_6F_5)]$ (1).

Grupo (fragmento responsable)	Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
	Estiramiento C-H	3102.15
	Estiramiento C=C	1495.30
	Estiramiento C-S	821.49
	Estiramiento C=O	1679.53
	Estiramiento C-F	1095.91

El espectro de masas correspondiente para el compuesto muestra la señal del ion molecular en $m/z=537$ con una abundancia del 10% y el pico base en $m/z=149$ con el 100% de abundancia (**Figura 3.1.2**); existen otras señales de importancia que se resumen en la **Tabla 3.1.2**.

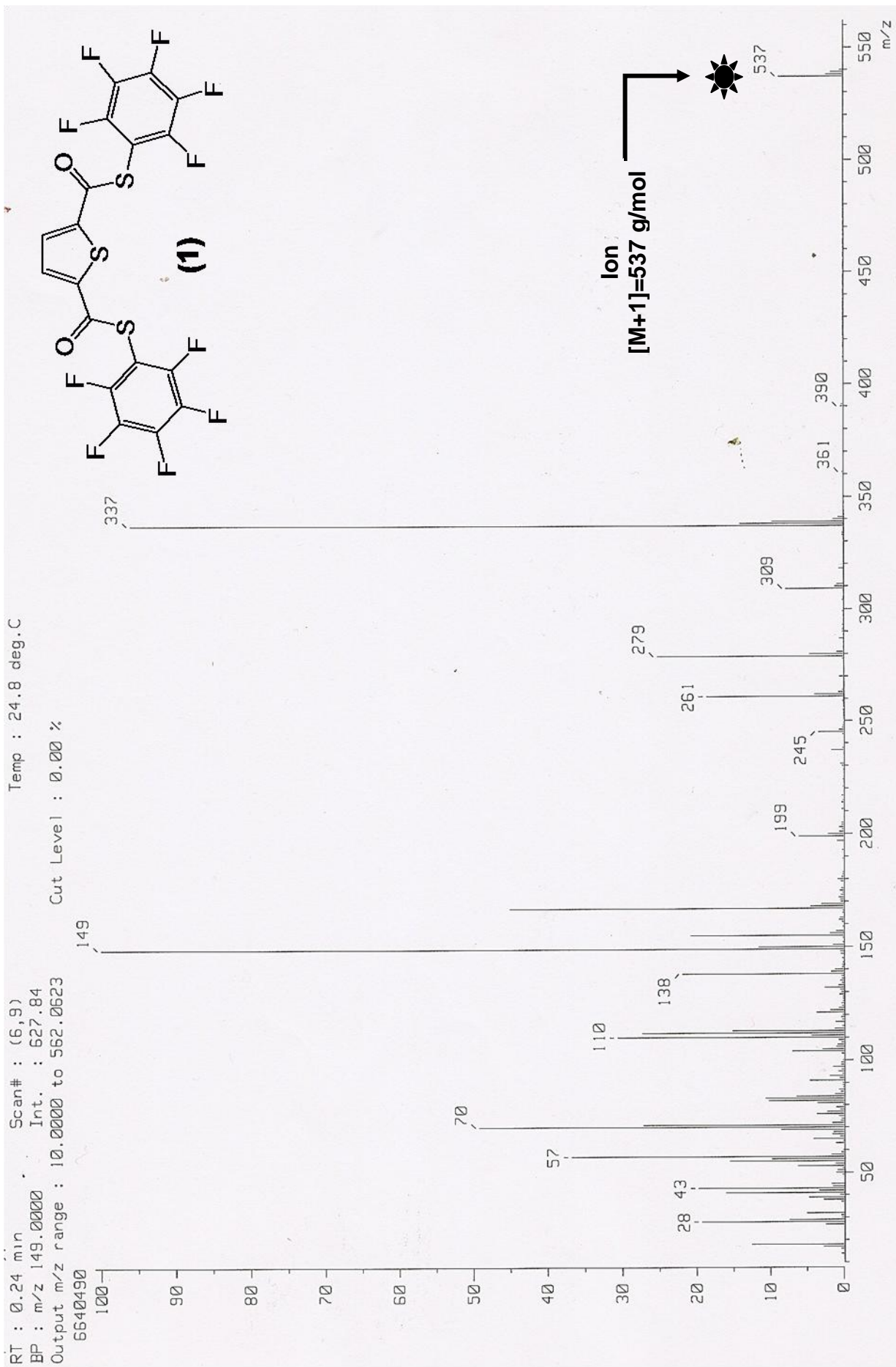


Figura 3.1.2. Espectro de masas (I.E.) de [C₄H₂S-2,5-(COSCF₅)] (1).

Tabla 3.1.2. Fragmentos detectados en [C₄H₂S-2,5-(COS₂C₆F₅)] (1).

Señal (m/z) y abundancia	[Fragmentos detectados] ⁺	[Fragmentos perdidos] ⁻
537 (10%) (C ₁₈ H ₂ O ₂ F ₁₀ S ₃)		e ⁻
337 (95%) (C ₁₂ H ₂ O ₂ F ₅ S ₂)		
309 (10%) (C ₁₁ H ₂ O ₂ F ₅ S ₂)		
138 (22%) (C ₆ H ₂ O ₂ S)		2
110 (30%) (C ₅ H ₂ O ₂ S)		

En el espectro de RMN ¹H se observa, a campo bajo, la señal (singulete) de los protones pertenecientes al tiofeno con un desplazamiento químico de δ=7.95 ppm.

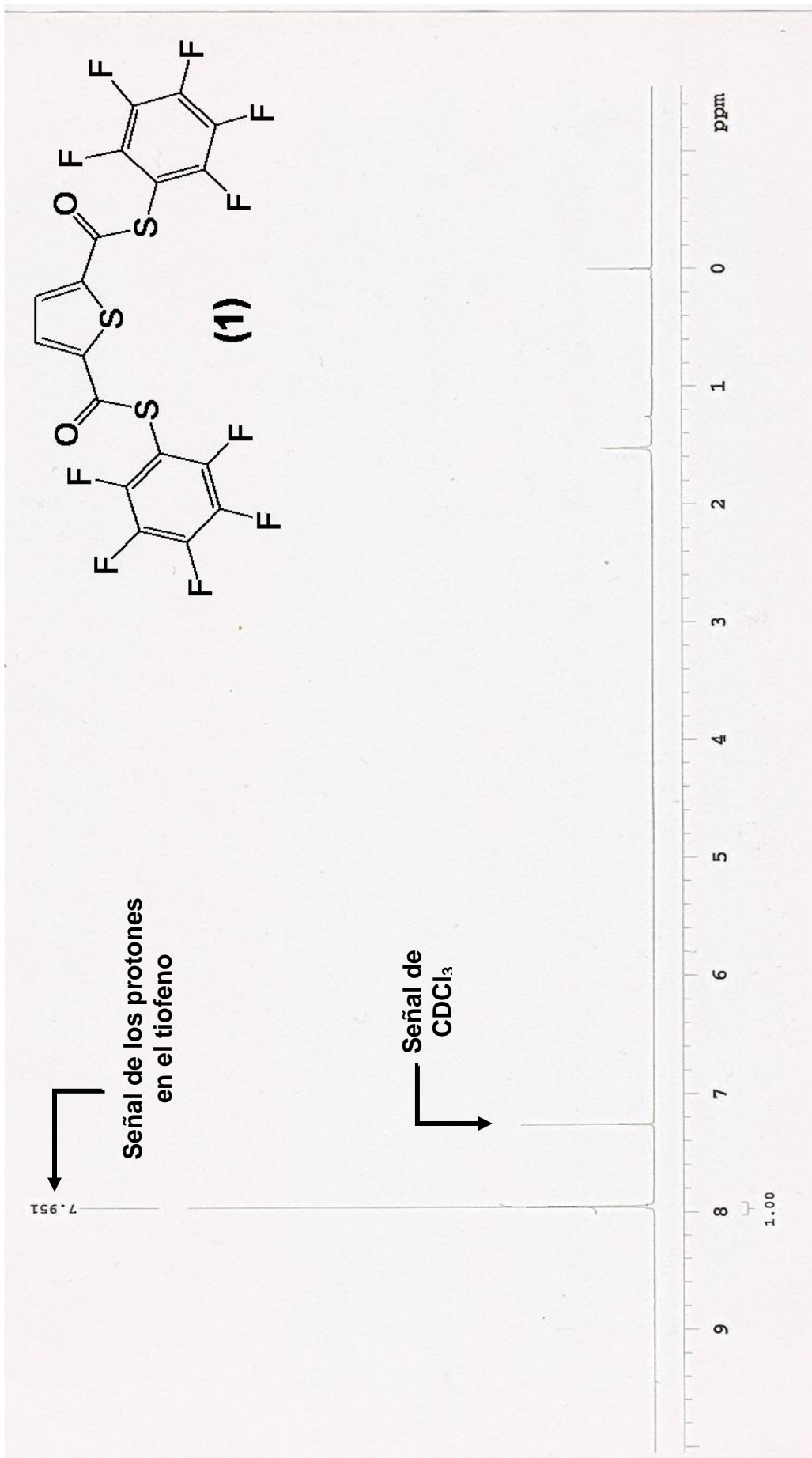


Figura 3.1.3. Espectro de RMN ^1H a 300MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_5)]$ (1); disuelto en CDCl_3 a 25°C .

Lo que se puede ver en el espectro de RMN ^{19}F son tres señales para los tres tipos de átomos de flúor presentes en la molécula:

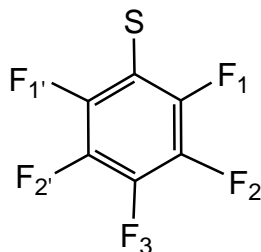


Figura 3.1.4. Distintos átomos de flúor en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_5)]$ (1).

Con esta información se puede asignar cada señal en el espectro (**Figura 3.1.5**). La que aparece a campo más bajo; es decir, en un desplazamiento químico de $\delta = -129.12$ a -129.05 ppm corresponde a un doblete de doblete el cual integra para dos átomos, por lo que se puede decir que se trata del átomo de flúor ubicado en la posición *orto* respecto al azufre; acoplado a los átomos F_2 y F_3 con constantes de $^3J_{\text{F}_1-\text{F}_2} = 20.87$ Hz y $^5J_{\text{F}_1-\text{F}_2} = 10.43$ Hz.

A campo más alto, en un desplazamiento químico de $\delta = -146.60$ a -146.45 ppm se observa una señal cuya multiplicidad corresponde a un triplete que integra para un átomo; por estas razones se concluye que se trata del átomo de flúor en la posición *para* respecto al azufre; este se encuentra acoplado a sus dos átomos de flúor vecinos F_2 y F_2' con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{F}_3-\text{F}_2} = ^3J_{\text{F}_3-\text{F}_2'} = 20.87$ Hz.

El último conjunto de señales (triple doblete) localizado en un desplazamiento químico de $\delta = -158.79$ a -158.65 ppm y que integra para dos átomos; resulta de la presencia del átomo de flúor en la posición *meta* al azufre; de igual manera que en el caso anterior, este se acopla con sus dos vecinos F_1 y F_3 cuyas constantes de acoplamiento son $^3J_{\text{F}_2-\text{F}_1} = ^3J_{\text{F}_2-\text{F}_3} = 20.87$ Hz y $^4J_{\text{F}_2-\text{F}_1'} = 10.43$ Hz.

Los valores de las constantes de acoplamiento que se presentaron y como se podrá ver, también en los ligantes que se revisaran más adelante, son congruentes con la información que aparece en la literatura ⁵⁰ acerca de acoplamiento homonuclear flúor-flúor en compuestos aromáticos: $^3J_{F-F} \approx 20$ Hz; $^4J_{F-F} = 2-4$ Hz y $^5J_{F-F} = 11-15$ Hz.

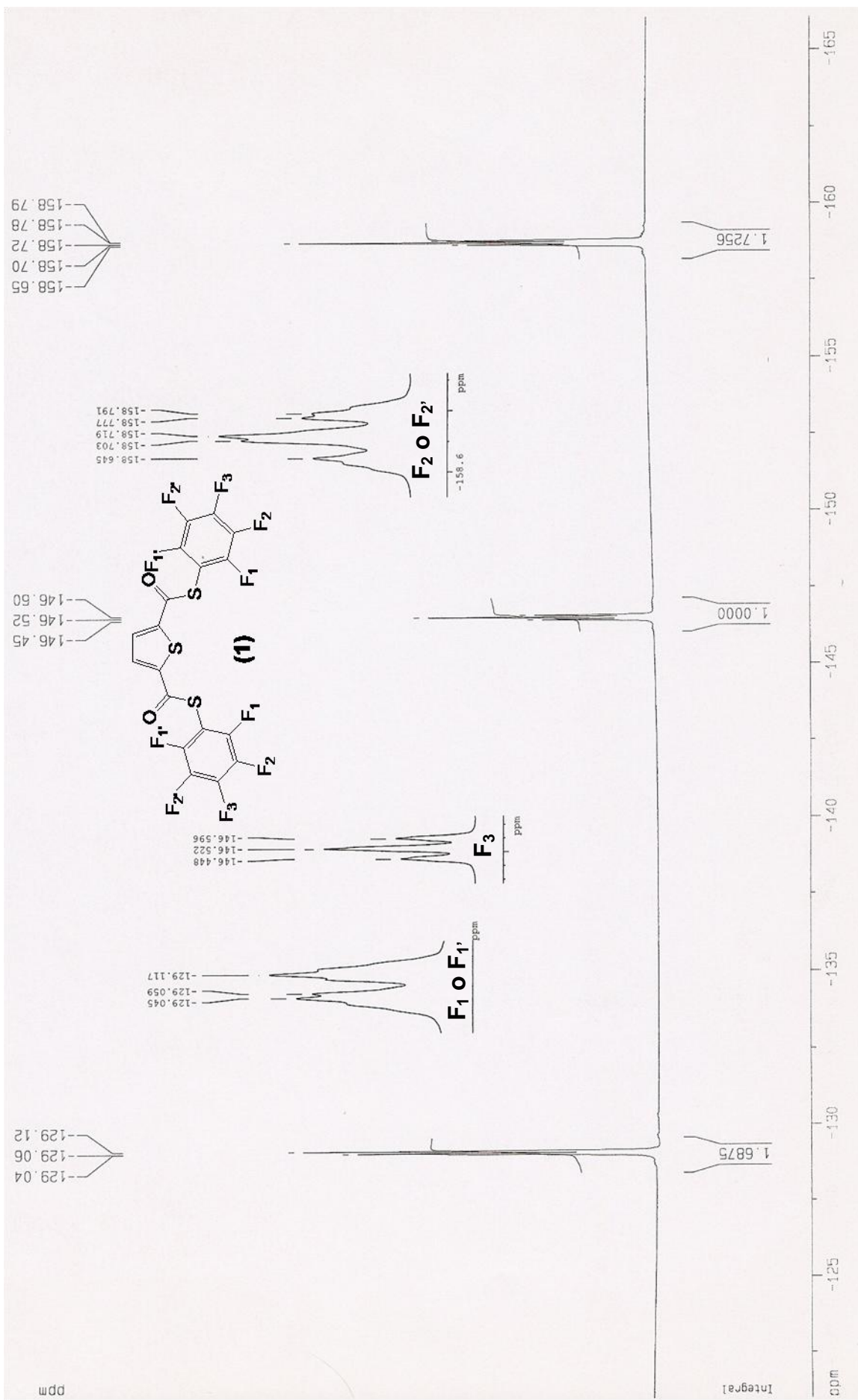


Figura 3.1.5. Espectro de RMN ¹⁹F a 282 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆F₅)] (1); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

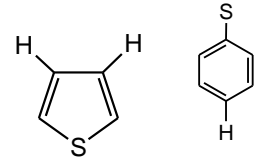


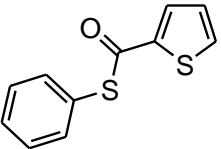
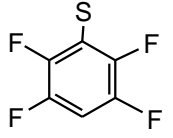
3.2. Espectroscopía de 2,5-bis[(2,3,5,6-tetrafluorofenil)tiocarbonil] tiofeno (2).

En el espectro de IR del segundo ligante se observa la señal del grupo carbonilo desplazado hacia menor número de onda respecto a la materia prima. Existe una señal en 877.79 cm^{-1} que puede indicar la pentasustitución del anillo de benceno.

Hacia mayor frecuencia, en comparación con el ligante (1), se encuentra la banda de la vibración C-F en 1159.39 cm^{-1} (Figura 3.2.1).

La espectrometría de masas para este compuesto muestra el pico base en $m/z=136$ (100% de abundancia). Además de observarse el ion molecular con abundancia del 22% en $m/z=501$. También se presenta un patrón de fragmentación similar al del ligante (1) como se explica en la Tabla 3.2.2.

Tabla 3.2.1. Asignación de grupos funcionales en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_4-4\text{-H})]$ (2).

Grupo (fragmento responsable)	Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
	Estiramiento C-H	3080.33 3103.84
	Estiramiento C=C	1495.52
	Estiramiento C-S.	817.66
	Estiramiento C=O.	1681.19
	Estiramiento C-F.	1159.39

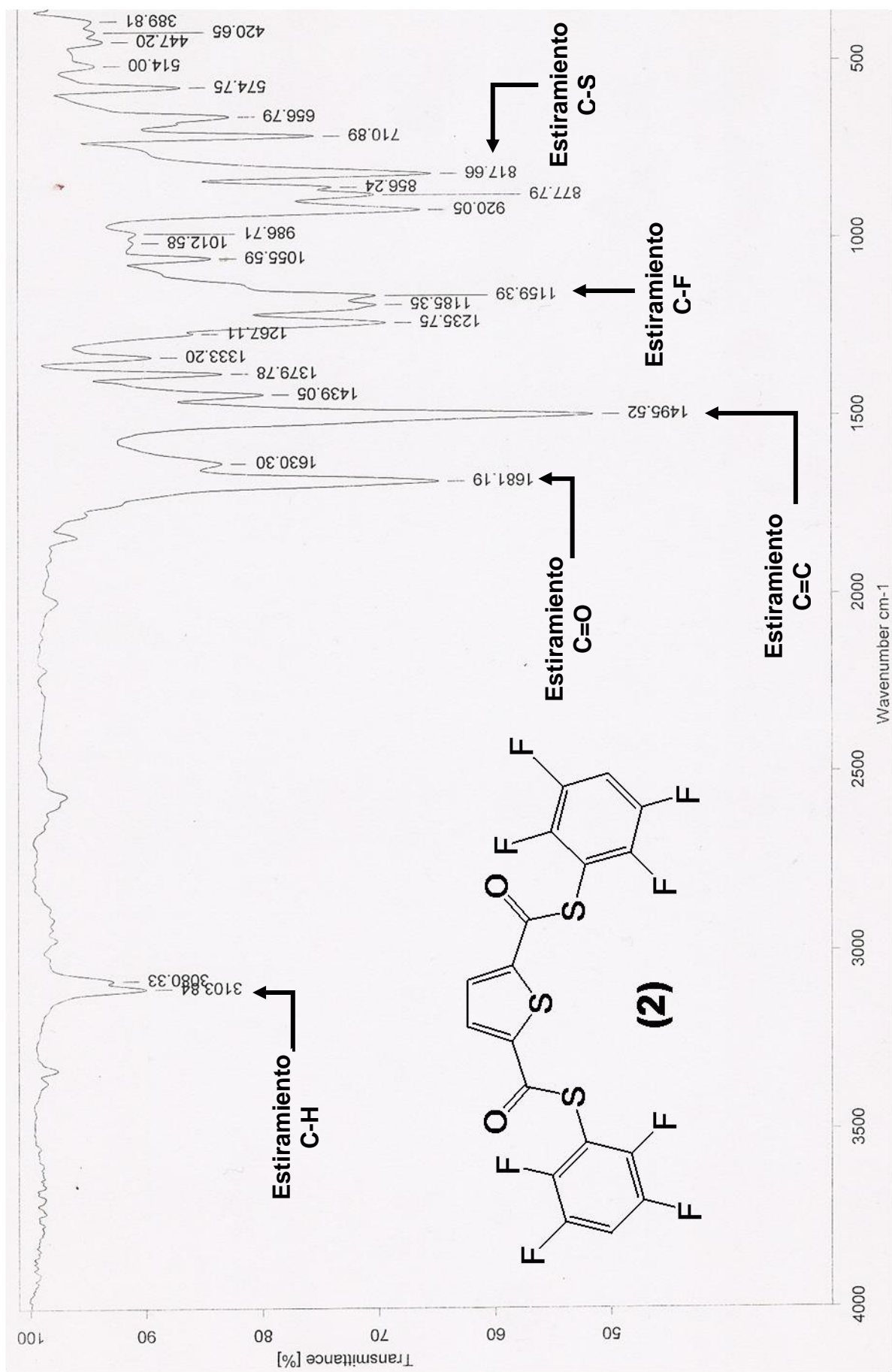


Figura 3.2.1. Espectro de IR de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆F₄-4-H)] (2) en pastilla de KBr.

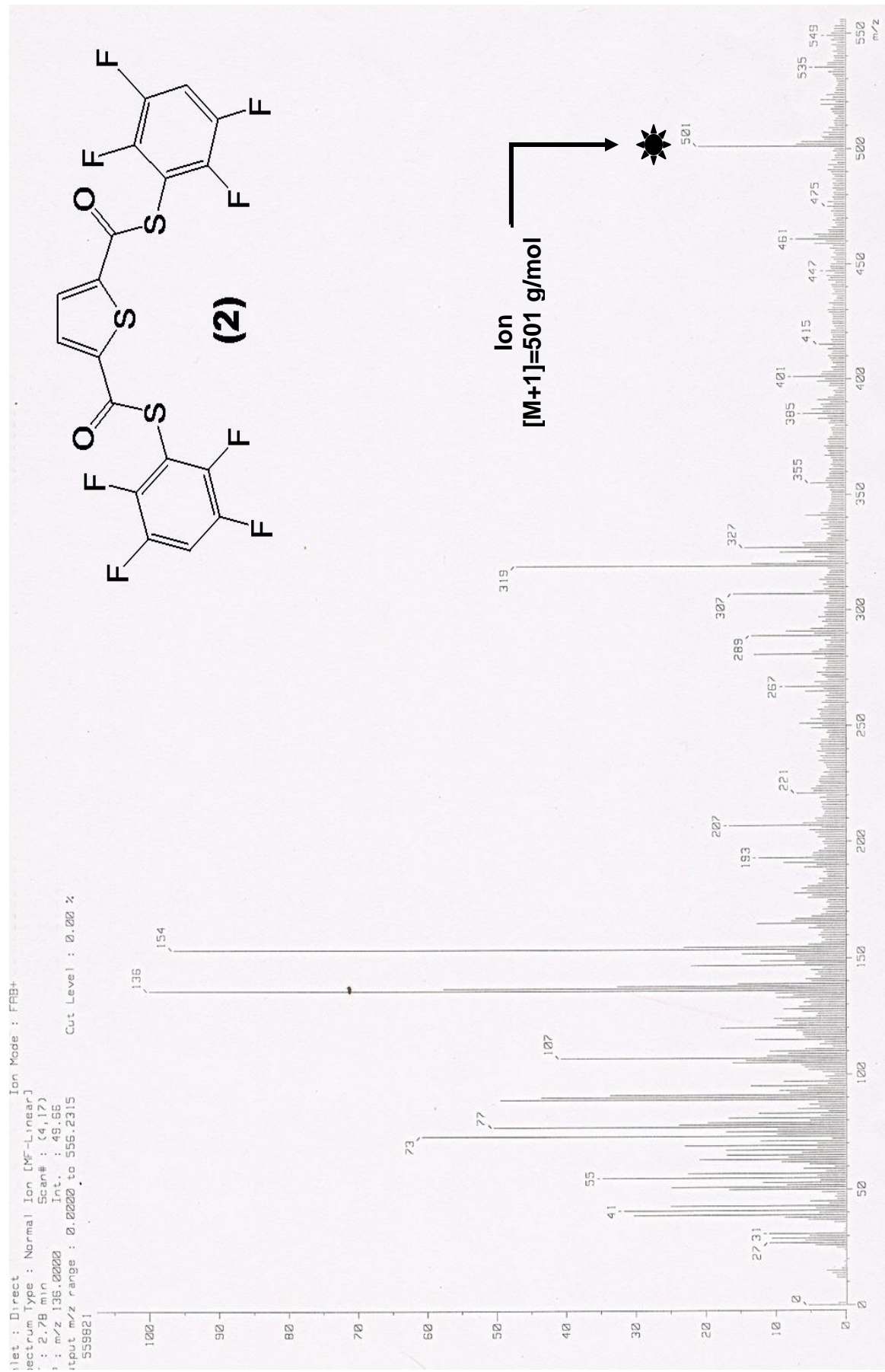


Figura 3.2.2. Espectro de masas (FAB⁺) de [C₄H₂S₂5-(COSC₆F₄-4-H)] (2).

Tabla 3.2.2. Fragmentos detectados en [C₄H₂S-2,5-(COS₂C₆F₄-4-H)] (2).

Señal (m/z) y abundancia.	[Fragmentos detectados] ⁺	[Fragmentos perdidos] ⁻
501 (22%) (C ₁₈ H ₄ O ₂ S ₃ F ₈)		e ⁻
319 (45%) (C ₁₂ H ₃ O ₂ F ₄ S ₂)		
291 (10%) (C ₁₁ H ₃ O ₂ F ₄ S ₂)		
138 (35%) (C ₆ H ₂ O ₂ S)		2
110 (10%) (C ₅ H ₂ OS)		
82 (12%) (C ₄ H ₂ S)		2

En el espectro de RMN ¹H se observa un multiplete entre δ=7.24-7.35 ppm; zona correspondiente a los protones aromáticos pertenecientes al benceno, en este caso, el que está ubicado en la posición *para* al azufre. Se observa un multiplete aunque sea un solo protón debido al acoplamiento que resulta de este con los átomos de flúor en el anillo (**Figura 3.2.3**), por lo que se pueden calcular dos constantes de acoplamiento ³J_{H-F2}=³J_{H-F2}=8.88 Hz y ⁴J_{H-F1}=⁴J_{H-F1}=7.33 Hz.

En la literatura ⁵⁰, las constantes de acoplamiento flúor-hidrógeno para sistemas aromáticos reportadas son de $^3J_{H-F}=8-10$ Hz; $^4J_{H-F}=5-8$ Hz y $^5J_{H-F}\approx 2$ Hz.

A campo más bajo aparece un singulete en $\delta=7.96$ ppm asignado al par de protones en el tiofeno.

En el ligante **(2)** se pueden encontrar dos tipos de átomos de flúor; F_1 (o $F_{1'}$) y F_2 (o $F_{2'}$) como se ejemplifica en la **Figura 3.2.3**.

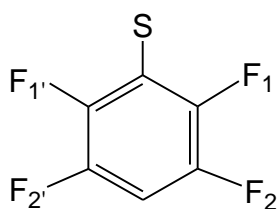


Figura 3.2.3. Distintos átomos de flúor en [C₄H₂S-2,5-(COSC₆F₄-4-H)] (2).

En el espectro de RMN ¹⁹F es justamente lo que se puede distinguir; dos señales, a campo bajo en un intervalo de $\delta=-130.15$ a -129.99 ppm aparece un multiplete que corresponde al átomo de flúor en la posición *orto* respecto al azufre que está acoplado con los átomos F_2 , $F_{1'}$ y $F_{2'}$ con constantes de $^3J_{F_1-F_2}=20.10$ Hz, $^4J_{F_1-F_{1'}}=4.51$ Hz y $^5J_{F_1-F_{2'}}=10.43$ Hz.

A campo alto, entre $\delta=-136.01$ y -135.83 ppm se puede ver otro multiplete asignado a los átomos de flúor situados en la posición *meta* respecto al azufre; de igual forma que en el caso anterior existe acoplamiento con los tres átomos de flúor restantes; por lo que se tienen constantes de acoplamiento de $^3J_{F_2-F_1}=20.10$ Hz, $^4J_{F_2-F_{2'}}=4.79$ Hz y $^5J_{F_2-F_{1'}}=10.43$ Hz.

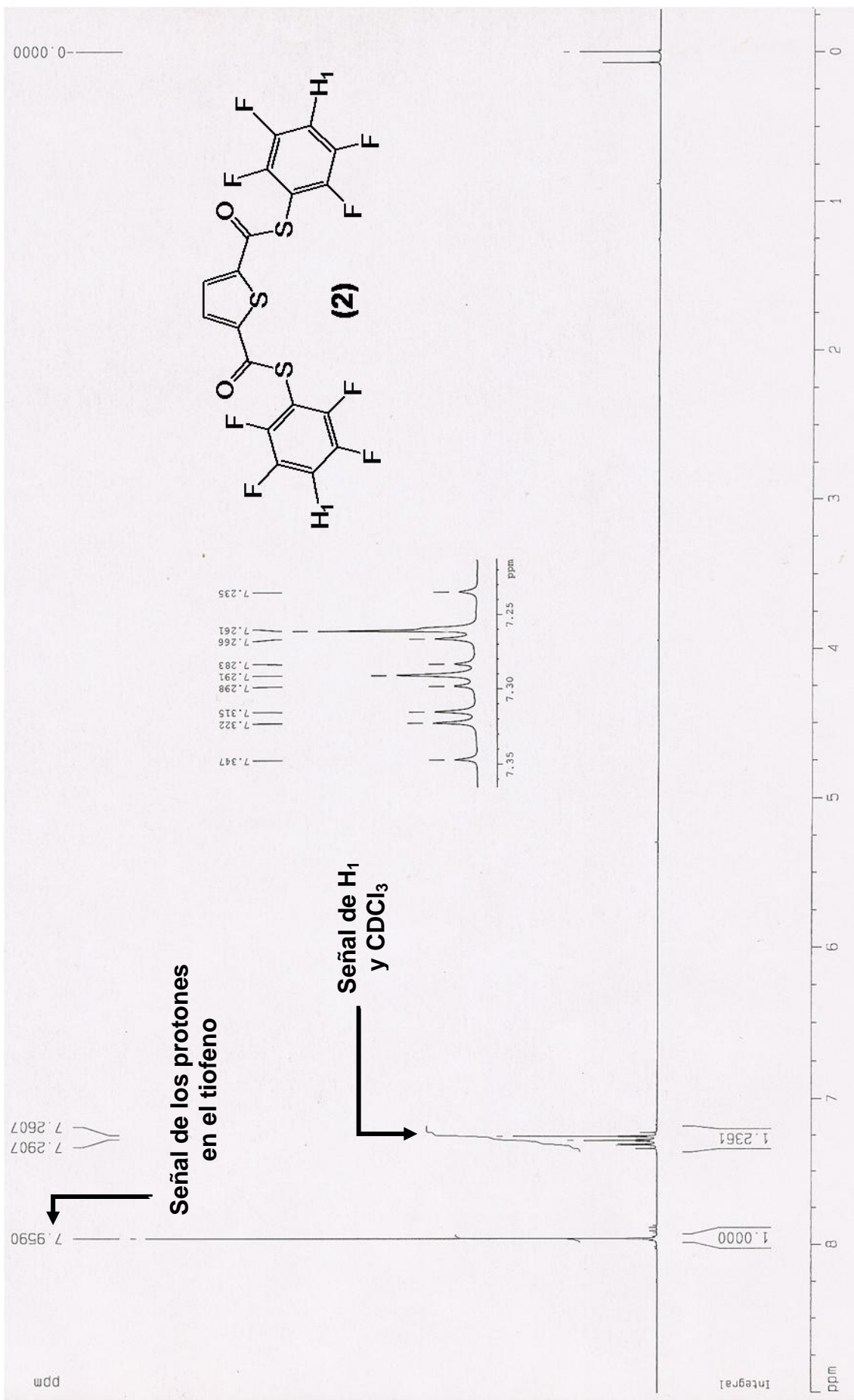


Figura 3.2.4. Espectro de RMN ^1H a 300 MHz para $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_4\text{-H})]$ (2); disuelto en CDCl_3 a 25°C .

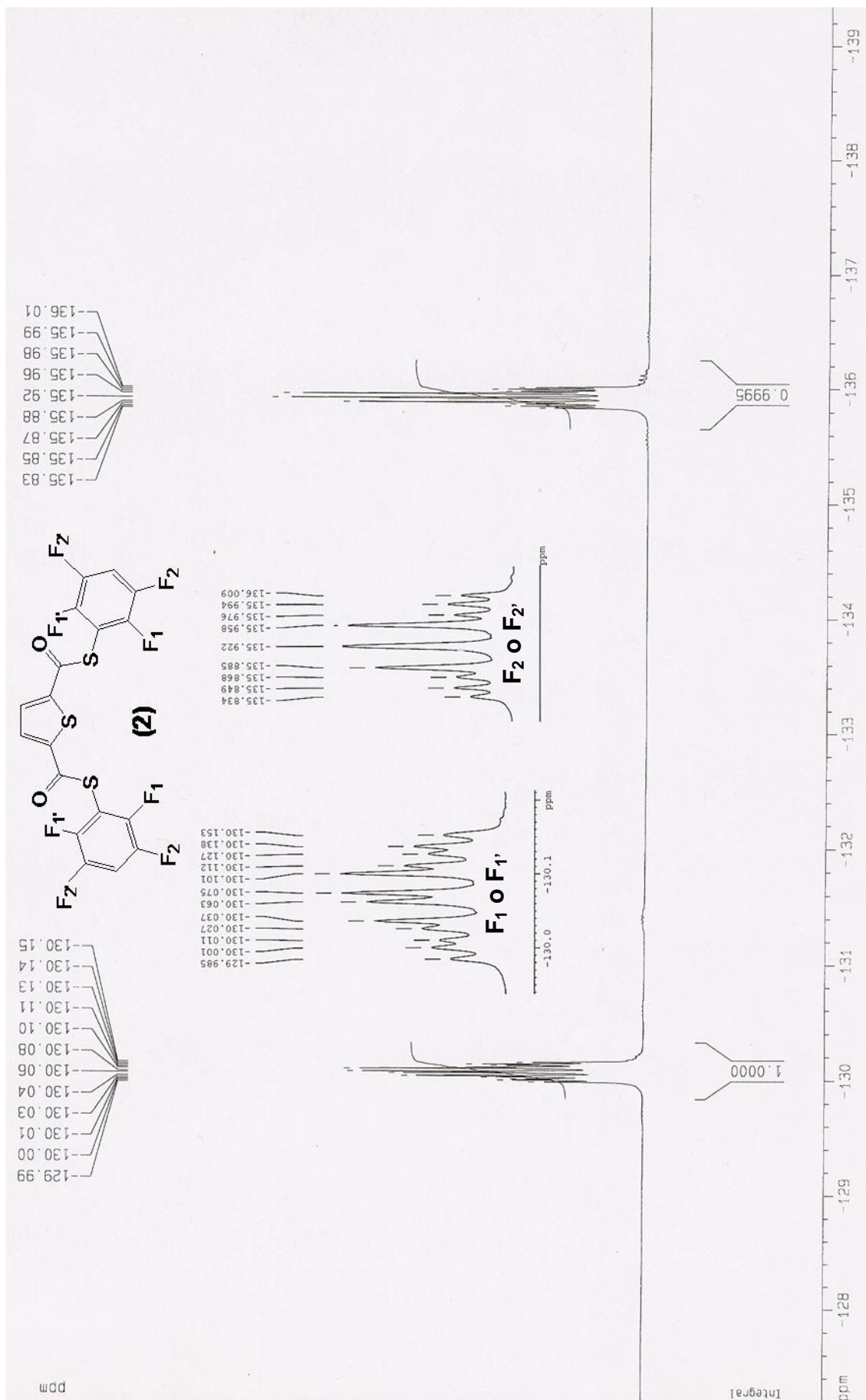


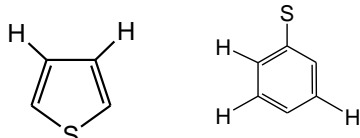

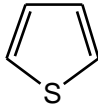
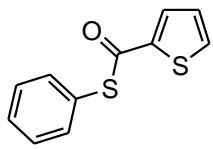
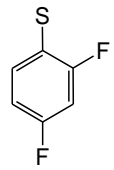
Figura 3.2.5. Espectro de RMN ¹⁹F a 282 MHz para [C₄H₂S-2,5-(COSC₆F₄-4-H)] (2); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

3.3. Espectroscopía de 2,5-bis [(2,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (3).

A diferencia de los dos espectros de infrarrojo de los ligantes anteriores, además del correspondiente al 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno; aparece en este una señal intensa en 1596.10 cm^{-1} . Esta es la zona en que se registran las vibraciones C=C en el benceno.

También en este caso se le puede asignar una señal a la vibración C-F que puede verse en 1116.58 cm^{-1} . En este compuesto, el patrón de sustitución del benceno no es evidente **Figura 3.3.1**.

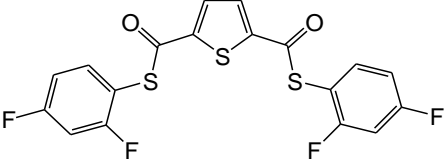
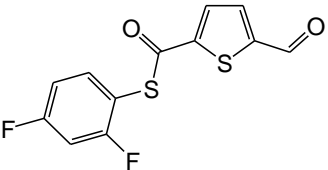
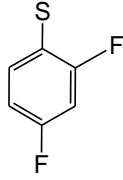
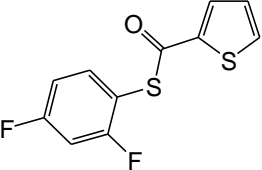
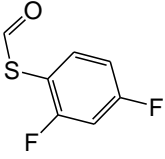
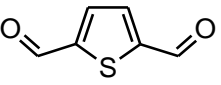
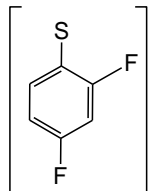
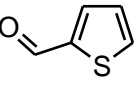
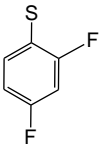
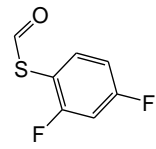

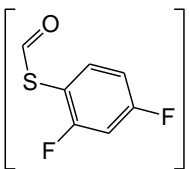
Tabla 3.3.1. Asignación de grupos funcionales en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_3-2,4-\text{F})]$ (3).

Grupo (fragmento responsable)	Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
	Estiramiento C-H	3050.18 3094.79
	Estiramiento C=C	1483.52 1596.10
	Estiramiento C-S	808.95
	Estiramiento C=O	1666.28
	Estiramiento C-F	1116.58

El pico base (100% de abundancia) del espectro de masas para este compuesto aparece en $m/z=283$; mientras que la señal del ion molecular con una abundancia del 10% se ubica en $m/z=429$.

El patrón de fragmentación del ligante **(3)** es similar al de los ligantes **(1)** y **(2)** descritos con anterioridad (**Tabla 3.3.2**).

Tabla 3.3.2. Fragmentos detectados en [C₄H₂S-2,5-(COS₆H₃-2,4-F)] (3).

Señal (m/z) y abundancia	[Fragmentos detectados] ⁺	[Fragmentos perdidos] ⁻
429 (10%) (C ₁₈ H ₈ O ₂ F ₄ S ₃)		e ⁻
283 (100%) (C ₁₂ H ₅ O ₂ F ₂ S ₂)		
255 (45%) (C ₁₁ H ₅ O ₂ F ₂ S ₂)		
138 (30%) (C ₆ H ₂ O ₂ S)		2 
110 (42%) (C ₅ H ₂ OS)		 
82 (12%) (C ₄ H ₂ S)		2 

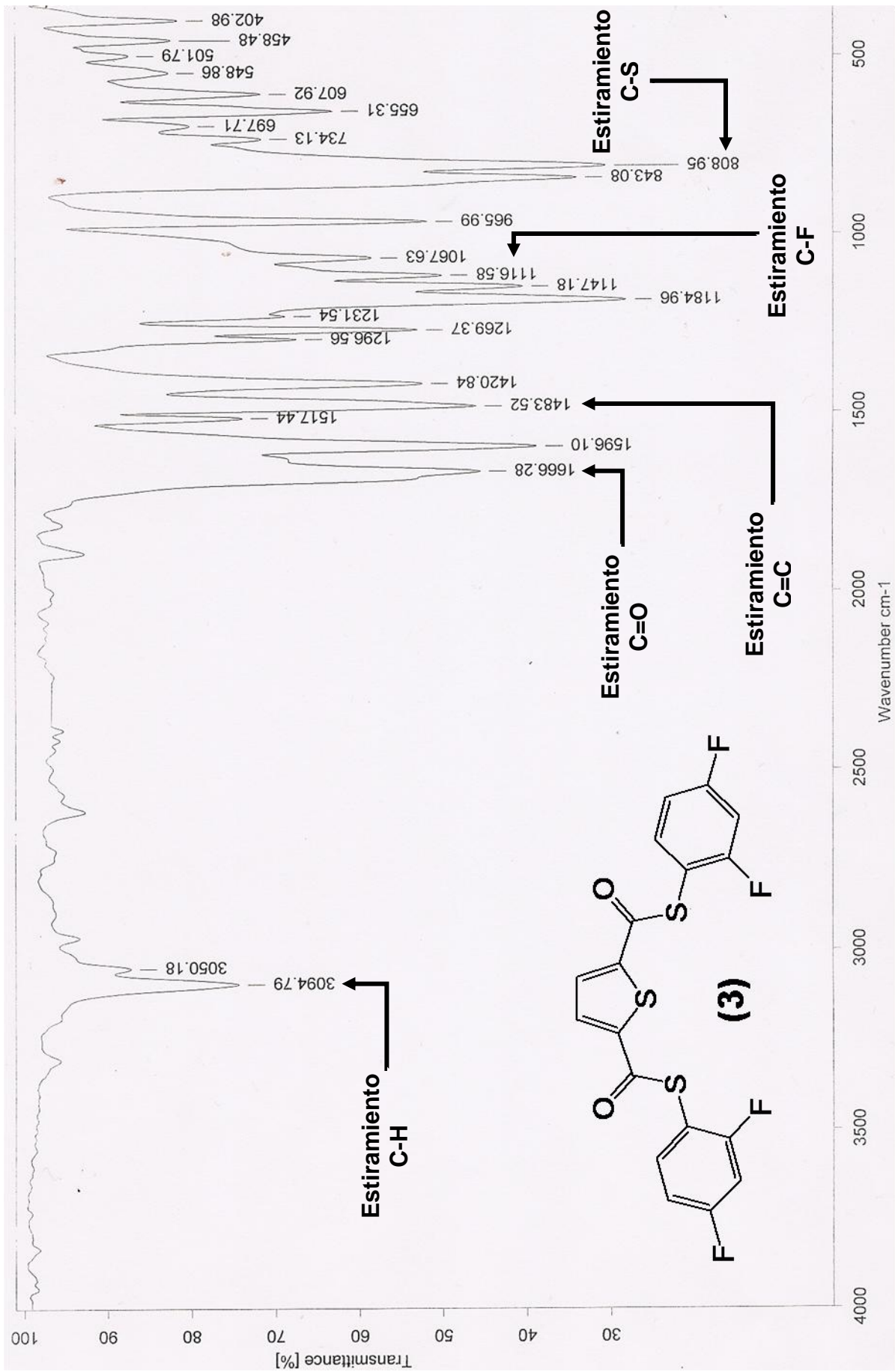


Figura 3.3.1. Espectro de IR de [C₄H₂S-2,5-(COSc₆H₃-2,4-F)] (3) en pastilla de KBr.

