

60582



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“Estudio comparativo de la capacidad coordinativa de
los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos
frente a cobre(I)”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A:
Q. Ivan García Orozco

Tutor:
Dr. Cecilio Álvarez Toledano



México D. F. Abril 2005.

m342030

H. Jurado

Presidente:	Dr. Armando Cabrera Ortiz
Primer Vocal:	Dr. Pedro Bosch Giral
Segundo Vocal:	Dra. Laura María Gasque Silva
Tercer Vocal:	Dra. Esther Delgado Laita
Secretario:	Dra. Yasmi Reyes Ortega
Primer Suplente:	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
Segundo Suplente:	Dr. René Miranda Ruvalcaba

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Cecilio Álvarez Toledano. Cabe destacar que una parte del proyecto se desarrolló como parte de una estancia de investigación en el laboratorio 604 del Departamento de Química Inorgánica, perteneciente a la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, España, bajo la tutela de la Dra. Esther Delgado Laita.

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano.

A los miembros de Comité Tutorial:

Dra. Laura Gasque Silva y
Dra. Martha E. Sosa Torres

Al H. Jurado.

A la UNAM

Al Instituto de Química de la UNAM.

A los Técnicos de IR, EM, RMN y Difracción de rayos-X:

QFB Rocío Patiño, MC Francisco Javier Pérez, IQ Luis Velasco,
MC Isabel Chávez, Q. Héctor Ríos y Dr. Rubén Alfredo Toscano.

Al personal de la Biblioteca del Instituto de Química de la UNAM.

Al laboratorio 604 del Depto de Química Inorgánica de Madrid:

Dra. Esther Delgado, Dra. Elisa Hernández,
Dr. Félix Zamora, Miguel A., Ismael, Miriam y Alberto.

Al Dr. Guillermo Penieres, Dra. Yasmi Reyes, Dr. Pankaj Sharma,

Al personal de:

Sección Escolar,
Depto. de Becas y
Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas.

Al CONACYT y a la DGEP (UNAM) por las becas otorgadas.

**A todos aquellos que contribuyeron de una u otra forma a la realización de este
trabajo.**

ÍNDICE.

Índice	i
Resumen	v
Abstract	vi
Sumario de compuestos	vii
Abreviaturas	x
Introducción.	1
Justificación.	4
Hipótesis.	5
Objetivos generales.	
Objetivos específicos.	6
Generalidades: Efectos de la estructura sobre la reactividad.	7
Capítulo Primero.	
I. Los ácidos 3-hidroxi-3-(<i>p</i>-R-fenil)-2-propenditióicos.	
I.1 Antecedentes.	10
I.2 Objetivo	12
I.3 Resultados	13
I.3.1 IR	14
I.3.2 EM-IE+	14
I.3.3 RMN	17
I.3.4 Estudios de Hammett.	21
I.4 Conclusiones	28
Capítulo Segundo.	
II. Los complejos (3-hidroxi-3-(<i>p</i>-R-fenil)-2-propenditiato-<i>S,S'</i>)-bis(trifenilfosfina-<i>P</i>)cobre(I).	
II.1 Antecedentes	30
II.2 Objetivo	33
II.3 Resultados	
II.3.1 IR de 19b-e	34

Capítulo Segundo.

II.3.2 EM-FAB+ de 19b-e	35
II.3.3 RMN de 19b-e	37
II.3.4 Análisis de difracción de rayos-X	48
II.3.5 Estudios de Hammett de 19b-e	52
II.3.6 El complejo 19a	54
II.4 Conclusiones	60

Capítulo Tercero.**III. Los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo.**

III.1 Antecedentes	62
III.2 Objetivo	63
III.3 Resultados	64
III.3.1 IR	65
III.3.2 EM-IE+	66
III.3.3 RMN	67
III.3.4 Estudios de Hammett	70
III.4 Conclusiones	73

Capítulo Cuarto.**IV. Los complejos [3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo-O,S]bis(trifenilfosfina)cobre(I).**

IV.1 Antecedentes	75
IV.2 Objetivo	
IV.3 Resultados	76
IV.3.1 IR	77
IV.3.2 EM-FAB+	78
IV.3.3 RMN	79
IV.3.4 Estudios de Hammett	84
IV.3.5 Análisis de difracción de rayos-X	88
IV.4 Conclusiones	93

Capítulo Quinto**V. Compuestos dinucleares derivados de los complejos [3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propendioato de metilo-O,S]bis(trifenilfosfina)cobre(I).**

V.1 Antecedentes	95
V.2 Objetivo	96
V.3 Resultados	97
V.3.1 IR	98
V.3.2 EM-FAB+	99
V.3.3 RMN	100
V.3.4 Análisis de difracción de rayos-X	106
V.3.5 Estudios de Hammett	109
V.3.6 Mecanismos de formación	112
V.4 Conclusiones	115

Capítulo Sexto**VI. El caso de las 1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-*p*-R-acetofenonas.**

VI.1 RMN y estudios de Hammett	117
VI.4 Conclusiones	123

Capítulo Séptimo.**VII. Complejos de osmio de la 4-ferrocenil-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3-buten-2-ona. Estancia de Investigación en la Universidad Autónoma de Madrid.**

VII.1 Introducción	124
VII.2 Objetivo	125
VII.3 Resultados	126
VII.3.1 Reacción a temperatura ambiente (25°C).	
VII.3.2 Reacción a 45°C.	130
VII.3.3 Reacción a 85°C.	131
VII.4 Conclusiones	136

Conclusiones generales	137
-------------------------------	------------

Parte Experimental.

A. Investigación desarrollada en el Instituto de Química de la UNAM.	139
Síntesis de los ácidos 3-hidroxi-3-(<i>p</i> -R-fenil)-2-propenditióicos.	
Síntesis de los complejos (3-hidroxi-3-(<i>p</i> -R-fenil)-2-propenditioato-S,S')-bis(trifenilfosfina-P)cobre(I).	142
Síntesis de los ditioésteres 3-hidroxi-3-(<i>p</i> -R-fenil)-2-propenditioato de metilo.	146
Síntesis de los complejos [3-hidroxi-3-(<i>p</i> -R-fenil)-2-propenditioato de metilo-O,S]-bis(trifenilfosfina-P)copper(I)	148
Síntesis de los complejos Bis- $\{\mu_2$ -[metil-3-hidroxi-3-(<i>p</i> -R-fenil)-2-propenditioato-O,S]bis(trifenilfosfina-P)dicobre(I)	151
B. Estancia de Investigación en la Universidad Autónoma de Madrid.	154

Artículo publicado.

Resumen.

El uso de ligantes organoazufrados en compuestos de coordinación derivados de metales de transición es un tópico de gran relevancia. Al respecto, los compuestos de coordinación de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos son escasos, habiéndose propuesto dos formas de coordinación posibles para ellos: -S,S y -O,S, donde sólo se ha observado la primera.

En este trabajo y con el fin de estudiar la influencia del sustituyente en las capacidades coordinativas de una serie de ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos **1a-f**, al utilizar como herramienta el análisis de correlación tipo Hammett, se determinó que el átomo de carbono base de los átomos de azufre C-1 es el centro más afectado por el carácter electrónico del sustituyente. La obtención de seis nuevos complejos de cobre (I) de estos ligantes (**17a-e**) confirmó lo anterior. Los complejos **17b-e** presentaron un equilibrio tautomérico en disolución favorecido por sustituyentes electroattractores y en el caso de **17a** se propuso la formación de un complejo dinuclear de cobre(I).

Para estudiar la coordinación-O,S de los ligantes **1**, se sintetizaron los ditióésteres correspondientes (**22a-e**) encontrándose que la influencia del sustituyente en el anillo aromático determina una coordinación similar a las monotio- β -dicetonas, lo que se confirmó al obtener cinco nuevos complejos de cobre (I) (**24a-e**) derivados de los ditióésteres. La principal característica estructural de éstos es la formación de un anillo quelato de seis miembros que presenta deslocalización electrónica. Es conveniente mencionar que estos complejos se transformaron en condiciones térmicas en cuatro nuevos compuestos dinucleares de cobre(I) (**29b-e**).

Finalmente, extrapolando el análisis de tipo Hammett a las 1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-*p*-R-acetofenonas (**35a-e**) fue posible establecer que la influencia reactiva sobre C-1 permanece al sustituir los hidrógenos ácidos de la molécula, lo cual se confirmó al obtener cinco nuevos complejos derivados de Os₃(CO)₁₂ a partir de un ligante ferrocenílico **45**, el cual contiene en su estructura el fragmento C(O)CHC(S)S.

Abstract.

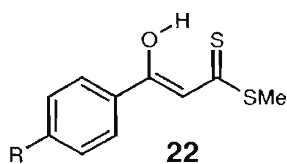
The use of sulfur ligands on transition metal coordination compounds is a topic in a constant development. It is worth noting the scarce information about coordination compounds of 3-hydroxi-3-(*p*-R-phenyl)-2-propenedithioic acids. Two coordination modes for this molecules are proposed: S,S- or O,S-coordination, however only the former has been observed.

The aim of this work is to understand the coordination capabilities of these ligands, by means of spectroscopical data analysis. Thus, as result of Hammett correlation analysis we were able to establish that thiocarbonyl carbon atom C-1 is the most affected center by the substituent R on the 3-hydroxi-3-(*p*-R-phenyl)-2-propenedithioic acids **1a-f**. This speculation was confirmed by the synthesis of six novels copper(I) complexes (**17a-e**) of these ligands. Tautomeric equilibrium in solution was greatly improved on these complexes and enhanced by electron-withdrawing substituents. For the compound **17a**, a dinuclear copper(I) structure was proposed.

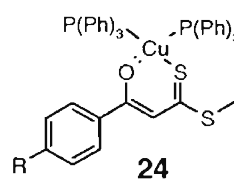
In order to study the O,S-coordination mode of ligands **1**, the synthesis of the corresponding dithioesters (**22a-e**) was performed. Five novel copper(I) complexes (**24a-e**) of these ligands were obtained and electronic delocalization over the 6-member quelated ring was displayed similar to monothio- β -diketones. It is worth mentioning that in ethanol reflux conditions complexes **24** yield four novel dinuclear copper(I) complexes (**29b-e**).

Likewise, various 1-(1,3-dithiolan-2-yliden)-*p*-R-acetophenones (**35a-e**) were analyzed by their corresponding Hammett correlation, concluding that in the absence of acid protons, electronic effects staying on center C-1. This reactivity was confirmed by the synthesis of five novel osmium carbonyl compounds from a ferrocenyl ligand **45** that shows the C(O)CHC(S)S fragment.

Los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo (22a-e)
y sus complejos [3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo-
O,S]bis(trifenilfosfina)cobre(I) (24a-e).

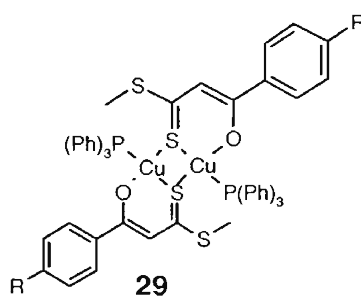


- 22a:** R = MeO
22b: R = Me
22c: R = H
22d: R = F
22e: R = Cl

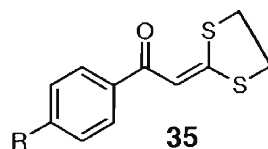


- 24a:** R = MeO
24b: R = Me
24c: R = H
24d: R = F
24e: R = Cl

Compuestos dinucleares derivados de los complejos [3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-
propenditioato de metilo-O,S]bis(trifenilfosfina)cobre(I) (29b-e).



- 29b:** R = Me
29c: R = H
29d: R = F
29e: R = Cl

Las 1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-*p*-R-acetofenonas (35a-e).

35a: R = MeO

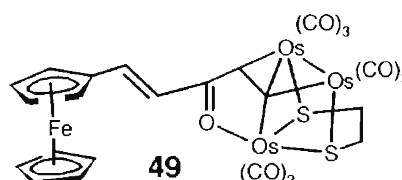
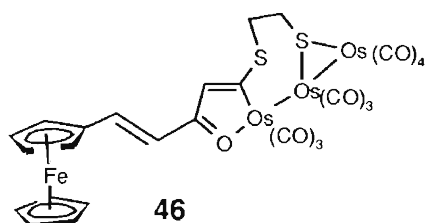
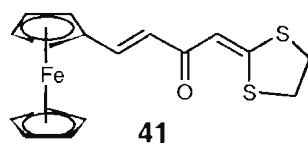
35b: R = Me

35c: R = H

35d: R = Cl

35e: R = Br

Estancia de Investigación en la Universidad Autónoma de Madrid.



Abreviaturas.

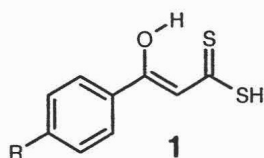
Ac-	Acetilo
Å	Amstrong.
FAB ⁺	Bombardeo con átomos rápidos (Fast Atom Bombardment).
¹³ C	Carbono-13.
r	Coefficiente de correlación lineal.
K _{eq}	Constante de equilibrio
σ	Constante de Hammett (sustituyente en posición <i>para</i>)
δ	Desplazamiento químico.
EM	Espectrometría de masas.
IR	Espectroscopía de infrarrojo.
HETCOR	Experimento de correlación heteronuclear ¹ H- ¹³ C.
COSY	Experimento de correlación homonuclear de protón.
³¹ P	Fósforo-31.
°	Grados
g.	Gramos.
IE ⁺	Impacto electrónico.
d	Intensidad débil (IR) o señal doble (RMN)
f	Intensidad fuerte (IR)
m	Intensidad media (IR) o señal múltiple (RMN)
Me-	Metilo
MeO-	Metoxilo
mL	Mililitros
ppm	Partes por millón.
v.g.	Por ejemplo (<i>verbi gratia</i>)
¹ H	Protón
P.f.	Punto de fusión.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
s	Señal simple (RMN) o desviación estándar (Hammett)
T _{amb}	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano.
ρ	Valor de la pendiente

INTRODUCCIÓN.

El desarrollo de la química en los últimos años ha dado origen a infinidad de aplicaciones en diferentes campos de la actividad industrial. Una de sus ramas, la química de coordinación, no ha sido la excepción en la cantidad y calidad de aplicaciones que genera, ya que los compuestos de coordinación se utilizan como fármacos contra enfermedades tales como el cáncer,¹ en la simulación de sitios enzimáticos² o como catalizadores en procesos tan importantes como la polimerización.³

Sin embargo, en algunas ocasiones las aplicaciones de los complejos dejan en segundo plano el estudio del enlace metal-donador, base de la Química.⁴

El tema central de la investigación que se describe en esta tesis, son los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos (**1**), que a pesar de ser conocidos desde hace más de un siglo,⁵ han sido poco estudiados en cuanto a sus capacidades coordinativas. En estos compuestos las aplicaciones prácticas han nublado el entendimiento de su capacidad coordinativa, y sus aplicaciones se limitan a un camino entre la oscuridad y el pragmatismo, debido a la falta de conocimiento de su causa y efecto.



En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado el estudio de ligantes que contienen el fragmento estructural **2**, evaluando principalmente su reactividad hacia compuestos carbonílicos de Fe(0).

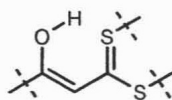
¹ Rosenberg, B.; *Nature*, **1968**, *222*, 385.

² John, E.; Bharadwaj, P. K.; Potenza, J. A.; Shugar, H. J.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3065. Bharadwaj, P. K.; Potenza, J. A.; Shugar, H. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1351.

³ Mitani, M.; Furuyama, R.; Mhori, J.; Saito, J.; Ishii, S.; Terao, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7888.

⁴ Frenking, G.; Frölich, N.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.

⁵ (a) Meyer, V.; *Ber.* **1888**, *21*, 353. (b) Kelter, C.; *Ber.* **1910**, *43*, 1252. (c) Kelter, C.; Schwars, A.; *Ber.* **1911**, *44*, 1698. (d) Kelter, C.; Schwars, A.; *Ber.* **1912**, *45*, 137.

**2**

Por este motivo, en el presente trabajo nos propusimos conocer las capacidades coordinativas de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos (que contienen el fragmento **2**) para sistematizar su reactividad frente a un centro metálico; para su mejor desarrollo, el trabajo se divide en siete capítulos:

En el capítulo primero, se analiza el comportamiento espectroscópico de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos (**1a-f**), para justificar el modo de coordinación-S,S, observado en los escasos complejos de coordinación informados en la literatura con estos ligantes.

Posteriormente, en el capítulo segundo se describe la síntesis de los complejos de cobre(I) de estos ligantes (**17a-e**), confirmando el comportamiento predicho por el análisis espectroscópico de los mismos en el primer capítulo.

Debido a que se han propuesto dos modos de coordinación para estos ligantes y que sólo se ha encontrado la coordinación-S,S, en el capítulo tercero se describe la síntesis y comportamiento espectroscópico de los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo (**22a-e**), identificando las similitudes y diferencias con los ditióácidos.

En el capítulo cuarto, se detalla la obtención de los complejos de coordinación de cobre(I) de los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo (**27a-e**), estableciéndose cuál es la influencia del sustituyente en el anillo aromático, sobre su estabilidad y reactividad.

En el capítulo quinto, se describe la obtención de compuestos dinucleares derivados de los complejos de cobre(I) de los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo (**29b-e**) esto permite confirmar su reactividad.

Posteriormente, en el capítulo sexto se analizan algunas 1-(1,3-ditiofan-2-ilideno)-acetofenonas (**34a-e**), encontrándose que el comportamiento de estos sistemas es análogo al de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos y sus ésteres; asimismo se propone un comportamiento general para el fragmento **2**.

En el capítulo séptimo, se confirma el comportamiento antes mencionado, al estudiar la reactividad de un ligante de tipo ferrocénico **40** frente a complejos organometálicos de osmio(0). Esta última parte es resultado de una estancia de investigación en la Universidad Autónoma de Madrid, España.

JUSTIFICACIÓN.

Los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos o los ésteres metílicos de los mismos se han utilizado para modificar resinas de poliestireno en la separación de mezclas de metales de transición,^{6,7} como parte de electrodos de membrana líquida en la detección de iones Ag,⁸ como agentes extractantes,⁹ como posibles metalomesógenos para la formación de cristales líquidos¹⁰ o en compuestos para crecimiento del cabello.¹¹

Sin embargo, en uno solo de estos trabajos se ha determinado la estructura de los complejos obtenidos⁵ y no existe hasta el momento un estudio sistemático de su capacidad coordinativa que permita modificar o proponer aplicaciones para estos compuestos.

Por consiguiente, surgió la propuesta de estudiar el comportamiento coordinativo de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos, comparándolo con el de sus éteres metílicos y el de los cetenditioacetales correspondientes, con el fin de conocer un poco mas al respecto.

⁶ Liu, C.-Y.; Lih, J.-J.; *Fresenius, Z. Anal. Chem.* **1988**, *332*, 171.

⁷ Lih, J. J.; Yeh, K. Y.; Liu, C. Y.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1990**, *336*, 12.

⁸ (a) Galan-Vidal, C. A.; Paez-Hernandez, M. E.; Cuellar-Cruz, M.; Perez-Lopez, B.; Lopez-Martinez, E.; Pliego-Canton, T. C.; Alvarez Toledano, C.; *Sensors & Chemometrics* **2001**, *39*. (b) Galan-Vidal, C. A.; Paez-Hernandez, M. E.; Cuellar-Cruz, M.; Perez-Lopez, B.; Portillo-Ortega, G.; Alvarez-Toledano, C.; *Rev. Mex. Fis.* **2000**, *46(Supl. 2)*, 132.

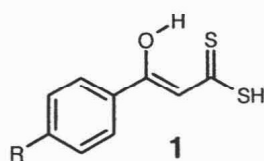
⁹ Maurelia, R.; Leon, G.; Oliva, A.; *Polyhedron* **1989**, *8*, 2723.

¹⁰ Saumweber, R.; Robl, C.; Wiegand, W.; *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 83.

¹¹ Oda, Y.; Kubota, S.; Hiraga, K.; Koga, H.; Niwono, Y.; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1995**, Pat. No. JP 07196666.

HIPÓTESIS.

Dado que los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos (**1**) contienen en su estructura un sistema π -deslocalizado entre el anillo aromático, el enol y el ditióico, entonces un cambio en el ambiente electrónico de esta clase de moléculas deberá influir en sus capacidades coordinativas, modificando el comportamiento reactivo de sus complejos de coordinación.

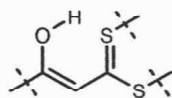


OBJETIVOS GENERALES:

- Estudiar la influencia del sustituyente en posición *para* del anillo aromático, sobre el comportamiento coordinativo de los átomos donadores S y O, tanto de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos así como de sus derivados.
- Sintetizar una serie de complejos de cobre(I) de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos, y algunos de sus derivados de éste, utilizando el comportamiento coordinativo identificado anteriormente como estrategia para obtener estructuras moleculares de arquitectura definida.

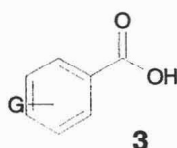
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Llevar a cabo un análisis de correlación tipo Hammett de los datos de RMN de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos, con el fin de contribuir al entendimiento del modo de coordinación preferente en estos compuestos.
- Obtener los complejos de cobre(I) de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos, a efecto de corroborar el comportamiento coordinativo predicho por el análisis de Hammett.
- Sintetizar los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo y así modificar la reactividad de los ditioácidos hacia la coordinación-O,S.
- Preparar los complejos de cobre(I) de los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioatos de metilo, evaluando la influencia electrónica del sustituyente sobre la estabilidad y reactividad de los mismos.
- Llevar a cabo un estudio de correlación tipo Hammett de las 1-(1,3-ditioan-2-iliden)-4'-R-acetofenonas (que no contienen protones ácidos), comparando los resultados obtenidos con los ditioácidos y ditioésteres, con el fin de prever un patrón de reactividad general del fragmento 2.

**2**

GENERALIDADES: EFECTOS DE LA ESTRUCTURA SOBRE LA REACTIVIDAD.

Un instrumento cuantitativo utilizado para correlacionar la estructura de los compuestos con su reactividad, es la ecuación de Hammett (**Ecuación 1**).¹² En esta se estableció originalmente una relación empírica entre las constantes de disociación de diferentes ácidos benzoicos **3** con respecto al grupo sustituyente G (**Figura 3**)



$$\text{Log } (k/k_0) = \rho\sigma \quad (1)$$

Figura 3.

En esta ecuación, (k/k_0) es la relación entre las constantes de disociación con un sustituyente determinado k y sin sustituyente k_0 ; ρ es la constante de reacción característica para determinadas condiciones de temperatura y disolvente; σ es una constante determinada por Hammett para cada sustituyente del anillo aromático.

La posición que ocupa el sustituyente en el anillo aromático tiene diferentes efectos en el sitio que se está evaluando. Hay tres efectos principales: estéricos, resonantes e inductivos. Se sabe que en la posición *orto* predomina la presencia de los efectos estéricos en la posición *para* se observan conjuntamente efectos resonantes e inductivos, mientras que en la posición *meta* sólo influyen los efectos inductivos. Por lo tanto el valor de la constante depende de la posición que ocupen los sustituyentes con respecto al sitio de reacción. Así cuando los grupos se localizan en posición *para*, tienen valores negativos para los electrodonadores y positivos en grupos electroattractores.¹³

Al respecto, al graficar los valores de $\text{Log } (k/k_0)$ contra σ para cada sustituyente (**Figura 4**), se obtiene una recta, donde el valor de la pendiente (m) corresponde a la

¹² Johnson, C. D.; *The Hammett Equation*, Cambridge University press: Londres 1980.

¹³ Jaffé, H. H.; *Chem. Rev.* 1953, 53, 191. Hansch, C.; Leo, A.; Unger, S.; Kim, H. D.; Nikaitani, D.; Lien, E. J.; *J. Med. Chem.* 1973, 16, 1207. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W.; *Chem. Rev.* 1991, 91, 165.

constante de reacción ρ , indicando el grado de afectación electrónica de la reacción,¹⁴ de tal forma que una pendiente mayor refleja una influencia mayor de la reacción para un determinado tipo de sustituyente.

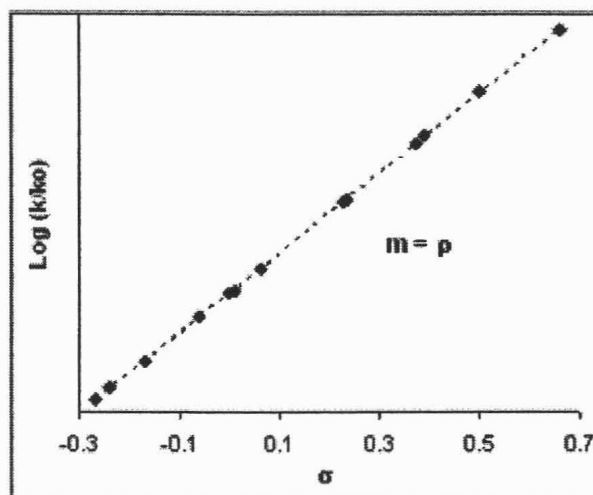


Figura 4. Gráfica de los valores de la constante de disociación de los ácidos benzoicos **3** contra la constante σ de Hammett [Tomado de March¹⁰]

Por otro lado, tanto las vibraciones de los enlaces como el ambiente químico de los núcleos se ven afectados por el cambio de densidad electrónica en la molécula y puede cuantificarse el grado de afectación por medio de una correlación de Hammett. Aunque la ecuación de Hammett proviene de la medición de constantes de equilibrio, también se ha encontrado correlaciones con mediciones de IR, RMN y EM,¹⁵ lo cual amplía las posibilidades de aplicación de esta herramienta.

Con respecto a la RMN, el desplazamiento químico de un átomo (protón, carbono, etc) expresado en ppm, depende de la densidad electrónica que posea éste como consecuencia de su ambiente químico.^{16,17} Por lo tanto, una señal en frecuencias altas (a campos bajos) tiene menor densidad electrónica que una señal en frecuencias bajas (a campos altos). Entonces un sustituyente en la molécula que done o retire densidad electrónica afecta directamente la posición del desplazamiento químico de ese centro. En

¹⁴ Exner, O.; *Correlation Analysis of Chemical Data* Plenum press: Nueva York, 1988, p 69.

¹⁵ March, J.; Smith, M. B.; *Advanced Organic Chemistry*. 5th ed.; J. Wiley: New York, 2001; p. 368.

¹⁶ Friebolin, H.; *Basic One- and Two-dimensional NMR Spectroscopy* Wiley VCH: Weinheim, 1998, p. 22.

¹⁷ Iggo, J. A.; *NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry* Oxford University Press: New York, 1999, p. 9.

consecuencia, aplicando el análisis de Hammett a una señal determinada, es posible cuantificar su densidad electrónica.

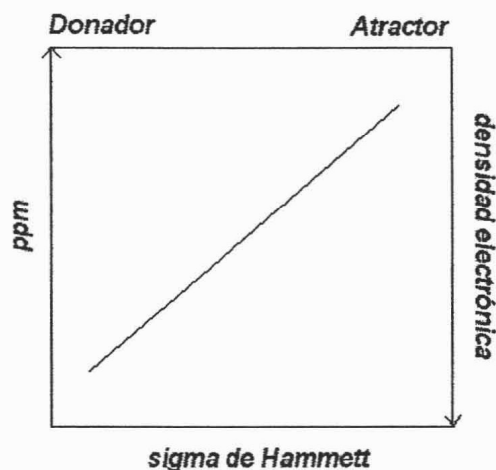


Figura 5. Gráfica de Hammett que ilustra una correlación entre los valores de σ contra un desplazamiento químico dado.

Con esta premisa en mente, al graficar el desplazamiento químico del átomo en análisis contra la constante de Hammett (**Figura 5**) y observarse una correlación lineal, la pendiente de la recta proporcionará información valiosa. Por ejemplo (**Gráfica 2**), si la pendiente es positiva, la densidad electrónica de dicho centro disminuye con grupos electroattractores y viceversa.

Asimismo, como el valor absoluto de ρ proporciona el grado de afectación electrónica, puede considerarse como un parámetro para evaluar la sensibilidad relativa de dicho centro en compuestos similares y observar qué átomo se ve más afectado, identificando con ello el sitio reactivo de la molécula.

PRIMER CAPÍTULO.

I. LOS ÁCIDOS 3-HIDROXI-3-(P-R-FENIL)-2-PROPENDITIOICOS.

I.1 Antecedentes.

A diferencia de los ácidos carboxílicos, los compuestos ditiocarboxílicos **4** son menos estables ya que descomponen fácilmente al aire o en solución y por lo tanto existen pocos ejemplos de ellos¹⁸ y de sus compuestos de coordinación,¹⁹ sobre todo si se comparan con los ditiolatos **5** y ditiocarbamatos **6** (Figura I.1).

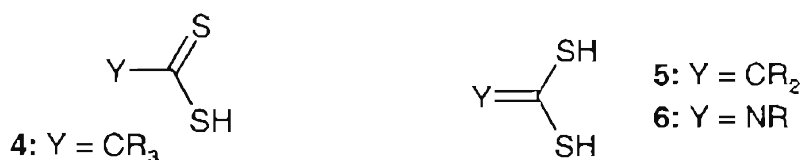


Figura I.1

Es bien conocido que este tipo de ligantes forman complejos metálicos con interacciones de enlace fuertes que tienen aplicación en diferentes ramas de la industria²⁰ y presentan la capacidad de coordinarse de forma quelato, puente, tridentado o tetradentado,²¹ (Figura I.2), tanto en forma neutra como aniónica;²² esto hace que sean interesantes bloques constructores de diferentes estructuras moleculares, incrementándose las posibilidades de obtener especies mono y polinucleares.²³

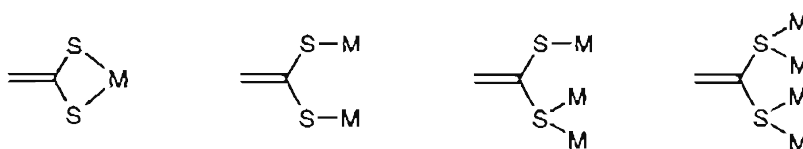


Figura I.2. Modo de coordinación de los ligantes tipo ditiolato 5.

¹⁸ Wertheim, E.; *J. Am. Chem. Soc.* 1931, 53, 4037. Akerström, S.; *Acta Chem. Scand.* 1956, 10, 699.

¹⁹ Delvaraj, T. C.; Lai, G. X.; Vittal, J. J.; *Inorg. Chem.* 2000, 39, 1329.

²⁰ Coucouvanis, D.; *Prog. Inorg. Chem.* 1970, 11, 233.

²¹ Liu, C. W.; Liaw, B.-J.; Wang, J.-C.; Keng, T.-C.; *Inorg. Chem.* 2000, 39, 1329.

²² Su, W.; Hong, M.; Wang, J.; Liang, Y.; Zhao, Y.; Gao, R.; Zhou, Z.; Chan, A. S. C.; *Inorg. Chim. Acta* 2002, 331, 8.

²³ Entre otros ejemplos: (a) Vicente, J.; Chicote, M. T.; Huertas, S.; Bautista, D.; Jones, P. G.; Fischer, A. K.; *Inorg. Chem.* 2001, 40, 2051. (b) Vicente, J.; Chicote, M. T.; Huertas, S.; Jones, P. G.; Fischer, A. K.; *Inorg. Chem.* 2001, 40, 6193.

Para los ditiolatos se observa que ambos átomos de azufre (con hibridación sp^3) tienen una alta capacidad para coordinarse a centros metálicos debido a la disponibilidad de los pares de electrones libres en el átomo de azufre.

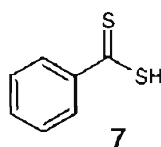
A diferencia de los ditiolatos **5** y ditiocarbamatos **6**, para los ditióácidos **4** se han encontrado únicamente dos posibles modos de coordinación, ya sea como ligante mono- o bi-dentado (Figura I.3). Como se observa el átomo de azufre que presenta un doble enlace con el carbono (en hibridación sp^2 o p^3) tiene menor capacidad de coordinar al metal a diferencia del otro átomo de azufre (en hibridación sp^3).



Figura I.3. Modos de coordinación de los ditióácidos **4**.

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

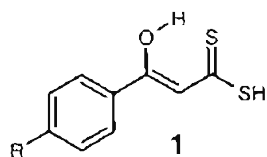
En complemento con la capacidad coordinativa, la estabilidad de los ditióácidos se incrementa dependiendo del sustituyente presente en ésta funcionalidad. Así, se conocen complejos del ácido ditiobenzóico **7**,²⁴ donde el grupo fenilo estabiliza la función ditióácido y con ello sus compuestos de coordinación.



Los ditióácidos conjugados a cetonas aromáticas son sistema más estables, sin embargo, hay pocos ejemplos de compuestos de coordinación con este tipo de ligantes.

²⁴ Camus, A.; Marsich, N.; Nardin, G.; *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 389.

I.2 Objetivo.



Para los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos (**1**) algunos autores han propuesto que pueden tener dos formas de coordinación:^{1,25,26,27} por medio de ambos átomos de azufre formando anillos quelato de cuatro miembros **8** o por un átomo de azufre y un átomo de oxígeno formando un anillo quelato de seis miembros **9** (Figura I.4). Sin embargo sólo se ha observado la coordinación-S,S presumiblemente debido a la mejor capacidad donadora de los átomos de azufre en comparación al átomo de oxígeno.

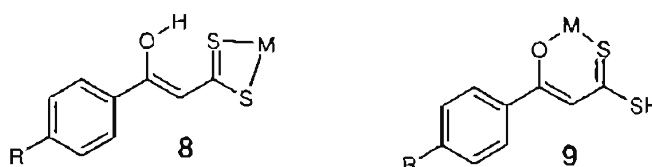


Figura I.4

Dado que Larsson²⁸ identificó una correlación de tipo Hammett en el protón de tipo enólico de los ditióicos **1**, en el presente capítulo, el objetivo planteado es el establecer una posible correlación de tipo Hammett, con base en los desplazamientos químicos de RMN ¹³C de **1**, contribuyendo de esta manera al entendimiento de las formas de coordinación encontradas para estos ligantes.

I.2 Resultados.

Los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos, se conocen⁵ desde 1888 y se preparan generalmente por la condensación en medio básico de disulfuro de carbono y la acetofenona correspondiente. Mediante algunos estudios se ha demostrado que su

²⁵ Weignad, W.; Bosl, K.; Polbom, K.; *Chem. Ber.* 1990, 123, 1339.

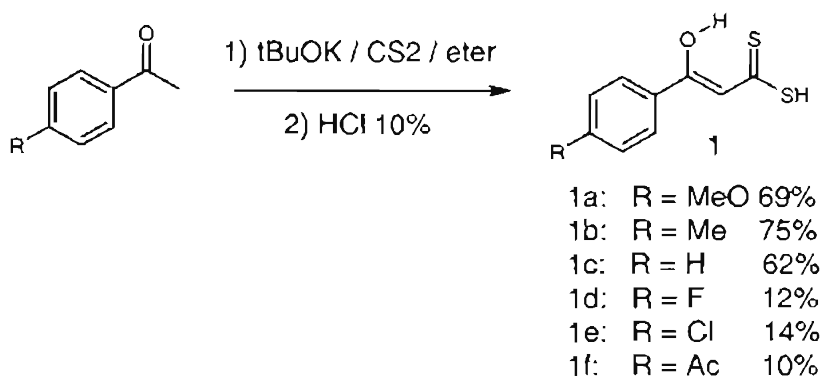
²⁶ Coucouvanis, D.; Fackler, J. P., Jr.; *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 1346.

²⁷ Caffery, M. L.; Coucouvanis, D.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975, 37, 2081.

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

obtención depende del disolvente y en mayor grado, de la base empleada.^{29,30} En el presente trabajo se utiliza el método más optimizado, reportado por Larsson y Laweson,²⁴ modificándose el proceso de purificación.

En general, la condensación de acetofenona (o sus derivados *para*-sustituídos) con disulfuro de carbono, en presencia de dos equivalentes de *ter*-butóxido de potasio, permitió obtener la serie de compuestos, de acuerdo al **Esquema I.1**.



Esquema I.1.

La purificación se realizó por medio de una extracción básica con un sistema agua/diclorometano. La fracción acuosa se acidificó con una disolución de HCl hasta la precipitación del compuesto, el cual se filtró y secó a vacío. Experiencias previas demuestran que los productos obtenidos por el método de Larsson no modificado, contienen aún impurezas del proceso que podrían interferir en la coordinación, por lo que este paso es una aportación a la síntesis ya reportada²⁸.

Los rendimientos obtenidos reflejan claramente que con sustituyentes electrodonadores en el anillo aromático se obtiene un mejor rendimiento que con respecto a los grupos electroattractores.

Los compuestos **1a-f** son sólidos de color amarillo de apariencia terrosa y fueron caracterizados por espectrofotometría de infrarrojo (IR), espectrometría de masas por impacto electrónico (EM-IE⁺) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹H) y

²⁹ Thuillier, A.; Vialle, J.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1959, 1398.

³⁰ Thuillier, A.; Vialle, J.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 2182.

carbono-13 (RMN ^{13}C). Sus datos espectroscópicos coinciden con lo reportado en la literatura.¹¹ Al respecto, es importante resaltar que la RMN de ^{13}C no había sido informada previamente.

1.2.1 IR.

Los datos obtenidos por la espectrofotometría de IR permitieron identificar las principales características estructurales de los compuestos **1a-f**. En la **Tabla I.1** se resumen las señales más importantes.

Tabla I.1. Datos de IR (cm^{-1}) de los ligantes **1**.

	1a (MeO)	1b (Me)	1c (H)	1d (F)	1e (Cl)	1f (Ac)
$\nu(\text{O-H}\dots\text{S})$	3430	3433	3431	3445	3440	3430
$\nu(\text{S-H})$	2469	2498	2512	2495	2550	2502
$\nu(\text{C=O})$	1602	1605	1591	1594	1592	1580
$\nu(\text{C=C})$	1500	1551	1550	1562	1557	1551
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	1434	1427	1453	1434	1421	1427
$\nu(\text{C-S})$	1233	1251	1245	1228	1240	1237
$\nu(\text{C-S})$	588	550	550	548	545	588

En general, en los espectros de IR se observan entre 2550 y 2450 cm^{-1} una o dos bandas de intensidad débil, correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{S-H})$ características de la función ditióico.²⁴ Se observa también la presencia de una banda ancha de intensidad débil, centrada en 3430 cm^{-1} , asignada a la vibración $\nu(\text{O-H})$, característica de un enol, que forma un puente de hidrógeno intramolecular fuerte³¹ con el átomo de azufre del ditióico. En la región comprendida entre 1550 y 1610 cm^{-1} se observan dos vibraciones intensas pertenecientes al sistema carbonílico α,β -insaturado. Normalmente la primera de ellas se asigna a la vibración de tensión asimétrica del enlace $\nu(\text{C=O})$ y la segunda a la vibración de tensión $\nu(\text{C=C})$ ²⁷. Para estos compuestos la primera banda es de menor intensidad que la segunda, debido a la coplanaridad entre el grupo fenilo y el

³¹ Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed.; J. Wiley: New York, 1991; p 117.

sistema carbonílico α,β -insaturado³². La vibración ($\text{C}=\text{O}$) se observa a menor valor de frecuencia de lo esperado para las cetonas α,β -insaturadas debido a la interacción entre el átomo de S y el grupo CO, a través de un sistema π -conjugado. Se observa además que la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ se desplaza hacia frecuencia menor, conforme se incrementa el carácter electrotractor del sustituyente en el anillo aromático. En la región comprendida entre 1225 y 1265 cm^{-1} aparece una banda intensa, que se asignó a la vibración ($\text{C}=\text{S}$) y una débil entre 545 y 590 cm^{-1} de la vibración ($\text{C}-\text{S}$).

I.3.2 EM-IE⁺.

Los análisis de EM-IE⁺ permiten de manera complementaria llevar a cabo la identificación de los compuestos de tipo 1, a través de los correspondientes iones moleculares. Al respecto, Larsson y Lawesson²⁸ propusieron un patrón de fragmentación para estos compuestos, que se reproduce en la Figura I.5.

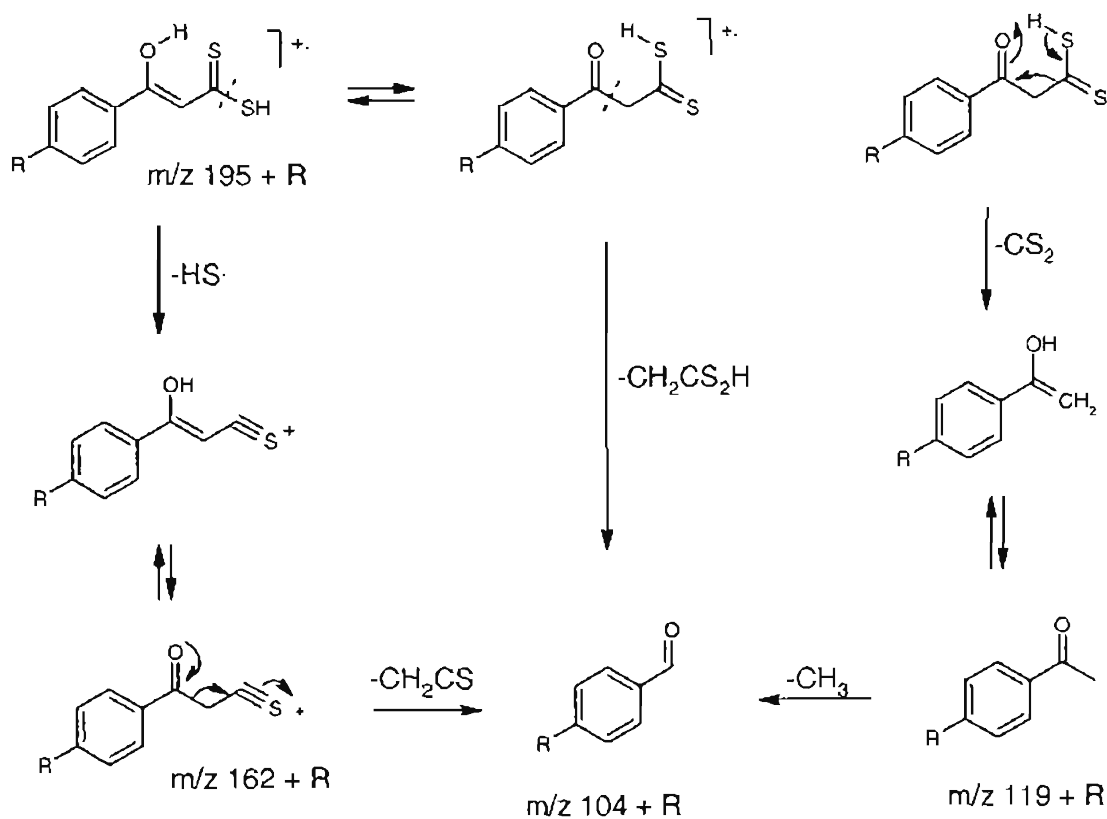


Figura I.5. Patrón de fragmentación de los ligantes 1 [Tomado de Larsson²⁸].

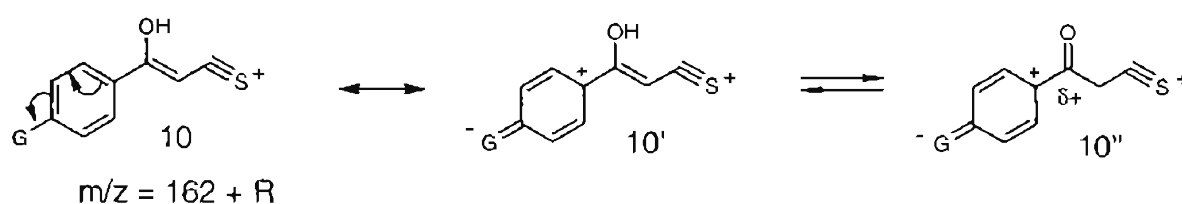
³² Yates, P.; Lynch, R.; Moore, R. D.; *Can. J. Chem.* 1971, 49, 1467.

En consecuencia, es apropiado comentar que en el presente trabajo se observaron la mayoría de los picos correspondientes a las fragmentaciones propuestas por Larsson, excepto el fragmento $m/z [119 + R]^+$, el cual corresponde al peso molecular de la acetofenona utilizada en la síntesis del compuesto (acetofenona, 4'-metilacetofenona, etc.). La ausencia de tal fragmento se debe probablemente a que en el proceso de purificación implementado en el presente trabajo se elimina la acetofenona que no reaccionó.

Tabla I.2. Intensidad relativa de los picos identificados en EM-IE⁺ de los compuestos 1.

m/z	1a	1b	1c	1d	1e	1f	Asignación
195 + R	67.9	57.1	64.8	67.9	59.9	100	M ⁺
162 + R	100	100	100	100	100	39.6	[M-SH] ⁺
104 + R	79.9	48.2	43.3	79.9	52.8	52.8	[M-C ₂ H ₃ S ₂] ⁺

El pico base en todos los espectros corresponde a la pérdida de 33 unidades (-SH) a partir del ión molecular, excepto para 1f, donde el pico base es el ión molecular (Tabla I.2). En este caso la presencia en el anillo aromático del grupo electroatractor fuerte (acetilo) desfavorece por efecto resonante la estabilidad de dicho fragmento (Esquema I.2).



Esquema I.2.

En general, la pérdida del fragmento -SH muestra la facilidad de estos compuestos hacia la activación del enlace C-S, lo cual concuerda con la reactividad observada con ligantes similares frente a carbonilos de Fe(0)³³ y Ru(0)³⁴ (Figura I.6).

³³ (a) Ortega-Jiménez, F.; Ortega-Alfaro, M. C.; López-Cortés, J. G.; Gutiérrez-Pérez, R.; Toscano, R. A.; Velasco-Ibarra, L.; Peña-Cabrera, E.; Alvarez-Toledano, C.; *Organometallics* 2000, 19, 4127. (b) Ortega-Alfaro, M. C.; Gutiérrez-Pérez, R.; Sharma, P.; Gómez, E.; Toscano, R. A.; López-Cortés, J. G.; Punieres-Carrillo, J. G.; Alvarez-Toledano, C.; *Trends in*

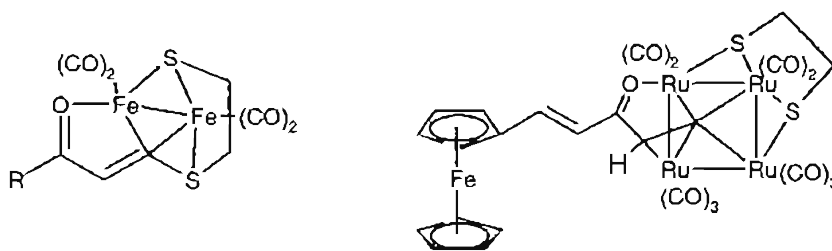
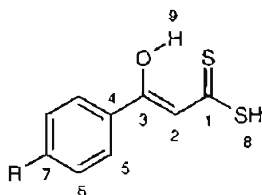


Figura I.6.

I.3.3 RMN.

Los datos obtenidos en RMN ^1H para los ligantes **1**, confirman plenamente su estructura (v.g. **Figura I.7**) y las señales más importantes se resumen en la **Tabla I.3**.

Tabla I.3. Datos de RMN ^1H (ppm) para los compuestos **1**.

		1a (MeO)	1b (Me)	1c (H)	1d (F)	1e (Cl)	1f (Ac)
^1H	R	3.88	2.41	7.55	—	—	2.65
	H-8	5.33	5.38	5.42	5.42	5.45	5.3
	H-2	6.94	6.95	6.96	6.89	6.90	6.97
	H-5	6.96	7.77	7.68	7.88	7.81	7.96
	H-6	7.87	7.26	7.46	7.14	7.44	8.03
	H-9	15.45	15.38	15.35	15.35	15.38	15.26

Organom. Chem. 2002, 4, 19. (c) Alvarez-Toledano, C.; Delgado, E.; Donnadieu, B.; Hernández, E.; Martín, G.; Zamora, F.; *Inorg. Chim. Acta* 2003, 351, 119.

^{2d} Alvarez-Toledano, C.; Delgado, E.; Donnadieu, B.; Gómez, M. A.; Hernández, E.; Martín, G.; Ortega-Jiménez, F.; Zamora, F.; *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 562.

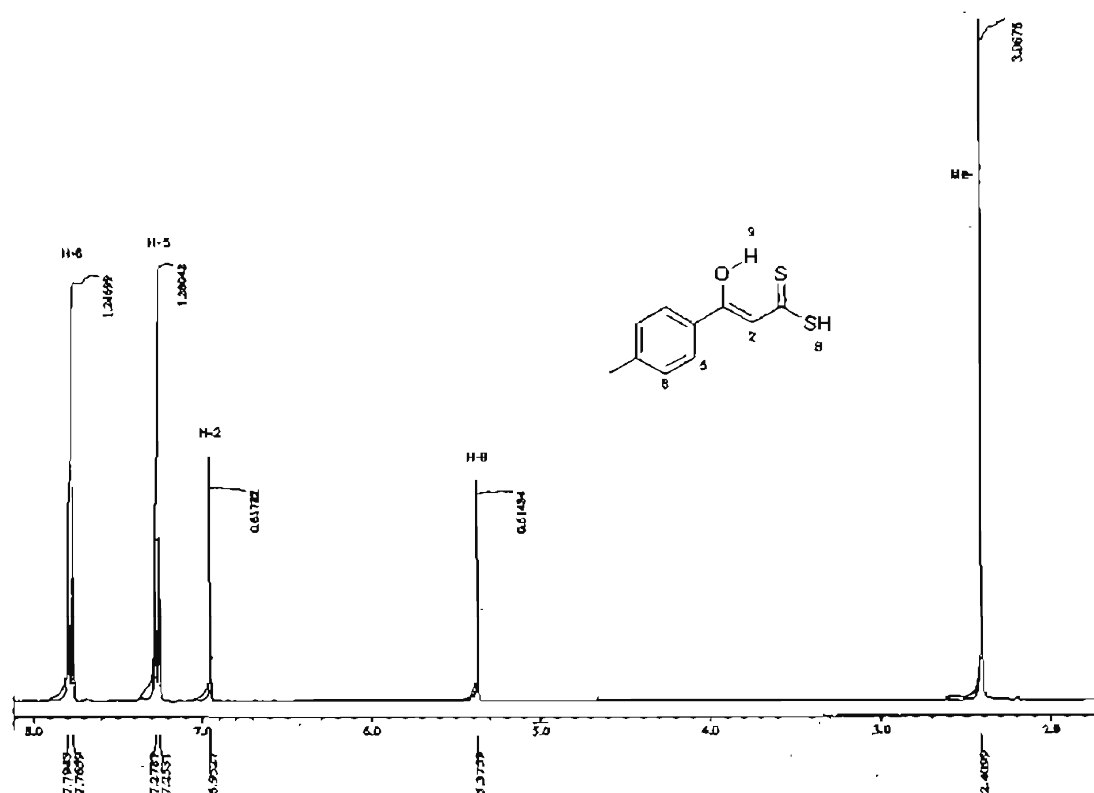


Figura I.7. Espectro de RMN ¹H del compuesto 1b.*

En general los espectros de 1a-f muestran entre δ 5.30 y 5.50 una señal simple que intercambia con agua deuterada (D₂O) y que se asigna al protón ditiocácido H-8. Entre δ 6.9 y 7.0 se observa una señal simple correspondiente al hidrógeno vinílico H-2. Las señales de los protones aromáticos aparecen como un sistema AA'BB', excepto para el derivado 1d (R = F) que tiene un sistema más complicado por la presencia de los acoplamiento F-H, además de los correspondientes a H-H (Figura I.8).

* La señal del protón de tipo enólico no se muestra en el espectro.

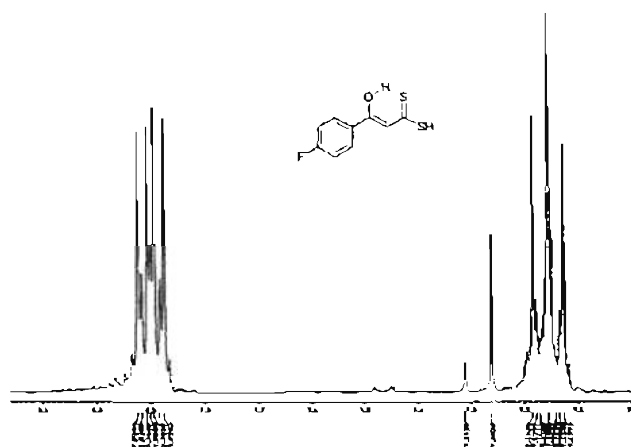


Figura I.8. Protones aromáticos del compuesto 1d.

En la región comprendida entre δ 15.25 y 15.45 se observa una señal simple que pertenece al protón de tipo enólico H-9, su desplazamiento hacia campos bajos se debe a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular con el átomo de azufre.

Los datos de RMN de ¹³C aportan información adicional a la caracterización de estos compuestos (Tabla I.4, v. g. Figura I.9). En general, en los espectros se observa una señal en la región de δ 107.0 a 108.0 que se asigna a un carbono de tipo vinílico (C-2), hacia campos bajos se observan las señales de los átomos de carbono aromáticos (δ 114 - 166). Una señal pequeña entre δ 170.0 y 174.0 que coincide con los valores reportados para β -oxotioésteres,³⁵ se asignó al carbono base del enol (C-3).

³⁵ Bridges, A. J.; Whitman, G. H.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1975, 2, 1603.

