Capítulo 4

REACTIVIDAD DE LOS DITIAFULVENOS OBTENIDOS

Una característica importante de los ditiafulvenos obtenidos en la reacción de alquinil complejos carbenos de Fischer y los heterociclos tritiona, es que conservan el resto carbeno – metal pentacarbonilo y otros grupos funcionales reactivos; que los convierten en moléculas versátiles en la obtención de distintos derivados. Por otro lado, es conocido el interés por la remoción del resto metálico en los complejos de Fischer ya que en muchos casos es determinante para que la reacción ocurra, pero no es útil en el producto final.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en reacciones de desconexión del resto metálico, y al evaluar la reactividad de los complejos ditiafulvenos y los ditiafulvenos libres, frente a distintas especies nucleofílicas o electrofílicas.

4.1. Antecedentes

Los complejos carbeno han sido y son muy utilizados en síntesis orgánica, sobre todo por su capacidad de generar uniones carbono – carbono y carbono – heteroátomo, muy poco asequibles por otras vías de síntesis. Sin embargo el resto cromo o wolframio pentacarbonilo representa muchas veces un problema, desde el punto de vista de la estabilidad y toxicidad de los productos obtenidos. Es por esto que los procesos de demetalación – decarbonilación, las reacciones de retro Fischer, o de un modo más general las reacciones de desconexión del resto metálico de complejos carbenos de Fischer, son de gran interés en el área de la química organometálica. Éstas permiten obtener estructuras orgánicas más estables y de mayor utilidad, desde el punto de vista de sus aplicaciones.

Como se mencionó en el **Capítulo 1**, en algunas reacciones el resto metal pentacarbonilo de los complejos carbenos de Fischer se pierde en el mismo acoplamiento, en el que es utilizado, no obstante existen numerosos ejemplos en literatura, en que los productos obtenidos aún conservan el resto metálico. Éste es el caso por ejemplo de reacciones de Diels-Alder¹, cicloadiciones [3+2] dipolares² o adiciones tipo Michael³. Es por eso que se han dedicado esfuerzos a estudiar las reacciones por las cuales estos restos pueden ser removidos, sin afectar otros grupos funcionales presentes en la estructura del producto.

Entre los diferentes métodos informados en literatura, encontramos los que involucran la transformación del resto metálico en otro grupo funcional, tales como desconexiones por hidrólisis ácidas que conducen a la formación de aldehídos⁴, calentamiento en presencia de piridina para

¹ (a) W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 3642; (b) M. A. Vázquez, L. Reyes, R. Miranda, J. J. García, H. A. Jiménez- Vázquez, J. Tamariz, F. Delgado, Organometallics 24 (2005) 3413.

² J. Barluenga, M. A. Fernández-Rodríguez, E. Aguilar, F. Fernández-Marí, B. Olano, A. Salinas, *Chem. Eur. J.* 7 (**2001**) 3533.

³ I. Merino, Y. R. S. Laxmi, J. Flórez, J. Barluenga, J. Ezquerra, C. Pedregal, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 648.

⁴ B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. Rahm, J. Am. Chem. Soc., 115 (1993), 4602.

obtener enol éteres⁵, diazometano^{5b, 6}, reactivos de Wittig⁷, clorometillitio⁸ e hidrogenaciones^{5b, 9}.

También, han sido informados en literatura distintos métodos de reducción de estos restos metálicos promovidos por borohidruro de sodio (NaBH₄), por ejemplo¹⁰. Sin embargo, la mayoría de los ejemplos de desconexiones del resto metálico estudiados, involucra la oxidación de los complejos carbeno a sus ésteres derivados.

Las reacciones de oxidación pueden ser llevadas a cabo a través de distintos agentes oxidantes tales como: *N*-óxido de piridina (PNO)¹¹, dimetilsulfóxido (DMSO)^{5b, 12}, dimetildioxirano (DMD)¹³, nitrato de amonio cerico (CAN)^{11c, 11f, 12a, 14}, iodosobenceno (PhIO)¹⁵, o , en algunos casos, simplemente por el burbujeo de aire en la solución del complejo¹⁶.