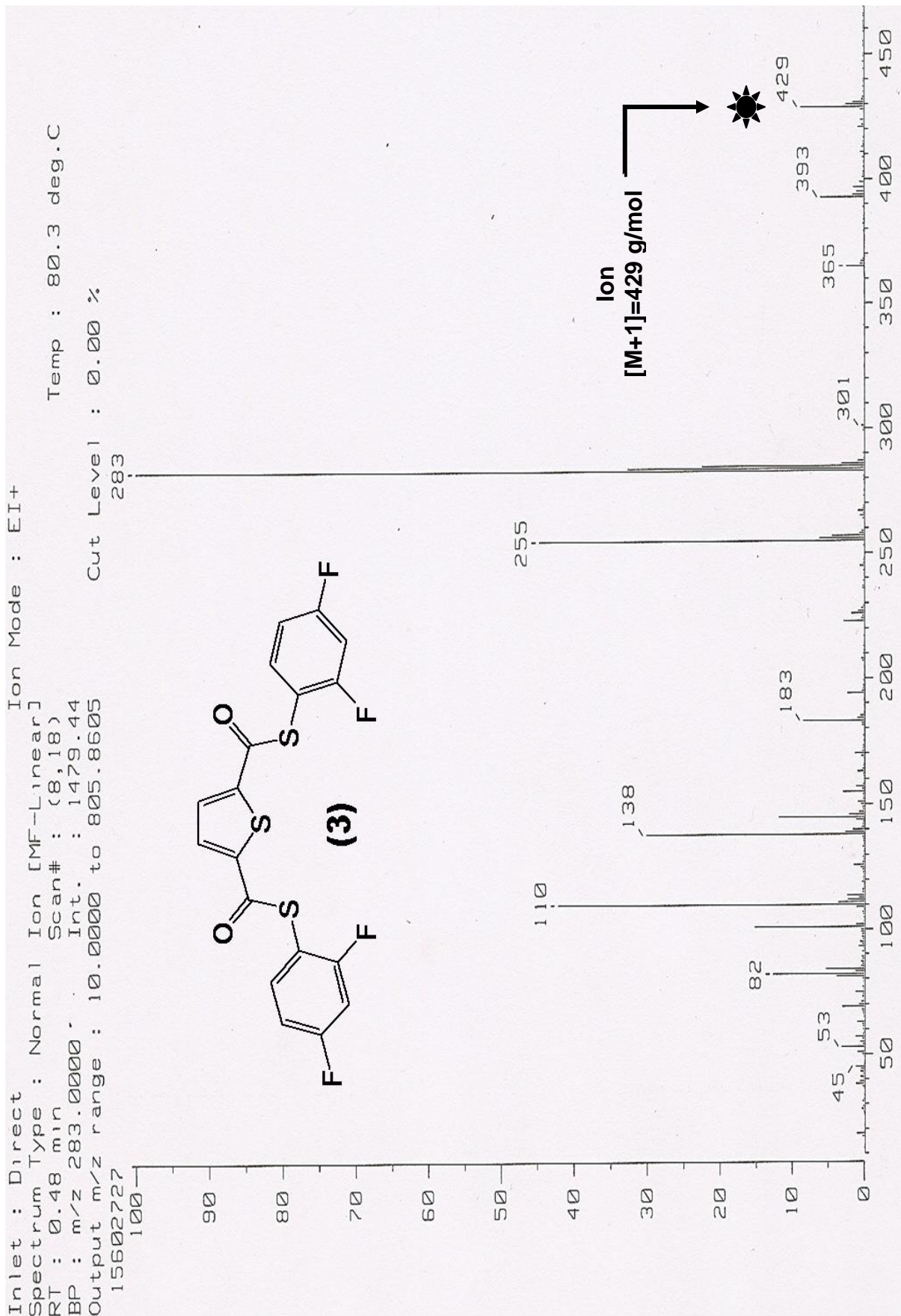


Figura 3.3.2. Espectro de masas (I.E.) de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₃-2,4-F)] (3).

Para este ligante tetrafluorado pueden esperarse tres señales en el espectro de RMN ^1H debidas a los tipos de hidrógeno en el benceno:

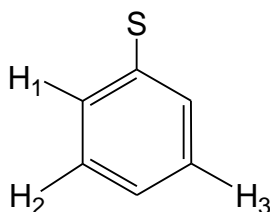


Figura 3.3.3. Tipos de protón en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSc}_6\text{H}_3-2,4-\text{F})]$ (3).

En $\delta=6.97-7.03$ ppm aparece un multiplete con integración de dos que corresponde a los protones H₂ y H₃ (**Figura 3.3.3**) pues son vecinos de átomos de flúor. En cambio, el hidrógeno H₁ al ser un vecino más próximo al azufre se mueve hacia campo más bajo (multiplete en $\delta=7.46-7.54$ ppm con integral de 1) de esta señal se pueden calcular dos constantes de acoplamiento homonucleares, la primera de $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2}=8.55$ Hz y la segunda de $^5J_{\text{H}_1-\text{H}_3}=0.90$ Hz. Estos datos son congruentes con los que se pueden hallar respecto a compuestos aromáticos en los textos ($^3J_{\text{H}-\text{H}}=7-10$ Hz; $^4J_{\text{H}-\text{H}}=2-3$ Hz y $^5J_{\text{H}-\text{H}}\sim 1$ Hz) ⁵⁰.

Aparte de los protones descritos anteriormente, a un desplazamiento químico de $\delta=7.89$ ppm se encuentra un singulete; señal correspondiente a los hidrógenos en el tiofeno.

Como se esperaba para esta molécula, se observan dos multipletes en el espectro de RMN ^{19}F ya que cada átomo de flúor (**Figura 3.3.4**) se encuentra en un ambiente electrónico diferente.

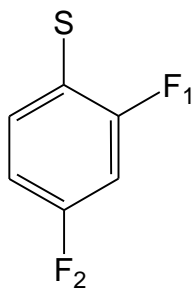


Figura 3.3.4. Tipos de flúor en [C₄H₂S-2,5-(COS C₆H₃-2,4-F)] (3).

En $\delta = -101.61$ a -101.52 ppm está el primer multiplete, asignado al flúor en posición *orto* respecto al azufre el cual presenta acoplamiento con H₁, H₃ (**Figura 3.3.3**) y F₂ con constantes de ${}^4J_{F_1-H_1} = 7.33$ Hz, ${}^3J_{F_1-H_3} = 8.46$ Hz y ${}^4J_{F_1-F_2} = 4.79$ Hz.

A campo alto, en un desplazamiento químico de entre $\delta = -105.59$ a -105.48 ppm se observa la señal del átomo de flúor localizado en la posición *para* respecto al azufre que se acopla con los átomos H₁, H₂, H₃ (**Figura 3.3.3**) y F₁; las constantes asociadas a estos acoplamientos son ${}^3J_{F_2-H_2} = {}^3J_{F_2-H_3} = 8.46$ Hz, ${}^4J_{F_2-H_1} = 7.33$ Hz y ${}^4J_{F_2-F_1} = 4.79$ Hz.

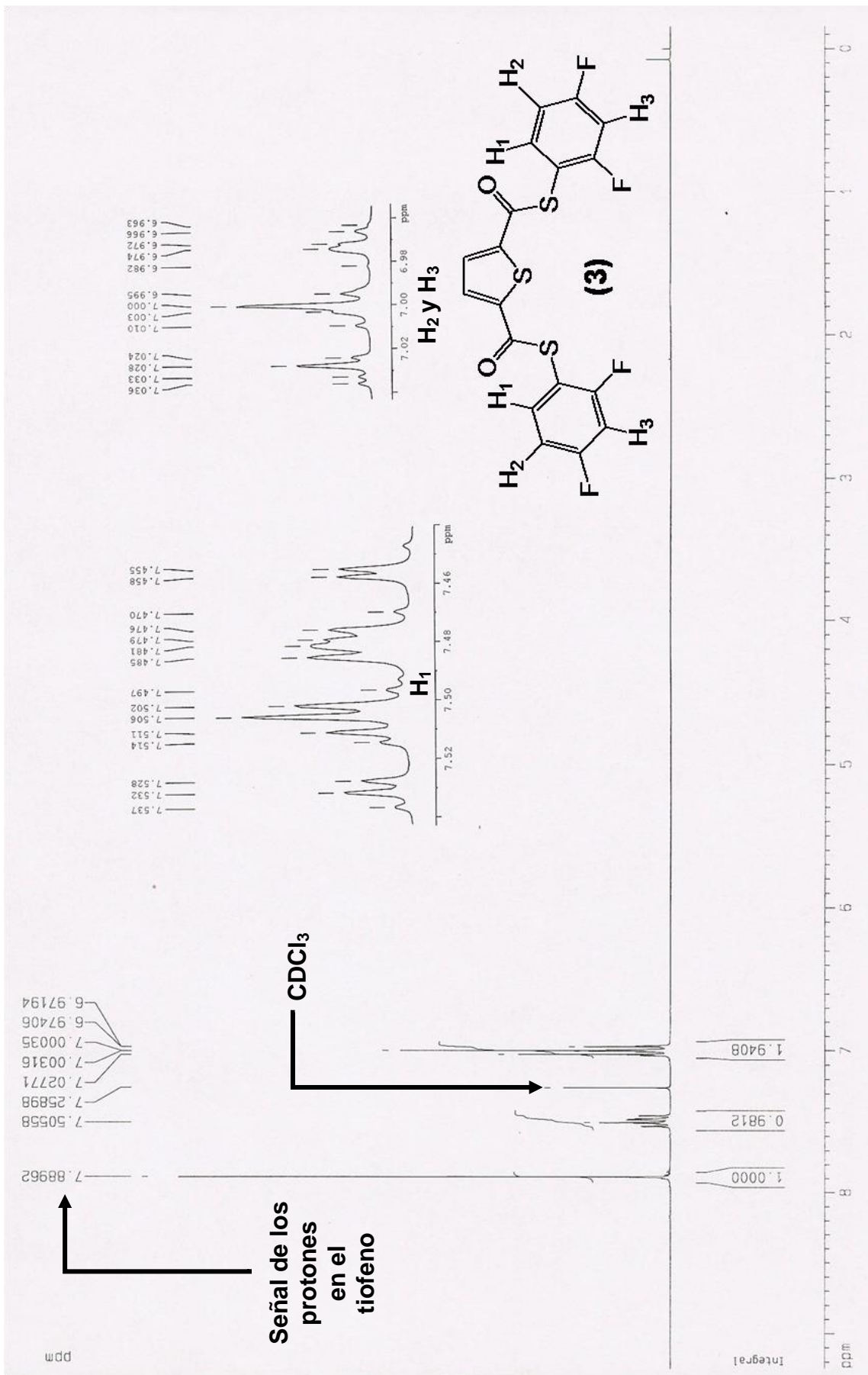


Figura 3.3.5. Espectro de RMN ¹H a 300 MHz para [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₃-2,4-F)] (3); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

Disolvente: CDCl₃
Experimento 19F
Varian Unity 282 MHz (D)
No. de Registro 2375
23-11-09

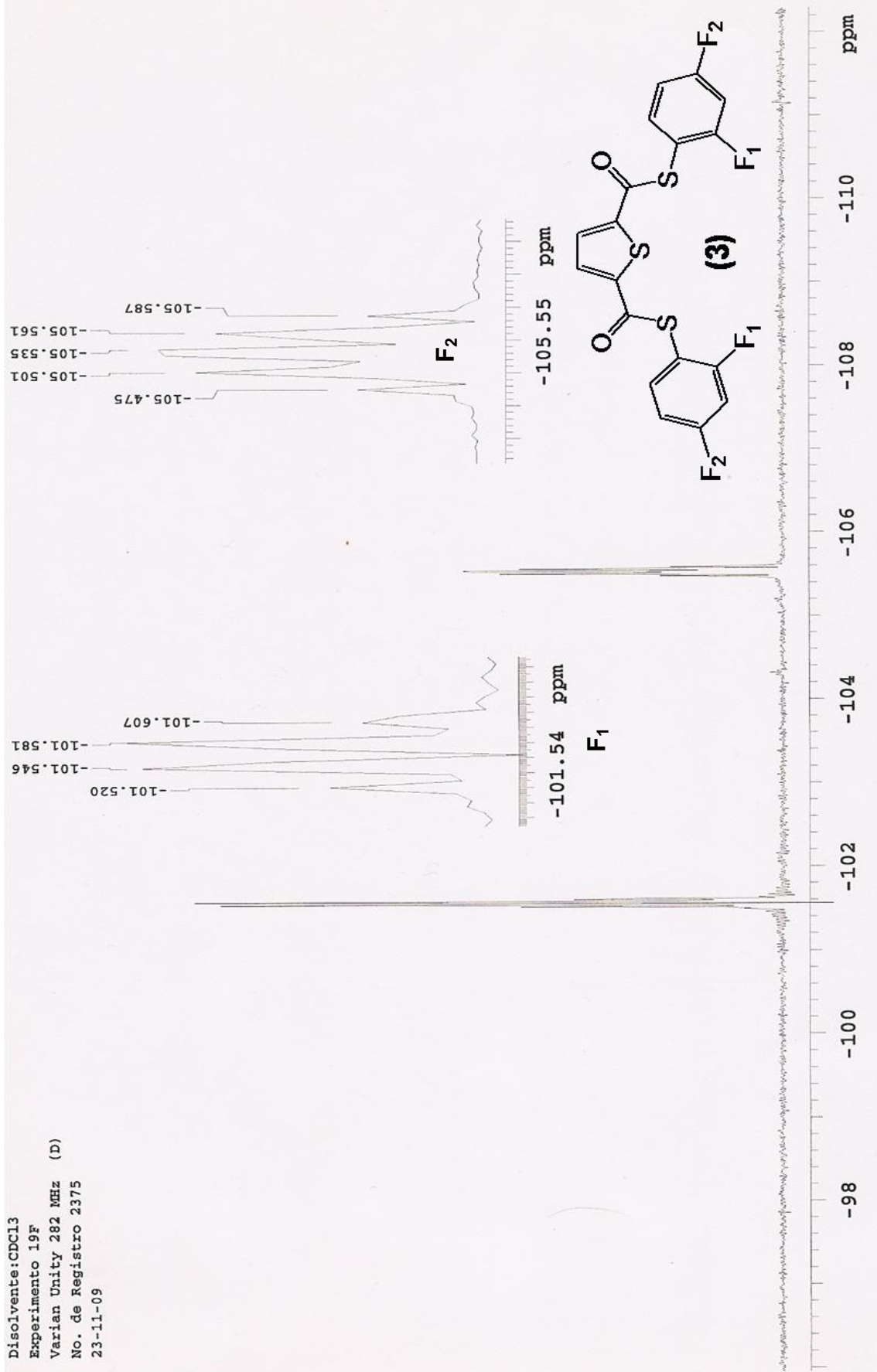
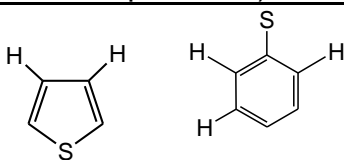

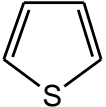
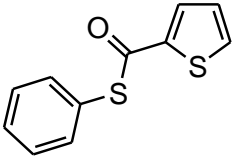
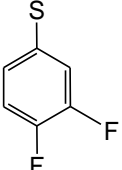


Figura 3.3.6. Espectro de RMN ¹⁹F a 282 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₃-2,4-F)] (3); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

3.4. Espectroscopía de 2,5-bis [(3,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (4).

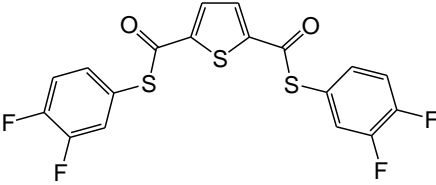
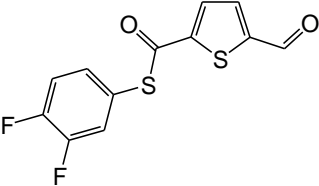
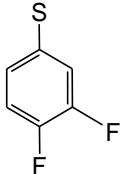
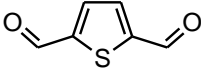
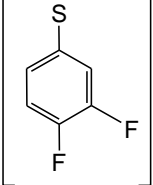
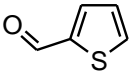
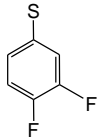
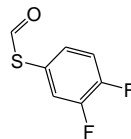

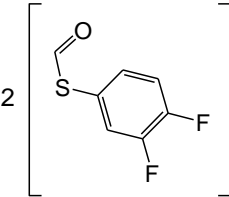
Como en el caso de su isómero, en este espectro tampoco es posible ver bandas claras que indiquen la trisustitución del anillo de benceno. Como se observa en la **Figura 3.4.1**, la señal del grupo carbonilo se encuentra desplazada hacia menor frecuencia respecto al isómero. Otra diferencia se nota al reducirse la intensidad de la señal asignada al enlace C-F en 1115.13 cm^{-1} .

Tabla 3.4.1. Asignación de grupos funcionales en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_3-3,4-\text{F})]$ (4).

Grupo (fragmento responsable)	Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
	Estiramiento C-H	3088.48
	Estiramiento C=C	1505.59
	Estiramiento C-S	816.96
	Estiramiento C=O	1655.18
	Estiramiento C-F	1115.13

En el espectro de masas de este compuesto, al igual que para su isómero (**3**), el ion molecular se observa en $m/z=429$ aunque con menor abundancia (5%). El pico base se encuentra en $m/z=154$ (100% de abundancia); el patrón de fragmentación es semejante al de los ligantes anteriores (**Tabla 3.4.2**).

Tabla 3.4.2. Fragmentos detectados en [C₄H₂S-2,5-(COS-C₆H₃-3,4-F)] (4).

Señal (m/z) y abundancia	[Fragmentos detectados] ⁺	[Fragmentos perdidos] ⁻
429 (5%) (C ₁₈ H ₈ O ₂ F ₄ S ₃)		e ⁻
283 (10%) (C ₁₂ H ₅ O ₂ F ₂ S ₂)		
138 (30%) (C ₆ H ₂ O ₂ S)		2 
110 (5%) (C ₅ H ₂ O ₂ S)		 
82 (5%) (C ₄ H ₂ S)		2 

A campo bajo en el espectro de RMN-¹H se encuentra el singlete debido a la pareja de protones equivalentes en el tiofeno en δ=7.85 ppm.

Entre δ=7.22-7.41 ppm aparecen dos multipletes para los tres tipos de protón en el ligante (4) que se ilustran en la **Figura 3.4.3**.

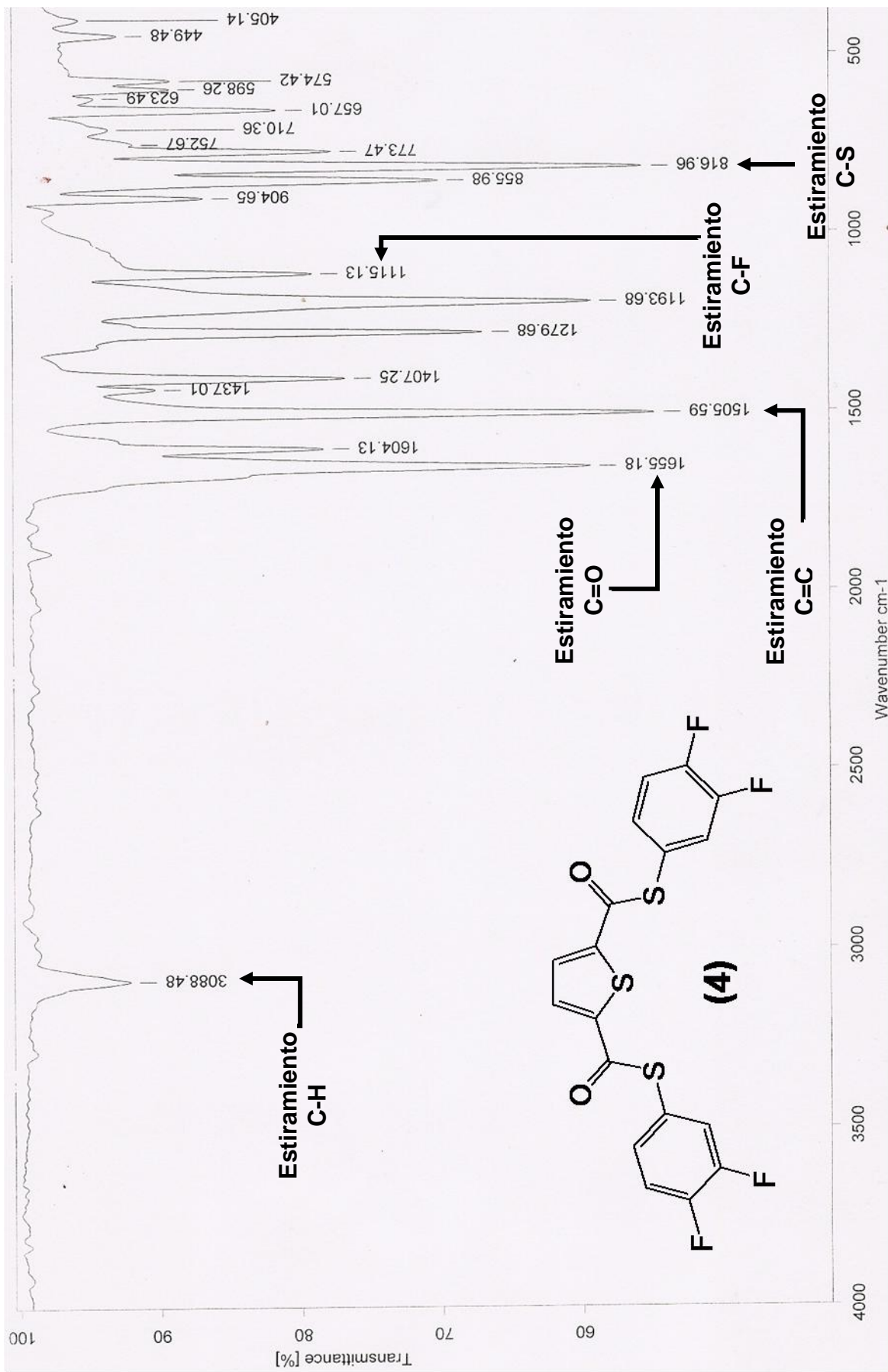


Figura 3.4.1.1. Espectro de IR de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₃-3,4-F)] (4) en pastilla de KBr.

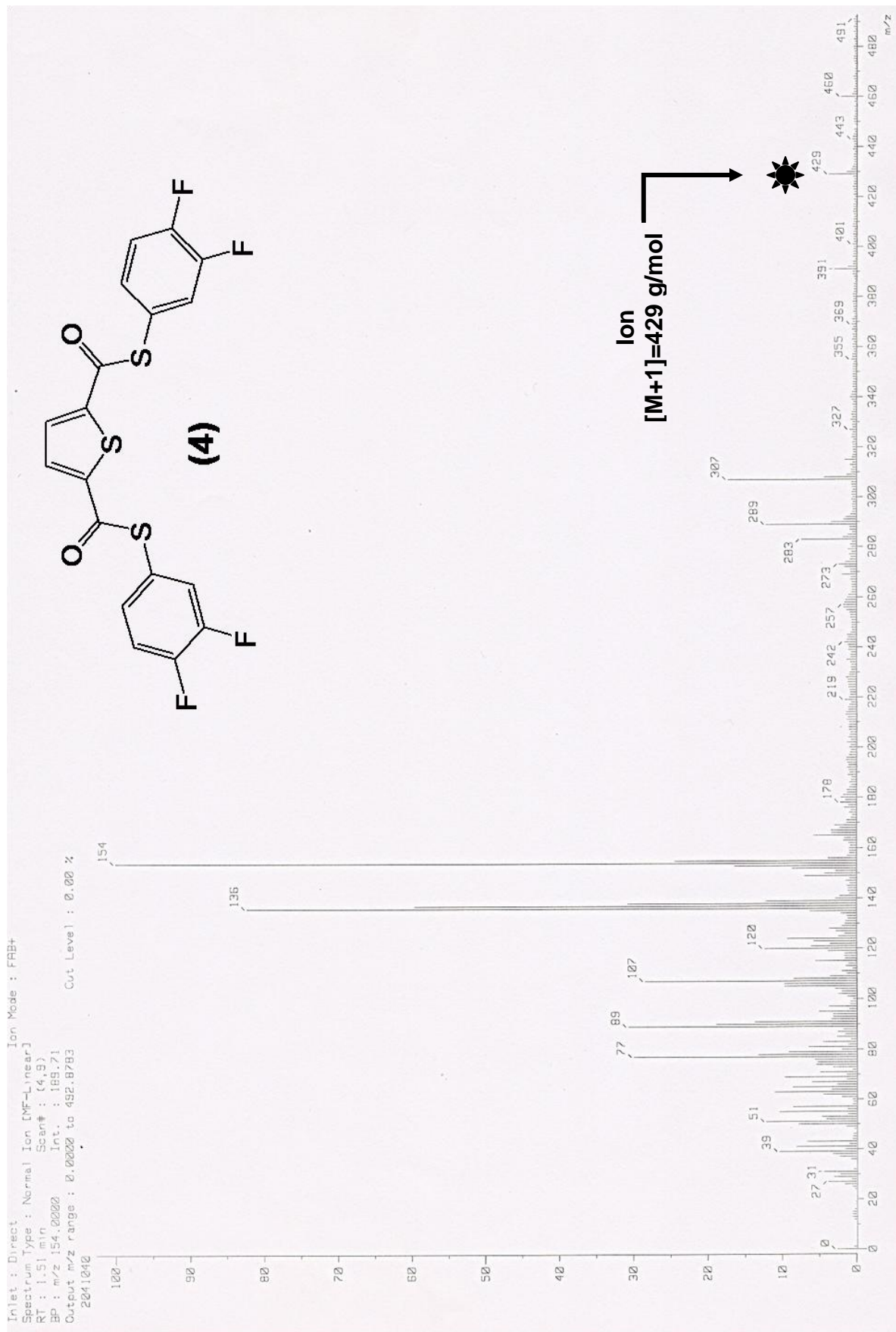


Figura 3.4.2. Espectro de masas (FAB⁺) de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₃-3,4-F)] (4).

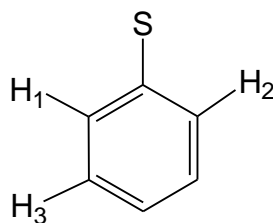


Figura 3.4.3. Tipos de protón en [C₄H₂S-2,5-(COS C₆H₃-3,4-F)] (4).

En este caso se puede decir que el hidrógeno H₁ al ser un vecino más próximo al átomo de azufre que al átomo de flúor, se encuentra desplazado hacia campo bajo ($\delta=7.35-7.41$ ppm; integración de uno); este protón se acopla con H₃ y H₂ con constantes de $^3J_{H_1-H_3}=8.55$ Hz y $^4J_{H_1-H_2}=1.50$ Hz. Mientras tanto, los hidrógenos H₂ y H₃ que son vecinos cercanos de átomos de flúor presentan un desplazamiento químico de $\delta=7.22-7.32$ ppm, señal con integral de dos.

En cuanto a los átomos de flúor; los dos presentes en la molécula son diferentes por lo que deben encontrarse el mismo número de señales en el espectro de RMN ¹⁹F.

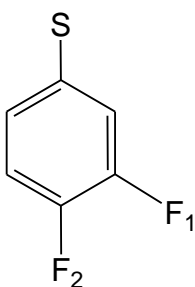


Figura 3.4.4. Tipos de flúor en [C₄H₂S-2,5-(COS C₆H₃-3,4-F)] (4).

La primera de estas señales es un multiplete ubicado entre $\delta=-133.24$ y -133.09 ppm y corresponde al átomo de flúor en la posición *para* respecto al azufre que se acopla con el otro átomo de flúor y con los tres protones en el anillo (**Figura 3.4.3**), las constantes de acoplamiento son $^3J_{F_1-F_2}=21.15$ Hz, $^3J_{F_1-H_2}=8.46$ Hz, $^4J_{F_1-H_3}=7.13$ Hz y $^5J_{F_1-H_1}=2.82$ Hz.

A campo alto está otro multiplete entre -134.17 y -134.06 ppm que se debe a la presencia del flúor en la posición *meta* respecto al azufre; F₂ se acopla con F₁, H₁, H₂ y H₃ las constantes correspondientes son ${}^3J_{F_2-F_1}=21.15$ Hz, ${}^3J_{F_2-H_3}=8.46$ Hz y ${}^4J_{F_2-H_1}={}^4J_{F_1-H_2}=7.13$ Hz.

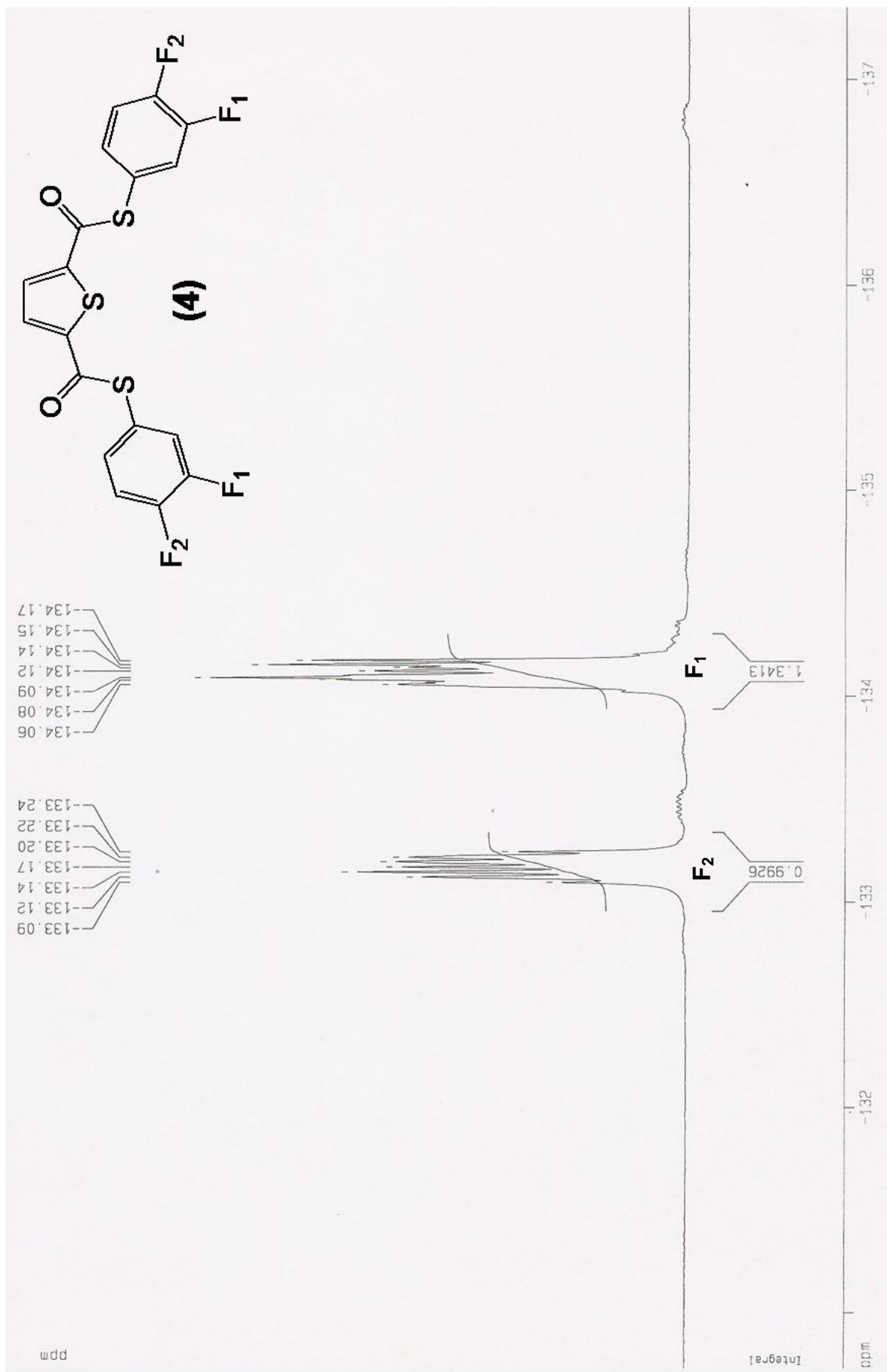
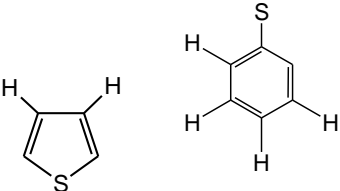


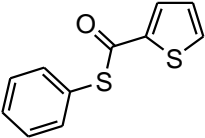
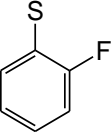


Figura 3.4.6. Espectro de RMN ^{19}F a 282 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5\text{-(COSC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F)}]_2$ (4); disuelto en CDCl_3 a 25°C .

3.5. Espectroscopía de 2,5-bis [(2-fluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (5).

El primero de los tres últimos ligantes difluorados sintetizados presenta una reducción en la intensidad de la banda asignada a la vibración del enlace C-F en 1118.26 cm^{-1} en comparación con los espectros de IR de los anteriores ligantes con mayor número de dichos enlaces. Como en casos anteriores, es complicado observar el patrón de sustitución del benceno debido a la aparición de otras señales en esa zona; aunque existe una banda en 760.00 cm^{-1} que no aparece en los anteriores compuestos que sugiere la disustitución en posición orto de este compuesto (**Figura 3.5.1**).

Tabla 3.5.1. Asignación de grupos funcionales en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_4-2\text{-F})]$ (5).

Grupo (fragmento responsable)	Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
	Estiramiento C-H	3068.09 3100.63
	Estiramiento C=C	1473.14
	Estiramiento C-S	804.15
	Estiramiento C=O	1681.34
	Estiramiento C-F	1118.26

Aunque con muy baja intensidad relativa, se puede observar el ion molecular para este compuesto en $m/z=392$ (2% de abundancia); además de la aparición del pico base en $m/z=265$ (100% de abundancia) como se ve en la **Figura 3.5.2**.

Tabla 3.5.2. Fragmentos detectados en $[C_4H_2S-2,5-(COS_2C_6H_4-2-F)]$ (5).

Señal (m/z)	[Fragmentos detectados] ⁺	[Fragmentos perdidos] ⁻
392 (2%) ($C_{18}H_{10}O_2F_2S_3$)		e^-
265 (100%) ($C_{12}H_6O_2FS_2$)		
237 (20%) ($C_{11}H_6OFS_2$)		
138 (15%) ($C_6H_2O_2S$)		2 $\left[\text{2-fluorophenylthio group} \right]$
110 (20%) (C_5H_2OS)		
82 (6%) (C_4H_2S)		2 $\left[\text{2-fluorophenylthio group} \right]$

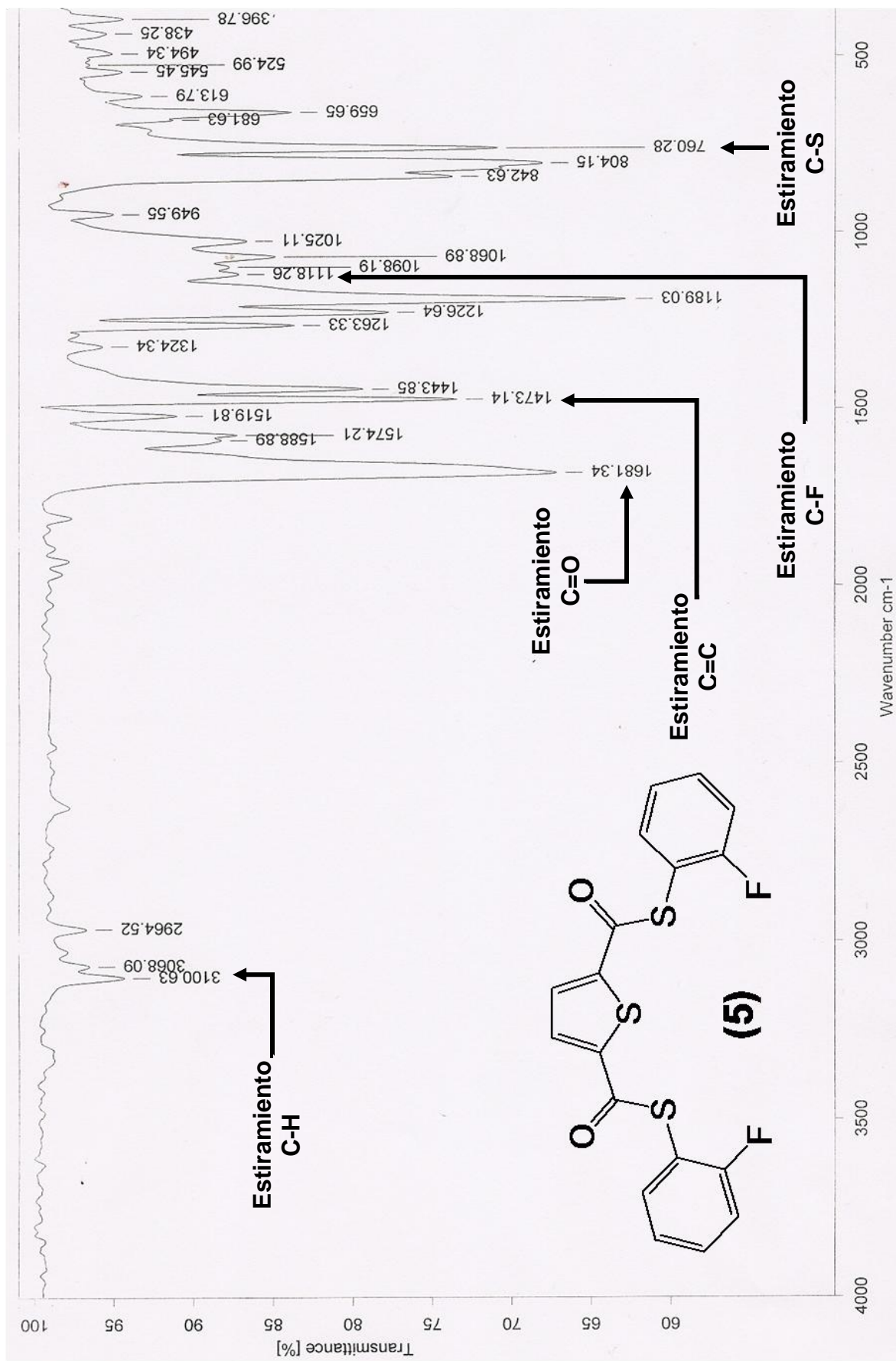


Figura 3.5.1. Espectro de IR de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-2-F)] (5) en pastilla de KBr.

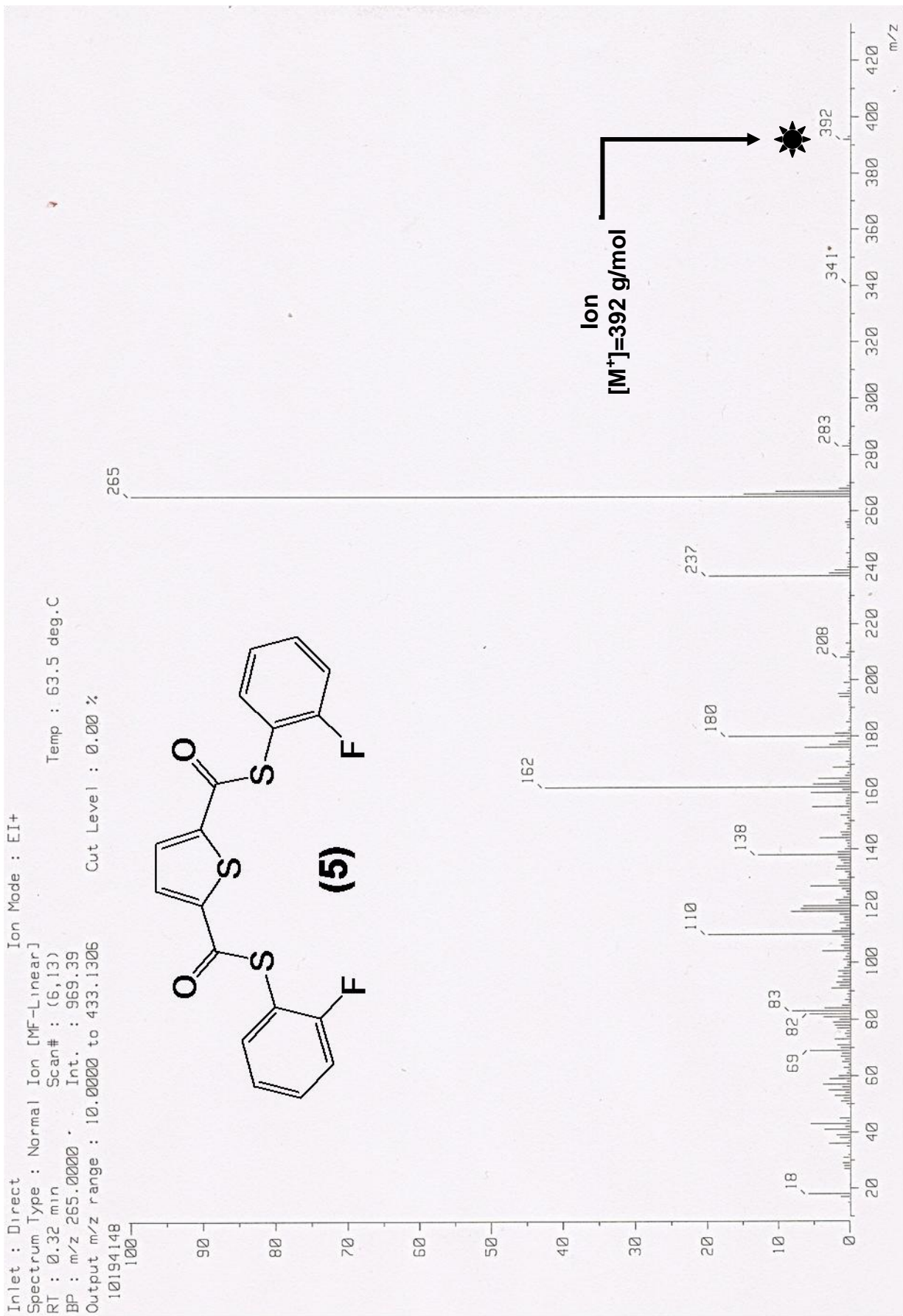


Figura 3.5.2. Espectro de masas (I.E.) de $[C_4H_2S-2,5-(COSC_6H_4-2-F)]$ (5).