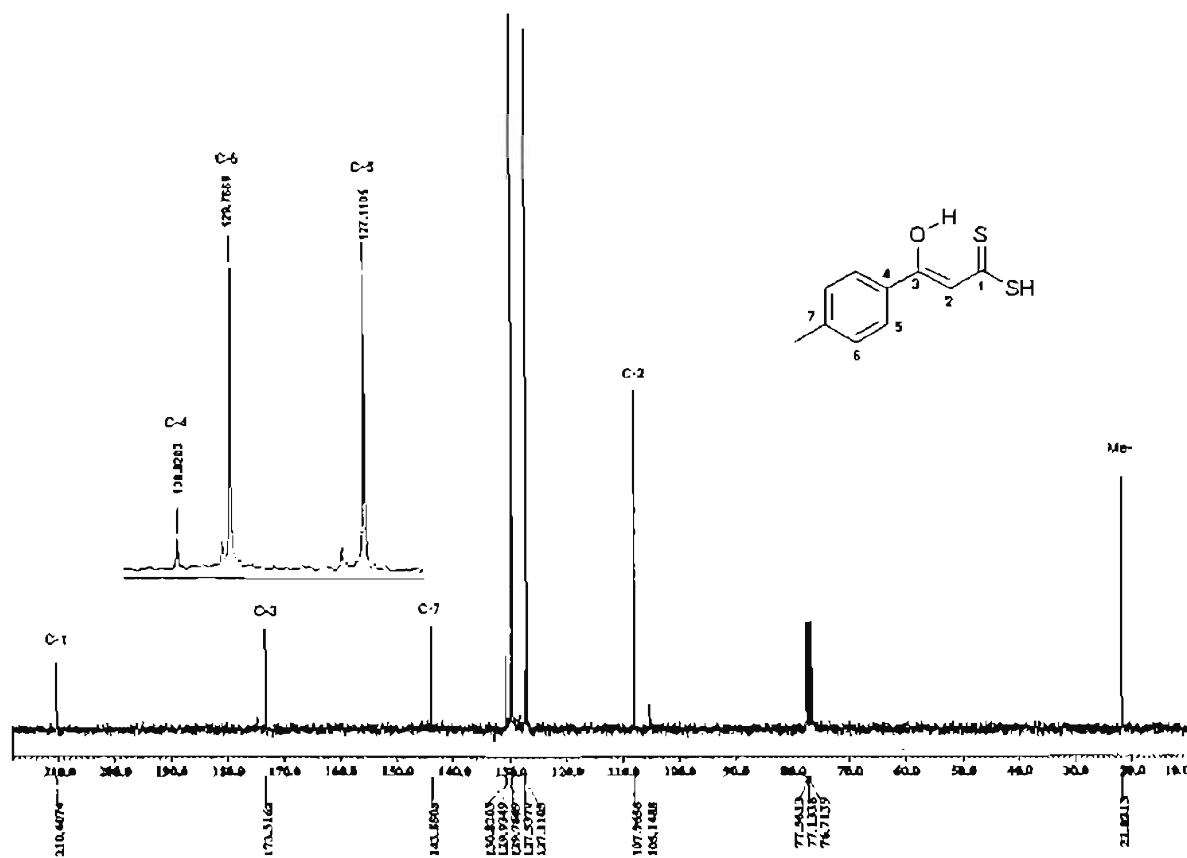


Figura I.9. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 1b.

La señal que aparece en la región de δ 209 a 213.0, de acuerdo con lo observado en la literatura,²⁴ se asigna al átomo de carbono del ditionoácido (C-1).

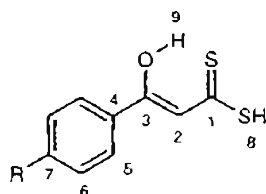


Tabla I.4. Datos de RMN ^{13}C (ppm) para los compuestos 1.

		1a (MeO)	1b (Me)	1c (H)	1d (F)	1e (Cl)	1f (Ac)
^{13}C	R	55.6	21.8	—	—	—	26.9
	C-2	107.5	107.9	108.2	107.9	107.9	108.7
	C-6	114.4	129.8	127.0	116.3	129.3	127.1
	C-4	125.7	130.8	133.8	129.9	132.2	139.7
	C-5	129.2	127.1	129.0	129.4	128.3	128.3
	C-7	163.6	143.8	132.7	165.5	138.9	137.9
	C-3	173.2	173.3	172.9	171.7	171.4	170.7
	C-1	209	210.4	211.4	211.4	212.1	212.9

I.3.4 Estudios de Hammett.

Larsson demostró que el desplazamiento químico del protón enólico H-9 presenta una correlación de tipo Hammett con el sustituyente del anillo aromático²⁸ (Ecuación I.1, Figura I.10). De estos análisis podemos concluir que la presencia de sustituyentes electrodonadores hace que se incremente el grado de acidez del protón enólico H-9.

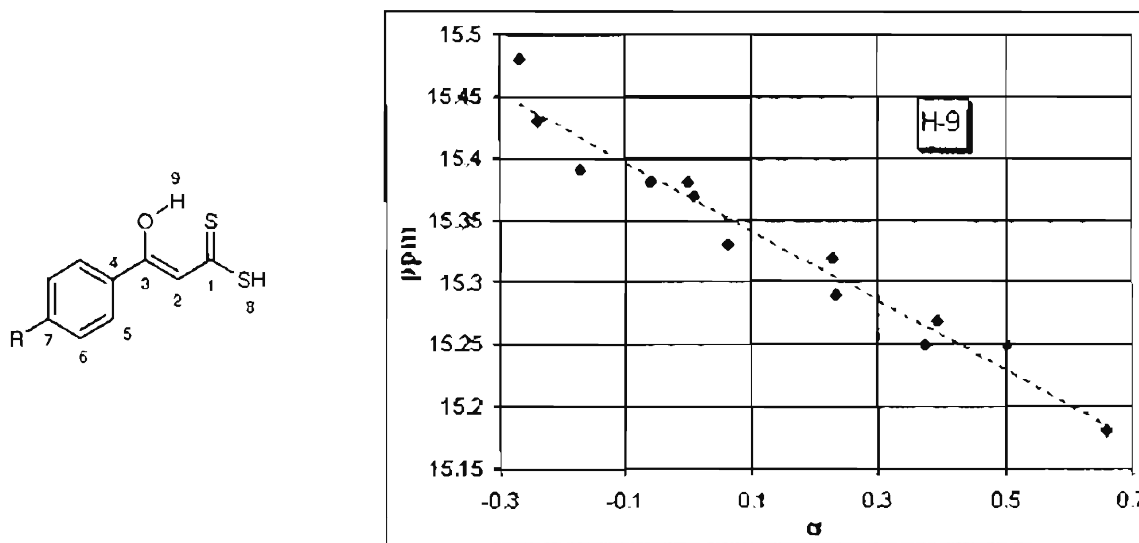


Figura I.10. Correlación de Hammett de H-9 en los compuestos 1.²⁸

$$\delta = 15.38 - 0.315 \sigma \quad r=0.976 \quad s=0.083 \quad (I.1)$$

R = *p*MeO-, *p*Et-, *p*Me-, H-, *p*Ph-, *p*F-, *p*Cl-, *p*Br-, *m*Cl-, *m*Br-, *p*Ac-, *p*CN-.

Por otro lado, ya que el átomo de carbono C-3 está directamente unido al átomo de oxígeno, el cual es un donador potencial de pares de electrones en la molécula, se llevó a cabo un análisis de su desplazamiento químico en RMN ¹³C, por medio de una correlación de tipo Hammett (Figura I.11, Ecuación I.2).

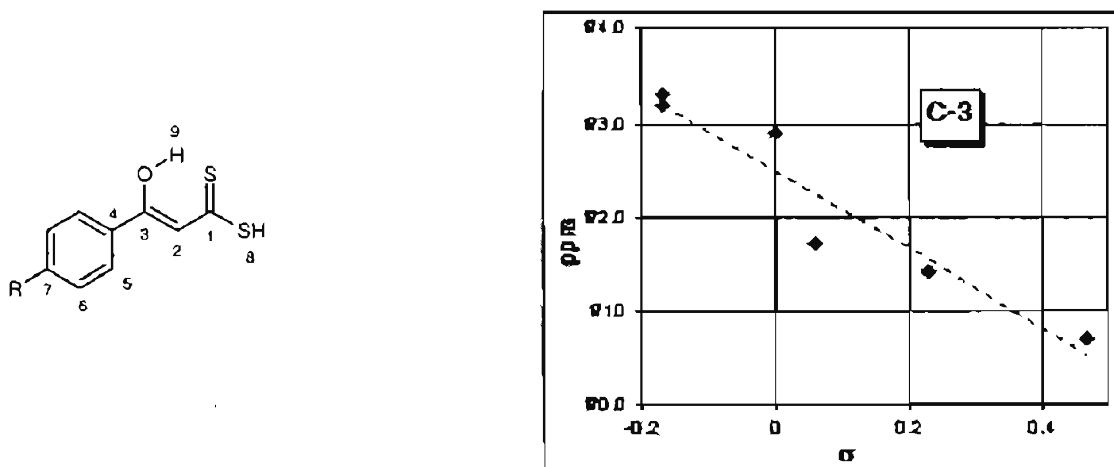


Figura I.11. Correlación de Hammett del C-3.

$$\delta = 172.5 - 3.83 \sigma \quad r=0.961 \quad s=1.081 \quad (1.2)$$

R = *p*MeO-, *p*Me-, H-, *p*F-, *p*Cl-, *p*Ac-.

Como se describió anteriormente, se considera que a menor desplazamiento químico de un átomo, su densidad electrónica disminuye. Entonces de acuerdo con la gráfica se deduce que los sustituyentes electrodonadores en el anillo aromático disminuyen la densidad electrónica de C-3, mientras que sustituyentes electroattractores la incrementan. Los datos de IR, para la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$, concuerdan con lo anterior.

De igual forma, se encontró una correlación lineal de tipo Hammett para el átomo de carbono C-1, con respecto a los diferentes sustituyentes (**Figura I.12 y Ecuación I.3**)

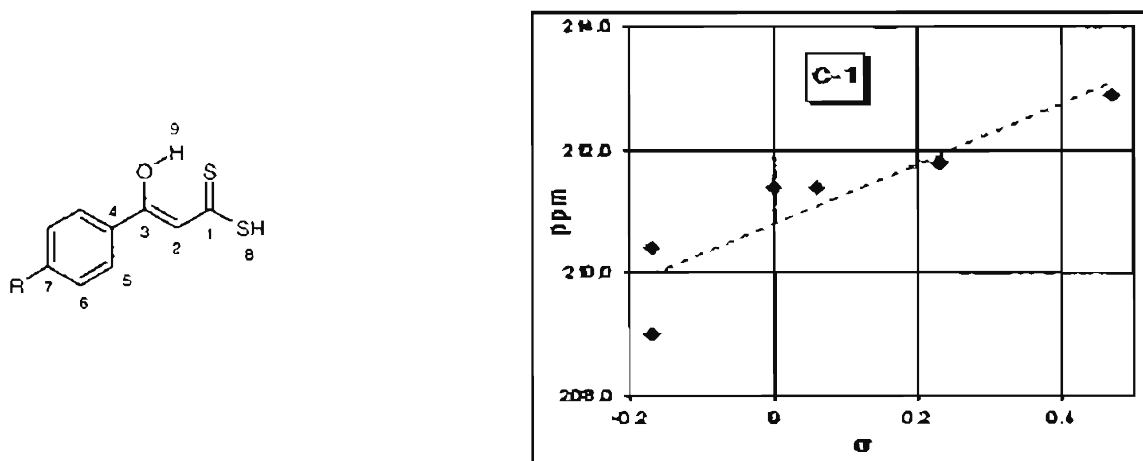


Figura I.12. Correlación de Hammett del C-1.

$$\delta = 210.8 + 4.83 \sigma \quad r=0.962 \quad s=1.36 \quad (I.3)$$

$$R = p\text{MeO}^-, p\text{Me}^-, \text{H}^-, p\text{F}^-, p\text{Cl}^-, p\text{Ac}^-.$$

De acuerdo con el signo de la pendiente, el efecto electrónico sobre C-1 es inverso al observado para C-3. Así, los sustituyentes electroattractores disminuyen la densidad electrónica sobre C-1 que por lo tanto incrementa su carácter de ditiolácido. En el caso de sustituyentes electrodonadores, C-1 se comporta como un ditiolato, lo que complementa lo encontrado con la otra correlación.

Analizando ambas correlaciones es posible proponer un comportamiento general para los compuestos **1** respecto al carácter del sustituyente en el anillo aromático. Así cuando se tiene un sustituyente electrodonador C-3 tiene más carácter de cetona y C-1 de ditiolato, por lo tanto, la reactividad del ligante se aproxima a la de una cetona- β -ditiol- α,β -insaturada **1'**, susceptible de coordinarse a más de un centro metálico de manera similar a los ligantes de tipo ditiolato **5**. Por otro lado, con sustituyentes electroattractores C-3 tiene más carácter de enol y C-1 de ditiolácido, por lo tanto el ligante se comportará como un β -hidroxi-ditiolácido **1''** (Figura I.13), favoreciéndose la coordinación a un solo átomo metálico.

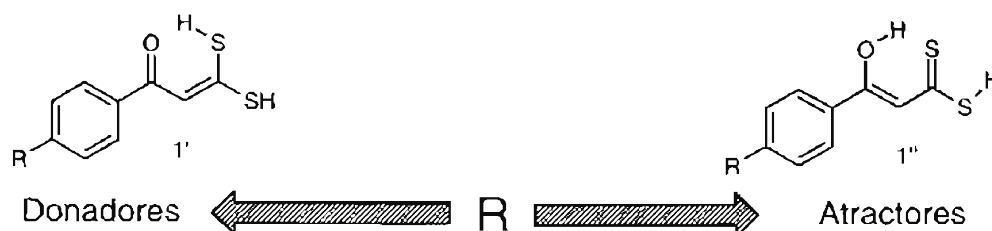


Figura I.13. Comportamiento del ligante 1 con respecto al sustituyente.

A partir de estos datos es ahora posible explicar la reactividad de este tipo de ligantes. Al analizar las pendientes de las correlaciones lineales encontradas (**Ecuaciones I.1-2**), se observa que C-1 tiene un valor mayor respecto a C-3 (el valor absoluto es respectivamente 4.83 y 3.83). Por lo tanto C-1 presenta mayor sensibilidad al cambio electrónico que C-3 y por ello es quien condiciona las características reactivas del sistema, lo cual justifica que la coordinación-S,S **8** (**Figura 6**) sea la predominante en los compuestos de coordinación de estos ligantes.

Ahora bien, no se debe perder de vista la existencia del puente de hidrógeno intramolecular en los ditióácidos 1. Esta parte de la molécula es similar a la estructura de las β -dicetonas, que presentan también un puente de hidrógeno intramolecular como la forma tautomérica de mayor estabilidad. Analizando los datos de difracción de rayos-X de varias de ellas, Gilli propone un efecto sinérgico entre la deslocalización electrónica sobre el fragmento de C1-C2-C3 y la fuerza del puente de hidrógeno.³⁶ Los acetilacetonatos se encuentran clasificados dentro de los compuestos con puentes de hidrógeno muy fuertes, (**Figura I.14**) lo cual implica un alto grado de covalencia en dicha interacción.³⁷

³⁶ (a) Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1023. (b) Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferretti, V.; Gilli, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4917. (c) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 909. (d) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10405.

³⁷ Desiraju, G. R.; *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565.

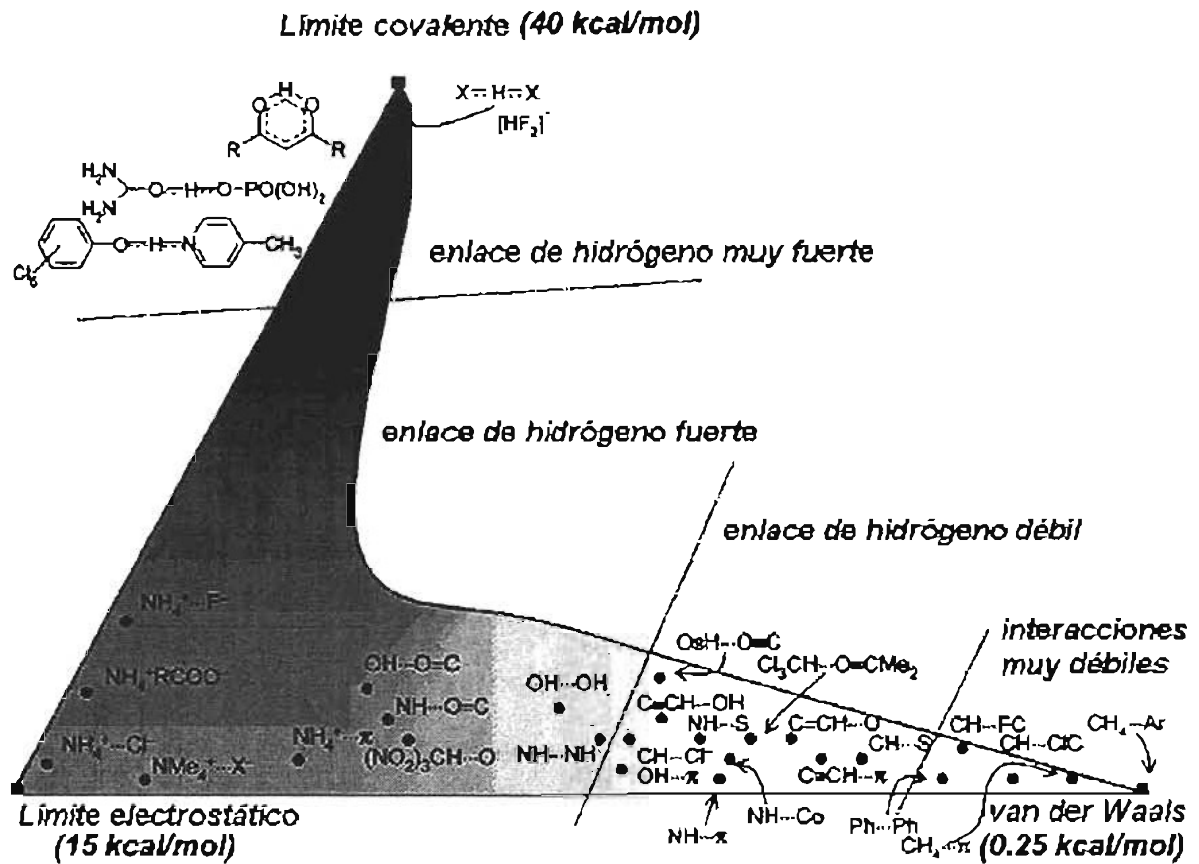


Figura I.14. Clasificación de la fuerza de los puentes de hidrógeno [Tomado de Desiraju³⁴]

Lo observado en los compuestos de tipo acetilacetonato (Figura I.15), podría hacerse extensivo a los sistemas que estamos estudiando, al sustituir uno de los átomos de oxígeno por un átomo de azufre.

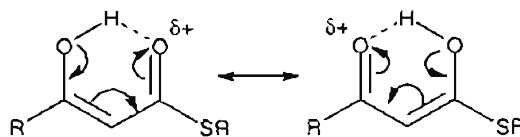


Figura I.15.

Entonces, al formarse la interacción de tipo quelato, el átomo de azufre que coordina al protón disminuye su densidad electrónica, adquiriendo una carga parcial positiva, que favorece la deslocalización electrónica del anillo (Figura I.16).

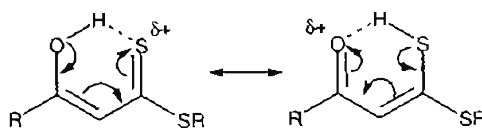


Figura I.16.

Al estudiar los compuestos de tipo 1 por RMN ^1H Saquet y Thuillier³⁸ concluyen que el tautómero enólico es la forma predominante debido a que el fragmento $\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{S})_2$ se encuentra conjugado a un anillo aromático, que estabiliza la estructura de la molécula y coincide con la teoría propuesta por Gilli.³³ Además, la presencia del puente de hidrógeno debe influir el modo de coordinación-S,S, ya que favorece la deslocalización electrónica y con ello la transmisión de los efectos electrónicos del sustituyente hasta el átomo de carbono C-1.

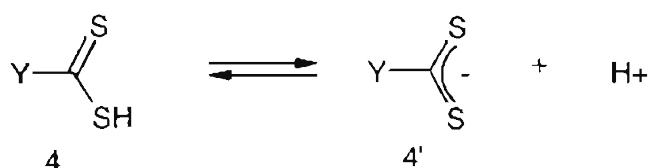
Lo anterior, conduce a pensar que la forma de coordinación preferente será aquella que intercambie más fácilmente un protón, con lo cual el problema se simplifica a una competencia entre la acidez del protón de tipo enólico y el de tipo ditióico.

Como los fenómenos de acidez dependen en gran medida de la estabilidad de la especie formada por la disociación, entonces las correlaciones de Hammett son una buena aproximación para conocer la estabilidad de éstas.

Desde el punto de vista ácido-base, la correlación encontrada para²⁸ H-9 de los ditióicos aporta conclusiones directas acerca del comportamiento de este centro. La acidez de dicho protón será mayor en la estructura 1' (Figura I.13) ya que el enlace S-H es más débil que el enlace O-H. Por lo tanto el intercambio será más fácil con sustituyentes donadores.

Complementariamente a lo anterior, se sabe que la disociación de los ácidos ditiocarboxílicos 4 está en función del carácter del sustituyente Y. Al disociarse el ditióico se forma la base conjugada 4' donde la carga negativa se deslocaliza sobre el fragmento S-C-S generando sobre el átomo de carbono una carga parcial negativa. Entonces, los sustituyentes electroattractores estabilizan dicha carga parcial, favoreciendo la disociación y por lo tanto la estructura 4'.

²⁸ Saquet, M.; Thuillier, A.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 2841.



Por lo tanto, evaluando la densidad electrónica sobre el carbono base del ditióácido C-1, tendremos una idea de su grado de acidez, lo que nos remite a la correlación encontrada para C-1 (**Ecuación 1.3, Figura 1.12**). De acuerdo con la gráfica, los sustituyentes electroattractores disminuyen la densidad electrónica sobre dicho centro y con ello aumentan la acidez del ditióácido, mientras que los electrodonadores aumentan su densidad electrónica disminuyendo la disociación

De acuerdo con lo anterior, podemos concluir de manera general lo siguiente:

- A) De acuerdo con los desplazamientos químicos de RMN de ^1H y ^{13}C , los sustituyentes electrodonadores promueven la formación de una especie dianiónica al favorecer la acidez de ambos protones.
- B) Sustituyentes electroattractores disminuyen la acidez del protón enólico y aumentan la del ditióácido. De este modo se favorece la formación del monoanión del ligante y la reactividad se centra exclusivamente en el ditióácido. Por lo tanto con estos ligantes sólo se esperaría obtener compuestos de coordinación mononucleares.

1.4 Conclusiones.

- Se sintetizaron seis diferentes ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos **1a-f** modificando y mejorando el método de Larsson.
- En EM-IE⁺ se observa la facilidad de los compuestos sintetizados hacia la activación C-S debido a que el pico base del espectro corresponde a la pérdida del fragmento SH de la molécula.
- De acuerdo con Larsson se corrobora mediante RMN ^1H el puente de hidrógeno intramolecular fuerte, similar al observado en compuestos β -dicetónicos. Además, por medio del análisis de tipo Hammett utilizando el desplazamiento químico de dicho protón, se observa que sustituyentes electrodonadores incrementan la acidez de este protón.

- En RMN de ^{13}C se identificaron correlaciones tipo Hammett para C-1 y C-3. Por el valor de la pendiente de tales correlaciones, se observa que C-1 es más sensible a los cambios electrónicos originados por el sustituyente, por lo tanto la coordinación-S,S será la preferente en estos ligantes.

- Se propone un comportamiento general con respecto al sustituyente aromático de la molécula. Así los grupos electrodonadores en el anillo aromático incrementan la capacidad coordinativa del ligante comportándose como una entidad ditiolato, favoreciendo la coordinación hacia dos o más átomos metálicos. Mientras que los grupos atractores favorecen el comportamiento de ditionioácido y por lo tanto la coordinación a una entidad metálica.

- Las características de acidez de los protones enólico y ditionioácido, que pueden intercambiarse por un metal, se modifican con el carácter electrónico del sustituyente, entonces grupos donadores favorecen la disociación de ambos protones a diferencia de los atractores que favorecen la acidez del protón ditionioácido.

SEGUNDO CAPÍTULO.

II. LOS COMPLEJOS (3-HIDROXI-3-(*p*-R-FENIL)-2-PROPENEDITIOATO-S,S')-BIS(TRIFENILFOSFINA-P)COBRE(I)

II.1 Antecedentes.

De acuerdo con la estructura de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos **1**, algunos autores^{1,21-23} han propuesto dos formas de coordinación para estos compuestos, ya sea por medio de ambos átomos de azufre, formando anillos quelato de cuatro miembros **8** o por un átomo de azufre y un átomo de oxígeno formando un anillo quelato de seis miembros **9** (Figura I.4)

Sin embargo, hasta el momento sólo se ha identificado la coordinación-S,S **9** en los pocos ejemplos de compuestos de coordinación con este tipo de ligantes. Weigand³⁹ obtuvo los complejos de níquel(II), platino(II) y paladio(II) (Figura I.1) con ligantes de tipo **1** tanto aromáticos **11** como derivados del ferroceno **12**, encontrando que estos se comportan como ligantes de tipo ditiolato.

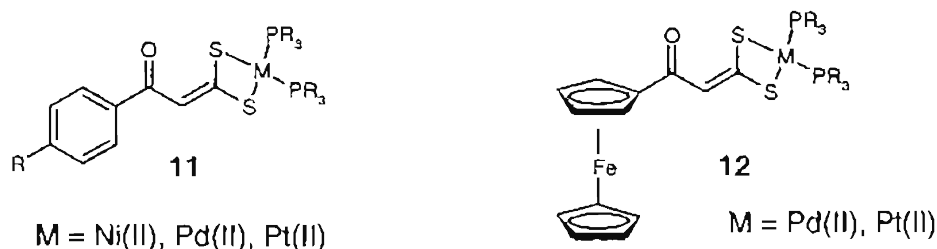


Figura II.1.

En nuestro grupo de trabajo, al hacer reaccionar los ligantes de tipo **1** con compuestos carbonílicos de hierro(0) se obtiene el compuesto **13** a partir de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ⁴⁰ y el compuesto **14** a partir de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ^{33c} (Figura II.2).

³⁹ (a) Weigand, W.; Saumweber, R.; Schulz, P.; *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1080. (b) Buchweitz, J.; Gompper, R.; Polborn, K.; Robl, C.; Sailer, M.-T.; Weigand, W.; *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 23.

⁴⁰ Alvarez-Toledano, C.; Enriquez, J.; Alfredo Toscano, R.; Martínez-García, M.; Cortés-Cortés, E.; Osornio, Y. M.; García-Mellado, O.; Gutiérrez-Pérez, R.; *J. Organometallic Chem.* **1999**, *38*, 577.

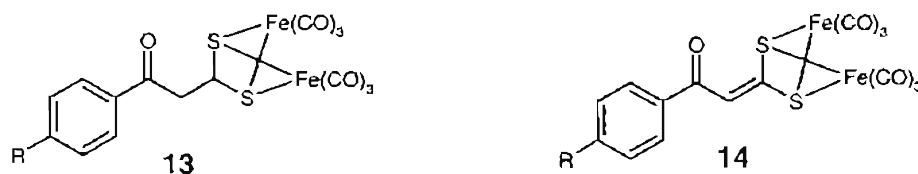


Figura II.2.

Del análisis del comportamiento espectroscópico de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos **1a-f** (capítulo primero) se dedujo que la forma de coordinación preferente debe ser la de un ligante ditióácido monoaniónico **8**.

Pero la evaluación del comportamiento coordinativo de un ligante no sólo se refleja en su comportamiento espectroscópico, que proporciona mucha información al respecto, también depende de su comportamiento químico frente a una especie metálica que también determina la coordinación: “la teoría guía pero el experimento decide”.

Por lo tanto, ya que los átomos donadores de los ligantes **1a-f** son bases blandas se decidió estudiar su capacidad coordinativa hacia especies metálicas de las mismas características, específicamente cobre(I). Esto con el fin de corroborar experimentalmente el comportamiento teórico esperado de acuerdo con los resultados mencionados en el capítulo anterior.

El cobre es uno de los metales comúnmente usados para formar compuestos de coordinación debido entre otros motivos a su bajo costo y a su abundancia. En su estado de oxidación más frecuente (Cu²⁺) se puede coordinar con diferentes átomos donadores como nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, entre otros,⁴¹ lo que hace que se considere como una especie ácida de comportamiento intermedio, de acuerdo con la teoría de ácidos y bases duros y blandos (ABDB).⁴²

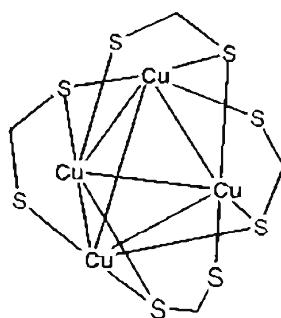
El átomo de cobre en estado de oxidación +1 es considerado como un ácido blando debido entre otras cosas a su menor tendencia a coordinarse con bases duras y tiene la ventaja de formar complejos neutros con especies monoaniónicas. Además su número de

⁴¹ Livingstone, S. E.; In *Comprehensive Coordination Chemistry*, Wilkinson, G., Gillard, R. D., McCleverty, J. A., Eds.; Pergamon press, Oxford 1987; vol. 5, cap. 53, p. 584.

⁴² Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, 4ª ed.; Oxford University Press Harla: México, 1993, p 371. Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533.

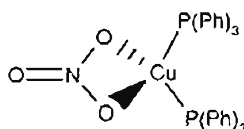
coordinación va normalmente de dos a cuatro, siendo más común este último, con geometrías tetraédricas.⁶

Sin embargo los iones Cu^+ al reaccionar con ligantes azufrados forman comúnmente agregados multinucleares con gran variedad de estructuras y composiciones,⁴³ que en el caso de los ditiocáidos son normalmente estructuras tetraméricas de tipo Cu_4S_8 15.⁴⁴



15

En el presente trabajo con el fin de evitar especies polinucleares, se planteó el uso de una especie de cobre(I) que no pudiera formar compuestos de alta nuclearidad y que además sea estable a la oxidación a Cu^{2+} o la desproporción a Cu^0 y Cu^{2+} .³⁷ Estos requisitos están cubiertos por el nitrato de bis(trifenilfosfina)cobre(I) 16.



16

El catión bis(trifenilfosfina)cobre(I) es una especie blanda, estéricamente demandante debido al volumen de las moléculas de trifenilfosfina, pero aceptor flexible que puede incorporar diversos aniones coordinantes para formar complejos estables al aire.⁴⁵ Por ser un átomo metálico de capa llena (d^{10}) es diamagnético y sus complejos se pueden caracterizar adecuadamente por RMN.

⁴³ Kanodia, S.; Coucouvanis, D.; *Inorg. Chem.* 1982, 21, 469. Coucouvanis, D.; Swenson, D.; Baezinger, N. C.; Pedelty, R.; Cafery, M. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8097.

⁴⁴ Camus, A.; Marsich, N.; Manotti-Lanfredi, A. M.; Ugozzoli, F.; *Inorg. Chim. Acta* 1989, 161, 87.

⁴⁵ Hart, R. D.; Healy, P. C.; Peake, M. L.; White, A. H.; *Aust. J. Chem.* 1998, 51, 67.

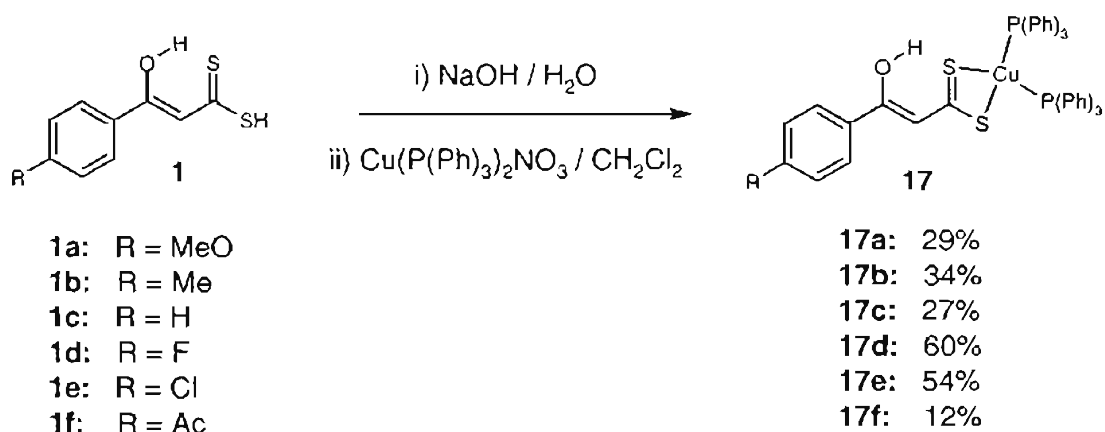
Las moléculas de trifenilfosfina hacen que el centro metálico sea estable a la oxidación y desproporción, ya que se presentan como ligantes de campo alto, por lo que el potencial de oxidación de la entidad bis(trifenilfosfina)cobre(I) es mucho más alto que el del ión Cu^+ . Además, debido al volumen de las moléculas de trifenilfosfina, esta especie forma fácilmente especies mononucleares y al ser el nitrato un anión lábil (débilmente coordinante) que ocupa dos sitios de coordinación, se favorece su intercambio por otros ligantes.

II.2 Objetivo.

El objetivos del presente capítulo es sintetizar los complejos de cobre(I) de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditiocicos **1a-f** a partir del nitrato de bis(trifenilfosfina)cobre(I), con el fin de evaluar los resultados de los análisis de Hammett de los ligantes.

II.3 Resultados.

Los complejos de cobre(I) de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditiocicos, se sintetizaron por medio de una reacción de doble sustitución entre la sal del ligante (NaL) preparada *in situ* y el nitrato de bis(trifenilfosfina)cobre(I), de acuerdo con el Esquema II.1.



Los complejos **17a-e**, obtenidos como polvos cristalinos de tono rojizo, se caracterizaron por IR, así como mediante espectrometría de masas, empleando como método de ionización la técnica de bombardeo de átomos rápidos en modo positivo (EM-FAB⁺), además de RMN ¹H, ¹³C y ³¹P. En las tablas II.1-4 se resumen sus datos espectroscópicos.

II.3.1 IR de 17b-e.

En los espectros de IR se observa una banda ancha alrededor de 3440 cm⁻¹ característica de un enol con puente de hidrógeno intramolecular, similar a los ligantes 1. Dicha señal confirma la presencia del puente de hidrógeno intramolecular que conjuntamente con la ausencia de la vibración S-H entre 2450 y 2550 cm⁻¹ característica de los ligantes, lo cual confirma la coordinación-S,S propuesta.

Tabla II.1. Datos de IR (cm⁻¹) de los complejos 17.

	17a (MeO)	17b (Me)	17c (H)	17d (F)	17e (Cl)	17f (Ac)
$\nu(\text{O-H}\dots\text{S})$	3430.6	3430.0	3432.2	3440.7	3442.1	3441.2
$\nu(\text{C=O})$	1601.6	1581.6	1585.9	1594.9	1584.0	1683.6
$\nu(\text{C=C})$	1505.5	1556.3	1558.9	1565.2	1553.6	1578.3
$\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$	1436.8	1433.3	1432.2	1432.2	1434.1	1437.7
$\nu(\text{C=S})$	1239.2	1210.9	1206.3	1201.5	1209.8	1263.1
$\nu(\text{C-S})$	510.6	508.9	497.2	510.1	510.1	520.8

La vibración $\nu(\text{C=S})$ se desplaza substancialmente hacia números de onda menores. En los ligantes ésta se localiza entre 1225 - 1250 cm⁻¹, mientras que en los complejos se desplaza hacia 1200 - 1240 cm⁻¹. Esto implica una disminución en la constante de fuerza de dicho enlace y por lo tanto un debilitamiento del mismo, debido a la coordinación. Tal comportamiento se ha observado también en los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II)^{41c,42} y en complejos de cobre(I) con ditioureas⁴⁶. En el caso de los primeros, el ligante se coordina de forma ditiolato, en lugar de ditiocarboxilato, lo que explica mejor la evidente disminución de la constante de fuerza del enlace C=S. En 1433, 1094, 745 y 694 cm⁻¹ se

⁴⁶ Bombicz, P.; Mutikainen, I.; Krunk, M.; Leskelä, T.; Madarász, J.; Miiniströ, L.; *Inorg. Chimica Acta*, 2004, 357, 513.

observan las vibraciones características de la trifenilfosfina coordinada, que para el caso de estos compuestos son las de mayor intensidad y que lleva a proponer la presencia de la entidad bis(trifenilfosfina)cobre(I) como parte de la molécula

II.3.2 EM-FAB⁺ de 17b-e.

En los espectros de EM-FAB⁺, no se observa el ion molecular de los complejos 17. Sin embargo se presenta un pico que se asigna al aducto [M+Cu]⁺. La contribución isotópica de este pico coincide con la composición elemental calculada para esta especie (v. g. **Figura II.3**).

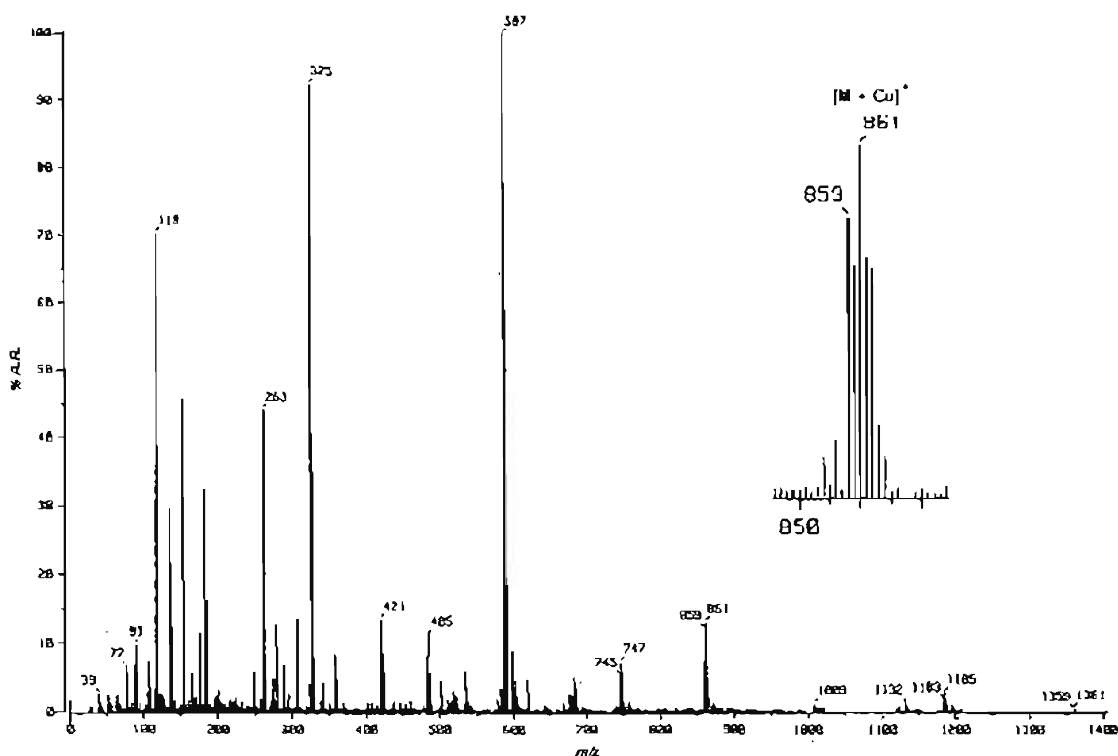


Figura II.3. Contribución isotópica del aducto [M+Cu]⁺ para 17b.

Con base en los datos de IR, hasta este momento se puede proponer la coordinación del bis(trifenilfosfina)cobre(I) por ambos átomos de azufre. Por lo cual el segundo ión cobre, que forma parte del aducto, podría estar coordinado por uno de los átomos de azufre **18** o por el átomo de oxígeno formando un anillo quelato **19** (**Figura II.4**). Existen

en la literatura^{19,23,47} algunos ejemplos de estos tipos de coordinación, que se sustentan en la capacidad coordinativa de los átomos de azufre a coordinar más de un centro metálico.



Figura II.4.

El pico base del espectro corresponde a m/z 587.0, al cual se le asigna al fragmento $[\text{Cu}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^+$, observándose además un pico en m/z 325.0 que corresponde al fragmento $[\text{Cu}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$. La presencia de estos picos explica en cierta medida la aparición de aductos del ión molecular con especies (trifenilfosfina)cobre(I), tal como el fragmento $[\text{M}+\text{Cu}+\text{CuP}]^+$, para todos los casos.

En base a lo observado, se sugiere un patrón de fragmentación que se representa en la **Figura II.5**, el cual no se encuentra validado. El ion molecular del complejo, forma diferentes aductos dentro del equipo, que se pueden detectar, a diferencia del ion molecular. El aducto mayoritario $[\text{M}+\text{Cu}]^+$, permite identificar los complejos por medio del respectivo estudio de masas de alta resolución (EM-HR-FAB⁺) (**Tabla II.2**).

⁴⁷ Coucouvanis, D.; Pitingsrud, D.; *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 5556.

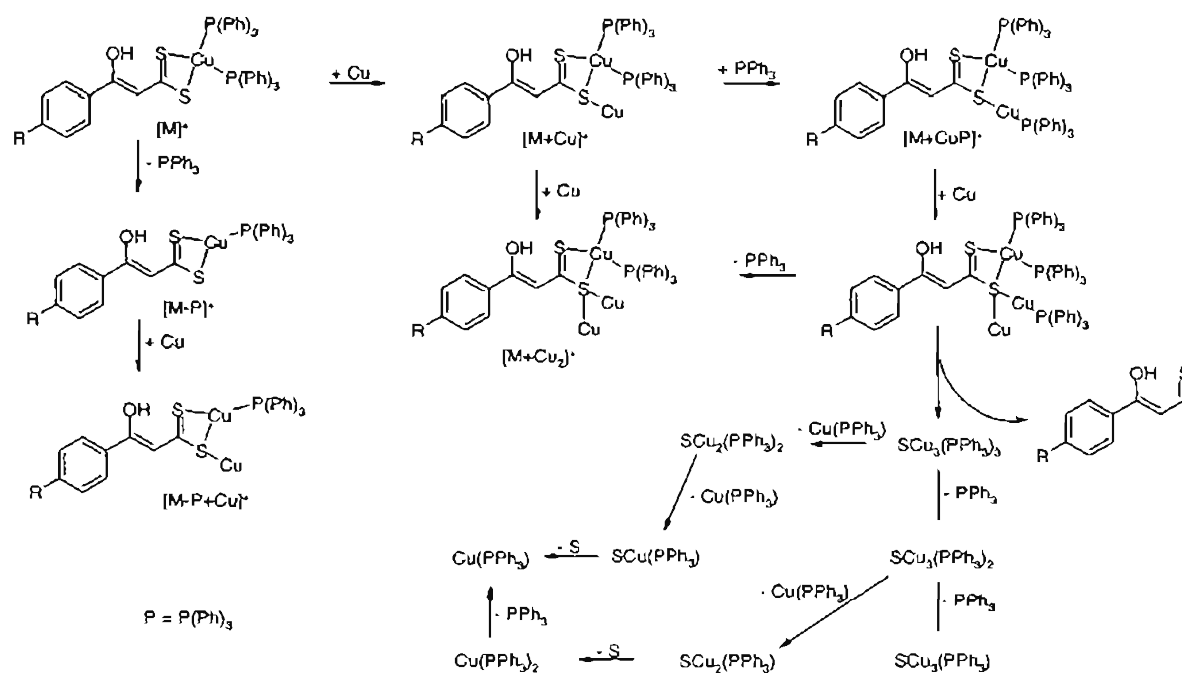


Figura II.5.

Tabla II.2. Datos de alta resolución de los complejo 17b-e.

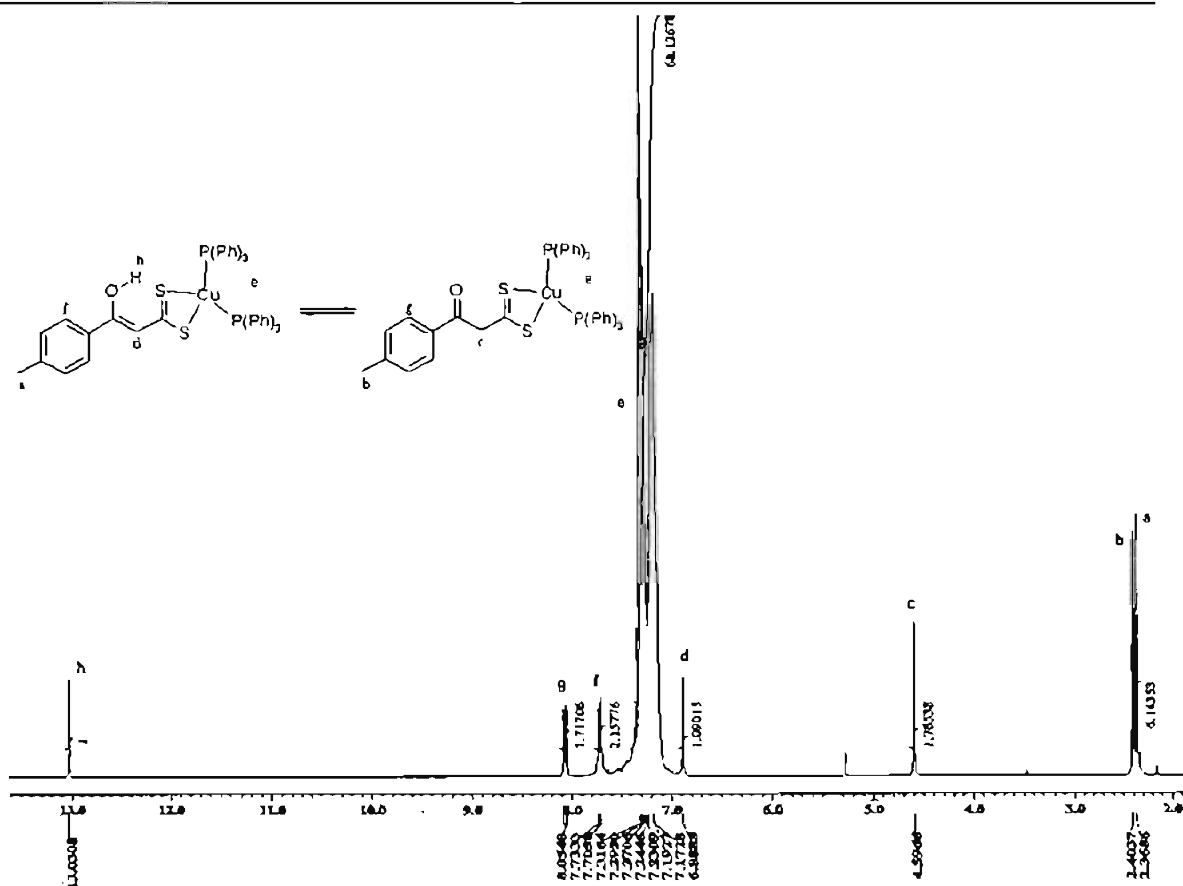
	Calc.	Observado.	Composición
17b (Me)	859.0510	859.0472	$C_{46}H_{39}OP_2S_2Cu_2$
17c (H)	845.0353	845.0369	$C_{45}H_{37}OP_2S_2Cu_2$
17d (F)	863.0259	863.0270	$C_{45}H_{35}OFP_2S_2Cu_2$
17e (Cl)	878.9963	878.9956	$C_{45}H_{36}OCIP_2S_2Cu_2$

II.3.3 Espectroscopía de RMN de 17b-e.

Los espectros de RMN de 1H de los complejos 17 confirman la coordinación de los ligantes (Tabla II.3, v.g. Figura II.6). La señal del protón enólico H-9 en δ 15 para los ditiolácidos, se desplaza hacia campos altos en δ 13, debido a la menor densidad electrónica del átomo de azufre por la coordinación, lo cual disminuye su capacidad donadora hacia el puente de hidrogeno intramolecular, haciendo el protón menos ácido.

Tabla II.3. Datos de RMN ^1H , ^{31}P (ppm) y K_{eq} para los compuestos 17a-e.*

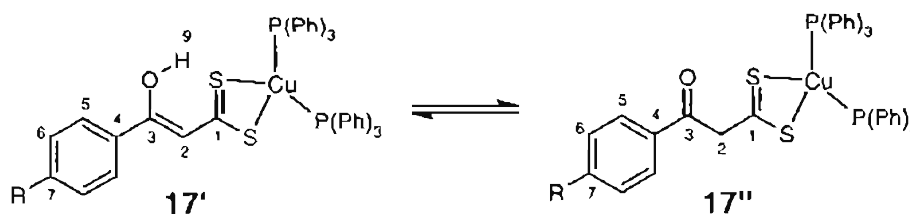
		17a (MeO)	17b (Me)	17c (H)	17d (F)	17e (Cl)	
^1H	Keto	H-2		4.59	4.62	4.57	
		H-6	7.89	7.22	7.42	7.06	7.35
		H-5	6.85	8.06	8.17	8.18	8.08
	Fosfinas	7.15-7.45	7.15-7.45	7.15-7.35	7.10-7.40	7.10-7.40	
Enol	H-2	7.35	6.88	6.89	6.83	6.82	
	H-6		7.20	7.47	7.06	7.35	
	H-5		7.72	7.96	7.79	7.72	
	H-8		13.01	13.04	13.05	13.02	
^{31}P		-2.9	0.1	0.31	0.5	0.03	
K_{eq}	T_{amb}		1.13	1.52	1.78	1.76	



* Para 17a se observa una sola especie en solución

Espectro II.2. Espectro de RMN ^1H del complejo 17b.

En la región de δ 7 – 8 aparecen las señales correspondientes a los protones de la trifenílfosfina y los protones aromático del sistema AA'BB' del ligante (H-5 y H-6). Adicionalmente se observa una señal simple alrededor de δ 6.8, que se asigna al hidrógeno de tipo vinílico. Este desplazamiento químico es similar al observado en los complejos de Ni(II), Pt(II) y Pd(II) con ligantes análogos^{37a}. En δ 4.6 aproximadamente se observa una señal simple que integra para dos protones y fue asignada a un grupo metileno unido a dos grupos carbonilo. La presencia de estas últimas señales sugiere la existencia de un equilibrio en solución entre una especie enólica **17'** y una especie cetónica **17''** (v. g. **Esquema II.2**).

**Esquema II.2.**

Esta propuesta se vio reforzada al obtener los correspondientes espectros de correlación homonuclear COSY de los complejos sintetizados, en la región aromática. (v. g. **Figura II.7**)

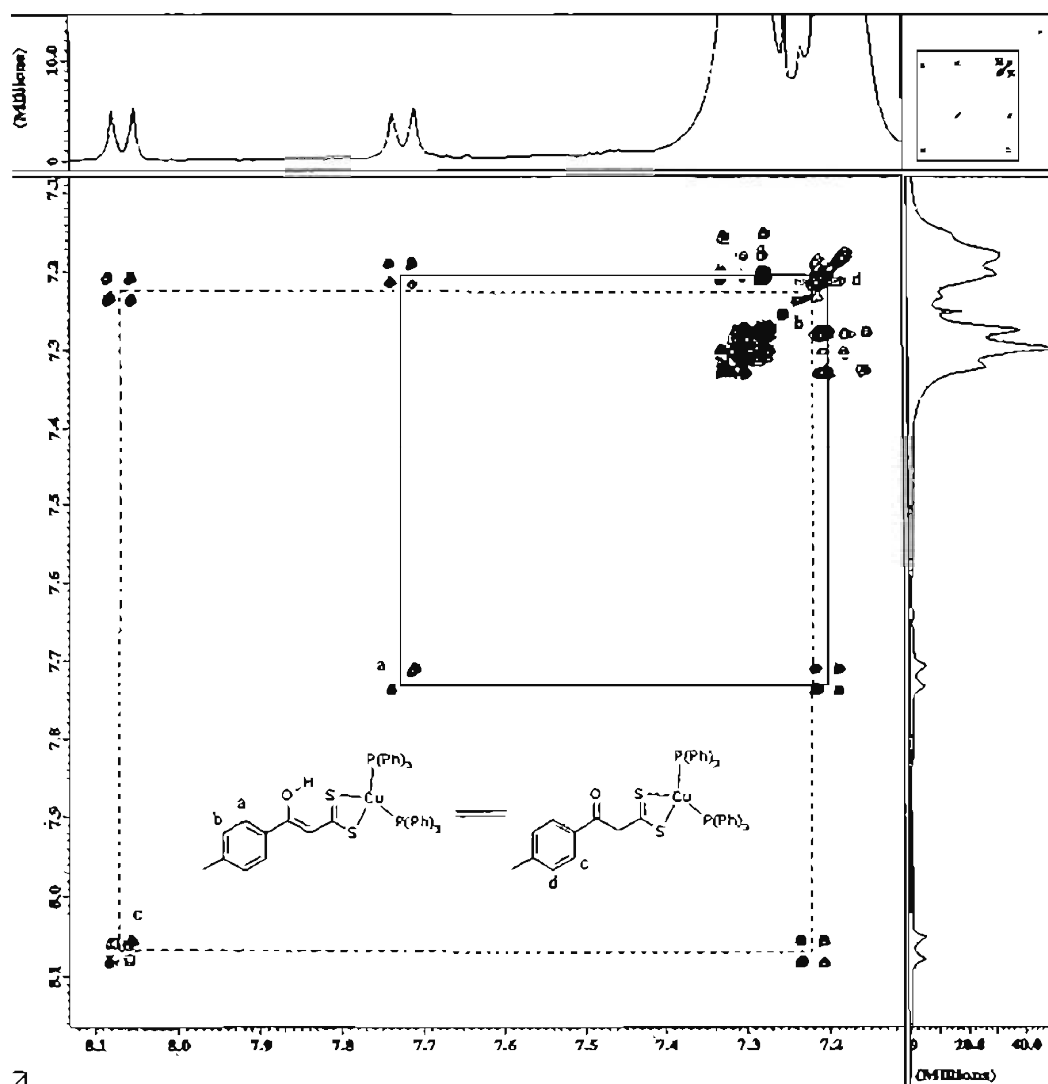


Figura II.7.

En la **Figura II.7** se observa, que la señal en δ 8.06 correlaciona con la de δ 7.22, mientras que la correspondiente en δ 7.72 correlaciona con δ 7.20. Por lo tanto, existen dos sistemas AA'BB' diferentes. Por medio de la intensidad relativa de estas señales se deduce que el sistema desplazado hacia campos bajos se relaciona con la señal vinílica, ya que ésta tiene también mayor intensidad y fue asignada a una especie de tipo enol 17'. De la misma manera, el otro sistema AA'BB' hacia campos altos se relaciona con la señal del metileno y se asignó a la especie de tipo ceto 17''.