⁵ (a) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, M. Fernández, A. Martin, S. García-Granda, A. Pinera-Nicolas, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 2280 (b) W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6726.

⁶ C. P. Casey, S. H. Betz, T. J. Burkhardt, Tetrahedron Lett. 14 (1973) 1421.

⁷ C.P. Casey, T.J. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 6543

⁸ J. Barluenga, P.L. Bernard, J.M. Concelón, Tetrahedron Lett. 35 (1994) 9471.

⁹ C. P. Casey, M. Neumann, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 1651.

¹⁰ M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, P. Ramírez, C. Pinar, M. A. Sierra, *Tetrahedron* 56 **(2000)** 4893.

¹¹ (a) F. A. Cotton, C. M. Lukehart, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2672; (b) G. Erker, F. Sosna, *Organometallics* 9 (1990) 1949; (c) P. Quayle, S. Rahman, E. L. M. Ward, J. Herbert, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 3801; (d) J. Barluenga, M. Tomás, J.A. López-Pelegrín, E. Rubio, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 3981; (e) J. Ezquerra, C. Pedregal, I. Merino, J. Flórez, J. Barluenga, S. García-Granda, M. A. Llorca, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 6554; (f) J. Barluenga, M. A. Fernández-Rodríguez, E. Aguilar, *Org. Lett.* 4 (2002) 3659; (g) V. Capriati, S. Florio, R. Luisi, F. M. Perna, J. Barluenga, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 5852.
¹² (a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2127; (b) K. S. Chan, M. L. Yeung, W. Chan, R. Wang, T. C. W. Mak, *J. Org. Chem.* 60 (1995) 1741.

 ⁽a) M. Gibert, M. Ferrer, A.-M. Lluch, F. Sanchez-Baeza, A. Messeguer, J. Org. Chem.
 (4) (1999) 1591; (b) A.-M. Lluch, M. Gibert, F. Sánchez-Baeza, A. Messeguer, Tetrahedron
 (1996) 3973.

¹⁴ (a) C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (**1972**) 8947; (b) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* 102 (**1975**) 175; (c) R. Neidlein, S. Gurtler, *Synthesis* (**1995**) 325.

¹⁵ C. M. Lukehart, J. V. Zeile, J. Organomet. Chem. 97 (1975) 421.

¹⁶ (a) R. Aumann, J. Schroeder, H. Heinen, *Chem. Ber.* 123 (**1990**) 1369; (b) E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, P. Hellier, L. Capella, A. Persoons, S. Houbrechts, *J. Organomet. Chem.* 583 (**1999**) 111; (c) J. Barluenga, F. Andina, M.A. Fernández-Rodríguez, P. Garcia-García, I. Merino, E. Aguilar, *J. Org. Chem.* 69 (**2004**) 7352.

Los métodos de oxidación generales más utilizados fueron descriptos también en el **Capítulo 1**, por lo que en el presente capítulo, sólo se revisarán con mayor detalle algunas reacciones sobre sustratos de interés y otro tipo de desconexiones del resto metálico, como las que comprenden reacciones de intercambio de ligando.

Como se menciona más arriba, se han informado métodos convenientes de desconexión del resto metálico a través de su oxidación en DMSO; inclusive para complejos carbeno de estructura similar a los complejos DTF obtenidos (ver **Capítulo 3**). Un ejemplo de oxidación del resto metal-pentacarbonilo en alquenil complejos carbeno de Fischer, se muestra en el **Esquema 4.1**. Es importante notar, en este caso, que el método involucra tiempos de reacción extremadamente largos¹⁷, lo cual representa una desventaja importante desde el punto de vista sintético.

Ph OMe OMe DMSO Ph OMe OMe
$$25^{\circ}\text{C}$$
, 1-2 días Ph Ph Ph $^{\dagger}\text{Bu}$ $^{\dagger}\text$

Esquema 4.1

Para el caso de la reacción anterior, el mismo trabajo describe que el tipo de metal presente en el complejo carbénico se relaciona estrechamente con el rendimiento de la reacción, siendo significativamente menor el porcentaje de producto libre obtenido cuando se trata de wolframio, en lugar de cromo.