Cinco son los tipos de protón que podemos encontrar en el espectro de RMN ^1H ; cuatro de ellos situados en el benceno y el quinto en el heterociclo.

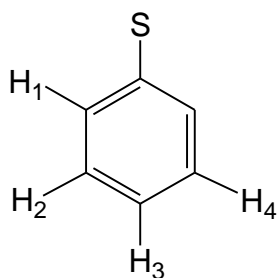


Figura 3.5.3. Tipos de protón en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COS}\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{F})]$ (5).

El primer multiplete (con integral de dos), ubicado entre $\delta=7.47-7.55$ ppm resulta de la presencia de los hidrógenos H₁ y H₃. Los protones H₂ y H₄ dan una señal (multiplete) entre $\delta=7.20-7.27$ ppm que integra para dos átomos.

El hidrógeno restante es el ubicado en la posición 3 del tiofeno y su señal se observa a un desplazamiento químico de $\delta=7.89$ ppm.

En este caso, la señal del único tipo de flúor; situado en la posición *orto* al azufre, se ve entre $\delta=-106.72$ y -106.68 ppm. La multiplicidad de esta señal puede considerarse como un doble de dobles por lo que el átomo de flúor se acopla con H₁ y H₃ (**Figura 3.5.3**) con la misma constante de acoplamiento de $^4J_{\text{F-H1}}=^4J_{\text{F-H3}}=7.33$ Hz. Además existe acoplamiento de mayor intensidad con el protón H₄ de $^3J_{\text{F-H4}}=9.87$ Hz.

Disolvente: CDCl₃
Experimento 1H
Varian Unity 300 MHz (D)
No. de Registro 3552

7.892

Señal de los
protones
en el tiofeno

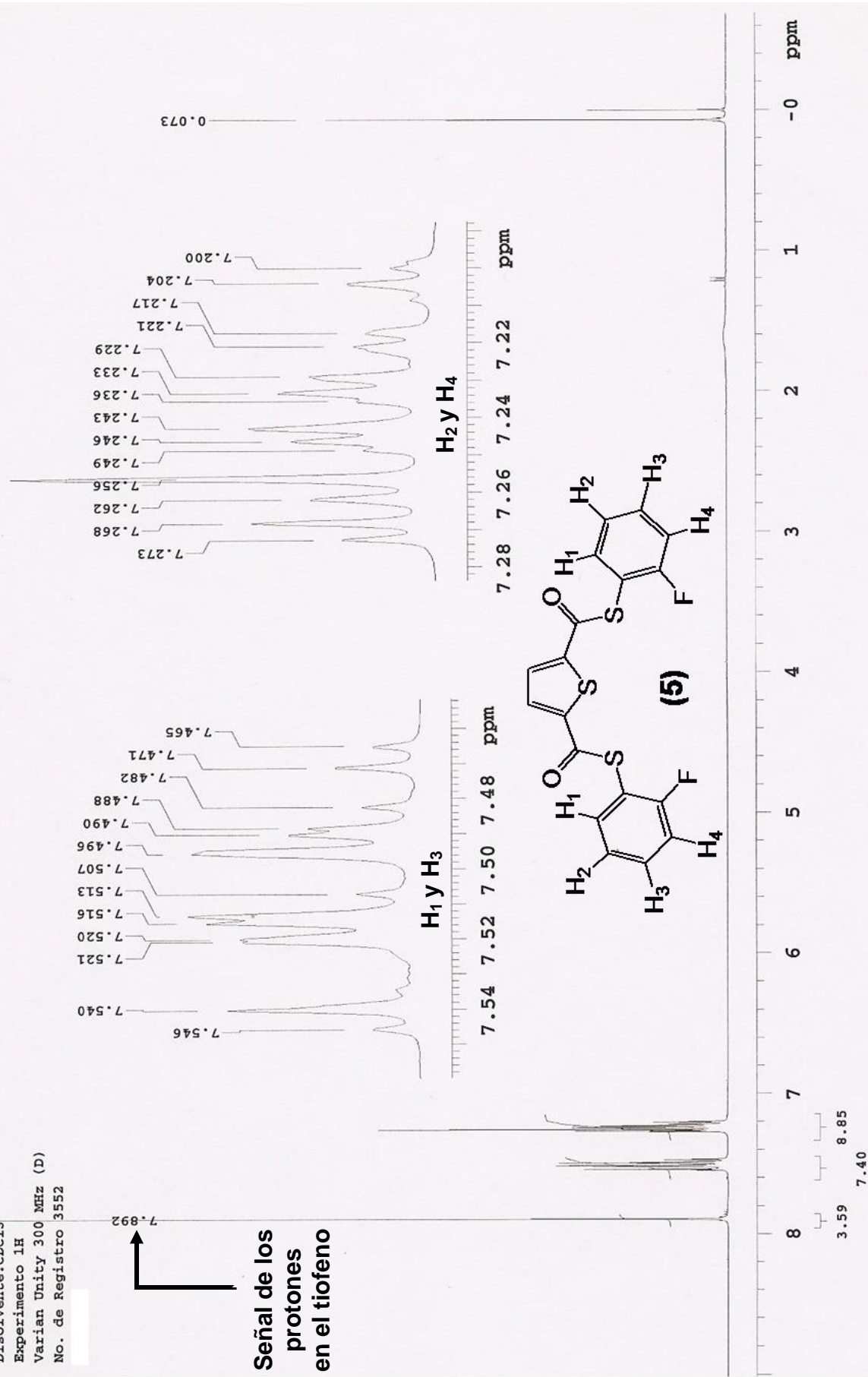


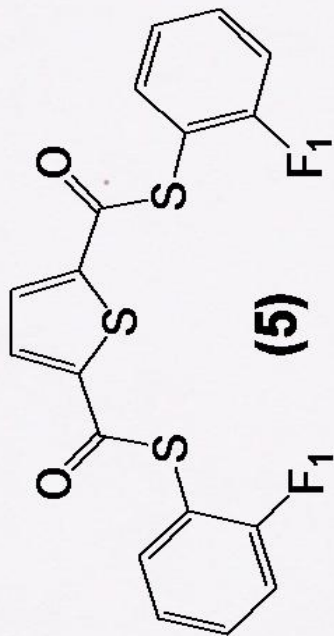
Figura 3.5.4. Espectro de RMN ¹H a 300 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-2-F)] (5); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

Disolvente: CDCl₃

Experimento 19F

Varian Unity 282 MHz (D)

No. de Registro 3552



-106.677
-106.695
-106.721

F₁

-106.50 -106.65 -106.80 ppm

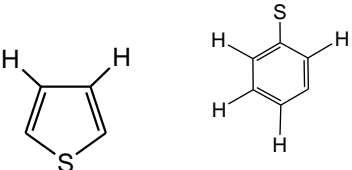

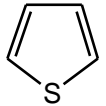
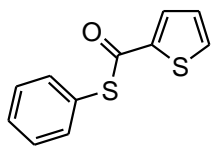
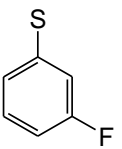
-100 -101 -102 -103 -104 -105 -106 -107 -108 -109 -110 -111 -112 ppm

Figura 3.5.5. Espectro de RMN ¹⁹F a 282 MHz de [C₄H₂S-2,5,5-(COSC₆H₄-2-F)] (5); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

3.6. Espectroscopía de 2,5-bis[(3-fluorofenil)tiocarbonil]tiofeno (6).

Para el penúltimo ligante preparado es notable una reducción en la intensidad y la frecuencia en que aparece la banda asignada a la vibración del enlace C-F. Otras bandas de importancia para la caracterización aparecen en la **Tabla 3.6.1**.

Tabla 3.6.1. Asignación de grupos funcionales en [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-3-F)] (6).

Grupo (fragmento responsable)	Tipo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
	Estiramiento C-H	3081.01
	Estiramiento C=C	1472.61
	Estiramiento C-S	817.71
	Estiramiento C=O	1655.57
	Estiramiento C-F	1088.90

La intensidad relativa que presenta el ion molecular $m/z=392$ (**Figura 3.6.2**) de este tioéster es muy baja (2% de abundancia) como en el caso de su isómero (**5**). De igual forma, se encuentra el pico base en $m/z=265$ (100% de abundancia).

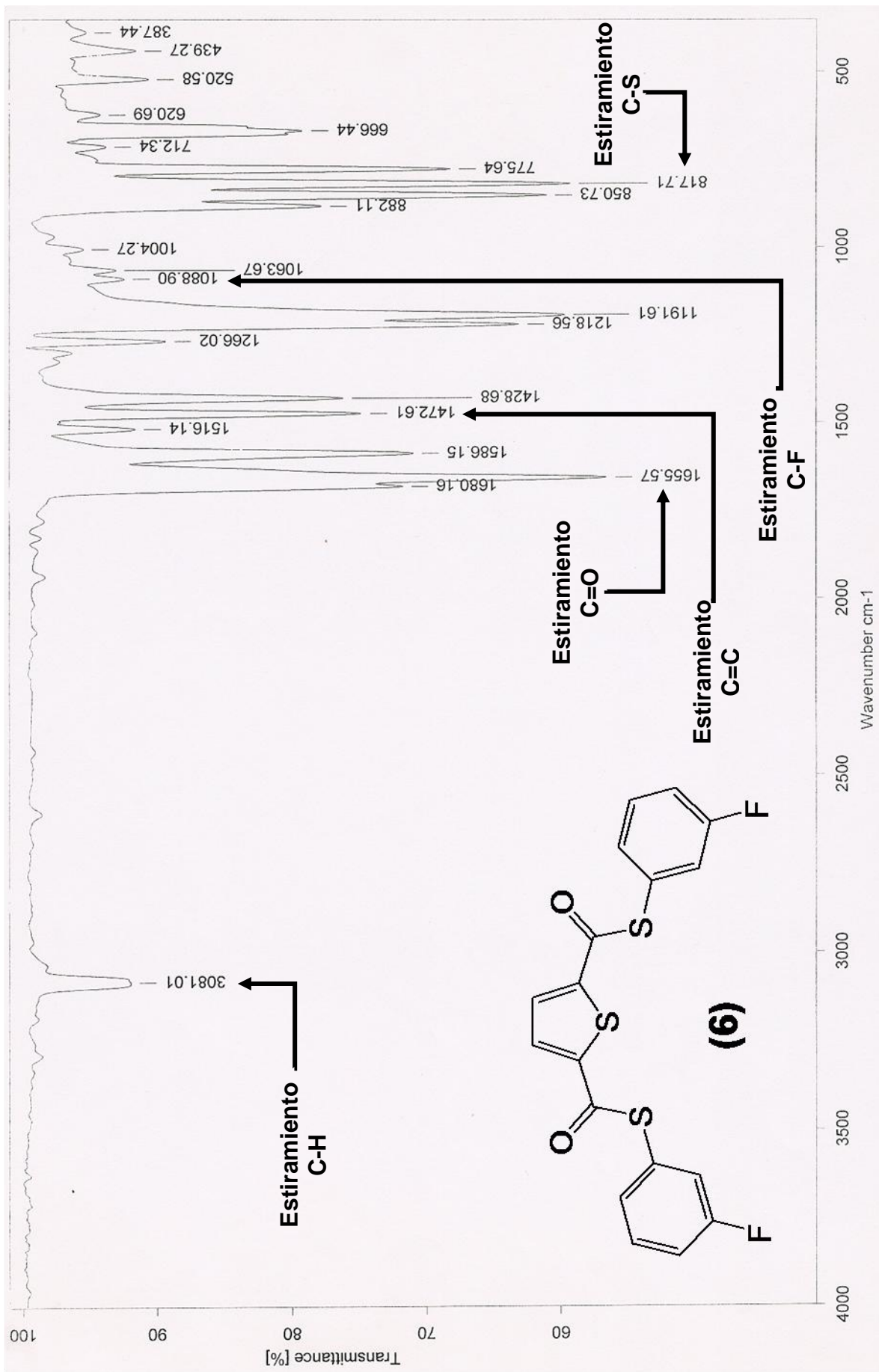


Figura 3.6.1. Espectro de IR de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-3-F)] (6) en pastilla de KBr.

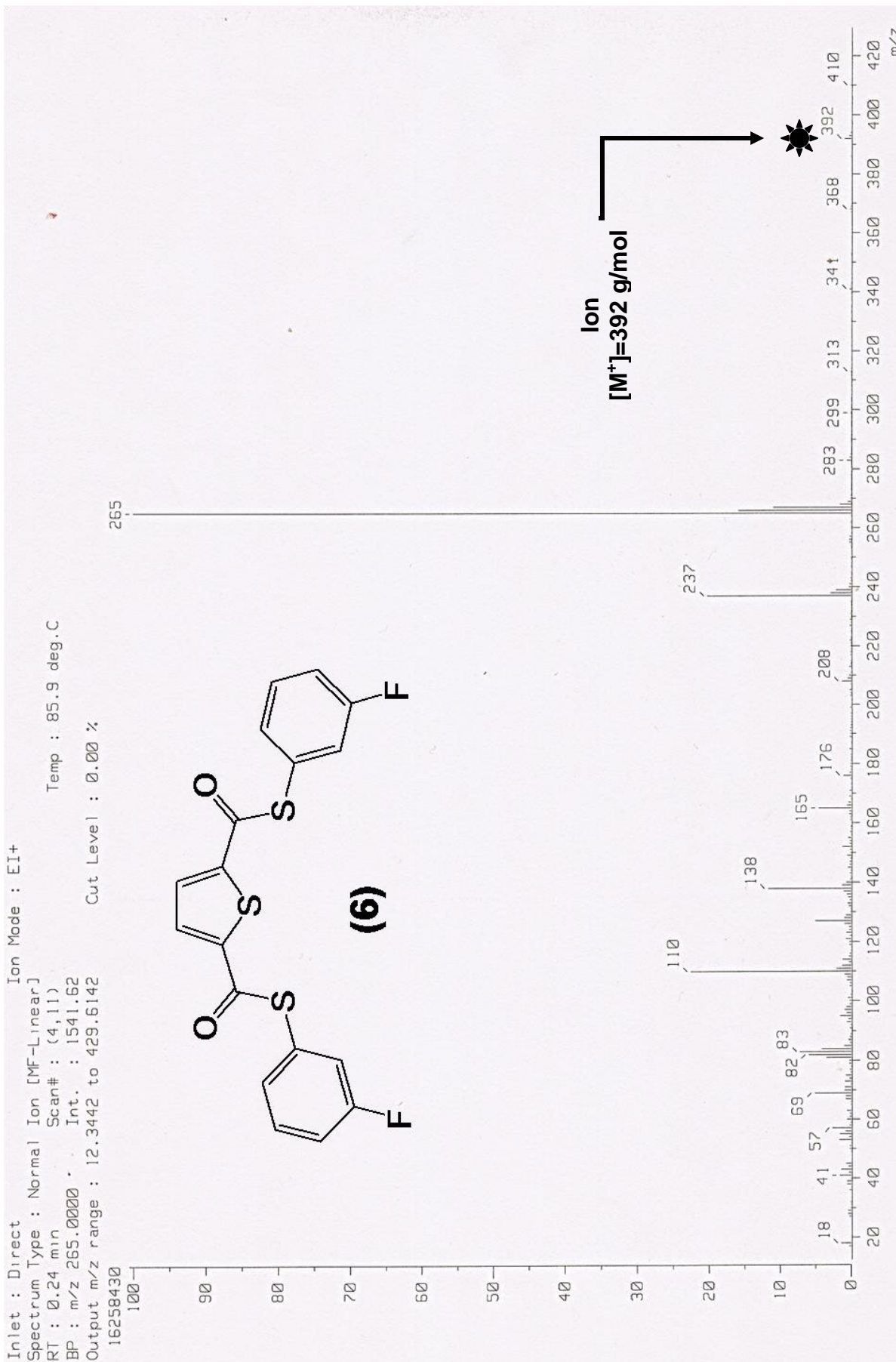


Figura 3.6.2. Espectro de masas (I.E.) de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-3-F)] (6).

Tabla 3.6.2. Fragmentos detectados en [C₄H₂S-2,5-(COS₂C₆H₄-3-F)] (6).

Señal (m/z) y abundancia	[Fragmentos detectados] ⁺	[Fragmentos perdidos] ⁻
392 (2%) (C ₁₈ H ₁₀ O ₂ F ₂ S ₃)		e ⁻
265 (100%) (C ₁₂ H ₆ O ₂ FS ₂)		
237 (20%) (C ₁₁ H ₆ OFS ₂)		
138 (12%) (C ₆ H ₂ O ₂ S)		2
110 (22%) (C ₅ H ₂ OS)		
82 (6%) (C ₄ H ₂ S)		2

Los tres conjuntos de señales que se observan en el espectro de RMN ¹H (Figura 3.6.4) van de δ=7.15-7.48 ppm. En δ=7.89 ppm se presenta el singlete perteneciente al tiofeno.

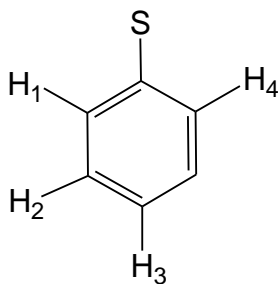


Figura 3.6.3. Tipos de protón en [C₄H₂S-2,5-(COS C₆H₄-3-F)] (6).

El multiplete ubicado a campo bajo $\delta=7.41-7.48$ ppm (integral de uno) se debe al protón H₁ el cual presenta acoplamiento con H₂, H₃ y H₄. Las constantes calculadas son de ${}^3J_{H_1-H_2}=8.36$ Hz y ${}^4J_{H_1-H_3}={}^4J_{H_1-H_4}1.50$ Hz.

Los protones H₂ y H₄ generan el conjunto de señales que está entre $\delta=7.26-7.33$ ppm que de acuerdo con el espectro tienen una integral de dos.

Por último, el protón restante H₃, produce el multiplete localizado a campo alto $\delta=7.15-7.22$ ppm (integral de uno) del cual es posible calcular dos constantes de acoplamiento que son ${}^3J_{H_3-H_2}=8.36$ Hz y ${}^4J_{H_3-H_1}={}^4J_{H_3-H_4}1.50$ Hz.

En el espectro de RMN ¹⁹F (**Figura 3.6.5**), a un desplazamiento químico de $\delta=-112.02$ a -111.94 ppm es visible la señal del átomo de flúor que se acopla con H₂, H₃ y H₄, las constantes de acoplamiento asociadas son ${}^3J_{F-H_3}={}^3J_{F-H_4}=9.87$ Hz y ${}^4J_{F-H_2}=7.33$ Hz.

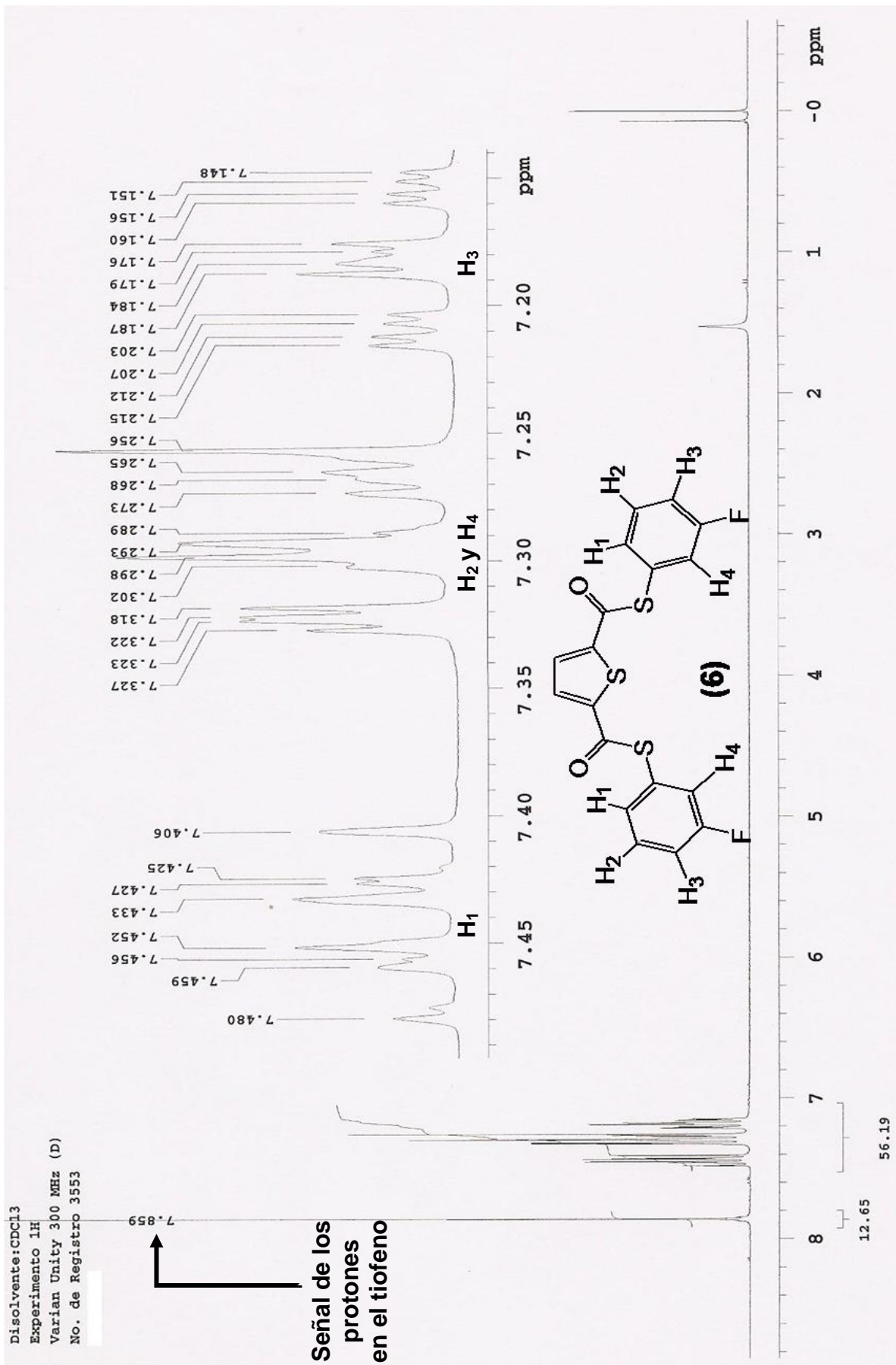


Figura 3.6.4. Espectro de RMN ¹H a 300 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-3-F)] (6); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

Disolvente: CDCl₃
Experimento 19F
Varian Unity 282 MHz (D)
No. de Registro 3553

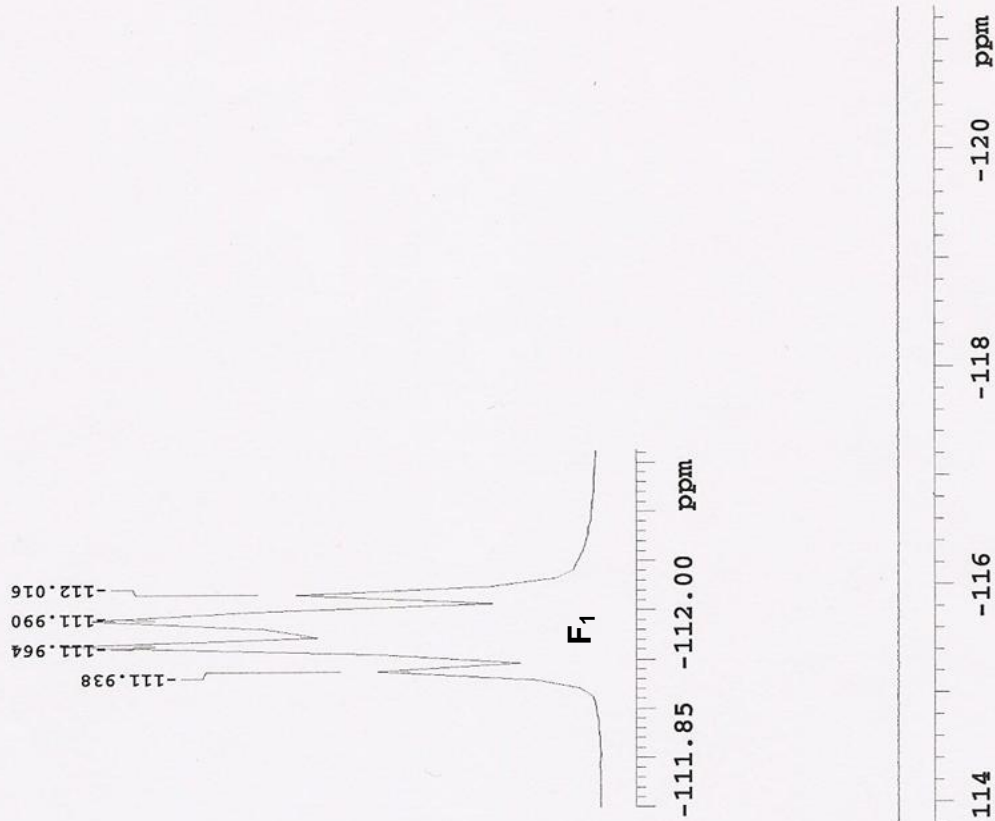
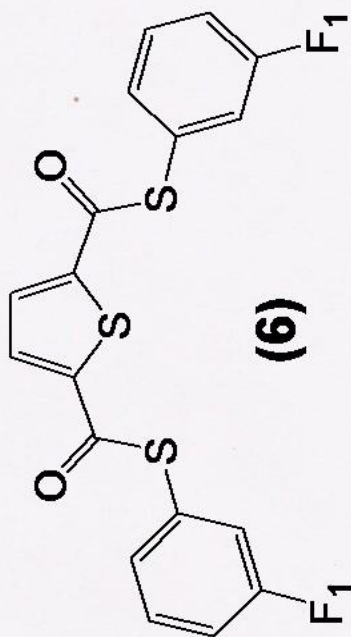


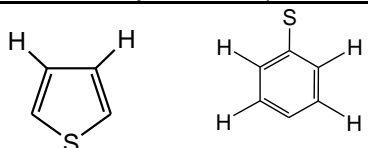


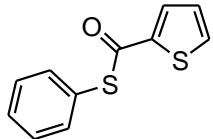
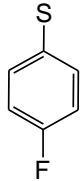
Figura 3.6.5. Espectro de RMN ¹⁹F a 282 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-3-F)] (6); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

3.7. Espectroscopía de 2,5-bis [(4-fluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (7).

En relación con el isómero anterior (6), la banda generada por el grupo carbonilo en este ligante es menos intensa y se desplazó únicamente 2.38 cm^{-1} hacia menor frecuencia.

Otras señales importantes que aporta la espectroscopía de infrarrojo se resumen en la **Tabla 3.7.1**.

Tabla 3.7.1. Asignación de grupos funcionales en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_4-4\text{-F})]$ (7).

Grupo (fragmento responsable)	Tipo de vibración	Número de onda (cm^{-1})
	Estiramiento C-H	3092.74
	Estiramiento C=C	1492.84
	Estiramiento C-S	818.21
	Estiramiento C=O	1653.19
	Estiramiento C-F	1093.85

A diferencia de sus isómeros, en el espectro de masas (**Figura 3.7.2**) para el último ligante no se observa el ion molecular; pero se sabe que el tioéster deseado fue sintetizado ya que el patrón de fragmentación observado es como el que se presenta en los ligantes (1)-(6) revisados con anterioridad. El pico base de este compuesto está situado en $m/z=265$ (100% de abundancia).

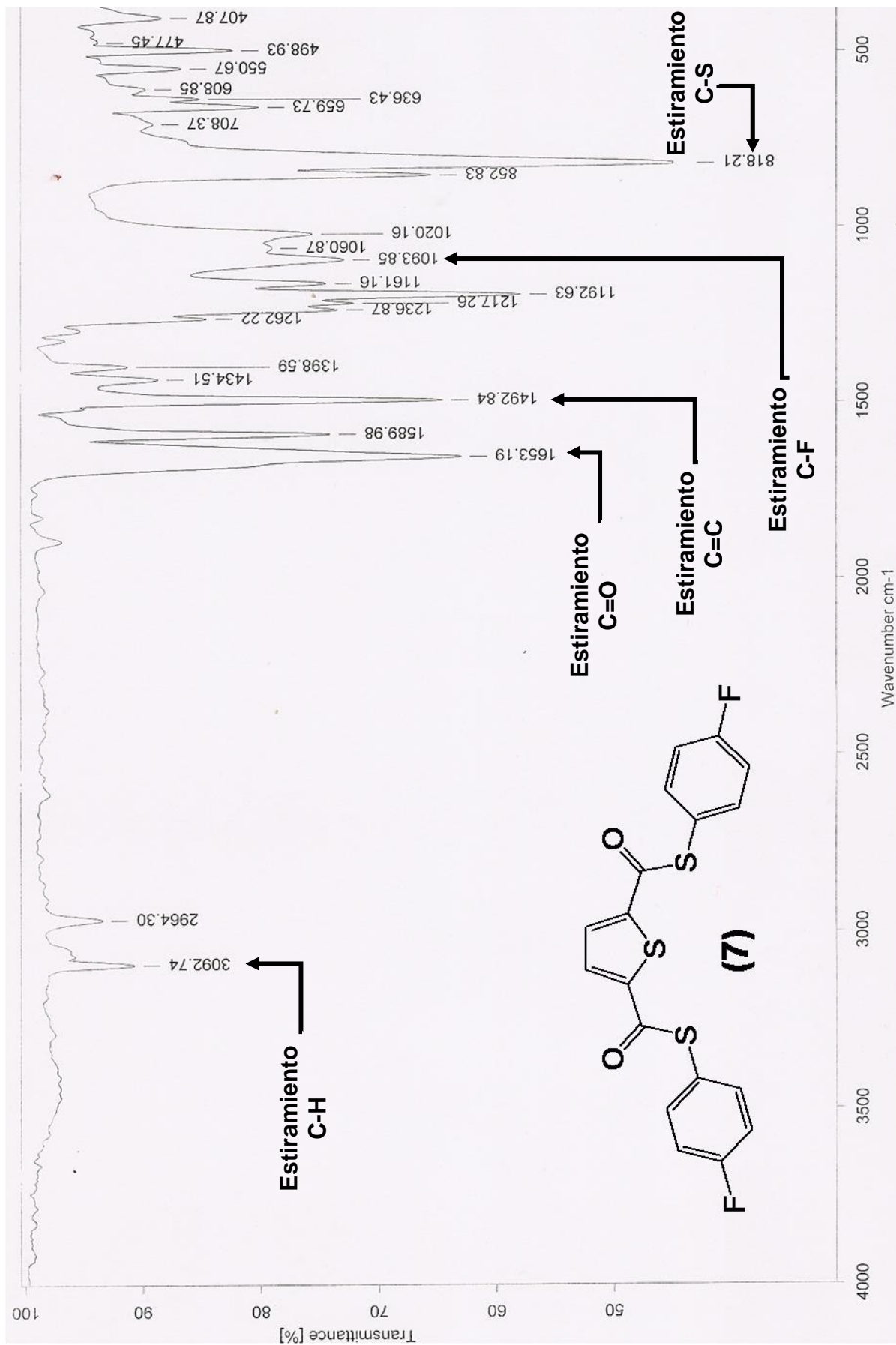


Figura 3.7.1. Espectro de IR de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-4-F)] (7) en pastilla de KBr.

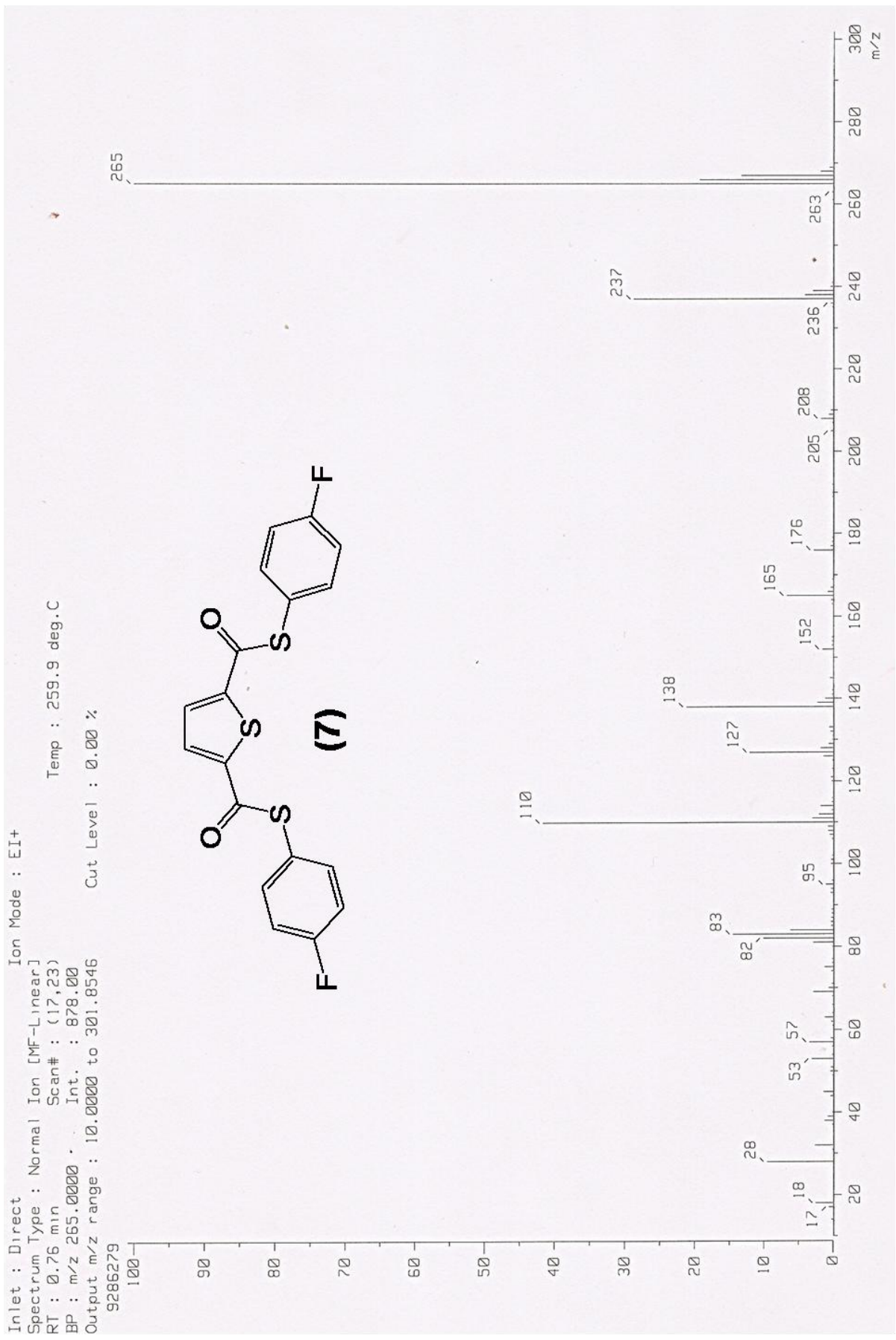


Figura 3.7.2. Espectro de masas (I.E.) de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-4-F)] (7).

Tabla 3.7.2. Fragmentos detectados en [C₄H₂S-2,5-(COS₂C₆H₄-4-F)] (7).

Señal (m/z) y abundancia	[Fragmentos detectados] ⁺	[Fragmentos perdidos] ⁻
265 (100%) (C ₁₂ H ₆ O ₂ FS ₂)		
237 (30%) (C ₁₁ H ₆ OFS ₂)		
138 (22%) (C ₆ H ₂ O ₂ S)		2
110 (40%) (C ₅ H ₂ OS)		
82 (10%) (C ₄ H ₂ S)		2

Como puede apreciarse en la **Figura 3.7.3**, se distinguen dos tipos de protón en el compuesto **(7)**:

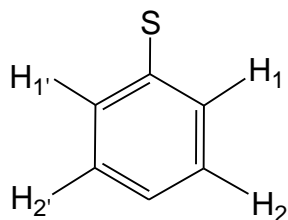


Figura 3.7.3. Tipos de protón en [C₄H₂S-2,5-(COS₂C₆H₄-4-F)] (7).

Estos protones generan dos multipletes visibles en la **Figura 3.7.4**; el primero a campo bajo entre $\delta=7.47-7.52$ ppm y el restante entre $\delta=7.14-7.19$ ppm; ambos integran para dos átomos y corresponden a la pareja de protones H₁ y H₂ respectivamente. El protón restante, proveniente del tiofeno y se encuentra en $\delta=7.85$ ppm.

La señal del único tipo de flúor (**Figura 3.7.5**) que corresponde a un triplete duplicado se registra a un desplazamiento químico de entre $\delta=-110.99$ y -110.89 ppm. La multiplicidad de la señal indica que se presenta acoplamiento con todos los protones del anillo aromático (**Figura 3.7.3**), es decir, ${}^3J_{F-H2}={}^3J_{F-H2'}=9.87$ Hz y ${}^4J_{F-H1}={}^3J_{F-H1'}=7.33$ Hz.

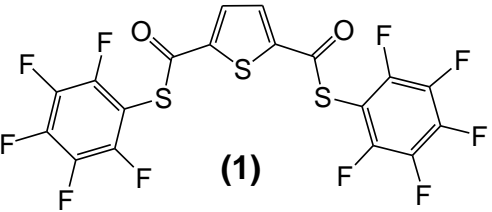
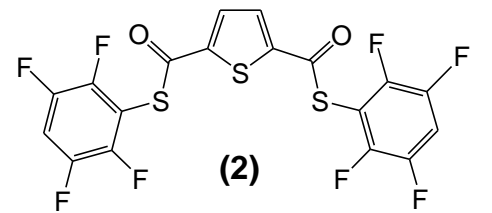
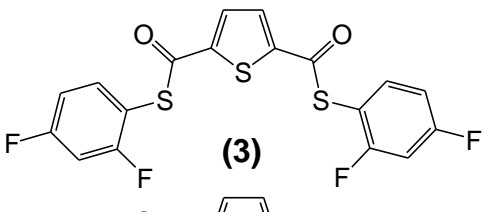
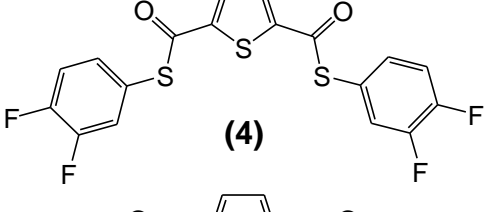
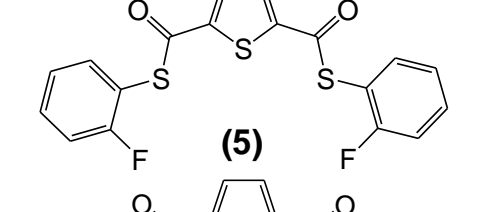
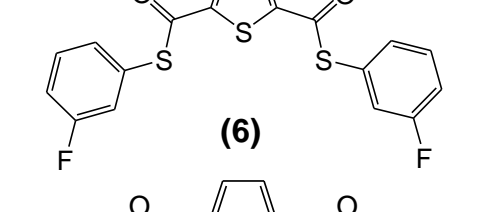
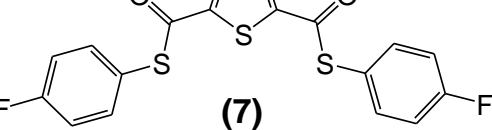
Con respecto a la información obtenida por la espectroscopía de RMN ¹³C y dado que en general los resultados obtenidos son muy similares, únicamente se presentará una tabla con el desplazamiento químico del carbono carbonílico; señal importante en todas las sustancias sintetizadas para así concluir con esta parte de la caracterización. La colección de siete espectros podrá encontrarse en el apéndice E.

De la **Tabla 3.7.3** puede concluirse que la diferencia en el desplazamiento químico del grupo C=O en los ligantes **(1)** y **(2)** de 0.03 ppm indica que la ausencia de un átomo de flúor (en cada anillo de la molécula) no aumenta o disminuye la protección sobre el carbono carbonílico.

En los ligantes **(3)** y **(4)** donde la única diferencia consiste en la posición de uno de los átomos de flúor, se observa que la presencia del átomo de flúor en la posición *orto* respecto al azufre en el ligante **(3)** ofrece mayor protección al carbono carbonílico que la que puede ofrecer el átomo de flúor en la posición *meta* del ligante **(4)**, por lo que el primero se ubica en campo alto y el segundo a campo bajo.

Los isómeros **(5)**, **(6)** y **(7)** muestran nuevamente el cambio en la protección del grupo C=O dependiendo de la posición del átomo de flúor. En **(5)** la protección es mayor debida al flúor en la posición *orto* respecto al azufre observándose un desplazamiento químico menor en relación a **(6)** y **(7)**; mientras que en el ligante **(7)** donde el flúor está en la posición *para*, la desprotección es mayor por lo que la señal de C=O se localiza a mayor desplazamiento químico. En una posición intermedia se encuentra el carbono carbonílico del ligante **(6)**.

Tabla 3.7.3. Señales registradas en RMN ^{13}C por la presencia del grupo carbonilo en los ligantes.