La presencia de un equilibrio tautomérico ceto-enol se confirma al realizar los estudios de RMN ^1H a temperatura variable de los complejos 17b, 17d y 17e (v.g. **Figura II.8**). En

ellos se observa un incremento de las señales correspondientes a la especie cetónica con el aumento de la temperatura, lo que concuerda con estudios realizados para derivados de la acetilacetona.³⁹

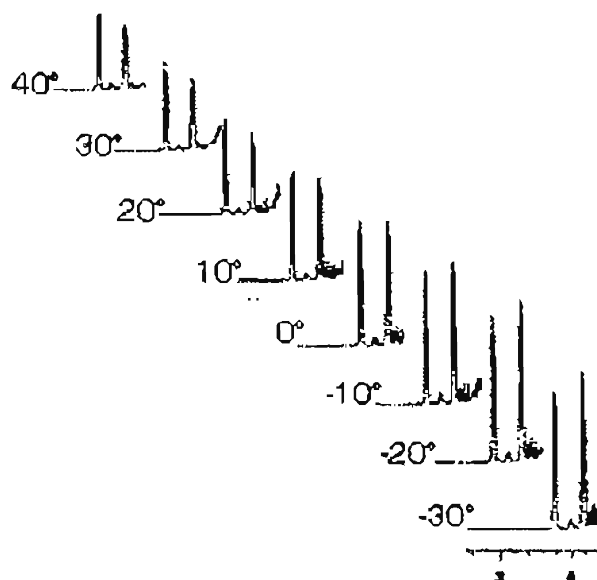


Figura II.8. Experimentos de RMN ^1H TV del compuesto 17d.

Para determinar las constantes de este equilibrio, tanto la señal del H-9 del enol y la de los H-2 de la forma ceto se integraron para determinar la población de cada tautómero en el equilibrio, calculándose el valor de la constante por la relación:⁴⁸

$$K_{\text{eq}} = [\text{enol}] / [\text{keto}]$$

En general, el valor de la K_{eq} aumenta con un mayor carácter electroatractor del sustituyente (Tabla II.3) y por lo tanto se incrementa la concentración de la especie enólica en el equilibrio.

Un punto importante a notar es que el ligante por sí solo no presenta tautomerismo, debido principalmente a la presencia del puente de hidrogeno intramolecular que estabiliza la forma enólica y deslocaliza la densidad electrónica sobre todo el sistema³⁶.

⁴⁸ Reeves, L. W.; *Can. J. Chem.*, 1957, 35, 1351

Sin embargo, los complejos **17** sí presentan tautomerismo en solución promovido por la coordinación de los átomos de azufre a la especie de cobre(I), lo que debilita el puente de hidrógeno. Lo anterior concuerda con la disminución de la fuerza del enlace C=S observada en los espectros de IR y el corrimiento hacia campos altos del protón H-9 en RMN ^1H .

En los complejos **17** la especie enólica es mayoritaria debido a la deslocalización electrónica presente en todo el sistema,³⁴ lo cual está de acuerdo con lo observado en los ligantes **1**.

Tabla II.4. Datos de RMN ^{13}C (ppm) para los compuestos **17a-e**.

		17a (MeO) [*]	17b (Me)	17c (H)	17d (F)	17e (Cl)
Keto	C-2		66.1	66.1	66.2	66.2
	C-5	129.1	128.5	129.5	132.1	130.9
	C-6	113.1	129.2	128.2	115.6	127.6
	C-4	133.8	134.7	136.9	133.4	136.3
	C-7	136.2	143.7	132.9	165.7	139.3
	C-3	160.7	163.2	162.9	161.8	161.3
	C-1	177.2	193.4	193.7	192.1	192.5
Enol	C-2	104.7	113.2	113.6	113.4	113.6
	C-5		126.5	126.4	132.1	128.8
	C-6		126.3	128.5	115.6	130.8
	C-4		132.9	135.8	131.9	135.3
	C-7		140.8	130.4	164.1	134.3
	C-3		163.2	162.9	161.8	161.3
	C-1		193.4	193.7	192.1	192.5

Los datos de RMN ^{13}C (v. g. **Figura II.9**) aportan más evidencias acerca de la forma de coordinación del ligante en los complejos **17**. Alrededor de δ 193.0 se identifica una señal que se asigna al átomo de carbono base del ditioácido C-1 y coincide con el valor

^{*} Para **2a** se observa una sola especie en solución.

reportado por Coucouvanis⁴⁹ de δ 210.5 en cúmulos de Cu^I para ligantes tipo ditiocáido. Con respecto al ligante libre **1** esta señal se desplaza hacia campos altos, sin embargo el desplazamiento es mucho menor que el observado en los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} con estos ligantes.³⁷ Por lo tanto, se puede suponer que el ligante se comporta como un ditiocáido, lo cual es el primer ejemplo de este tipo de coordinación para los ligantes **1**.

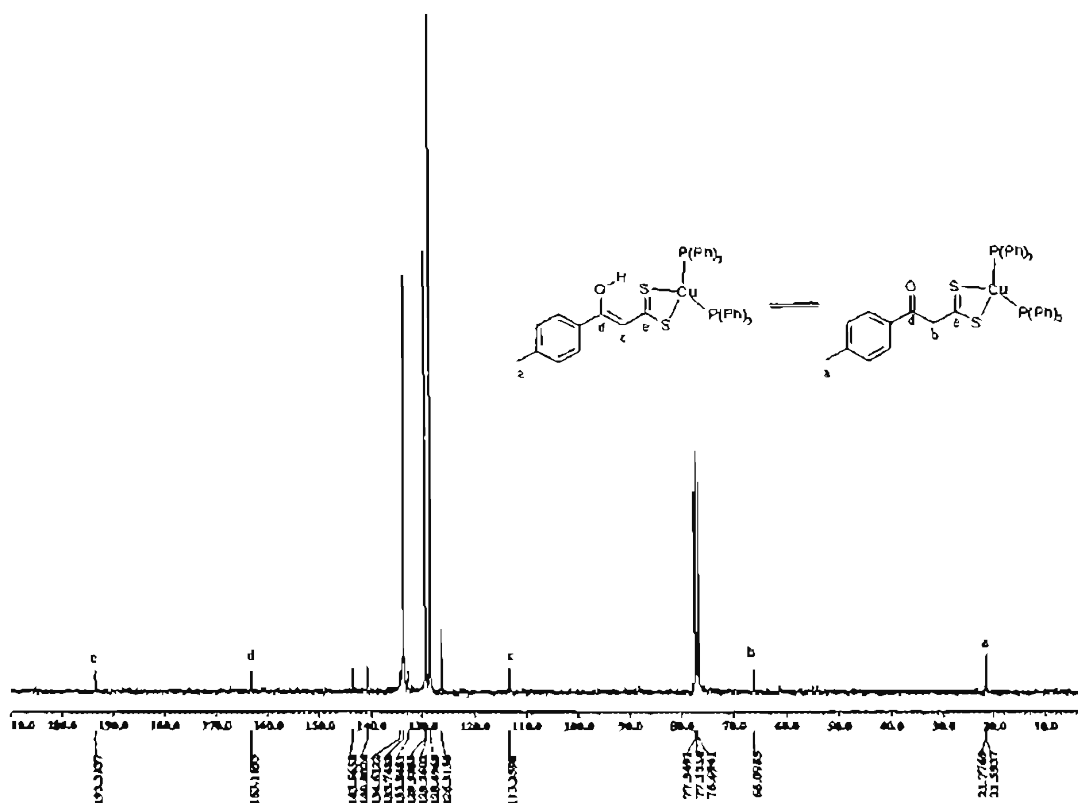


Figura II.9.

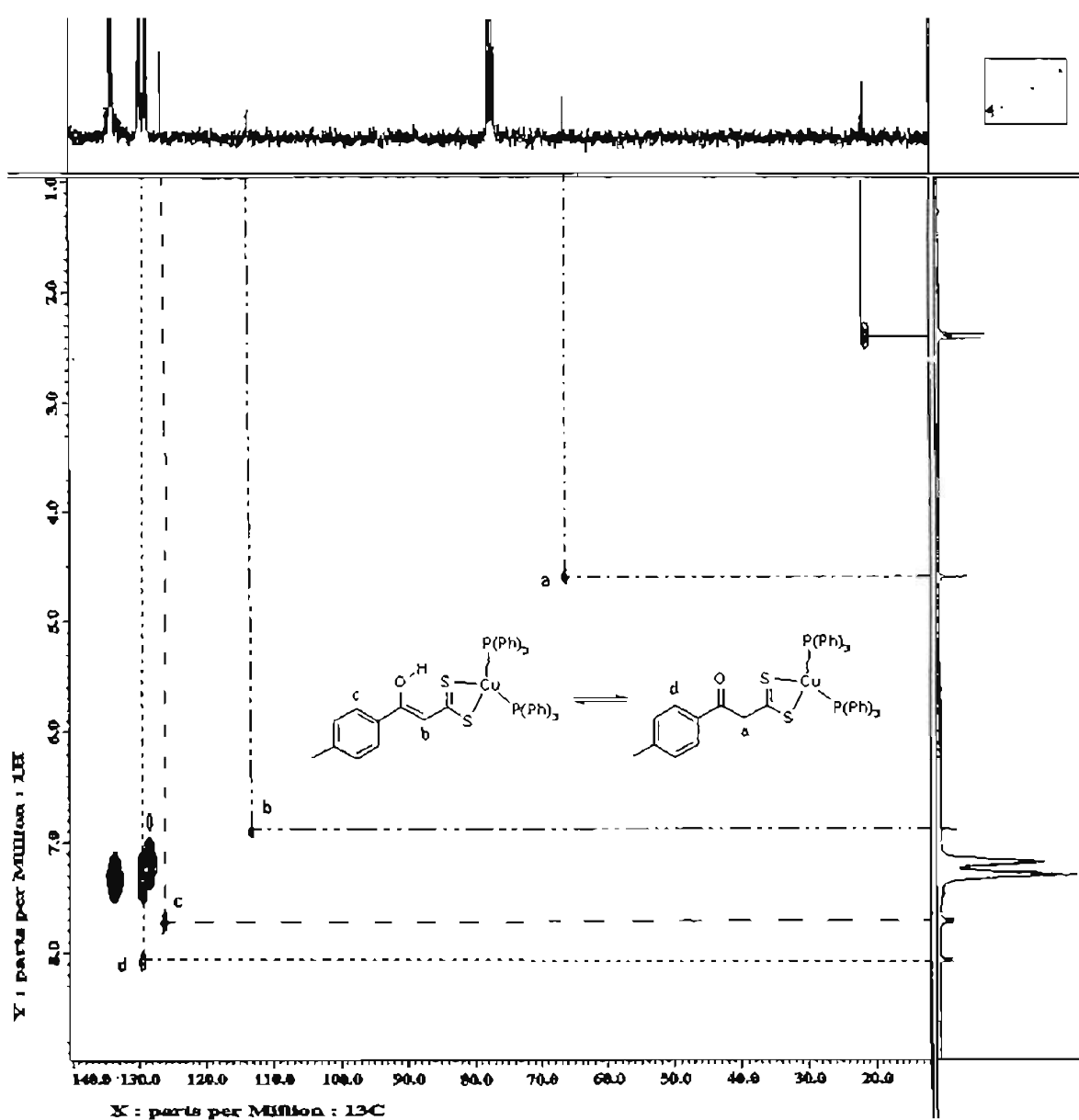
La señal alrededor de δ 163 se asigna al átomo de carbono de tipo vinílico C-3, de acuerdo a lo mostrado en la literatura para estos compuestos^{50a,55} y se encuentra desplazada hacia campos altos con respecto al ligante.

Entre δ 120.0 y 150.0 se identifican las señales de los átomos de carbono de tipo aromático, que incluyen las señales del ligante y de las fosfinas. Estas últimas son de

⁴⁹ Coucouvanis, D.; Swenson, D.; Baezinger, N. C.; Pedelty, R.; Caffery, M. L.; Kanodia, S.; *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2829

mayor intensidad en el espectro y no presentan multiplicidad por el acoplamiento C-P, debido a la no equivalencia de los grupos fenilos por fenómenos dinámicos en solución.⁵⁰

La señal asignada al átomo de carbono vinílico C-2 en δ 66 se encuentra desplazada hacia campos bajos respecto a los ligantes (de δ 107.9 a 113.2) de forma similar a los compuestos de coordinación de Pd(II)³⁷ y cúmulos de cobre(I).⁴⁵ Esta señal no presenta influencia en su desplazamiento con respecto al sustituyente y su asignación se llevó a cabo con la ayuda de espectros de correlación heteronuclear (v. g. **Figura II.10**)



⁵⁰ Marchetti, F.; Pettinari, C.; Cingolani, A.; Leonesi, D.; *Polyhedron* 1996, 15, 3855.

Figura II.10. Espectro HETCOR del complejo **17b**.

De manera general, la señal asignada al protón vinílico de la especie enólica (δ 6.8) correlaciona con una señal en δ 113, mientras que la señal de los protones metilénicos del tautómero cetónico (δ 4.6 aprox.) correlacionan con la señal en δ 66, lo cual ayudó a identificar plenamente ambas especies en solución.

Para el caso de la RMN de ^{31}P , los espectros exhiben una señal ancha centrada en δ 0.10, la cual se encuentra desplazada hacia campos bajos con respecto a la obtenida para la trifenilfosfina sin coordinar (δ - 4.0) lo que demuestra la coordinación del centro metálico al átomo de fósforo de las fosfinas. La forma ancha de la señal se relaciona normalmente con procesos de intercambio rápido en solución.⁵¹

Los estudios de RMN de ^{31}P a temperatura variable de los complejos **17b**, **17d** y **17e**, muestran un desplazamiento de las señales hacia campos altos, conforme disminuye la temperatura. Para **17b** y **17d**, a temperaturas ambiente se observa una sola señal, que al bajar la temperatura (10°C) se desdobra en dos señales que fueron asignadas a las especies ceto-enol en equilibrio. De esta forma la señal de mayor intensidad (cercana a cero ppm) se asigna a la especie enólica y la señal de menor intensidad se asigna a la especie cetónica. Conforme disminuye más la temperatura, la intensidad de la señal asignada a la especie enólica se incrementa.

Para el caso de **17e**, se observa también un desdoblamiento de la señal ancha a 10°C. Sin embargo al ir disminuyendo la temperatura (entre 0 y -10°C) se observa la aparición de dos señales más, de menor intensidad, hacia campos altos (**Figura II.11**).

⁵¹ (a) Lobana, T. S.; Paul, S.; Castineiras, A.; *Polyhedron* 1997, 16, 4023. (b) Deivaraj, T. C.; Lai, G. X.; Vittal, J. J.; *Inorg. Chem.* 2000, 39, 1028.

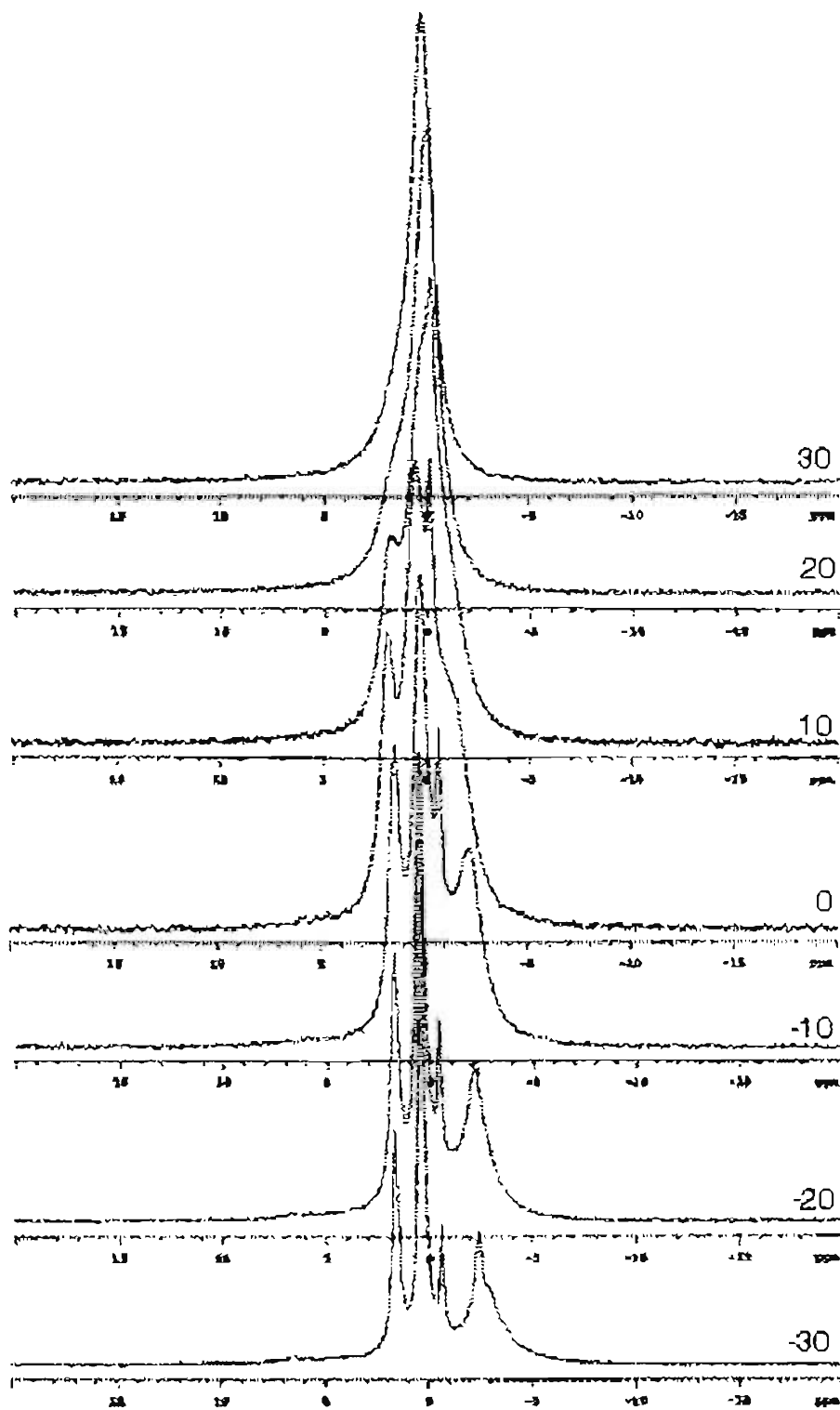
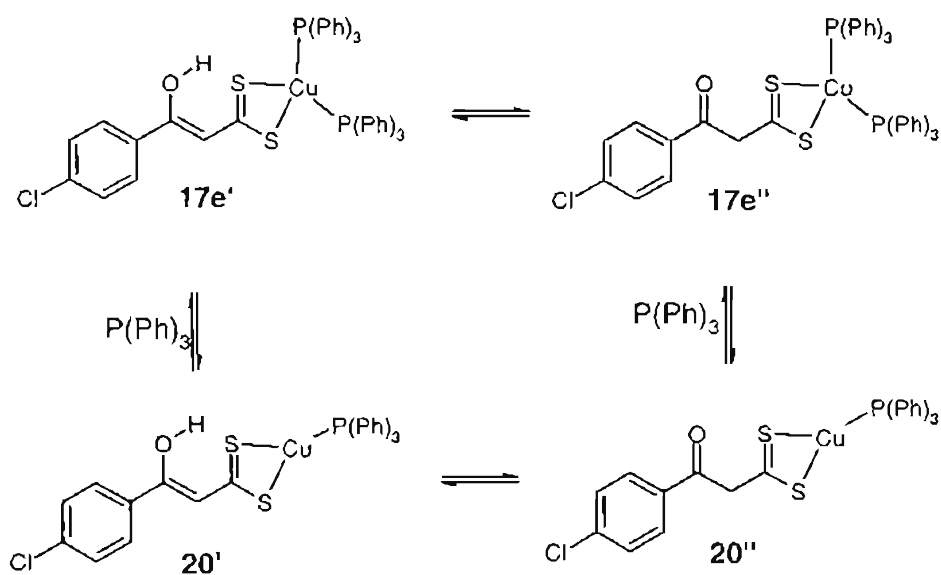


Figura II.11. Experimentos de RMN ^{31}P TV del compuesto 17e.

En complejos de cobre(I)-fosfinas se observan comportamientos similares,^{50,52} y se propone la disociación de una de las fosfinas coordinadas, siempre y cuando los ligantes puedan estabilizar al átomo de cobre. En nuestro caso, los ligantes con sustituyentes electroattractores tienen un mayor comportamiento como ditiocáido que los demás ligantes y por lo tanto una mejor deslocalización electrónica sobre el fragmento S-C-S. Esto hace que el átomo de cobre reciba mayor densidad electrónica por parte del ligante y entonces pueda de-coordinar una molécula de trifenilfosfina, sin perder estabilidad. Asimismo el comportamiento disociativo en solución de complejos del tipo LM-PR₃ está gobernado principalmente por la basicidad de la fosfina,⁵³ pero en este caso dicho efecto permanece constante, por lo cual la basicidad del ligante también debe ser un factor determinante.⁵⁴ Además, en los complejos LCu(PR₃)₂ cuanto más donador es el ligante más se favorecen la disociación Cu-P.⁵⁰ Por lo tanto, siguiendo estos razonamientos, se proponen los siguiente equilibrios en solución para el compuesto 17e (Esquema II.3)



Esquema II.3. Equilibrios en solución, a baja temperatura, para el complejo 17e.

Además del equilibrio tautomérico (entre 17e' y 17e''), sólo cuando el sustituyente tiene carácter electroattractor como en el caso de 17e, a temperaturas menores a 0°C, se observa la disociación de una molécula de trifenilfosfina en la especie cetona 17e'' y en la

⁵² Marchetti, F.; Pettinari, C.; Pettinari, R.; Cingolani, A.; Camalli, M.; Spagna, R.; *Inorg. Chim. Acta* 2000, 299, 65.

⁵³ Lippard, S. J.; Mayerle, J. J.; *Inorg. Chem.* 1972, 11, 753.

⁵⁴ Hart, R. D.; Healy, P. C.; Peake, M. L.; White, A. H.; *Aust. J. Chem.* 1998, 51, 87.

especie enol **17e'**, lo que ocasionará la presencia de dos señales más en el espectro a -10°C , observadas en $\delta -0.68$ y -2.4 y asignadas a las especies **20'** y **20''** respectivamente. La señal en $\delta -2.4$ es ancha y traslapa la señal de la trifenilfosfina libre, que no alcanza a definir bien su presencia debido a fenómenos dinámicos en solución.

II.3.4 Análisis de difracción de rayos-X.

Para el caso de los complejos **17b** y **17d**, se obtuvieron los análisis de difracción de rayos-X. Las Figuras II.12-13 presentan las estructuras determinadas para dichos complejos y en las Tablas II.5-7 se resumen distancias y ángulos de enlace representativos.

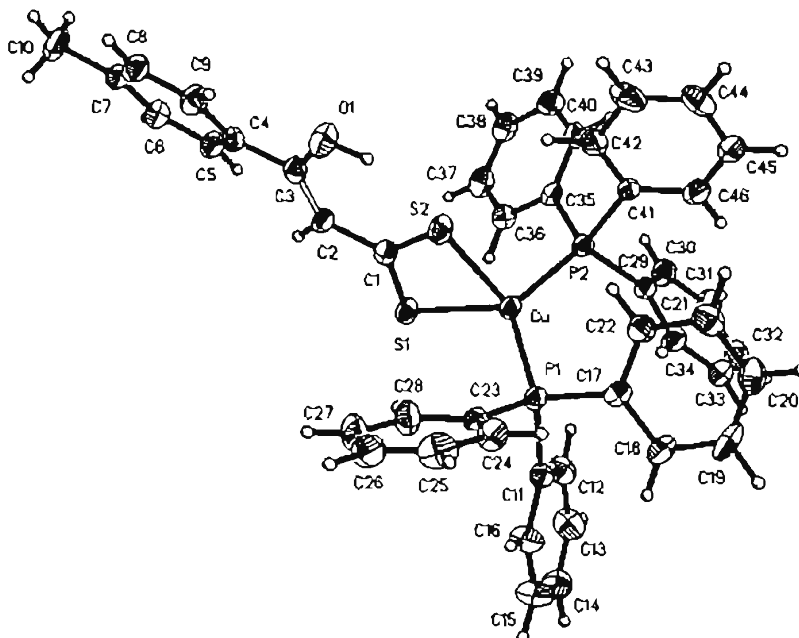


Figura II.12. Estructura del complejo **17b**.

Como puede observarse en la Figura II.12 el átomo de cobre se coordina al ligante por medio de ambos átomos de azufre, formando un ciclo de cuatro miembros, y a dos moléculas de trifenilfosfina, formando un centro del tipo CuS_2P_2 .

Tabla II.5. Distancias de enlace (Å) seleccionadas, para **17b** y **17d**.

	17b	17d
Cu-P1	2.2629(14)	2.2279(13)
Cu-P2	2.2678(15)	2.2493(12)
Cu-S1	2.3806(15)	2.4032(13)
Cu-S2	2.5108(19)	2.4418(14)
P1-C1	1.828(5)	1.813(4)
P1-C2	1.828(6)	1.817(4)
P1-C3	1.836(6)	1.821(4)
P2-C1	1.832(5)	1.807(4)
P2-C2	1.837(6)	1.829(4)
P2-C3	1.840(5)	1.831(4)
C1-C2	1.448(8)	1.446(7)
C2-C3	1.366(8)	1.230(12)
C1-S1	1.701(6)	1.669(5)
C1-S2	1.707(5)	1.718(5)
C3-O1	1.338(7)	1.332(12)

La simetría alrededor del centro metálico es pseudo-tetraédrica, distorsionada por el ángulo de mordida del ligante S-Cu-S (73° aprox.) y por el impedimento estérico de las moléculas de trifenilfosfina en el ángulo P-Cu-P. El valor de este último se reduce con respecto al observado en el complejo Cu(PPh₃)₂NO₃ (133° aprox.)⁵⁵. Dicha variación en el ángulo P-Cu-P se ha atribuido principalmente a factores estereoquímicos del ligante, tal como concluye Palenik.⁵⁶ En nuestro caso, los átomos de azufre del ligante presentan una mayor densidad electrónica y por consiguiente más efectos estereoelectrónicos que el ión NO₃⁻, lo cual reduce dicho ángulo. De la misma forma, el valor de éste aumenta de **17d** a **17b**, al tener un sustituyente electroattractor como el flúor, similar a la teoría de Repulsión

⁵⁵ Messmer, G. C.; Palenik, J. G.; *Inorg. Chem.* 1969, 8, 2750.

⁵⁶ Lippard, S. J.; Palenik, G. J.; *Inorg. Chem.* 1971, 10, 1322

de Electrones de la Capa de Valencia RPECV⁵⁷. Las distancias Cu-P son similares a las reportadas en la literatura^{20,58} y al complejo inicial Cu(PPh₃)₂NO₃.⁵³

Tabla II.6. Ángulos de enlace (°) seleccionados, para **17b** y **17d**

	17b	17d
P-Cu-P	123.78(6)	126.84(5)
S-Cu-S	73.2(6)	72.92(5)
P1-Cu-S1	109(6)	120.68(5)
P1-Cu-S2	113.76(6)	110.25(5)
P2-Cu-S1	117.65(5)	111.84(5)
P2-Cu-S2	106.16(6)	101.25(5)
S-C-S	117.8(3)	116.5(3)

Adicionalmente, se observa que la distancia de enlace C1-S1 disminuye al tener un sustituyente de mayor carácter electroatractor lo que también se relaciona con la retrodonación- π . En la estructura, el promedio de las distancias C-S son menores a las reportadas para los complejos de Pt^{II} debido a la deslocalización electrónica típica de los compuestos carboxílicos.⁵⁹

La distancia de enlace C1-C2 (1.448 Å) es mayor que C2-C3 (1.366 Å) por lo tanto en C2-C3 esta localizado el doble enlace. Igualmente, el valor de la distancia de enlace C3-O1 (1.338 Å) es más larga que lo observado para complejos con estos ligantes (1.23 Å),⁵⁸ donde existe como cetona. Por lo tanto se deduce que la forma enol es la predominante, ya que además se observa un enlace de hidrógeno intramolecular. De acuerdo con las distancias O-H, S...H, y del ángulo O-H...S (Tabla II.7), se considera a este enlace como un puente de hidrógeno fuerte⁶⁰. La distancia H...S y el ángulo O-H...S se encuentran

⁵⁷ Gillespi, R. J.; *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 295. Gillespi, R. J.; *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 59.

⁵⁸ (a) Nakahodo, T.; Horn, E.; Tiekink, E. R. T.; *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 1316. (b) Jian, F.; Bei, F.; Lu, X.; Yang, X.; Wang, X.; Razak, I. A.; Raj, S. S. S.; Fun, H.-K.; *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, e288. (c) Deivaraj, T. C.; Vittal, J. J.; *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, m566. (d) Silvestru, A.; Rotar, A.; Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Farcas, S. I.; Rösler, R.; Silvestru, C.; *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 983.

⁵⁹ Drew, M. G. B.; Bin Othman, A. H.; Edwards, D. A.; Richards, R.; *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 2695.

⁶⁰ Touleec, J.; In *The chemistry of the Enol*; Rappoport, Z., Ed.; Wiley: Chichester, England, **1990**; pp 323-398.

dentro del valor promedio para enlaces de hidrógeno intermolecular⁶¹ en compuestos con enlace de hidrógeno O-H...S.

Tabla II.7. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del puente de hidrógeno intramolecular, para los complejos 17b y 17d.

	17b	17d
O-H	0.94(6)	0.82
S...H	2.08(7)	2.28
O-H...S	155(6)	159

La estructura del complejo 17d se representa en la **Figura II.13**, donde se observa una forma similar de coordinación que para 17b: el ligante coordina al centro metálico por ambos átomos de azufre, con un centro de tipo CuS_2P_2 y el ligante se encuentra en forma enólica.

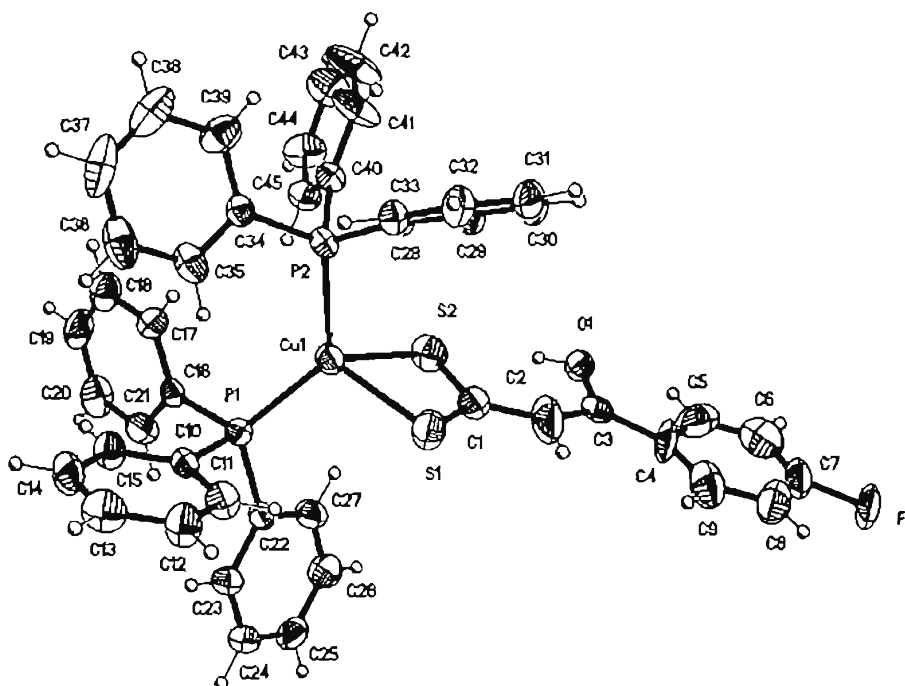


Figura II.13. Estructura del complejo 17d.

⁶¹ Steiner, T.; *Chem. Commun.* 1998, 411.

Entonces podemos inferir que en el estado sólido cristalino, la forma tautomérica más estable es la enólica, lo que refuerza lo observado en los estudios en solución y a temperatura variable de RMN.

II.3.5 Estudios de Hammett de 17b-e

A partir de los datos obtenidos en los espectros de RMN tanto de ^1H como de ^{13}C podemos deducir comportamientos interesantes en los complejos 17. Uno de ellos proviene de analizar el aumento de la densidad electrónica sobre C-1 y que no corresponde a lo esperado, ya que al existir donación electrónica del ligante al metal por medio de los átomos de azufre debería de disminuir la densidad de C-1 desplazándose hacia campos bajos. Por lo tanto, ¿cuál es la causa de dicho incremento?

En la búsqueda de alguna pista se hizo el análisis de correlación lineal de tipo Hammett de los desplazamientos químicos de C-1 para los complejos 17 y sólo podemos observar una tendencia con respecto al carácter del sustituyente (Ecuación II.1). El signo de la pendiente ha cambiado con respecto a la correlación obtenida para los ligantes 1 (Ecuación I.3) ya que en éstos se concluyó que los efectos electrónicos del sustituyente se manifiestan principalmente en C-1, al obtener sus complejos de cobre(I) se pierde la correlación, informando de la pérdida de "comunicación" con el sustituyente. Por consiguiente, con la coordinación disminuye la influencia electrónica sobre C-1.

$$\delta = 193.1 - 3.476 \sigma \quad r=0.776 \quad s=0.750 \quad (\text{II.1})$$

La respuesta a la pregunta planteada proviene de graficar el cambio de desplazamiento químico $\Delta\delta$ de la señal del complejo con respecto al ligante, contra la constante de Hammett del sustituyente, obteniéndose una correlación lineal (Figura II.14, Ecuación II.2).

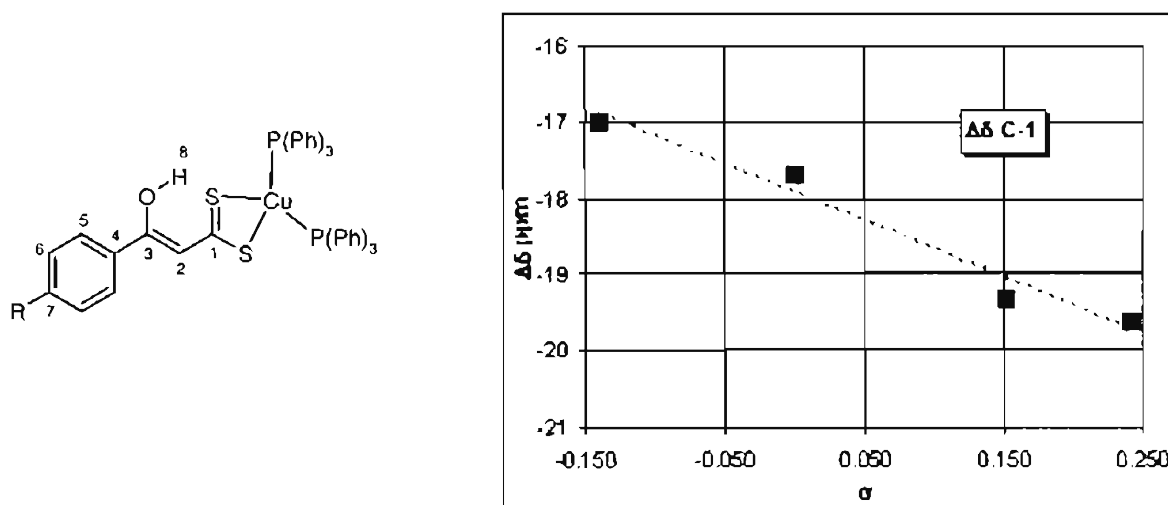


Figura II.14. Correlación de Hammett para $\Delta\delta$ de C-1 en los complejos 17.

$$\Delta\delta = -17.9 - 7.531 \sigma \quad r=0.985 \quad s=1.252 \quad (\text{II.2})$$

$$R = p\text{Me-}, \text{H-}, p\text{F-}, p\text{Cl-}, p\text{Ac-}.$$

De la gráfica se infiere que los sustituyentes electroattractores aumentan el valor de $\Delta\delta$. Sin embargo, el incremento de la densidad electrónica de C-1 en los complejos 17 con sustituyentes electroattractores tiene un efecto opuesto a lo observado en los ligantes libres, donde disminuye. Por consiguiente, dicho aumento se podría deber a la retrodonación- π de la entidad bis(trifenilfosfina)cobre(I) hacia el ligante. Es conocido que los sustituyentes fuertemente electronegativos reducen la habilidad σ -donadora pero incrementan la capacidad aceptora- π del átomo de azufre,⁶² por lo que al enlazarse a especies metálicas ricas en electrones, como lo es la entidad bis(trifenilfosfina)cobre(I), se favorece la retrodonación- π por medio de interacciones de enlace $d\pi-d\pi$ entre los átomos de cobre y azufre, tan importantes como la donación- σ ⁶³. Esto coincide además con el

⁶² Muria, S. F.; Hartley, F. R.; *Chem. Rev.* 1981, 81, 365.

⁶³ (a) Edwards, D. A.; Richards, R.; *Spectrochimica Acta* 1978, 34A, 167. (b) Bowmaker, G. A.; Dyason, J. C.; Healy, P. C.; Engelhardt, L. M.; Pakawatchai, C.; White, A. H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1089. (c) Brook, D. J. R.; Abeyta, V.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002, 4219. (d) Yang, R.-N.; Wang, D.-M.; Liu, Y.-F.; Jin, D.-M.; *Polyhedron* 2001, 20, 585.

incremento en la fuerza del enlace C=S en IR de acuerdo a como se observó en los complejos de cobre(II) de ácidos benzoicos.⁶⁴

Examinando el comportamiento de C-3 a lo largo de la serie, es evidente la tendencia lineal de su desplazamiento químico con el carácter electrónico del sustituyente, que es demostrado por un análisis de tipo Hammett (**Figura II.15**, **Ecuación II.3**).

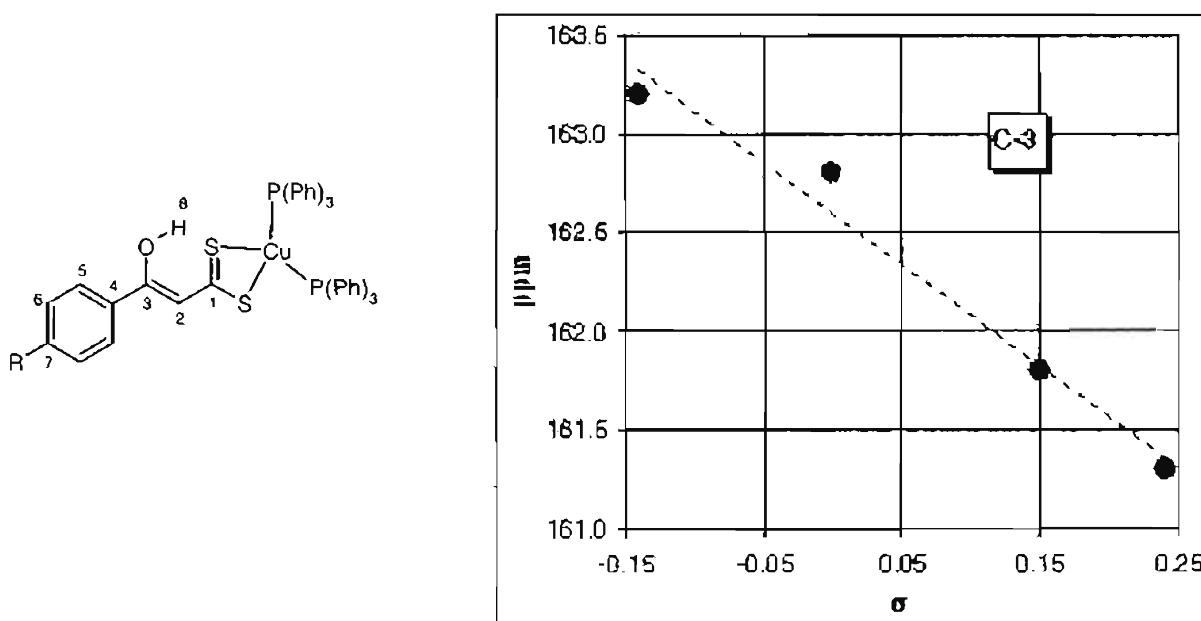


Figura II.15. Correlación de Hammett para C-3 en los complejos 17.

$$\delta = 162.6 - 5.245 \sigma \quad r=0.978 \quad s=0.898 \quad (\text{II.3})$$

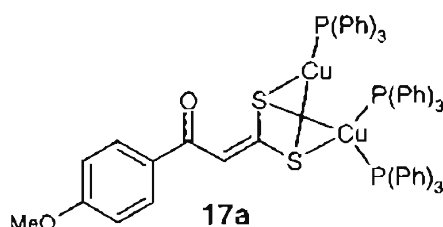
En la gráfica se observa que los sustituyentes electrodonadores disminuyen la densidad electrónica sobre C-3 de forma similar a los ligantes libres 1.

II.3.6 El complejo 17a.

Los complejos 17b-e forman especies mononucleares neutras y estables, tal como se esperaba. Sin embargo, el complejo 17a presenta diferencias espectroscópicas con los demás compuestos, por lo que se propone que el ligante 1a tiene reactividad diferente a

⁶⁴ May, W. R.; Jones, M. M.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962, 24, 517.

1b-e. Dado que los ligantes con sustituyentes electrodonadores favorecen el comportamiento como ligantes de tipo ditiolato y que por lo tanto pueden formar especies dinucleares, de acuerdo con los datos espectroscópicos del complejo **17a** se propone la siguiente estructura dinuclear.



En el espectro de IR de **17a** se observa la desaparición de la vibración $\nu(\text{S-H})$, igual al resto de la serie, pero las demás señales asignadas al ligante prácticamente no han cambiado, lo cual nos lleva a suponer que el modo de coordinación al cobre(I) es diferente.

En EM-FAB⁺ además de observarse la formación de una especie que coincide con el aducto $[\text{M}+\text{Cu}]^+$, como en los demás complejos, se observa otro pico que tiene la intensidad relativa suficiente para suponer que es el aducto más estable y que corresponde al fragmento $[\text{M}+\text{Cu}_3\text{P}_3]^+$. Si se eliminara el ión cobre del aducto, se puede proponer que la estructura del compuesto debe de estar formada por el ligante, dos átomos de cobre y tres moléculas de trifenilfosfina.

El espectro de RMN ¹H del complejo **17a**, aporta muchos más detalles para establecer la estructura del compuesto (Figura II.16)

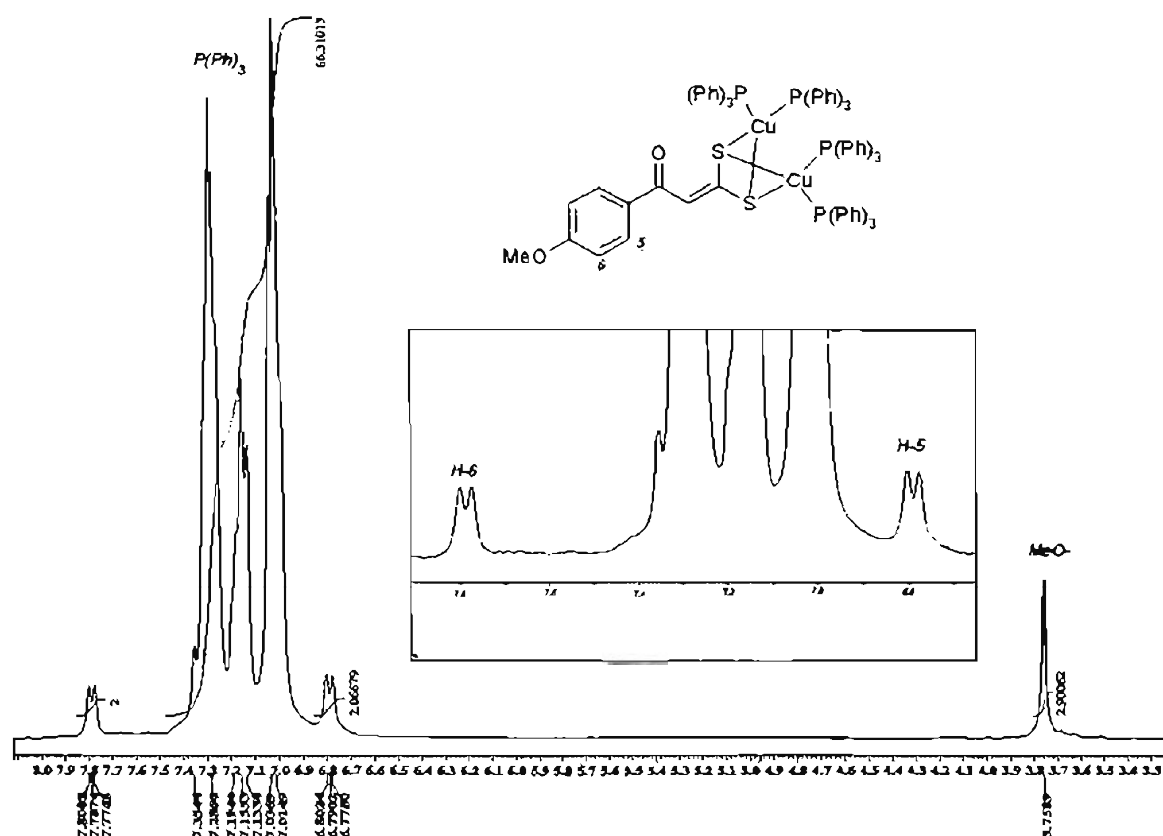


Figura II.16. Espectro de RMN ^1H del complejo 17a.

En δ 13.0 no se observa señal alguna para un protón enólico, lo que nos habla de la ausencia del enol en el compuesto y la posible presencia de un grupo ceto. En δ 7.35 se observa una señal para un hidrógeno vinílico que se encuentra desplazada hacia campos bajos con respecto al ligante ($\Delta\delta_{(\text{comp}x\text{-lig})} = 0.41$ ppm), lo cual implica una disminución en la densidad electrónica de dicho átomo. Cabe hacer mención que para el resto de la serie **17b-e**, no se observa un desplazamiento significativo de H-2 ($\Delta\delta_{(\text{comp}x\text{-lig})} = -0.07$ ppm en promedio) y confirma la presencia de una cetona α,β -insaturada además de la contribución del doble enlace al sitio de coordinación de modo ditiolato,⁴¹ tal como se esperaba sólo por el análisis del ligante. Además, debido a que análisis de RMN ^1H a temperatura variable no revelan cambio alguno en las señales, se concluye que el compuesto **17a** es una sola especie en solución a diferencia del comportamiento tautomérico del resto de la serie **17b-e**.

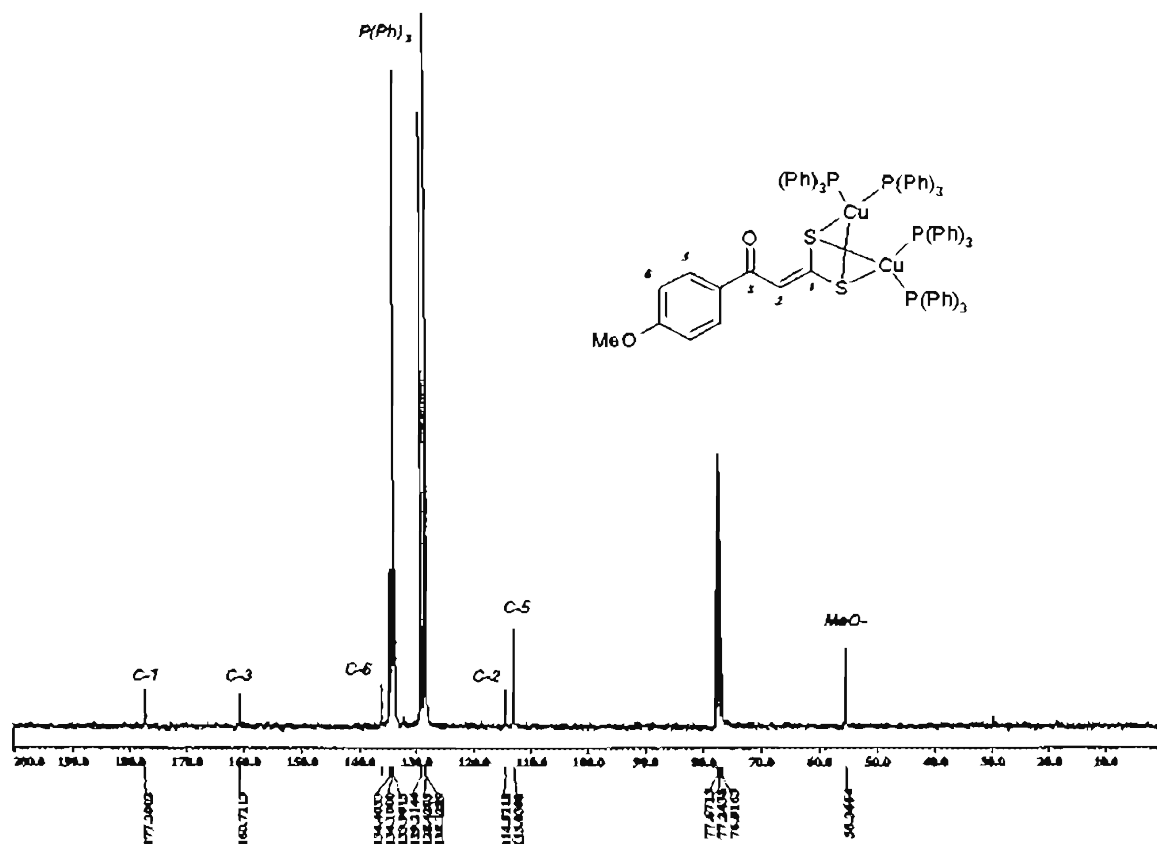


Figura II.17. Espectro de RMN ^{13}C del complejo 17a.

El espectro de RMN ^{13}C de dicho complejo (Figura II.17), corrobora lo observado en ^1H , ya que el átomo de carbono asignado al grupo vinílico se encuentra ligeramente desplazado hacia campos altos ($\Delta\delta_{(\text{comp}x\text{-lig})} = -2.8$ ppm) a diferencia del resto de la serie que se desplaza hacia campos bajos ($\Delta\delta_{(\text{comp}x\text{-lig})} = 5.5$ ppm en promedio). Por otro lado, el átomo C-4 se observa en δ 133.8 y se desplaza hacia campos bajos ($\Delta\delta_{(\text{comp}x\text{-lig})} = 8.1$ ppm) con respecto al ligante libre **1a** en δ 125.7, debido a una disminución de la densidad electrónica sobre dicho centro, por el cambio en el carácter electrónico del átomo de carbono C-3, base del átomo de oxígeno. Para el caso de C-1, se presenta un fenómeno de protección hacia campos altos ($\Delta\delta_{(\text{comp}x\text{-lig})} = -31.8$ ppm) significativamente mayor que para los otros complejos, que implica que la coordinación se da por medio de los átomos de azufre y dado que la afectación de este grupo es tan grande no se puede considerar como un ligante de tipo ditióácido sino de tipo ditiolato, lo cual esta de acuerdo con el valor informado para cúmulos de Cu^{I} derivados de ligantes ditiolato (δ 171 -172).⁴⁵

Con respecto a los carbonos aromáticos, una de las principales diferencias del espectro de **17a** es la presencia de los acoplamientos C-P de las moléculas de trifenilfosfinas para las posiciones *ipso*, *orto* y *meta* de los anillos aromáticos, que no se observan en los demás complejos.

El espectro de RMN de ^{31}P sólo presenta una señal al igual que los complejos **17b-e**, pero a diferencia de éstos se encuentra desplazada hacia campos altos en δ -2.9, evidencia de una mayor densidad electrónica sobre el átomo de fósforo de las trifenilfosfinas. Además, los estudios de RMN a temperatura variable sólo muestran la presencia de una señal muy intensa que se desplaza hacia campos altos conforme disminuye la temperatura, lo cual confirma que no existe equilibrio tautomérico en solución, como el observado para los demás complejos obtenidos, en donde la señal se desdobra al bajar la temperatura.

Los intentos para obtener monocristales adecuados para difracción de rayos-X no han tenido éxito. Sin embargo, la estructura propuesta para el complejo **17a** se apoya adicionalmente a los datos espectroscópicos, en los complejos que con estructura similar se han obtenido de los mismos ligantes con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ³⁸ **13** y $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ^{31c} **14** (Figura II.2).

En este punto surge una cuestión interesante ya prevista anteriormente: la presencia de un ligante di-aniónico.

Puede pensarse en primera instancia que la formación de una especie di-aniónica del ligante implica el uso de dos equivalentes de base para que se lleve a cabo el proceso, pero los equivalentes utilizados para la obtención del complejo **17a** son los mismos que los utilizados en toda la serie. Entonces ¿cómo se forma el di-anión del ligante **1a**?

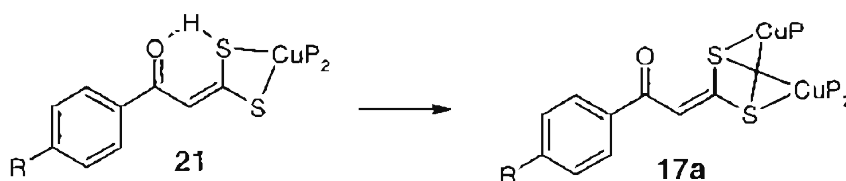
En el capítulo anterior hicimos referencia a que grupos electrodonadores en el ligante incrementan la acidez del protón H-9, favoreciendo la existencia de especies di-aniónicas, pero no sólo la presencia de un equivalente de base puede sustraer los protones, sino también la interacción de especies como el catión bis(trifenilfosfina)cobre(I) puede debilitar el enlace S-H, haciéndolo reactivo hacia bases débiles (H_2O , NO_3^-).

Entonces, podría esperarse un comportamiento similar en el resto de la serie, donde la coordinación al metal aumentara la acidez del protón enólico. Lo que no sucede. Recordando el modelo propuesto para el comportamiento de los ligantes **1**, y extrapolándolo ahora a los complejos **17** (Figura II.18), se puede llegar a suponer que el comportamiento del puente de hidrógeno intramolecular depende de las características del sustituyente.



Figura II.18. Comportamiento del puente de hidrógeno en los complejos **17**. (P = P(Ph)₃)

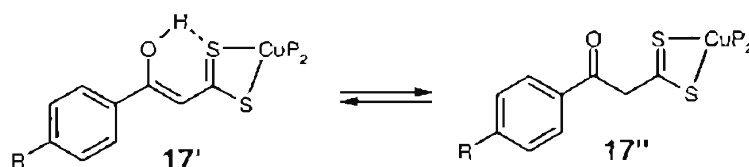
Para los ligantes libres cuando en la molécula existe un grupo electrodonador la especie más favorecida es la forma ditiolato, mientras que cuando existen electroattractores se favorece más la forma ditiolácido. Entonces, con sustituyentes electrodonadores, debido a que la especie más favorecida es la forma ditiolato **21**, el hidrógeno puente se encuentra covalentemente unido al azufre, teniendo con ello una interacción de enlace más débil que si estuviera unido al oxígeno. Si a esto sumamos que la coordinación de ese mismo átomo de azufre al átomo de cobre(I), debilita aún más el enlace S-H, entonces se favorece su intercambio por otra entidad metálica **17** (Esquema II.4).