Otros métodos sobre sustratos estructuralmente similares, si bien permiten disminuir considerablemente el tiempo de reacción, involucran la utilización de reactivos higroscópicos como por ejemplo el óxido de piridina (Esquema 4.2) 18.

¹⁷ K. S. Chan, M. L. Yeung, W. Chan, R. Wang, T. C. W. Mak, J. Org. Chem. 60 (1995), 1741

¹⁸ Z. Zheng, J. Chen, Z. Yu, X. Han, J. Organomet. Chem. 691 (2006), 3679.

$$(CO)_5Cr \xrightarrow{OMe} O \xrightarrow{N-O} O \xrightarrow{OMe} O \xrightarrow{CH_2Cl_2, 25 \circ C} O \xrightarrow{OMe} O \xrightarrow{Sharper} O \xrightarrow$$

Esquema 4.2

Otra desventaja de la utilización del *N*-óxido de piridina, se pone en evidencia cuando el sustrato presenta otras funcionalidades susceptibles de ser oxidadas; ya que en este caso dicho agente oxidante, puede no resultar quimioselectivo.

Por otro lado, se han informado ejemplos de eliminación reductiva del resto metálico, vía la formación de complejos hexacarbonildicobalto¹⁹. Como se puede inferir, este tipo de reacciones involucra la incorporación de un nuevo resto metálico y por ende mayor cantidad de etapas de síntesis y una menor economía del átomo, por lo que no representa una solución simple desde el punto de vista sintético, ni un proceso ambientalmente amigable.

Recientemente Zheng y colaboradores²⁰ encontraron una novedosa reacción de sulfuración promovida por CO, en la cual se obtienen a partir de alquenil complejos carbeno de Fischer, tio y seleniocarboxilatos (**Esquema 4.3**), con muy buenos rendimientos.

¹⁹ Christoffers J., Dötz K. H. Organometallics 13 (1994), 4189.

²⁰ Zheng Z., Yu Z., Luo N., Han X. Organometallics 25 (2006), 5301.

El método antes descripto, si bien no involucra pasos de síntesis complejos, ni la utilización de metales de transición, nuevamente transcurre en tiempos largos de reacción y un rendimiento del 60,4% en el tioéster obtenido; características que revisten una importante desventaja.

En nuestro grupo de investigación se han estudiado métodos alternativos para desacomplejar el esqueleto orgánico del resto metálico, uno de los cuales involucra la utilización de alúmina como catalizador (como se desarrolla con mayor detalle mas adelante). Es importante entonces establecer en este punto que la utilización de alúmina en clivajes oxidativos del resto metálico no presenta antecedentes en literatura. Sólo se encuentran estudios sobre su utilización con carbenos de Fischer, en reacciones de deshidratación previa a la oxidación con Ce⁺⁴ sobre complejos (2-oxaciclopentilideno) pentacarbonilcromo(0) (8)²¹, que en éter etílico a temperatura ambiente, eliminan metanol para dar lugar a la formación de carbenos de Fischer α,β insaturados (9) (Esquema 4.4).

Esquema 4.4

²¹ C. P. Casey and W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* 102 (1975), 175.

4.2. Objetivo Específico.

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados, se planteó como objetivo, el de encontrar y optimizar un método de desconexión del resto carbeno - metalpentacarbonilo de los anillos ditiafulvenos (DTF).

Por otro lado la obtención de DTF libres del resto metálico establece la posibilidad del estudio de reacciones sobre el esqueleto orgánico resultante en la búsqueda de intensificar sus propiedades de interés. Los resultados se muestran a continuación.

4.3. Resultados y Discusión.

4.3.1 Desconexión del resto metálico en complejos carbenos de Fischer a través de reacciones de intercambio de ligando.

Se estudiaron reacciones de intercambio del ligando $M(CO)_5$ en distintos solventes con diferentes capacidades coordinantes, de complejos organometálicos de anillos tritiona (**10**) y los derivados ditianos obtenidos como complejos de cromo o wolframio pentacarbonilo (**12**), a partir de la reacción entre carbenos de Fischer sin α,β -insaturaciones; y heterociclos tritiona²² (**Esquema 4.5**).