Ligante	Desplazamiento químico (ppm)
 <p>(1)</p>	177.28
 <p>(2)</p>	177.31
 <p>(3)</p>	180.38
 <p>(4)</p>	181.51
 <p>(5)</p>	180.41
 <p>(6)</p>	181.44
 <p>(7)</p>	182.26

Disolvente: CDCl₃
Experimento 1H
Varian Unity 282 MHz (D)
No. de Registro 3636

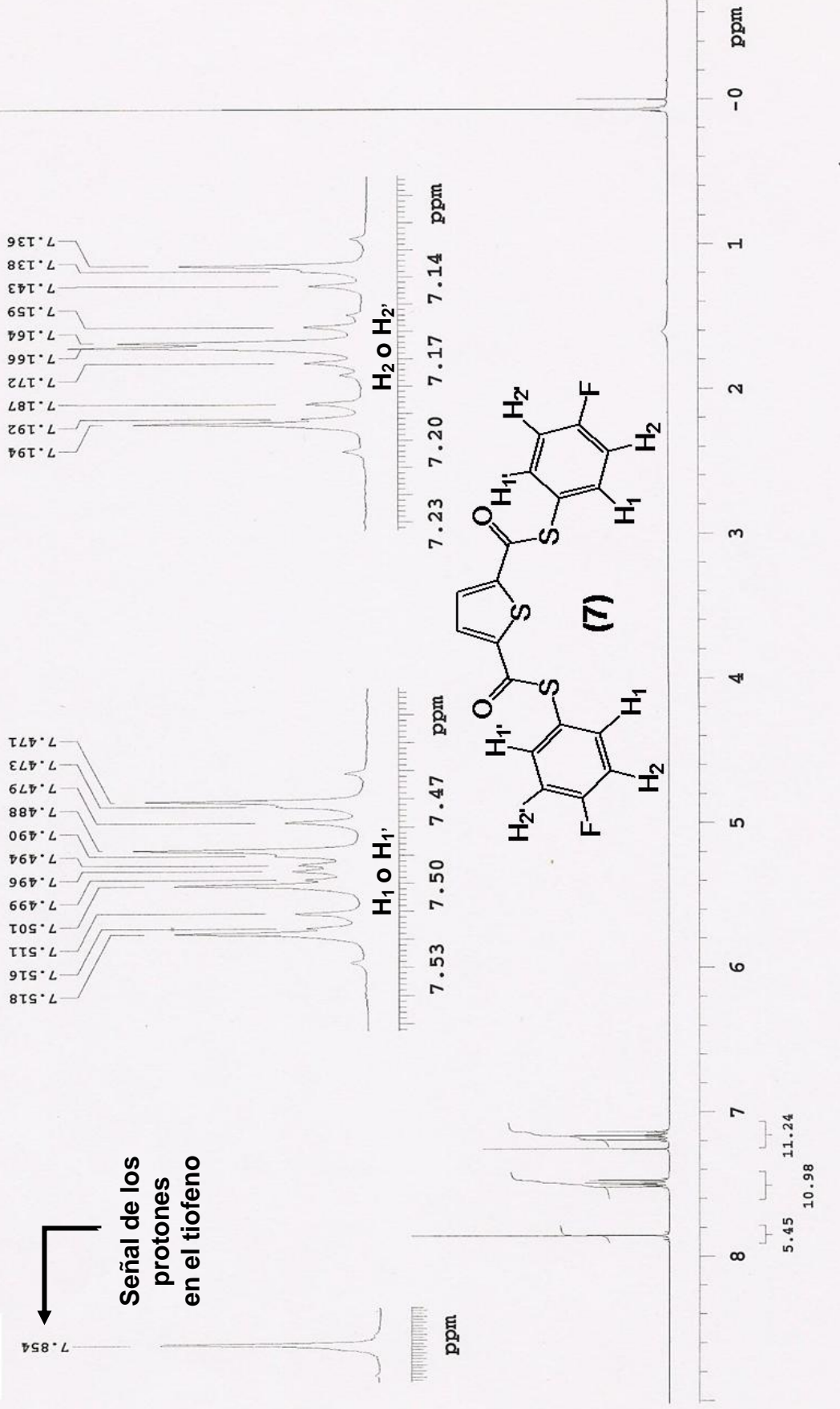


Figura 3.7.4. Espectro de RMN ¹H a 300 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-4-F)] (7); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

Disolvente: CDCl₃
Experimento 19F
Varian Unity 282 MHz (D)
No. de Registro 3636

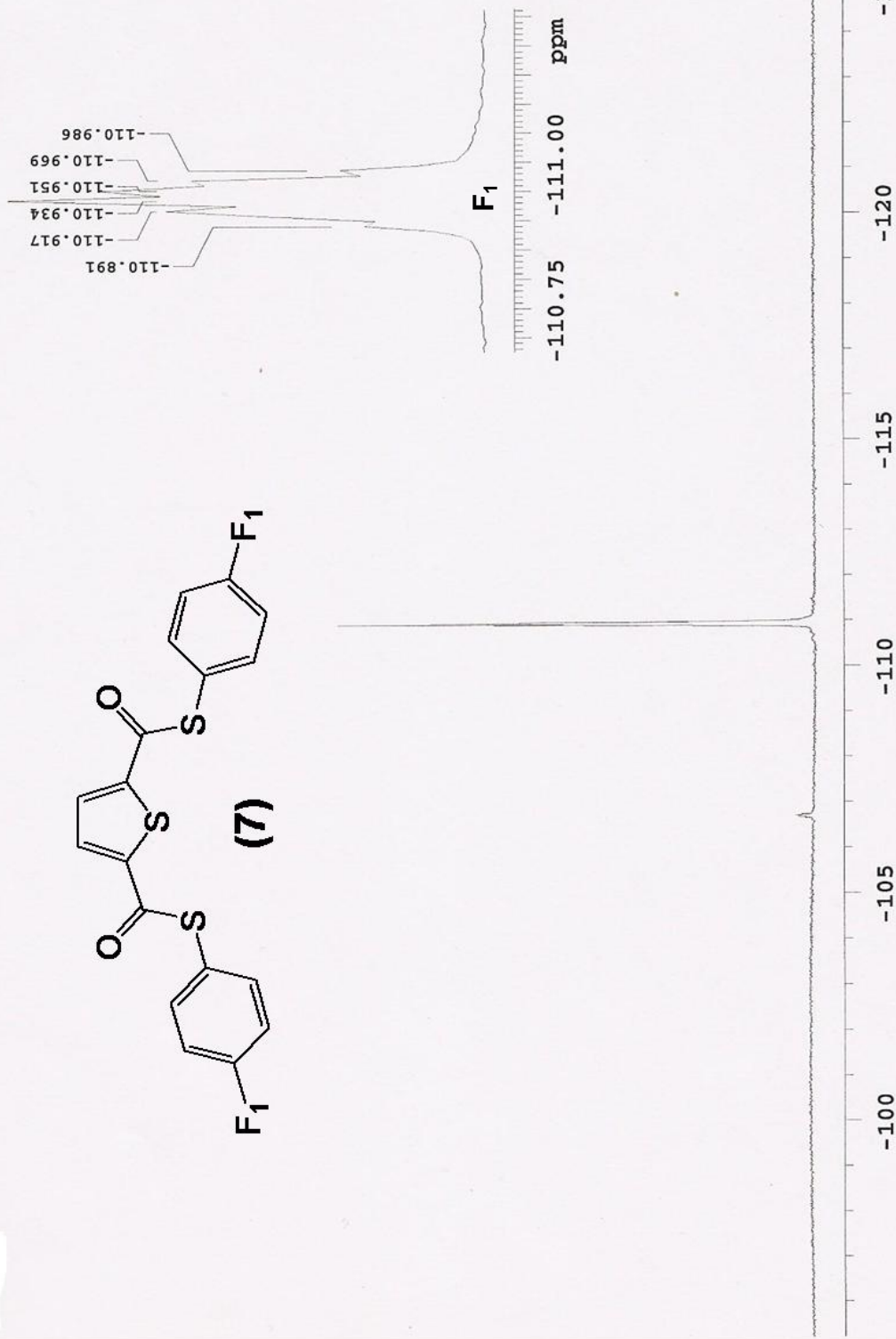
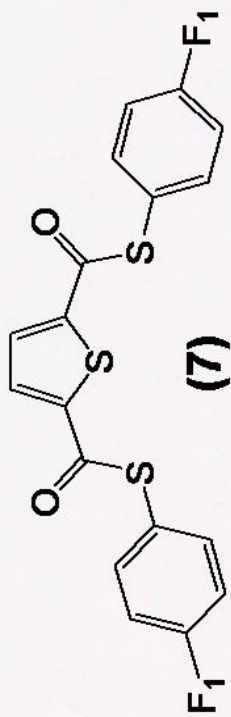


Figura 3.7.5. Espectro de RMN ¹⁹F a 282 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSOC₆H₄-4-F)] (7); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

Capítulo 4. **Análisis por difracción de rayos X.**

Como parte de la caracterización, en esta sección se analizarán los datos cristalográficos de los tres primeros ligantes [$C_4H_2S-2,5-(COS C_6F_5)$] (**1**), [$C_4H_2S-2,5-(COS C_6F_4-4-H)$] (**2**) y [$C_4H_2S-2,5-(COS C_6H_3-2,4-F)$] (**3**) usando básicamente tres programas computacionales: *X-Seed* versión 2.0⁵¹ para la representación de la molécula aislada; *Mercury* versión 2.3⁵² para la visualización de las interacciones intermoleculares y *PLATON*⁵³ para el cálculo de distancias y ángulos.

4.1. Introducción.

Conocida también como “*la química más allá de la molécula*”, “*la química del enlace no covalente*” o como la definió Jean Marie Lehn en 1987 “*la química de los ensambles moleculares y del enlace intermolecular*”; la química supramolecular se refiere principalmente a las interacciones (fuerzas atractivas y repulsivas) de carácter no covalente entre moléculas. Entre las interacciones más importantes podemos encontrar las del tipo ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo (incluido en esta clasificación el puente de hidrógeno); además de las interacciones donde intervienen sistemas con electrones π , tales como catión- π y π - π .

En el trabajo aquí mostrado se encontraron dos tipos principales de interacciones; las que involucran sistemas aromáticos (π - π) y los puentes de hidrógeno intermoleculares.

4.1.1. Puentes de hidrógeno.

La importancia de esta interacción es bien conocida en la naturaleza; en las proteínas da lugar a dos estructuras diferentes, la hélice α y la lámina plegada β .

La α -queratina del pelo presenta una estructura basada en la hélice α que se estabiliza por enlaces de hidrógeno intramoleculares (entre los grupos NH y CO de la cadena de aminoácidos), estas interacciones son las que le confieren su resistencia característica. En la fibroína de la seda se puede encontrar el arreglo conocido como lámina plegada β que es estable por la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares entre cadenas vecinas, por la gran cantidad de puentes en la proteína la seda es un material muy fuerte ⁵⁴.

En 1953 James Watson y Francis Crick propusieron que la estabilización de la estructura helicoidal doble del ADN se debe fundamentalmente a la formación de enlaces de hidrógeno entre las bases púricas y pirimidínicas de las dos hebras de cada molécula (adenina con timina y citosina con guanina); hecho que es considerado como uno de los descubrimientos científicos más importantes del siglo XX ⁵⁵.

La interacción dipolo-dipolo es la atracción ejercida por el extremo negativo de una molécula hacia el positivo de otra semejante, este tipo de interacción se ve reflejada en las propiedades físicas de los compuestos ya que las moléculas polares se unen entre sí con mayor firmeza que las moléculas no polares de peso molecular similar. El enlace de hidrógeno es un tipo de interacción dipolar, en la cual un átomo de hidrógeno hace de puente entre dos átomos electronegativos, sujetando a uno por un enlace covalente y al otro con fuerzas puramente electrostáticas ⁵⁶. Los puentes de hidrógeno son muy débiles (0.20-40 kcal/mol) comparados con los enlaces covalentes (104.20 kcal/mol en H-H); sin embargo, son más fuertes que la mayoría de las restantes fuerzas de atracción intermoleculares.

Geoméricamente, el enlace de hidrógeno puede representarse como se muestra en la **Figura 4.1.1.1**.

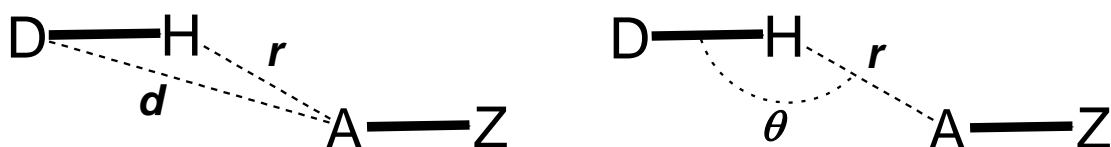


Figura 4.1.1.1. Representación geométrica del enlace de hidrógeno.

Las especies involucradas son D (donador de hidrógeno) que forma un enlace σ con el átomo de hidrógeno (H), el cual porta una carga positiva parcial que es aprovechada por A (aceptor de hidrógeno) que posee un par libre de electrones o algún otro tipo de acumulación de densidad electrónica para dar lugar a la interacción electrostática. Así, el enlace de hidrógeno puede ser visto también como una interacción entre un ácido y una base de Lewis donde el grupo D-H actúa como el ácido y A como la base.

El enlace de hidrógeno es considerado como una de las interacciones direccionales no covalentes más importantes debido a que exhibe una preferencia energética hacia una geometría lineal ⁵⁷.

En química supramolecular es conveniente la clasificación de puentes de hidrógeno, sobre todo en la ingeniería de cristales; la **Tabla 4.1.1.1** presenta una forma en que se pueden clasificar estas interacciones ⁵⁸.

Tabla 4.1.1.1. Clasificación y propiedades de los enlaces de hidrógeno.

	Muy Fuerte	Fuerte	Débil
Energía de enlace (kcal/mol)	15-40	4-15	<4
Ejemplos	[F---H---F] ⁻ P-OH---O=P	O-H---O=C O-H---O-H	C-H---O O-H---π
Longitud de enlace	D-H~H---A	D-H<H---A	D-H<<H---A
Distancia <i>d</i> (D---A)	2.2-2.5 Å	2.5-3.0 Å	3.0-4.5 Å
Distancia <i>r</i> (H---A)	1.2-1.5 Å	1.5-2.2 Å	2.2-3.5 Å
Ángulo θ (D-H---A)	175-180°	130-180°	90-180°
Covalencia	Pronunciada	Débil	Vana
Utilidad en ingeniería de cristales	Desconocida	Útil	Parcialmente útil
Efecto en el empaquetamiento cristalino	Fuerte	Característico	Variable

En la base de datos *Cambridge Structural Database* (CSD) pueden encontrarse más de 400,000 estructuras cristalinas, esta gran cantidad de datos permite encontrar los patrones cristalográficos preferidos para ciertos grupos funcionales, ya sean autocomplementarios (homoméricos) o complementarios (heteroméricos).

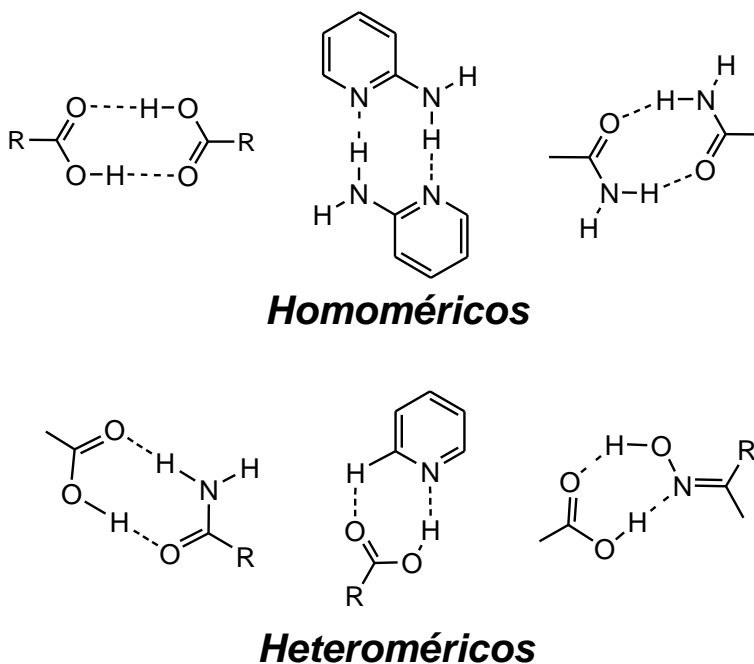


Figura 4.1.1.2. Ejemplos de enlaces autocomplementarios y complementarios.

4.1.2. Interacciones π - π .

Las interacciones entre anillos aromáticos o π - π son fuerzas intermoleculares no covalentes igual de importantes que los puentes de hidrógeno; estas se conocen bien desde el siglo pasado.

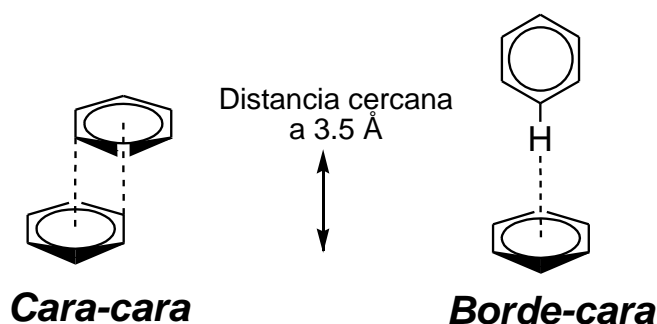


Figura 4.1.2.1. Tipos de interacciones π - π .

En el ADN, además de los puentes de hidrógeno, las interacciones atractivas entre los pares de bases contribuyen a la estabilización de la estructura característica de la molécula. La intercalación de fármacos en el ADN, el empaquetamiento cristalino de moléculas aromáticas y la estructura terciaria de las proteínas son fenómenos que también dependen de interacciones tipo π - π .

En 1990 Hunter y Sanders⁵⁹ propusieron un modelo basado en fuerzas electrostáticas que asemeja un *sandwich* donde la estructura σ del anillo aromático, cargada positivamente, se encuentra entre las nubes de electrones π cargadas negativamente.

De este modelo pueden predecirse dos tipos principales de interacciones, la cara-cara que puede ser atractiva si uno de los anillos aromáticos que interactúan se encuentra desplazado lateralmente con respecto al otro o repulsiva si ambos anillos están perfectamente alineados y la borde-cara que resulta atractiva, como se muestra en la **Figura 4.1.2.3**.

De lo anterior, los autores formularon tres reglas simples que se pueden aplicar a sistemas π :

1. La repulsión π - π es predominante en geometrías cara-cara alineadas.
2. La atracción σ - π domina en la geometría borde-cara (o forma de T).
3. La atracción σ - π predomina en la geometría cara-cara desplazada.

Una revisión reciente ⁶⁰ de la CSD sobre compuestos aromáticos nitrogenados muestran que, en promedio, la distancia centroide-centroide en estos heterociclos es de 3.8 Å y el ángulo asociado va de 20-27° (**Figura 4.1.2.2**).

El efecto que tienen grupos electroattractores y electrodonadores unidos al anillo aromático en este tipo de sistemas es fundamental. Un grupo electroattractor causa que en la nube de electrones π haya un decremento en la densidad electrónica y por lo tanto la repulsión entre anillos también disminuye; por el contrario, cuando se encuentra un grupo que dona densidad electrónica la repulsión entre los sistemas π se ve incrementada.

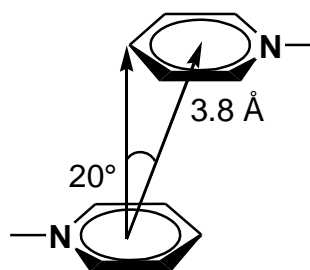


Figura 4.1.2.2. Distancia centroide-centroide y ángulo formado en compuestos nitrogenados.

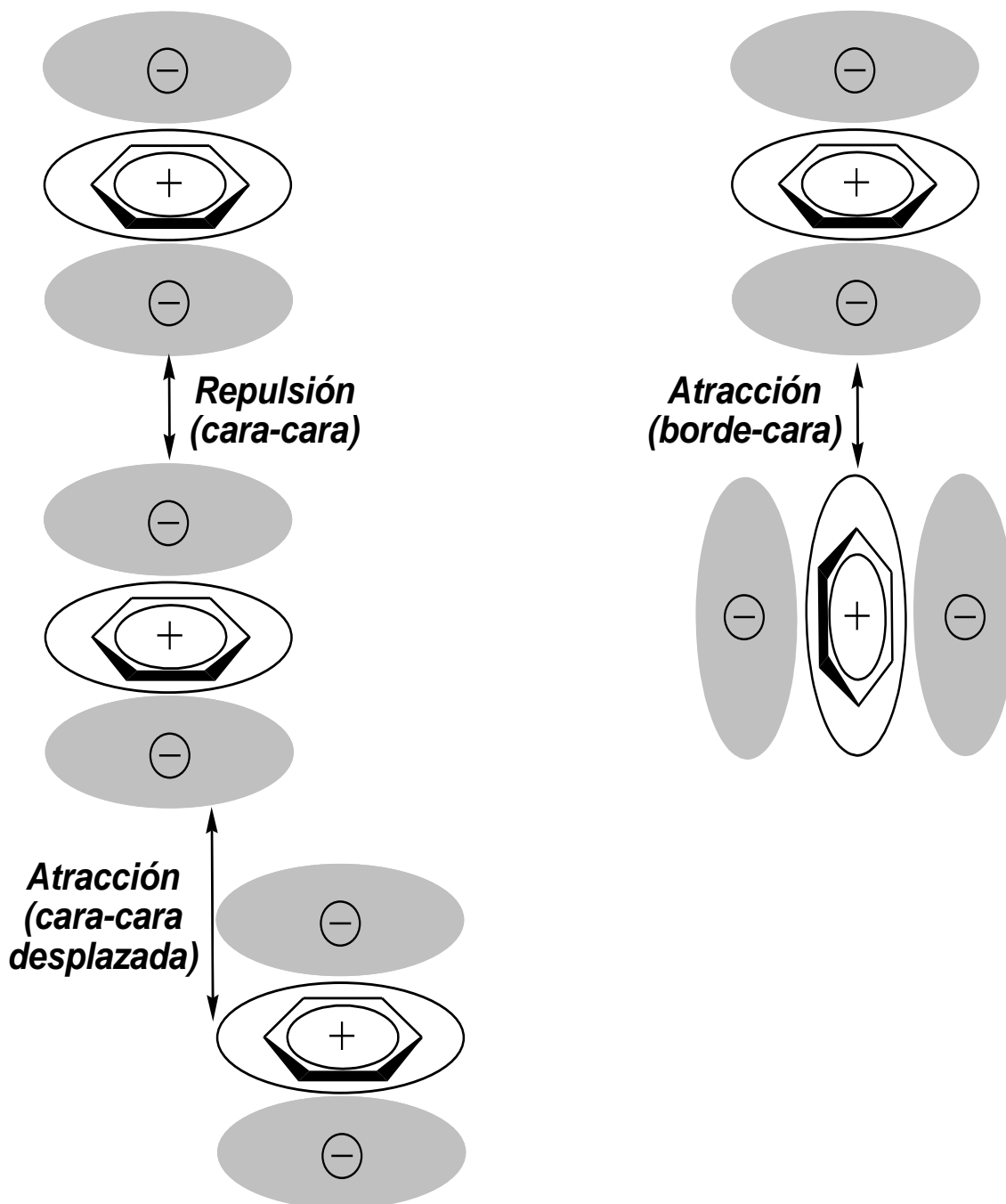


Figura 4.1.2.3. Interacciones π - π en el modelo de Hunter y Sanders.

4.2. Análisis cristalográfico de 2,5-bis [(2,3,4,5,6-pentafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (1).

La **Tabla 4.2.1** muestra la información perteneciente al compuesto $[C_4H_2S-2,5-(COSC_6F_5)]$ (**1**); de acuerdo con ella tabla, la celda unitaria de este compuesto consta de cuatro moléculas (**Figura 4.2.1**).

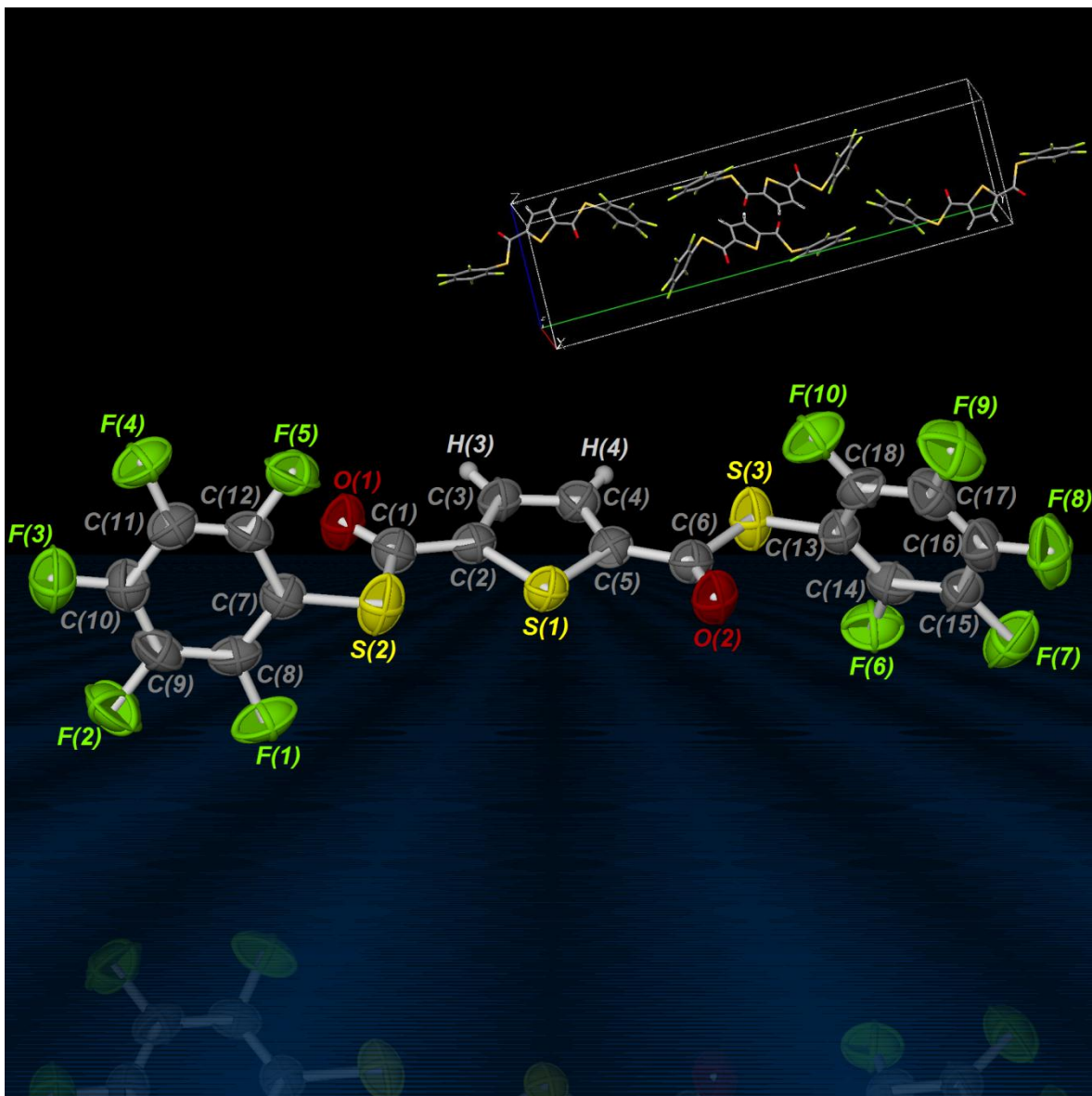


Figura 4.2.1. Representación del ligante $[C_4H_2S-2,5-(COSC_6F_5)]$ (**1**) con elipsoides al 50% de probabilidad y su empaquetamiento.

Tabla 4.2.1 Información cristalográfica de [C₄H₂S-2,5-(COS₆F₅)] (1).

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂ F ₁₀ O ₂ S ₃
Peso molecular (g/mol)	536.38
Temperatura (K)	298(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de celda unitaria	
a; b; c (Å)	5.8104(8); 9.5285(13); 34.701(5)
α; β; γ (°)	90; 90; 95.448(2)
Volumen (Å ³)	1912.5(5)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.863
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.499
F(000).	1056
Medidas del cristal (mm)	0.374 x 0.194 x 0.088
Intervalo de θ (°)	2.23 a 25.40
Índice de intervalos	-6<=h<=7, -41<=k<=41, -11<=l<=11
Reflexiones colectadas	17978
Reflexiones independientes	3482 [R(int) = 0.0397]
Transmisión máxima y mínima	0.95735 y 0.85656
Métodos de refinamiento	Matriz completa; mínimos cuadrados en F ²
Datos/restricciones/parámetros	3482 / 0 / 298
Mejor ajuste en F ²	1.109
Índices R finales	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1268
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0837, wR2 = 0.1379
Pico y orificio más largos	0.359 y -0.238 e. Å ⁻³

Tabla 4.2.2. Algunas distancias y ángulos de interés en el compuesto [C₄H₂S-2,5-(COS₆F₅)] (1).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Enlace	Distancia	Enlace	Ángulo
S(1)-C(2)	1.719(4)	C(2)-S(1)-C(5)	90.70(18)
C(1)-C(2)	1.468(5)	S(2)-C(1)-C(2)	113.2(3)
O(1)-C(1)	1.191(5)	C(1)-S(2)-C(7)	99.83(19)
S(2)-C(1)	1.794(4)	S(2)-C(1)-O(1)	122.5(3)
S(2)-C(7)	1.749(4)	O(1)-C(1)-C(2)	124.3(4)

Basándose en la celda unitaria pueden advertirse dos interacciones intermoleculares importantes; la primera entre los anillos del tiofeno centrales en donde la distancia centroide-centroide es de 3.95 Å (**Figura 4.2.2**), el ángulo formado por C(2)-centroide-centroide es de 18.38° (**Figura 4.2.3**) y la distancia entre planos formados por los heterociclos es de 3.50 Å (**Figura 4.2.4**). La segunda interacción, ilustrada en la **Figura 4.2.5**, está dada entre los átomos de flúor *F*(9) y los anillos aromáticos formados por los carbonos *C*(13) a *C*(18). Todas las distancias mostradas en las figuras de este capítulo se expresan en angstrom.

Probablemente los átomos de flúor contenidos en el anillo aromático sustraen densidad electrónica de este, lo que origina una polarización por parte del *F*(9) de otra molécula que es poseedor de una alta densidad electrónica.

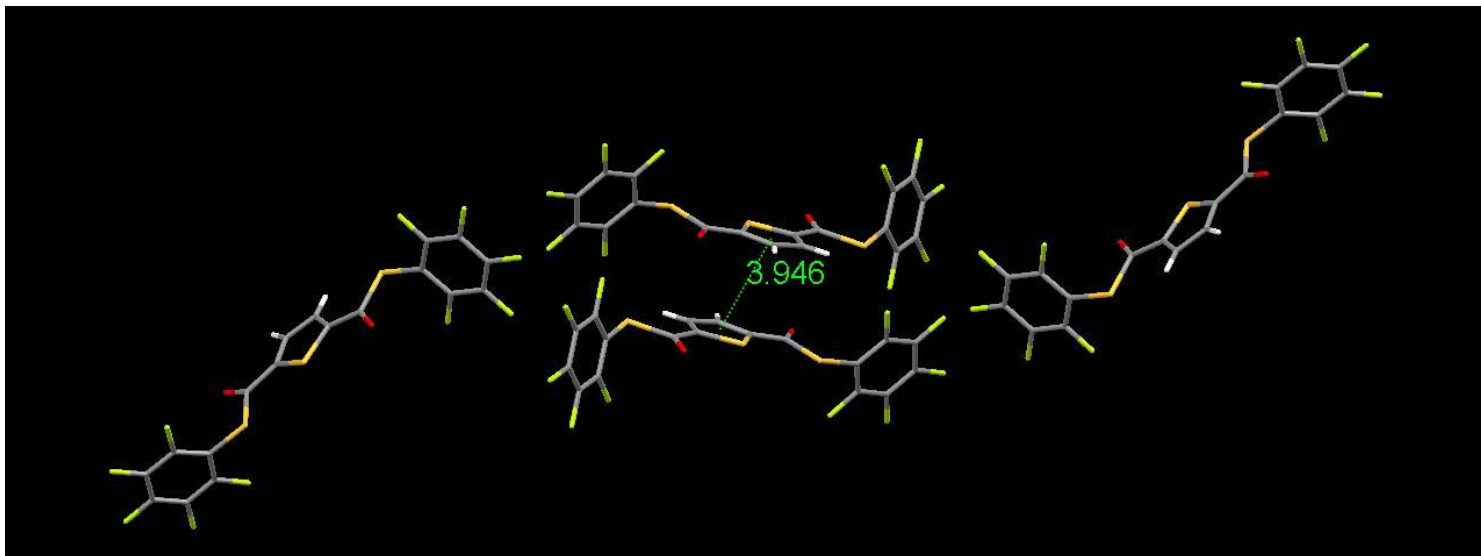


Figura 4.2.2. Interacciones del tipo π - π (entre tiofenos) en $[C_4H_2S-2,5-(COSiC_6F_5)]$ (1).

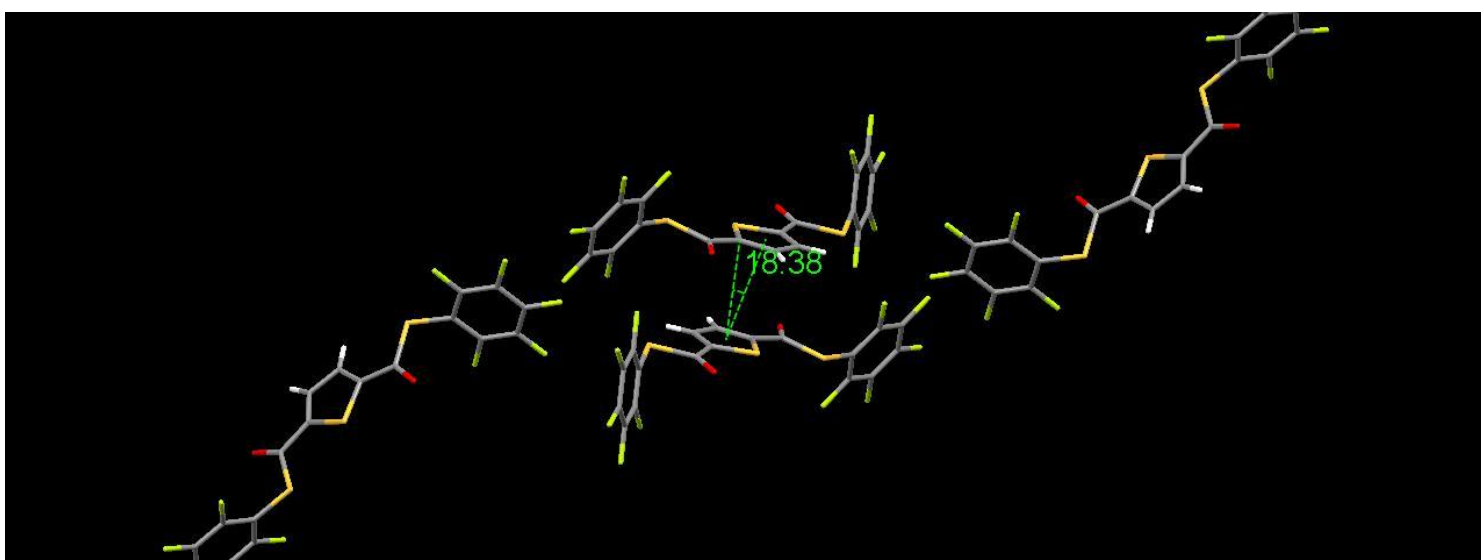


Figura 4.2.3 Ángulo formado por C(2)-centroide-centroide en $[C_4H_2S-2,5-(COSiC_6F_5)]$ (1).

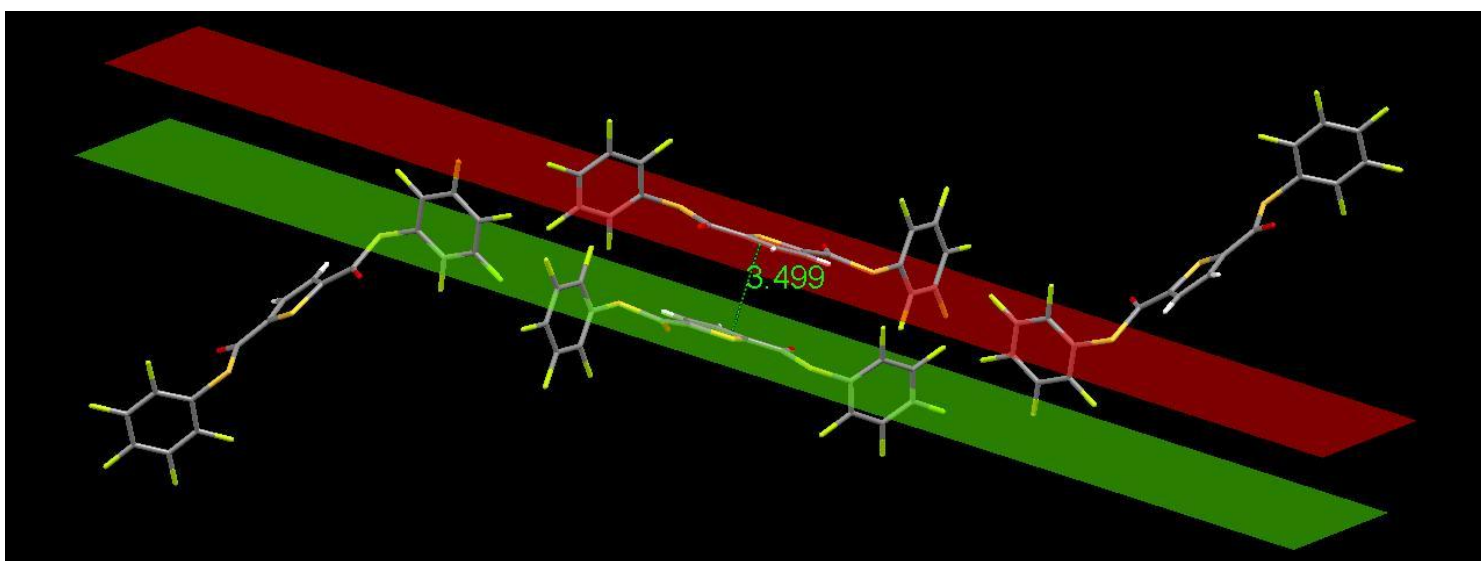


Figura 4.2.4. Distancia entre planos generados por los heterociclos en $[C_4H_2S-2,5-(COSiC_6F_5)]$ (1).

Existen otras interacciones que se hacen evidentes al expandir los *contactos* de la celda unitaria como se muestra en la **Figura 4.2.6**.

De todas esas posibles interacciones, los puentes de hidrógeno formados en **(1)** son las de mayor interés:

Todos estos puentes de hidrógeno están formados por el oxígeno $O(1)$ y el hidrógeno $H(3)$; son de tipo homomérico y debido a la distancia O-H (2.53 Å) y al ángulo formado por $C(3)-H(3)-O(1)$ que es de 145.34° pueden clasificarse como enlaces de hidrógeno débiles.

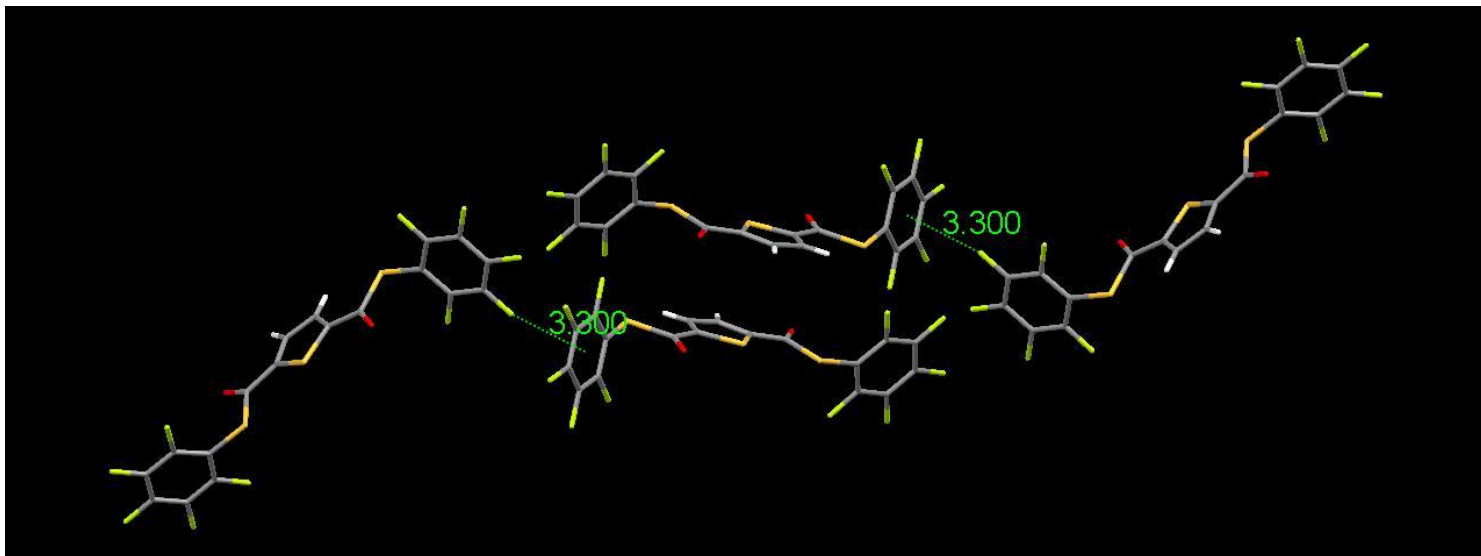


Figura 4.2.5. Interacciones del tipo $F(9)-\pi$ en [C₄H₂S-2,5-(COSiC₆F₅)] (1).