Esquema II.4. Comportamiento de **17** con sustituyente electrodonadores. (P = P(Ph)₃)

Por otro lado, cuando se tienen sustituyentes electroattractores, la especie más favorecida es la enol **17'** y por lo tanto el hidrógeno puente se encuentra unido al átomo

de oxígeno con una interacción mas fuerte que si estuviera unido al átomo de azufre, con lo que la coordinación en lugar de favorecer el intercambio de dicho átomo, sólo debilita la interacción del átomo de azufre con el hidrógeno puente y esto favorece la tautomerización de los complejos (**Esquema II.5**).



Esquema II.5. Comportamiento de **17** con grupos electroattractores ($P = P(Ph)_3$).

De esta forma se refuerza el comportamiento predicho para el ligante libre, por medio de sus complejos de coordinación con el catión bis(trifenilfosfina)cobre(I).

II.4 Conclusiones.

- Se obtuvieron seis nuevos complejos de cobre(I) derivados de los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditióicos **1**. Los complejos presentan la coordinación-S,S, prevista por las características particulares de estos ligantes y confirmada por los análisis de difracción de rayos-X del derivado metilo **17b** y del derivado fluorado **17d**.
- En los espectros de EM-FAB+ no se observó el ión molecular, pero se identificó un pico que corresponde a un aducto del tipo $[M+Cu]^+$, el cual coincide con la contribución isotópica calculada y con la composición elemental observada en experimentos de alta resolución.
- Se observó un equilibrio tautomérico en solución, determinándose del valor de la K_{eq} que a mayor carácter electrotractor del sustituyente se ve favorecida la especie enólica.
- Como los ligantes no presentan tautomería en solución, debido al puente de hidrógeno intramolecular, se estableció que la coordinación debilita dicha interacción, favoreciendo la tautomería.
- En RMN de ^{13}C se observa una correlación de tipo Hammett con el cambio del desplazamiento $\Delta\delta$ del átomo de carbono C-1, lo cual es indicativo de la presencia de un fenómeno de retrodonación- π de la entidad bis(trifenilfosfina)cobre(I) hacia el ligante, que se incrementa con sustituyentes electroattractores.

-
- Los análisis de RMN-TV ^{31}P revelaron a bajas temperaturas y sólo con sustituyentes electroattractores, la presencia del equilibrio de disociación de una de las moléculas de trifenilfosfina coordinada.
 - El complejo **17a** sale del comportamiento general de la serie, debido a sus diferencias espectroscópicas y a que no presenta tautomería en solución. De acuerdo con los datos de EM-FAB⁺ y RMN ^1H y ^{13}C se propone una estructura dinuclear para este complejo.
 - La obtención de especies dinucleares de cobre(I) o la presencia de un equilibrio tautomérico depende del carácter del sustituyente en el ligante.

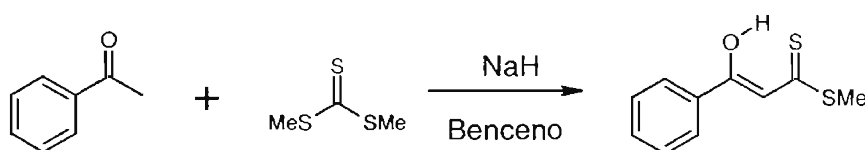
TERCER CAPITULO.

III. LOS ESTERES 3-HIDROXI-3-(P-R-FENIL)-2-PROPEN-DITIOATO DE METILO.

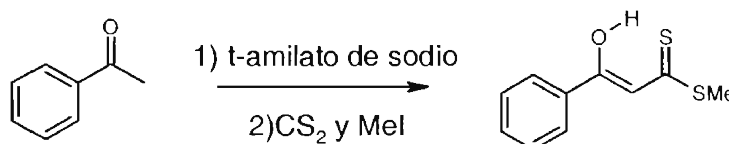
III.1 Antecedentes.

Al igual que los ácidos 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditióicos, sus ésteres metílicos son bien conocidos²⁷ y dada su mayor estabilidad, las aplicaciones tanto sintéticas como en otras áreas han sido mayores. Al respecto existen diferentes métodos para su obtención que en lo general se pueden dividir en tres:

1) Por la adición nucleofílica de compuestos como la acetofenona a tritiocarbonato de metilo⁶⁵ (**Esquemas III.1**) o a disulfuro de carbono²⁷ en presencia de yoduro de metilo (**Esquemas III.2**).



Esquema III.1.

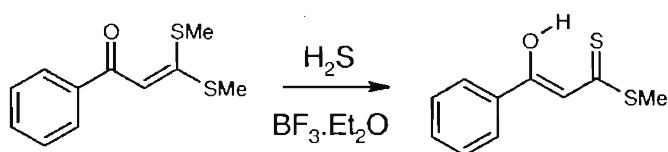


Esquema III.2.

2) Mediante los respectivos ditiocetales, en presencia de sulfuro de hidrógeno y trifluoruro de boro,⁶⁶ por intercambio de uno de los átomos de azufre del ditiocetal y eliminación de una mol de MeSH (**Esquema III.3**).

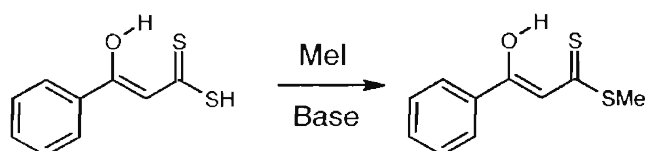
⁶⁵ Singh, G.; Bhattacharjee, S. S.; Ila, H.; Junjappa, H.; *Syntesis* **1982**, *8*, 693.

⁶⁶ Fair, S. K.; Asokan, C. V.; *Synth. Común.* **1999**, *29*, 791.



Esquema III.3.

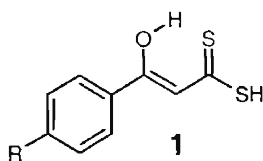
3) O bien por alquilación de los ditionoácidos correspondientes con yoduro de metilo,⁶⁷ en presencia de una base como hidruro de sodio o de una sal de amonio.²⁴ (Esquemas III.4).



Esquema III.4.

III.2 Objetivo.

Los ditionoácidos **1** pueden presentar dos formas diferentes de coordinación (**8** y **9**, Figura I.4), pero en los pocos complejos con este tipo de ligantes únicamente se ha observado la coordinación-S,S **8**, debido a que la deslocalización electrónica en la molécula hace que el átomo de carbono base del ditionoácido sea quien determine la reactividad del sistema.



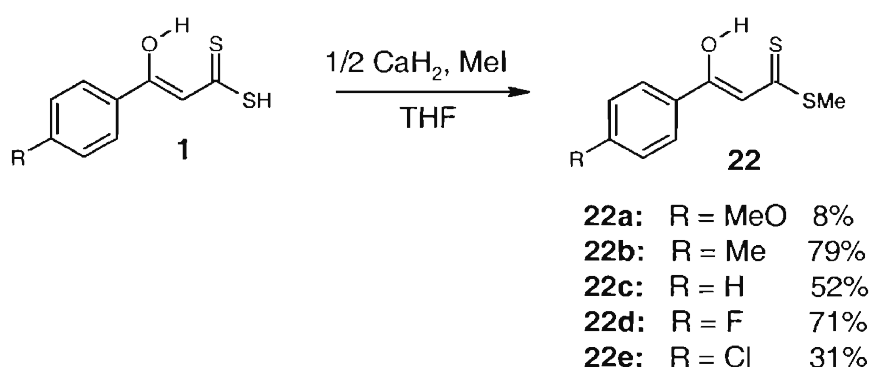
Por lo tanto, se propuso estudiar la coordinación-O,S y dado que no está favorecida en los ditionoácidos **1**, la alternativa fue metilar uno de los átomos de azufre para obtener los ditionoésteres correspondientes, aprovechando que la alquilación está favorecida por su mayor carácter nucleofílico con respecto al átomo de oxígeno. Por consiguiente, el

⁶⁷ Duguay, G.; Quiniou, H.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 637.

objetivo central de este capítulo es estudiar la coordinación-O,S de los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo **24**, para su posterior coordinación al catión bis(trifenilfosfina)cobre(I).

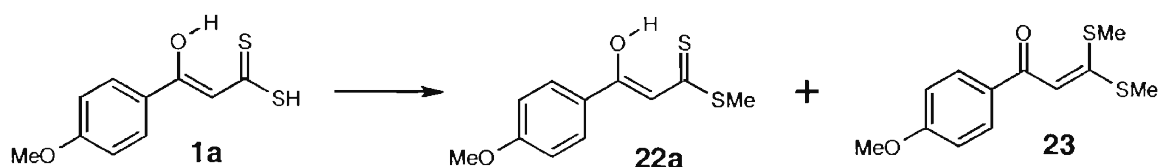
III.3 Resultados.

Los ditionioésteres **24** se prepararon a partir de los respectivos ditionioácidos **1**, de acuerdo con el **Esquema III.5**.



Esquema III.5.

En el primer capítulo se observó que los sustituyentes electrodonadores favorecen una mayor densidad en los átomos de azufre de los ditionioácidos **1**, incrementando su nucleofilia. En el análisis de los rendimientos se observa que con el sustituyente metoxilo (**Esquema III.6**) se obtiene el menor rendimiento del ditionioéster **22a** y un mayor rendimiento el ditiocetal **23**, proveniente de la doble metilación. Dado que este compuesto se comporta más como ditionioato que como ditionioácido, se favorece la doble metilación, lo cual confirma la alta densidad electrónica sobre los átomos de azufre.



Esquema III.6. Obtención del compuesto **22a** y producto colateral **23**.

Cabe mencionar que, para el resto de la serie, se observa en cantidades traza la presencia del ditioacetal correspondiente, similar a **23**.

Los ditioésteres obtenidos **22a-e** se caracterizaron por IR, MS-IE y RMN de ^1H y ^{13}C . (Tablas III.1-2).

III.3.1 IR.

En los espectros de IR de los compuestos **22a-e** se confirma la formación del enlace S-Me, debido a que la banda correspondiente a la vibración S-H, característica de los ditioácidos, desaparece. Una banda alrededor de 1600 cm^{-1} se asigna a la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ ⁸¹ Respecto a los ditioácidos, esta señal disminuye en intensidad y se desplaza hacia números de onda menores, lo que indica un menor carácter carbonílico en dicho enlace.

Tabla III.1. Datos de IR (cm^{-1}) de los compuestos **22**.

	22a (MeO)	22b (Me)	22c (H)	22d (F)	22e (Cl)
ν (O-H...S)	3430.5	3382.6	3430.0	3432.0	3429.4
ν (C=O)	1603.1	1654.7	1654.0	1600.4	1591.0
ν (C=C)	1545.9	1560.3	1559.0	1501.3	1555.5
ν (C=C) _{ar}	1430.2	1421.3	1489.3	1426.5	1485.2
ν (C=S)	1232.3	1236.9	1236.3	1226.1	1229.9
ν (C-S)	585.1	567.9	547.9	545.9	551.9

En la región de $1420\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ se observa una señal que se asigna a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ y con respecto a los ditioácidos se desplaza hacia números de onda mayores, incrementando su fuerza de enlace. La señal entre $1225\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$ se asigna a la vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$, que en la mayoría de los espectros es la de mayor intensidad y se desplaza hacia números de onda menores con respecto a los ditioácidos **1** ($1230\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$), lo que indica una disminución en el orden de dicho enlace.

III.3.2 EM-IE⁺

Los espectros de EM-IE⁺ de los compuestos **22a-e**, muestran en todos los casos el ion molecular correspondiente, así como un patrón de fragmentación similar al propuesto por Larsson²⁴ (Figura III.1).

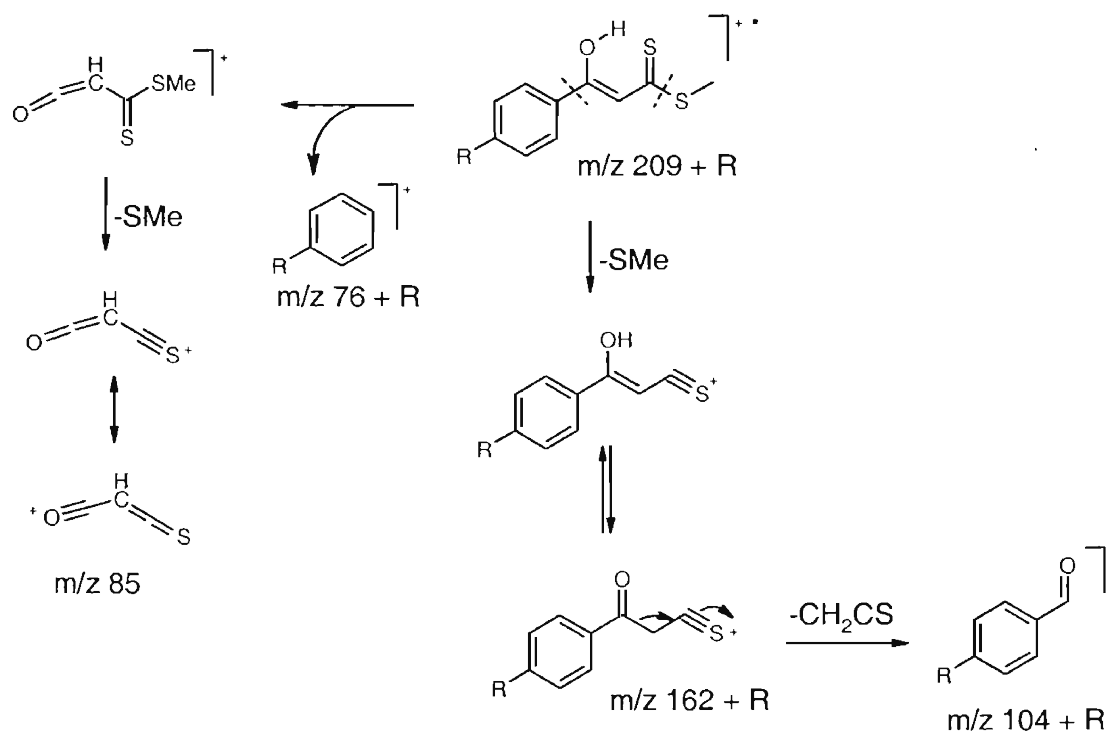


Figura III.1. Patrón de fragmentación de los compuestos **22** en EM-IE⁺ [Tomado de Larsson²⁸]

El pico base del espectro es el ion de $m/z 162 + R$, que corresponde a la pérdida de 47 unidades a partir del ion molecular (-SMe). Al igual que los ditiocácidos, esta fragmentación pone en evidencia una vez más que la activación del enlace C-S se encuentra favorecida en estos compuestos. El segundo pico en intensidad es característico de las cetonas aromáticas, $m/z 104 + R$.

III.3.3 RMN.

Los estudios de RMN ^1H y ^{13}C se resumen en la **Tabla III.2** y se muestra un ejemplo de los mismos en el **Figura III.2**.

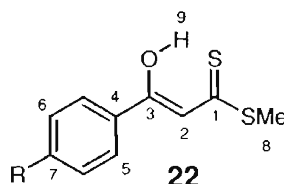


Tabla III.2. Datos de RMN (ppm) de los ligantes **22**

		22a (MeO)	22b (Me)	22c (H)	22d (F)	22e (Cl)
^1H	H-8	2.65	2.67	2.65	2.66	2.66
	R	3.87	2.41	7.46	---	---
	H-6	6.95	7.25	7.47	7.14	7.42
	H-2	6.95	6.97	6.96	6.90	6.91
	H-5	7.86	7.79	7.88	7.90	7.82
	H-9	15.19	15.13	15.09	15.11	15.06
^{13}C	C-8	17.0	17.1	17.2	17.2	17.3
	R	55.6	21.7	---	---	---
	C-2	107.2	107.6	107.9	107.6	107.7
	C-6	114.3	126.8	126.8	116.0	128.0
	C-4	126.3	131.4	134.3	130.5	132.8
	C-5	128.7	129.6	128.8	129.0	129.1
	C-7	162.9	142.8	131.9	165.0	138.1
	C-3	169.6	169.7	169.3	168.2	167.8
	C-1	215.7	216.7	217.4	217.6	217.7

Los espectros de RMN de ^1H de los ligantes de tipo ditionioéster **22** muestran, aproximadamente en δ 2.6, una señal intensa que integra para 3 hidrógenos, que se asigna a los protones del tipo -SMe y está de acuerdo con lo informado para estos compuestos.^{27,24} En δ 6.9 se observa una señal simple que corresponde al protón de tipo vinílico (H-2), el cual no presenta cambio significativo respecto a los ligantes de tipo **1**.

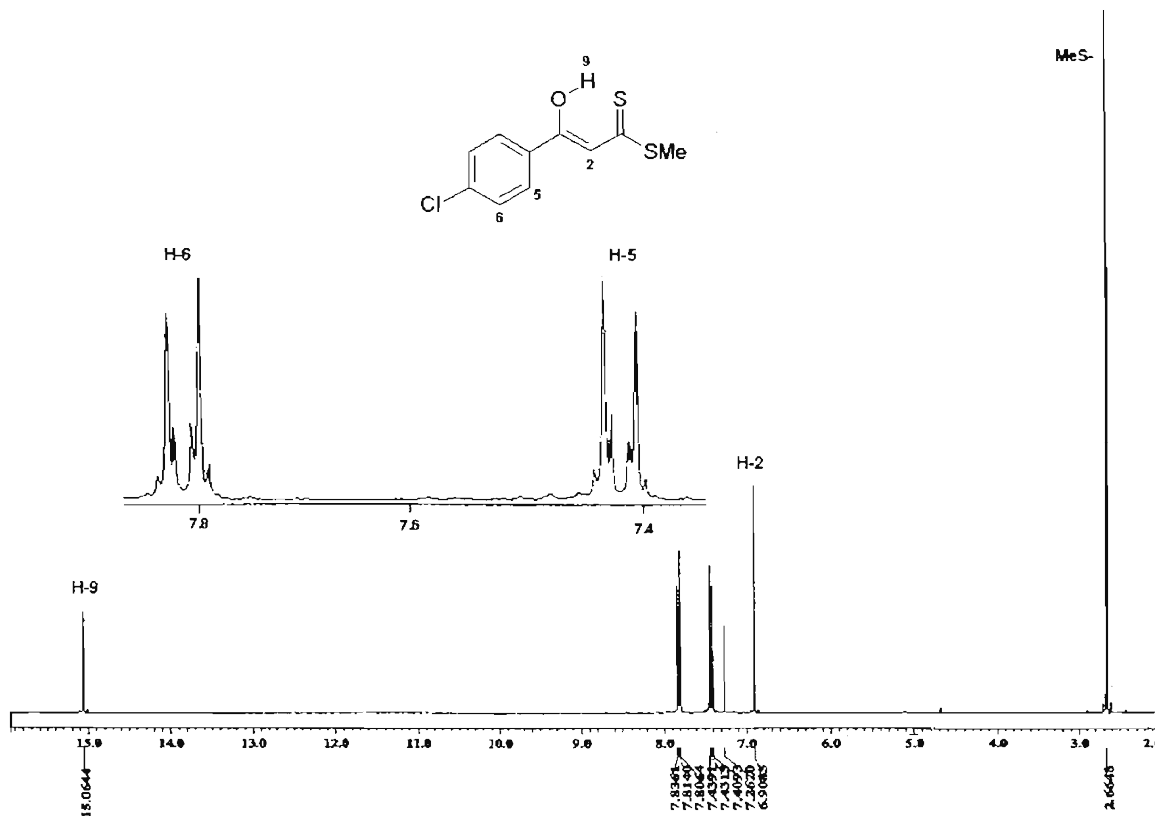


Figura III.2. Espectro de RMN ¹H del compuesto **22e**.

Los protones aromáticos de la molécula se identifican como un sistemas AA'BB', excepto para el compuesto **22d** donde las señales son más complejas por la presencia de los acoplamiento F-H.

La señal en δ 15.1, se asigna al protón de tipo enólico puente (H-9), de forma similar a los compuestos **1**. Pero a diferencia de éstos, se encuentra desplazada hacia campos altos con respecto del ditiácido respectivo, lo que se traduce en una mayor interacción covalente en dicho centro, debido a que el grupo –SMe es mejor donador hacia el grupo tiocarbonilo que el grupo –SH de los ditiácidos.

En los espectros de RMN ¹³C de los ligantes **22** (v.g. **Figura III.3**), la señal correspondiente a los protones del grupo MeS- aparece en δ 17.1. La señal en δ 107.6 se

asigna al carbono de tipo vinílico C-2, que no varía con respecto a los ligantes **1**. Entre δ 114 y 165 se observan las señales de los átomos de carbono aromáticos.

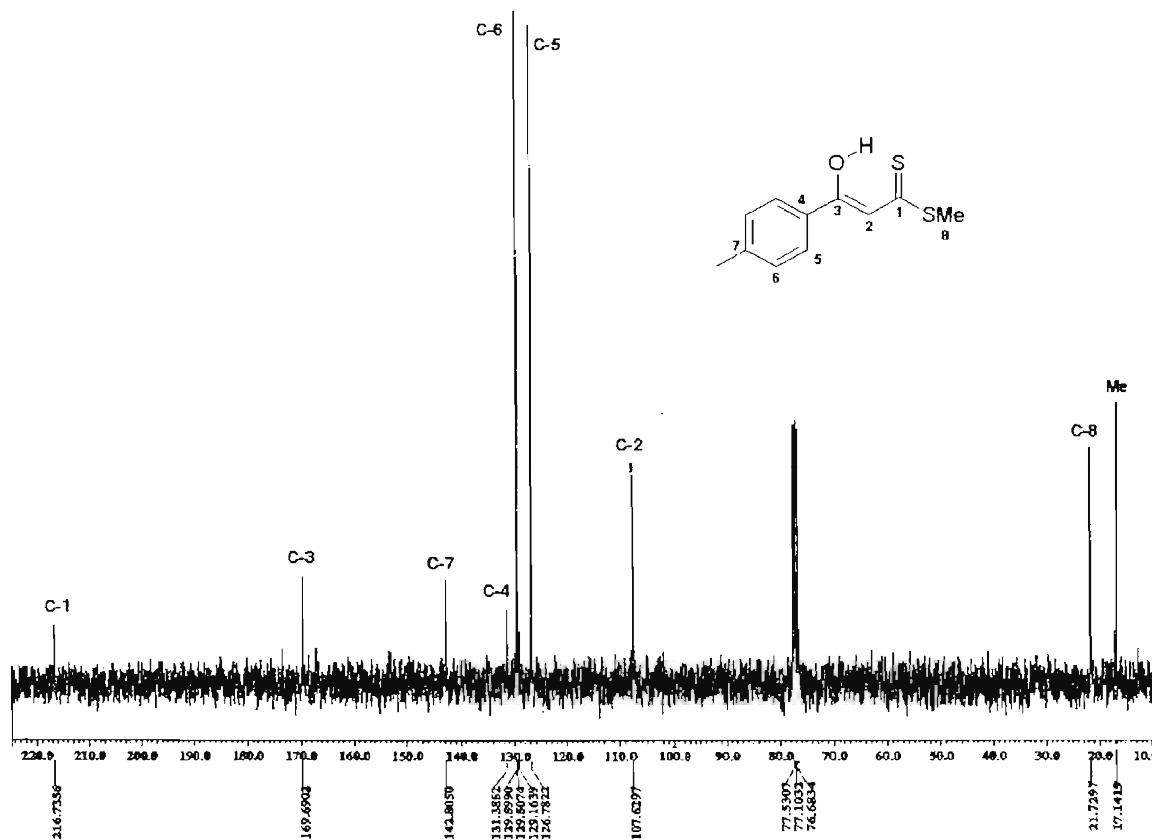


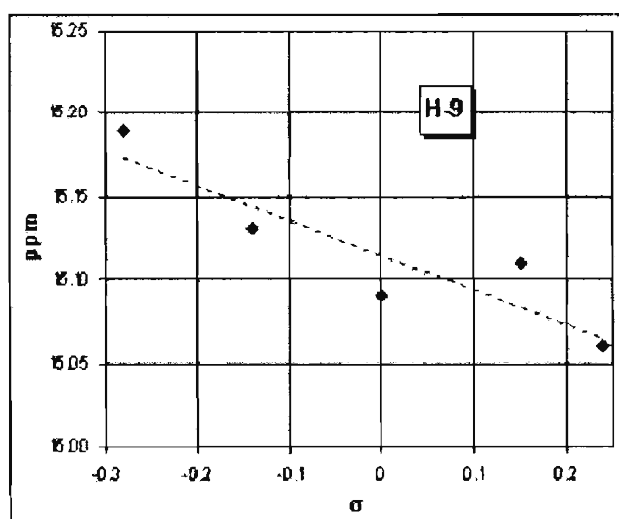
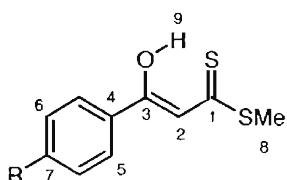
Figura III.3. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **22b**.

Alrededor de δ 169.0 se observa una señal pequeña que corresponde al átomo de carbono base del enol C-3. Respecto a los ditióácidos **1**, la señal se desplaza hacia campos altos, lo cual implica un incremento en la densidad electrónica y confirma un mayor carácter de enólico en dicho centro.

Para todos los ligantes, la señal que aparece aproximadamente en δ 217.0 se asigna al átomo de carbono base del ditióéster C-1. Esta señal se desplaza a campo bajo con respecto de los compuestos **1**, disminuyendo la densidad electrónica sobre dicho átomo. De esta forma, el átomo de carbono tiene mayor carácter carbonílico que los ditióácidos correspondientes, debido al efecto donador del grupo -SMe.

III.3.4 Estudios de Hammett.

En los ligantes de tipo ditiocácido **1** se encontró una correlación lineal de tipo Hammett en el protón enólico H-9, donde los sustituyentes electrodonadores incrementan su acidez. De igual forma en los ditiocésteres **22** se analizó el desplazamiento químico del protón enólico H-9, en la búsqueda de una correlación similar. (Figura III.4, Ecuación III.1).



Grafica III.1. Correlación de Hammett para el H-8 de los ligantes **22**.

$$\delta = 15.12 - 0.21 \sigma \quad r=0.900 \quad s=0.049 \quad (\text{III.1})$$



Como la pendiente es negativa, los sustituyentes electrodonadores disminuyen la densidad electrónica de H-9 acentuando su acidez. Al comparar el valor de las pendientes de H-9 entre los ditiocácidos **1** y los ditiocésteres **22** (-0.315 y -0.208 respectivamente) el signo se conserva pero el valor disminuye en estos últimos, lo cual sugiere una menor afectación al cambio electrónico.

Por otro lado, resulta de interés estudiar el comportamiento de C-1 y C-3 con respecto a los sustituyentes en el anillo aromático, ya que estos átomos son base los átomos donadores de pares de electrones de la molécula (O, S), con el fin de examinar las capacidades coordinativas de estos compuestos. Por lo tanto se realizó un estudio de correlación lineal de tipo Hammett para estas señales.

Con respecto al átomo de carbono tipo ditioéster C-1, se encontró la **Ecuación III.2** y la **Figura III.5**.

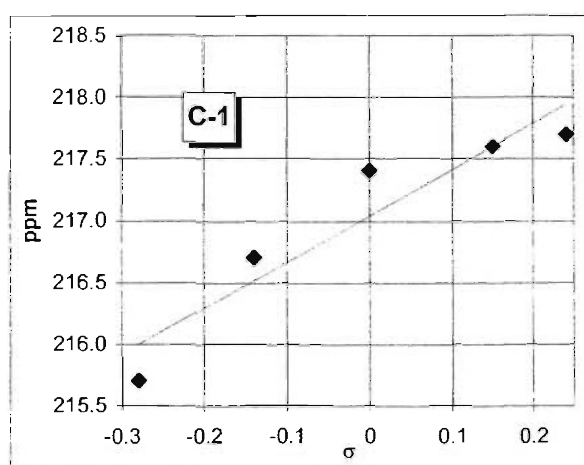
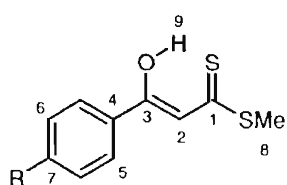


Figura III.5. Correlación de Hammett para el C-1 de los ligantes **22**.

$$\delta = 217.0 + 3.74 \sigma \quad r=0.944 \quad s=0.835 \quad (\text{III.2})$$

$$R = p\text{MeO-}, p\text{Me-}, \text{H-}, p\text{F-}, p\text{Cl-}.$$

De la gráfica, se deduce que sustituyentes electroattractores disminuyen la densidad electrónica sobre C-1, de manera similar al comportamiento observado en los ditioácidos **1**. Comparando el valor de las pendientes en las **Ecuaciones I.1** y **III.2** para C-1 de ditioácidos **1** y ditioésteres **22** (4.83 y 3.74 respectivamente), se observa que el signo se conserva, pero disminuye el valor en los ditioésteres, lo que implica una disminución en el efecto del sustituyente sobre el anillo aromático, debido a la presencia de un grupo metilo sobre el átomo de azufre.

Se identificó también una correlación lineal de tipo Hammett para C-3 (**Figura III.6**, **Ecuación III.3**)

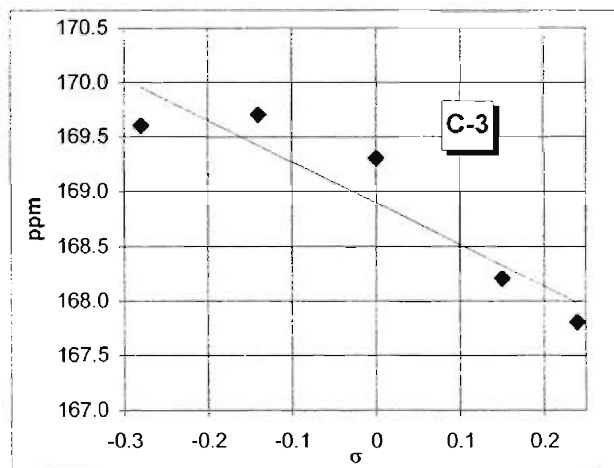
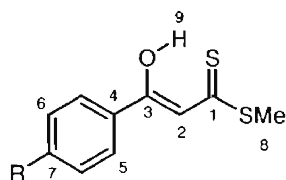


Figura III.6. Correlación de Hammett para C-3 de los ligantes **22**.

$$\delta = 168.9 - 3.80 \sigma \quad r=0.928 \quad s=0.864 \quad (\text{III.3})$$

$$R = p\text{MeO-}, p\text{Me-}, \text{H-}, p\text{F-}, p\text{Cl-}.$$

En este caso, el signo de la pendiente indica que sustituyentes electrodonadores disminuyen la densidad electrónica de C-3. Comparando los valores de las pendientes en las **Ecuaciones I.2** y **III.3**, para C-3 de ditiocidos **1** y ditiésteres **22** (-3.83 y -3.80 respectivamente), se observa que tienen el mismo signo y valor numérico, por lo cual se supone que tienen un comportamiento similar.

Razonando conjuntamente las correlaciones encontradas para C-1 y C-3, se llega a conclusiones similares a las obtenidas para los ditiocidos **1**. La densidad electrónica disminuye sobre C-3 y se incrementa sobre C-1 con sustituyentes electrodonadores. Entonces en una situación extrema, el ligante tenderá a comportarse como un dithiohemiacetal **22'**, con un comportamiento coordinativo similar a un ditiolato S-metilado. Por otro lado, como los grupos electroattractores incrementan la densidad electrónica sobre C-3 y la disminuyen sobre C-1, el compuesto se comportará entonces como un β-hidroxi-ditiéster **22'**, similar a las monotio-β-dicetonas (**Figura III.7**).

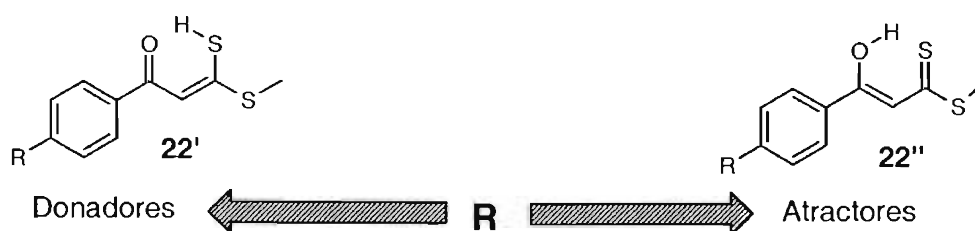


Figura III.7. Comportamiento general del ligante **22** con respecto al sustituyente

De acuerdo con la información obtenida por IR y RMN, junto con los análisis de correlación, podemos afirmar que el comportamiento general de estos ligantes tiende hacia estructuras del tipo β-hidroxi-ditioéster **22''** y su comportamiento coordinativo hacia cobre(I) será similar al de las monotio-β-dicetonas. Por lo tanto estos ligantes presentarán la coordinación-O,S.

III.4 Conclusiones.

- Se obtuvieron cinco ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo **22** por la metilación de los ditioácidos **1** correspondientes. Sus características espectroscópicas y rendimientos coinciden con lo reportado en la literatura.
- El bajo rendimiento en la obtención del derivado metoxilo **22a** se debe a la obtención del ditioacetal correspondiente, lo que demuestra la alta densidad electrónica sobre los átomos de azufre.
- Mediante EM-IE⁺ se demuestra una vez más la tendencia hacia la activación C-S en estos sistemas, debido a que el pico base del espectro se debe a la pérdida del fragmento -SMe.
- En RMN de ¹H se observa la presencia de un enlace de hidrógeno intramolecular similar a los ditioácidos **1**, pero de mayor fuerza debido a la donación más efectiva del fragmento -SMe.
- Además, por una correlación de tipo Hammett para H-9 de los ditioésteres **22** se encuentra que los sustituyentes electrodonadores en el anillo aromático incrementan la acidez de dicho protón, de forma similar a lo observado en los ditioácidos **1**.

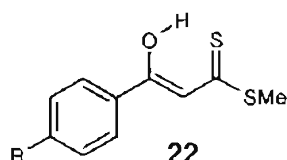
-
- Complementariamente, de los datos de RMN de ^{13}C se concluye que C-3 adquiere mayor carácter vinílico y C-1 mayor carácter tiocarbonílico con respecto a los ligantes tipo **1**.
 - Asimismo, se propone un comportamiento con respecto al sustituyente para los compuestos **22**, similar al de los ditioácidos **1**.
 - Por último, de acuerdo con los datos espectroscópicos se espera que en los ditioésteres **22** se favorezca la coordinación-O,S.

CUARTO CAPÍTULO.

IV. LOS COMPLEJOS [3-HIDROXI-3-(P-R-FENIL)-2-PROPENEDITIOATO DE METILO-O,S]BIS(TRIFENILFOSFINA-P)COBRE(I)

IV.1 Antecedentes.

Debido a que los ditioésteres poseen mayor estabilidad que los ditioácidos correspondientes, han sido más utilizados como ligantes.^{10,68} De esta forma, se han sintetizado complejos de cobre(II),²⁶ Ni(II) y Zn(III),⁵⁸ entre otros y se ha intentado aplicarlos como posibles metalomesógenos,¹⁵ aunque sólo en un par de ocasiones se haya determinado la estructura de los complejos obtenidos.



En todos los complejos derivados de los ditioésteres reportados hasta el momento, se comportan como ligantes de tipo quelato, coordinándose por O,S, tal como se concluyó en el capítulo anterior por el análisis de sus características espectroscópicas. Por lo tanto, se comporta de forma similar a las monotio-β-dicetonas, cuyos complejos de coordinación presentan alta deslocalización electrónica en el anillo quelato⁵⁸ y se han considerado como sistemas con carácter aromático.⁶⁹

IV.2 Objetivo.

Por lo tanto, es de esperarse que los complejos de cobre(I) de los ditioésteres **22** presenten la forma de coordinación-O,S, con deslocalización electrónica en el anillo

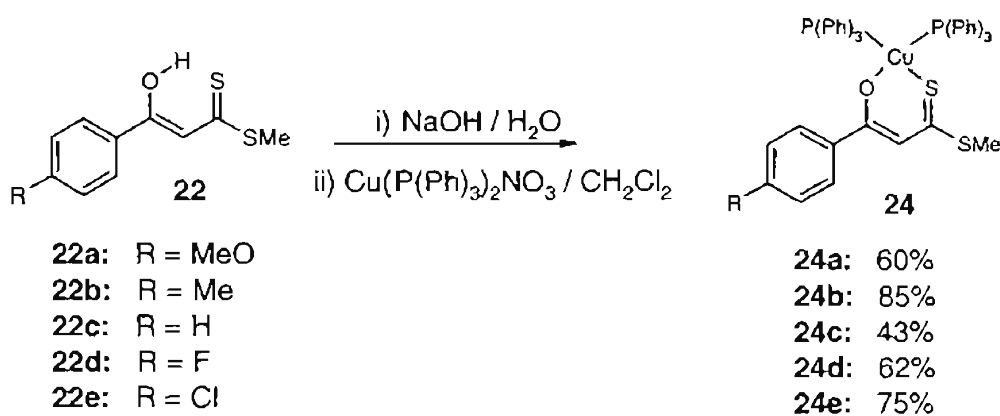
⁶⁸ (a) Gommer, R.; Schaefer, H.; *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 591. (b) Dorange, G.; Kergoat, R.; Gerchais, J. E.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3835. (c) Dorange, G.; Guerchais, J. E.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 43.

⁶⁹ (a) Sreelata, C.; Gupta, V. D.; Narula, K. K.; Nöth, H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2623. (b) Sliman, O.; Titus, D. D.; Cowman, C. D.; Fresco, J.; Gray, H. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8097. (c) Silver, M. E.; Kyung Chun, H.; Fay, R. C.; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3785.

quelato, similar al comportamiento de las monotio- β -dicetonas. Entonces los objetivos del presente capítulo son describir la síntesis de los complejos de cobre (I) de los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo y evaluar la influencia electrónica del sustituyente en el anillo aromático de los complejos obtenidos con el fin de explicar su estabilidad y/o su reactividad.

IV.3 Resultados.

La síntesis de los complejos de cobre(I) de los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo **22**, se llevó a cabo por medio de una reacción de doble sustitución entre la sal sódica del ligante, preparada in situ, y el nitrato de bis(trifenilfosfina)cobre(I), similar a la de los complejos derivados de los acetilacetonatos (acac)⁷⁰ (Esquema IV.1).



Esquema IV.1.

Los complejos **24**, se obtienen en buenos rendimientos como polvos de color rojizo y fueron caracterizados por IR, EM-FAB⁺ y RMN ¹H, ¹³C y ³¹P. Los datos espectroscópicos se resumen en las **Tablas IV.1-2**.

⁷⁰ Jardín, F. H.; *Adv. Inorg. Chem Radiochem.* **1975**, *17*, 115.

IV.3.1 IR.

En los espectros de IR de los complejos **24** (Tabla IV.1) se observa una señal entre 1600-1580 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$, la cual presenta poca variación con respecto a los ligantes **22**. La señal entre 1520-1540 cm^{-1} se asigna a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ y sufre un desplazamiento hacia números de onda menores ($\Delta\nu = -44.6 \text{ cm}^{-1}$) respecto de los ligantes libre. La disminución en la fuerza del enlace C=C proviene de la deslocalización electrónica- π sobre el quelato de seis miembros^{84b} y se favorece con sustituyentes electrodonadores.

Tabla VI.1. Datos de IR (cm^{-1}) de los complejos **24**.

	24a (MeO)	24b (Me)	24c (H)	24d (F)	24e (Cl)
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1602	1582	1586	1598	1581
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1537	1533	1535	1530	1528
$\nu(\text{C}=\text{S})$ a	1298	1317	1315	1310	1312
$\nu(\text{C}=\text{S})$ b	1240	1292	1291	1230	1286
$\nu(\text{C}-\text{S})$	510	510	509	507	509

Alrededor de 1440 cm^{-1} se observa una señal intensa, asignada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina del complejo, de forma similar a los complejos derivados de los ditióácidos **17**. Cabe destacar también la presencia de las vibraciones en 1094, 745 y 694 cm^{-1} , características de las moléculas de trifenilfosfina coordinada.⁷¹ Entre 1230-1320 cm^{-1} se observan las señales correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{S})$,⁸⁷ las cuales se desdoblan en dos bandas a causa de la combinación de vibraciones por resonancia de Fermi³⁰ y se desplazan hacia frecuencias mayores con respecto a los ligantes libres por un aumento en la fuerza de enlace C=S debido a la coordinación. Adicionalmente en 509 cm^{-1} se observa una señal débil $\nu(\text{C}-\text{S})$, que al igual

⁷¹ Nakamoto, K.; *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*; : J. Wiley: New York, 1997.

que la vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ se desplaza hacia frecuencias menores con respecto a los ligantes.

IV.3.2 EM-FAB⁺

En EM-FAB⁺ se presenta un patrón de fragmentación similar al observado para los complejos de los ditióácidos **17**. El ion molecular del complejo no se observa, pero se identifica el pico correspondiente al aducto de tipo $[\text{M}+\text{Cu}]^+$. Los picos de mayor intensidad en m/z 587 y 325 corresponden a los fragmentos $[\text{Cu}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^+$ y $[\text{Cu}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^+$ respectivamente y adicionalmente se identifican dos picos de mediana intensidad en m/z 697 y 435, que se asignaron a los fragmentos $[\text{MeSCu}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]^+$ y $[\text{MeSCu}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$, proveniente de la activación de uno de los enlaces C-S del complejo. Este comportamiento ya había sido observado tanto en los ditióácidos **1** como en los ditióésteres **22** y confirma la facilidad de la activación C-S de estos compuestos. También se identificó el pico característico de las cetonas de tipo aromático en m/z $(104 + R)$. Además se observa cierta preferencia de estos complejos a perder una molécula de trifenilfosfina, confirmado por la presencia del pico en m/z $(533 + R)$.

De acuerdo con los fragmentos encontrados se propone un patrón de fragmentación aun no validados (Figura IV.1).

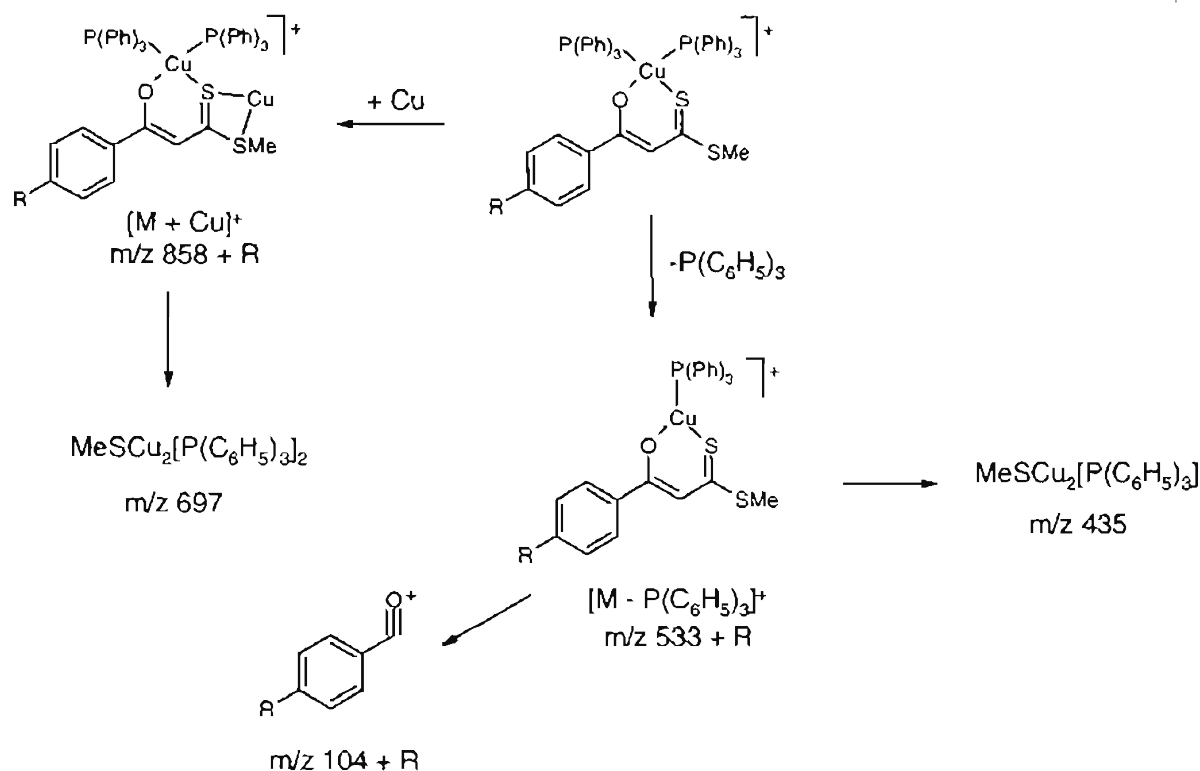
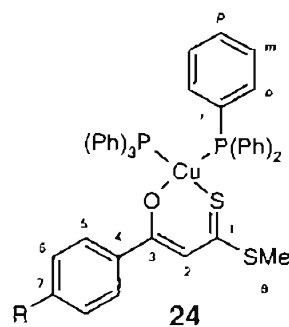


Figura IV.1. Patrón de fragmentación de los complejos 24.

IV.3.3 RMN.

Los datos de RMN 1H están de acuerdo con la estructura propuesta para los complejos 24a-e (Tabla IV.2 y Figura IV.2). La señal simple en δ 15, asignada al enol H-9 del ligante no es observada, lo cual sugiere un intercambio del protón enólico por la entidad bis(trifenilfosfina)cobre(I) y por lo tanto la formación de un enlace Cu-O. Para todos los complejos, una señal simple en δ 2.53 que integra para tres hidrógenos, se asigna al fragmento -SMe.

ESTA TESIS NO SALIÓ
DE LA BIBLIOTECA

Tabla IV.2. Datos de RMN ^1H , ^{13}C y ^{31}P (ppm) de los complejos **24**.

		24a (MeO)	24b (Me)	24c (H)	24d (F)	24e (Cl)
^1H	H-8	2.53	2.56	2.53	2.52	2.53
	R	3.82	2.36	7.22	—	—
	H-2	6.94	7.03	6.93	6.84	6.85
	H-6	6.83	7.15	7.22	6.96	7.3
	fosfinas	7.23	7.26	7.22	7.2	7.22
	fosfinas	7.32	7.33	7.29	7.28	7.29
	fosfinas	7.36	7.39	7.37	7.34	7.35
	H-5	7.71	7.68	7.68	7.64	7.58
^{13}C	C-8	17.0	17.0	17.0	16.9	16.9
	R	55.4	21.6	—	—	—
	C-2	110.2	110.5	110.5	110.4	110.1
	C-6	113.3	127.5	127.3	115.1	128.2
	C-5	129.3	128.8	128.9	129.4	128.4
	C-m	128.5	128.5	128.4	128.4	128.7
	C-p	129.3	129.4	129.4	129.3	129.4
	C-o	133.9	133.9	133.9	133.9	133.9
	C-i	134.4	134.5	134.6	134.2	134.2
	C-4	134.8	139.3	130.2	138.5	136.2
	C-7	161.6	140.8	142.0	164.4	140.8
	C-3	181.4	182.2	182.1	180.6	180.4
	C-1	188.2	189.3	190.1	191.0	190.4
^{31}P		-2.07	-1.35	-2.22	-2.26	-2.06

Una señal simple alrededor de δ 7.0 fue asignada al hidrógeno vinílico H-2. Con respecto a los ligantes se desplaza hacia campos bajos, que se atribuye a la deslocalización electrónica en el anillo quelato de seis miembros, similar al desplazamiento observado en otros complejos con este tipo de ligantes⁵.

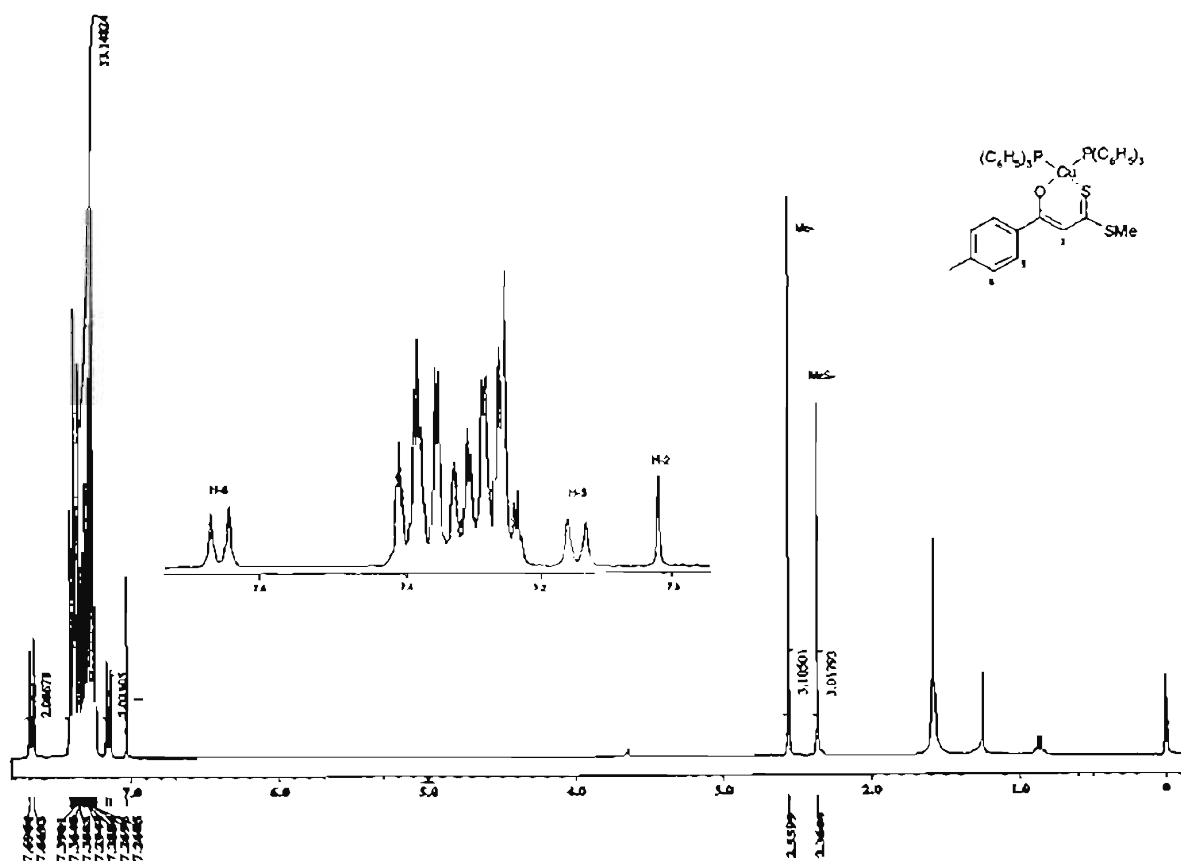


Figura IV.2. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 24b.

En la región comprendida entre δ 7.20–7.40, se identifican tres multipletes que integran para 30 H, correspondientes a los protones aromáticos de las moléculas de trifenilfosfina, coordinadas al átomo de cobre(I). El valor de la integral de dichas señales muestra claramente la presencia dos moléculas de trifenilfosfina en el complejo.

En la región aromática del espectro, las señales de los protones H-5 y H-6 se asignaron con base en su desplazamiento y multiplicidad. Un experimento de correlación homonuclear COSY, además de auxiliar en la asignación de dichos protones, pone de manifiesto la existencia de una sola especie en solución, a diferencia de los complejos derivados de los ditióácidos 17. De tal forma, en el espectro COSY para 24d (Figura IV.3) la señal en δ 7.71, correspondiente al protón H-5, correlaciona con la señal de H-6 en δ 6.82, mientras que las correlaciones restantes corresponden a los protones aromáticos de la trifenilfosfina.

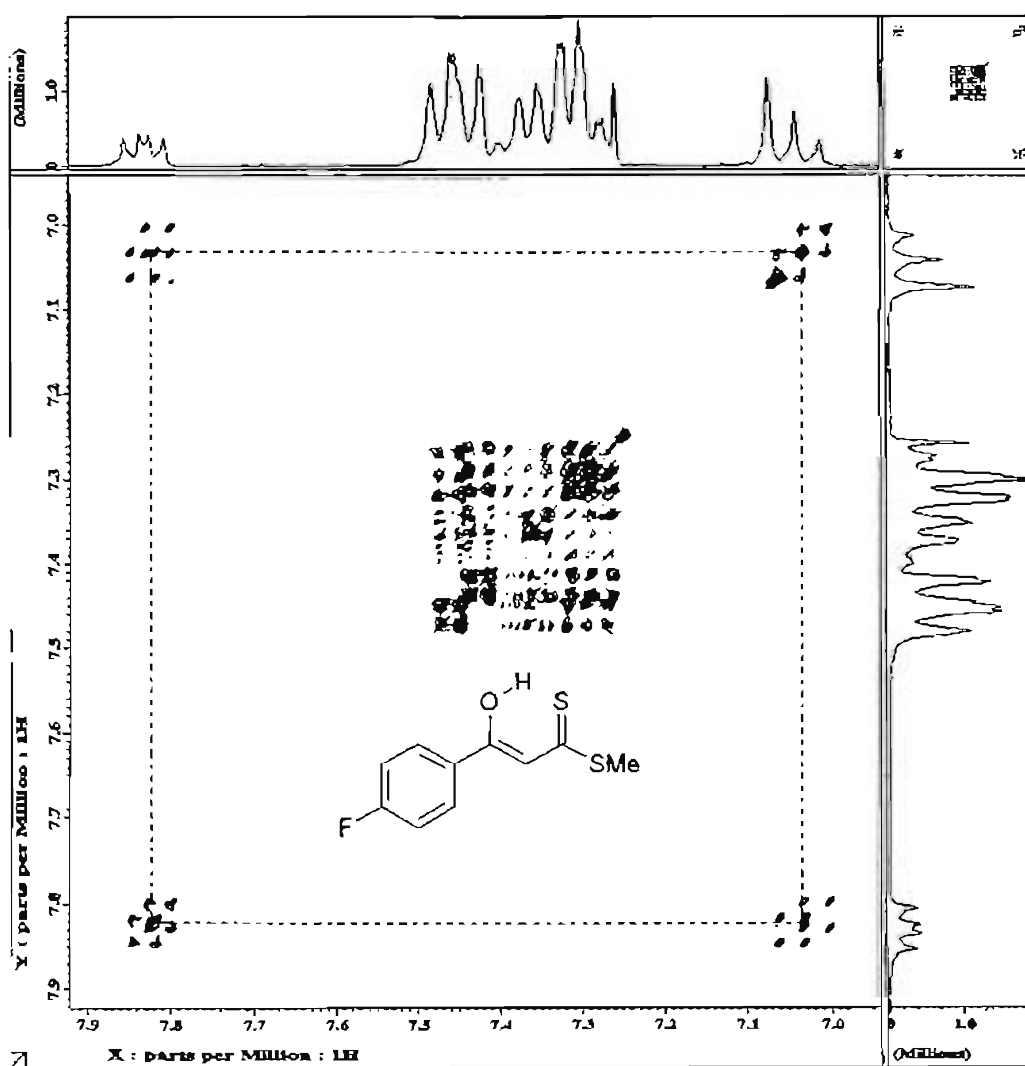


Figura IV.3. Espectro COSY del compuesto 24d.