Esquema 4.5. Derivados 12: (a) R^1 = etilo, R^2 = Cl, M = Cr; (b) R^1 = butilo, R^2 = H, M = Cr; (c) R^1 = butilo, R^2 = H, M = W

²² Ambos complejos organometálicos han sido obtenidos en nuestro laboratorio: A M. Granados, J. Kreiker, R. H. de Rossi, P. Fuertes, Tomás Torroba, *J. Org. Chem.* 71 (2006), 808.

Es conocido y ha sido informado en literatura²³ que cuando el objetivo es la oxidación del grupo funcional carbeno - metal pentacarbonilo para formar su éster análogo, la elección del solvente de reacción debe ser cuidadosa, ya que solventes coordinantes tales como tetrahidrofurano (THF), o acetonitrilo (ACN) pueden formar complejos de coordinación ((CO)5M.THF o (CO)5M.NCCH3, respectivamente). No obstante, esta propiedad de los solventes de coordinar metales de transición, puede ser utilizada en si misma para la demetalación del complejo bajo condiciones suaves de reacción, sin que el proceso involucre la oxidación del resto metálico removido. La alternativa representa un proceso quimioselectivo, debido a que involucra solamente los enlaces de coordinación presentes en la molécula.

Se estudiaron entonces por espectroscopia UV-Visible, las reacciones de intercambio de ligando, mostradas en el **Esquema 4.5**, con el objeto de obtener los diferentes parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso.

En tal caso, se observó que una vez disuelto el complejo en diferentes solventes con determinada capacidad coordinante, disminuye la intensidad de la banda de absorción del complejo (≈ 600 nm, **Figura 4.1**), concomitantemente con un aumento de la banda a ≈ 400 nm correspondiente al heterociclo ditiano libre del resto metálico.

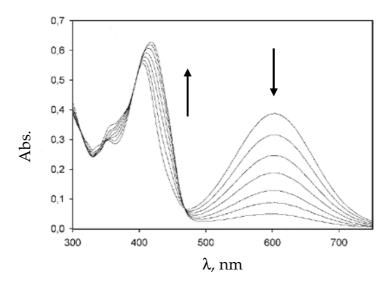


Figura 4.1: Espectros de absorción Uv-Vis en el tiempo, para el derivado **12b** (\mathbf{R}^1 = butilo y \mathbf{R}^2 = H, \mathbf{M} = Cr), en acetonitrilo. Temperatura = 45°C. Concentración del complejo: 5.10^{-5} M.

²³ (a) Ver referencia 18; (b) J. Barluenga, J. Santamaria, M. Tomás, *Chem. Rev.* 104 (**2004**), 2259.

En la **Tabla 4.1**, se muestran las constantes de velocidad observadas en los distintos solventes utilizados, para el derivado **12** (\mathbf{R}^1 = butilo y \mathbf{R}^2 = H).

Tabla 4.1. Constantes de velocidad observadas para la reacción del derivado **12** (\mathbb{R}^1 = butilo y \mathbb{R}^2 = H), en diferentes solventes a 45°C.

Solvente (λ, nm)	$k_{ m obs}$, . $10^{-4}~{ m s}^{-1}$
Acetonitrilo (583)	$21,20 \pm 0,01$
Hexano (609)	0.88 ± 0.01
1,4-Dioxano (627)	$11,38 \pm 0,01$
Metanol (578)	$9,05 \pm 0,06$

En la **Tabla 4.1**, se observa que de los distintos solventes utilizados, las mayores constantes de velocidad observadas (*k*_{obs}), se obtuvieron con acetonitrilo y 1,4-dioxano. Sin embargo, los mejores resultados en la desconexión del resto metálico, se obtuvieron en metanol. El rendimiento y la cantidad del producto desacomplejado recuperado, son mayores en este último solvente, debido a que en dioxano, se observa la formación de productos de descomposición y con acetonitrilo (ACN) la reacción es completamente reversible, por lo que al evaporar el solvente, se regenera el complejo sustrato y no se recupera el producto deseado.