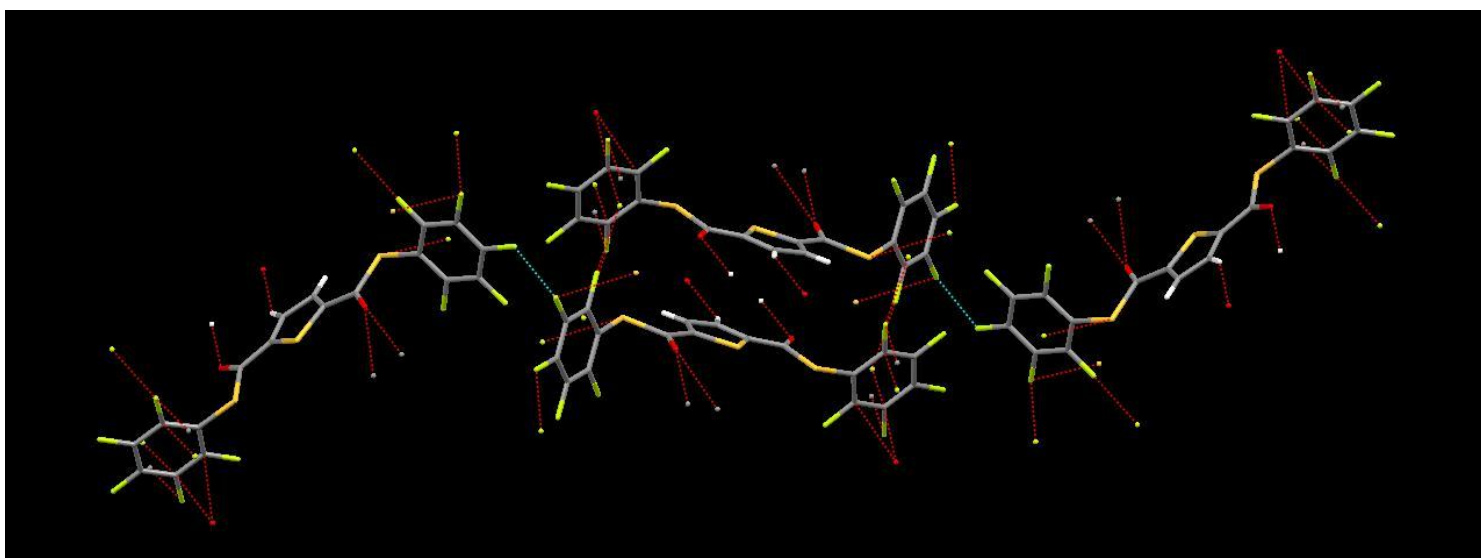


Figura 4.2.6. Otras interacciones intermoleculares en [C₄H₂S-2,5-(COSiC₆F₅)] (1).

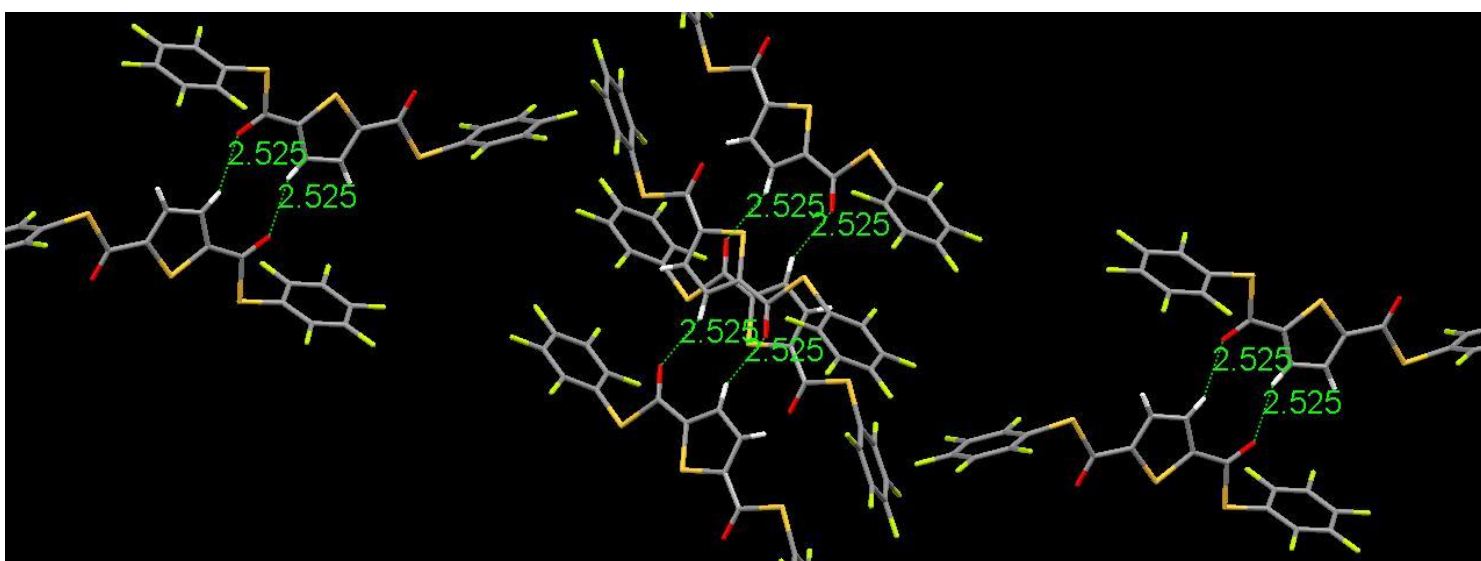


Figura 4.2.7. Puentes de hidrógeno intermoleculares $O(1)-H(3)$ en [C₄H₂S-2,5-(COSiC₆F₅)] (1).

4.3. Análisis cristalográfico de 2,5-bis [(2,3,5,6-tetrafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (2).

Del análisis de difracción de rayos X al que fue sometido el cristal de $[C_4H_2S-2,5-(COSOC_6F_4-4-H)]$ (2) se obtuvo la información que se incluye en la **Tabla 4.3.1.**

A diferencia del compuesto anterior (1), este ligante presenta una celda unitaria formada por únicamente dos moléculas como se ilustra en la **Figura 4.3.1.**

Tabla 4.3.1. Información cristalográfica de $[C_4H_2S-2,5-(COSOC_6F_4-4-H)]$ (2).

Fórmula empírica	$C_{18}H_4F_8O_2S_3$
Peso molecular (g/mol)	500.39
Temperatura (K)	298(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensiones de celda unitaria	
a; b; c (Å)	5.8305(7); 9.1222(11); 17.744(2)
α ; β ; γ (°)	91.955(2); 91.009(2); 98.408(2)
Volumen (Å ³)	932.83(19)
Z	2
Densidad (mg/m ³)	1.782
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.489
F(000)	496
Medidas del cristal (mm)	0.402 x 0.318 x 0.068
Intervalo de θ (°)	2.26 a 25.36
Índice de intervalos	-7<=h<=7, -10<=k<=10, -21<=l<=21
Reflexiones colectadas	10234
Reflexiones independientes	3393 [R(int) = 0.0254]
Transmisión máxima y mínima	0.9654 y 0.8352
Métodos de refinamiento	Matriz completa; mínimos cuadrados en F ²
Datos/restricciones/parámetro	3393 / 0 / 280
Mejor ajuste en F ²	1.017
Índices R finales	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1067
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1143
Pico y orificio más largo	0.392 y -0.248 e. Å ⁻³

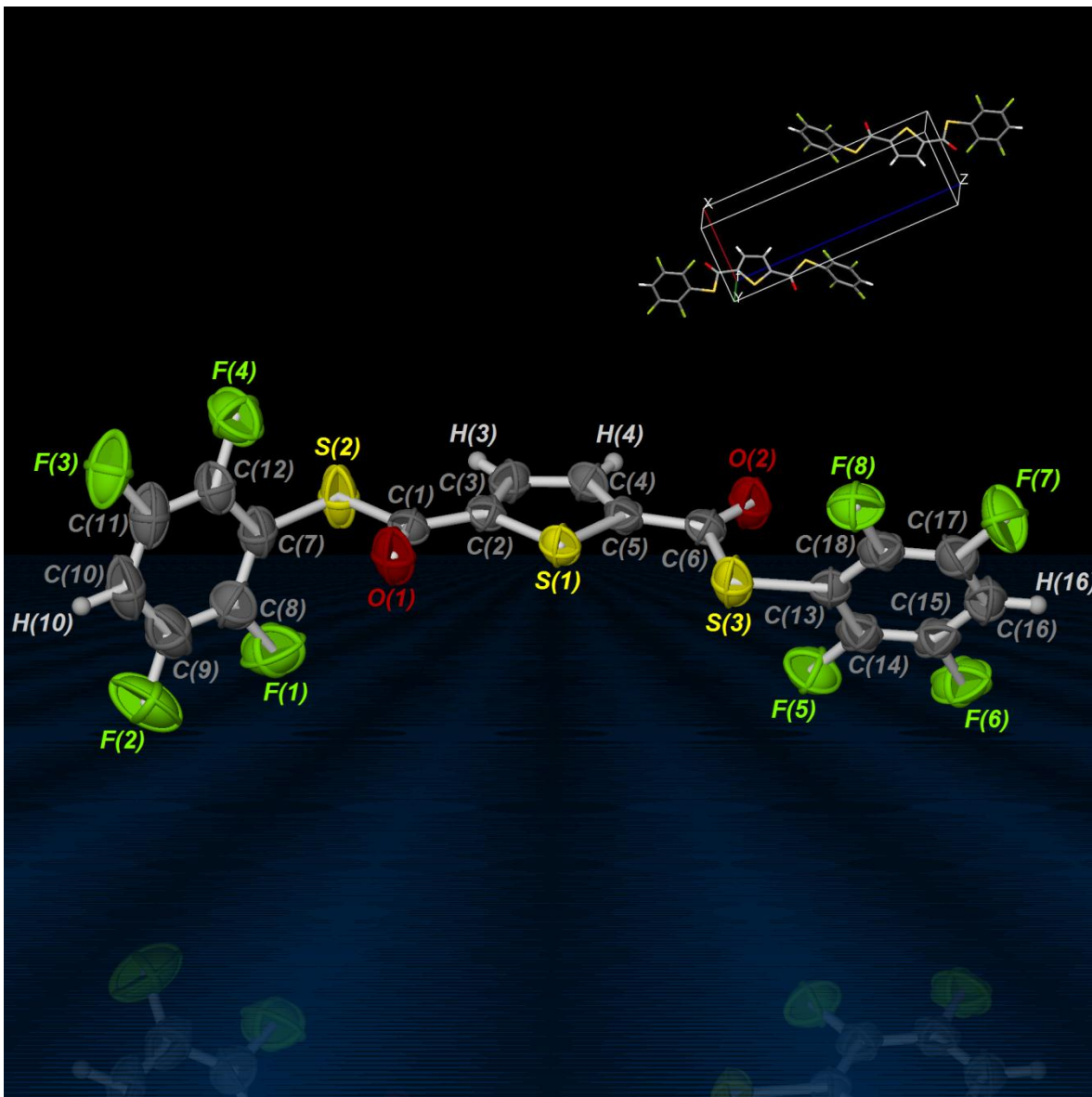


Figura 4.3.1. Representación del ligante $[C_4H_2S-2,5-(COSC_6F_4-4-H)]$ (2) con elipsoides al 50% de probabilidad y su empaquetamiento.

Tabla 4.3.2. Algunas distancias y ángulos de interés en el compuesto [C₄H₂S-2,5-(COS₆F₄-4-H)] (2).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Enlace	Distancia	Enlace.	Ángulo
S(1)-C(2)	1.716(3)	C(2)-S(1)-C(5)	90.57(12)
C(1)-C(2)	1.472(4)	S(2)-C(1)-C(2)	112.1(2)
O(1)-C(1)	1.188(4)	C(1)-S(2)- C(7)	99.03(14)
S(2)-C(1)	1.788(3)	S(2)-C(1)-O(1)	123.0(2)
S(2)-C(7)	1.760(3)	O(1)-C(1)-C(2)	125.0(2)

Como en el caso de la estructura del ligante **(1)**, existe una interacción similar entre tiofenos; aunque comparada con aquella (**Figura 4.2.2**), en esta la distancia centroide-centroide es mayor como se ve en la **Figura 4.3.2** (4.16 Å) lo que puede ser ocasionado por el número de átomos de flúor en la molécula; con esto, el ligante **(1)** es capaz de sustraer mayor cantidad de densidad electrónica en relación con **(2)**. La situación descrita causa que la densidad electrónica sobre el tiofeno disminuya (por lo tanto la repulsión entre anillos también decrece) y la distancia entre tiofenos se hace menor en el caso de **(1)**.

El ángulo formado por C(5)-centroide-centroide de la **Figura 4.3.3** tiene una magnitud de 16.87°. La distancia entre los planos generados por los átomos del tiofeno es de 3.49 Å (**Figura 4.3.4**).

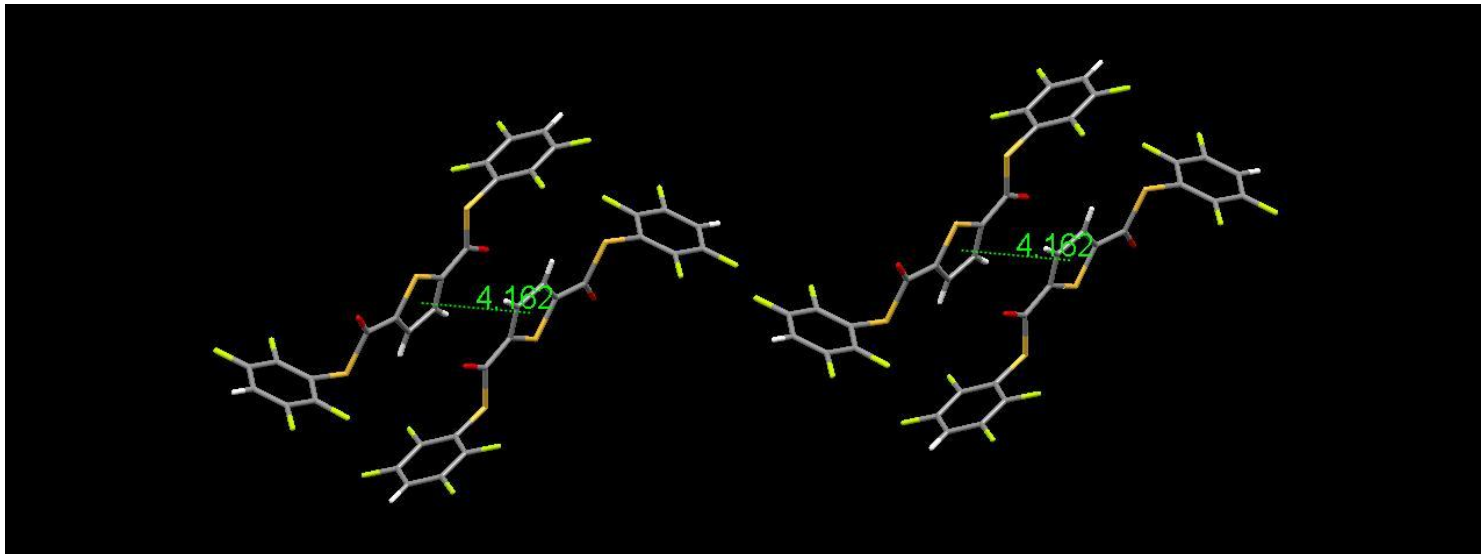


Figura 4.3.2. Interacciones intermoleculares π - π (tiofenos) en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_4-4\text{-H})]$ (2).

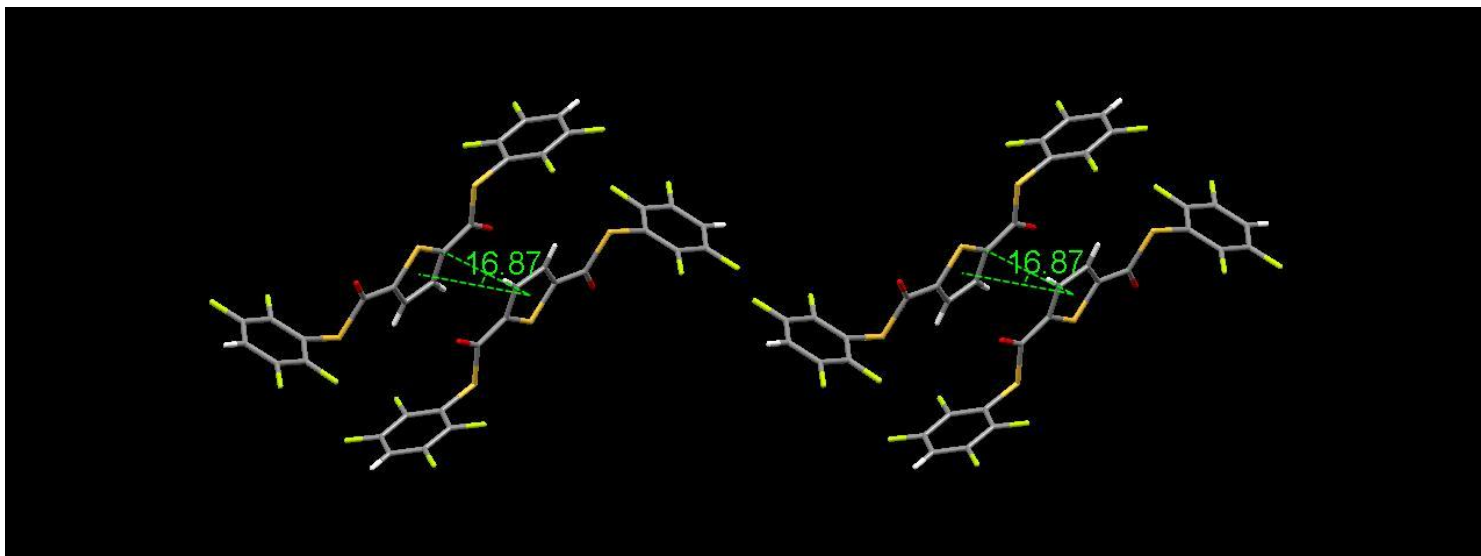


Figura 4.3.3. Ángulo formado por C(5)-centroide-centroide en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_4-4\text{-H})]$ (2).

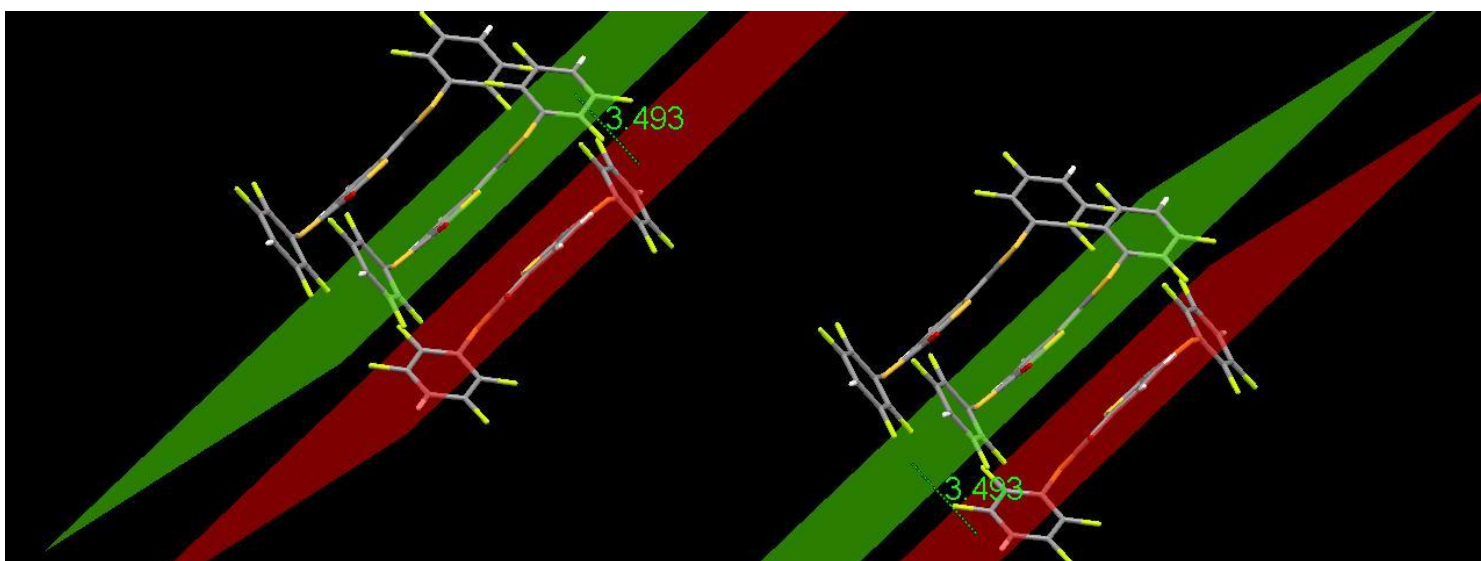


Figura 4.3.4. Distancia entre planos generados por los heterociclos en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_4-4\text{-H})]$ (2).

En este material cristalino se presentan interacciones entre los anillos aromáticos formados por los carbonos $C(7)$ a $C(12)$ la distancia entre ellos es de 4.32 Å. Estas interacciones, ausentes en **(1)**, pueden explicarse por los átomos de hidrógeno, los cuales polarizan el anillo y como resultado de su deficiencia electrónica interactúan con la nube de electrones de otro anillo (**Figura 4.3.5**).

El ángulo asociado a esta interacción, formado por $C(11)$ -centroide-centroide es de 16.86° (**Figura 4.3.6**); mientras que, como se observa en la **Figura 4.3.7**, la distancia entre los planos originados por los átomos de carbono en el benceno tiene una magnitud de 3.34 Å.

Además de los *contactos* que se producen entre los dos tipos de anillos aromáticos, se presentan otros entre los átomos de oxígeno $O(1)$ y las partes aromáticas en la molécula formadas por los átomos de carbono $C(13)$ a $C(18)$. De nueva cuenta, este comportamiento puede explicarse al considerar que los cuatro átomos de flúor sobre el anillo retiran densidad electrónica de este anillo lo que permite que se polaricen por efecto de un átomo electronegativo, en este caso el oxígeno (**Figura 4.3.8**).

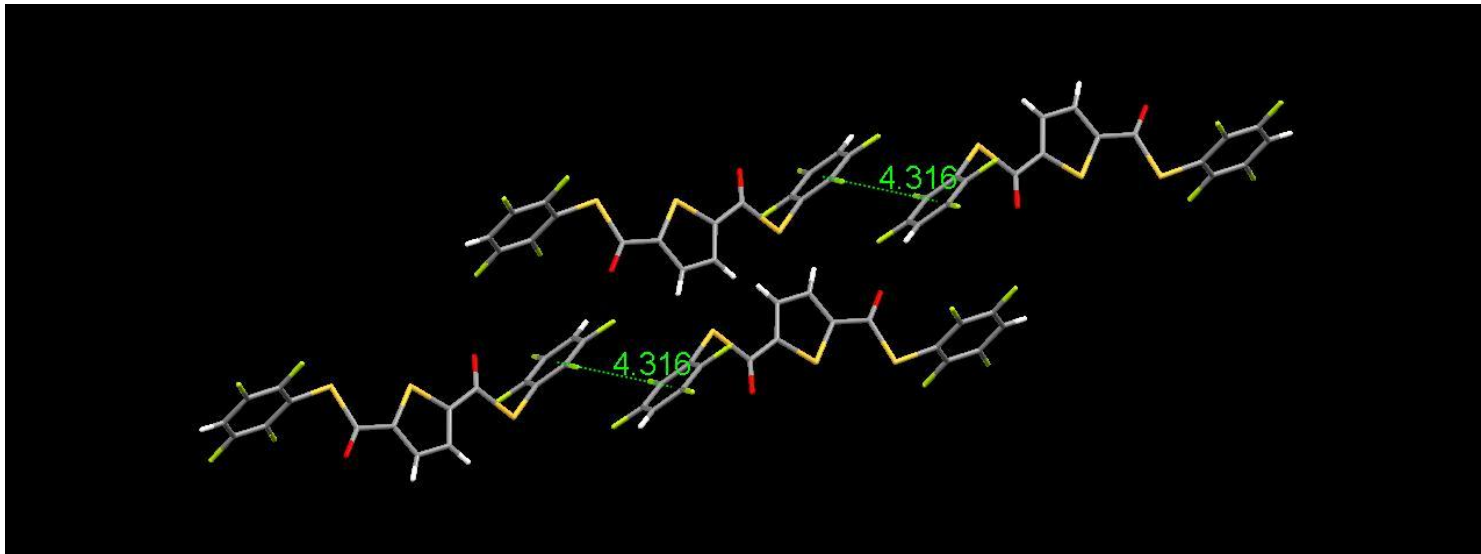


Figura 4.3.5. Interacciones intermoleculares π - π (entre bencenos) en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_4-4\text{-H})]$ (2).

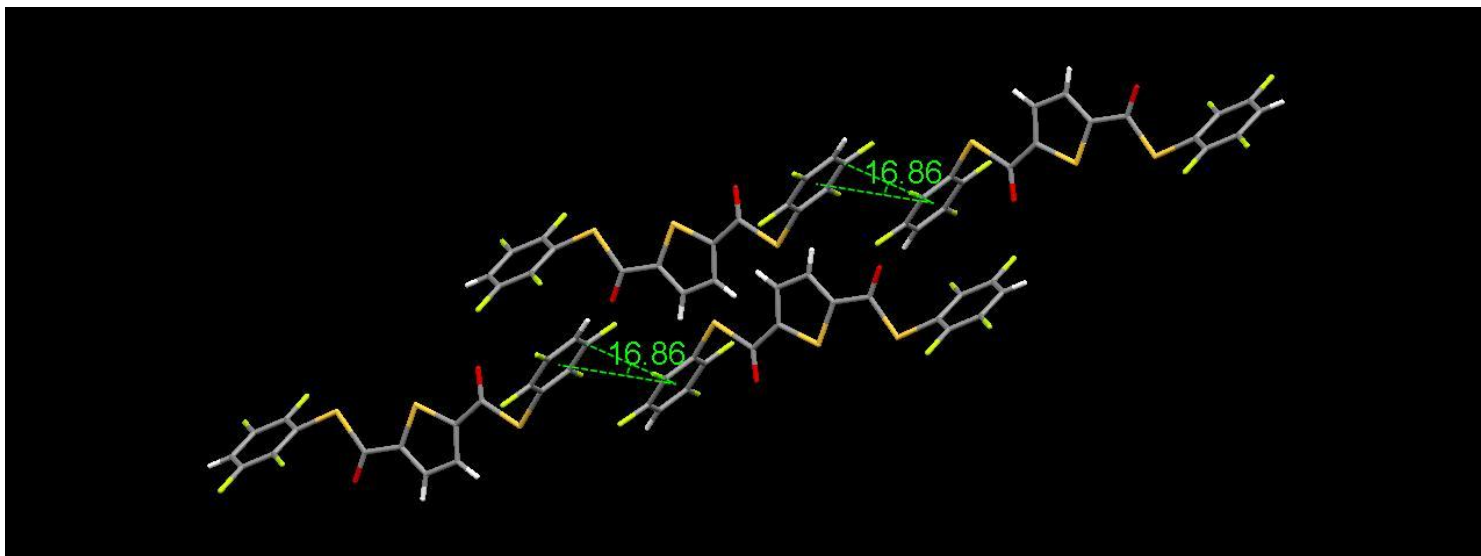


Figura 4.3.6. Ángulo formado por C(11)-centroide-centroide en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_4-4\text{-H})]$ (2).

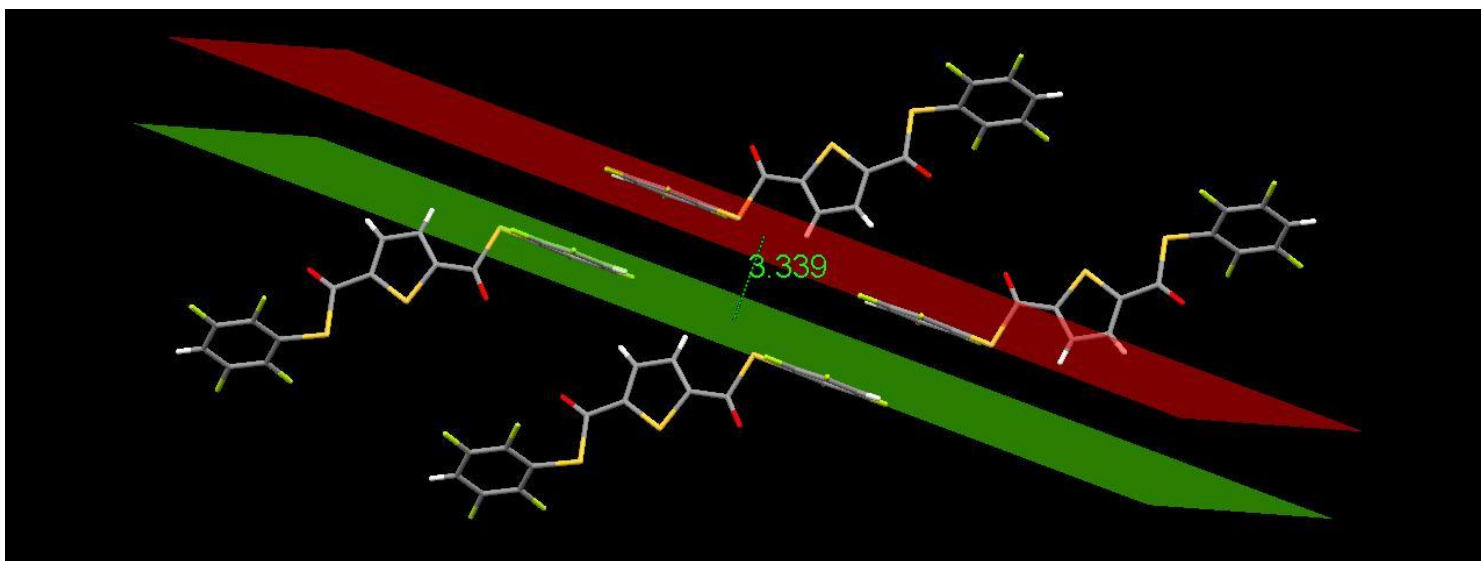


Figura 4.3.7. Distancia entre planos (generados por bencenos) en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_4-4\text{-H})]$ (2).

Se encontró un número mayor de interacciones intermoleculares del tipo puente de hidrógeno en relación con $[C_4H_2S-2,5-(COS_6F_5)]$ (**1**). La primera de estas interacciones la forman los átomos de hidrógeno $H(3)$ con los átomos de flúor $F(8)$; son enlaces débiles debido a que la distancia entre ellos es de 2.75 Å y el ángulo formado por $C(3)-H(3)-F(8)$ es de 139.41° (**Figura 4.3.9**).

La otra interacción entre átomos de flúor e hidrógeno está constituida por $F(7)$ y $H(10)$; la distancia entre ellos es de 2.56 Å y el ángulo de $C(10)-H(10)-F(7)$ es de 169.17° por lo que también se considera como un enlace débil (**Figura 4.3.10**).

Por último y como en $[C_4H_2S-2,5-(COS_6F_5)]$ (**1**) se da otro caso de puente de hidrógeno homomérico débil entre los átomos de oxígeno $O(2)$ y los átomos de hidrógeno $H(4)$; el ángulo $C(4)-H(4)-O(2)$ es de 145.59° y la distancia es 2.53 Å (**Figura 4.3.11**).

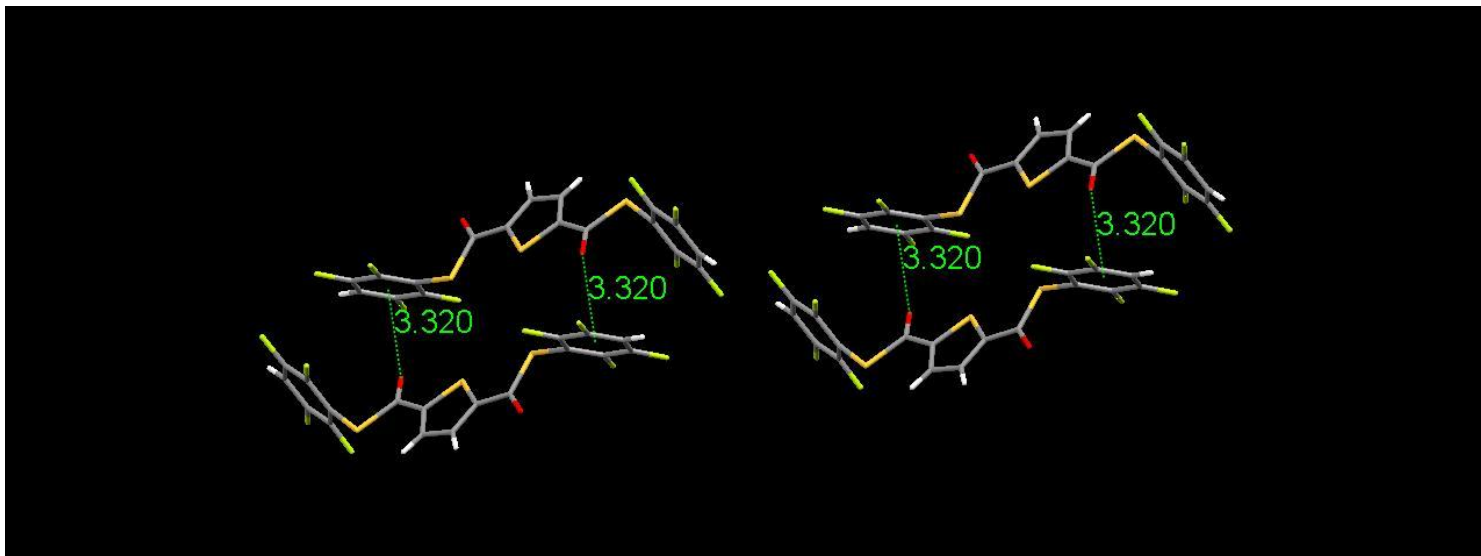


Figura 4.3.8. Interacciones $O(1)-\pi$ en $[C_4H_2S-2,5-(COSC_6F_4-4-H)]$ (2).

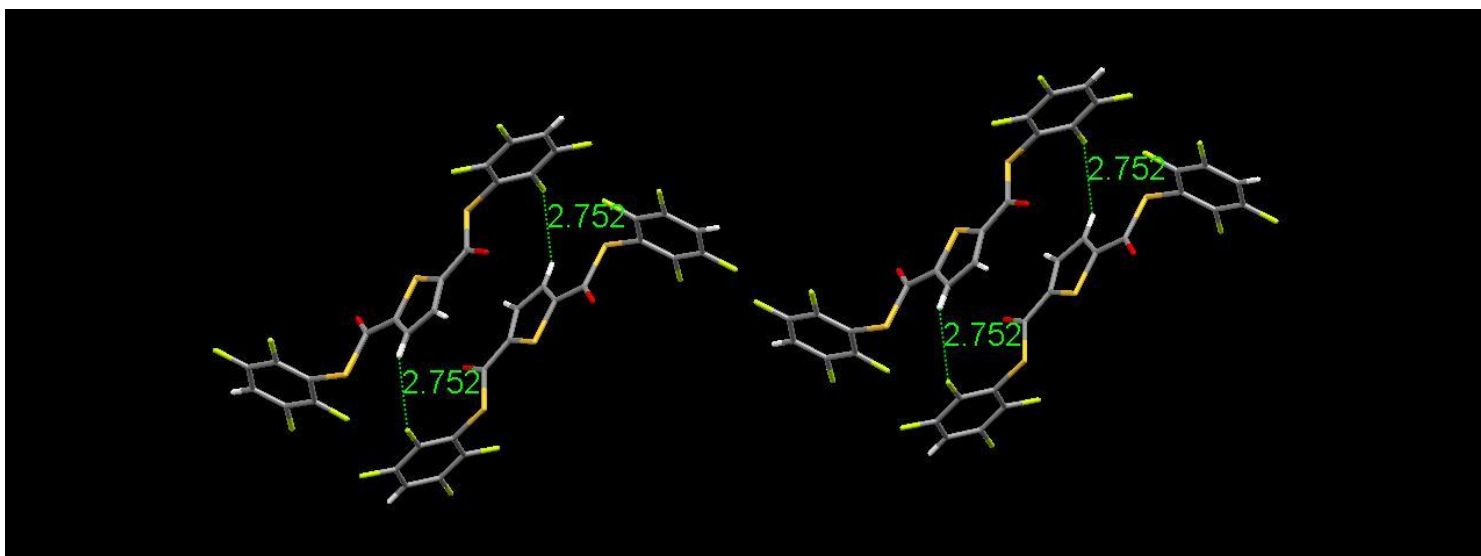


Figura 4.3.9. Puentes de hidrógeno intermoleculares $H(3)-F(8)$ en $[C_4H_2S-2,5-(COSC_6F_4-4-H)]$ (2).

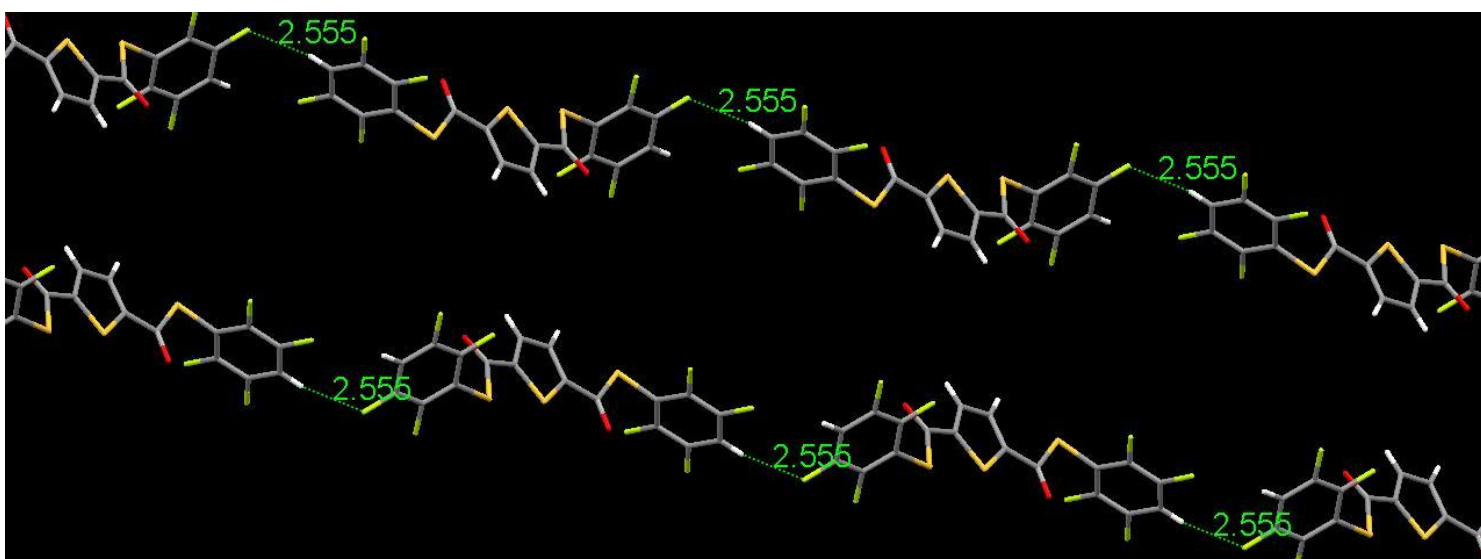


Figura 4.3.10. Puentes de hidrógeno intermoleculares $H(10)-F(7)$ en $[C_4H_2S-2,5-(COSC_6F_4-4-H)]$ (2).



Figura 4.3.11. Puentes de hidrógeno intermoleculares entre $H(4)$ y $O(2)$ en $[C_4H_2S-2,5-(COSC_6F_4-4-H)] (2)$.

4.4. Análisis cristalográfico de 2,5-bis [(2,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (3).

De los siete ligantes sintetizados, [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₃-2,4-F)] (3) es el último del que se consiguieron cristales apropiados para el análisis por difracción de rayos X, consiguiéndose la siguiente información; por lo que se sabe que la celda unitaria de (3) se constituye por cuatro moléculas como se ve en la **Figura 4.4.1.**

Tabla 4.4.1. Información cristalográfica de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₃-2,4-F)] (3).