Los datos de RMN ^{13}C de los complejos **24a-e** confirman la propuesta (v.g. **Figura IV.4**). En el espectro se identifica una señal simple en δ 17, que se asigna al fragmento MeS- y con respecto a las señales de los ligantes permanece constante.

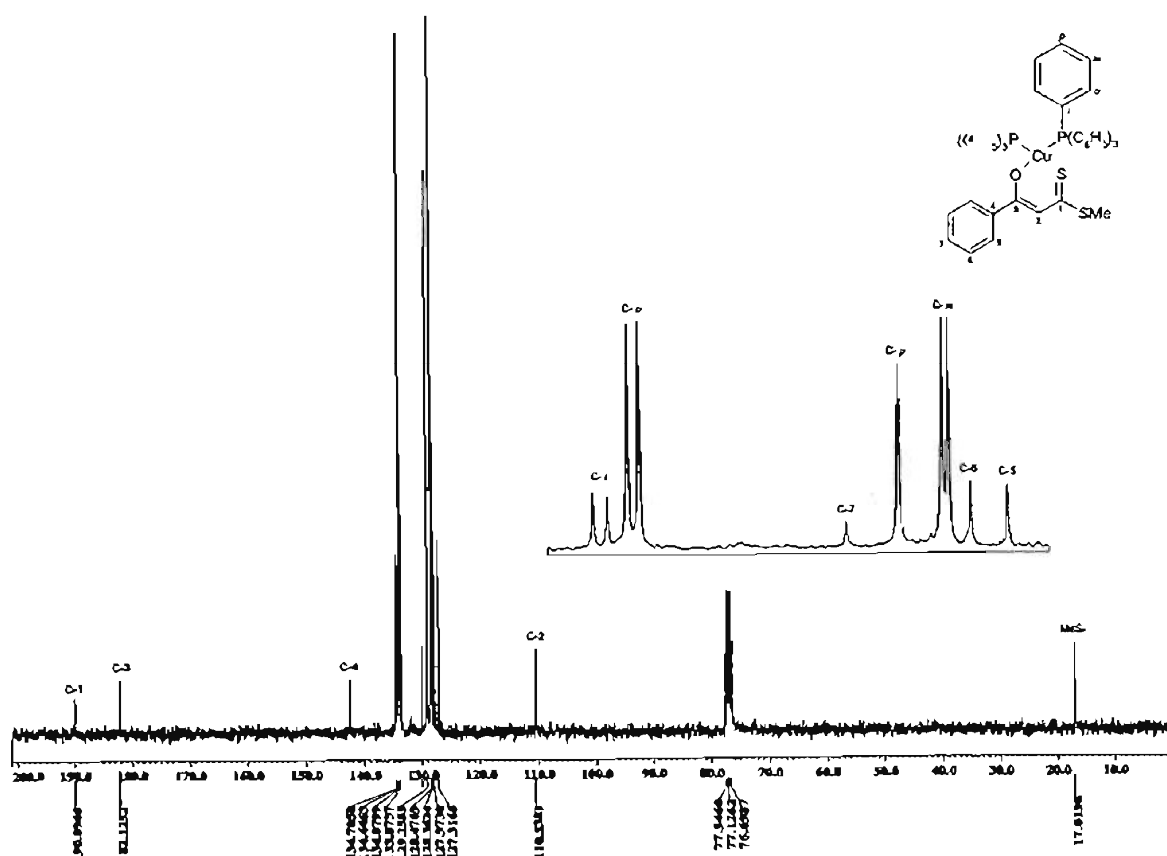


Figura IV.4. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **24c**.

En δ 110.0 se encuentra la señal correspondiente al átomo de carbono vinílico (C-2) cuyo valor permanece constante a lo largo de la serie y con respecto al ligante sufre un desplazamiento hacia campos bajos (para **24a** $\Delta\delta = -3.0$ ppm), similar al de los complejos reportados con ligantes de tipo **22**.^{67d} Asimismo, se observa una disminución en la magnitud del desplazamiento, de $\Delta\delta = -3.0$ hasta -2.3 ppm, conforme el sustituyente se vuelve más electroattractor.

Posteriormente, en la región de los átomos de carbono aromáticos, se observan las señales intensas de la trifenilfosfina. Estas fueron asignadas fácilmente ya que además de su intensidad, se identifican claramente los acoplamientos C-P para los átomos de carbono en las posiciones *ipso*, *orto* y *meta*, a diferencia de los complejos **17**, donde no se observan. Las señales del anillo aromático del ligante se distribuyen en la misma región, pero con menor intensidad.

Para todos los complejos, alrededor de δ 182.0 se encuentra la señal correspondiente al C-3.⁵ Ésta se desplaza hacia campos bajos con respecto al ligante ($\Delta\delta_{(comp.-lig)} = 12.6$ ppm para **24e**), lo cual lleva a pensar que la pérdida de densidad electrónica en C-3 se debe a la coordinación del átomo de oxígeno al metal, además del mayor carácter carbonílico sobre dicho centro. La señal asignada al C-1 aparece en la región comprendida entre δ 188 y 192, desplazada significativamente hacia campos altos (v.g. $\Delta\delta = 27.3$ ppm para **24c**) respecto a los ligantes libres **22**. Dicho fenómeno de protección de C-1 indica un mayor comportamiento de ditiolato que se incrementa con el carácter donador del sustituyente.

En los espectros de RMN ³¹P de los complejos **24a-e** se observa una señal ancha alrededor de δ -2.0, desplazada hacia campos bajos con respecto a la señal de la trifenilfosfina libre (δ -4.0), lo que demuestra la coordinación de la trifenilfosfina al átomo de cobre(I).

IV.3.4 Estudios de Hammett.

Tal como se ha venido haciendo, los datos de RMN de ¹³C de C-1 y C-3 fueron estudiados por medio de un análisis de correlación lineal de tipo Hammett, para cuantificar la influencia electrónica del sustituyente en los complejos **24**. Es en dichos centros donde se puede evaluar la capacidad coordinativa del sistema, pues están directamente enlazados a los átomos donadores de electrones de la molécula.

De esta forma, los desplazamientos químicos de C-1 en los complejos **24a-f** presentan una buena correlación lineal de tipo Hammett con respecto al sustituyente (Figura IV.5, Ecuación IV.1).

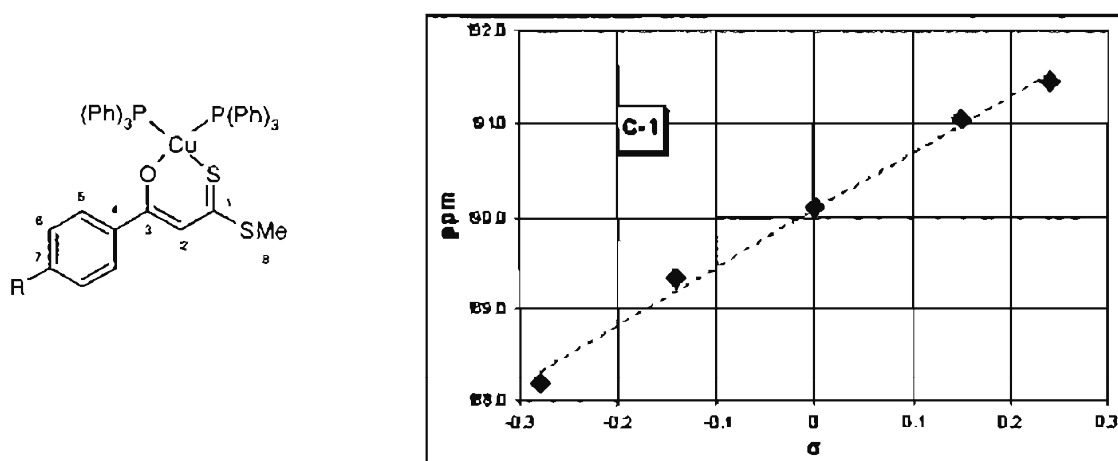
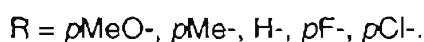


Figura IV.5. Correlación de tipo Hammett de C-1 en los complejos **24**.

$$\delta = 190.0 + 6.21 \sigma \quad r=0.996 \quad s=1.315 \quad (\text{IV.1})$$



De la Gráfica, podemos observar que los sustituyentes electroattractores disminuyen la densidad electrónica de C-1 (similar a lo observado en los ligantes **22**) incrementando el carácter tiocarbónico de dicho centro por lo que se puede considerar como un grupo ditióéster S-coordinado.

Al comparar las pendientes de las Ecuaciones I.3 y III.2 (Tabla IV. 3), encontramos que, al metilar uno de los átomos de azufre, la afectación electrónica del sustituyente disminuye sobre C-1, debido a que el fragmento -SMe tiene mayor donación hacia el sistema, con respecto al fragmento -SH en los ditióácidos.

Tabla IV.3. Comparación de las correlaciones encontradas para C-1 en **1**, **22** y **24**.

Compuesto	Eq	r	s	Eq no.
1a-f	$\delta = 210.8 + 4.83 \sigma$	0.962	1.36	I.3
22a-e	$\delta = 217.0 + 3.74 \sigma$	0.944	0.835	III.2
24a-e	$\delta = 190.0 + 6.21 \sigma$	0.996	1.315	IV.1

Para los complejos **24** el valor de la pendiente conserva su signo con respecto a los ligantes libres **22**, pero incrementa notablemente su valor. Se puede suponer que debido al traslape de los orbitales del metal y el ligante en la coordinación, se incrementa la deslocalización electrónica sobre el anillo quelato, lo cual se ve reflejado en una mayor influencia electrónica sobre C-1.

Por otro lado, de la misma forma que en los complejos de los ditióácidos **17**, la comparación entre el desplazamiento químico de C-1 tanto en los complejos **24** como en los ligantes libres **22**, aporta datos importantes y se obtiene una correlación entre $\Delta\delta$ y las constantes de Hammett (Figura IV.6 y la Ecuación IV.2).

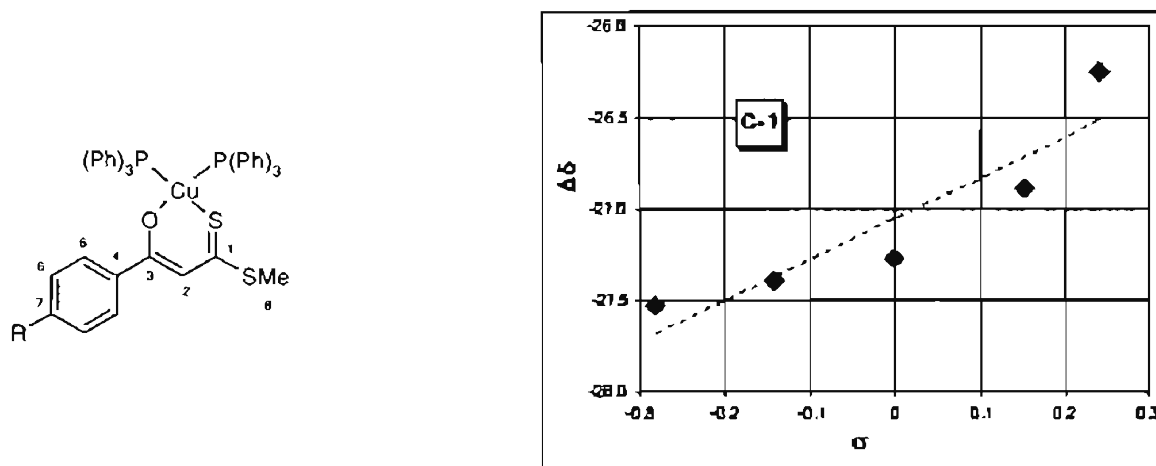


Figura IV.6. Correlación de tipo Hammet para $\Delta\delta$ de C-1 en los complejos 24.*

$$\Delta\delta = -27.3 + 2.24 \sigma \quad r=0.914 \quad s=0.517 \quad (\text{IV.2})$$

$$R = p\text{MeO}^-, p\text{Me}^-, \text{H}^-, p\text{F}^-, p\text{Cl}^-.$$

Por medio de la gráfica, se observa un mayor efecto de protección con sustituyentes electrodonadores, que desde otro punto de vista representa el aumento de la densidad electrónica sobre C-1, lo cual es el comportamiento esperado por efecto de la donación- σ al metal.

Respecto a C-3, no se obtuvo correlación alguna en los complejos 24. Pero no resulta desalentador, dado que en los complejos derivados de los ditióácidos 17 se pierde la correlación en C-1 con la coordinación, por lo tanto se puede pensar que es resultado de la formación del enlace Cu-O.

Con los datos de RMN y los análisis de correlación de tipo Hammett podemos concluir que la presencia de grupos electrodonadores se favorece el comportamiento de

* $\Delta\delta = \delta(\text{complejo}) - \delta(\text{ligante})$

ditiohemiacetal **24'**, mientras que los electroattractores favorecen el de ditióéster **24''** (Esquema IV.2).



Esquema IV.2. Comportamiento de los complejos **24** respecto al sustituyente.

IV.3.5 Análisis de difracción de rayos-X.

Para los complejos **24b**, **24c** y **24e**, se obtuvieron los análisis de difracción de rayos-X. Su estructura se muestra en las Figuras IV.7-9 y algunas distancias y ángulos de enlace representativos se resumen en las Tablas IV.3-4.

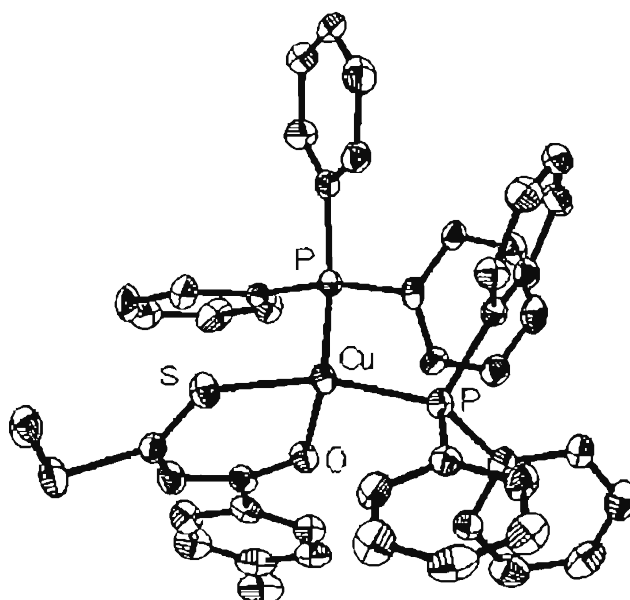


Figura IV.7. Estructura del complejo **24b**.

La **Figura IV.7** muestra la estructura del complejo con sustituyente metilo **24b**, donde se confirma la coordinación-O,S del ligantes hacia el átomo de cobre coordinado además a dos moléculas de trifenilfosfina, formando un centro de tipo CuSOP_2 con geometría pseudotetraédrica distorsionada por el ángulo de mordida del ligante S-Cu-S (96°) y por el ángulo P-Cu-P (113°). Cabe resaltar que el valor de este último ángulo es menor que el observado en el complejo **17b** (123°) y en el nitrato de bis(trifenilfosfina)cobre(I) (133°)⁵³ debido al impedimento estérico entre el ligante y las fosfinas. El valor del ángulo S-Cu-O es análogo al observado en complejos similares de Pd^{II} (95°) y de Co^{III} (96°).⁵

Si se considera la suma de los ángulos de enlace P1-Cu-P2, P1-Cu-S1 y P2-Cu-S1 ($\Sigma = 351.3^\circ$) se acercan al de una estructura plana-trigonal con el átomo de oxígeno perpendicular a éste plano (P2-Cu-O = 92.7° y S-Cu-O = 96.7°). Por lo tanto se puede describir más adecuadamente la geometría del átomo de cobre como una estructura cercana a una pirámide trigonal donde el átomo de oxígeno ocupa la posición apical y los átomos de fósforo y azufre la base de la misma. La suma de los ángulos internos del quelato de seis miembros C_3SOCu se acercan al de una estructura plano-hexagonal.

Tabla VI.3. Distancias de enlace (Å) de los complejos **24b**, **24c** y **24e**.

	24b	24c	24e
Cu-O1	2.074(5)	1.839(7)	2.071(3)
Cu-S1	2.280(2)	2.478(3)	2.272(1)
P1-Cu	2.246(2)	2.246(1)	2.245(1)
P2-Cu	2.326(2)	2.279(1)	2.315(1)
O1-C3	1.264(8)	1.393(9)	1.258(5)
C3-C2	1.434(1)	1.411(6)	1.410(6)
C2-C1	1.362(1)	1.376(5)	1.383(6)
C1-S1	1.691(8)	1.652(6)	1.680(5)
C1-S2	1.790(8)	1.912(8)	1.774(5)

Las distancias de enlace P-Cu son significativamente diferentes, siendo mayor P2-Cu (2.32 Å) que P1-Cu (2.24 Å), debido a que la fosfina de P2 tiene un mayor impedimento estérico en la red. En promedio, las distancias Cu-P son similares a las encontradas en el complejo precursor $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ ⁶³ y ligeramente menores a los β -dicetonatos de cobre(I).⁷²

Del mismo modo, los átomos de fósforo en las moléculas de trifenilfosfina presentan una geometría tetraédrica, donde los ángulos Cu-P-C son mayores a los ángulos C-P-C, debido al impedimento estérico.

Tabla IV.4. Ángulos de enlace (°) de los complejos **24b**, **24c** y **24e**.

	24b	24c	24e
P-Cu-P	113.20(8)	118.76(4)	113.45(5)
O-Cu-S	96.67(15)	94.0(2)	97.3(1)
P1-Cu-S1	123.23(8)	99.22(9)	122.50(5)
P2-Cu-S1	114.96(8)	110.72(9)	114.97(5)
O-Cu-P2	92.69(16)	109.8(3)	92.2(1)
O-Cu-P1	109.32(15)	120.1(3)	110.0(1)
C3-O1-Cu	127.7(5)	143.5(6)	126.9(3)
C1-S1-Cu	105.3(3)	95.0(3)	105.9(2)
C2-C1-S1	132.4(6)	142.4(5)	130.8(4)
C1-C2-C3	129.0(7)	129.4(5)	129.9(5)
S1-C1-S2	118.0(5)	110.8(4)	119.0(3)
O1-C3-C2	124.6(7)	111.4(6)	125.7(5)

En la estructura del complejo **24d** (Figura IV.8), la coordinación-O,S del ligante, el ambiente geométrico del átomo de cobre, la diferencia en las distancias Cu-P y el valor del ángulo P-Cu-P son similares a las encontradas en **24b**.

⁷² Yang, R.-N.; Wang, D.-M.; Lui, Y.-F.; Jin, D.-M.; *Polyhedron* 2001, 20, 585.

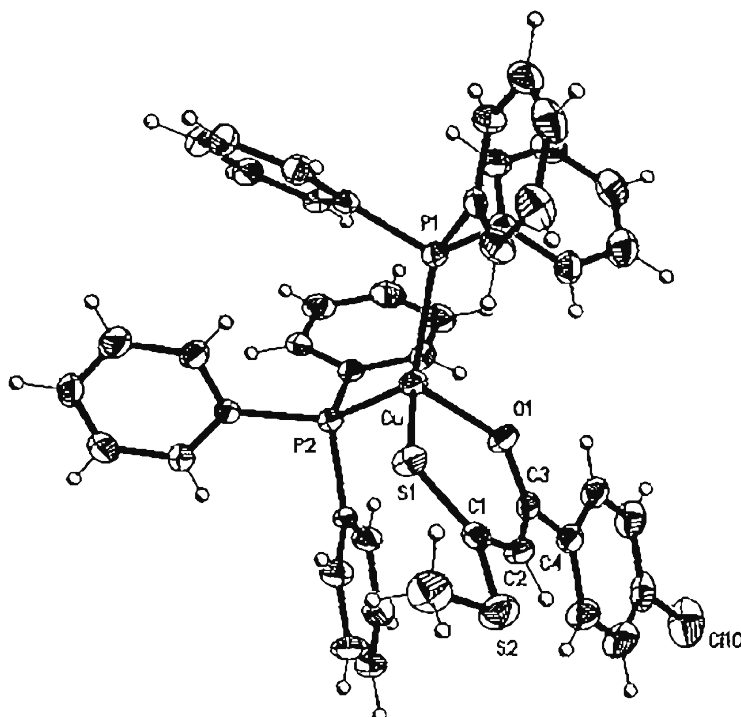


Figura IV.8. Estructura del complejo 24e.

Para la estructura del complejo **24c** (Figura IV.9) las distancias de enlace Cu-P son iguales y menores que las observadas en los complejos **24b** y **24e**, observándose una distorsión en la forma de coordinación del ligante hacia la entidad bis(trifenilfosfina)cobre(I) además del acortamiento de la distancia Cu-O1 con respecto a **24b** y **24e** y el enlace Cu-S1 se elonga ligeramente. El ángulo de enlace P-Cu-P se encuentra ligeramente abierto respecto a **24b** y **24e** mientras que los demás ángulos alrededor del centro metálico tienen valores cercanos a los descritos anteriormente.

Como se discutió anteriormente por IR y RMN es evidente la deslocalización electrónica en el anillo quelato de los complejos de tipo **24**. Con el fin de corroborarlo se analizaron las distancias y ángulos de enlace del quelato en las estructuras **24b**, **24d** y **24e**.

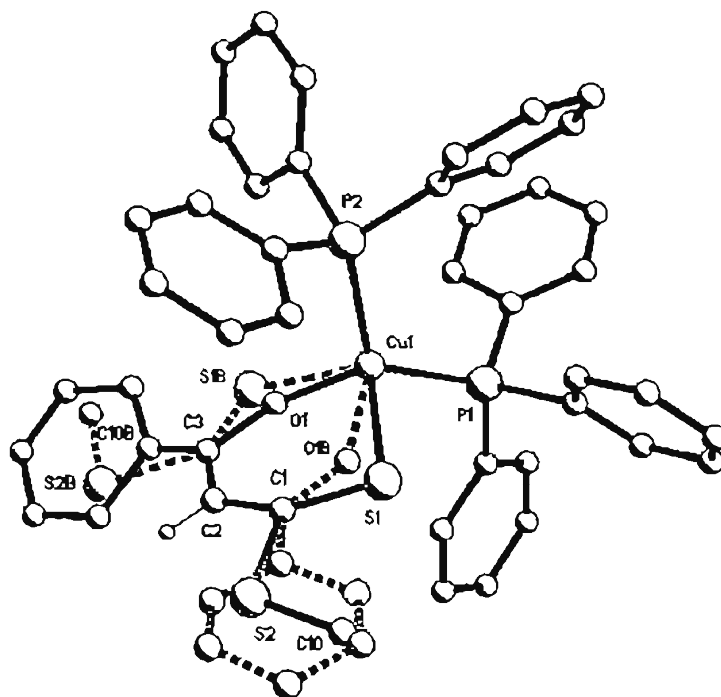


Figura IV.9. Superposición de ambas estructuras del complejo **24c** debidas a la distorsión en la forma de coordinación del ligante.

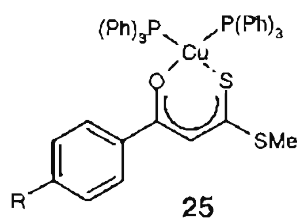
En la estructura del complejo **24b** se observa que las distancias C1-C2 y C2-C3 son diferentes (1.362 y 1.434 Å respectivamente) y se puede pensar que C1-C2 tiene más carácter de doble enlace que C2-C3. Sin embargo la distancia C2-C3 se encuentra en un valor promedio entre el enlace sencillo C-C y el doble C=C, debido a lo cual se puede considerar la deslocalización electrónica sobre el fragmento C1-C2-C3.

Asimismo la distancia de enlace O1-C3 (1.262 Å) es menor a la observada para los complejos **17** (1.33 Å) lo cual confirma un mayor orden en dicho enlace. La distancia de enlace C1-S1 (1.690 Å) es similar a la observada para los compuestos de los ditióácidos (1.70 Å), debido a lo cual se puede considerar como un enlace C=S.

Para el complejo **24c** las distancias C1-C2 y C2-C3 presentan un comportamiento similar al observado en el complejo **24b**. El valor de la distancia O1-C3 es de 1.393 Å, más larga que lo observado para complejos de paladio de ligantes de tipo ditiolato (1.23

Å),^{37a} por lo cual se puede considerar como un enlace sencillo C-O. La distancia de enlace C1-S1 tiene un valor de 1.691 Å, que es similar al valor observado en los complejos **17** y podemos considerar a este enlace como C=S. Adicionalmente se observa que la distancia O1-Cu (1.839 Å) es mas corta que la observada en el complejo **24b** (2.074 Å) por lo que se puede considerar como una interacción de tipo covalente.

Las distancias en el complejo **24e** tiene valores semejantes a los encontrados en **24b** y **24c** por lo tanto se propone que existe deslocalización electrónica en el anillo quelato en todos los casos. De acuerdo con lo anterior la estructura de los complejos **24a-e** queda mejor representada por la figura **25**.



IV.4 Conclusiones.

- Se obtuvieron en buenos rendimiento seis nuevos complejos de cobre(I) derivados de los ésteres 3-hidroxi-3-(p-R-fenil)-2-propenditiato de metilo, donde se confirma la coordinación-O,S de los mismos.
- En EM-FAB⁺ no se observó el ión molecular del compuesto, sino un aducto de tipo [M+Cu]⁺ similar a los complejos **17**. Y de acuerdo con los fragmentos encontrados se propone un patrón de fragmentación aun no validado que confirma la facilidad hacia la activación del enlace C-S.
- Del análisis de los datos de RMN de ¹³C por una correlación de tipo Hammett, se determinó una disminución de la densidad electrónica de C-3 con grupos electrodonadores, mientras que se incrementa en C-1.
- Asimismo se propone un comportamiento general para los complejos **24a-e** dependiendo del carácter del sustituyente en el anillo aromático donde los grupos

electroattractores favorecen el comportamiento de ditioéster y en los electrodonadores el comportamiento de hemiditioacetal.

- Finalmente, por medio del desplazamiento de la señal de H-2 hacia campos bajos, la disminución de la fuerza del enlace C=C en IR y los análisis de tipo Hammett, se demuestra la deslocalización electrónica- π sobre el anillo quelato. Lo cual se confirma con los análisis de difracción de rayos-X.

QUINTO CAPÍTULO.

V. COMPUESTOS DINUCLEARES DERIVADOS DE LOS COMPLEJOS (3-HIDROXI-3-(*p*-R-FENIL)-2-PROPENEDITIOATO DE METILO-S,S')BIS(TRIFENILFOSFINA-P)COBRE(I)

V.1 Antecedentes.

Los complejos dinucleares de cobre(I) que presentan en su estructura unidades planas de tipo Cu_2X_2 son muy comunes, especialmente para $\text{X} =$ halogenuros, como el anión yoduro.⁴¹ Los ligantes organoazufrados también forman complejos dinucleares de cobre(I) de tipo 26 (Figura V.1) con unidades Cu_2S_2 , aunque no son tan frecuentes.

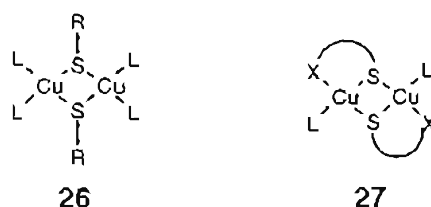


Figura V.1

En la mayoría de los complejos 26, los ligantes son monodentados con geometrías tetraédricas para los átomos de cobre,⁷³ pero también existen ejemplos con ligantes bi o polidentados⁷⁴ del tipo general 27. Por otro lado, la estabilización de la unidad Cu_2S_2 está influida por las interacciones intermoleculares S-S y Cu-Cu,⁷⁵ así como por las características de L y/o el ligante azufrado.⁷⁶

En el capítulo anterior, por medio de los análisis de Hammett de los complejos de cobre(I) de los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo se llegó a la conclusión que los sustituyentes electroattractores favorecen el comportamiento de

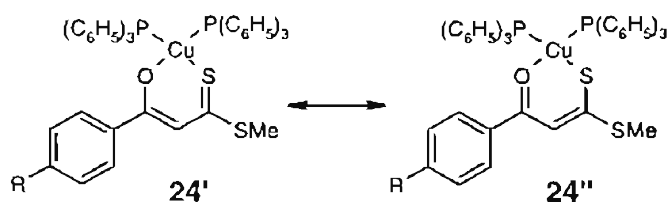
⁷³ Dance, I. G.; Scudder, M. L.; Fitzpatrick, L. J.; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2547. Constable, E. C.; Elder, S. M.; Palmer, C. A.; Raithby, P. R.; Tocher, D. A.; *Inorg. Chimica Acta* **1996**, *252*, 281. Shakir, M.; Kumar, D.; Varkey, S. P.; *Polyhedron* **1992**, *11*, 2831.

⁷⁴ Develaux-Nicot, B.; Mathieu, R.; de Montauzon, D.; Lavigne, G.; Majoral, J.-P.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 434. Develaux-Nicot, B.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Majoral, J.-P.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 334.

⁷⁵ Mehrotra, P. K.; Hoffmann, R.; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187.

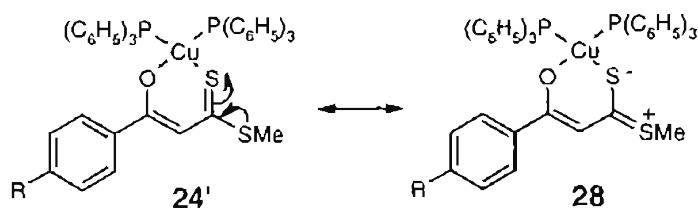
⁷⁶ Karagiannidis, P.; Hadjikakou, P.; Aslanidis, P.; Hountas, A.; *Inorg. Chimica Acta* **1990**, *178*, 27. Lobana, T. S.; Paul, S.; Castineiras, A.; *Polyhedron* **1997**, *16*, 4023.

ditioéster **24'**, mientras que los grupos electrodonadores favorecen el de hemiditioacetal **24''** (Esquema V.1).



Esquema V.1.

En la estructura **24** la contribución del grupo -SMe incrementa la densidad electrónica en el anillo quelato, por lo tanto se podría esperar que el átomo de azufre negativo aumente su capacidad coordinativa por la influencia del grupo -SMe (Esquema V.2).



Esquema V.2.

V.2 Objetivo.

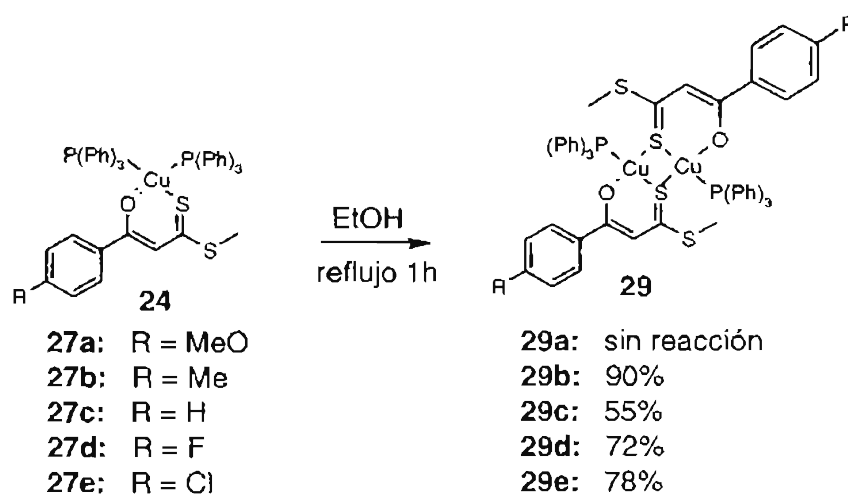
Dado que en la purificación del complejo **24b** se obtiene en trazas un nuevo compuesto, presumiblemente de mayor nuclearidad, los objetivos del presente capítulo fueron: mejorar el rendimiento de dicho compuesto, caracterizarlo completamente y de ser posible extender el método a los demás complejos de tipo **24**, así como tratar de explicar su formación.

V.3 Resultados.

Al buscar un método de purificación para el complejo (3-hidroxi-3-(*p*-metilfenil)-2-propenditioato de metilo-*S,S'*)bis(trifenilfosfina-*P*)cobre(I) **24b**, se utilizó en un primer intento la cromatografía por columna de sílica-gel, el cual no fue eficaz, por lo que se buscó otra forma de purificación. Se encontró que una re-purificación del producto obtenido de la columna, por precipitación de par de disolventes (diclorometano-metanol) es más adecuada obteniéndose además del producto **24b** en forma pura un nuevo compuesto de tonalidad roja oscura en trazas que fue denominado **29b**. Cabe mencionar que este compuesto no se detectó en la mezcla de reacción del producto crudo, de lo que se deduce que se formó a partir de **24b** por contacto con la sílice.

Con el fin de aumentar el rendimiento de **29b** se estudiaron diferentes condiciones de reacción. Una de las primeras fue en poner en agitación el complejo **24b** en diclorometano con sílica-gel, pero al paso del tiempo no se observó cambio alguno. Solo cuando se puso la reacción en etanol con sílice en agitación se observa la aparición del complejos **29b** en trazas, por lo cual se decidió utilizar este solvente como medio de reacción en condiciones de reflujo sin sílice, para incrementar la conversión y después de 1 hora se logró obtener un 90% de rendimiento del complejo **29b**.

De este modo, al hacer reaccionar los complejos **24** a reflujo de etanol durante una hora se obtienen los complejos **29**, de acuerdo al Esquema V.3.



Esquema V.3.

Los complejos **29b-e** se obtienen como polvos de color rojo oscuro y se caracterizaron por IR, EM-FAB⁺, RMN ¹H, ¹³C y ³¹P. Solamente en el caso del derivado metoxilo no se obtiene el complejo **29a** a pesar de haber incrementado el tiempo de reacción hasta 24 horas, siempre se recuperó el complejo inicial.

V.3.1 Espectroscopía de IR.

Las características espectroscópicas de los complejos **29b-e** son parecidas a las de los complejos **24b-e**. En los espectros de IR de los complejos **29b-e** la banda alrededor de 1580 cm⁻¹ asignada a la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$, permanece prácticamente sin cambio con respecto a los complejos precursores **24b-e**. Se identifican en 1450, 1094, 745 y 694 cm⁻¹ las señales de la trifenilfosfina coordinada y se encuentran desplazadas hacia menor número de onda con respecto a los complejos precursores **24b-e**, debido a la mayor donación electrónica hacia el metal. La vibración asignada al enlace C=S, se desdobla en dos bandas que aparecen en las regiones de 1310-1320 y 1230-1250, similar a lo observado en los complejos **24**. Las señales de la primera región (1310 cm⁻¹) se desplazan hacia menores números de onda con sustituyentes electroattractores, lo cual indica una disminución en la fuerza del enlace C=S con estos grupos.

V.3.2. EM-FAB⁺.

Al igual que en los complejos **17a-e** y **24a-e**, en EM-FAB⁺ no se observa el ion molecular, sino el pico que corresponde al aducto [M+Cu]⁺. A partir de éste, al sustraer la masa atómica del ion cobre el producto resultante sugiere la formación de un dímero de los complejos **24** con la pérdida de dos moléculas de trifenilfosfina. La contribución isotópica de dicho ion coincide con la calculada para el aducto. Los picos de mayor intensidad en m/z 587 y 325 corresponden a los fragmentos [Cu(P(C₆H₅)₃)₂]⁺ y [Cu(P(C₆H₅)₃)]⁺ respectivamente. También se observa el pico correspondiente a la pérdida de la entidad CuP(C₆H₅)₃ con una m/z (806 + R) y un pico que se asignó a la pérdida de una molécula de ligante con m/z (858 + R). De acuerdo a lo observado se propone un patrón de fragmentación para estos compuestos aún no validado (**Figura V.2**).

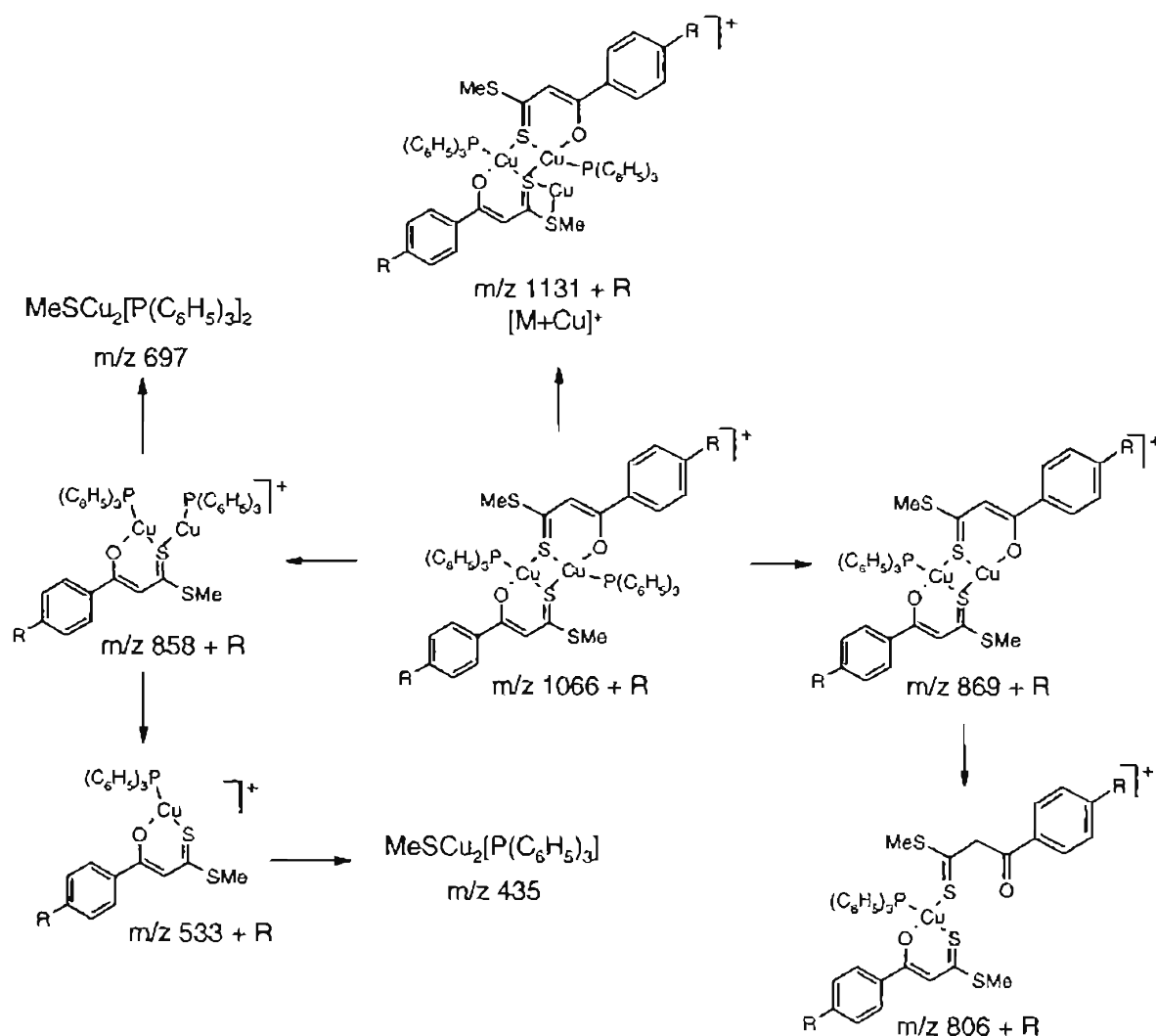


Figura V.2.

V.3.3 RMN.

Los espectros de RMN ^1H de los complejos **29b-e**, son muy parecidos a los compuestos de tipo **24**, con algunas diferencias (v. g. **Figura V.3**). De acuerdo a los datos de EM-FAB $^+$ que sugieren una estructura dimérica para los complejos **29**, en RMN dada la simetría de la estructura propuesta deben de observarse únicamente la mitad de las señales. Así la señal en δ 2.6 fue asignada a los protones del MeS-. El protón de tipo vínico H-2 se observa en δ 7.20 y se desplaza hacia campos bajos respecto a **27b-e**. Esta es una de las señales mas afectadas por la formación del compuesto dinuclear y su

disminución de densidad electrónica implica un aumento de la deslocalización electrónica en el anillo quelato de seis miembros.^{34,67c}

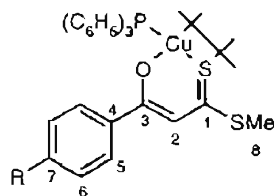


Tabla V.1. Datos de RMN ^1H y ^{31}P (ppm) de los complejos 29.

		29b (Me)	29c (H)	29d (F)	29e (Cl)
^1H	R	2.39	7.42	---	---
	H-8	2.62	2.61	2.62	2.62
	H-6	7.23	7.42	7.08	7.36
	fosfinas	7.42	7.42	7.42	7.4
	fosfinas	7.58	7.58	7.75	7.56
	H-5	7.85	7.92	7.93	7.85
	H-2	7.24	7.24	7.19	7.18
^{31}P		5.19	5.13	5.38	5.23

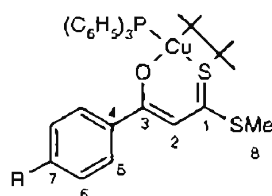


Tabla V.2. Datos de RMN ^{13}C (ppm) de los complejos 29.

		29b (Me)	29c (H)	29d (F)	29e (Cl)
^{13}C	C-8	16.8	16.9	16.8	16.8
	R	21.6	---	---	---
	C-2	110.8	110.9	110.6	110.5
	C-6	127.7	127.6	115.3	128.5
	C-5	129.1	128.4	128.9	136.9
fosfinas	C-m	128.9	128.9	129.9	128.9
	C-p	130.3	130.3	130.4	130.1
	C-i	132.4	132.4	132.3	132.4
	C-o	134	134	133.9	133.9
	C-7	139.1	130.9	166.2	136.9
	C-4	141.4	141.9	137.9	140.3
	C-3	182.2	182.2	180.0	180.5
	C-1	190	190.4	190.9	191.8

Dos señales múltiples alrededor de δ 7.4 y 7.6 se asignan a los protones aromáticos de la trifenilfosfina coordinada y se desplazan con respecto a las señales de los complejos 24 hacia campos bajos, de lo que se deduce que la disminución de densidad electrónica sobre la molécula de trifenilfosfina se debe a la mayor donación hacia el átomo de cobre(I). La integración de dichas señales corresponde a 15 H, confirmando la presencia de una sola molécula de trifenilfosfina por cada átomo de cobre, de acuerdo con la estructura dimérica propuesta.

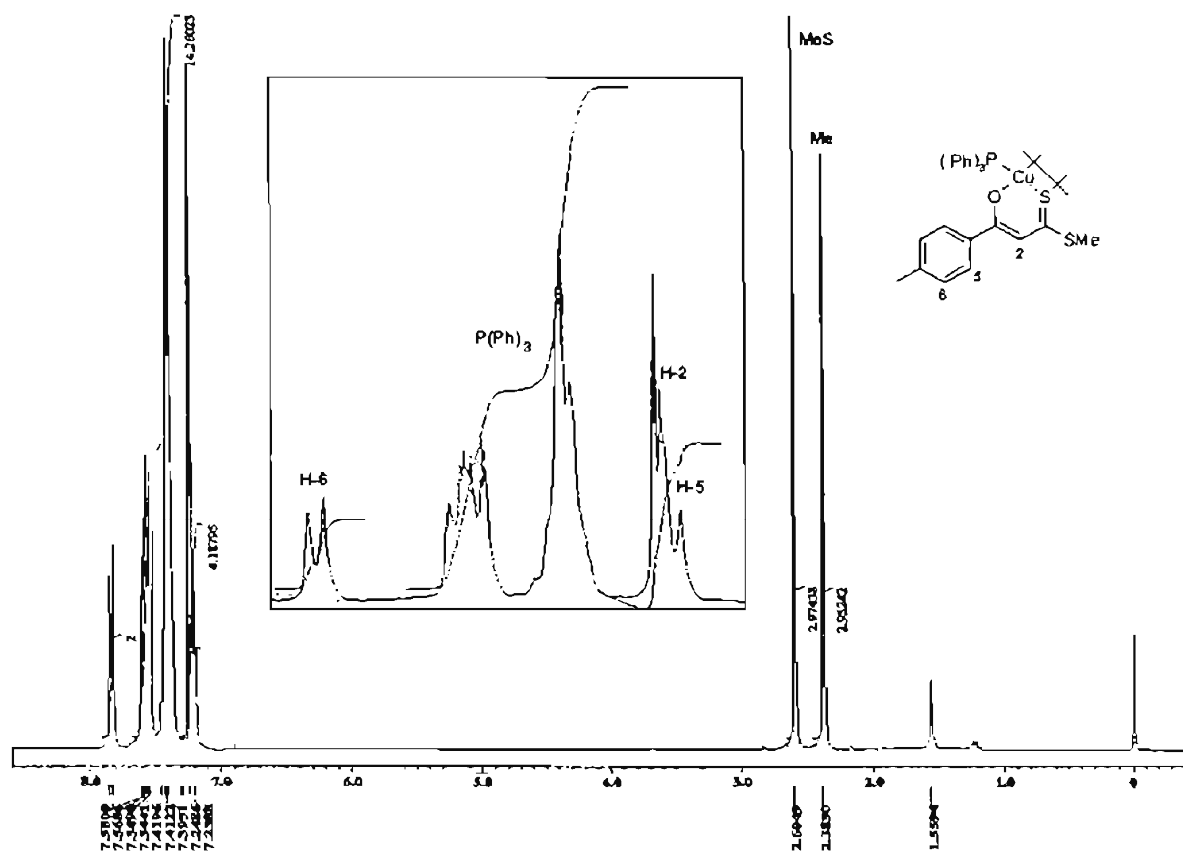


Figura V.3. Espectro de RMN ^1H del compuesto **29c**.

Los espectros de RMN de ^{13}C de los complejos **29b-e**, muestran una ligera variación de las señales con respecto a las de los complejos **24b-e** (v. g. **Figura V.4**). En δ 16.8 se observa la señal del grupo MeS- y alrededor de δ 110 se identifica la señal para el átomo de carbono de tipo vinílico C-2, ambas muy similares a lo observada para los complejos de tipo **24**. Las señales alrededor de δ 180 y 191 se asignaron a los átomos de carbono C-1 y C-3, respectivamente.

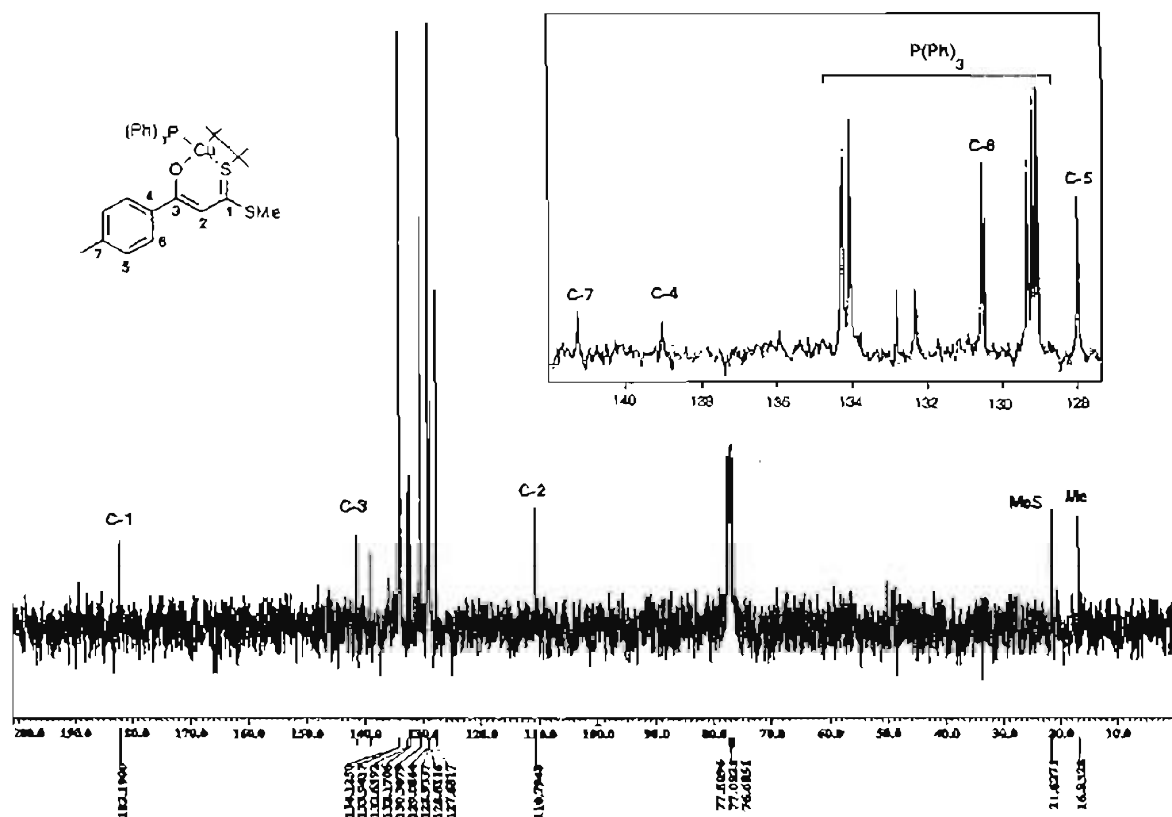
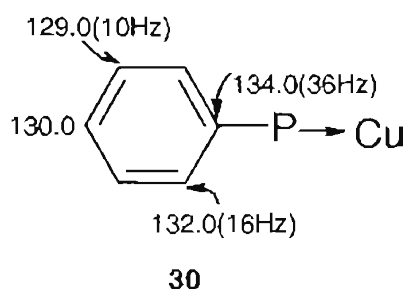


Figura V.4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 29c.

En la región aromática del espectro aparecen las señales de los anillos aromáticos de la molécula, siendo un poco más intensas las de la trifenilfosfina y al igual que en los complejos 24 se distinguen claramente los acoplamientos C-P a 1, 2 y 3 enlaces (30), permitiendo su asignación. Así en δ 129 se observa la señal del C-*meta* con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{C-P}} = 10$ Hz, una señal sencilla en δ 130 corresponde al C-*para* y en δ 132 una señal doble se asigna al C-*ipso* con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{C-P}}$ entre 34 y 38 Hz. De la misma forma la señal del C-*orto* de la molécula de trifenilfosfina aparece en δ 134 con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{C-P}} = 16$ Hz. Cabe destacar que estas señales son las que presentan un mayor desplazamiento con respecto a los complejos 24, en especial los átomos de carbono-*orto* e -*ipso*, debido a la mayor donación de la trifenilfosfina en los complejos 29.



Interesantemente, la constante de acoplamiento C-P a 2 y 3 enlaces es invariable entre los complejos **24** y **49**, pero el valor de $^1J_{C-P}$ se incrementa notablemente con respecto a los complejos **24**. Se ha considerado que la constante de acoplamiento se ve influida por diversos factores además del ángulo de enlace, entre los que se encuentra el grado de carácter-s.⁷⁷ Éste se afecta por el tipo de hibridación, la electronegatividad o el número de coordinación de los átomos. En éste caso, la molécula de trifenilfosfina coordinada al átomo de cobre dona más densidad electrónica que en los complejos **24** por lo que puede suponerse que además de la donación- σ se manifiesta la donación- π , proveniente de la interacción $d\pi-d\pi$ entre el átomo de fósforo y el de cobre, con el consiguiente incremento del carácter-s en el enlace P-C.

Los espectros de RMN de ^{31}P a temperatura ambiente de los complejos **29b-e** muestran una señal ancha, centrada en δ 5.2, que permite suponer que ambos núcleos de fósforo tienen el mismo ambiente químico debido a la simetría de la molécula. Además, con respecto al desplazamiento químico de los complejos de tipo **24** (δ -2.0) se observa un claro fenómeno de desprotección ($\Delta\delta = 7.2$ ppm), ya que la pérdida de una molécula de trifenilfosfina en la esfera de coordinación del cobre(I) hace que la fosfina restante aporte mayor densidad electrónica al centro metálico, tal como sugiere el valor de la constante de acoplamiento C-P

⁷⁷ Iggo, J. A.; ref. 12, p 41-48.

V.3.4 Análisis de difracción de rayos-X.

La estructura propuesta para los complejos **29** fue plenamente establecida por el análisis de difracción de rayos-X de monocristal del complejos **29b** (Figura V.5, Tablas V.1-2).

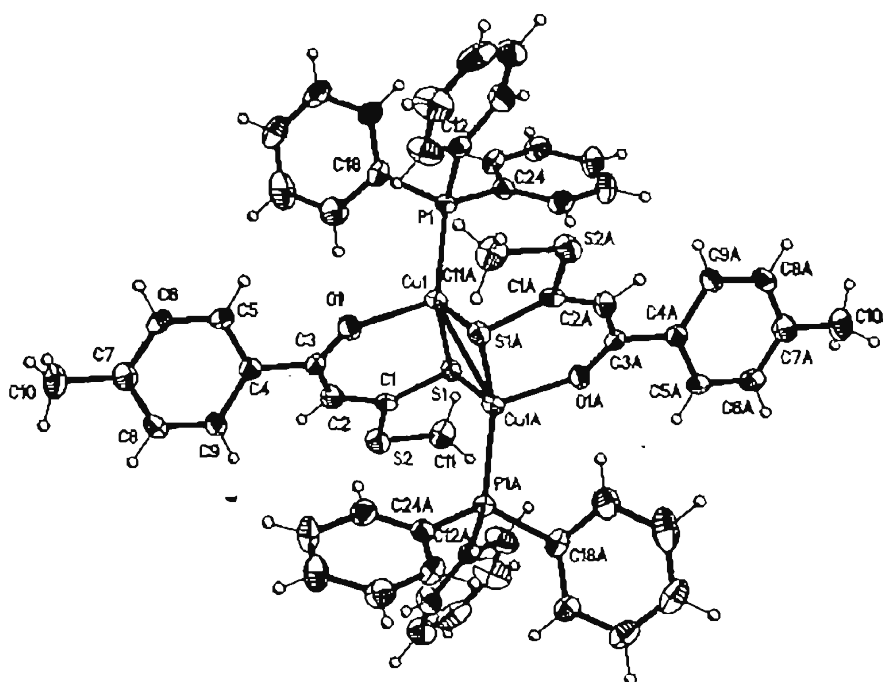


Figura V.5. Estructura del complejo **29b**.

Como puede observarse en la figura, el complejo **29b** está formado de dos unidades del complejo **24b** que han perdido una molécula de trifenilfosfina, de acuerdo con la estructura sugerida.

Tabla V.3. Distancias (Å) de enlace de 29b.

Enlace	Å	Enlace	Å
Cu1-O1	2.057(7)	C1-S2	1.742(9)
Cu1-P1	2.227(3)	O1-C3	1.240(12)
Cu1-S1	2.307(3)	C1-C2	1.401(14)
Cu1-S1A	2.441(3)	C2-C3	1.392(15)
Cu1-Cu1A	2.648(3)	C3-C4	1.504(14)
C1-S1	1.716(10)	Cu1A-S1	2.441(3)

El átomo de azufre del grupo ditioéster, forma un puente entre los átomos de cobre(I) (Cu1 y Cu1A), originando un cuadrado de tipo Cu₂S₂ que contiene el centro de inversión de la molécula. La estructura plano-cuadrada Cu₂S₂ muestra una muy ligera distorsión de la planaridad, que se observa por la suma de los ángulos internos y es debido al enlace Cu-Cu. Las distancias Cu-S son diferentes, siendo más larga Cu1-S1A debido a la interacción de S1A con un segundo átomo de cobre. Cada átomo de cobre está coordinado además a una molécula de trifenilfosfina y a un átomo de oxígeno, que junto con el átomo de azufre forma un anillo quelato.

Tabla V.4. Ángulos (°) de enlace de 29b.

Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
O1-Cu1-P1	115.7(2)	C1-S1-Cu1A	110.4(3)
O1-Cu1-S1	96.8(2)	Cu1-S1-Cu1A	67.71(9)
P1-Cu1-S1	118.30(12)	C3-O1-Cu1	129.3(7)
O1-Cu1-S1A	92.2(2)	C2-C1-S1	126.6(8)
P2-Cu-S1A	116.87(10)	S1-C1-S2	120.0(6)
S1-Cu1-S1A	112.29(9)	C1-C2-C3	133.1(10)
C1-S1-Cu1	106.6(4)	O1-C3-C2	126.3(10)

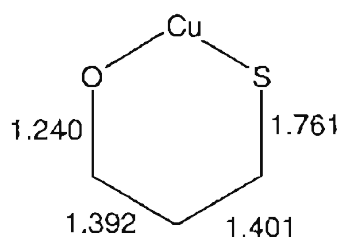
Las distancias de enlace Cu1-O1, Cu1-P, Cu1-S1, C1-S1, C3-O1, son similares a las observadas para 24b, 24c y 24e. La distancia Cu-Cu (2.648(3) Å) es menor a la suma de radios de van der Waals (2.80 Å) por lo que se considera como un enlace covalente Cu-

Cu y junto con las interacciones de no enlace S...S⁷⁸, son un factor estabilizante en la formación de la estructura dimérica.⁷⁹

La distancia de enlace C1-S2 (1.742 Å) disminuye con respecto a **24b** (1.790 Å), **24c** (1.912 Å) y **24e** (1.774 Å), lo que implica un incremento en el orden de este enlace debido a que S2 está donando densidad electrónica.

Los ángulos de enlace alrededor del átomo azufre puente (S1 y S1A) son cercanos a una estructura de pirámide trigonal, por lo que se propone una hibridación sp³ del átomo de azufre y la presencia de un par de electrones de no enlace. La repulsión estereoelectrónica provocada por el par libre (de acuerdo con Gillespi y Nyholm⁸⁰), hace que la molécula adopte una estructura tipo escalera, donde se minimiza dicha repulsión.

Al comparar las distancias de enlace C1-C2 (1.401 Å) y C2-C3 (1.392 Å), resultan ser iguales, poniendo en evidencia la deslocalización electrónica en el fragmento C1-C2-C3. De la misma forma, la distancia de enlace O1-C3, con un valor de 1.240 Å en la estructura del complejo **29b** es ligeramente menor que la observada para el complejo **24b**, de 1.264 Å. Asimismo la distancia de enlace C1-S1 presenta un valor de 1.716 Å que es ligeramente mayor al valor observado en el complejo **24b** (1.691 Å).

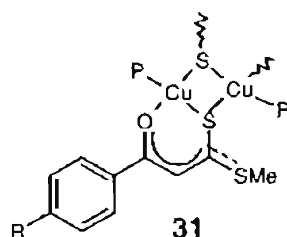


Entonces, debido a que el átomo de azufre S1 tiene un par de electrones de no enlace, que la distancia C1-S1 se ha elongado respecto al complejo **24b**, que la distancia O1-C3 se reduce respecto a **24b** y que las distancias C1-C2 y C2-C3 son iguales, podemos considerar que la deslocalización- π del anillo quelato se limita al fragmento O-C1-C2-C3 (**31**).

⁷⁸ (a) Siiman, O.; Titus, D. D.; Cowman, C. D.; Fresco, J.; Gray, H. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 235. (b) Silver, M. E.; Kyung Chun, H.; Fay, R. C.; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3765.

⁷⁹ Aslanidis, P.; Cox, P. J.; Karaglanidis, P.; Hadjikakou, S. K.; Antoniadis, C. D.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2216.

⁸⁰ Gillespi, R. J.; Nyholm, R. S.; *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339.



Hay que resaltar que el fragmento Cu_2S_2 que no es coplanar con el anillo quelato no puede intervenir en la deslocalización electrónica, así como tampoco el par de electrones libres del átomo de azufre puente que determinan la distribución estructural de la molécula.

V.3.5 Estudios de Hammett.

De la misma forma que para los ligantes (**1** y **22**) y los complejos (**17** y **24**), se analizaron los datos de ^{13}C de C-1 y C-3 de los complejos **29** por medio de una análisis de correlación lineal de tipo Hammett, con el fin de determinar la influencia electrónica en los mismos. Así se encontró que efectivamente, los átomos C-1 y C-3 presentan una correlación lineal. Para C-1 (**Figura V.6, Ecuación V.1**) se observa que los sustituyentes electroattractores incrementan el carácter carbonílico, de la misma forma que en los ditiocidos **1**, los ditiésteres **22** y sus complejos de cobre(I).

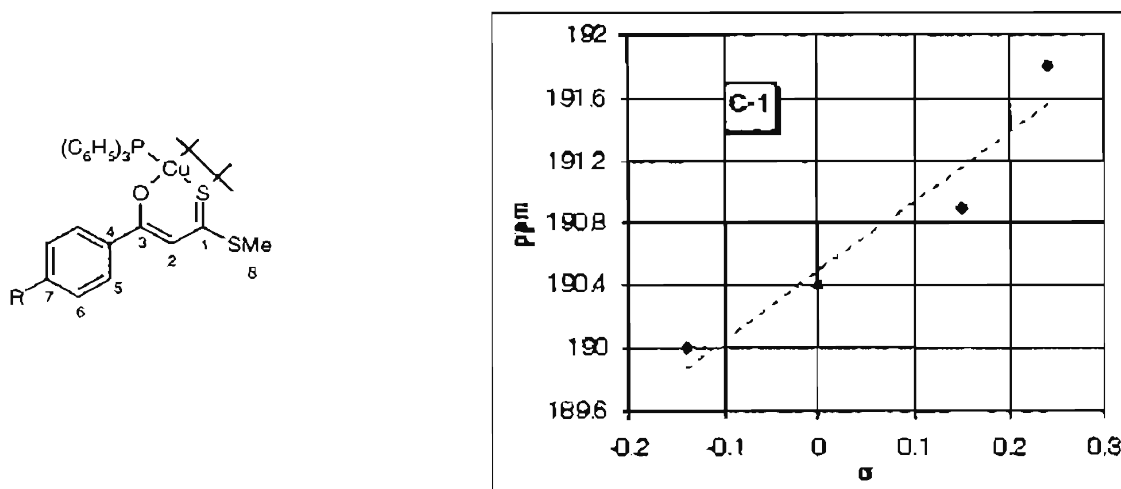


Figura V.6. Correlación de Hammett para C-1 en los complejos 29.

$$\delta = 190.5 + 4.44 \sigma \quad r=0.957 \quad s=0.776 \quad (\text{V.1})$$

R = *p*Me-, H-, *p*F-, *p*Cl-.

Por otro lado, se identificó una correlación lineal con las constantes σ_1 de Hammett en C-3 (Figura V.7, Ecuación V.2) donde los sustituyentes electrodonadores en el anillo aromático desfavorecen los efectos inductivos

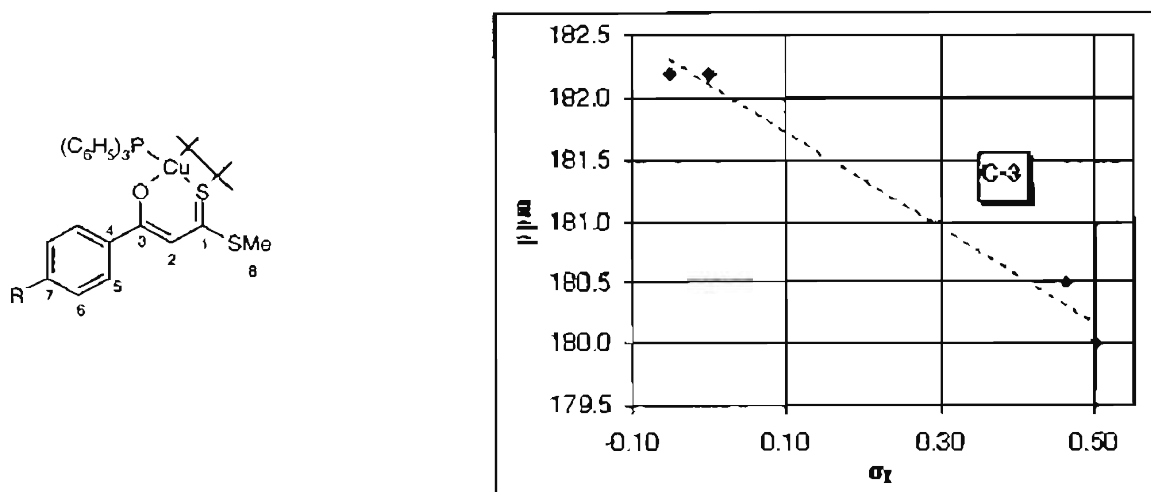
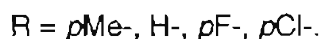


Figura V.7. Correlación de Hammett para C-3 en los complejos 29.

$$\delta = 182.1 - 3.87 \sigma_1 \quad r=0.990 \quad s=1.144 \quad (\text{V.2})$$



Analizando ambas correlaciones se observa que para C-1 los sustituyentes electrodonadores disminuyen la densidad electrónica, mientras para C-3 la incrementan.

De acuerdo con lo anterior se propone un comportamiento con respecto al sustituyente sobre el anillo aromático similar a los ligantes y complejos anteriormente discutidos (**Esquema V.2**)



Esquema V.2. Comportamiento de los complejos 29 respecto al sustituyente.

Podemos deducir en la estructura de los complejos existe también un sistema electrónico deslocalizado en el anillo quelato de acuerdo al propuesto por los análisis de difracción de rayos-X **31**.

V.3.6 Mecanismos de formación.

Tomando en cuenta las características espectroscópicas y los análisis de tipo Hammett de los compuestos dinucleares **29**, así como la no reactividad del derivado metoxilo **24a**, se plantean dos posibles mecanismos de reacción (Figuras V.8-9).

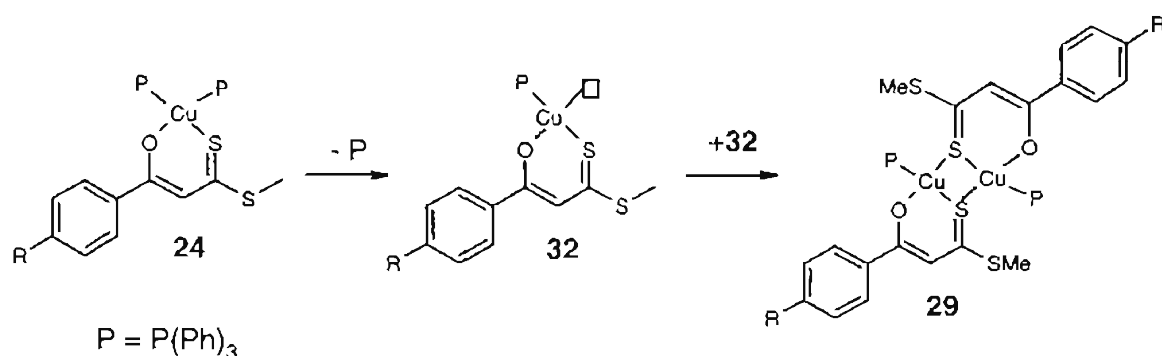


Figura V.8. Mecanismo A..

En el mecanismo A (Figura V.8) se propone la pérdida de una molécula de trifenilfosfina de los complejos de tipo **24** para dejar un sitio vacante en la esfera de coordinación del cobre formando la especie **32**, que por asociación forma los complejos dinucleares **29**. Inicialmente se pensó que la decoordinación de una fosfina ocurre al paso del compuesto **24a** por la columna de silica-gel, sospechando que la decoordinación era causada por la oxidación de la fosfina o la protonación de la misma.

Se sabe por estudios espectroscópicos que el Cu(PPh₃)₂NO₃ en solución de acetonitrilo, es sensible a radiación de UV, formando oxido de trifenilfosfina.⁸¹ Además, para complejos del tipo [Cu(phen)(PPh₃)₂] en acetonitrilo se identifica la disociación de

⁸¹ Kunkely, H.; Vogler, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 540.

PPh_3 .⁸² Sin embargo al optimizar la síntesis de los complejos dinucleares **29** no se observa cambio en la reacción con un flujo de aire, por lo que la oxidación de la trifenilfosfina fue descartada.

Por otro lado se sabe que la sílice tiene características ácidas, debido a lo cual la fosfina se encuentra en una competencia entre la coordinación o la protonación. En la sílice solo una poca cantidad de trifenilfosfina se protona, de-coordinándose y formando los complejos dinucleares. Debido a que los mejores rendimientos de reacción se obtuvieron en condiciones de reflujo de etanol, se puede pensar que más que un fenómeno de protonación de la trifenilfosfina, se deba a un simple efecto de labilidad de la misma.

En la difracción de rayos-x de **24b**, **24c** y **24e** se observó que las distancias Cu-P eran diferentes en todos los casos, lo cual nos hablaba de una posible no equivalencia química de las mismas. Esto se confirmó por el menor ángulo de enlace P-Cu-P y en la distorsión de la simetría tetraédrica de los átomos de fósforo. Por lo tanto se propone que en los complejos **24** una de las moléculas de trifenilfosfina tiene mayor capacidad para salir de la esfera de coordinación del cobre. Adicionalmente la eliminación de trifenilfosfina está favorecida también por la estabilización que lleva a cabo el ligante,⁸³ debido a la deslocalización electrónica sobre el anillo quelato, dependiendo de las características del sustituyente tanto en el átomo de azufre como sobre el anillo aromático. Al respecto cabe mencionar que las fosfinas se utilizan comúnmente en ciclos catalíticos por su labilidad.⁸⁴

En el mecanismo B (Figura V.9), se propone que la formación de los compuestos dinucleares se lleva a cabo por una reacción de tipo $\text{S}_{\text{N}2}$, con base en las características nucleofílicas del átomo de azufre coordinado tal como se observa en EM-FAB⁺ por la presencia de aductos del tipo $[\text{M}+\text{Cu}]^+$. Dado que en el análisis de difracción de rayos-X de los compuestos **24** se propone que la geometría del átomo de cobre(I) se describe mejor como una de pirámide trigonal, que favorece el ataque nucleofílico intramolecular por un átomo de azufre, formándose el intermediario **33**.

⁸² (a) Casadonte, D. J.; McMillin, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 331. (b) Lobbia, G. G.; Pettinari, C.; Santini, C.; Sommers, N.; Skelton, B. W.; White, A. H.; *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *319*, 15.

⁸³ Del Paggio, A. A.; McMillin, D. R.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 691.

⁸⁴ Hegedus, L. S.; *Transition metals in the synthesis of complex organic molecules*; University Science books: Mill Valley, California, 1994.

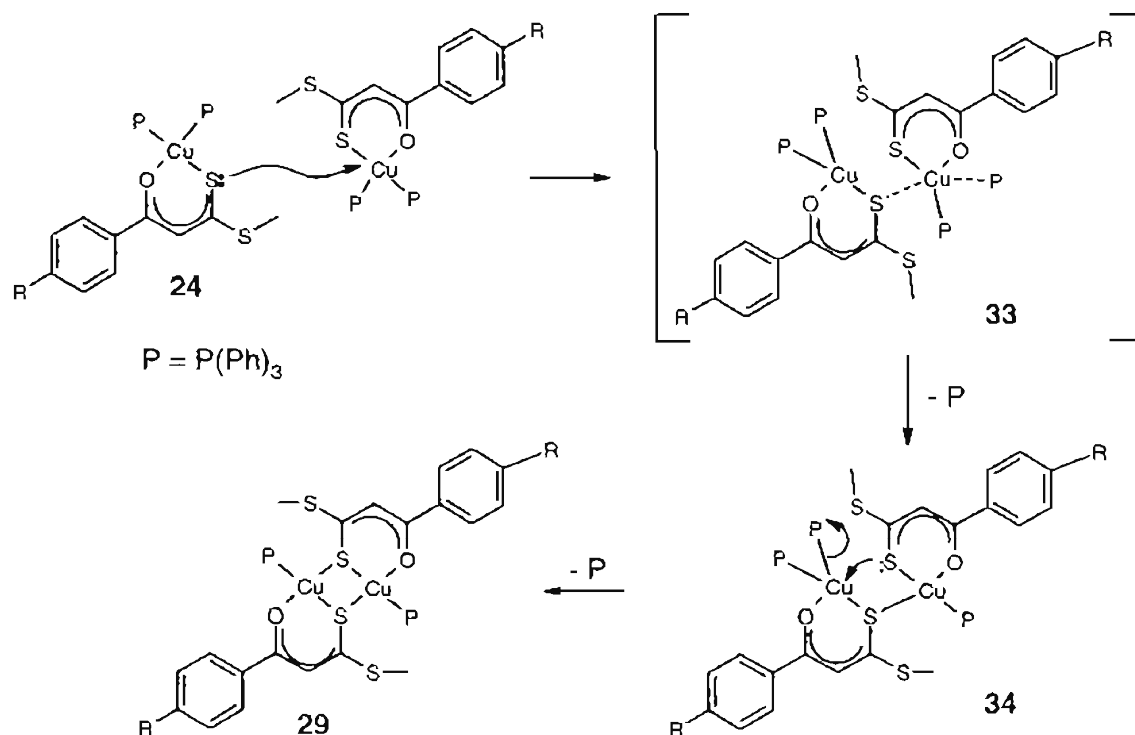


Figura V.9. Mecanismo B.

El ataque del átomo de azufre, que es mejor donador- σ que la fosfina, debilita el enlace Cu-P favorece la descoordinación la trifenilfosfina, formando la especie **33**.

Posteriormente, el ataque nucleofílico intramolecular del otro átomo de azufre al átomo de cobre que posee dos fosfinas, forma el compuesto dinuclear **29** por desplazamiento de una molécula de trifenilfosfina. En este paso debido al impedimento estérico la salida de la molécula de trifenilfosfina esta muy favorecida y no debería pasar por un intermediario similar a **33**.

De los dos mecanismos propuestos el que se considera más viable es el primero, ya que coincide con una mayor cantidad de evidencias experimentales. Sin embargo no se tienen elementos suficientes para descartar el mecanismo B, ni para concluir de manera concreta el mecanismo A.

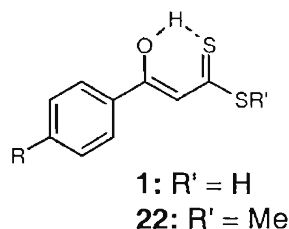
V.4 Conclusiones.

- Se obtuvieron cinco nuevos complejos dinucleares de cobre(I) a partir de los complejos de coordinación (3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditoato de metilo-S,S')bis(trifenilfosfina-P)cobre(I), por reflujo en etanol durante una hora y se caracterizaron por IR, EM-FAB⁺ y RMN ¹H, ¹³C y ³¹P.
- El estudio de difracción de rayos-X del complejo **29b** demostró la presencia de dos átomos de cobre unidos por dos puentes de tipo sulfuro. Los átomos de azufre puente tienen un par de electrones libre que determina la estructura del compuesto.
- Los análisis de correlación de tipo Hammett de los desplazamientos químicos en RMN ¹³C de C-1 y C-3 demuestran una vez más la influencia del sustituyente en dichos centros.
- Se propone un comportamiento general para los complejos **29**, similar a lo propuesto para los demás compuestos estudiados.
- Para explicar la formación de los complejos **29** se proponen dos mecanismos de reacción (A y B), de los cuales el mecanismo A es el que concuerda con mayor número de evidencia experimental.

SEXTO CAPITULO.

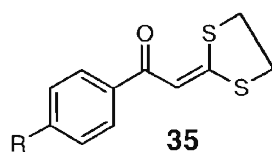
VI. EL CASO DE LAS 1-(1,3-DITIOLAN-2-ILIDEN)-*p*-R-ACETOFENONAS.

Hasta esta parte se ha analizado el comportamiento de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos **1** y de sus ditioésteres **22**, observando que en ambos compuestos el átomo de carbono base de los átomos de azufre C-1, es quien presenta la mayor afectación electrónica con respecto al sustituyente y por lo tanto define el comportamiento químico de la molécula. Además, la reactividad del sistema esta influida por la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular, que favorece la presencia de un sistema quelato de seis miembros. Por este motivo los ditioácidos y ditioésteres son más estables, los complejos **17** derivados de los ditioácidos presentan un equilibrio tautomérico en solución los complejos **24** derivados de los ditioésteres exhiben deslocalización electrónica total, dando origen a la obtención de los complejos dinucleares **29**. Pero, ¿qué comportamiento presentará el ligante al no tener hidrógenos ácidos susceptibles de intercambiarse por algún metal o grupo funcional? ¿Seguirá observándose la misma tendencia en su reactividad?



Resulta pues interesante observar qué sucede con aquellos compuestos derivados de **1** donde ambos átomos de azufre se encuentren sustituidos. Por lo tanto se buscaron los datos espectroscópicos de los derivados di-metilados de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos. Sin embargo la literatura excluye los datos de RMN ^{13}C de tales compuestos, necesarios para hacer la comparación con los compuestos del presente estudio. Por lo tanto, debido a que en nuestro grupo de investigación se han estudiado compuestos de estructura similar frente a especies carbonílicas de hierro(0),^{31,32,85} se analizaron las 1-(1,3-ditioan-2-iliden)-acetofenonas **35**, cuya estructura cumple adecuadamente con las características deseadas para el análisis en cuestión.

⁸⁵. Ortega-Alfaro, M. C.; Hernández, N.; Cerna, I.; López-Cortés, J. G.; Gómez, E.; Toscano, R. A.; Alvarez-Toledano, C.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 885.



Al igual que los compuestos **1** y **22**, los cetenditioacetales **35** son conocidos desde 1910²⁵ y se han utilizado comúnmente en la síntesis heterocíclica como fragmentos estructurales de 3 átomos de carbono.⁸⁶ Por lo tanto, el estudio de los mismos resulta por demás atractivo, por lo que en el presente trabajo se analizan los datos de RMN ¹H y ¹³C de estos compuestos.⁸⁷ En las **Tablas VI.1-2**, se resumen los desplazamientos químicos de ¹H y ¹³C más importantes. Solo se consideran las señales que son comunes tanto a los ditionácidos **1** como a los ditionésteres **22** para poder correlacionar de manera adecuada y sistematizar su comportamiento con respecto al carácter electrónico del sustituyente.

VI.1 RMN y estudios de Hammett.

El desplazamiento químico del protón de tipo vinílico H-2 se observa alrededor de δ 7.3 (**Tabla VI.1**) y se desplaza hacia campos bajos respecto al valor promedio de los ditionácidos **1** (δ 6.95) y ditionésteres **17** (δ 6.94), por lo que la disminución en la densidad electrónica de este átomo, puede deberse a un incremento en la deslocalización electrónica de los complejos **35**.

⁸⁶ Dieter, R. K.; *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3029.

⁸⁷ Ortega Alfaro, M. C.; "Estudio de la reactividad del $Fe_2(CO)_9$, frente a ligandos carbonílicos α,β -insaturados. Nuevos arreglos estructurales" Tesis de Doctorado, UNAM, 2004.

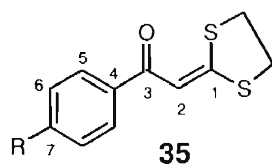


Tabla VI.1. Datos de RMN ^1H y ^{13}C (ppm) para los compuestos **35**.

		35a (MeO)	35b (Me)	35c (H)	35d (Cl)	35e (Br)
^1H	H-5	6.91	7.24	7.93	7.42	7.57
	H-6	7.92	7.85	7.49	7.89	7.81
	H-2	7.31	7.34	7.25	7.31	7.29
	C-3	185.0	185.8	186.1	184.7	184.8
^{13}C	C-2	108.2	108.4	108.4	107.9	107.8
	C-6	113.7	129.3	127.9	128.8	129.5
	C-5	130.0	128.0	128.6	129.3	131.8
	C-4	131.1	135.6	138.3	136.6	137.1
	C-7	162.8	142.7	132.1	138.0	127.0
	C-1	166.9	167.5	168.2	169.2	169.4
	C-3	185.0	185.8	186.1	184.7	184.8

En cuanto a la RMN ^{13}C el desplazamiento químico de la señal asignada al átomo de carbono vinílico C-2 en δ 108, no cambia con respecto a los ditionoésteres y ditionoácidos (δ 108 en promedio), por lo que se propone deslocalización electrónica- π similar a los compuestos **1** y **17**.

Para el átomo de carbono C-3 (δ 185) se observa un fenómeno de desprotección con respecto a los ditionoésteres que se incrementa con sustituyentes electroattractores. A diferencia de los ditionoácidos **1** y los ditionoésteres **22**, éste átomo no presenta correlación lineal con el valor de σ , mas al considerar la electronegatividad del sustituyente⁸⁸ se observa una tendencia lineal con respecto al desplazamiento químico de C-3, lo que hace suponer una mayor influencia de los efectos inductivos sobre los resonantes. De forma tal

⁸⁸ Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, 4ª ed.; Oxford University Press Harla: México, 1993, p 371. Pearson, R. G.; *J. Am.Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.

que al graficar el desplazamiento químico de C-3 con la constante de Hammett de tipo inductivo (σ_I)¹⁰ se obtiene un comportamiento lineal (**Figura VI.1, Ecuación VI.1**).

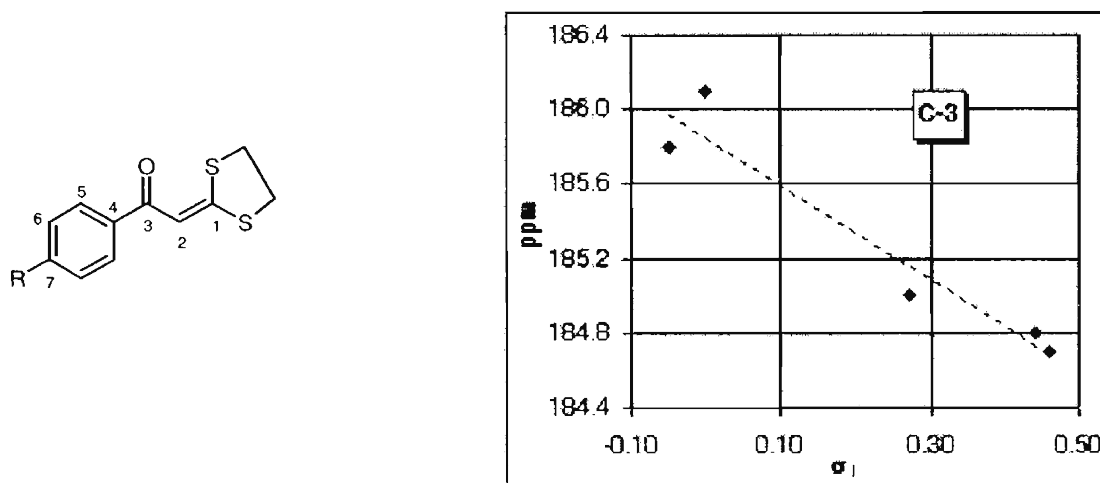


Figura VI.1. Relación de tipo Hammett para C-3 en los compuestos **35**.

$$\delta = 185.8 - 2.52 \sigma_I \quad r=0.960 \quad s=0.630 \quad (\text{VI.1})$$

$$R = p\text{MeO-}, p\text{Me-}, \text{H-}, p\text{Cl-}, p\text{Br-}.$$

Cabe mencionar que en los compuestos **1** y **22** el desplazamiento químico del átomo de carbono C-3 tiene correlación con σ y sólo en los compuestos de tipo **29** existe correlación con σ_I . Considerando que σ incluye tanto los efectos inductivos como los resonantes, el hecho que sólo se manifiesten los primeros, es resultado de la disminución de los efectos resonantes y esto se observa cuando el sistema no tiene hidrógenos ácidos como en **29** y **35**. Por lo tanto se concluye que en C-3 se manifiestan en mayor medida los efectos electrónicos inductivos.

La señal de C-1 se desplaza notablemente hacia campos altos con respecto a las señales de **1** y **17** y el aumento de la densidad electrónica sobre C-1 se incrementa con sustituyentes electrodonadores. Graficando los desplazamientos químicos de éstas

señales con respecto a σ se obtiene una buena correlación lineal (**Figura VI.2, Ecuación VI.2**).

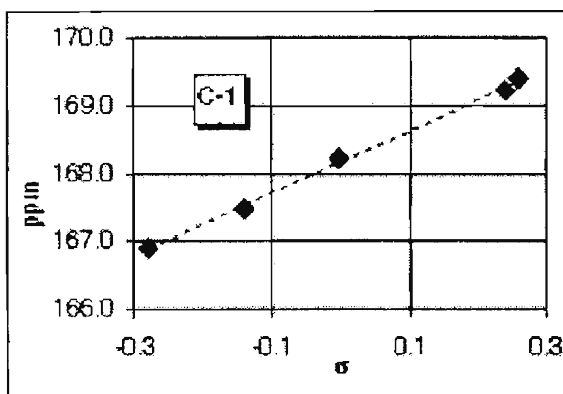
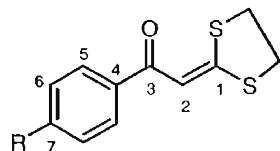


Figura VI.2. Correlación lineal para C-1 en los compuestos **35**.

$$\delta = 168.2 + 4.55 \sigma \quad r=0.999 \quad s=1.074 \quad (\text{VI.2})$$

$$R = p\text{MeO}^-, p\text{Me}^-, \text{H}^-, p\text{Cl}^-, p\text{Br}^-.$$

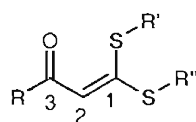
El valor del coeficiente de correlación indica que C-1 tiene una alta afectación electrónica del sustituyente en el anillo aromático y confirma que dicho centro condiciona la reactividad del sistema como en los ditionácidos **1** y ditionésteres **22**. Además, al comparar las ecuaciones obtenidas en los análisis de correlación en ditionácidos **1** y ditionésteres **22** con la **Ecuación VI.2 (Tabla VI.2)** la pendiente en todos los casos tiene signo positivo, por lo que en los compuestos **1**, **22** y **35** los grupos electroattractores disminuyen la densidad electrónica sobre C-1, incrementando su carácter tiocarbonílico. De acuerdo con los valores de la pendiente se establece que el grado de sensibilidad al efecto del sustituyente es decreciente en el orden:

$$\text{ditionácidos } \mathbf{1} > \text{ditionacetales } \mathbf{35} > \text{ditionésteres } \mathbf{22}$$

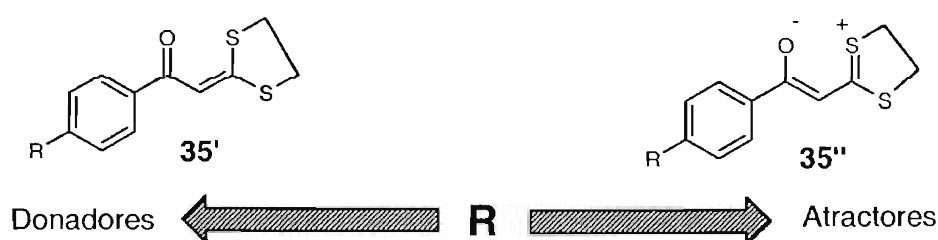
Tabla VI.2. Comparación de la correlación lineal de C-1 en **1**, **22** y **35**.

Compuesto	Ecuación	r	s	Eq. No.
Ditioácidos 1	$\delta = 210.8 + 4.83 \sigma$	0.962	1.361	I.3
Ditioacetales 35	$\delta = 168.2 + 4.55 \sigma$	0.999	1.074	VI.2
Ditioésteres 22	$\delta = 217.0 + 3.74 \sigma$	0.944	0.835	II.3

Por lo tanto en los compuestos que contengan el fragmento estructural de tipo **39**, el efecto electrónico del sustituyente R se reflejará totalmente sobre el átomo de carbono C-1 y condicionará el comportamiento reactivo de la molécula.

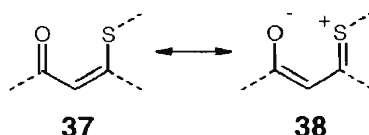
**36**

Para los compuestos **35** se propone un comportamiento general dependiente del carácter del sustituyente (**Figura VI.3**), donde los grupos electrodonadores incrementan la densidad electrónica de C-1 y disminuyen la densidad electrónica sobre C-3, comportándose como un ditiocetal **35'**, mientras que los sustituyentes electroattractores incrementan la densidad electrónica de C-3 y disminuyen la de C-1, favoreciendo una estructura dipolar **35''**.

**Figura VI.3.** Comportamiento general del ligante **35** con respecto al sustituyente.

Una forma de visualizar este fenómeno es a través de la contribución de las formas **37** y **38** en la estructura de los compuestos **35** (**Esquema VI.1**) que provienen del movimiento

de electrones- π en la molécula y se respalda en análisis de difracción de rayos X^{89,90} e IR²⁵ de este tipo de compuestos, donde la interacción intermolecular S...O,³⁰ proviene de la estabilización de los dipolos generados en la molécula por la contribución de la estructura **38**.⁸³



Esquema VI.1.

Dado que éste comportamiento coincide con el de los ligandos **1** y **22**, se propone un comportamiento general para estos sistemas (**Figura VI.4**).

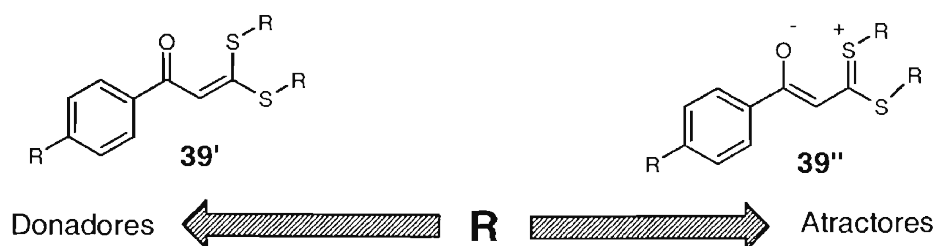


Figura VI.4. Resumen del comportamiento de **1**, **22** y **35** respecto al sustituyente.

Las estructuras **39'** y **39''** son producto de la deslocalización electrónica sobre el fragmento O-C-C-C-S, muestra de la coplanaridad de toda la molécula. Estudios de IR¹⁰⁶ muestran que estos compuestos adoptan una conformación *s-cis* planar, donde se reducen los efectos estéricos, incrementándose la conjugación entre los grupos carbonilo, doble enlace y ditiolato. Por supuesto que el poseer un anillo aromáticos promueve la conjugación e incrementa la estabilidad del compuesto. Adicionalmente cuando exista al menos un protón sustituible, el átomo de carbono C-3 incrementa su sensibilidad al cambio de sustituyente, por la posibilidad de tautomerizarse y la especie enólica formada se estabiliza en un grado superlativo por efecto del puente de hidrógeno intramolecular.

⁸⁹ Dieter, R. K.; Silks, L. A.; Fishpaigh, J. R.; Kastner, M. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4679.

⁹⁰ Rappoport, Z.; Avramovitch, B.; *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1397.

6.2 Conclusiones.

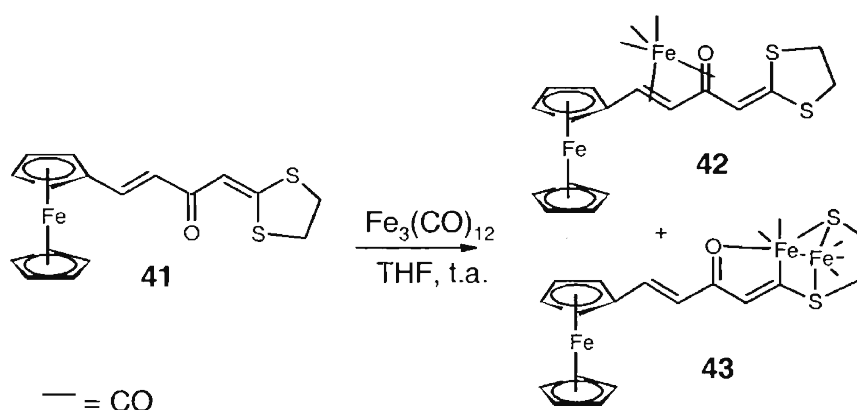
- Los compuestos bajo estudio (**1**, **22** y **35**) presentan deslocalización electrónica total, tal como ponen en evidencias los desplazamientos químicos de H-2 y C-2 en RMN y los análisis de tipo Hammett.
- Los efectos electrónicos del sustituyente en el anillo aromático de la molécula se manifiestan en el átomo de carbono base de los átomos de azufre C-1.
- La sensibilidad al efecto del sustituyente sobre C-1 sigue el orden decreciente: ditionoácidos **1** > ditionoacetales **35** > ditionoésteres **22**.
- Sobre el átomo de carbono base del átomo de oxígeno C-3 se expresan en mayor grado los efectos inductivos del sustituyente cuando disminuye la competencia de los efectos resonantes.
- Con los datos obtenidos por las correlaciones de Hammett se propone un comportamiento general respecto al sustituyente, del cual se deduce que los sustituyentes electroattractores disminuyen la densidad electrónica sobre el átomo de azufre cercano al átomo de oxígeno.

SEPTIMO CAPÍTULO.**VII. COMPLEJOS DE OSMIO DE LA 4-FERROCENIL-1-(1,3-DITIOLAN-2-ILIDEN)-3-BUTEN-2-ONA. ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN EN LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID.****VII.1 Antecedentes.**

Recientemente se han obtenido compuestos organometálicos de Fe(0) derivados de compuestos del tipo **40**^{35,36,85} donde la estructura **1** se encuentra separada del anillo aromático por una instauración y los resultados obtenidos coinciden con las conclusiones del presente trabajo: la entidad metálica reacciona mas fácilmente por los átomos de azufre y se encuentra en competencia la coordinación η^2 o η^4 al doble enlace, dependiendo del carácter electrónico del sustituyente del anillo aromático.⁸⁷ Adicionalmente, cabe destacar que en capítulos anteriores se concluyó que la fragmentación C-S esta favorecida en los compuestos **1**, **22** y **24**, de acuerdo a lo observado en los espectros de EM.

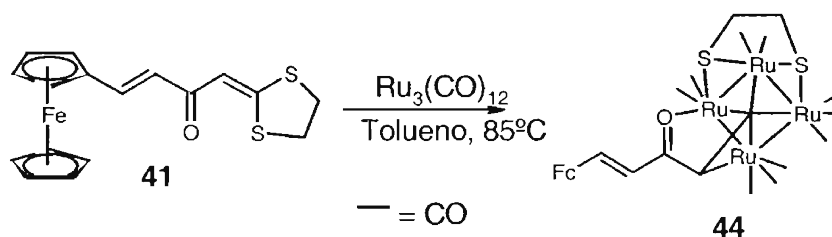


En este mismo contexto, se ha sintetizado el derivado ferrocenilo de éstos compuestos **41** (Figura VII.1) y al evaluar su reactividad frente $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (Esquema VII.1) se identificaron dos compuestos: un complejo mononuclear coordinado η^4 al ligante **42** y un complejo dinuclear que proviene de la activación de un solo enlace C-S **43**.³²



Esquema VII.1.

Estudiando la reactividad de **41** frente a los otros elementos del grupo 8 se encuentra que la reacción del compuesto ferrocenílico con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (**Esquema VII.2**) da lugar a un cúmulo tetranuclear **44**, que presenta la activación de ambos enlaces C-S.³ En este caso la competencia entre la coordinación al doble enlace y la fragmentación, se reduce a la activación de ambos enlaces C-S con la formación de un cúmulo de rutenio que tiene como puente el fragmento 1,2-ditiol, producto de la activación total.



Esquema VII.2.

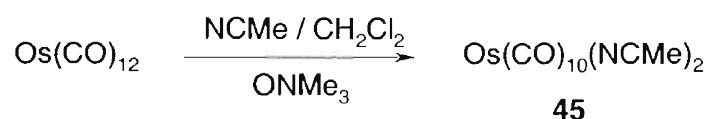
VII.2 Objetivo.

Por lo tanto, para continuar con el estudio del comportamiento coordinativo del ligante ferrocenílico **41** frente a compuestos carbonílicos del grupo 8 se propuso una estancia de investigación en el grupo de la Dra. Esther Delgado Laita de la Universidad Autónoma de Madrid. El objetivo principal fue la síntesis de complejos de osmio derivados del ligante **41**, a partir de la especie bis(acetonitril)deca carbonilosmio(0) con el fin de comparar con

los complejos de hierro y rutenio sintetizados anteriormente, buscando sistematizar el comportamiento de este ligante frente a los elementos del grupo 8.

VII.3 Resultados.

El dodecacarbonilo de osmio es un compuesto muy estable que necesita activarse para incrementar su reactividad. Una de las especies utilizada para tal fin es el bis(acetonitril)deca(carbonil)osmio(0) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ **45**, que se obtiene del intercambio de dos ligantes carbonilo por acetonitrilo, en presencia de N-óxido de trimetilamina⁹¹ (**Esquema VII.3**).



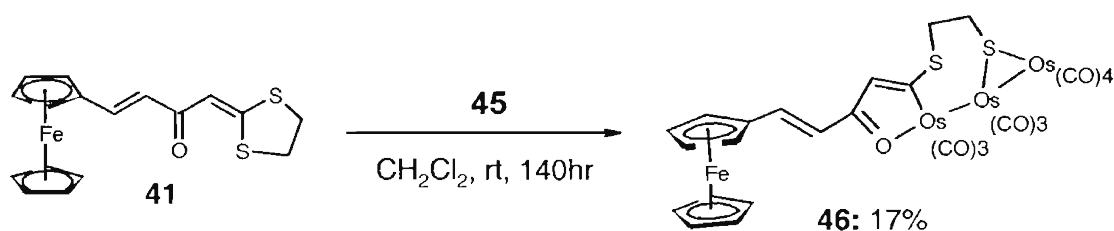
Esquema VII.3. Síntesis del bis(acetonitril)deca(carbonil)osmio(0) **45**.

Una vez obtenido el complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ se procedió a hacerlo reaccionar con el ligante **41**, lo cual se realizó en diferentes condiciones de reacción.

VII.3.1 Reacción a temperatura ambiente (25°C).

Inicialmente, dado que el precursor de osmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ **45** presenta dos ligantes NCMe_3 débilmente coordinados se hizo reaccionar el con el ligante **41** en diclorometano en condiciones suaves como temperatura ambiente con la idea de comprobar si estos ligantes acetonitrilo son fácilmente desplazables por el ligante organoazufrado, a través de una coordinación S,S o S,O (**Esquema VII.4**). El experimento confirmó que después de 140 hrs. de reacción se obtiene una mezcla de varios compuestos (traza) y un mayoritario de color rojo-vino (compuesto **46**) el cual fue caracterizado por IR, RMN ^1H , EM-FAB⁺ y difracción de rayos-x de monocristal.

⁹¹ Bruce, M. I.; Pain, G. N.; Hugues, C. A.; Patrick, J. M.; Skelton, B. W.; White, A. H.; *J. Organometallic Chem.* **1986**, *307*, 343. Drake, S. R.; Khattar, R.; *Organometallics Synthesis* **1988**, *4*, 234.



Esquema VII.4.

En el estudio de EM-FAB⁺ se observa un pico en m/z 1207, que corresponde al ión molecular de un compuesto de fórmula $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}$. Se observa también en el espectro picos indicativos de la pérdida de 10 CO a partir del ion molecular, siendo consecutivas las ocho primeras ($m/z = 983$) y después de la pérdida del fragmento $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}$, se pierden los últimos dos carbonilos. De acuerdo a ello, se propone un compuesto de fórmula $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}$ cuya contribución isotópica calculada y experimental confirma la propuesta.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **46** muestra a campos altos un conjunto de 4 señales múltiples (δ 2.58, 2.93, 3.17 y 3.77) que se asignaron a los protones del fragmento $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, a diferencia del ligante **41** que presentan solo dos señales en δ 3.43 y 3.35. Una señal intensa en δ 4.09 que integra para cinco hidrógenos se asignó al anillo de ciclopentadienilo no sustituido. Las señales de los protones del otro anillo ciclopentadienilo (C_5H_4) se asignaron a cuatro multipletes en δ 4.46, 4.49, 4.52 y 4.55, los cuales integran en conjunto para cuatro hidrógenos. En δ 6.46 y 7.48 se identifican dos dobletes con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz, similar al ligante **41** y cada uno de ellos corresponde a un hidrógeno, por lo que se asignaron a los protones del doble enlace conjugado al ferrocenilo y al grupo ceto. De acuerdo a la constante de acoplamiento se propone una configuración *trans* de dicho fragmento, similar a **41**. Por último, la señal en δ 7.04 se asignó al protón de tipo vinílico y se desplaza ligeramente hacia campos bajos respecto al ligante.

Por medio del estudio en difracción de rayos-X de monocristal, se determinó la estructura del complejo **46**, confirmando el supuesto basado en los datos espectroscópicos y analíticos (Figura VII.1, Tablas VII.1 y VII.2).

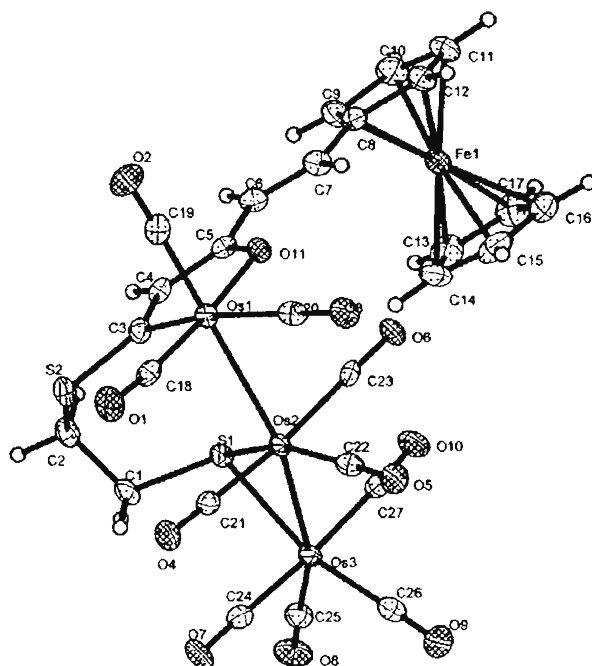


Figura VII1. Estructura de rayos-x del compuesto **46**.

En la estructura del complejo se observa una cadena de tres átomos de osmio que proviene de la ruptura de un enlace Os-Os del complejo precursor **45**. El ligante ha sufrido la activación de un enlace C-S abriendo el anillo de tipo ditiolan. Es en esta parte de la molécula donde se ha coordinado la cadena de Os₃. El átomo Os1 se coordina η¹ a C3 y con un enlace de coordinación al O11, formando un anillo quelato de cinco miembros. Por su parte, el átomo de azufre S1 proveniente de la activación C-S forma un puente entre Os2 y Os3 permaneciendo sin coordinarse S2. Es interesante notar la coplanaridad del anillo quelato, el doble enlace entre C6-C7 y un anillo ciclopentadienilo del fragmento ferrocénico.

Tabla VII.1. Distancias de enlace (Å) del compuestos **46**.

Enlace	Å	Enlace	Å
Os(1)-O(11)	2.107(2)	Os(2)-Os(3)	2.8660(2)
Os(1)-Os(2)	2.9168(2)	Os(3)-S(1)	2.4174(9)
Os(2)-S(1)	2.4363(9)	S(1)-C(1)	1.835(4)
S(2)-C(3)	1.747(4)	S(2)-C(2)	1.813(4)
O(11)-C(5)	1.297(5)	C(3)-C(4)	1.372(5)
C(1)-C(2)	1.515(5)	C(4)-C(5)	1.414(5)
C(5)-C(6)	1.453(5)	C(6)-C(7)	1.340(6)
C(7)-C(8)	1.456(5)	Os(1)-C(3)	2.070(4)

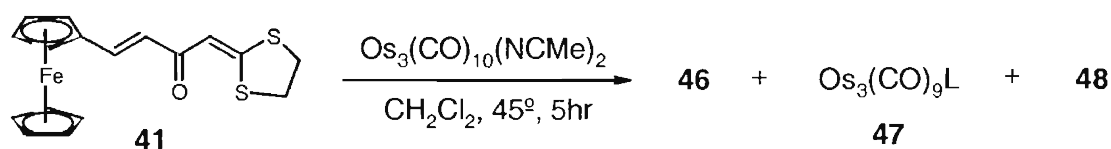
Analizando las distancias de enlace, se observa que la distancia Os1-Os2 (2.917 Å) es mayor que la distancia Os2-Os3 (2.866 Å), debido al puente sulfuro entre estos últimos. Además, en esta parte de la molécula las distancias S-Os son similares (2.436 y 2.417 Å respectivamente). Las distancias C3-C4 y C4-C5 tienen valores similares por lo que se puede proponer que en el fragmento C3-C4-C5 hay deslocalización electrónica. Por último, la distancia C5-O11 coincide con las distancias observadas para compuestos similares que presentan una coordinación O→M.^{31,32,79}

Tabla VII.2. Ángulos de enlace (°) del compuestos **46**.

Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
Os(3)-Os(2)-Os(1)	156.171(7)	S(1)-Os(2)-Os(3)	53.50(2)
C(3)-Os(1)-Os(2)	80.82(10)	S(1)-Os(2)-Os(1)	102.68(2)
O(11)-Os(1)-Os(2)	88.69(7)	Os(3)-S(1)-Os(2)	72.38(2)
S(1)-Os(3)-Os(2)	54.11(2)	C(3)-Os(1)-O(11)	77.33(12)
C(4)-C(3)-S(2)	122.8(3)	C(5)-O(11)-Os(1)	114.2(2)
S(2)-C(3)-Os(1)	122.3(2)	C(3)-C(4)-C(5)	114.4(3)
C(4)-C(3)-Os(1)	115.0(3)	O(11)-C(5)-C(4)	118.8(3)
C(7)-C(6)-C(5)	122.1(4)	O(11)-C(5)-C(6)	118.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)	126.2(4)	C(4)-C(5)-C(6)	122.3(3)

VII.3.2 Reacción a 45°C.

Aunque el compuesto **46** es el mayoritario en las reacciones anteriores, su rendimiento es tan bajo que requiere la búsqueda de optimizar las condiciones de reacción para mejorarlo. Puesto que este compuesto es el resultado de un proceso de ruptura de un enlace Os-Os (se pasa de un triángulo cerrado en el precursor a un cluster abierto) y además se ha activado un enlace S-C del ligante, se pensó que si la reacción se llevaba a cabo a una temperatura mayor a la ambiental se favorecería el proceso. Por lo tanto se realizó la reacción a reflujo de diclorometano (45°C) de acuerdo al **Esquema VII.5**. Después de cinco horas de reacción se identifica el compuesto **46** y se aísla un nuevo producto de color vino denominado **47** y trazas de un sólido color naranja **48**.



Esquema VII.5. Reacción de **41** en diclorometano a 45°C.

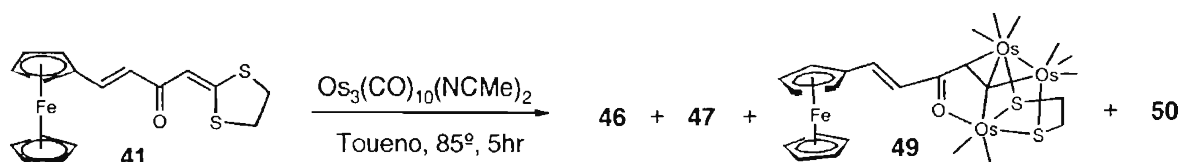
El análisis de MS-FAB⁺ del compuesto **47** muestra un pico en m/z 1179, que se asigna al ión molecular del compuesto. Posteriormente se observa la pérdida consecutiva de nueve moléculas de CO a partir del ión molecular, por lo que se propone la fórmula molecular empírica $\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{L}$, para este compuesto.

El espectro de RMN de ^1H muestra cuatro señales múltiples en δ 2.97, 3.12, 3.32 y 3.48 que integran cada una para un hidrógeno y se asignan a los protones del fragmento -SCH₂CH₂S-. Con respecto al ligante **41** estas señales se desplazan hacia campos altos, debido probablemente a la presencia de un centro metálico. En δ 4.16 se observa una señal intensa que integra para cinco hidrógenos y se asigna al anillo de ciclopentadienilo no sustituido. Se observan también dos señales en δ 4.55 y 4.52 correspondientes a los protones del anillo ciclopentadienilo monosustituido, similares al ligante **41**. En δ 6.53 y 7.50 se observan dos señales dobles con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{HH}} = 15.7$ Hz, que se asignan a los protones de la doble ligadura en una configuración *trans*.

Para el compuesto **48** se observa en RMN de ^1H dos señales en δ 3.47 y 3.39 que se asignan al fragmento $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ y con respecto al ligante permanecen inalteradas. Se identifican dos señales dobles en δ 3.47 y 5.30 con un valor en la constante de acoplamiento correspondiente a un alqueno en configuración *trans*. Estas señales se encuentran muy desplazadas hacia campos altos con respecto al ligante lo que implica posiblemente la coordinación de la entidad metálica al doble enlace. Al igual que en el complejo **47** se observan cuatro señales para los protones del ciclopentadienilo monosustituido en δ 4.28, 4.41, 4.48 y 4.68. También se identifica la señal correspondiente al protón de tipo vinílico en δ 6.60, que es similar al valor observado en el ligante.