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₈ F ₄ O ₂ S ₃
Peso molecular (g/mol)	428.42
Temperatura (K)	298(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Tetragonal.
Grupo espacial	P4 ₃ 2 ₁ 2
Dimensiones de celda unitaria	
a; b; c (Å)	8.9067(3) ; 8.9067(3); 22.4603(17)
α; β; γ (°)	90; 90; 90
Volumen (Å ³)	1781.76(16)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.597
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.467
F(000)	864
Medidas del cristal (mm).	0.37 x 0.22 x 0.18
Intervalo de θ (°)	2.46 a 25.35
Índice de intervalos	-10<= h <=10, -10<= k <=10, -26<= l <=27
Reflexiones colectadas	19653
Reflexiones independientes	1625 [R(int) = 0.0416]
Métodos de refinamiento	Matriz completa; mínimos cuadrados en F ²
Datos/restricciones/parámetros	1625 / 0 / 123
Mejor ajuste en F ²	1.000
Índices R finales	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0830
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0854
Pico y orificio más largo	0.252 y -0.117 e. Å ⁻³

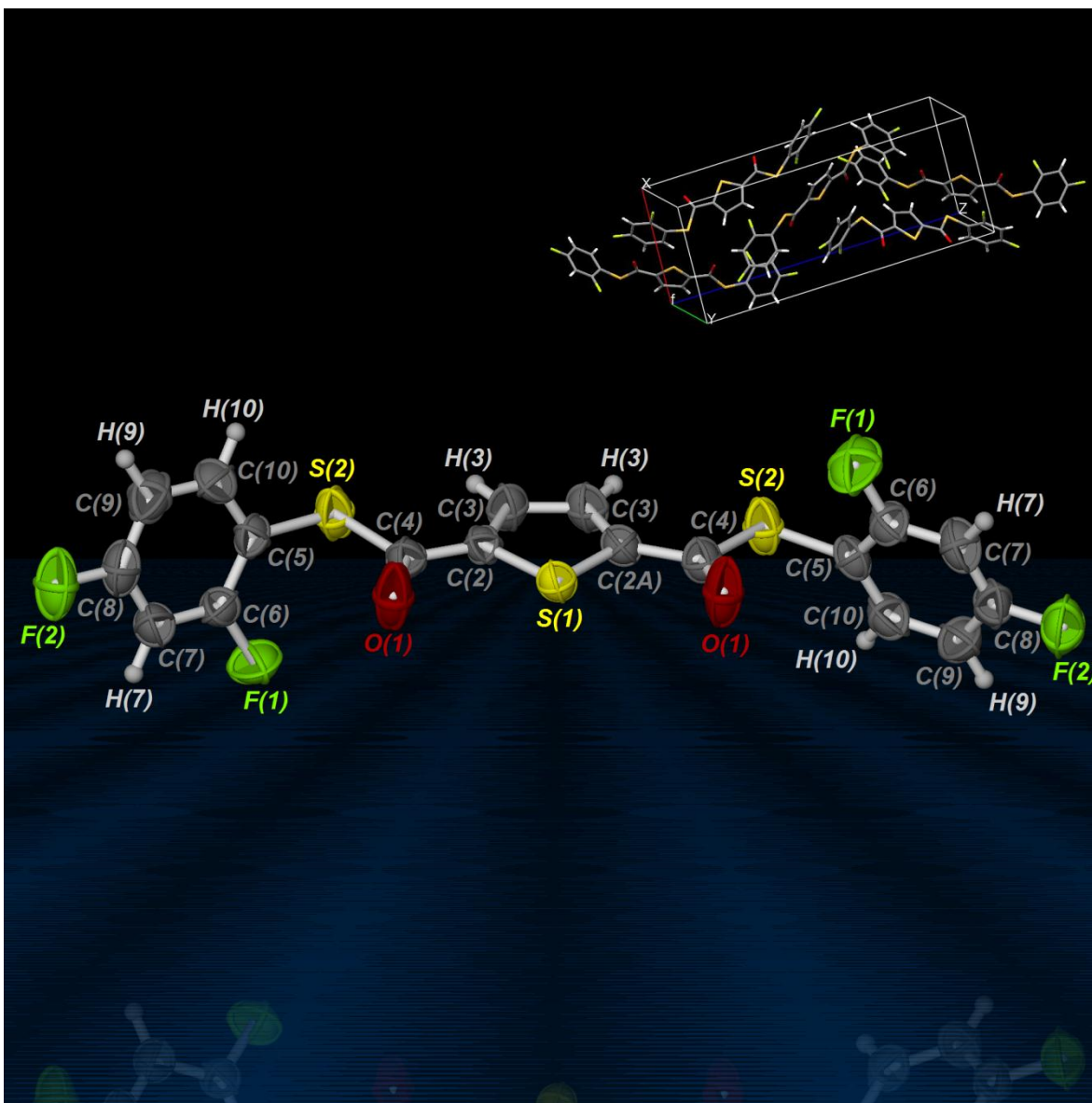


Figura 4.4.1. Representación del ligante $[C_4H_2S-2,5-(COSOC_6H_3-2,4-F)]$ (3) con elipsoides al 50% de probabilidad y su empaquetamiento.

Tabla 4.4.2. Algunas distancias y ángulos de interés en el compuesto $[C_4H_2S-2,5-(COSOC_6H_3-2,4-F)]$ (3).

Distancia (Å)		Ángulos (°)	
Enlace	Distancia	Enlace	Ángulo
S(1)-C(2)	1.714(2)	C(2)-S(1)-C(2A)	90.89(12)
C(2)-C(4)	1.464(3)	S(2)-C(4)-C(2)	113.59(19)
O(1)-C(4)	1.191(4)	C(4)-S(2)-C(5)	101.34(13)
S(2)-C(4)	1.773(3)	S(2)-C(4)-O(1)	123.4(2)
S(2)-C(5)	1.767(3)	O(1)-C(4)-C(2)	123.0(2)

Las interacciones entre heterociclos no se observan en este ligante; sin embargo existe una interacción entre los anillos de benceno y tiofeno (con una distancia entre ellos de 4.32 Å) que no está presente en los compuestos [C₄H₂S-2,5-(COSC₆F₅)] **(1)** y [C₄H₂S-2,5-(COSC₆F₄-4-H)] **(2)**, tal como aparece en la **Figura 4.4.2**. El ángulo asociado a esta interacción formado por C(10)-centroide-centroide es de 18.11° como se aprecia en la **Figura 4.4.3**.

Además; las interacciones entre bencenos vuelven a observarse en la estructura de este ligante, estos se encuentran separados por una distancia de 3.99 Å (**Figura 4.4.4**) con un ángulo C(8)-centroide-centroide de 19.62 Å (**Figura 4.4.5**).

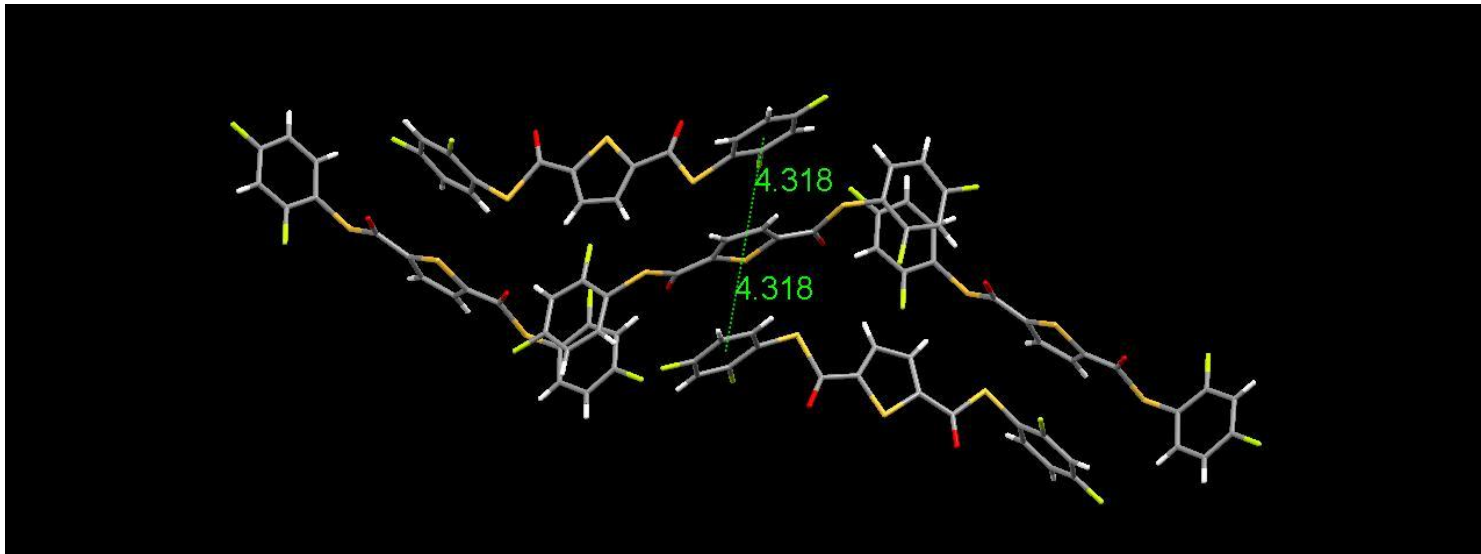


Figura 4.4.2. Interacciones π - π (benceno-tiofeno) en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COS}\text{C}_6\text{H}_3-2,4-\text{F})]$ (3).

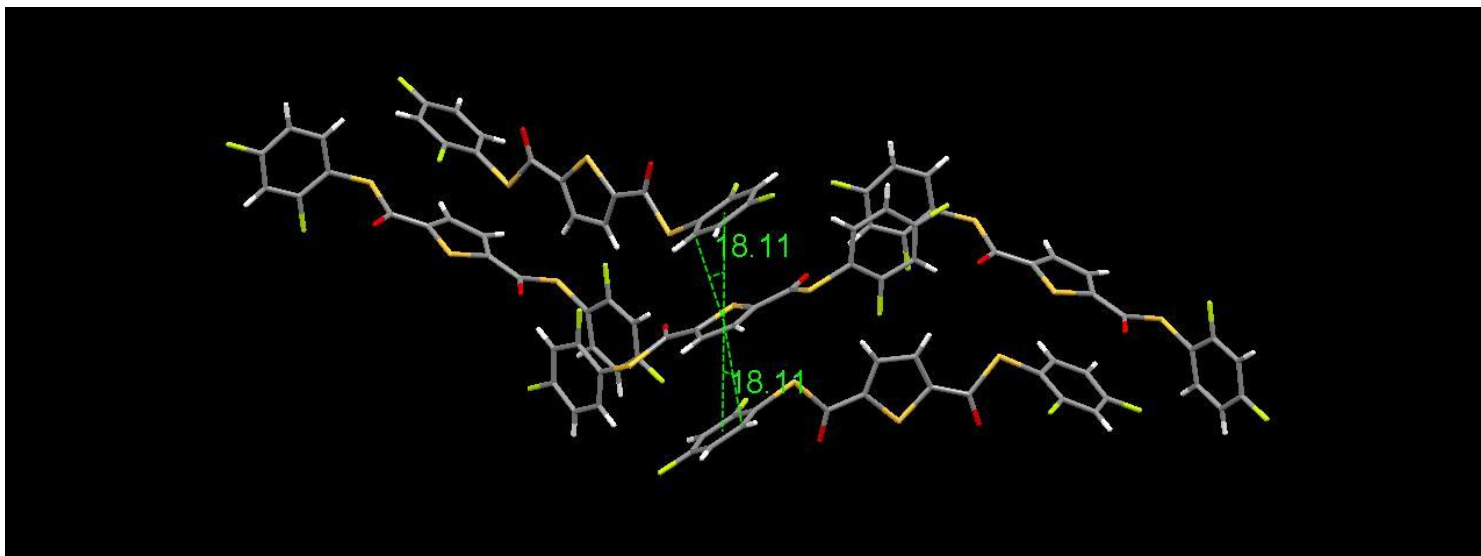


Figura 4.4.3. Ángulo formado por C(10)-centroide-centroide en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COS}\text{C}_6\text{H}_3-2,4-\text{F})]$ (3).

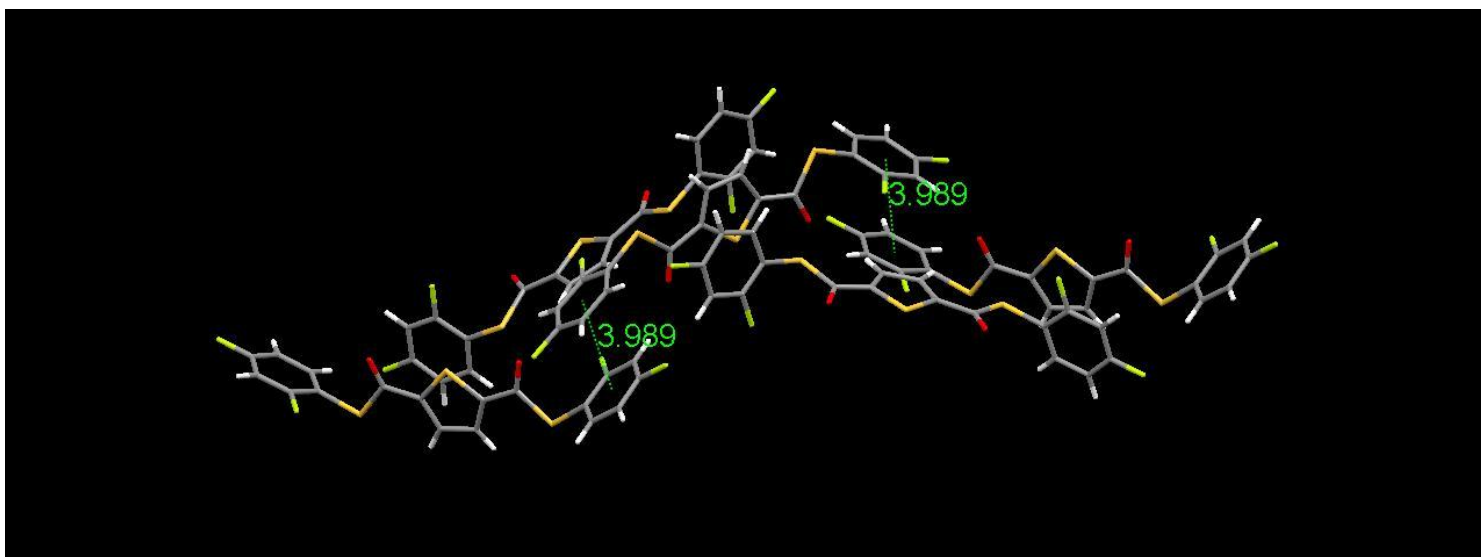


Figura 4.4.4. Interacciones intermoleculares π - π (bencenos) en $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COS}\text{C}_6\text{H}_3-2,4-\text{F})]$ (3).

Todos los puentes de hidrógeno encontrados son enlaces débiles, los primeros se forman con $F(1)$ y $H(3)$ con ángulos $C(3)-H(3)-F(1)$ y distancias de 121.08° y 2.69 \AA respectivamente.

Se presenta otra interacción entre átomos de flúor e hidrógeno; ahora con $F(2)$ y $H(10)$, en comparación con la anterior esta es más corta (2.58 \AA). El ángulo $C(10)-H(10)-F(2)$ en esta ocasión resulta de 173.15° (**Figura 4.4.6**).

Los átomos de oxígeno en este cristal se encuentran en contacto con los hidrógenos $H(7)$ aunque no de la misma forma como lo hacían en $[C_4H_2S-2,5-(COSOC_6F_5)]$ (**1**) y $[C_4H_2S-2,5-(COSOC_6F_4-4-H)]$ (**2**). En esas estructuras los enlaces O-H formaban un aparente anillo de seis miembros con enlaces de hidrógeno autocomplementarios.

En este ligante los protones que forman parte del puente no provienen del tiofeno sino del benceno. La separación entre hidrógeno y aceptor es de 2.40 \AA mientras que el ángulo $C(7)-H(7)-O(1)$ es de 145.12° (**Figura 4.4.7**).

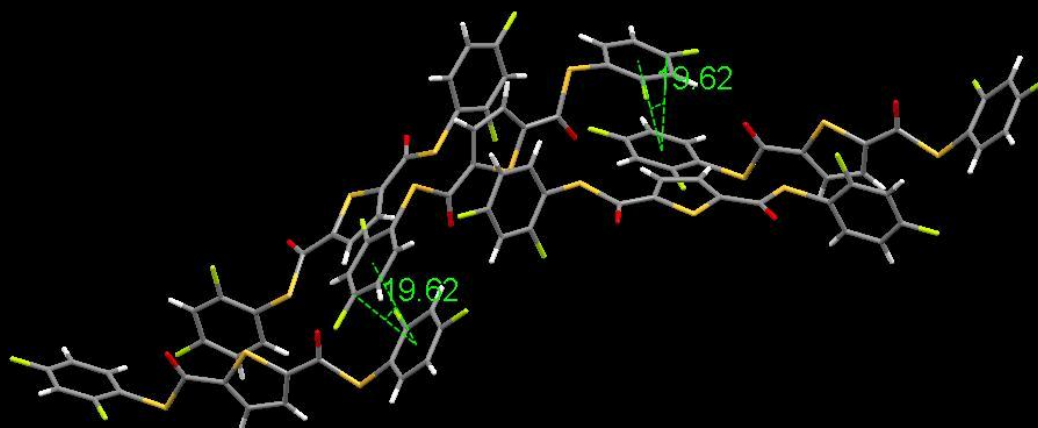


Figura 4.4.5. Ángulo formado por C(8)-centroide-centroide en $[C_4H_2S-2,5-(COSiC_6H_3-2,4-F)]$ (3).

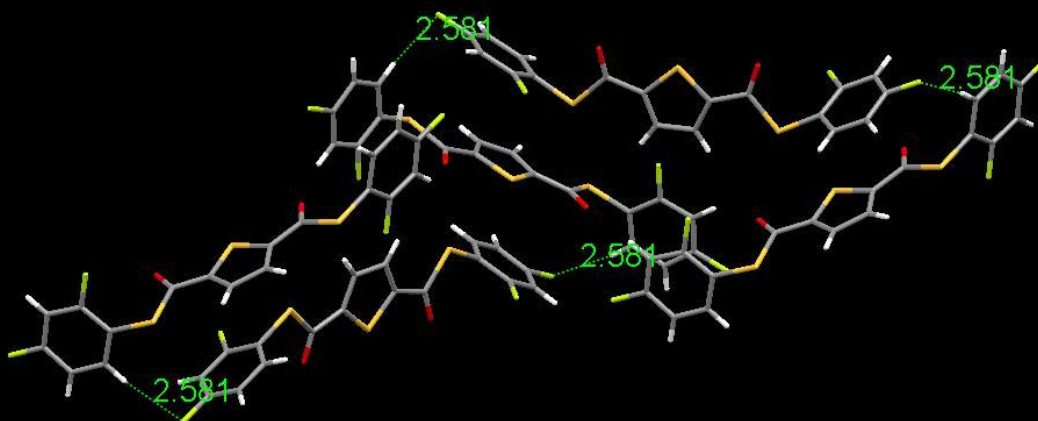


Figura 4.4.6. Puentes de hidrógeno $F(2)-H(10)$ en $[C_4H_2S-2,5-(COSiC_6H_3-2,4-F)]$ (3).

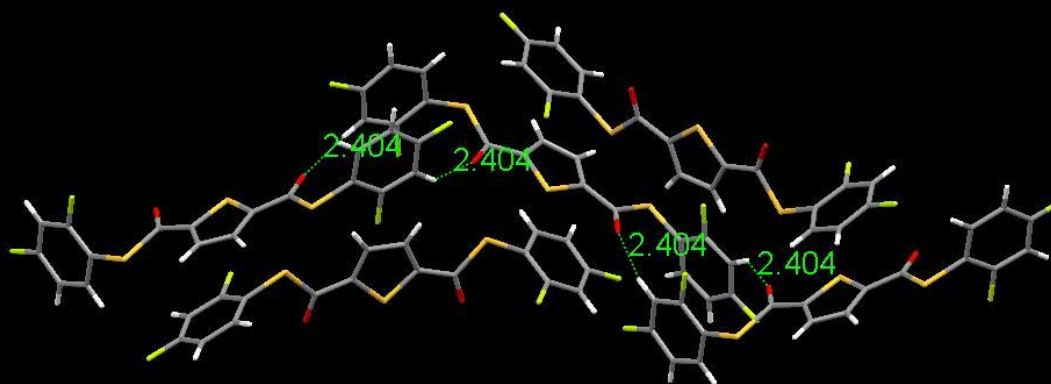


Figura 4.4.7. Puentes de hidrógeno $O(1)-H(7)$ en $[C_4H_2S-2,5-(COSiC_6H_3-2,4-F)]$ (3).

Capítulo 5. Catálisis asistida.

Los siete ligantes nuevos **(1)-(7)** fueron utilizados en la reacción de Suzuki-Miyaura para determinar su actividad catalítica.

El primer objetivo consistió en seleccionar el ligante adecuado, es decir, con el que se consiguiera un mejor rendimiento en la reacción de acoplamiento ilustrada en la **Figura 5.1**.

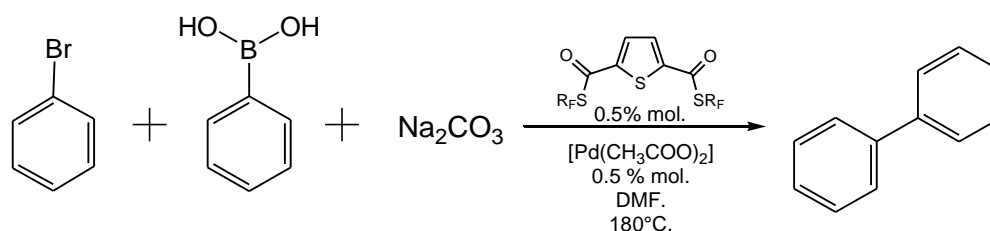
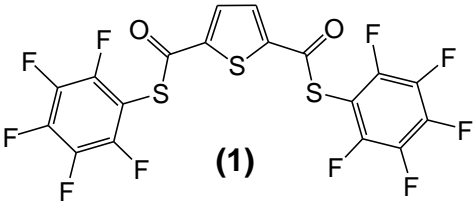
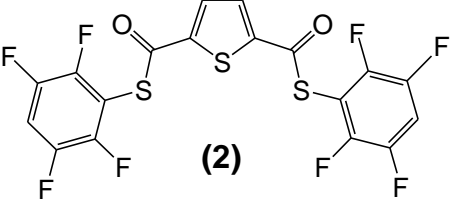
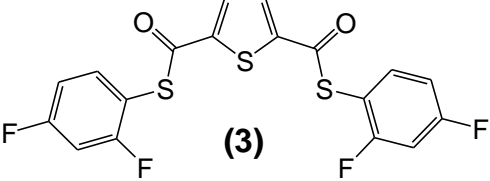
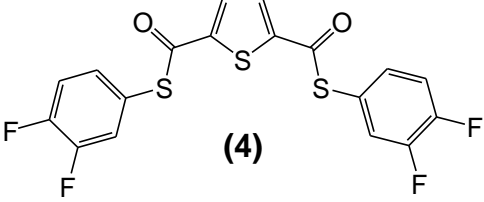
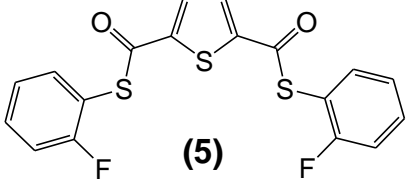
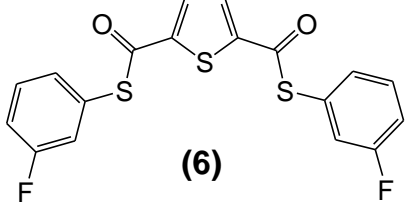
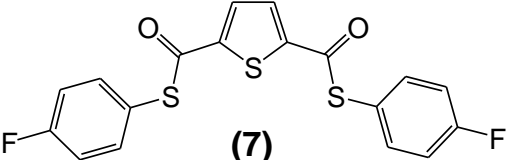


Figura 5.1. Reacción para la selección del ligante.

Los experimentos se realizaron en un equipo emisor de microondas (*CEM Discover*); colocando en un tubo especial (con capacidad para 10 mL) para ser usado en este aparato un agitador magnético; 365.40 mg (3 mmol) de ácido fenilborónico; 318.00 mg (3 mmol) de carbonato de sodio; 0.50 % mol de los ligantes disueltos en 1 mL de dimetilformamida (ver **Tabla 5.1**) y 2.8 mg (0.50 % mol) de acetato de paladio también disuelto en 1 mL de dimetilformamida; debido a las dimensiones del tubo antes mencionado se agrega más disolvente pero únicamente hasta llegar a 4.50 mL de volumen total. Es importante no superar esta cantidad debido al incremento de la presión durante los experimentos. Por último se miden 0.26 mL (2.50 mmol) de bromobenceno y se vierten en el tubo.

Tabla 5.1. Miligramos/mmol utilizados en los experimentos para la selección del ligante más adecuado.

Ligante	Masa (mg)/mmol
 <p>(1)</p>	6.70/ (1.25x10 ⁻² mmol)
 <p>(2)</p>	6.30/ (1.25x10 ⁻² mmol)
 <p>(3)</p>	5.40/ (1.25x10 ⁻² mmol)
 <p>(4)</p>	5.40/ (1.25x10 ⁻² mmol)
 <p>(5)</p>	4.90/ (1.25x10 ⁻² mmol)
 <p>(6)</p>	4.90/ (1.25x10 ⁻² mmol)
 <p>(7)</p>	4.90/ (1.25x10 ⁻² mmol)

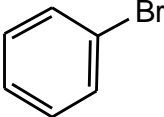
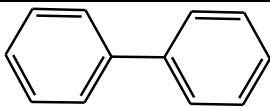
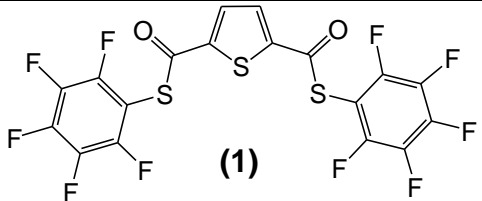
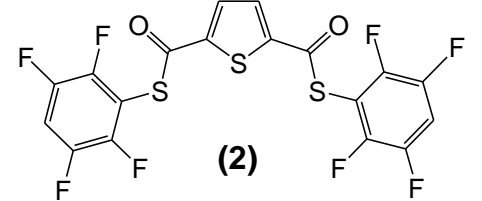
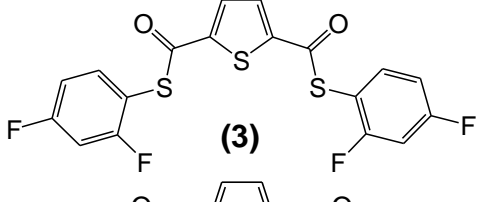
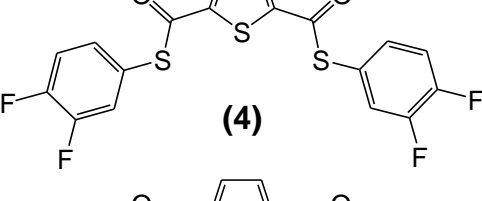
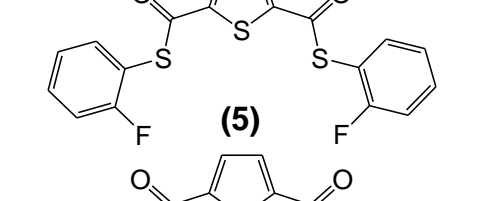
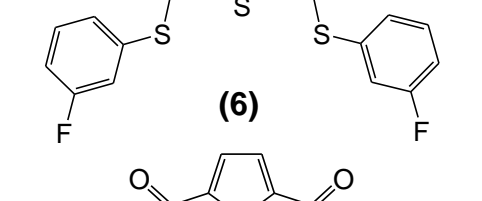
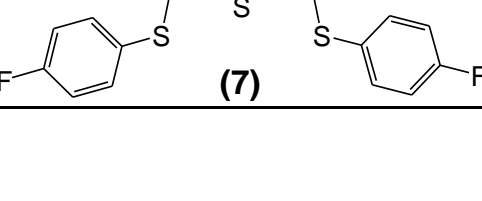
En el equipo se pueden variar básicamente tres parámetros que son la temperatura, la potencia y el tiempo de reacción. Después de varias pruebas se determinó que los mejores resultados se conseguían con un tiempo de reacción de 30 minutos, una potencia de 75 W y una temperatura de 180°C.

Pasada la media hora de reacción el tubo se deja enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, se filtra utilizando pipetas Pasteur empacadas con celita (1 cm de grosor) para separar el carbonato de sodio residual. El filtrado (de color amarillo en todos los casos) se colecta en un vial y se inyecta a un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

En todos los experimentos se obtuvo un rendimiento del bifenilo por arriba del 50%; los ligantes que resaltan por la actividad observada son **(1)**, **(2)** y **(3)** ya que ofrecen un rendimiento superior al 80%. La información que aportan los cromatogramas se resume en la **Tabla 5.2**.

Con la información de la **Tabla 5.1** y la **Tabla 5.2** se puede calcular el número de ciclos catalíticos al dividir la cantidad de moles de bifenilo obtenido en cada reacción entre la cantidad de moles del sistema Ligante/Pd(AcO⁻)₂. Así, con el ligante **(2)** se obtiene un número de ciclos catalíticos TON=176; esto indica que cada mol de catalizador (sistema Ligante/Pd(AcO⁻)₂) es capaz de producir 176 moles de bifenilo. El número de ciclos catalíticos por unidad de tiempo (TOF) para esta reacción es de 6 ciclos/min.

Tabla 5.2. Rendimiento de las reacciones con bromobenceno para la selección del mejor ligante.

Ligante		
 (1)	15.20 % (T.R.= 5.52 min.)	84.80 % (T.R.= 10.24 min.)
 (2)	12.85 % (T.R.= 5.52 min.)	87.15 % (T.R.= 10.24 min.)
 (3)	16.84 % (T.R.= 5.53 min.)	83.16 % (T.R.= 10.25 min.)
 (4)	40.11 % (T.R.= 5.52 min.)	59.89 % (T.R.= 10.24 min.)
 (5)	38.99 % (T.R.= 5.52 min.)	61.01 % (T.R.= 10.25 min.)
 (6)	25.76 % (T.R.= 5.51 min.)	74.24 % (T.R.= 10.24 min.)
 (7)	35.15 % (T.R.= 5.51 min.)	64.85 % (T.R.= 10.24 min.)

El cromatograma de la **Figura 5.2** se muestra como ejemplo representativo y corresponde a la mezcla de reacción obtenida con el compuesto que presentó el mayor rendimiento del bifenilo en la reacción de Suzuki-Miyaura, es decir, [C₄H₂S-2,5-(COSC₆F₄-4-H)] (**2**). Este será el ligante que se seguirá usando para las pruebas catalíticas siguientes con otros derivados *para* sustituidos del bromobenceno.

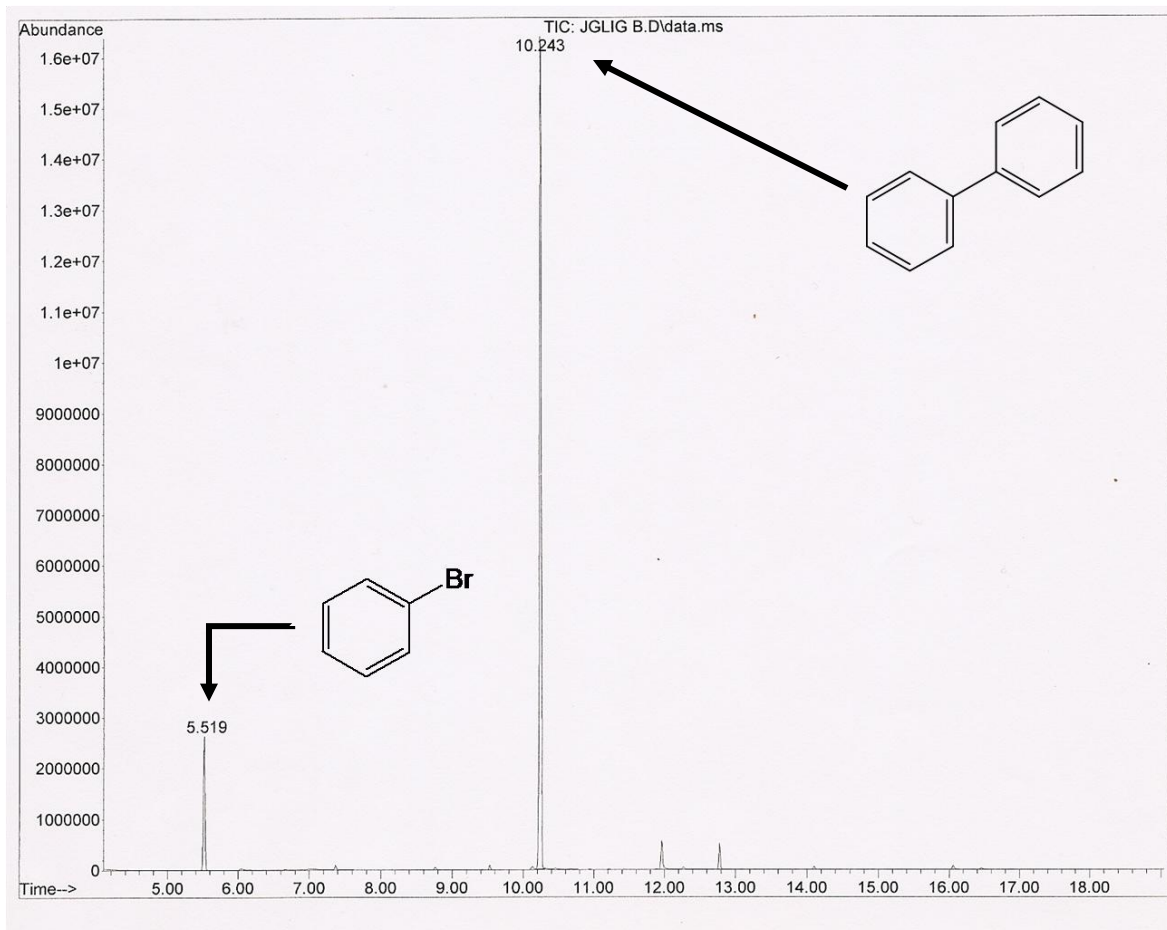
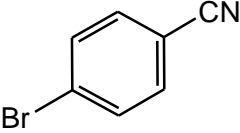
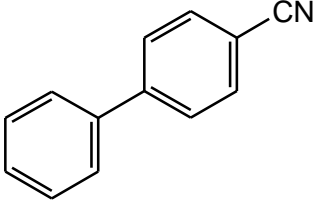
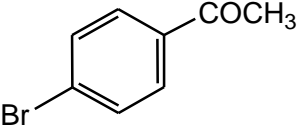
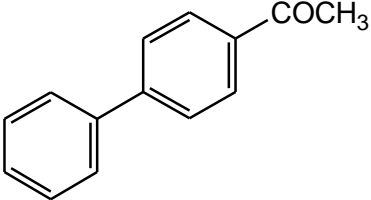
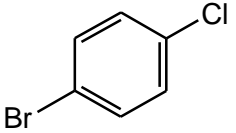
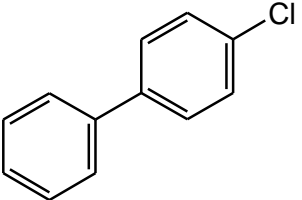
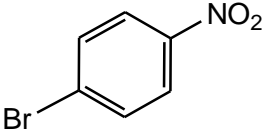
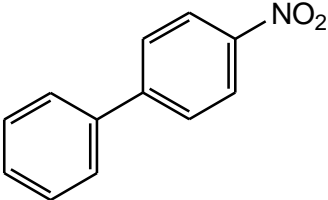
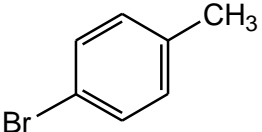
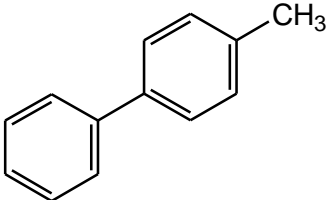
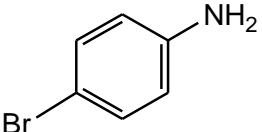
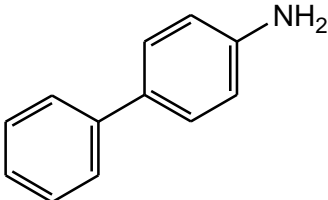


Figura 5.2. Cromatograma de la mezcla de reacción donde se utilizó [C₄H₂S-2,5-(COSC₆F₄-4-H)] (2**).**

Los resultados de las reacciones catalíticas, que se muestran en la **Figura 5.3**, se llevaron a cabo usando el mismo procedimiento y condiciones idénticas de reacción a las descritas anteriormente.

Tabla 5.3. Rendimientos de los bifenilos para sustituidos obtenidos de las pruebas catalíticas empleando [C₄H₂S-2,5-(COSiC₆F₄-4-H)] (2).

Materia prima	Producto	Rendimiento (%)
		83.23 (TON=168 ciclos TOF=6 ciclos/min.)
		40.80 (TON=80 ciclos TOF=3 ciclos/min.)
		45.63 (TON=88 ciclos TOF=3 ciclos/min.)
		86.91 (TON=176 ciclos TOF=6 ciclos/min.)
		19.78 (TON=40 ciclos TOF=1 ciclo/min.)
		15.01 (TON=32 ciclos TOF=1 ciclo/min.)

El parámetro de Hammett ⁶¹ se ha usado ampliamente para el estudio e interpretación de reacciones orgánicas y su mecanismo. Se basa en los efectos electrónicos que tienen diversos sustituyentes en el ácido benzoico que afectan su ionización y puede aplicarse también a sistemas de reacción similares.

Se puede decir que el parámetro de Hammett (σ_x) cuantifica la habilidad de un grupo funcional a afectar la distribución de la densidad electrónica de un grupo arilo; por lo que grupos electrodonadores y electroattractores tienen valores muy distintos de σ_x tal como lo muestra la **Tabla 5.4** ⁶¹.

$$\sigma_x = \log K_x - \log K_H$$

Donde K_H es la constante de ionización para el ácido benzoico en agua a 25°C y K_x es la constante de ionización para el ácido benzoico sustituido.

Tabla 5.4. Efecto de diversos sustituyentes ubicados en posición *para*.

Sustituyente	Valor de σ_p
-NH ₂	-0.66
-OCH ₃	-0.27
-CH ₃	0.17
-H	0.00
-F	0.06
-I	0.18
-Cl	0.23
-CHO	0.42
-COCH ₃	0.50
-CN	0.66
-NO ₂	0.78

Con la información de la **Tabla 5.3** y la **Tabla 5.4** puede construirse una gráfica (**Figura 5.4**) del porcentaje de conversión total en función del parámetro de Hammett de cada sustituyente en la posición *para* (σ_p).

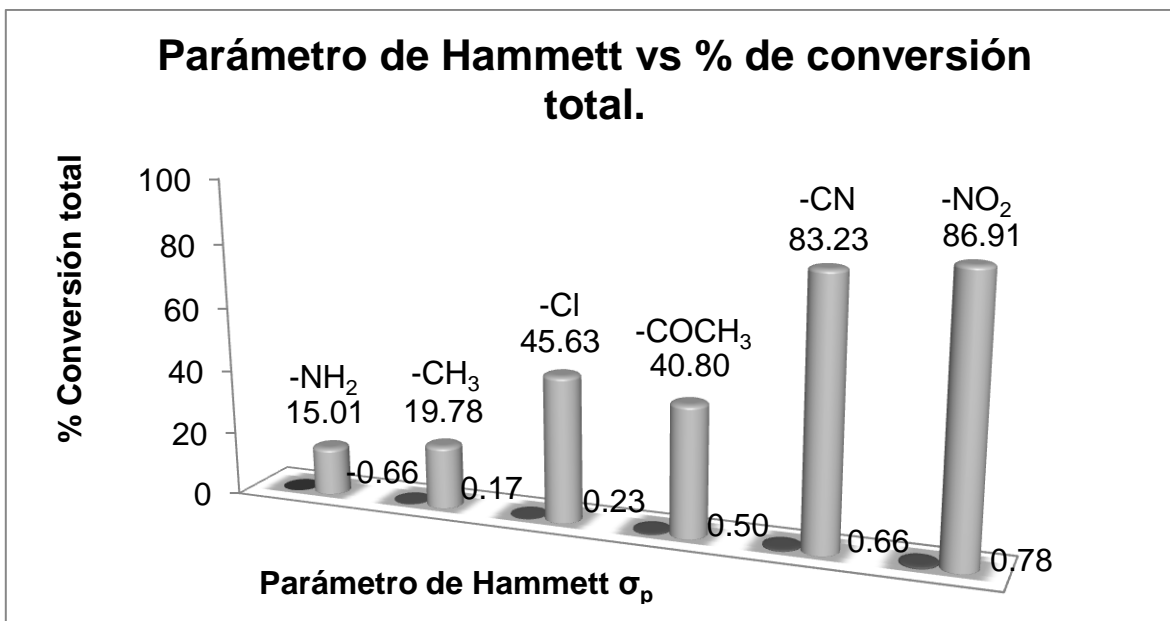


Figura 5.3. Efecto del sustituyente en posición *para* sobre el rendimiento.

El efecto de los sustituyentes es claro; uno electroattractor retira densidad electrónica del anillo de la materia prima y causa que el enlace Br-C se debilite y sea más fácil de escindir lo que favorece la formación del producto deseado. Caso contrario de lo que ocurre con un grupo capaz de donar densidad electrónica al anillo aromático que fortalece el enlace Br-C mermando el rendimiento de la reacción.

Capítulo 6. Conclusiones.

Se lograron sintetizar los siete tioésteres fluorados propuestos a través de reacciones de metátesis y se determinaron algunas de sus propiedades físicas tales como color, punto de fusión y solubilidad.

En los siete ligantes la señal del grupo carbonilo en el espectro de infrarrojo es muy importante para la caracterización ya que al compararse con la posición de esta misma banda pero de la materia prima la diferencia entre los compuestos se hace evidente.

Con excepción del ligante **(7)**, en los seis compuestos sintetizados restantes es visible el pico con la información del peso molecular y se puede afirmar que todos se prepararon con éxito debido al patrón de fragmentación característico encontrado en los siete tioésteres.

Con la espectroscopía de RMN para los núcleos de ^1H y ^{19}F fue posible notar numerosos acoplamientos y calcular las constantes de acoplamiento asociadas. En los espectros de RMN ^{19}F presentados siempre se observa el número exacto de señales que se pueden predecir por el número de átomos equivalentes en la molécula. Aunque las señales se traslapen en algunos espectros de RMN ^1H , las integraciones relativas son coincidentes con los tipos de protón en las moléculas, en estos espectros la zona en la que se registran los protones alifáticos está libre de señales, lo que resulta congruente con la estructura de los ligantes.

Como parte de la caracterización de los ligantes **(1)**, **(2)** y **(3)** se analizaron los datos obtenidos por difracción de rayos X en donde las interacciones de mayor importancia son los puentes de hidrógeno y las de tipo π - π , ambas de naturaleza intermolecular. Características que podrían ser relevantes en el área de ingeniería de cristales.

Los resultados de las pruebas catalíticas asistidas demuestran que, comparado con los seis ligantes restantes, el ligante $[C_4H_2S-2,5-(COS_6F_4-4-H)]$ (**2**) ofrece un mejor rendimiento del bifenilo. En los ensayos con bromo bencenos *para* sustituidos es notable la tendencia que predice el parámetro de Hammett al encontrar rendimientos superiores en los casos donde fueron usados sustituyentes electroattractores en comparación con los experimentos en los que se emplearon grupos electrodonadores.

Es posible que la reacción de Suzuki-Miyaura se desplace de reactivos hacia productos gracias a la formación *in situ* de una especie catalítica entre el acetato de paladio y $[C_4H_2S-2,5-(COS_6F_4-4-H)]$ (**2**), ya sea el compuesto pinza como tal o el paladaciclo de cinco miembros.

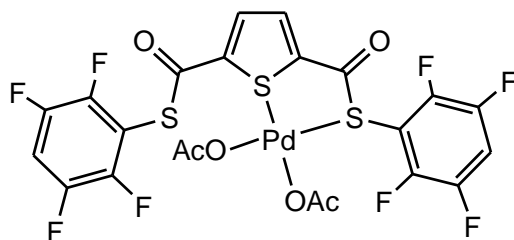


Figura 6.1. Posible paladaciclo formado *in situ*.