VII.3.3 Reacción a 85°C.

Dado que previamente se había llevado a cabo la reacción entre este ligante **41** y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en tolueno a 85 °C, se considera adecuado analizar el comportamiento de $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ en las mismas condiciones de reacción. Se aislaron dos nuevos productos de reacción además de los compuestos **46** y **47**, denominados **49** y **50** (Esquema VII.6).



Esquema VII.6.

Los nuevos productos aislados son sólidos de color rojo (compuesto **49**) y verde (compuesto **50**) que se analizaron por IR, EM-FAB+ y RMN de ^1H . Además, para el caso de **49** se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X.

Nuevamente los análisis de MS-FAB⁺ nos permiten proponer la fórmula molecular empírica $\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{L}$ para el compuesto **49** que corresponde con el pico en m/z 1151. Asimismo, se observa la pérdida consecutiva de seis carbonilos a partir del ión molecular

y después de la pérdida del fragmento HC_2S se pierden dos carbonilos más, para hacer un total de ocho moléculas de CO presentes en el complejo.

El espectro de RMN de ^1H del complejo **50** muestra cuatro señales múltiples en δ 2.24, 2.72, 3.03 y 3.19 que integran cada una para un hidrógeno y se asignan a los protones del fragmento $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$. Con relación al ligante estas señales se encuentran desplazadas hacia campos altos debido a la coordinación, por lo que se propone la activación de ambos enlaces C-S. La señal intensa en δ 4.26 que integra para cinco hidrógenos se asignó a los protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido, mientras que para el ciclopentadienilo monosustituido se observan dos señales en δ 4.67 y 4.71. La señal del protón vinílico se identifica en δ 4.65 y se ha desplazado fuertemente hacia campos altos con respecto del ligante ($\Delta\delta = -2.14$ ppm), indicando la coordinación del fragmento $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$ a un átomo metálico. Hacia campos bajos se identificaron las señales para los protones del doble enlace en $\delta = 6.84$ y 8.04 con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz, lo cual indica que se encuentra en una configuración *trans* y con respecto al ligante se desplaza ligeramente hacia campos altos, al contribuir con densidad electrónica hacia el sitio de la coordinación.

Lo observado anteriormente se corroboró al determinar la estructura del compuesto **49** por difracción de rayos-X (**Figura VII.2** y **Tablas VII.3-4**).

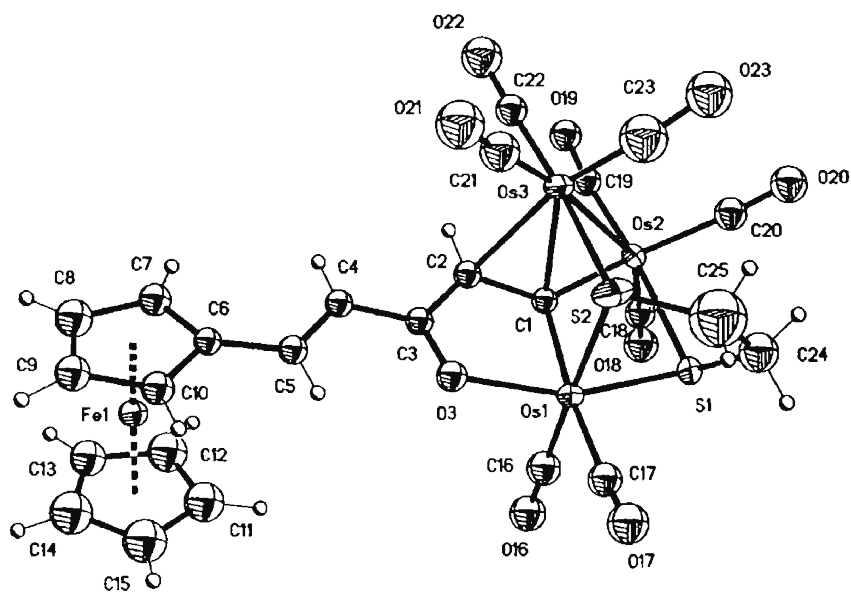


Figura VII.2. Estructura de rayos-x del compuesto **49**.

La **Figura VII.2** muestra que el ligante ha sufrido la activación de ambos enlaces C-S tal como se propone con base en la RMN ^1H . Por su parte el complejo precursor **41** se ha dividido en dos fragmentos, ambos coordinados al ligante. El átomo de osmio Os1 se coordina η^1 al ligante por medio del átomo de carbono C-1 y forma también un enlace de coordinación con el átomo de oxígeno O3, integrando un anillo quelato de cinco miembros.

Tabla VII.3. Distancias de enlace (Å) del compuestos **49**.

Enlace	Å	Enlace	Å
Os(1)-O(3)	2.122(15)	Os(2)-Os(3)	2.9060(15)
Os(1)-C(1)	2.06(2)	Os(1)-S(2)	2.409(7)
Os(1)-S(1)	2.346(6)	S(2)-C(25)	1.74(4)
S(1)-C(24)	1.80(3)	C(2)-C(3)	1.45(3)
O(3)-C(3)	1.22(2)	C(3)-C(4)	1.42(3)
C(1)-C(2)	1.47(3)	C(5)-C(6)	1.4290
C(4)-C(5)	1.33(2)	Os(2)-C(1)	2.04(2)
Os(3)-C(2)	2.37(2)	Os(3)-S(2)	2.459(6)
Os(3)-C(1)	2.36(2)	Os(2)-S(1)	2.511(6)

Los átomos de osmio Os2 y Os3 forman un fragmento dinuclear que se encuentra coordinado al doble enlace, mientras que C-1 coordina η^1 al átomo Os2. El fragmento –SCH₂CH₂S- forma un puente entre Os1 y la entidad dinuclear Os2-Os3 de tal forma que S2 esta formando un puente de tipo sulfuro entre Os1 y Os2, mientras que S2 lo es entre Os1 y Os3.

Tabla VII.4. Ángulos de enlace (°) del compuestos **49**.

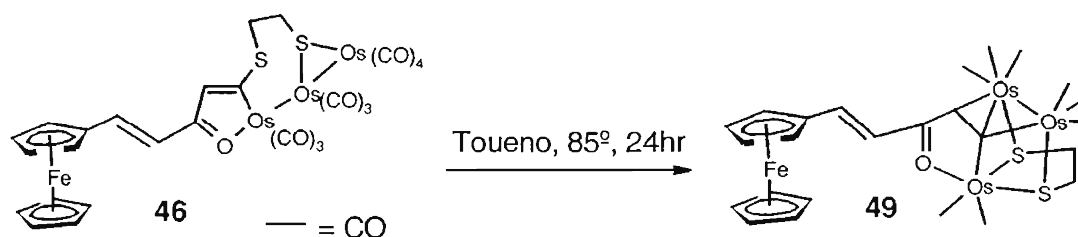
Ángulo	Grados	Ángulo	Grados
C(1)-Os(1)-O(3)	80.8(7)	C(1)-Os(1)-S(1)	78.9(6)
O(3)-Os(1)-S(1)	159.1(4)	C(2)-Os(3)-S(2)	90.8(6)
C(1)-Os(1)-S(2)	82.7(6)	Os(1)-S(2)-OS(3)	93.6(2)
O(3)-Os(1)-S(2)	87.1(4)	S(1)-Os(1)-S(2)	85.5(2)
C(3)-C(2)-C(1)	119(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120(2)
C(5)-C(4)-C(3)	118.1(18)	C(4)-C(5)-C(6)	125.5(10)
C(3)-O(3)-Os(1)	116.3(15)	C(1)-Os(3)-S(2)	76.0(5)
O(3)-C(3)-C(2)	116(2)	O(3)-C(3)-C(4)	124(2)

Por otro lado, el producto mayoritario de la reacción es un sólido de color verde **50**, que presenta en su espectro de RMN de ¹H cuatro señales múltiples en δ 1.63, 2.42, 3.20 y

3.37, que integran cada una para un protón, por lo cual se asignan a los protones del fragmento $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$. Con respecto al ligante **41** se observan muy desplazados hacia campos altos, sugiriendo su interacción con más de una entidad de osmio. En δ 4.26, una señal intensa que integra para cinco hidrógenos se asigna a los hidrógenos del anillo ciclopentadienilo no sustituido y en δ 4.68 y 4.78 se localizaron dos señales múltiples que integran en conjunto para cuatro hidrógenos asignándose al anillo ciclopentadienilo monosustituido de la molécula. Adicionalmente en δ 5.92 y 7.78 se identifican dos señales dobles que integran cada una para un protón, con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz y que fueron asignadas un doble enlace en configuración *trans* del fragmento $\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$. Por su marcado desplazamiento con respecto al ligante **41** se puede sugerir que este doble enlace se encuentra coordinado a una entidad de osmio.

Hasta este punto se ha observado que el producto formado inicialmente de la reacción entre el ligante **41** y el bis(acetonitril)deca(carbonil)osmio(0) **45** es el compuesto **46**, ya que se obtiene en todas las condiciones de reacción, siendo mayoritario a temperatura ambiente. Asimismo se observa la presencia del complejo **47** a temperaturas de 45 y a 85°C.

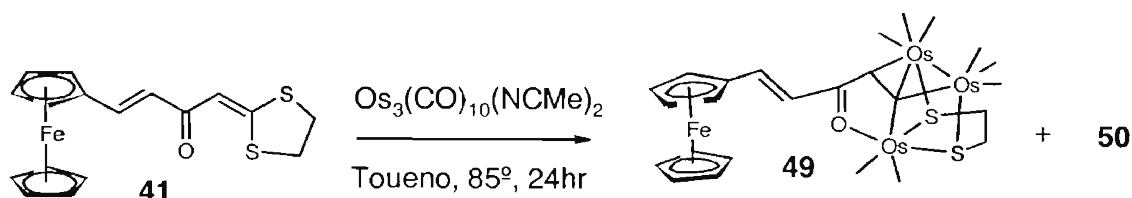
Con el fin de comprobar si el complejo **46** es un precursor de la formación del compuesto **49**, se sometió el primero a reflujo de tolueno con el fin de observar si es posible la activación del segundo enlace C-S. Después de 24 hr de reacción se observa su conversión total al segundo compuesto (**Esquema VII.7**).



Esquema VII.7.

De esta forma, se puede suponer que el compuesto **46** es un intermediario en la formación del complejo **50**. Finalmente, se procedió a repetir la reacción del ligante **41** y el

bis(acetonitril)deca(carbonil)osmio(0) **45** en tolueno a 85°C, para estudiar su evolución a 24 h de reacción (**Esquema VII.8**) y como era previsible sólo se obtienen los productos **49** y **50**, lo cual apoya el supuesto de que **46** es un intermediario en la formación de **49**.



Esquema VII.8.

Hasta el momento se ha observado la activación de un enlace C-S en el compuesto **46** y en condiciones térmicas se llega a la activación de ambos enlaces C-S obteniéndose el complejo **49**. Además se sospecha que existe una segunda forma de coordinación del ligante en el complejo **47** del cual desafortunadamente no se conoce su estructura.

VII.5 Conclusiones.

- Aunque el ligante parece tener preferencia coordinativa S,S la presencia de un átomo de oxígeno dador del grupo carbonílico del ligante favorece la formación de un anillo quelato de cinco miembros, tal como se observa en la estructura de los complejos **46** y **49**.
- La reactividad del compuesto **41** frente a cúmulos trinucleares de osmio se orienta principalmente a los átomos de azufre de la molécula, confirmando así el comportamiento propuesto para el fragmento O-C-C-C-S.
- La reacción del complejo $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ y el compuesto **41** da origen inicialmente al complejo **46** a temperatura ambiente. Dicho complejo presenta en su estructura la activación de un enlace C-S y un Os-Os. A 85°C logra la activación de ambos enlaces C-S y la formación de dos fragmentos $\text{Os}_2(\text{CO})_6$ y $\text{Os}(\text{CO})_3$ enlazados por el ligante, en el complejo **49**.
- Los productos de reacción de este ligante frente a $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ son diferentes a los obtenidos en presencia de $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ (M = Fe, Ru).

CONCLUSIONES GENERALES.

✓ Se demostró que debido a que en los átomos de carbono base de los átomos de azufre C-1 en los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos es donde tienen mayor efecto electrónico los sustituyentes en el anillo aromático, la coordinación-S,S se encuentra favorecida sobre la coordinación-O,S.

✓ Se comprobó que el carácter del sustituyente en el anillo aromático de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos influye en las propiedades químicas de los protones ácidos de la molécula.

✓ Se obtuvieron 6 nuevos compuestos de cobre(I) de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos, en los cuales se observa un equilibrio tautomérico ceto-enol favorecido por sustituyentes electrodonadores.

✓ Se obtuvieron dos estructuras de difracción de rayos-X de los complejos derivados de los ditioácidos, donde el tautómero enol es el favorecido en el estado sólido cristalino, debido a un enlace intramolecular de puente de hidrógeno fuerte.

✓ La síntesis de los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo permite dirigir exclusivamente la coordinación hacia O,S y comportándose como ligantes de tipo monotio- β -dicetonas.

✓ Se obtuvieron cinco nuevos complejos de cobre(I) derivados de los ésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo y se demostró que existe deslocalización electrónica en el anillo quelato de seis miembros por medio del estudio de sus características espectroscópicas y de análisis de tipo Hammett.

✓ Los estudios de difracción de rayos-X de tres complejos de cobre(I) derivados de los ditioésteres muestran la formación de un anillo quelato de seis miembros, de estructura plana hexagonal que junto con las distancias de enlace confirmaron la deslocalización electrónica del anillo quelato.

✓ Se obtuvieron cuatro nuevos complejos dinucleares derivados de los complejos de cobre(I) de los ditioésteres, haciendo uso de la reactividad de éstos y se proponen dos posibles mecanismos para la formación de los mismos.

✓ Extendiendo el estudio a derivados que no poseen protones ácidos, se demostró que en las 1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-acetofenonas persiste la influencia electrónica del sustituyente en el átomo de carbono base de los átomos de azufre y se corroboró la influencia de tipo inductivo en el átomo de carbono base del átomo de oxígeno.

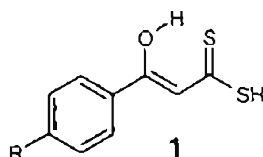
✓ Se obtuvieron cinco nuevos complejos derivados del deca(carbonil)osmio(0), a partir de un ligante de tipo ferrocenílico que posee la unidad estructural en estudio y se comprobó que la reactividad de este fragmento está orientada hacia los átomos de azufre.

Parte Experimental.

A. Investigación desarrollada en el Instituto de Química de la UNAM.

Materiales. Todos los reactivos utilizados son marca Aldrich y se utilizaron sin ninguna purificación adicional. El éter etílico y el hexano fueron secados sobre sodio, utilizando benzofenona como indicador. El diclorometano y el metanol se utilizaron sin ningún tratamiento. Los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos se sintetizaron por el método de Larsson y Lawesson.²⁸ El nitrato de bis(trifenilfosfina)cobre(I) se sintetizó de acuerdo con los métodos informados en la literatura.⁶²

Espectroscopía. Los espectros de IR se obtuvieron en espectrofotómetros Perkin-Elmer 283 B o 1420 y las muestras se prepararon en pastillas de KBr. Los datos obtenidos se encuentran expresados en números de onda (cm^{-1}). Los puntos de fusión se midieron en un aparato Melt-Temp II y no están corregidos. Los espectros de RMN ^1H ^{13}C y ^{31}P se obtuvieron en un aparato Jeol Eclipse +300 usando como solvente CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se reportan en δ relativo a TMS para ^1H y ^{13}C , mientras que para ^{31}P se utilizó H_3PO_4 30% como estándar externo. Los espectros de EM se obtuvieron con la técnica de impacto electrónico EM-IE⁺ o FAB⁺ en un equipo Jeol JMS SX 102A.

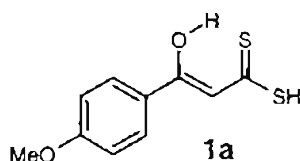


Procedimiento general para la síntesis de los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos.

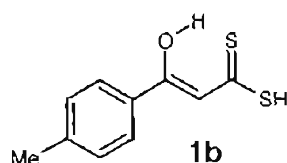
Los ácidos 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióicos **1** se sintetizaron por el método de Larsson y Lawesson.²⁴ A una disolución de dos equivalentes de *t*-butóxido de potasio en 50 mL éter recién destilado se le adicionó, gota a gota, una solución de cantidades equimolares de la *p*-R-acetofenona correspondiente y de disulfuro de carbono en 50 mL del mismo solvente. Se observó un cambio en la coloración de la mezcla a una tonalidad de amarilla a rojiza, dependiendo del compuesto sintetizado. Al terminar la adición se dejó

⁶² (a) Cotton, F. A.; Goodgame, D. M. L.; *J. Chem. Soc.* 1960, 5267. (b) Jardine, F. H.; Vohra, A. G.; Young, F. J.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971, 33, 2941.

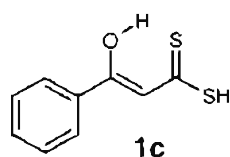
agitando por 30 minutos, después de lo cual se extrajo la mezcla de reacción con 50 mL de agua destilada. La capa acuosa se acidificó con HCl al 10%, hasta un pH de 2 o 3 unidades, donde se obtuvo un precipitado de tonalidades que van del amarillo a naranja. Este se lavó con hexano y se secó a vacío, purificándose por medio de una extracción básica y posterior acidificación de la fracción acuosa para obtener el producto puro, el cual se guardó en refrigeración para evitar su descomposición.



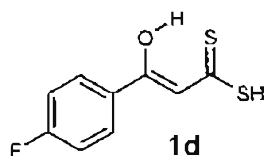
Ácido 3-hidroxi-3-(*p*-metoxifenil)-2-propenditióico (1a). Rendimiento: 3.46 g. (69 %) de un sólido naranja. P.f.: 97.5 – 99 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3430 d, 2973 d, 2469 d, 1602 f, 1580 f, 1550 f, 1434 f, 1233 f, 1177 f, 959 m, 797 m. EM-IE m/z (ar%): 226 (68) $[M]^+$, 193 (100) $[M-SH]^+$, 135 (80) $[M-C_2H_3S_2]^+$, 107 (11) $[MeOC_6H_4]^+$. RMN 1H ($CDCl_3$): δ 3.88 (3H, s, CH_3O), 5.33 (1H, s, H-9), 6.94 (1H, s, H-2), 6.96 (2H, d, $J = 8.70$ Hz, H-5), 7.87 (2H, d, $J = 8.70$ Hz, H-6), 15.45 (1H, s, H-8) RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ 55.6 (CH_3O), 107.5 (C-2), 114.4 (C-6), 125.7 (C-4), 129.2 (C-5), 163.6 (C-7), 173.2 (C-3), 209.0 (C-1).



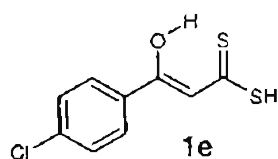
Ácido 3-hidroxi-3-(*p*-metilfenil)-2-propenditióico (1b). Rendimiento: 3.75 g. (75 %) de un sólido amarillo medio. P. f.: 85 – 86 °C (lit.: 85 °C). IR (KBr, cm^{-1}) 3433 d, 2920 d, 2544 d, 2498 d, 1605 m, 1582 m, 1551 s, 1503 m, 1427 m, 1251 f, 956 m, 836 m, 785 f, 675 m. EM-IE m/z (ar%): 210 (57) $[M]^+$, 177 (100) $[M-SH]^+$, 119 (48) $[M-C_2H_3S_2]^+$, 91 (48) $[C_7H_7]^+$. RMN 1H ($CDCl_3$): δ 2.41 (s, 3H, Me), 5.38 (s, 1H, H-9), 6.95 (s, 1H, H-2), 7.26 y 7.77 (sistema AA'BB', 4H, $J = 8.26$ Hz, H-6, H-5), 15.38 (s, 1H, H-8). RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ 21.8 (Me), 107.9 (C-2), 127.1 (C-5), 129.8 (C-6), 130.8 (C-4), 143.8 (C-7), 173.3 (C-3), 210.4 (C-1).



Ácido 3-hidroxi-3-fenil-2-propenditiólco (1c). Rendimiento: 3.10 g. (62 %). P.f.: 86 - 89 °C (lit.: 63°C) de un sólido amarillo. IR (KBr, cm^{-1}) 3431 d, 2512 d, 1591 m, 1550 f, 1487 m, 1453 m, 1244 f, 912 m, 823 m, 758 f, 679 m. EM-IE m/z (ar%): 196 (65) $[\text{M}]^+$, 163 (100) $[\text{M-SH}]^+$, 105 (43) $[\text{M-C}_2\text{H}_3\text{S}_2]^+$, 77 (33) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$. RMN ^1H (CDCl_3): δ 5.42 (s, 1H, H-9), 6.96 (s, 1H, H-2), 7.46 (m, 2H, H-6), 7.55 (m, 1H, H-7), 7.87 (d, 2H, $J = 8.73$ Hz, H-5), 15.36 (s, 1H, H-8). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 108.2 (C-2), 127.0 (C-6), 129.0 (C-5), 132.7 (C-7), 133.8 (C-4), 172.9 (C-3), 211.4 (C-1).

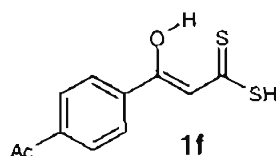


Ácido 3-Hidroxi-3-(*p*-fluorofenil)-2-propenditiólco (1d). Rendimiento 0.60 g. (12 %) de un sólido amarillo claro. P. f.: 67 - 70 °C (lit.: 74 °C). IR (KBr, cm^{-1}) 2495 d, 1594 f, 1562 f, 1434 m, 1228 f, 1157 m, 960 m, 841 m, 773 m, 572 m. EM-IE m/z (ar%): 214 (68) $[\text{M}]^+$, 181 (100) $[\text{M-SH}]^+$, 123 (80) $[\text{M-C}_2\text{H}_3\text{S}_2]^+$, 95 (11) $[\text{FC}_6\text{H}_4]^+$. RMN ^1H (CDCl_3 , 298 K): δ 5.42 (s, 1H, H-9), 6.89 (s, 1H, H-2), 7.14 (m, 2H, H-6), 7.88 (m, 2H, H-5), 15.35 (s, 1H, H-8). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 107.9 (s, C-2), 116.3 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 21.92$ Hz, C-6), 129.4 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 9.23$ Hz, C-5), 129.9 (C-4), 165.5 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 261.34$ Hz, C-7), 171.7 (C-3), 211.4 (C-1)

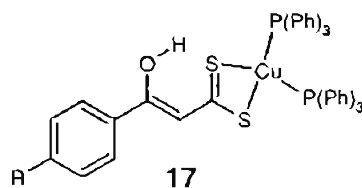


Ácido 3-Hidroxi-3-(*p*-clorofenil)-2-propenditiólco (1e). Rendimiento 0.70 g. (14 %) de un sólido naranja claro. P. f.: 88 - 91 °C (99.5 °C). IR (KBr, cm^{-1}) 2550 d, 2518 d, 1682 d, 1592 f, 1557 f, 1485 f, 1421 f, 1240 f, 1096 f, 968 f, 935 f, 774 ff, 737 m, 645 m, 545 m. EM-IE m/z (ar%) 230 (60) $[\text{M}]^+$, 197 (100) $[\text{M-SH}]^+$, 139 (53) $[\text{M-C}_2\text{H}_3\text{S}_2]^+$, 111 (29) $[\text{ClC}_6\text{H}_4]^+$. EM (IE): m/z , %I = 230 (M^+ , 59.86), 197 ($\text{M}^+\text{-SH}$, 100), 139 ($\text{M}^+\text{-C}_2\text{H}_3\text{S}_2$, 52.82), 111 (ClC_6H_4 , 28.87). RMN ^1H (CDCl_3): δ 5.46 (s, 1H, H-9), 6.90 (s, 1H, H-2), 7.44 y 7.81

(sistema AA'BB', 4H, $J = 8.72$ Hz, H-6, H-5), 15.32 (s, 1H, H-8). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 107.9 (C-2), 128.3 (C-5), 129.3 (C-6), 132.2 (C-4), 138.9 (C-7), 171.4 (C-3), 211.8 (C-1)

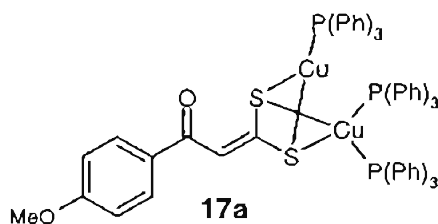


Ácido 3-Hidroxi-3-(*p*-acetilfenil)-2-propenditióico (1f). Rendimiento: 0.50 g. (10 %) de un sólido amarillo, p. f.: 87 – 89 °C IR (KBr, cm^{-1}): 3430 d, 2502 d, 1675 f, 1580 f, 1551 f, 1263 f, 1237 f, 964 f, 785 f cm^{-1} . EM-IE m/z (ar%): 238 (100) $[\text{M}]^+$, 205 (40) $[\text{M-SH}]^+$, 147 (53) $[\text{M-C}_2\text{H}_3\text{S}_2]^+$, 119 (13) $[\text{AcC}_6\text{H}_4]^+$. RMN ^1H (CDCl_3): δ 2.65 (3H, s, CH_3CO), 5.30 (1H, s, H-9), 6.97 (1H, s, H-2), 7.96 (2H, d, $J = 8.70$ Hz, H-5), 8.03 (2H, d, $J = 8.70$ Hz, H-6), 15.26 (1H, s, H-8). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 26.9 ppm (CH_3CO), 108.7 (C-2), 127.1 (C-6), 128.3 (C-5), 137.9 (C-7), 139.7 (C-4), 170.7 (C-3), 197.4 (COCH_3), 212.9 (C-1).

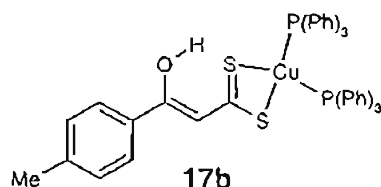


Procedimiento general de síntesis de los complejos (3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióato-S,S')-bis(trifenilfosfina-P)cobre(I).

A 20 mL de cantidades equimolares del ácido 3-hidroxi-3(*p*-R-fenil)propenditióico correspondiente y de hidróxido de sodio al 10% en etanol, en solución acuosa, se adicionó un equivalente de nitrato de bis(trifenilfosfina)cobre(I) en 20 mL de diclorometano, manteniéndose la agitación por 15 min., al final de los cuales se separó el sistema mediante un embudo de separación. La fracción orgánica se secó con Na_2SO_4 , evaporándose el disolvente a vacío, con lo cual se obtuvo un sólido de tonalidad rojo-café, que se purificó por precipitación en una mezcla de CH_2Cl_2 /metanol, obteniéndose sólidos cristalinos de tonos rojizos.

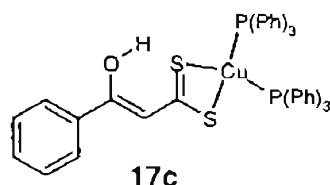


Complejo 3,3-[[μ-tio-bis(trifenilfosfina-P)cobre(I)]-[μ-tio-(trifenilfosfina-P)cobre(I)]]-1-(p-metoxifenil)-2-propen-1-ona-S,S' (17a). Rendimiento: 0.15 g. (29%) de un sólido rojo ladrillo. P. f.: 167 – 172 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3436 d, 3051 d, 1601 d, 1582 d, 1504 d, 1480 d, 1435 f, 1400 m, 1237 m, 744 m, 695 f, 510 m. EM-FAB⁺ m/z (a.r.%): 1199 (12) [M+Cu]⁺, 1009 (5) [SCu₃(PPh₃)₃]⁺, 875 (8) [M-PPh₃]⁺, 745 (21) [SCu₃(PPh₃)₂]⁺, 682 (5) [SCu₂(PPh₃)₂]⁺, 587 (100) [Cu(PPh₃)₂]⁺, 485 (245) [SCu₃(PPh₃)]⁺, 421 (14) [SCu₂(PPh₃)]⁺, 357 (8) [SCu(PPh₃)]⁺, 325 (98) [Cu(PPh₃)]⁺, 262 (24.8) [PPh₃]⁺. RMN ¹H (CDCl₃): δ: 3.83 (3H, s, MeO), 6.85 y 7.89 (2H, sistema AA'BB', J = 8.26 Hz, H-5, H-6), 7.25 (45H, m, H-fosfinas), 7.35 (1H, s, H-2). RMN ¹³C (CDCl₃): δ: 55.3 (MeO), 104.7 (C-2), 113.1 (C-6), 128.4 (C_m-fosfinas, ³J_{C-P} = 6.46 Hz), 129.1 (C_p-fosfina + C-5), 133.8 (C_o-fosfina, ²J_{C-P} = 16.1 Hz + C-4), 134.5 (C_ξ-fosfinas, ¹J_{CP} = 17.7 Hz), 136.2 (C-7), 160.7 (C-1), 177.2 (C-3). RMN ³¹P (CDCl₃) δ: -2.93 (señal ancha).

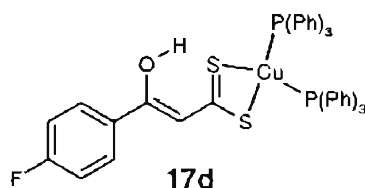


Complejo (3-Hidroxi-3-(p-metilfenil)-2-propeneditioato de metilo-S,S')bis(trifenilfosfina-P)cobre(I) (17b). Rendimiento: 0.16 g (34%). P. f.: 182 – 183 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3450 f, 3052 f, 1581 ff, 1556 ff, 1505 ff, 1433 ff, 1211 ff, 1094 f, 1039 ff, 981 f, 745 ff, 694 ff, 509 ff. EM-FAB⁺, m/z (a.r.%): 859.0 [M + Cu]⁺ FAB⁺ (Alta resolución) m/z Calcd. para C₄₆H₃₉Cu₂OP₂S₂: 859.0510; encontrado: 859.0472. Anal. Calcd. para C₄₆H₃₉CuOP₂S₂: C, 69.3; H, 4.9. encontrado: C, 67.1; H, 4.9. RMN ¹H (CDCl₃): δ 2.37 (s, 3H, Me, ceto), 2.40 (s, 3H, Me, enol), 4.59 (s, 2H, H-2, ceto), 6.88 (s, 1H, H-2, enol), 7.20 y 7.72 (sistema AA'BB', 4H, J = 8.07 Hz, H-6, H-5, enol), 7.22 y 8.06 (sistema AA'BB', 4H, J = 8.07 Hz, H-6, H-5, ceto), 7.25 (m, PPh₃), 13.01 (s, 1H, H-8, enol). RMN ¹³C (CDCl₃) δ 21.6 (Me, ceto), 21.7 (Me, enol), 66.1 (C-2, ceto), 113.2 (C-2, enol), 126.3 (C-6, enol), 126.5 (C-5, enol), 128.5 (aromaticos, PPh₃ + C-5, ceto), 129.2 (C-6, ceto), 129.5

(aromatico, PPh₃), 132.9 (C-4, enol,), 134.7 (C-4, ceto,), 140.8 (C-7, enol,), 143.7 (C-7, ceto,), 163.2 (C-3), 193.4 (C-1). RMN ³¹P (CDCl₃) δ 0.01 (señal ancha). UV-vis (CHCl₃): λ_{max} 420.0 nm (ε 4050), 263.0 (9875)

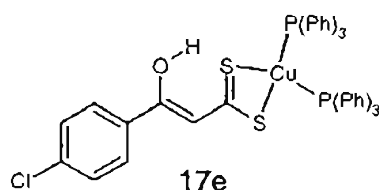


Complejo (3-Hidroxi-3-fenil-2-propeneditioato de metilo-S,S')bis(trifenilfosfina-P)cobre(I) (17c). Rendimiento: 0.14 g (27%). P. f.: 166-167 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 3432 d, 3052 d, 1681 d, 1586 m, 1559 f, 1484 m, 1432 m, 1206 m, 1094 m, 1044 m, 987 m, 745 m, 693 f, 497 m. EM-FAB⁺, m/z (a.r.%): 845.0 [M + Cu]⁺. FAB⁺ (alta resolución) m/z Calcd. para C₄₅H₃₇Cu₂OP₂S₂: 845.0353. encontrado: 845.0369. Anal. Calcd. para C₄₅H₃₇CuOP₂S₂: C, 69.0; H, 4.8. encontrado: C, 68.7; H, 4.9. RMN ¹H (CDCl₃): δ 4.62 (s, 2H, H-2, ceto), 6.89 (s, 1H, H-2, enol), 7.25 (m, PPh₃), 7.47 (t, H-6, enol), 7.42 (m, 2H, H-6, ceto), 7.53 (m, 2H, H-7, ceto + enol), 7.96 (m, 2H H-5, enol), 8.17 (m, 2H, H-5, ceto), 13.04 (s, 1H, H-8, enol). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 66.1 (C-2, ceto), 113.6 (C-2, enol), 126.4 (C-5, enol), 128.2 (C-6, ceto), 128.5 (aromaticos, PPh₃ + C-6, ceto), 128.6 (aromaticos, PPh₃), 129.5 (C-6, enol), 130.4 (C-7, enol), 132.9 (C-7, ceto), 133.7 (aromaticos, PPh₃), 135.8 (C-4, enol), 136.9 (C-4, ceto), 162.9 (C-3), 193.7 (C-1). RMN ³¹P (CDCl₃) δ 0.31 (señal ancha). UV-vis (CHCl₃): λ_{max} 399.0 nm (ε = 6248), 259.0 (12932)

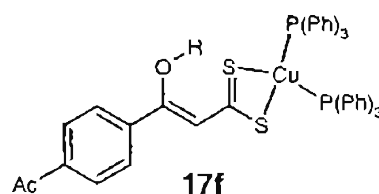


Complejo (3-Hidroxi-3-(p-fluorofenil)-2-propeneditioato de metilo-S,S')bis(trifenilfosfina-P)cobre(I) (17d). Rendimiento: 0.32 g (60%). P. f.: 176 – 178 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 3440 d, 3046 d, 1678 d, 1595 f, 1565 f, 1500 f, 1432 f, 1227 f, 1201 f, 1154 f, 1093 f, 1034 f, 981 m, 843 f, 743 f, 693 f, 510 f. EM-FAB⁺, m/z (a.r.%): 863.0 [M + Cu]⁺. FAB⁺ (alta resolución) m/z Calcd. para C₄₅H₃₆Cu₂FOP₂S₂: 863.0259. encontrado: 863.0270. Anal. Calcd. para C₄₅H₃₆CuFOP₂S₂: C, 67.4; H, 4.5. encontrado: C, 67.1; H, 4.7. RMN ¹H (CDCl₃): δ 4.57 (s, 2H, H-2, ceto), 6.83 (s, 1H, H-2, enol), 7.06 (m, 4H, H-6, ceto +

enol), 7.25 (m, PPh₃), 7.79 (m, 2H, H-5, enol), 8.18 (m, 2H, H-5, ceto), 13.04 (s, 1H, H-8, enol). RMN ¹³C (CDCl₃) δ 66.2 (C-2, ceto), 113.4 (C-2, enol), 115.6 (C-6, ²J_{C-F} = 21.8 Hz, eno + cetol), 128.5 (aromaticos, PPh₃), 129.7 (aromaticos, PPh₃), 131.9 (C-4, enol), 132.1 (C-5, ³J_{C-F} = 9.2 Hz, ceto + enol), 133.4 (C-4, ceto), 133.7 (aromaticos, PPh₃), 161.8 (C-3), 164.1 (C-7, ¹J_{C-F} = 251.5 Hz, enol), 165.7 (C-7, ¹J_{C-F} = 251.5 Hz, enol), 192.1 (C-1). RMN ³¹P (CDCl₃) δ 0.50 (señal ancha). UV-vis (CHCl₃): λ_{max} 399.0 nm (ε = 6248), 259.0 (12932)

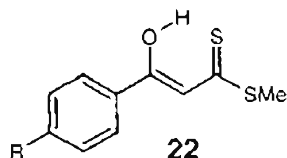


Complejo (3-Hidroxi-3-(*p*-clorofenil)-2-propeneditioato de metilo-S,S')bis(trifenilfosfina-P)cobre(I) (17e). Rendimiento: 0.27 g (54%). P. f.: 150 – 154 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 3442 d, 3052 d, 1680 d, 1584 f, 1554 f, 1483 f, 1434 f, 1238 m, 1210 f, 1093 f, 1037 f, 985 m, 820 m, 745 f, 694 f, 510 f. EM-FAB⁺, m/z (a.r.%): 879.0 [M + Cu]⁺. FAB⁺ (alta resolución) m/z Calcd. para C₄₅H₃₆ClCu₂OP₂S₂: 878.9963. encontrado: 878.9956. Anal. Calcd. para C₄₅H₃₆ClCuOP₂S₂: C, 66.1; H, 4.4. encontrado: C, 64.9; H, 4.5. RMN ¹H (CDCl₃): δ 4.55 (s, 2H, H-2, ceto), 6.82 (s, 1H, H-2, enol), 7.25 (m, PPh₃), 7.35 y 8.08 (sistema AA'BB', 4H, J = 8.07 Hz, H-6, H-5, ceto), 7.35 y 7.72 (sistema AA'BB', 4H, J = 7.67 Hz, H-6, H-5, enol), 13.02 (s, 1H, H-8, enol). RMN ¹³C (CDCl₃) δ 66.2 (C-2, ceto), 113.6 (C-2, enol), 127.6 (C-6, ceto), 128.5 (aromaticos, PPh₃), 128.8 (C-5, enol), 129.6 (aromaticos, PPh₃), 130.8 (C-6, enol), 130.9 (C-6, ceto), 133.8 (aromaticos, PPh₃), 134.3 (C-7, enol), 135.3 (C-4, enol), 136.3 (C-4, ceto), 139.3 (C-7, ceto), 161.3 (C-3), 192.5 (C-1). RMN ³¹P (CDCl₃) δ 0.03 (señal ancha). UV-vis (CHCl₃): λ_{max} 398.0 nm (ε = 20520), 263.0 (34215)



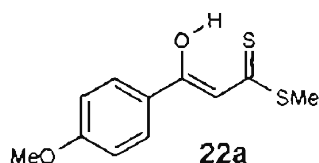
Complejo (3-Hidroxi-3-(*p*-acetilfenil)-2-propeneditioato de metilo-S,S')bis(trifenilfosfina-P)cobre(I) (17f). Rendimiento: 0.4 g (12%). P. f.: 144 – 148 °C. IR

(KBr, cm^{-1}): 3441 d, 3051 d, 1684 f, 1578 m, 1502 m, 1438 ff, 1393 m, 1356 m, 1263 f, 1235 m, 1095 d, 744 m, 694 f, 521 m.

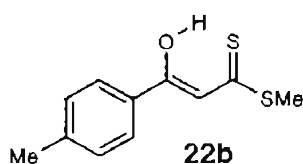


Procedimiento general para la síntesis de los ditioésteres 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditloato de metilo.

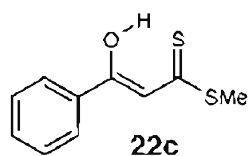
A un equivalente del ácido 3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditióico correspondiente, se adicionó medio equivalente de hidruro de calcio, en 50 mL THF recién destilado. Posteriormente, se añadieron gota a gota 1.5 equivalentes de yoduro de metilo en baño de hielo. Al terminar la adición se dejó agitando por 24 horas y se filtró a través de algodón para quitar los sólidos precipitados. Se concentró el THF hasta 5 mL aproximadamente y se extrajo en un sistema agua-acetato de etilo. La fracción orgánica se secó con Na_2SO_4 , se concentró y se purificó por una columna empacada con silica-gel usando como eluyente hexano. El producto obtenido es un sólido cristalino de color amarillo claro intenso.



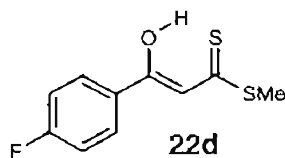
Ditioéster 3-hidroxi-3-(*p*-metoxifenil)-2-propenditloato de metilo (22a). Rendimiento: 0.09g (8.32%) P. f.: 76-77 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3430 d, 1603 m, 1582 f, 1546 m, 1504 f, 1430 m, 1232 f, 1181 m, 1053 m, 960 m, 838 m, 782 m, 585 m, 455 m. EM-IE m/z (ar%): 240 (51) $[\text{M}]^+$, 193 (100) $[\text{M}-\text{MeS}]^+$, 135 (86) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$, 107 (7) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4]^+$. RMN ^1H (CDCl_3) δ 2.65 (s, 3H, H-9), 3.87 (s, 3H, MeO), 6.95 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, H-6), 6.95 (s, 1H, H-2), 7.86 (d, 2H, $J = 8.70$ Hz, H-5), 15.19 (s, 1H, H-8). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 17.0 (C-9), 55.6 (MeO), 107.2 (C-2), 114.3 (C-6), 126.3 (C-4), 128.7 (C-5), 162.9 (C-7), 169.6 (C-3), 215.7 (C-1).



Ditioéster 3-hidroxi-3-(*p*-metilfenil)-2-propenditioato de metilo (22b). Rendimiento: 0.84g (79%). P. f.: 58-60 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3383 d, 1654 d, 1584 f, 1560 f, 1530 m, 1503 f, 1457 m, 1421 m, 1237 f, 1185 m, 1051 m, 943 m, 833 m, 771 m, 673 m, 568 m, 548 m. EM-IE⁺ m/z (ar%): 224 (63) [M]⁺, 177 (100) [M-MeS]⁺, 119 (62) [MeC₆H₄CO]⁺, 91 (42) [MeC₆H₄]⁺. RMN ¹H (CDCl₃) δ 2.41 (s, 3H, Me), 2.67 (s, 3H, H-8), 6.97 (s, 1H, H-2), 7.25 (d, 2H, J = 8.49 Hz, H-6), 7.79 (d, 2H, J = 8.49 Hz), 15.13 (s, 1H, H-9). RMN ¹³C (CDCl₃) δ 17.1 (C-8), 21.7 (Me), 107.6 (C-2), 126.8 (C-6), 129.6 (C-5), 131.4 (C-4), 142.8 (C-7), 169.7 (C-3), 216.7 (C-1).

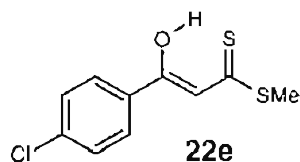


Ditioéster 3-hidroxi-3-fenil-2-propenditioato de metilo (22c). Rendimiento: 1.32g (52%). P. f. = 55-57 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3732 d, 1586 m, 1559 f, 1489 m, 1452 m, 1392 m, 1298 d, 1236 f, 1056 m, 961 m, 939 d, 823 m, 754 d, 683 m, 605 m, 548 m. EM-IE⁺ m/z (ar%): 210 (53) [M]⁺, 163 (100) [M-MeS]⁺, 105 (61) [C₆H₅CO]⁺, 77 (41) [C₆H₅]⁺. RMN ¹H (CDCl₃) δ 2.65 (s, 3H, H-8), 6.96 (s, 1H, H-2), 7.46 (m, 1H, H-7), 7.47 (m, 2H, H-6), 7.68 (d, 2H, J = 8.25 Hz, H-5), 15.09 (s, 1H, H-9). RMN ¹³C (CDCl₃) δ 17.2 (C-8), 107.9 (C-2), 126.8 (C-6), 128.8 (C-5), 131.9 (C-7), 134.3 (C-4), 169.3 (C-3), 217.4 (C-1).

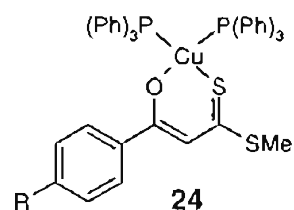


Ditioéster 3-hidroxi-3-(*p*-fluorofenil)-2-propenditioato de metilo (22d). Rendimiento: 0.19 g (71%). P. f.: 94-96 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3432 d, 1600 f, 1575 f, 1501 f, 1426 m, 1226.1 f, 1163 m, 1054 m, 963 m, 845 m, 763 m, 573 m, 546 m, 467 m. EM-IE⁺ m/z (ar%): 228 (61) [M]⁺, 181 (100) [M-MeS]⁺, 123 (61) [FC₆H₄CO]⁺, 95 (27) [FC₆H₄]⁺. RMN ¹H (CDCl₃) δ 2.66 (s, 3H, H-8), 6.90 (s, 2H, H-2), 7.14 (m, 2H, H-6), 7.90 (m, 2H, H-5), 15.11 (s, 1H, H-

9). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 17.2 (C-8), 107.6 (C-2), 116.0 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 21.9$ Hz, C-6), 129.0 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 8.6$ Hz, C-5), 130.5 (C-4), 165.0 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 253.8$ Hz, C-7), 168.1 (C-3), 217.9 (C-1).

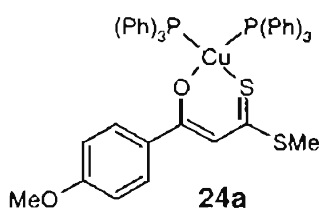


Ditloéster 3-hidroxi-3-(*p*-clorofenil)-2-propenditioato de metilo (22e). Rendimiento: 0.33g (31%). P. f.: 76-77 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3429 d, 2922 d, 1591 f, 1555 m, 1485 m, 1416 m, 1230 m, 1092 m, 1054 m, 1012 m, 962 m, 832 m, 778 m, 552 d, 439 d. EM-IE⁺ m/z (ar%): 244 (52) [M]⁺, 197 (100) [M-MeS]⁺, 139 (63) [C₆H₄CO]⁺, 111 (26) [C₆H₄]⁺. RMN ^1H (CDCl_3) δ 2.66 (s, 3H, H-8), 6.91 (s, 1H, H-2), 7.42 (d, 2H, J = 8.95 Hz, H-6), 7.82 (d, 2H, J = 8.95 Hz, H-5), 15.06 (s, 1H, H-9). RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 17.3 (C-8), 107.7 (C-2), 128.0 (C-6), 129.1 (C-5), 132.8 (C-4), 138.1 (C-7), 167.8 (C-3), 217.7 (C-1).

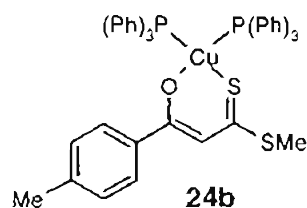


Procedimiento general para la síntesis de los complejos [3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo-O,S]-bis(trifenilfosfina-P)cobre(I)

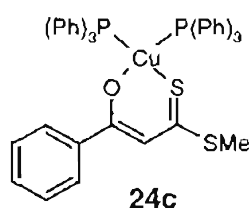
A un equivalente del 3-hidroxi-3(*p*-R-fenil)-propenditioato de metilo correspondiente y un equivalente de hidróxido de sodio 0.01g/mL en etanol-agua, se adicionó un equivalente de nitrato de bis(trifenilfosfina)cobre(I) en cloruro de metileno. El color inicialmente naranja cambió a un tono café rojizo inmediatamente después de la adición. La mezcla se mantuvo en agitación durante 15 min. aproximadamente, después de los cuales se separó la capa orgánica, se secó con sulfato de sodio y se concentró a vacío, obteniéndose un sólido de color café rojizos. Este se purificó por precipitación en una mezcla CH_2Cl_2 /metanol, obteniéndose un sólido cristalino de tono rojizo.



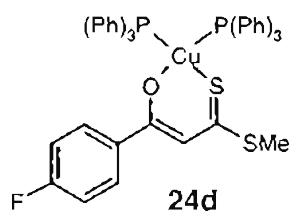
Complejo [3-hidroxi-3-(*p*-metoxi-fenil)-2-propenditioato de metilo-O,S]bis(trifenilfosfina-P)cobre(I) (24a). Rendimiento 0.10g (60%). P. f.: 148-150 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3430 d, 3051 d, 1602 m, 1583 m, 1537 m, 1442 ff, 1405 f, 1298 m, 1240 f, 1170 m, 1094 m, 1029 m, 935 m, 779 m, 744 m, 696 f, 510 m. EM-FAB⁺: m/z (ar%): 891 (30) $[\text{M}+\text{Cu}]^+$, 697 (5) $[\text{MeSCu}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2]^+$, 587 (100) $[\text{Cu}(\text{P}(\text{Ph})_3)_2]^+$, 564 (39) $[\text{M}-\text{P}(\text{Ph})_3]^+$, 435 (15) $[\text{MeSCu}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)]^+$, 325 (75) $[\text{CuP}(\text{Ph})_3]^+$. RMN ¹H (CDCl_3) (2.53 (s, 3H, H-8), 3.82 (s, 3H, MeO), 6.94 (s, 1H, H-2), 6.82 (d, 2H, $J = 8.81$ Hz, H-6), 7.71 (d, 2H, $J = 8.81$ Hz, H-5), 7.30 (m, 30H, PPh₃). RMN ¹³C (CDCl_3) (17.0 (C-8), 55.4 (MeO), 110.2 (C-2), 113.3 (C-6), 128.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz, C-*m*, PPh₃), 129.3 (C-5 + C-*p*, PPh₃), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.5$ Hz, C-*o*, PPh₃), 134.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 21.2$ Hz, C-*ipso*, PPh₃), 134.8 (C-4), 161.6 (C-1), 181.4 (C-3), 188.2 (C-1). RMN ³¹P (CDCl_3) (-2.07 (señal ancha).



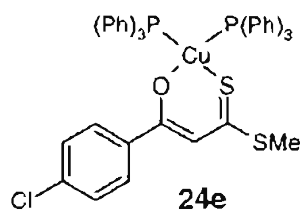
Complejo [3-hidroxi-3-(*p*-metilfenil)-2-propenditioato de metilo-O,S]bis(trifenilfosfina-P)cobre(I) (24b). Rendimiento 0.54g (85%). P. f.: 152-154 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3383 d, 3051 d, 1582 m, 1533 m, 1441 f, 1399 m, 1317 m, 1292 m, 1242 m, 1182 m, 1094 m, 937 m, 777 m, 744 m, 696 f, 510 m. EM-FAB⁺: m/z (ar%): 875 (53) $[\text{M}+\text{Cu}]^+$, 697 (6) $[\text{MeSCu}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2]^+$, 548 (46) $[\text{M}-\text{P}(\text{Ph})_3]^+$, 587 (100) $[\text{Cu}(\text{P}(\text{Ph})_3)_2]^+$, 435 (17) $[\text{MeSCu}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)]^+$, 325 (80) $[\text{CuP}(\text{Ph})_3]^+$. RMN ¹H (CDCl_3) δ 2.36 (s, 3H, Me), 2.56 (s, 3H, H-8), 7.03 (s, 1H, H-2), 7.15 (d, 2H, $J = 8.13$ Hz, H-6), 7.68 (d, 2H, $J = 8.13$ Hz, H-5), 7.30 (m, 30H, PPh₃). RMN ¹³C (CDCl_3) δ 17.0 (C-8), 21.6 (Me), 110.5 (C-2), 127.5 (C-6), 128.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz, C-*m*, PPh₃), 128.8 (C-5), 129.4 (C-*p*, PPh₃), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16.6$ Hz, C-*o*, PPh₃), 134.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 18.9$ Hz, C-*ipso*, PPh₃), 139.3 (C-4), 140.8 (C-1), 182.2 (C-3), 189.3 (C-1). RMN ³¹P (CDCl_3) δ -1.35 (señal ancha).



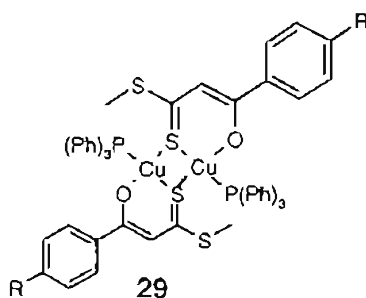
Complejo [3-hidroxi-3-fenil-2-propenditioato de metilo-O,S]bis(trifenilfosfina-P)cobre(I) (24c). Rendimiento 0.17g (43%). P. f.: 172-175 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3427 d, 3052 d, 1586 d, 1535 m, 1457 f, 1429 f, 1315 m, 1291 m, 1239 m, 1094 m, 937 m, 807 m, 745 f, 695 f, 622 m, 509 f. FAB⁺: m/z (ar%): 861 (32) [M+Cu]⁺, 697 (9) [MeSCu₂(P(Ph)₃)₂]⁺, 534 (12) [M-P(Ph)₃]⁺, 587 (83) [Cu(P(Ph)₃)₂]⁺, 435 (39) [MeSCu₂(P(Ph)₃)]⁺, 325 (100) [CuP(Ph)₃]⁺. RMN ¹H (CDCl₃) (2.53 (s, 3H, H-8), 6.93 (s, 1H, H-2), 7.64 (m, 2H, H-5), 7.30 (m, 33H, PPh₃ + H-7 + H-6). RMN ¹³C (CDCl₃) (17.0 (C-8), 110.5 (C-2), 127.3 (C-6), 128.4 (d, ³J_{PC} = 8.7 Hz, C-m, PPh₃), 128.9 (C-5), 129.4 (C-p, PPh₃), 133.9 (d, ²J_{PC} = 15.6 Hz, C-o, PPh₃), 134.6 (d, ¹J_{PC} = 19.6 Hz, C-*ipso*, PPh₃), 130.2 (C-4), 142.0 (C-1), 182.1 (C-3), 190.1 (C-1). RMN ³¹P (CDCl₃) (-2.22 (señal ancha).



Complejo [3-hidroxi-3-(p-fluoro-fenil)-2-propenditioato de metilo-O,S]bis(trifenilfosfina-P)cobre(I) (24d). Rendimiento: 0.24g (62%). P. f.: 163-164 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3431 d, 3052 d, 1598 m, 1530 m, 1477 m, 1444 f, 1397 m, 1310 m, 1230 m, 1154 m, 1094 m, 938 m, 848 m, 787 m, 745 m, 695 f, 598 m, 507 m. FAB⁺: m/z (ar%): 879 (35) [M+Cu]⁺, 697 (5) [MeSCu₂(P(Ph)₃)₂]⁺, 552 (22) [M-P(Ph)₃]⁺, 587 (100) [Cu(P(Ph)₃)₂]⁺, 435 (19) [MeSCu₂(P(Ph)₃)]⁺, 325 (69) [CuP(Ph)₃]⁺. RMN ¹H (CDCl₃) δ 2.52 (s, 3H, H-8), 6.85 (s, 1H, H-2), 6.95 (m, 2H, H-6), 7.64 (m, 2H, H-5), 7.30 (m, 30H, PPh₃). RMN ¹³C (CDCl₃) δ 16.9 (C-8), 110.4 (C-2), 115.1 (d, ²J_{FC} = 21.2 Hz, C-6), 128.4 (d, ³J_{PC} = 6.9 Hz, C-m, PPh₃), 129.4 (d, ³J_{FC} = 13.7, C-5), 129.3 (C-p, PPh₃), 133.9 (d, ²J_{PC} = 16.0 Hz, C-o, PPh₃), 134.2 (d, ¹J_{PC} = 32.9 Hz, C-*ipso*, PPh₃), 138.5 (C-4), 164.4 (C-1), 180.6 (C-3), 191.0 (C-1). RMN ³¹P (CDCl₃) δ -2.26 (señal ancha).