Así, tanto el uso de ligantes que puedan asistir catalíticamente la reacción de acoplamiento como el empleo de otras fuentes de energía hacen más simple y eficiente la obtención del producto ya que con estas técnicas se evita la purificación del compuesto metálico (pues se está formando en el seno de la reacción) que cataliza la reacción y además se reduce el tiempo de reacción al aplicar microondas.

Referencias.

1. Moulton, C.; Shaw, B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 11, 1020-1024.
2. Kozlov, V.; Aleksanyan, D.; Nelyubina, Y.; Lyssenko, K.; Vasil'ev, A.; Petrovskii, P.; Odinets, I. *Organometallics*. **2010**, 29, 2054-2052
3. Morales-Morales, D. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, 48, 338-346.
4. Serrano-Becerra, J.; Morales-Morales, D. *Curr. Org. Synth.* **2009**, 6, 169-192
5. Herrmann, W.; Böhm, V.; Reisinger, C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 23-41.
6. Jahnke, M.; Hussain, M.; Hupka, F.; Pape, T.; Ali, S.; Hahn, F.; Cavell, K. *Tetrahedron*. **2009**, 65, 909-913.
7. Moll, H.; Sémeril, D.; Matt, D.; Toupet, L. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 901-908.
8. Bergbreiter, E.; Osburn, P.; Liu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9531-9538.
9. Cervantes, R.; Castillejos, S.; Loeb, S.; Ortiz-Frade, L.; Tiburcio, J.; Torrens, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1076-1083.
10. Redón, R.; Torrens, H.; Wang, Z.; Morales-Morales, D. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 654, 16-20.
11. Kuwabara, J.; Kanbara, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, 21, 349-353.
12. Kanbara, T.; Okada, K.; Yamamoto, T.; Ogawa, H.; Inoue, T. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1860-1864.
13. Kanbara, T.; Yamamoto, T. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 15-19.
14. Gruber, A.; Zim, D.; Ebeling, G.; Monteiro, A.; Dupont, J. *J. Org. Lett.* **2000**, 2, 1287-1290.
15. Dillon, K.; Mathey, F.; Nixon, J. *Phosphorus: The Carbon Copy*. John Wiley & Sons, **1998**.
16. Doux, M.; Bouet, C.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Organometallics*. **2002**, 21, 2785-2787.

17. (a) Avarvari, N.; Le Floch, P.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978-11979.
(b) Avarvari, N.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mathey, F. *Organometallics*. **1997**, *16*, 4089-4098
18. Doux, M.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Vaz, P.; Calhorda, M.; Mahabiersing, T.; Hartl, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9213-9224.
19. Doux, M.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Adkine, P.; Berclaz, T.; Geoffroy, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1147-1152.
20. (a) Doux, M.; Mezailles, N.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Organometallics*. **2003**, *22*, 4624-4626.
(b) Doux, M.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Jean, Y. *Organometallics*. **2005**, *24*, 1608-1613.
21. Doux, M.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Jean, Y. *Organometallics*. **2006**, *25*, 1101-1111.
22. Doux, M.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mezailles, N. *Dalton Trans.* **2004**, *16*, 2593-2600.
23. Morales-Morales, D. *Mini-Rev. in Org. Chem.* **2008**, *5*, 141-152.
24. Doux, M.; Mezailles, N.; Melaimi, M.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Chem. Commun.* **2002**, 1566-1567.
25. Piechaczyk, O.; Doux, M.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Organometallics*. **2005**, *24*, 1204-1213.
26. Gómez-Benítez, V.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *346*, 256-260.
27. Gómez-Benítez, V.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, *360*, 2128-2138.
28. Teixidor, F.; Sánchez, G.; Lucena, N.; Escriche, L.; Kivekäs, R.; Sundberg, M.; Casabó, J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4931-4935.
29. Ball, R.; Genge, A.; Radford, A.; Skelton, B.; Tolhurst, V.; White, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2807-2812.
30. Bai, S.; Hor, T. *Chem. Commun.* **2008**, 3172-3174.
31. Bai, S.; Koh, L.; Hor, T. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1207-1213.

32. McGuinness, D.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J.; Bollmann, A.; Maumela, H.; Hess, F.; Englert, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5272-5273.
33. (a) Baldovino-Pantaleón, O.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 955-959.
(b) Baldovino-Pantaleón, O.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 236-242.
34. Huynh, H.; Yuan, D.; Han, Y. *Dalton Trans.* **2009**, *35*, 7262-7268.
35. Pedras, B.; Santos, H.; Fernandes, L.; Covelo, B.; Tamayo, A.; Bértolo, E.; Capelo, J.; Avilés, T.; Lodeiro, C. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 925-929.
36. Pou, D.; López, C.; Pérez, S.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; van Leeuwen, P.; van Strijdonck, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1642-1648.
37. Bonnet, S.; Lutz, M.; Spek, A.; van Koten, G.; Gebbink, R. *Organometallics*. **2010**, *29*, 1157-1167.
38. Miyaura, N.; Yangi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519.
39. Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
40. Soderquist, J.; Matos, K.; Rane, A.; Ramos, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2401-2402.
41. Fuerstner, A.; Nikolakis, K. *Liebigs Ann.* **1996**, 2107-2113.
42. Su, D.; Meng, D.; Bertinato, P.; Balog, A.; Sorensen, E.; Danishefsky, S.; Zheng, Y.; Chou, T.; He, L.; Horwitz, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 757-759.
43. Torrado, A.; Iglesias, B.; López, S.; de Lera, A. *Tetrahedron*. **1995**, *51*, 2435-2454.
44. Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168.
45. Larhed, M.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9582-9584.
46. (a) Badone, D.; Baroni, M.; Cardamone, R.; Ielmini, A.; Guzzi, U. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7170-7173.
(b) Leadbeater, N.; Marco, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2973-2976.

47. (a) Larhed, M.; Lindeberg, G.; Hallberg, A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8219-8222.
- (b) Blettner, C.; König, W.; Stenzel, W.; Schotten, T. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3885-3890.
- (c) Freitag, J.; Hermann, M.; Nüchter, M.; Ondruschka, B.; Schneider, F.; Stolle, A. *Optica App.* **2005**, *35*, 745-752.
48. Gong, Y.; He, W. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3803-3805.
49. (a) Peach, M. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 211-215.
- (b) Peach, M. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2699-2706.
50. Prestch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C. *Tables of Spectra Data for Structure Determination of Organic Compounds*. Tercera edición. Springer-Verlag. **2000**.
51. Barbour, L. *J. Supramol. Chem.* **2001**, *1*, 189-191.
52. Cambridge Crystallographic Data Center. *Mercury 2.3*. **2009**.
53. Spek, A. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
54. Kuchel, P.; Ralston, G. *Bioquímica general*. Primera edición. McGraw-Hill. **1994**. Pag. 107-110.
55. Chang, R. *Química*. Séptima edición. McGraw-Hill. **2002**. Pag. 987-994.
56. Morrison, R.; Boyd, R. *Química orgánica*. Tercera edición. Fondo Educativo Interamericano. **1976**. Pag. 29-31.
57. Desiraju, G. *Crystal Design: Structure and Function*. John Wiley & Sons. **2003**. Pag. 4-7.
58. Desiraju, G., Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press. Oxford. **1999**.
59. Hunter, C.; Sanders, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
60. Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
61. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.

Apéndice A.

Reactivos, disolventes e instrumentación.

El 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno, el acetato de plomo, los siete tioles empleados para la preparación de las sales de plomo así como las materias primas utilizadas en la catálisis proceden de Aldrich Chem Co. sin recibir algún tipo de tratamiento posterior.

Los disolventes requeridos para este proyecto: tolueno; diclorometano; metanol (los tres de J.T. Baker); cloroformo y 1,2-dicloroetano (ambos de Sigma-Aldrich) son de grado R.A. y no fue necesaria una purificación posterior.

Otros disolventes de uso común como son acetona, diclorometano, hexano y acetato de etilo son proporcionados por el Instituto de Química.

La primera forma de caracterización de los siete nuevos tioésteres preparados fue mediante su punto de fusión; los compuestos fueron empacados en tubos capilares y colocados en un equipo digital Bamstead/Electrothermal IA9300 capaz de registrar temperaturas de 25-400 °C.

Los espectros de infrarrojo presentados en este trabajo se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet Magna 750 FT-IR que detecta vibraciones en un intervalo de frecuencia de 4000-400 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas mediante la técnica de pastilla con KBr.

El espectrómetro JEOL 1AX505HA se utilizó para la obtención de los espectros de masas de los compuestos **(1)**, **(3)**, **(5)**, **(6)** y **(7)** usando como modo de ionización el impacto electrónico. Para los ligantes **(2)** y **(4)** fue necesaria la ionización por la técnica de FAB⁺ en un espectrómetro JEOL JMS-SX 102A.

Para la caracterización por medio de resonancia magnética nuclear se empleó un espectrómetro Bruker-Avance a 300 MHz para ^1H , 282 MHz para ^{19}F y 75 MHz para ^{13}C ; todas las muestras fueron disueltas en CDCl_3 .

En la selección de los cristales adecuados para analizarlos por la técnica de difracción de rayos X se utilizó en primera instancia un microscopio LEICA MZ6. El difractómetro que se usó fue un Bruker Smart APEX CCD-based con un difractómetro de tres círculos, con monocromador de grafito, radiación $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 293(2) K con el programa SMART. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos (SHELXS-97) y refinadas con todos los datos, por el método de matriz total de mínimos cuadrados usando SHELXL.

El equipo de microondas utilizado para efectuar las reacciones catalíticas es un reactor CEM Discover acoplado a un sistema robótico CEM Explorer.

Todos los aparatos antes mencionados, incluyendo un cromatógrafo de gases AGILENT Technologies 6890N Network GC System con columna capilar DB-1MS de 30 m acoplado a un espectrómetro de masas AGILENT Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector; utilizado para el análisis de las mezclas de reacción cuando se requirieron los derivados del bromobenceno *para* sustituidos se encuentran en el Instituto de Química UNAM.

Para las reacciones catalíticas para seleccionar al mejor ligante; el análisis de las mezclas se hizo en un cromatógrafo de gases AGILENT Technologies 7890A GC System con una columna capilar DB-5MS de 30 m acoplado a un espectrómetro de masas localizado en la Facultad de Química UNAM.

Apéndice B. Datos cristalográficos de 2,5 bis [(2,3,4,5,6-pentafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (1).

Table 1. Crystal data and structure refinement for 199MMD08.

Identification code	199MMD08
Empirical formula	C18 H2 F10 O2 S3
Formula weight	536.38
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 5.8104(8) Å alpha = 90 deg. b = 34.701(5) Å beta = 95.448(2) deg. c = 9.5285(13) Å gamma = 90 deg.
Volume	1912.5(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.863 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.499 mm ⁻¹
F(000)	1056
Crystal size	0.374 x 0.194 x 0.088 mm
Theta range for data collection	2.23 to 25.40 deg.
Index ranges	-6<=h<=7, -41<=k<=41, -11<=l<=11
Reflections collected	17978
Independent reflections	3482 [R(int) = 0.0397]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.95735 and 0.85656
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3482 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F ²	1.109
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1268
R indices (all data)	R1 = 0.0837, wR2 = 0.1379
Largest diff. peak and hole	0.359 and -0.238 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 199MMD08. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S (1)	5928 (2)	4694 (1)	2636 (1)	57 (1)
S (2)	3851 (2)	5456 (1)	1299 (1)	83 (1)
S (3)	7117 (2)	3610 (1)	4835 (1)	80 (1)
F (1)	4928 (4)	6270 (1)	2076 (3)	95 (1)
F (2)	2266 (6)	6894 (1)	1508 (4)	120 (1)
F (3)	-1926 (6)	6817 (1)	21 (3)	109 (1)
F (4)	-3454 (5)	6120 (1)	-845 (3)	96 (1)
F (5)	-849 (5)	5493 (1)	-249 (3)	90 (1)
F (6)	11764 (5)	3365 (1)	6082 (3)	92 (1)
F (7)	14428 (5)	2798 (1)	5166 (3)	111 (1)
F (8)	13006 (6)	2403 (1)	2818 (4)	122 (1)
F (9)	8934 (6)	2568 (1)	1366 (3)	120 (1)
F (10)	6266 (5)	3129 (1)	2246 (3)	102 (1)
O (1)	832 (5)	5401 (1)	3183 (3)	75 (1)
O (2)	8843 (5)	3982 (1)	2766 (3)	78 (1)
C (1)	2465 (7)	5254 (1)	2735 (4)	55 (1)
C (2)	3491 (6)	4888 (1)	3247 (4)	52 (1)
C (3)	2628 (7)	4656 (1)	4228 (4)	58 (1)
C (4)	3903 (6)	4322 (1)	4490 (4)	56 (1)
C (5)	5743 (6)	4299 (1)	3701 (4)	51 (1)
C (6)	7422 (7)	3989 (1)	3600 (4)	54 (1)
C (7)	2111 (7)	5862 (1)	939 (4)	57 (1)
C (8)	2848 (7)	6226 (1)	1359 (4)	62 (1)
C (9)	1515 (9)	6546 (1)	1068 (5)	72 (1)
C (10)	-603 (8)	6508 (1)	321 (5)	69 (1)
C (11)	-1381 (7)	6155 (1)	-112 (4)	64 (1)
C (12)	-46 (7)	5838 (1)	196 (4)	61 (1)
C (13)	8956 (7)	3262 (1)	4197 (4)	58 (1)
C (14)	11047 (8)	3173 (1)	4913 (4)	64 (1)
C (15)	12416 (7)	2884 (1)	4450 (5)	72 (1)
C (16)	11683 (9)	2683 (1)	3257 (5)	75 (1)
C (17)	9631 (9)	2766 (1)	2533 (5)	78 (1)
C (18)	8292 (7)	3055 (1)	2992 (5)	67 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 199MMD08.

S(1)-C(5)	1.713(4)
S(1)-C(2)	1.719(4)
S(2)-C(7)	1.750(4)
S(2)-C(1)	1.794(4)
S(3)-C(13)	1.758(4)
S(3)-C(6)	1.784(4)
F(1)-C(8)	1.339(4)
F(2)-C(9)	1.340(5)
F(3)-C(10)	1.333(5)
F(4)-C(11)	1.339(5)
F(5)-C(12)	1.338(4)
F(6)-C(14)	1.331(5)
F(7)-C(15)	1.330(5)
F(8)-C(16)	1.332(5)
F(9)-C(17)	1.338(5)
F(10)-C(18)	1.341(5)
O(1)-C(1)	1.191(4)
O(2)-C(6)	1.199(4)
C(1)-C(2)	1.468(5)
C(2)-C(3)	1.365(5)
C(3)-C(4)	1.386(5)
C(4)-C(5)	1.367(5)
C(5)-C(6)	1.464(5)
C(7)-C(8)	1.381(6)
C(7)-C(12)	1.382(6)
C(8)-C(9)	1.366(6)
C(9)-C(10)	1.368(6)
C(10)-C(11)	1.358(6)
C(11)-C(12)	1.361(6)
C(13)-C(14)	1.371(5)
C(13)-C(18)	1.378(6)
C(14)-C(15)	1.379(6)
C(15)-C(16)	1.367(7)
C(16)-C(17)	1.351(7)
C(17)-C(18)	1.365(6)
C(5)-S(1)-C(2)	90.70(18)
C(7)-S(2)-C(1)	99.81(18)
C(13)-S(3)-C(6)	100.15(18)
O(1)-C(1)-C(2)	124.3(3)
O(1)-C(1)-S(2)	122.5(3)
C(2)-C(1)-S(2)	113.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	125.1(3)
C(3)-C(2)-S(1)	111.6(3)
C(1)-C(2)-S(1)	123.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)	113.1(3)
C(5)-C(4)-C(3)	112.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)	129.7(3)
C(4)-C(5)-S(1)	112.2(3)
C(6)-C(5)-S(1)	118.1(3)
O(2)-C(6)-C(5)	124.2(4)
O(2)-C(6)-S(3)	122.8(3)
C(5)-C(6)-S(3)	113.0(3)
C(8)-C(7)-C(12)	116.4(4)
C(8)-C(7)-S(2)	121.5(3)
C(12)-C(7)-S(2)	122.1(3)
F(1)-C(8)-C(9)	118.6(4)

F(1)-C(8)-C(7)	119.5(4)
C(9)-C(8)-C(7)	122.0(4)
F(2)-C(9)-C(8)	120.5(4)
F(2)-C(9)-C(10)	119.9(4)
C(8)-C(9)-C(10)	119.6(4)
F(3)-C(10)-C(11)	119.5(4)
F(3)-C(10)-C(9)	120.5(4)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(4)
F(4)-C(11)-C(10)	119.8(4)
F(4)-C(11)-C(12)	120.4(4)
C(10)-C(11)-C(12)	119.8(4)
F(5)-C(12)-C(11)	118.6(4)
F(5)-C(12)-C(7)	119.2(4)
C(11)-C(12)-C(7)	122.2(4)
C(14)-C(13)-C(18)	117.5(4)
C(14)-C(13)-S(3)	121.4(3)
C(18)-C(13)-S(3)	121.0(3)
F(6)-C(14)-C(13)	119.7(4)
F(6)-C(14)-C(15)	119.2(4)
C(13)-C(14)-C(15)	121.0(4)
F(7)-C(15)-C(16)	120.1(4)
F(7)-C(15)-C(14)	120.3(5)
C(16)-C(15)-C(14)	119.6(4)
F(8)-C(16)-C(17)	120.3(5)
F(8)-C(16)-C(15)	119.3(5)
C(17)-C(16)-C(15)	120.4(4)
F(9)-C(17)-C(16)	119.8(4)
F(9)-C(17)-C(18)	120.5(5)
C(16)-C(17)-C(18)	119.7(4)
F(10)-C(18)-C(17)	118.0(4)
F(10)-C(18)-C(13)	120.2(4)
C(17)-C(18)-C(13)	121.7(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 199MMD08.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S (1)	59 (1)	66 (1)	49 (1)	3 (1)	18 (1)	4 (1)
S (2)	86 (1)	94 (1)	75 (1)	28 (1)	42 (1)	29 (1)
S (3)	100 (1)	77 (1)	70 (1)	16 (1)	40 (1)	28 (1)
F (1)	67 (2)	143 (2)	73 (2)	-17 (2)	-2 (1)	-14 (2)
F (2)	131 (3)	76 (2)	152 (3)	-33 (2)	13 (2)	-24 (2)
F (3)	118 (2)	88 (2)	124 (2)	18 (2)	19 (2)	32 (2)
F (4)	67 (2)	132 (2)	85 (2)	-6 (2)	-10 (1)	2 (2)
F (5)	93 (2)	79 (2)	101 (2)	-19 (2)	16 (2)	-22 (1)
F (6)	94 (2)	111 (2)	70 (2)	-10 (2)	-1 (1)	-13 (2)
F (7)	72 (2)	140 (3)	122 (2)	42 (2)	13 (2)	26 (2)
F (8)	141 (3)	89 (2)	145 (3)	8 (2)	67 (2)	43 (2)
F (9)	152 (3)	111 (2)	100 (2)	-47 (2)	26 (2)	-18 (2)
F (10)	81 (2)	139 (3)	81 (2)	-3 (2)	-6 (2)	4 (2)
O (1)	77 (2)	79 (2)	75 (2)	16 (2)	36 (2)	19 (2)
O (2)	81 (2)	76 (2)	82 (2)	12 (2)	38 (2)	13 (2)
C (1)	61 (2)	63 (2)	42 (2)	0 (2)	11 (2)	1 (2)
C (2)	51 (2)	63 (2)	43 (2)	-6 (2)	9 (2)	-3 (2)
C (3)	56 (2)	64 (2)	55 (2)	1 (2)	19 (2)	2 (2)
C (4)	59 (2)	62 (2)	49 (2)	5 (2)	12 (2)	-2 (2)
C (5)	52 (2)	61 (2)	41 (2)	-1 (2)	3 (2)	0 (2)
C (6)	57 (2)	61 (2)	47 (2)	-4 (2)	12 (2)	-1 (2)
C (7)	62 (2)	68 (2)	43 (2)	7 (2)	16 (2)	1 (2)
C (8)	53 (2)	85 (3)	48 (2)	-5 (2)	7 (2)	-12 (2)
C (9)	90 (3)	60 (3)	70 (3)	-12 (2)	17 (2)	-13 (2)
C (10)	79 (3)	68 (3)	62 (3)	6 (2)	14 (2)	9 (2)
C (11)	59 (3)	84 (3)	49 (2)	-3 (2)	7 (2)	0 (2)
C (12)	67 (3)	63 (3)	55 (2)	-6 (2)	18 (2)	-10 (2)
C (13)	63 (3)	57 (2)	55 (2)	3 (2)	18 (2)	4 (2)
C (14)	71 (3)	67 (3)	55 (2)	6 (2)	10 (2)	-8 (2)
C (15)	57 (3)	75 (3)	85 (3)	26 (3)	16 (2)	10 (2)
C (16)	86 (3)	62 (3)	82 (3)	4 (2)	36 (3)	9 (2)
C (17)	94 (4)	71 (3)	71 (3)	-14 (2)	26 (3)	-5 (3)
C (18)	59 (3)	80 (3)	64 (3)	5 (2)	10 (2)	-1 (2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 199MMD08.

	x	y	z	U (eq)
H (3)	1318	4716	4675	69
H (4)	3547	4134	5131	67

Apéndice C. Datos cristalográficos de 2,5-bis [(2,3,5,6-tetrafluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (2).

Table 1. Crystal data and structure refinement for 201MMD08.

Identification code	201MMD08
Empirical formula	C18 H4 F8 O2 S3
Formula weight	500.39
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 5.8305(7) Å alpha = 91.955(2) deg. b = 9.1222(11) Å beta = 91.009(2) deg. c = 17.744(2) Å gamma = 98.408(2) deg.
Volume	932.83(19) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.782 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.489 mm ⁻¹
F(000)	496
Crystal size	0.402 x 0.318 x 0.068 mm
Theta range for data collection	2.26 to 25.36 deg.
Index ranges	-7<=h<=7, -10<=k<=10, -21<=l<=21
Reflections collected	10234
Independent reflections	3393 [R(int) = 0.0254]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9654 and 0.8352
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3393 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0463, wR2 = 0.1067
R indices (all data)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.1143
Largest diff. peak and hole	0.392 and -0.248 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 201MMD08. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	9216(1)	2351(1)	713(1)	57(1)
S(2)	9085(2)	615(1)	2954(1)	84(1)
S(3)	10737(2)	3531(1)	-864(1)	73(1)
F(1)	9843(4)	3378(3)	3913(2)	122(1)
F(2)	7116(5)	4230(3)	4987(2)	147(1)
F(3)	1729(4)	-28(3)	4455(1)	119(1)
F(4)	4446(4)	-889(3)	3390(1)	104(1)
F(5)	15538(3)	5130(2)	-1039(1)	91(1)
F(6)	17803(3)	5660(2)	-2320(1)	103(1)
F(7)	11395(4)	3168(3)	-3704(1)	111(1)
F(8)	9118(3)	2624(2)	-2429(1)	82(1)
O(1)	6615(4)	2231(3)	2160(1)	78(1)
O(2)	13883(4)	1727(2)	-780(1)	73(1)
C(1)	8211(5)	1557(3)	2154(2)	55(1)
C(2)	9709(4)	1406(3)	1506(1)	51(1)
C(3)	11566(5)	671(3)	1437(2)	57(1)
C(4)	12615(5)	863(3)	741(2)	56(1)
C(5)	11559(4)	1755(3)	289(1)	50(1)
C(6)	12328(5)	2203(3)	-465(2)	53(1)
C(7)	7202(5)	1222(4)	3623(2)	66(1)
C(8)	7838(6)	2526(4)	4039(2)	80(1)
C(9)	6431(8)	2964(4)	4584(2)	93(1)
C(10)	4370(7)	2137(5)	4732(2)	91(1)
C(11)	3729(6)	848(5)	4322(2)	81(1)
C(12)	5121(5)	390(4)	3770(2)	69(1)
C(13)	12282(5)	3856(3)	-1699(2)	56(1)
C(14)	14504(5)	4635(3)	-1694(2)	62(1)
C(15)	15642(5)	4904(3)	-2353(2)	69(1)
C(16)	14635(6)	4429(3)	-3033(2)	76(1)
C(17)	12444(6)	3671(4)	-3042(2)	73(1)
C(18)	11271(5)	3383(3)	-2389(2)	61(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 201MMD08.

S(1)-C(2)	1.715(3)
S(1)-C(5)	1.719(2)
S(2)-C(7)	1.760(3)
S(2)-C(1)	1.788(3)
S(3)-C(13)	1.758(3)
S(3)-C(6)	1.787(3)
F(1)-C(8)	1.332(4)
F(2)-C(9)	1.342(4)
F(3)-C(11)	1.343(4)
F(4)-C(12)	1.332(4)
F(5)-C(14)	1.333(3)
F(6)-C(15)	1.344(3)
F(7)-C(17)	1.350(4)
F(8)-C(18)	1.341(3)
O(1)-C(1)	1.188(3)
O(2)-C(6)	1.200(3)
C(1)-C(2)	1.471(4)
C(2)-C(3)	1.360(4)
C(3)-C(4)	1.393(4)
C(4)-C(5)	1.364(3)
C(5)-C(6)	1.471(4)
C(7)-C(12)	1.368(4)
C(7)-C(8)	1.379(5)
C(8)-C(9)	1.366(5)
C(9)-C(10)	1.357(5)
C(10)-C(11)	1.361(5)
C(11)-C(12)	1.375(4)
C(13)-C(18)	1.377(4)
C(13)-C(14)	1.383(4)
C(14)-C(15)	1.367(4)
C(15)-C(16)	1.361(4)
C(16)-C(17)	1.360(5)
C(17)-C(18)	1.369(4)
C(2)-S(1)-C(5)	90.58(12)
C(7)-S(2)-C(1)	99.04(13)
C(13)-S(3)-C(6)	99.32(12)
O(1)-C(1)-C(2)	124.9(3)
O(1)-C(1)-S(2)	123.0(2)
C(2)-C(1)-S(2)	112.07(19)
C(3)-C(2)-C(1)	129.9(2)
C(3)-C(2)-S(1)	112.3(2)
C(1)-C(2)-S(1)	117.76(19)
C(2)-C(3)-C(4)	112.5(2)
C(5)-C(4)-C(3)	112.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)	125.1(2)
C(4)-C(5)-S(1)	111.86(19)
C(6)-C(5)-S(1)	122.99(19)
O(2)-C(6)-C(5)	123.1(2)
O(2)-C(6)-S(3)	123.3(2)
C(5)-C(6)-S(3)	113.59(18)
C(12)-C(7)-C(8)	118.0(3)
C(12)-C(7)-S(2)	121.4(3)
C(8)-C(7)-S(2)	120.5(3)
F(1)-C(8)-C(9)	119.1(4)
F(1)-C(8)-C(7)	120.2(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.7(4)

F(2)-C(9)-C(10)	119.5(4)
F(2)-C(9)-C(8)	119.2(4)
C(10)-C(9)-C(8)	121.3(4)
C(9)-C(10)-C(11)	118.3(3)
F(3)-C(11)-C(10)	120.8(3)
F(3)-C(11)-C(12)	118.0(4)
C(10)-C(11)-C(12)	121.2(3)
F(4)-C(12)-C(7)	120.1(3)
F(4)-C(12)-C(11)	119.4(3)
C(7)-C(12)-C(11)	120.5(3)
C(18)-C(13)-C(14)	117.6(3)
C(18)-C(13)-S(3)	120.5(2)
C(14)-C(13)-S(3)	121.8(2)
F(5)-C(14)-C(15)	119.8(3)
F(5)-C(14)-C(13)	119.6(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120.6(3)
F(6)-C(15)-C(16)	120.0(3)
F(6)-C(15)-C(14)	118.5(3)
C(16)-C(15)-C(14)	121.5(3)
C(17)-C(16)-C(15)	118.1(3)
F(7)-C(17)-C(16)	119.9(3)
F(7)-C(17)-C(18)	118.7(3)
C(16)-C(17)-C(18)	121.4(3)
F(8)-C(18)-C(17)	119.0(3)
F(8)-C(18)-C(13)	120.3(3)
C(17)-C(18)-C(13)	120.7(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 201MMD08.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^*{}^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	61(1)	57(1)	57(1)	5(1)	9(1)	24(1)
S(2)	93(1)	110(1)	64(1)	24(1)	26(1)	59(1)
S(3)	86(1)	78(1)	65(1)	18(1)	23(1)	43(1)
F(1)	106(2)	93(2)	166(2)	6(2)	26(2)	9(1)
F(2)	178(3)	117(2)	148(2)	-53(2)	4(2)	48(2)
F(3)	76(1)	179(2)	105(2)	39(2)	26(1)	24(2)
F(4)	92(1)	112(2)	107(2)	-18(1)	-1(1)	12(1)
F(5)	90(1)	94(1)	88(1)	-14(1)	-17(1)	10(1)
F(6)	76(1)	81(1)	148(2)	3(1)	25(1)	-4(1)
F(7)	130(2)	140(2)	63(1)	-12(1)	-7(1)	21(2)
F(8)	67(1)	81(1)	97(1)	-3(1)	-5(1)	7(1)
O(1)	80(1)	98(2)	69(1)	13(1)	17(1)	49(1)
O(2)	79(1)	80(1)	70(1)	15(1)	23(1)	40(1)
C(1)	60(2)	49(1)	57(2)	2(1)	7(1)	14(1)
C(2)	54(2)	46(1)	54(1)	2(1)	5(1)	11(1)
C(3)	59(2)	57(2)	58(2)	8(1)	4(1)	16(1)
C(4)	54(2)	55(2)	62(2)	3(1)	8(1)	17(1)
C(5)	50(1)	46(1)	55(1)	-3(1)	5(1)	10(1)
C(6)	57(2)	49(1)	56(2)	0(1)	6(1)	12(1)
C(7)	72(2)	80(2)	53(2)	10(1)	11(1)	32(2)
C(8)	80(2)	80(2)	84(2)	9(2)	13(2)	26(2)
C(9)	114(3)	96(3)	77(2)	-11(2)	4(2)	44(2)
C(10)	105(3)	128(3)	54(2)	6(2)	17(2)	64(3)
C(11)	64(2)	125(3)	62(2)	28(2)	13(2)	33(2)
C(12)	69(2)	85(2)	56(2)	3(2)	1(2)	22(2)
C(13)	63(2)	51(2)	57(2)	7(1)	7(1)	22(1)
C(14)	69(2)	55(2)	66(2)	0(1)	0(2)	18(1)
C(15)	63(2)	52(2)	94(2)	4(2)	18(2)	11(1)
C(16)	91(2)	69(2)	71(2)	12(2)	27(2)	21(2)
C(17)	92(2)	74(2)	55(2)	-2(2)	2(2)	25(2)
C(18)	60(2)	55(2)	71(2)	2(1)	4(1)	15(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 201MMD08.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	12079	103	1813	68
H(4)	13899	430	600	67
H(10)	3418	2443	5103	109
H(16)	15422	4618	-3478	91

Apéndice D. Datos cristalográficos de 2,5-bis [(2,4-difluorofenil) tiocarbonil] tiofeno (3).

Table 1. Crystal data and structure refinement for 207MMD08.

Identification code	207mmd08
Empirical formula	C18 H8 F4 O2 S3
Formula weight	428.42
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P 43 21 2
Unit cell dimensions	a = 8.9067(3) Å alpha = 90 deg. b = 8.9067(3) Å beta = 90 deg. c = 22.4603(17) Å gamma = 90 deg.
Volume	1781.76(16) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.597 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.467 mm ⁻¹
F(000)	864
Crystal size	0.37 x 0.22 x 0.18 mm
Theta range for data collection	2.46 to 25.35 deg.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -26 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	19653
Independent reflections	1625 [R(int) = 0.0416]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1625 / 0 / 123
Goodness-of-fit on F ²	1.000
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0830
R indices (all data)	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0854
Absolute structure parameter	-0.01(12)
Largest diff. peak and hole	0.252 and -0.117 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 207MMD08. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S (1)	3813 (1)	3813 (1)	0	53 (1)
F (1)	3088 (2)	3594 (2)	2490 (1)	107 (1)
O (1)	3209 (2)	5072 (3)	1185 (1)	96 (1)
S (2)	832 (1)	3537 (1)	1511 (1)	75 (1)
F (2)	1173 (2)	7702 (2)	3519 (1)	107 (1)
C (2)	2449 (3)	3267 (3)	493 (1)	52 (1)
C (3)	1628 (3)	2099 (3)	285 (1)	64 (1)
C (4)	2352 (3)	4101 (3)	1053 (1)	58 (1)
C (5)	984 (3)	4825 (3)	2107 (1)	58 (1)
C (6)	2062 (3)	4702 (3)	2536 (1)	65 (1)
C (7)	2162 (3)	5653 (4)	3016 (1)	72 (1)
C (8)	1112 (4)	6753 (3)	3050 (1)	71 (1)
C (9)	6 (4)	6927 (3)	2643 (1)	82 (1)
C (10)	-52 (3)	5955 (4)	2170 (1)	75 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 207MMD08.

S(1)-C(2)#1	1.714(2)
S(1)-C(2)	1.714(2)
F(1)-C(6)	1.349(3)
O(1)-C(4)	1.191(3)
S(2)-C(5)	1.767(3)
S(2)-C(4)	1.773(2)
F(2)-C(8)	1.351(3)
C(2)-C(3)	1.355(3)
C(2)-C(4)	1.464(3)
C(3)-C(3)#1	1.409(5)
C(5)-C(6)	1.366(3)
C(5)-C(10)	1.372(4)
C(6)-C(7)	1.373(4)
C(7)-C(8)	1.356(4)
C(8)-C(9)	1.354(4)
C(9)-C(10)	1.371(4)
<hr/>	
C(2)#1-S(1)-C(2)	90.91(16)
C(5)-S(2)-C(4)	101.35(12)
C(3)-C(2)-C(4)	130.9(2)
C(3)-C(2)-S(1)	112.14(17)
C(4)-C(2)-S(1)	116.98(17)
C(2)-C(3)-C(3)#1	112.41(14)
O(1)-C(4)-C(2)	123.0(2)
O(1)-C(4)-S(2)	123.4(2)
C(2)-C(4)-S(2)	113.61(18)
C(6)-C(5)-C(10)	117.3(2)
C(6)-C(5)-S(2)	122.44(19)
C(10)-C(5)-S(2)	120.2(2)
F(1)-C(6)-C(5)	118.7(2)
F(1)-C(6)-C(7)	118.0(2)
C(5)-C(6)-C(7)	123.3(2)
C(8)-C(7)-C(6)	116.5(3)
F(2)-C(8)-C(9)	119.0(3)
F(2)-C(8)-C(7)	117.9(3)
C(9)-C(8)-C(7)	123.1(3)
C(8)-C(9)-C(10)	118.6(3)
C(9)-C(10)-C(5)	121.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 y, x, -z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 207MMD08.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S (1)	55 (1)	55 (1)	48 (1)	-1 (1)	1 (1)	-12 (1)
F (1)	96 (1)	126 (2)	100 (1)	-16 (1)	-13 (1)	53 (1)
O (1)	98 (2)	113 (2)	76 (1)	-39 (1)	30 (1)	-49 (2)
S (2)	76 (1)	92 (1)	56 (1)	-9 (1)	15 (1)	-26 (1)
F (2)	142 (2)	97 (1)	80 (1)	-30 (1)	24 (1)	-13 (1)
C (2)	52 (1)	56 (1)	46 (1)	5 (1)	-1 (1)	-2 (1)
C (3)	63 (2)	70 (2)	59 (1)	-3 (1)	8 (1)	-20 (1)
C (4)	56 (1)	65 (2)	52 (1)	-2 (1)	2 (1)	-6 (1)
C (5)	57 (2)	68 (2)	47 (1)	4 (1)	10 (1)	-4 (1)
C (6)	58 (2)	76 (2)	60 (1)	4 (1)	6 (1)	13 (1)
C (7)	66 (2)	97 (2)	53 (1)	-3 (2)	-1 (1)	-4 (2)
C (8)	86 (2)	73 (2)	56 (2)	-5 (1)	20 (2)	-8 (2)
C (9)	88 (2)	77 (2)	80 (2)	7 (2)	17 (2)	21 (2)
C (10)	74 (2)	91 (2)	61 (2)	15 (2)	0 (1)	11 (2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 207MMD08.

	x	y	z	U (eq)
H (3)	843	1657	494	77
H (7)	2910	5549	3302	86
H (9)	-701	7689	2683	98
H (10)	-807	6063	1887	90

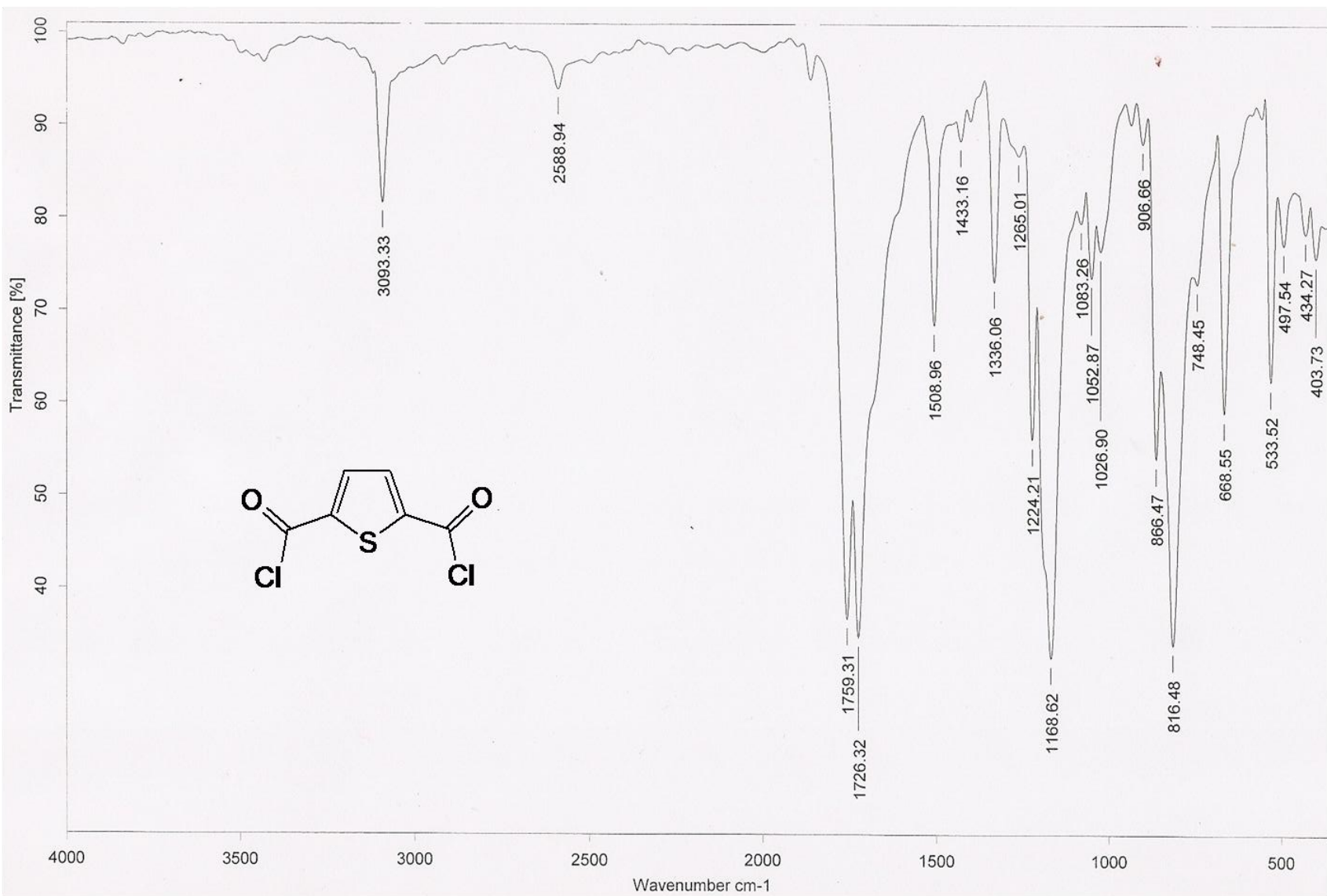


Figura E.1. Espectro de IR del 2,5-bis (clorocarbonil) tiofeno en pastilla de KBr.

Disolvente:CDCl3
Experimento 13C
Varian Unity 75-MHz (D)
No. de Registro 2374
23-11-09

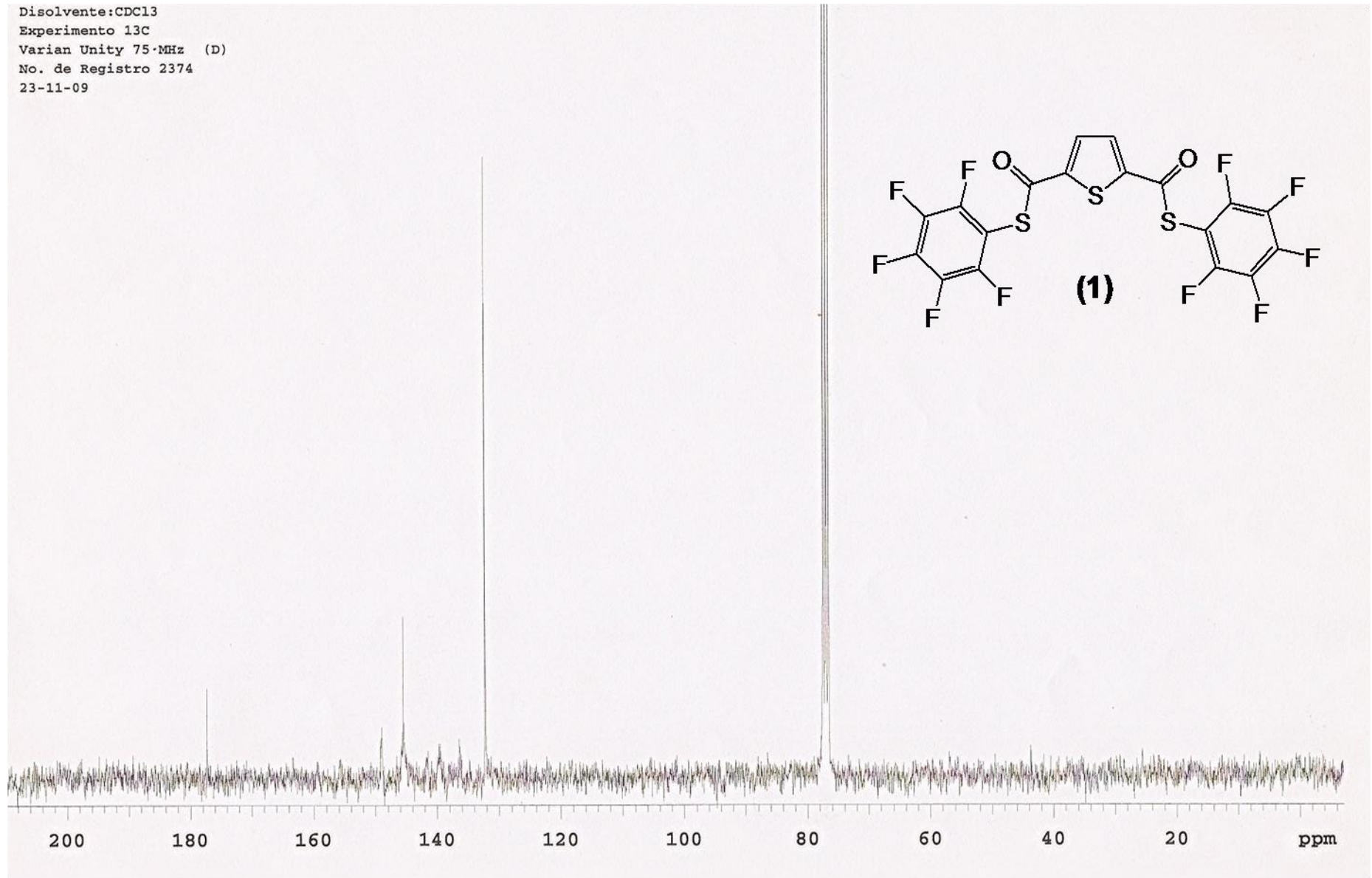


Figura E.2. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_5)]$ (1); disuelto en CDCl_3 a 25°C .

Disolvente:CDCl3
Experimento 13C
Varian Unity 75, MHz (D)
No. de Registro 2374
23-11-09

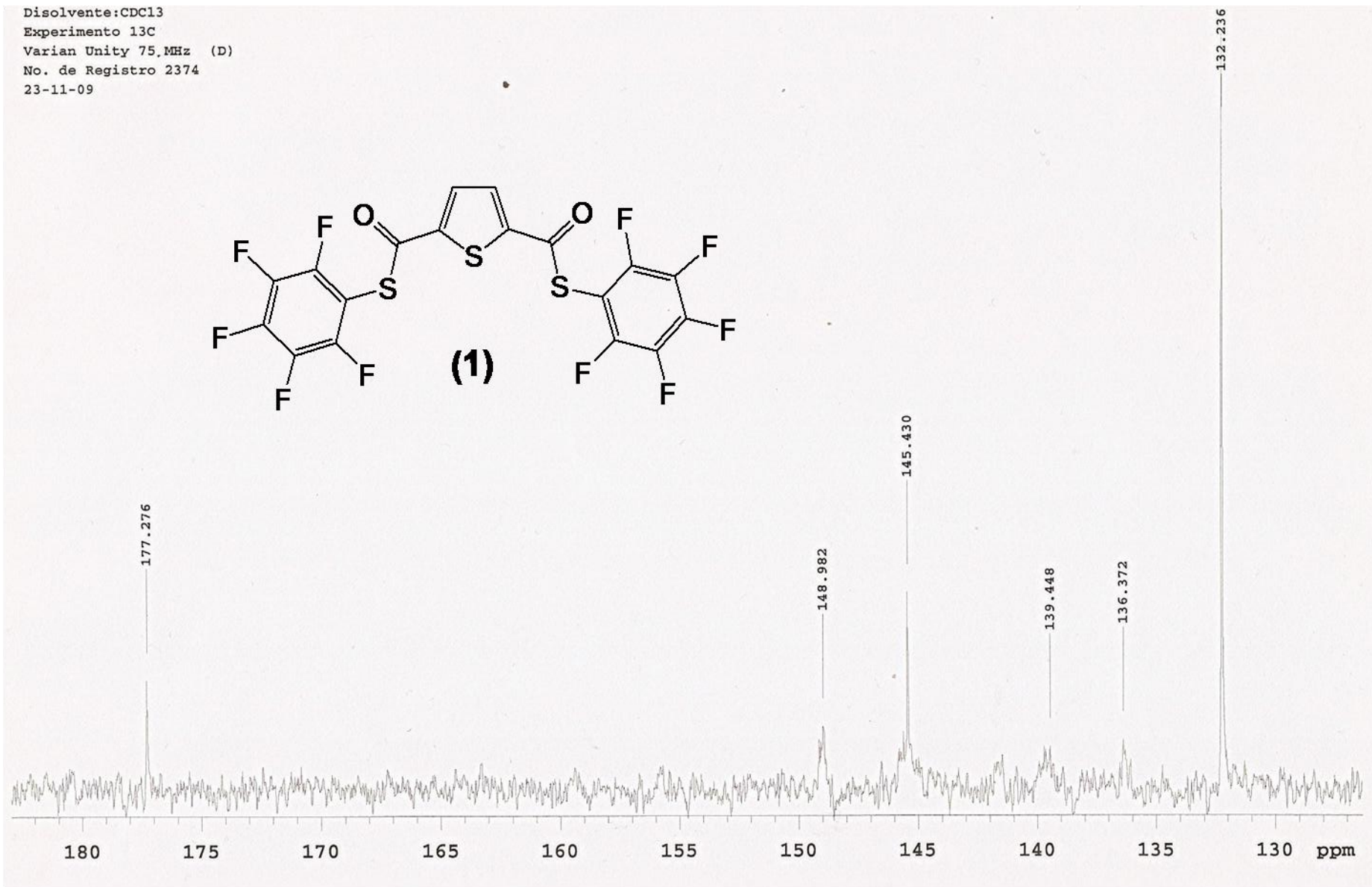
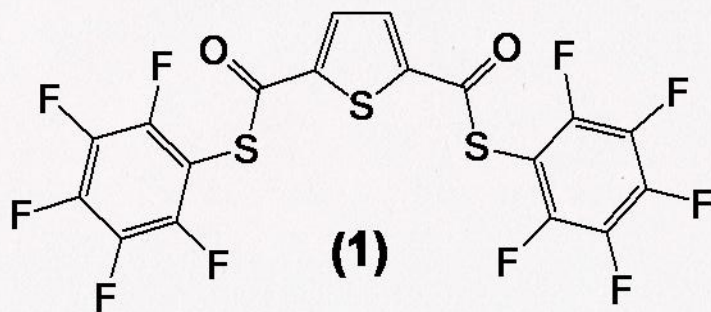


Figura E.3. Detalle del espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{F}_5)]$ (1); disuelto en CDCl_3 a 25°C .

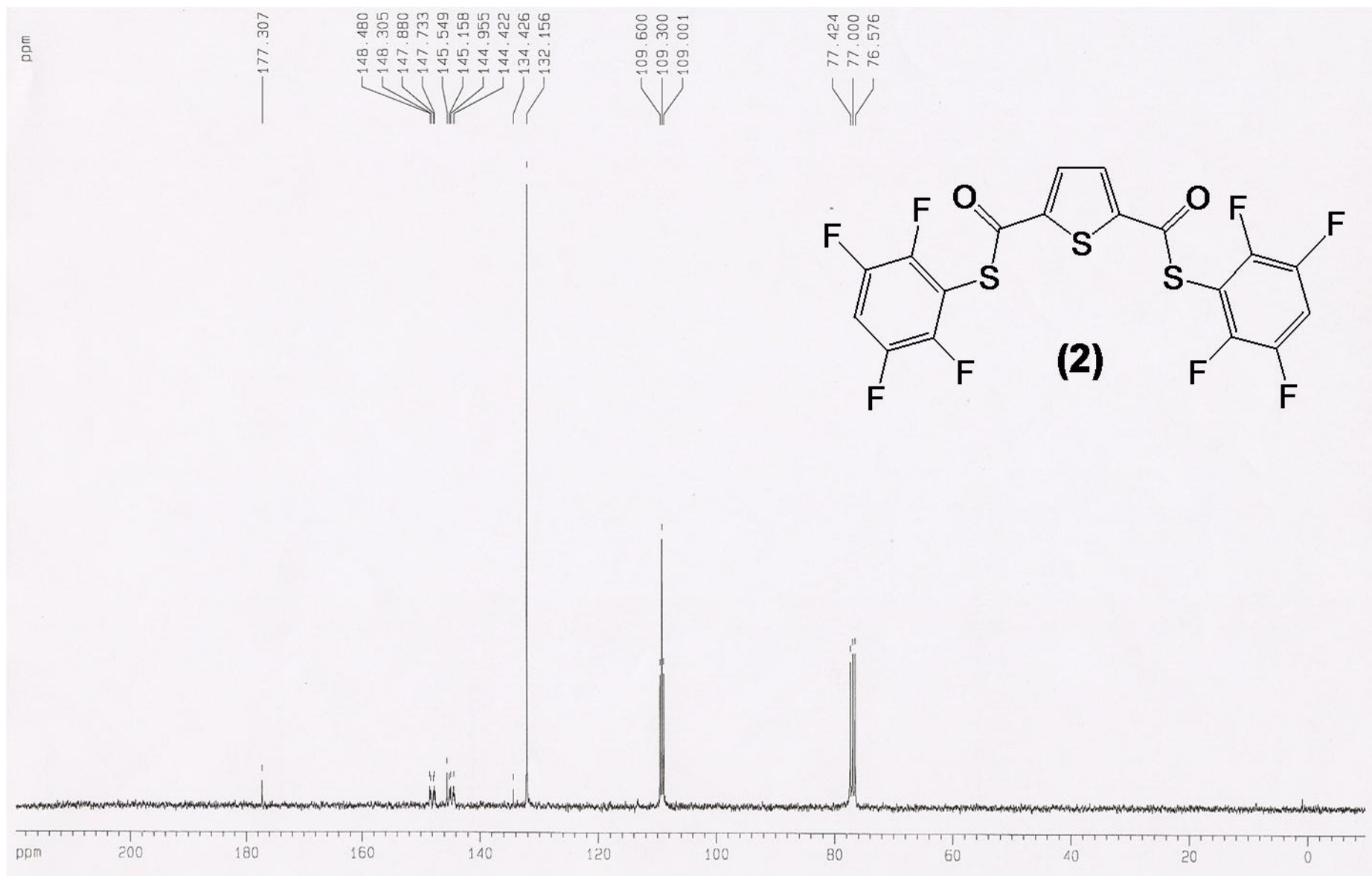


Figura E.4. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5\text{-(COSC}_6\text{F}_4\text{-4-H)}]$ (2); disuelto en CDCl_3 a 25°C .

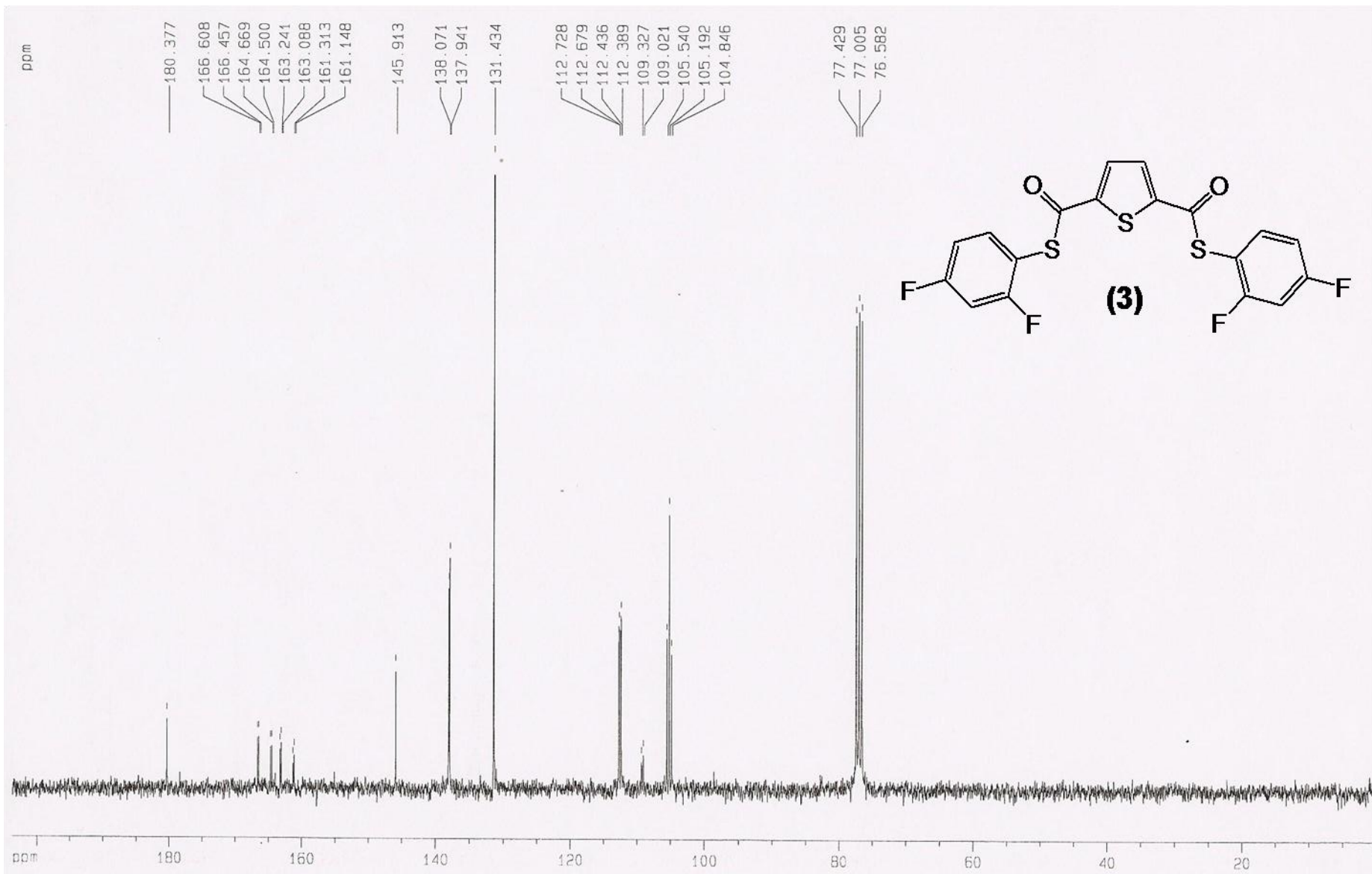


Figura E.5. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_3-2,4-\text{F})]$ (3); disuelto en CDCl_3 a 25°C .

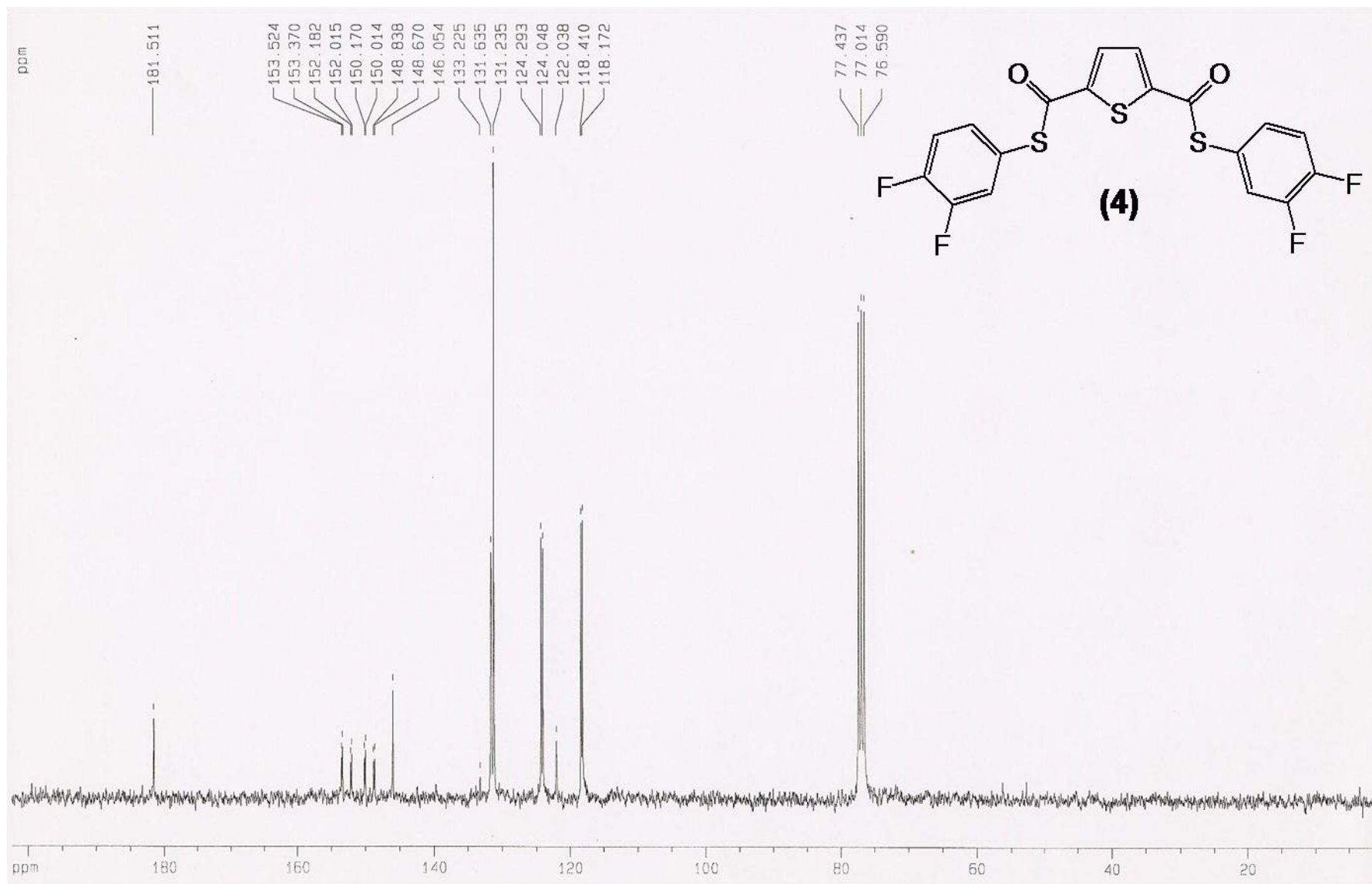


Figura E.6. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_3-3,4-\text{F})]$ (4); disuelto en CDCl_3 a 25°C .

Disolvente:CDCl3
Experimento 13C
Varian Unity 75 MHz (D)
No. de Registro 3552

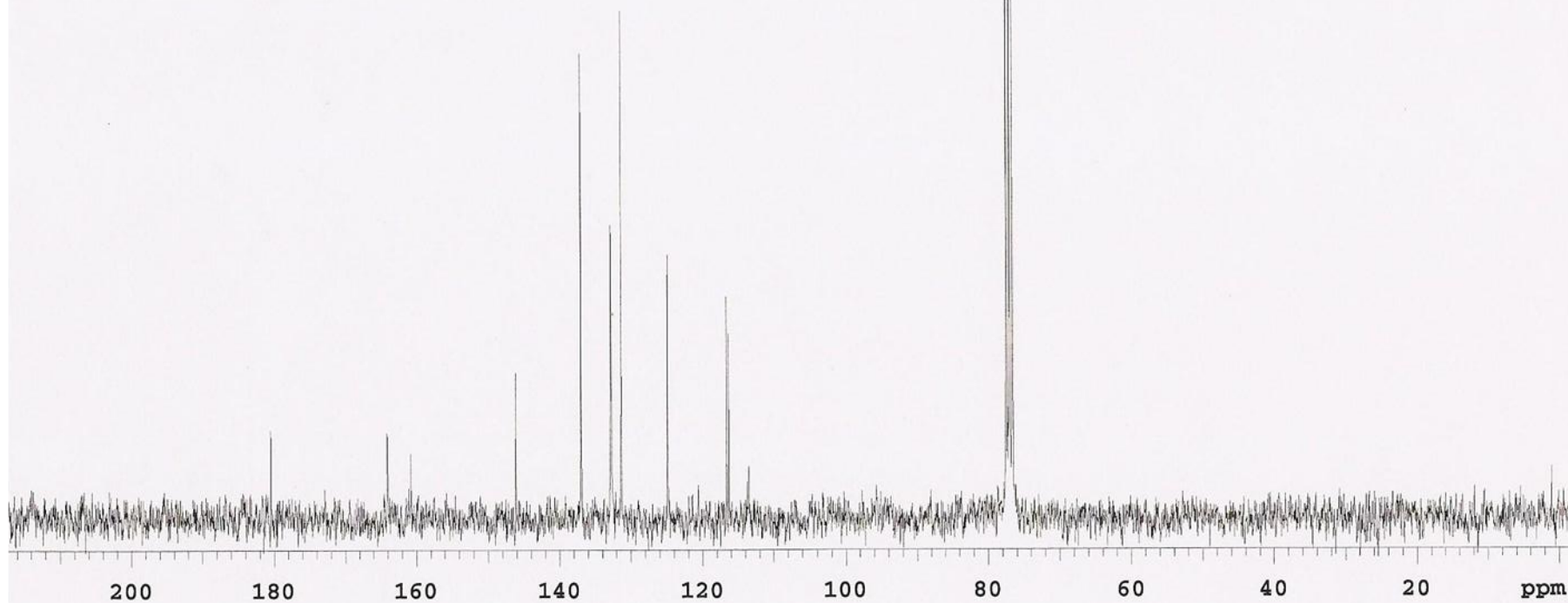
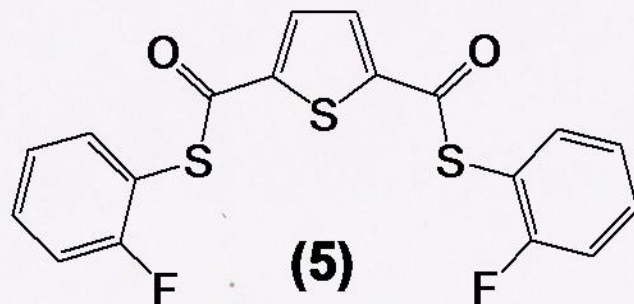


Figura E.7. Espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz de $[\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-2,5-(\text{COSC}_6\text{H}_4-2\text{-F})]$ (5); disuelto en CDCl_3 a 25°C .

Disolvente: CDCl₃
Experimento 13C
Varian Unity 75 MHz (D)
No. de Registro 3552
30-10-08

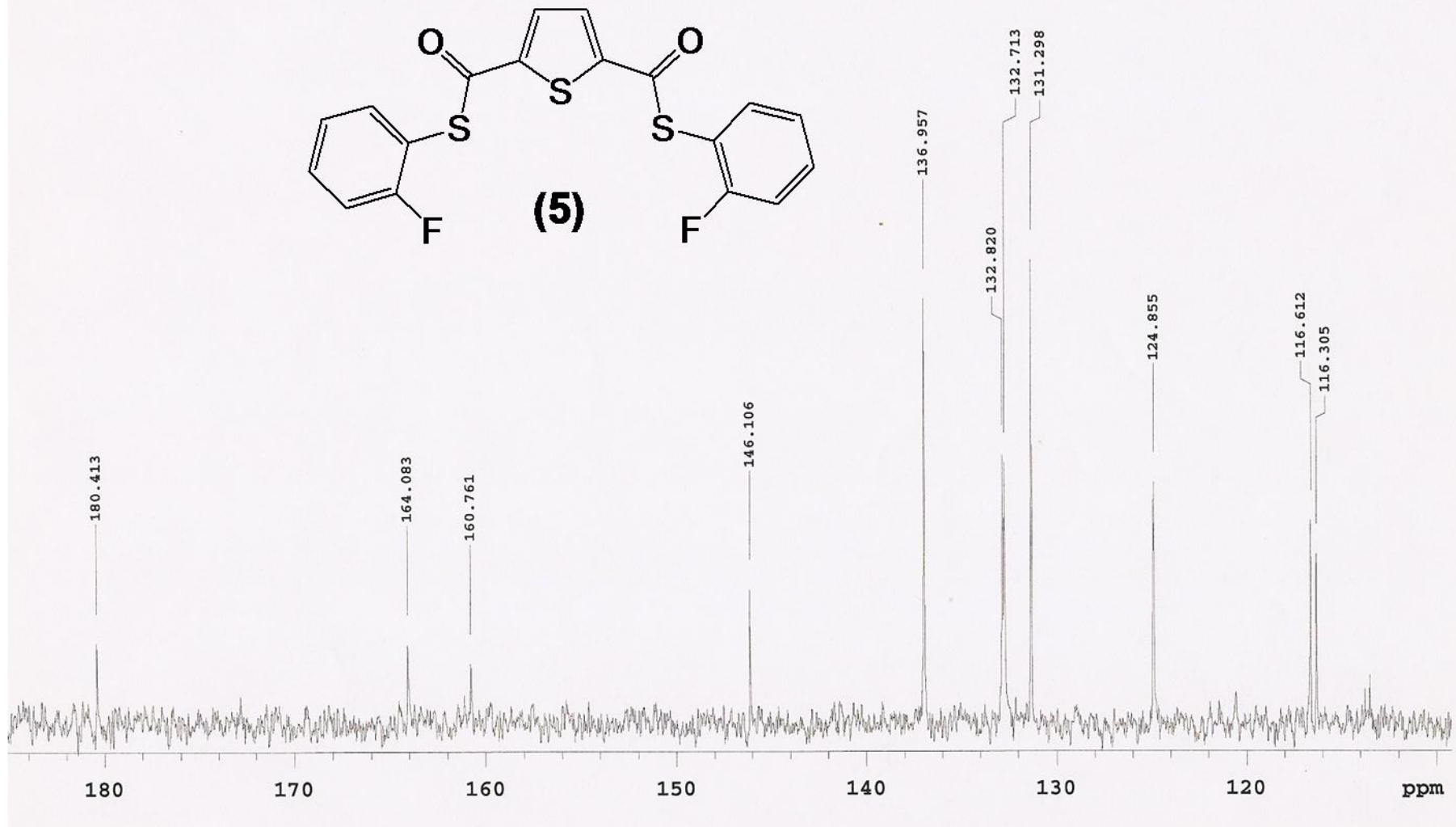


Figura E.8. Detalle del espectro de RMN ¹³C a 75 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-2-F)] (5); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

Disolvente: CDCl₃
Experimento 13C
Varian Unity 75 MHz (D)
No. de Registro 3553

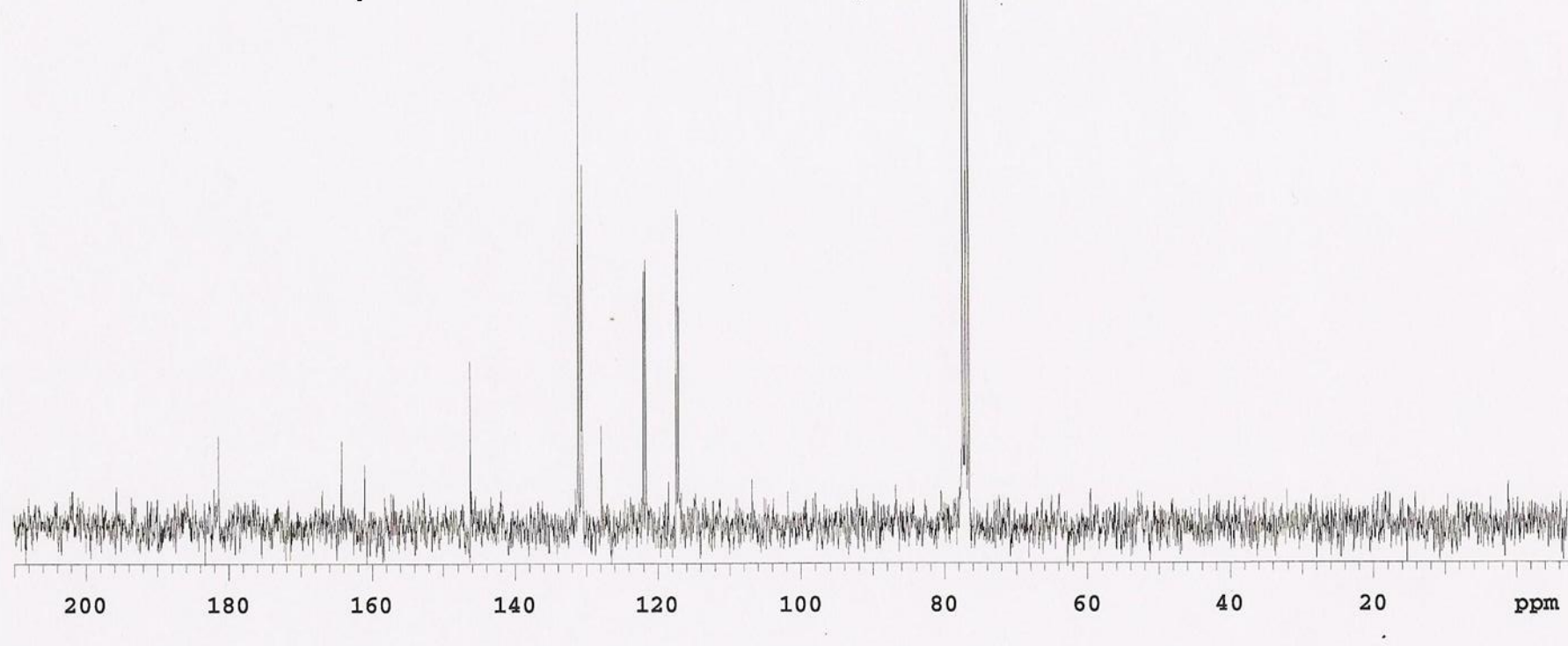
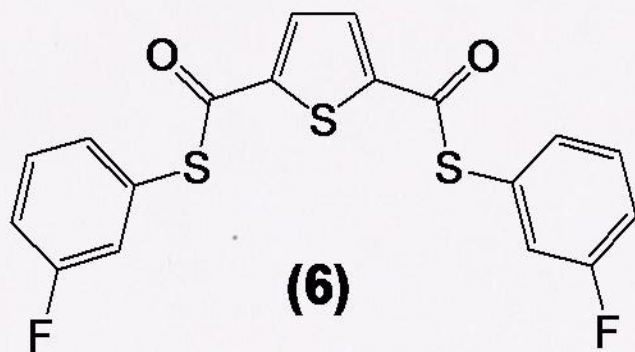


Figura E.9. Espectro de RMN ¹³C a 75 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COS-C₆H₄-3-F)] (6); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

Disolvente: CDCl₃
Experimento 13C
Varian Unity 75. MHz (D)
No. de Registro 3553
30-10-08

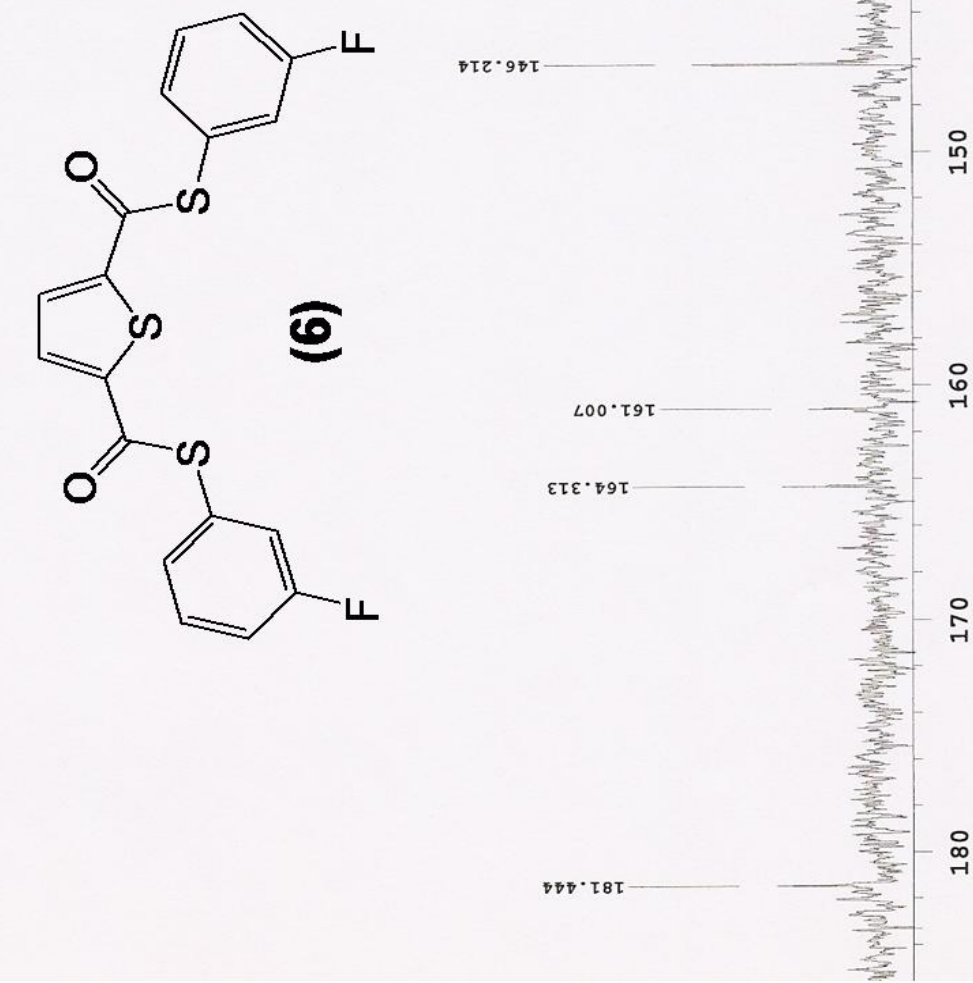


Figura E.10. Detalle del espectro de RMN ¹³C a 75 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-3-F)] (6); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

Disolvente: CDCl₃
Experimento 13C
Varian Unity 75 MHz (D)
No. de Registro 3636

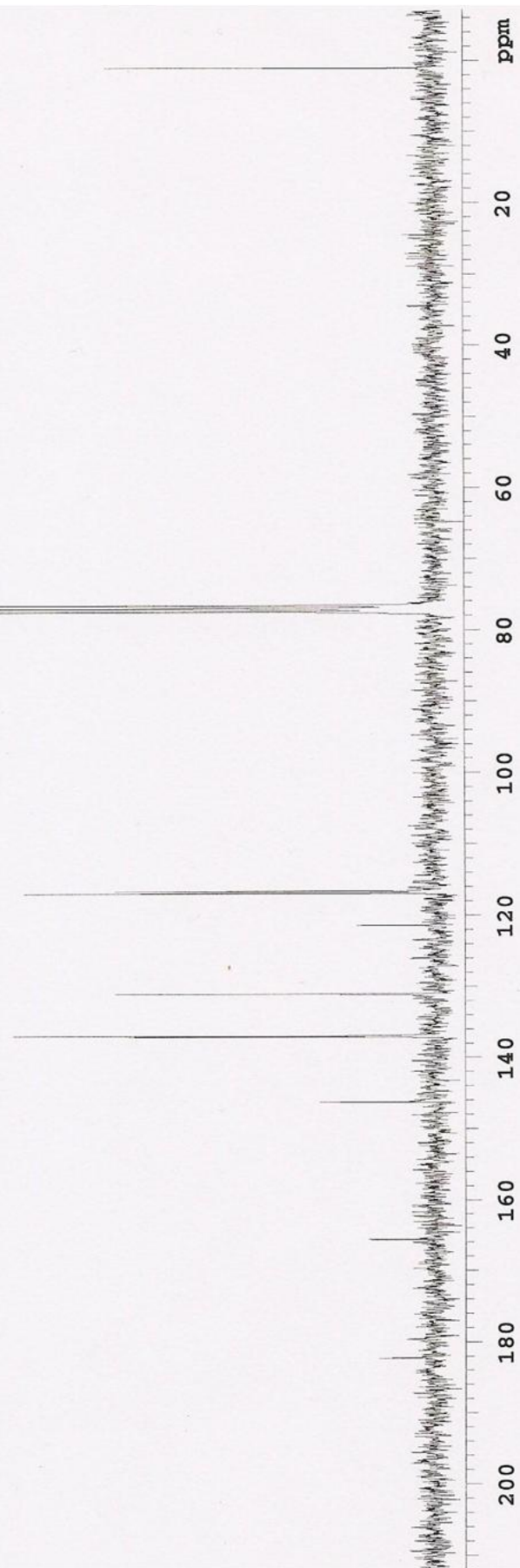
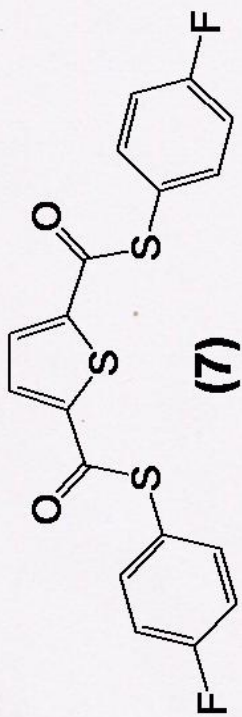


Figura E.11. Espectro de RMN ¹³C a 75 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-4-F)] (7); disuelto en CDCl₃ a 25°C.

Disolvente: CDCl₃
Experimento 13C
Varian Unity 75- MHz (D)
No. de Registro 3636
31-10-08

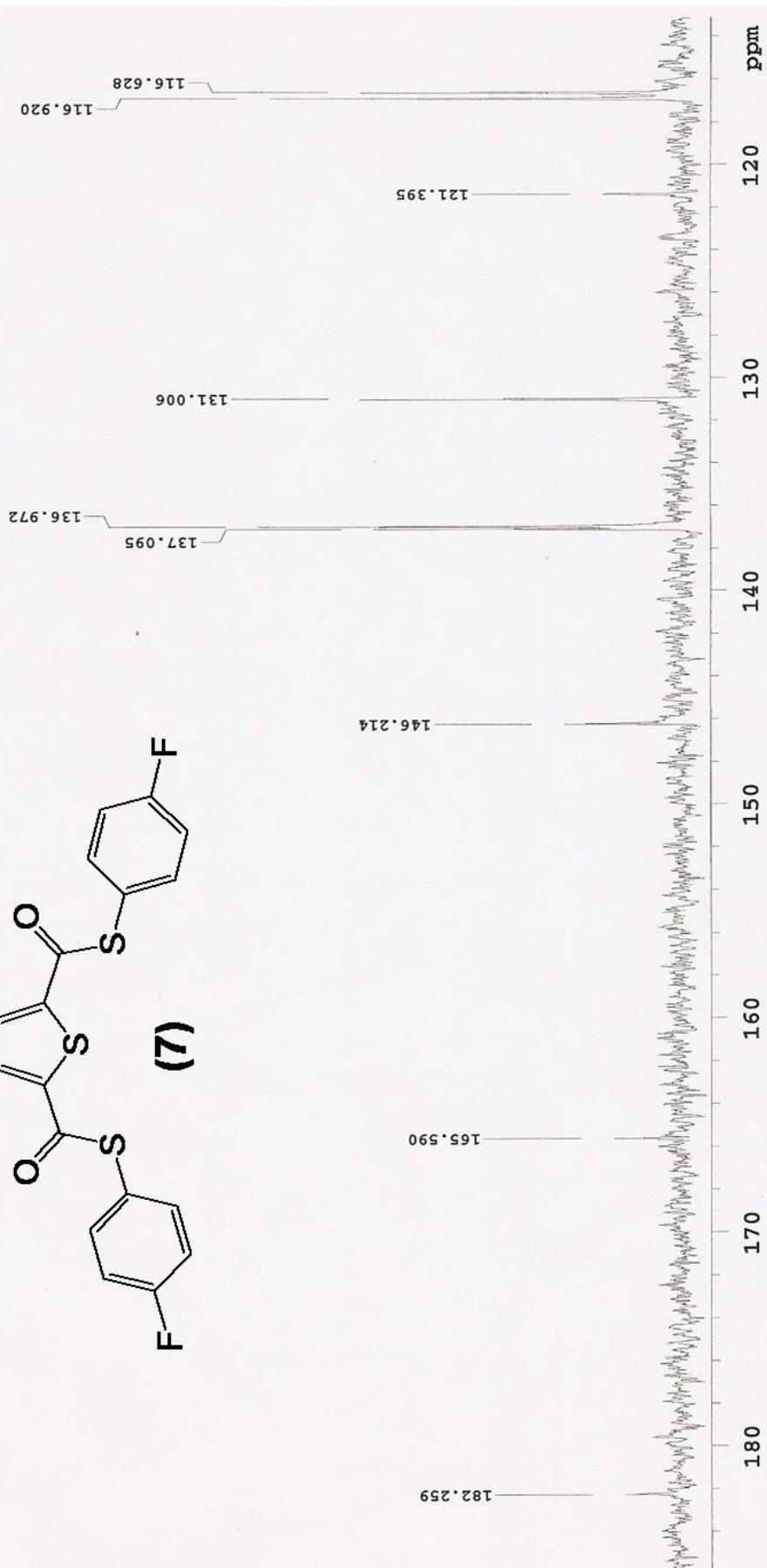
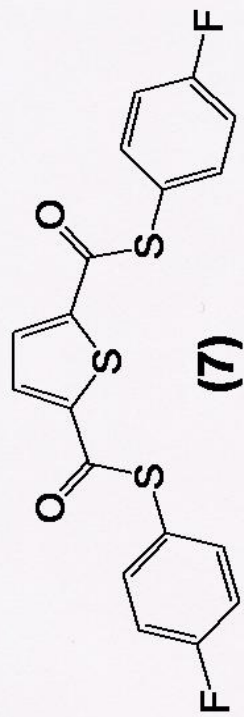


Figura E.12. Detalle del espectro de RMN ¹³C a 75 MHz de [C₄H₂S-2,5-(COSC₆H₄-4-F)] (7); disuelto en CDCl₃ a 25°C.