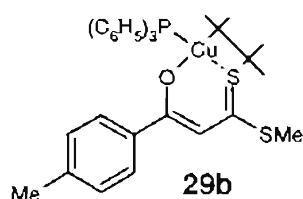


Síntesis del [3-hidroxi-3-(*p*-cloro-fenil)-2-propenditioato de metilo-O,S]bis(trifenilfosfina-P)cobre(I) (24e). Rendimiento: 0.26g (75%). P. f.: 43-144 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3443 d, 3377 d, 3052 d, 1581 m, 1528 m, 1442 f, 1312 m, 1286 m, 1092 m, 938 m, 744 m, 696 m, 509 m. FAB⁺: m/z (ar%): 895 (32) $[\text{M}+\text{Cu}]^+$, 697 (5) $[\text{MeSCu}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2]^+$, 568 (22) $[\text{M}-\text{P}(\text{Ph})_3]^+$, 587 (100) $[\text{Cu}(\text{P}(\text{Ph})_3)_2]^+$, 435 (17) $[\text{MeSCu}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)]^+$, 325 (94) $[\text{CuP}(\text{Ph})_3]^+$. RMN ¹H (CDCl_3) δ 2.56 (s, 3H, H-8), 6.97 (s, 1H, H-2), 7.30 (d, 2H, $J = 8.53$ Hz, H-6), 7.67 (d, 2H, $J = 8.53$ Hz, H-5), 7.30 (m, 30H, PPh_3). RMN ¹³C (CDCl_3) δ 16.9 (C-8), 110.1 (C-2), 128.2 (C-6), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, C-*m*, PPh_3), 128.7 (C-5), 129.4 (C-*p*, PPh_3), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16.1$ Hz, C-*o*, PPh_3), 134.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 20.6$ Hz, C-*ipso*, PPh_3), 136.2 (C-4), 140.8 (C-1), 180.4 (C-3), 190.4 (C-1). RMN ³¹P (CDCl_3) δ -2.06 (señal ancha).

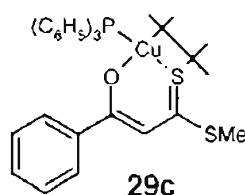


Procedimiento general para la síntesis de los complejos Bis- $\{\mu_2$ -[metil-3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato-O,S]bis(trifenilfosfina-P)}dicobre(I)

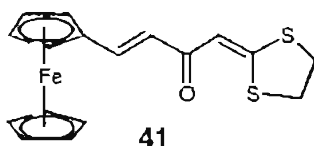
Una suspensión etanólica de un equivalente del bis-(trifenilfosfina-P)[metil-3-hidroxi-3-(*p*-R-fenil)-2-propenditioato de metilo-O,S]cobre(I) correspondiente, se puso a reflujo durante 1 hora. La solución inicialmente de color rojo cambió a un color café oscuro. Posteriormente se dejó enfriar, observándose la formación de un precipitado que se filtró y se lavó primero con etanol frío y posteriormente con acetato de etilo para separar el complejo inicial del producto formado, obteniéndose sólidos cristalinos de color rojo obscuro.



Complejo Bis- $\{\mu_2$ -[metil-3-(*p*-metilfenil)-3-hidroxi-2-propenditioato-O,S]}bis(trifenilfosfina-P)dicobre(I) (29b). Rendimiento: 0.06g (90%). P. f.: 183-184 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3050 d, 1605 d, 1577 m, 1538 f, 1454 f, 1400 m, 1319 m, 1244 m, 1180 m, 1094 m, 935 m, 796 m, 774 m, 743 m, 694 f, 520 m, 499 m. EM-FAB⁺ m/z (ar%): 1161 (13) [M+Cu]⁺, 899 (18) [M-P(Ph)₃]⁺, 873 (39) [M-L]⁺, 836 (7) [M-CuP(Ph)₃]⁺, 697 (19) [MeSCu₂(P(Ph)₃)₂]⁺, 587 (68) [Cu(P(Ph)₃)₂]⁺, 548 (37) [LCuP(Ph)₃]⁺, 435 (48) [MeSCu₂(P(Ph)₃)]⁺, 325 (100) [Cu(P(Ph)₃)]⁺. ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.39 (s, 3H, Me), 2.61 (s, 3H, H-8), 7.23 (d, 2H, *J* = 8.26 Hz, H-6), 7.24 (s, 1H, H-2), 7.42 (m, 9H, PPh₃), 7.58 (m, 6H, PPh₃), 7.85 (d, 2H, *J* = 8.26 Hz, H-5). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 16.8 (C-8), 21.6 (Me), 110.8 (C-2), 127.7 (C-6), 128.9 (d, ³*J*_{PC} = 9.2 Hz, C-*m*, PPh₃), 129.1 (C-5), 130.3 (C-*p*, PPh₃), 132.4 (d, ¹*J*_{PC} = 36.7 Hz, C-*i*, PPh₃), 134.0 (d, ²*J*_{PC} = 13.8 Hz, C-*o*, PPh₃), 139.1 (C-4), 141.4 (C-7), 182.2 (C-3), 190.0 (C-1). ³¹P NMR (CDCl₃) δ 5.19 (señal ancha).



Complejo Bis- $\{\mu_2$ -[metil-3-fenil-3-hidroxi-2-propenditioato-O,S]}bis(trifenilfosfina-P)dicobre(I) (29c). Rendimiento: 0.04g (55%). P. f.: 182-183 °C. IR (KBr, cm^{-1}) 3051 d, 1584 d, 1535 f, 1458 f, 1429 f, 1319 f, 1237 m, 1094 m, 934 m, 796 m, 774 m, 694 m, 622 m, 513 m. EM-FAB⁺ m/z (ar%): 1133 (8) [M+Cu]⁺, 871 (7) [M-P(Ph)₃]⁺, 859 (28) [M-L]⁺, 808 (3) [M-CuP(Ph)₃]⁺, 697 (7) [MeSCu₂(P(Ph)₃)₂]⁺, 587 (57) [Cu(P(Ph)₃)₂]⁺, 534 (35) [LCuP(Ph)₃]⁺, 435 (34) [MeSCu₂(P(Ph)₃)]⁺, 325 (100) [Cu(P(Ph)₃)]⁺. ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.61 (s, 3H, H-8), 7.24 (s, 1H, H-2), 7.42 (m, 11H, H-6 + H-7 + PPh₃), 7.58 (m, 7H, H-7 + PPh₃), 7.92 (m, 2H, H-5). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 16.9 (C-8), 110.9 (C-2), 127.6 (C-6), 128.4 (C-5), 128.9 (d, ³*J*_{PC} = 10.4 Hz, C-*m*, PPh₃), 130.3 (C-*p*, PPh₃), 132.4 (d, ¹*J*_{PC} = 38.1 Hz, C-*i*, PPh₃), 134.0 (d, ²*J*_{PC} = 16.2 Hz, C-*o*, PPh₃), 130.9 (C-4), 141.9 (C-7), 182.2 (C-3), 190.4 (C-1). ³¹P NMR (CDCl₃) δ 5.13 (señal ancha).

B. Estancia de Investigación en la Universidad Autónoma de Madrid.

Materiales. Las reacciones se realizaron utilizando técnica Schlenk en atmósfera de Argón. Los reactivos utilizados fueron marca Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron. El compuesto $(C_5H_5)_2Fe(C_5H_4CH=CHC(O)CH=C(SCH_2CH_2S))$ **41** se sintetizó de acuerdo a los métodos reportados en la literatura.¹ El bis(acetonitril)deca(carbonilo) se sintetizó modificando el método reportado.⁸⁵ Los disolventes utilizados se secaron sobre sodio y acetofenona (hexano, THF y éter etílico) o sobre hidruro de calcio (acetonitrilo, diclorometano).

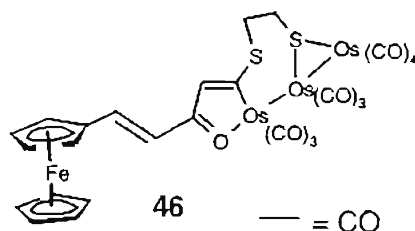
Espectroscopía. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por IR, EM-FAB⁺ y RMN de ¹H. Los espectros de IR se obtuvieron en solución de hexano, en la región de 2200 a 1400 cm^{-1} característica para carbonilos metálicos y se encuentran expresados en números de onda (cm^{-1}). Los espectros de RMN de ¹H se obtuvieron en $CDCl_3$ y los desplazamientos químicos se reportan en δ relativo a la señal del disolvente.

Síntesis del bis(acetonitril)deca(carbonilo)osmio(0) (45): A una suspensión de dodecacarbonilosmio (50 mg, 5.5×10^{-2} mmol) en 10 ml de diclorometano y 1 ml de acetonitrilo, se adiciona en agitación un equivalente de N-óxido de trimetilamina (15 mg, 0.2 mmol). La mezcla de un color amarillo tenue al inicio, torna a una solución amarillo intenso que evoluciona a dorado. Se deja la agitación 90 minutos, al final de los cuales se lleva a sequedad y se extrae en diclorometano. Rendimiento 23 mg (70%)

Reacción de $Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2$ y 41

a) A una solución de $[Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2]$ (34 mg, 0.036 mmol) en diclorometano (20 ml) se añade **41** (60 mg, 0.17 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 146 h dando una solución de color café. El solvente fue eliminado a vacío y el residuo fue purificado por cromatografía de placa preparativa usando como eluyente una mezcla de 80

ml hexano y 70 ml diclorometano. Como producto principal se obtiene un compuesto sólido cristalino de color rojo-vino (compuesto **46**).



Compuesto 46. Rendimiento 22.2 mg (17.09 %). IR (Hexano, cm^{-1}): 2109d, 2071ff, 2030h, 2028f, 2005f, 1985d, 1975d, 1962d. EM (FAB⁺): m/z , %I: 1207 (M^+ , 100), 1179 ($M^+ - \text{CO}$, 37.4), 1151 ($M^+ - 2\text{CO}$, 5.96), 1123 ($M^+ - 3\text{CO}$, 23.74), 1095 ($M^+ - 6\text{CO}$, 6.04), 1011 ($M^+ - 7\text{CO}$, 13.60), 983 ($M^+ - 8\text{CO}$, 8.78), 955 ($M^+ - 9\text{CO}$, 9.01), 925 ($M^+ - 8\text{CO} - \text{H}_2\text{C}_2\text{S}$, 12.37), 897 ($M^+ - 9\text{CO} - \text{H}_2\text{C}_2\text{S}$, 15.74), 869 ($M^+ - 10\text{CO} - \text{H}_2\text{C}_2\text{S}$, 27.70). Anal. Calcd. para $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{FeO}_{11}\text{Os}_3\text{S}_2 \cdot 0.5$ Hexano: C 28.86, H 2.41, S 5.10; encontrado C 28.78, H 1.86, S 5.50. RMN ¹H (CDCl_3) δ : 7.48 (d, 1H, $J = 15.60$ Hz, $\text{HC}=\text{CHCO}$), 7.04 (s, 1H, $\text{COCH}=\text{CS}_2$), 6.46 (d, 1H, $J = 15.60$ Hz, $\text{HC}=\text{CHCO}$), 4.55, 4.52, 4.49 y 4.46 (m, 4H, FeC_5H_4); 4.09 (s, 5H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$), 3.77, 3.17, 2.93 y 2.58 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

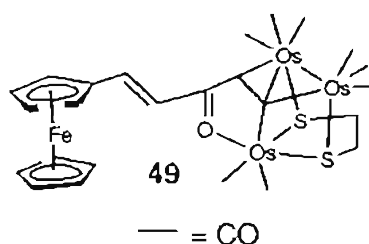
b) A una solución de $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ (34 mg, 0.11 mmol) en diclorometano (30 mL) fue adicionado **41** (90 mg, 0.25 mmol). La mezcla se mantuvo en agitación y reflujo (45°C) durante 5 h para dar una solución rojo-café. El solvente fue eliminado a vacío y el residuo se purificó por cromatografía de placa preparativa usando como eluente una mezcla de 80 de ml hexano y 70 de ml diclorometano. Se recupera una banda roja como producto mayoritario y se re-purifica nuevamente por cromatografía en capa fina usando como eluente una mezcla de 90 ml de hexano, 15 de ml de THF y 5 de ml diclorometano, obteniéndose dos productos: **46** (17.2 mg, 13.%), **47** (4.1 mg, 3%) y trazas de un nuevo compuesto **48**.

Compuesto 47: IR (Hexano, cm^{-1}): 2087 m, 2048 m, 2013 f, 2004 m, 2000 m, 1986 d, 1978 m, 1936 m. MS (FAB⁺) m/z , %I: 1179 (M^+ , 100), 1123 ($M^+ - 2\text{CO}$, 39.1), 1095 ($M^+ - 3\text{CO}$, 59.69), 1067 ($M^+ - 4\text{CO}$, 21.62), 1011 ($M^+ - 6\text{CO}$, 7.74), 9.83 ($M^+ - 7\text{CO}$, 4.33), 955 ($M^+ - 8\text{CO}$, 4.0), 927 ($M^+ - 9\text{CO} + 1$, 6.15), 897 ($M^+ - 8\text{CO} - \text{C}_2\text{S}$, 9.76), 871 ($M^+ - 9\text{CO} - \text{C}_2\text{S}$, 17.03). RMN ¹H (CDCl_3) δ : 7.50 (d, 1H, $J = 15.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCO}$), 7.34 (s, 1H, $\text{COCH}=\text{CS}_2$), 6.53

(d, 1H, $J = 15.7$ Hz, CH=CHCO), 4.55 y 4.52 (m, 4H, C₅H₄), 4.16 (s, 5H, C₅H₅), 3.48 (s, 1H, SCH₂CH₂S), 3.32 (s, 1H, SCH₂CH₂S), 3.12 (s, 1H, SCH₂CH₂S), 2.97 (s, 1H, SCH₂CH₂S).

Compuesto 48: IR (Hexano, cm⁻¹) 2123 d, 2120 d, 2074 ff, 2053 m, 2045 m, 3024 m, 2015 f, 2001 m, 1982 d, 1967 d. MS (FAB⁺) m/z , %I: 1241 (17.98), 1185 (< 5), 1014 (5.22), 979 (5.95), 962 (100), 937 (4.49), 904 (14.21), 876 (6.90). RMN ¹H (CDCl₃) δ: 6.60 (s, 1H, COCH=CS₂), 5.30 (s, 1H, $J = 15$ Hz, CH=CHCO), 4.68, 4.48, 4.41 y 4.28 (m, 4H, C₅H₄Fe), 4.28 (s, 5H, C₅H₅Fe), 3.47 (s, 1H, $J = 15$ Hz, CH=CHCO), 3.47 (m, 2H, SCH₂CH₂S), 3.39 (m, 2H, SCH₂CH₂S).

c) A una solución de [Os₃(CO)₁₀(NCMe)₂] (34 mg, 0.11 mmol) en tolueno (30 ml) fue adicionado **41** (90 mg, 0.25 mmol). La mezcla se mantuvo a reflujo (85°C) con agitación durante 5 h hasta obtenerse una solución rojo-café. El solvente se evaporó a vacío y el residuo se purificó por cromatografía de placa preparativa, utilizando como eluente una mezcla de 65% de hexano y 35% de diclorometano. Se recuperaron dos bandas: una rojo oscuro y una púrpura que se re-purificaron nuevamente por cromatografía. La banda rojo oscura se eluyó en una mezcla de 70% de hexano, 25% de éter etílico y 5% de dichloromethane, recuperando los compuestos: **46** y **47** (los rendimientos no se cuantificaron). La banda púrpura se eluyó en un sistema de 90 ml de hexano, 15 ml de THF y 5 ml de diclorometano recuperándose los compuestos **49** y **50** (rendimientos no cuantificados). Al dejar por 24 h la reacción solo se recuperan los productos **49** y **50**.



Compuesto 49. IR (Hexane, cm⁻¹): 2080 m, 2050 f, 2010 ff, 2000 f, 1982 d, 1969 d, 1948 m. MS (FAB⁺) m/z , %I: 1151 (M⁺, 36.39), 1123 (M⁺-CO, 100), 1095 (M⁺-2CO, 25.42), 1067 (M⁺-3CO, 17.97), 1039 (M⁺-4CO, <5), 1011 (M⁺-5CO, 6.07), 983 (M⁺-6CO, <5), 925 (M⁺-6CO-HC₂S, 5.37), 897 (M⁺-7CO-HC₂S, 7.73), 869 (M⁺-8CO-HC₂S, 13.83). RMN ¹H (CDCl₃) δ: 8.04 (d, 1H, $J = 15.6$ Hz, CH=CHCO), 6.84 (d, 1H, $J = 15.6$ Hz, CH=CHCO),

4.71 y 4.67 (m, 4H, C₅H₄), 4.65(s, 1H, COCH=CS₂), 4.26 (s, 5H, C₅H₅), 3.19 (m, 1H, SCH₂CH₂S), 3.03 (m, 1H, SCH₂CH₂S), 2.72 (m, 1H, SCH₂CH₂S), 2.24 (m, 1H, SCH₂CH₂S).

Compuesto 50: IR (Hexano, cm⁻¹): 2102 d, 2090 ff, 2059 m, 2052 m, 2026 f, 2016 m, 2011 m, 1998 m, 1984 d. RMN ¹H (CDCl₃) δ: 7.78 (d, 1H *J* = 15.6 Hz, CH=CHCO), 6.47 (s, 1H, COCH=CS₂), 5.92 (d, 1H, *J* = 15.6 Hz, CH=CHCO), 4.78 and 4.68 (m, 4H, C₅H₄), 4.26 (s, 5H, C₅H₅), 3.37 (s, 1H, SCH₂CH₂S), 3.20 (s, 1H, SCH₂CH₂S), 2.42 (s, 1H, SCH₂CH₂S), 1.63 (s, 1H, SCH₂CH₂S).

Synthesis, Characterization, and Tautomerism of Four Novel Copper(I) Complexes from 3-Hydroxy-3-(*p*-R-phenyl)-2-propenedithioic Acids

Ivan García-Orozco,^{*,†} José G. López-Cortés,[†] M. Carmen Ortega-Alfaro,[‡] Rubén Alfredo Toscano,[‡] Guillermo Penierres-Carrillo,[§] and Cecilio Alvarez-Toledano[†]

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacan, CP 04510 Mexico, DF, Lab. QEA, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacan, CP 04510 Mexico, DF, and FES, Cuautitlán, UNAM, Campo 1, Av. 1 de mayo s/n, Cuautitlán Izcalli, CP 54740 Estado de México, Mexico

Received August 26, 2004

The paper describes the synthesis and structural characterization of four novel copper(I) complexes [CuL(PPh₃)₂] (L = 3-hydroxy-3-(*p*-R-phenyl)-2-propenedithioate). In addition, a tautomeric equilibrium in solution was found and Hammett correlations with ¹³C NMR parameters were studied. The structure of one complex was fully established by X-ray diffraction analysis.

Introduction

The reaction between methyl ketones and CS₂ produces the corresponding dithio acid compounds, which can present a keto–enol equilibrium in solution¹ (Scheme 1). This equilibrium is generally favored toward the chelating enol form, when R = phenyl, because of its energetical stability.²

The 3-hydroxy-3-(*p*-R-phenyl)-2-propenedithioic acid has shown different applications such as being the active moiety in ionic resins for transition metal ion separations,^{3,4} in the development of new Ag⁺-selective membrane electrodes,^{5,6} and as hair-growing agents using Zn as metallic center,⁷ among others. But in all cases, the complex structures have not been determined.

* Author to whom correspondence should be addressed. E-mail: cecilio@servidor.unam.mx. Fax: +52 5556162217.

[†] Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

[‡] Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

[§] FES, Cuautitlán, UNAM.

- (1) Dunn, A. D.; Rudolf, W.-D. *Carbon disulphide in Organic Chemistry*; Ellis Harwood: Chichester, U.K., 1989; p 120.
- (2) Saquet, M.; Thuillier, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2841.
- (3) Liu, C.-Y.; Lih, J.-J. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1988**, 332, 171.
- (4) Lih, J. J.; Yeh, K. Y.; Liu, C. Y. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1990**, 336, 12.
- (5) Galan-Vidal, C. A.; Paez-Hernandez, M. E.; Cuellar-Cruz, M.; Perez-Lopez, B.; Lopez-Martinez, E.; Pliego-Canton, T. C.; Alvarez-Toledano, C. *Sens. Chemom.* **2001**, 39.
- (6) Galan-Vidal, C. A.; Paez-Hernandez, M. E.; Cuellar-Cruz, M.; Perez-Lopez, B.; Portillo-Ortega, G.; Alvarez-Toledano, C. *Rev. Mex. Fis.* **2000**, 46 (Supl. 2), 132.
- (7) Oda, Y.; Kubota, S.; Hiraga, K.; Koga, H.; Niwano, Y. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1995**, 14; *Chem. Abstr.* **1996**, 124, 74794.

Scheme 1. Reaction of Methyl Ketones with CS₂

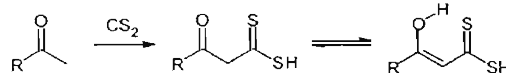
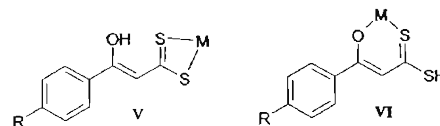


Chart 1. Possible Coordination Modes for 3-Hydroxy-3-(*p*-R-phenyl)-2-propenedithioic Acids



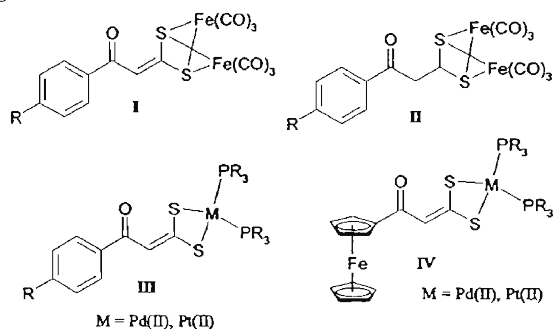
Weigand,⁸ Coucouvanis,^{9,10} and Lih³ have proposed two possible coordination modes (V and VI) for these kinds of ligands (Chart 1); however, only a few examples displaying S,S-coordination have been reported for Ni(II), Pd(II), Pt(II),^{8,11,12} and Fe(0)^{13,14} complexes (Chart 2).

As a part of our studies with **1a–d** and with the aim of understanding the factors that govern the reactivity of these ligands toward transition metals, we herein report the

- (8) Weigand, W.; Bosl, K.; Polborn, K. *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1339.
- (9) Coucouvanis, D.; Fackler, J. P., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1346.
- (10) Caffery, M. L.; Coucouvanis, D. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 2081.
- (11) Weigand, W.; Saumweber, R.; Schulz, P. *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1080.
- (12) Buchweitz, J.; Gompper, R.; Polborn, K.; Robl, C.; Sailer, M.-T.; Weigand, W. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 23.
- (13) Alvarez-Toledano, C.; Enriquez, J.; Alfredo Toscano, R.; Martínez-García, M.; Cortés-Cortés, E.; Osornio, Y. M.; García-Mellado, O.; Gutiérrez-Pérez, R. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 38, 577.
- (14) Alvarez-Toledano, C.; Delgado, E.; Donnadieu, B.; Hernández, E.; Martín, G.; Zamora, F. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 351, 119.

Cu(I) Complexes from 2-Propenedithioic Acids

Chart 2. Reported Complexes for 3-Hydroxy-2-propenedithioic Ligands



synthesis of novel copper(I) complexes of type $[\text{CuL}(\text{PPh}_3)]$ (L = 3-hydroxy-3-(*p*-R-phenyl)-2-propenedithioate).

Experimental Section

Materials. FTIR spectra were recorded on either a Perkin-Elmer 283 B or a Perkin-Elmer 1420 spectrophotometer in KBr. Melting points were measured on a Melt-Temp II apparatus and are uncorrected. ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra were obtained on a JEOL Eclipse +300 using CDCl_3 as solvent. Chemical shifts were reported in δ relative to TMS for ^1H and ^{13}C and 30% H_3PO_4 for ^{31}P . The MS-FAB⁺ spectra were obtained on a JEOL JMS SX 102A. The 3-hydroxy-3-(*p*-R-phenyl)-2-propenedithioic acid **1a–d** were synthesized by Larsson's method.¹⁵ Bis(triphenylphosphine)copper(I) nitrate was obtained as reported in the literature.¹⁶ The keto–enol tautomerism was studied by ^1H , ^{13}C , COSY, and HETCOR NMR experiments.

Synthesis of 3-Hydroxy-3-(*p*-methylphenyl)-2-propenedithioic Acid (1a). Yield: 5.3 g (75%). Mp: 85–86 °C (lit. mp: 85 °C). IR (KBr, cm^{-1}): 3433.0 w, 2920.1 w, 2544.0 w, 2497.7 w, 1605.1 m, 1581.7 m, 1551.1 s, 1502.7 m, 1426.7 m, 1251.1 s, 956.5 m, 836.5 m, 785.5 s, 674.6 m. ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.41 (s, 3H, Me), 5.38 (s, 1H, H-9), 6.95 (s, 1H, H-2), 7.26 and 7.77 (AA'BB' system, 4H, $J = 8.26$ Hz, H-6, H-5), 15.38 (s, 1H, H-8). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 21.8 (Me), 107.9 (C-2), 127.1 (C-5), 129.8 (C-6), 130.8 (C-4), 143.8 (C-7), 173.3 (C-3), 210.4 (C-1).

3-Hydroxy-3-phenyl-2-propenedithioic Acid (1b). Yield: 1.8 g (62%). Mp: 86–89 °C (lit. mp: 63 °C). IR (KBr, cm^{-1}): 3430.8 w, 2512.1 w, 1591.1 m, 1550.2 s, 1486.6 m, 1452.8 m, 1244.5 s, 912.4 m, 822.9 m, 757.9 s, 678.9 m. ^1H NMR (CDCl_3): δ 5.42 (s, 1H, H-9), 6.96 (s, 1H, H-2), 7.46 (m, 2H, H-6), 7.55 (m, 1H, H-7), 7.87 (m, 2H, H-5), 15.36 (s, 1H, H-8). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 108.2 (C-2), 127.0 (C-6), 129.0 (C-5), 132.7 (C-7), 133.8 (C-4), 172.9 (C-3), 211.4 (C-1).

3-Hydroxy-3-(*p*-fluorophenyl)-2-propenedithioic Acid (1c). Yield: 2.0 g (12%). Mp: 67–70 °C (lit. mp: 74 °C). IR (KBr, cm^{-1}): 2495.5 w, 1593.9 s, 1562.3 s, 1434.2 m, 1228.0 s, 1157.2 m, 960.3 m, 841.3 m, 773.5 m, 572.5 m. ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K): δ 5.42 (s, 1H, H-9), 6.89 (s, 1H, H-2), 7.14 (m, 2H, H-6), 7.88 (m, 2H, H-5), 15.35 (s, 1H, H-8). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 107.9 (s, C-2), 116.3 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 21.92$ Hz, C-6), 129.4 (d, $^3J_{\text{C-F}} = 9.23$ Hz, C-5), 129.9 (C-4), 165.5 (d, $^1J_{\text{C-F}} = 261.34$ Hz, C-7), 171.7 (C-3), 211.4 (C-1).

3-Hydroxy-3-(*p*-chlorophenyl)-2-propenedithioic Acid (1d). Yield: 2.5 g (14%). Mp: 88–91 °C (lit. mp: 99.5 °C). IR (KBr,

cm^{-1}): 2549.8 w, 2518.2 w, 1682.8 w, 1591.8 s, 1557.3 s, 1485.1 s, 1421.4 s, 1240.3 s, 1096.3 s, 968.5 s, 935.3 s, 774.2 vs, 736.9 m, 645.4 m, 545.3 m. ^1H NMR (CDCl_3): δ 5.46 (s, 1H, H-9), 6.90 (s, 1H, H-2), 7.44 and 7.81 (AA'BB' system, 4H, $J = 8.72$ Hz, H-6, H-5), 15.32 (s, 1H, H-8). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 107.9 (C-2), 128.3 (C-5), 129.3 (C-6), 132.2 (C-4), 138.9 (C-7), 171.4 (C-3), 211.8 (C-1).

General Procedure. Synthesis of (3-Hydroxy-3-(*p*-methylphenyl)-2-propenedithioate-*S,S'*)bis(triphenylphosphine-*P*)copper(I) (2a). A 1 equiv (0.56 mmol) amount of $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ in CH_2Cl_2 was added to an aqueous solution of ligand **1a** (0.56 mmol) and NaOH (0.56 mmol). The original orange organic solution became dark-red. The mixture was stirred for 15 min, and then the organic layer was dried with Na_2SO_4 . The solvent was distilled under vacuum. Then, ethanol was added to precipitate the complex, which was filtered out and dried under vacuum to obtain a red solid. Yield: 0.15 g (34%). Mp: 182–183 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3449.8 s, 3051.8 s, 1581.5 vs, 1556.3 vs, 1505.3 vs, 1433.5 vs, 1210.9 vs, 1093.9 s, 1038.7 vs, 981.2 s, 745.2 vs, 694.3 vs, 508.8 vs. FAB MS: m/z 859.0, $[\text{M} + \text{Cu}]^+$. HR FAB (m/z): calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{Cu}_2\text{OP}_2\text{S}_2$, 859.0510; found, 859.0472. Anal. Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{Cu}_2\text{OP}_2\text{S}_2$: C, 69.3; H, 4.9. Found: C, 67.1; H, 4.9. ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.37 (s, 3H, Me, keto), 2.40 (s, 3H, Me, enol), 4.59 (s, 2H, H-2, keto), 6.88 (s, 1H, H-2, enol), 7.20 and 7.72 (AA'BB' system, 4H, $J = 8.07$ Hz, H-6, H-5, enol), 7.22 and 8.06 (AA'BB' system, 4H, $J = 8.07$ Hz, H-6, H-5, keto), 7.25 (m, PPh_3), 13.01 (s, 1H, H-8, enol). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 21.6 (Me, keto), 21.7 (Me, enol), 66.1 (C-2, keto), 113.2 (C-2, enol), 126.3 (C-6, enol), 126.5 (C-5, enol), 128.5 (aromatic, PPh_3 + C-5, keto), 129.2 (C-6, keto), 129.5 (aromatic, PPh_3), 132.9 (C-4, enol), 134.7 (C-4, keto), 140.8 (C-7, enol), 143.7 (C-7, keto), 163.2 (C-3), 193.4 (C-1). ^{31}P NMR (CDCl_3) δ 0.01 (broad signal).

(3-Hydroxy-3-phenyl-2-propenedithioate-*S,S'*)bis(triphenylphosphine-*P*)copper(I) (2b). Yield: 0.12 g (27%). Mp: 166–167 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3432.2 w, 3052.1 w, 1681.1 w, 1585.9 m, 1558.9 s, 1484.1 m, 1432.2 m, 1206.3 m, 1093.6 m, 1044.3 m, 987.3 m, 745.5 m, 693.2 s, 497.2 m. FAB MS: m/z 845.0, $[\text{M} + \text{Cu}]^+$. HR FAB (m/z): calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{Cu}_2\text{OP}_2\text{S}_2$, 845.0353; found, 845.0369. Anal. Calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{Cu}_2\text{OP}_2\text{S}_2$: C, 69.0; H, 4.8. Found: C, 68.7; H, 4.9. ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.62 (s, 2H, H-2, keto), 6.89 (s, 1H, H-2, enol), 7.25 (m, PPh_3), 7.47 (t, H-6, enol), 7.42 (m, 2H, H-6, keto), 7.53 (m, 2H, H-7, keto + enol), 7.96 (m, 2H, H-5, enol), 8.17 (m, 2H, H-5, keto), 13.04 (s, 1H, H-8, enol). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 66.1 (C-2, keto), 113.6 (C-2, enol), 126.4 (C-5, enol), 128.2 (C-6, enol), 128.5 (aromatic, PPh_3 + C-6, keto), 128.6 (aromatic, PPh_3), 129.5 (C-5, enol), 130.4 (C-7, enol), 132.9 (C-7, keto), 133.7 (aromatic, PPh_3), 135.8 (C-4, enol), 136.9 (C-4, keto), 162.9 (C-3), 193.7 (C-1). ^{31}P NMR (CDCl_3): δ 0.31 (broad signal).

(3-Hydroxy-3-(*p*-fluorophenyl)-2-propenedithioate-*S,S'*)bis(triphenylphosphine-*P*)copper(I) (2c). Yield: 0.32 g (60%). Mp: 176–178 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3440.7 w, 3045.7 w, 1678.5 w, 1594.9 s, 1565.2 s, 1499.7 s, 1432.2 s, 1227.0 s, 1201.5 s, 1154.4 s, 1092.7 s, 1034.2 s, 981.3 m, 843.3 s, 743.4 s, 693.3 s, 510.1 s. FAB MS: m/z 863.0, $[\text{M} + \text{Cu}]^+$. HR FAB (m/z): calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_36\text{Cu}_2\text{FOP}_2\text{S}_2$, 863.0259; found, 863.0270. Anal. Calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_36\text{Cu}_2\text{FOP}_2\text{S}_2$: C, 67.4; H, 4.5. Found: C, 67.1; H, 4.7. ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.57 (s, 2H, H-2, keto), 6.83 (s, 1H, H-2, enol), 7.06 (m, 4H, H-6, keto + enol), 7.25 (m, PPh_3), 7.79 (m, 2H, H-5, enol), 8.18 (m, 2H, H-5, keto), 13.04 (s, 1H, H-8, enol). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 66.2 (C-2, keto), 113.4 (C-2, enol), 115.6 (C-6, $^2J_{\text{C-F}} = 21.8$ Hz, enol + keto), 128.5 (aromatic, PPh_3), 129.7 (aromatic, PPh_3), 131.9 (C-4, enol), 132.1 (C-5, $^3J_{\text{C-F}} = 9.2$ Hz, keto + enol), 133.4 (C-4, keto), 133.7 (aromatic, PPh_3), 161.8 (C-3), 164.1 (C-

(15) Larsson, F. C. V.; Lawesson, S.-O. *Tetrahedron* 1972, 28, 5341.

(16) (a) Cotton, F. A.; Goodgame, D. M. L.; *J. Chem. Soc.* 1960, 5267.

(b) Jardine, F. H.; Vohra, A. G.; Young, F. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971, 33, 2941.

Table 1. X-ray Crystallographic Data for Complex **2a**

formula	C ₄₆ H ₃₉ CuOP ₂ S ₂
fw	797.37
cryst system	monoclinic
space group	P2 ₁ /c
Z	4
a, Å	13.947(2)
b, Å	10.828(2)
c, Å	26.508(3)
β, deg	92.750(1)
V, Å ³	3998.6(1)
d _{calcd} , g/cm ³	1.325
temp, K	293
wavelength, Å	0.710 73
abs coeff, mm ⁻¹	0.765
goodness of fit on F ²	1.014
R, %	5.87
R _w , %	10.28

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

7, $J_{C-F} = 251.5$ Hz, enol), 165.7 (C-7, $J_{C-F} = 251.5$ Hz, keto), 192.1 (C-1). ³¹P NMR (CDCl₃): δ 0.50 (broad signal).

(3-Hydroxy-3-(p-chlorophenyl)-2-propenedithioate-S,S')bis-(triphenylphosphine-P)copper(I) (2d). Yield: 0.50 g (54%). Mp: 150–154 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 3442.1 w, 3051.8 w, 1680.0 w, 1584.0 s, 1553.6 s, 1483.4 s, 1434.1 s, 1238.2 m, 1209.8 s, 1093.0 s, 1036.6 s, 985.0 m, 819.9 m, 744.7 s, 694.4 s, 510.1 s. FAB MS: *m/z* 879.0, [M + Cu]⁺. HR FAB (*m/z*): calcd for C₄₅H₃₆ClCu₂OP₂S₂, 878.9963; found, 878.9956. Anal. Calcd for C₄₅H₃₆ClCuOP₂S₂: C, 66.1; H, 4.4. Found: C, 64.9; H, 4.5. ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.55 (s, 2H, H-2, keto), 6.82 (s, 1H, H-2, enol), 7.25 (m, PPh₃), 7.35 and 8.08 (AA'BB' system, 4H, *J* = 8.07 Hz, H-6, H-5, keto), 7.35 and 7.72 (AA'BB' system, 4H, *J* = 7.67 Hz, H-6, H-5, enol), 13.02 (s, 1H, H-8, enol). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 66.2 (C-2, keto), 113.6 (C-2, enol), 127.6 (C-6, keto), 128.5 (aromatic, PPh₃), 128.8 (C-5, enol), 129.6 (aromatic, PPh₃), 130.8 (C-5, enol), 130.9 (C-6, keto), 133.8 (aromatic, PPh₃), 134.3 (C-7, enol), 135.3 (C-4, enol), 136.3 (C-4, keto), 139.3 (C-7, keto), 161.3 (C-3), 192.5 (C-1). ³¹P NMR (CDCl₃): δ 0.03 (broad signal).

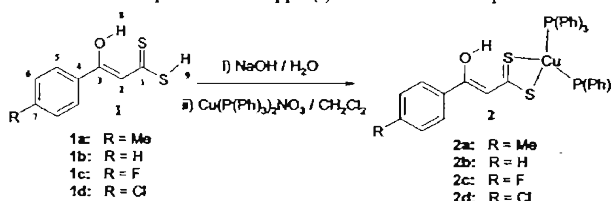
X-ray Crystallography. Red crystals of compound **2a** were obtained by slow diffusion of dichloromethane/methanol system at room temperature. Details of crystal data collected are provided in Table 1. The structure was solved using direct methods. Anisotropic structure refinements were achieved using full-matrix least-squares techniques on all non-hydrogen atoms. All hydrogen atoms (except H-1) were placed in ideal positions on the basis of hybridization, with isotropic thermal parameters fixed at 1.2 times the value of the attached atom. Structure solution and refinements were performed using SHELXTL V 6.10.¹⁷ Selected bond distances and bond angles for compound **2a** are given in Tables 5 and 6.

Results and Discussion

The syntheses of copper(I) complexes were carried out by following Scheme 2. The reaction of 3-hydroxy-3-(p-methylphenyl)-2-propenedithioic acid (**1a**) with bis(triphenylphosphine)copper(I) nitrate, at room temperature, yields a stable red crystalline solid. The structure for complex **2a** was assigned according to spectroscopy data.

IR spectrum of **2a** shows the ν(C=S) vibration (1251 cm⁻¹) shifted substantially to lower wavenumber than those of the free ligand [ν(C=S) 1210 cm⁻¹, Δν = 41 cm⁻¹]. This means that coordination of ligand **1a** to the cationic Lewis

(17) SHELXTL, version 6.10; Bruker Analytical X-ray Systems: Madison, WI, 2000.

Scheme 2. Preparation of Copper(I) Coordination Compounds **2a–d****Table 2.** ¹H and ¹³C NMR Chemical Shifts for Ligands **1a–d**

atom	1a	1b	1c	1d
δ(¹ H)				
H-9	5.38	5.42	5.42	5.45
H-2	6.95	6.96	6.89	6.90
H-6	7.26	7.46	7.14	7.44
H-5	7.77	7.87	7.88	7.81
H-8	15.38	15.35	15.35	15.38
δ(¹³ C)				
C-2	107.9	108.2	107.9	107.9
C-6	129.8	127.0	116.3	129.3
C-4	130.8	133.8	129.9	132.2
C-5	127.1	129.0	129.4	128.3
C-7	143.8	132.7	165.5	138.9
C-3	173.3	172.9	171.7	171.4
C-1	210.4	211.4	211.4	212.1

acid bis(triphenylphosphine)copper(I) leads to a decrease the C=S bond strength.¹⁸ A similar behavior has been observed in analogous Ni(II), Pd(II), and Pt(II) complexes^{8,9} and copper(I) thiourea complexes.¹⁹ The characteristic triphenylphosphine vibrations were observed at 1433, 1094, 745, and 694 cm⁻¹.

The molecular ion is not observed in the FAB⁺ mass spectrum of **2a**; however, a peak that corresponds to the adduct of the expected molecular ion with a copper atom [M + Cu]⁺ appeared at *m/z* 859. The isotopic distribution of this species is in agreement with the calculated composition. The second copper ion may be bonded through the already coordinated sulfur atoms of the complex by means of a weak interaction, as it was observed in other sulfur complexes.^{14,20} Likewise, a peak at *m/z* 534, assigned to the fragment [M⁺ - PPh₃], was observed.

The ¹H NMR spectrum of **2a** presents several differences in comparison to **1a** (Table 2). The enolic proton signal H-8 in **1a** is shifted upfield from δ 15.38 to 13.01, which is due to the coordination of sulfur to the copper and hence a decrease of electronic density on the sulfur atom. The corresponding signal for the vinylic proton is observed at δ 6.88.

The ¹³C NMR data provided further evidence supporting this coordinating pattern. The signal attributed to C-1 and C-3 in the ligand **1a** are shifted upfield in the complex **2a** from δ 210.4 and 173.3 to 193.4 and 163.2, respectively, while the assigned signal to the vinylic carbon atom C-2 is shifted downfield from δ 107.9 to 113.2. These shifts are

- (18) Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B*, 5th ed.; J. Wiley: New York, 1997; p 1.
 (19) Bombicz, P.; Mutikainen, I.; Krunks, M.; Leskelä, T.; Madarász, J.; Miiniströ, L. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 513.
 (20) Coucouvanis, D.; Piltingsrud, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5556.
 (b) Vicente, J.; Chicote, M. T.; Huertas, S.; Bautista, D.; Jones, P. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2051. (c) Vicente, J.; Chicote, M. T.; Huertas, S.; Jones, P. G.; Fischer, A. K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6193.

Cu(I) Complexes from 2-Propenedithioic Acids

Table 3. ^1H and ^{31}P NMR Chemical Shifts and K_{eq} at T_{amb} for Complexes **2a–d**

		2a	2b	2c	2d
$\delta(^1\text{H})$	keto (3)				
	H-2	4.59	4.62	4.57	4.55
	H-6	7.22	7.42	7.06	7.35
	H-5	8.06	8.17	8.18	8.08
	phosphines	7.15–7.45	7.15–7.35	7.10–7.40	7.10–7.40
enol (2)	H-2	6.88	6.89	6.83	6.82
	H-6	7.20	7.47	7.06	7.35
	H-5	7.72	7.96	7.79	7.72
	H-8	13.01	13.04	13.05	13.02
$\delta(^{31}\text{P})$					
$K_{\text{eq}}(T_{\text{amb}})$		0.10	0.31	0.50	0.03
		1.13	1.52	1.78	1.76

Table 4. ^{13}C NMR Chemical Shifts for Complexes **2a–d**

		2a	2b	2c	2d	
$\delta(^{13}\text{C})$	keto (3)	C-2	66.1	66.1	66.2	66.2
		C-5	128.5	129.5	132.1	130.9
		C-6	129.2	128.2	115.6	127.6
		C-4	134.7	136.9	133.4	136.3
		C-7	143.7	132.9	165.7	139.3
	enol (2)	C-2	163.2	162.9	161.8	161.3
		C-1	193.4	193.7	192.1	192.5
		C-2	113.2	113.6	113.4	113.6
		C-5	126.5	126.4	132.1	128.8
		C-6	126.3	128.5	115.6	130.8
	C-4	132.9	135.8	131.9	135.3	
	C-7	140.8	130.4	164.1	134.3	
	C-3	163.2	162.9	161.8	161.3	
	C-1	193.4	193.7	192.1	192.5	

attributed to the coordination of the bis(triphenylphosphine)-copper(I) moiety to ligand **1a** through the sulfur atoms. These observations are in agreement with previously reported palladium(II) coordination compounds^{8,10} and copper(I) clusters.²¹

The ^{31}P NMR spectrum exhibits a single broad signal centered at δ 0.10. This signal appears at a lower field in comparison to that of the free triphenylphosphine (δ 4.0), confirming the coordination of phosphine to the atom copper.

Even though these ligands have been known since 1910,²² there are only few examples of transition metal coordination compounds^{8–12} where the ligands are bonded through both sulfur atoms in 1,1-dithiolate fashion (Chart 1). To the best of our knowledge, complex **2a** is the first example where this ligand is bonded as a dithio acid resulting in a mononuclear complex instead of polynuclear compounds as reported for sulfur ligand analogues.^{13,14}

The syntheses of complexes **2b–d** were carried out using the same procedure. All compounds displayed features similar to those of **2a**. ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR data are given in Tables 3 and 4.

Crystal Structure of Compound 2a. The proposed structure for **2a** was fully established by means of an X-ray diffraction analysis (Figure 1 and Table 5). The metal center is bonded to the ligand through both sulfur atoms in an anisobidentate fashion forming a four-member ring. The central copper atom forms a CuS_2P_2 core with approximately tetrahedral geometry. Geometry distortion arises from the bite S–C–S angle (ca. 73°) and the steric hindrance of triphenylphosphine at P–Cu–P angle (Table 6). This is the

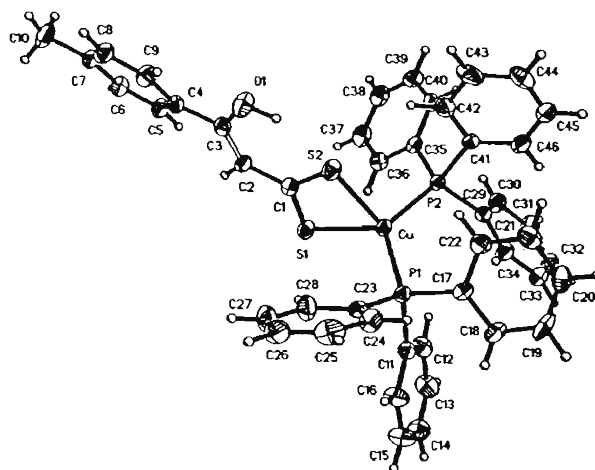


Figure 1.

Table 5. Selected Bond Distances (Å) for **2a**

Cu–P1	2.263(1)	C1–S2	1.707(5)
Cu–P2	2.268(2)	C1–C2	1.448(8)
Cu–S1	2.381(1)	C2–C3	1.366(8)
Cu–S2	2.511(2)	C3–O1	1.338(7)
C1–S1	1.701(6)	C3–C4	1.466(8)

Table 6. Selected Bond Angles (deg) for **2a**

P–Cu–P	123.78(6)	S–Cu–S	73.20(6)
P1–Cu–S1	113.76(6)	P2–Cu–S2	106.16(6)
P1–Cu–S2	109.00(6)	S1–C–S2	117.8(3)
P2–Cu–S1	117.65(5)		

Table 7. Bond Distances (Å) and Angles (deg) of Intramolecular Hydrogen Bonds for **2a**

O–H	0.94(7)	O···S	2.956(5)
S···H	2.08(7)	O–H···S	155(6)

coordination mode commonly presented by the dithio acid ligand.²³ The C2–C3, C1–C2, and C3–O bond distances and a strong intramolecular hydrogen bond²⁴ (Table 7) confirmed that the enol form is the more stable one in the crystal solid state.

On the other hand, the average Cu–P distances are comparable to those reported in the literature for copper (I)–phosphine complexes.²⁵

Equilibrium in Solution. In CDCl_3 , these copper complexes exist in two tautomeric forms, enol (**A**) and keto (**B**) tautomers (Scheme 3), which can be identified on the basis of their NMR spectra (Tables 3 and 4). The NMR spectra of copper(I) complexes **2a–d** have shown characteristic chemical shifts for each tautomeric species. In ^1H NMR spectra, the most salient signals for structure **A** (H-8 and H-2) were described; vide supra. In all the complexes **2a–d**

(21) Coucouvanis, D.; Swenson, D.; Baezinger, N. C.; Pedelty, R.; Caffery, M. L.; Kanodia, S. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2829.

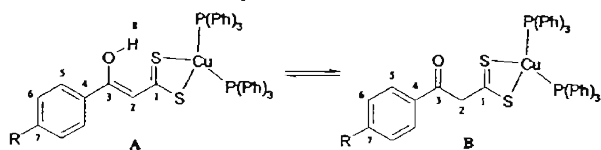
(22) Kelber, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1252.

(23) Livingstone, S. E. In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. A., Eds.; Pergamon: Oxford, U.K., 1987; p 584.

(24) (a) Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1997; p 12. (b) Steiner, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.

(25) (a) Camus, A.; Marsich, N.; Nardin, G. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 389. (b) Nakahodo, T.; Horn, E.; Tiekink, E. R. T. *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 1316. (c) Jian, F.; Bei, F.; Lu, X.; Yang, X.; Wang, X.; Razak, I. A.; Raj, S. S. S.; Fun, H.-K. *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, e288. (d) Deivaraj, T. C.; Vittal, J. J. *Acta Crystallogr.* **2001**, *E57*, m566.

Scheme 3. Tautomeric Equilibrium in Solution



a singlet in the region δ 4.55–4.62 was assigned to the methylene protons H-2 for structure **B**.

Similarly, in the ^{13}C NMR spectra of **2a–d**, a signal at δ 66.0 assigned to methylene group C-2 (structure **B**) was observed. Chemical shifts of both dithio acid carbon C-1 and enol carbon C-3 atoms are common for both the forms (Table 4). The tautomeric equilibrium was also confirmed by means of variable-temperature NMR experiments. The intensity relationship of each equilibrium species varies with temperature; at a high temperature the keto tautomer concentration increases, as in acetylacetone derivatives.²³

To calculate the equilibrium constants for **2a–d** compounds, both the enol H-8 and methylene H-2 signals were integrated to determine the population of each tautomer on equilibrium and the methylene integral value was normalized. The value of the tautomeric equilibrium constants were calculated by taking the ratio $K_{\text{eq}} = [\text{enol}]/[\text{keto}]$ (Table 3). In general, K_{eq} 's values reveal that the enol tautomer is the main species in equilibrium and that the electron-withdrawing substituents favor this same tautomer.²⁶

It is important to note that ligands **1a–d** do not present tautomerism,² which may be due to the formation of a formal intramolecular hydrogen bond hence stabilizing the enol species²⁷ However, their copper(I) complexes have the ability to undergo a keto–enol equilibrium. Thus, we propose that copper(I) coordination reduces the strength of the intramolecular hydrogen bond, prompting the tautomeric equilibrium. Moreover, the shift to lower wavenumbers of $\nu(\text{C}=\text{S})$ in IR spectrum and the enolic proton signal H-8 shifting upfield in ^1H NMR spectrum support this behavior.

Hammett Correlation Studies. In a previous study of free ligands, Larsson and Lawesson observed a linear correlation between NMR chemical shifts of enol protons and Hammett constants.¹⁵ To define the electronic influence of the substituent on the aromatic ring over the coordination centers, ^{13}C NMR was chosen to identify a possible linear correlation with Hammett constants²⁸ for both ligands **1a–d** and complexes **2a–d**. As can be seen in Table 8, the substituent displays a cooperative effect in the ligand coordination behavior.

In the ^{13}C NMR spectra of ligands **1a–d**, a correlation of the chemical shift for C-3 with Hammett substituent constants was found (eq 1). According to the obtained slope, we deduced that electron-donating substituents decrease electron density that leads C-3 to show carbonyl behavior. Moreover,

Table 8. Hammett Linear Correlation of δ and $\Delta\delta$ for Compounds **2a–d**

atom	eq	r	S	eq no.
C-3	$\delta = 172.7 - 5.379\sigma$	0.981	0.918	1
C-1	$\delta = 211.1 + 3.886\sigma$	0.930	0.699	2
C-1 ^a	$\Delta\delta = -17.9 - 7.531\sigma$	0.986	1.252	3

^a $\Delta\delta = \delta_{\text{complex}} - \delta_{\text{lig}}$ has been considered.

the acquired slope for eq 2 suggests that electron-donor substituents increase the electron density over C-1 and the donor ability of sulfur is enhanced. This is in agreement with the data reported for the Pd(II) complexes of these ligands.^{8,10}

In the case of copper(I) complexes **2a–d** a shielding effect on C-1 ($\Delta\delta$) was observed with respect to the free ligand. A linear correlation of such $\Delta\delta$ was established (eq 3). From the estimated slope, we conclude that electron-withdrawing substituents enhance the shielding effect. However, the increment of the electron density on C-1 in the complexes is opposite to the free ligand behavior (eq 1). This effect could be explained by π back-bonding from the bis-(triphenylphosphine)copper(I) fragment to the ligand,²⁹ and this can also be observed in the IR data for $\nu(\text{C}=\text{S})$ in the complexes **2a–d** (vide supra). To our knowledge, this is the first time where a π back-bonding effect is observed by NMR techniques and Hammett correlation analysis.

Conclusions

Four new mononuclear copper(I) complexes (**2a–d**) derived from ligands **1a–d** have been synthesized and characterized, and the dithioate-coordination fashion of these ligands is observed for the first time. In solution, complexes **2a–d** present keto–enol tautomerism where the enol tautomer was predominant at room temperature and favored by electron-withdrawing groups, as was demonstrated by NMR.

Some linear correlations on ^{13}C NMR data and Hammett substituent constants were found for the ligand (**1a–d**) and the complexes (**2a–d**), and a shielding effect ($\Delta\delta$) on C1 could be related to a π back-bonding effect. This is the first report of a π back-bonding effect being observed by ^{13}C NMR and Hammett correlation analysis.

Acknowledgment. We are grateful to Rocio Patiño and Luis Velasco for their technical assistance. The authors thank the CONACYT, DGEP-UNAM for fellowships (145129), and DGAPA-PAPIT IN202404.

Supporting Information Available: Complete details of the X-ray diffraction study (CIF), an ^1H NMR spectrum of complex **2a**, and plots of Hammett correlations. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC0488132

(26) Touleec, J. In *The Chemistry of the Enol*; Rappoport, Z., Ed.; Wiley: Chichester, England, 1990; pp 323–398.

(27) March, J.; Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th ed.; J. Wiley: New York, 2001; p 370.

(28) May, W. R.; Jones, M. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962, 24, 517.

(29) This could be better explained by means of resonance-assisted hydrogen-bonding theory: (a) Steiner, T. *Chem. Commun.* 1998, 411. (b) Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1023. (c) Bertolasi, V.; Gilli, P.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4917. (d) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 909. (e) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Ferretti, V.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10405.