Se realizaron determinaciones de las diferentes constantes de velocidad para los distintos derivados en función de la temperatura, con el objeto de determinar los parámetros de activación de la reacción de desconexión del resto metálico. Los resultados obtenidos se presentan a continuación en la **Tabla 4.2**.

 $3,69 \pm 0.04$

55

Temp./	$k_{ m obs}~10^{ ext{-}4}~{ m s}^{ ext{-}1}$				
^o Ca	10 ^b	12a ^b	12b ^b	12c ^b	
15		$0,413 \pm 0,003$			
25	$1,43 \pm 0,01$	$1,69 \pm 0,02$	0.824 ± 0.003		
35	$5,13 \pm 0.03$	$6,69 \pm 0,03$	$3,22 \pm 0,04$	$0,425 \pm 0,005$	
45	$16,35 \pm 0,05$	$21,2 \pm 0,01$	$10,20 \pm 0,01$	$1,084 \pm 0,005$	

Tabla 4.2. k_{obs} para los distintos derivados estudiados a diferentes temperaturas, en acetonitrilo.

Es interesante destacar, de los resultados mostrados en la **Tabla 4.2**, que el derivado **12b** (complejo organometálico de Cr) se desacompleja tanto a 35 como a 45 °C, con una constante de velocidad observada mayor que el complejo de wolframio (**12c**).

Por otro lado se encontró un cambio de signo en el parámetro ΔS^{\pm} de reacción determinado (**Tabla 4.3**). Ambas evidencias experimentales, sugieren un cambio en el mecanismo involucrado en la desconexión, desde un mecanismo disociativo hacia asociativo (**Esquema 4.6**), entre los complejos de Cr y W. Esto ha sido sugerido en literatura para la serie Cr, Mo, W^{24} , siendo la razón del mismo, el impedimento estérico generado por el volumen del resto metálico.

Tabla 4.3: Comparación de parámetros de activación para los derivados **12**.

Parámetro	10	12a	12b	12c
Ea (Kcal/mol)	22,9	25,4	25,0	21,3
ΔH (Kcal/mol)	22,3	24,7	24,7	20,7
ΔS (ue§)	-1,26	7,73	4,48	-12,0

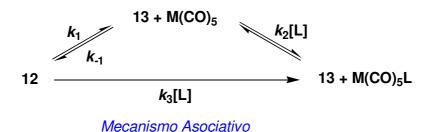
§ue: unidades entrópicas.

a La temperatura fue controlada con un margen de error de ± 0,1 ºC

^b La concentración del complejo en la celda fue de 5 . 10-5 M y los errores informados en la tabla, corresponden a las desviaciones estándares del ajuste de absorbancias obtenidas vs. tiempo.

²⁴ S. Wieland, R. van Eldik, Organometallics 10 (1991) 3110.

Mecanismo Disociativo



Esquema 4.6

Este cambio en el mecanismo de reacción en la desconexión del resto metálico, entre los derivados con diferentes metales presentes en su estructura, representa un antecedente interesante para el efecto del metal en la reactividad de los complejos, que se observa también en otras reacciones que se desarrollarán en mayor detalle más adelante en este capítulo.

4.3.2 Desconexión del resto metálico en complejos metal – pentacarbonilo de anillos ditiafulvenos.

Los complejos ditiafulvenos (DTF) obtenidos en la reacción de acoplamiento entre alquinil complejos carbeno de Fischer y heterociclos tritiona; poseen en su estructura el resto carbeno – metal pentacarbonilo intacto, por lo que se decidió evaluar distintas alternativas de desconexión de dicho resto.

Cabe destacar que el proceso de demetalación o pérdida del resto metálico encontrado y presentado a continuación, no posee antecedentes directos en literatura. Sumado a esto, constituye una estrategia simple, rápida y con rendimientos entre muy buenos y cuantitativos de obtención del producto libre de metal.

Los complejos DTF fueron disueltos en mezclas de diclorometano/hexano 70:30 a temperatura ambiente y en presencia de alúmina neutra como catalizador, se evaporó el solvente a presión reducida, y como resultado los complejos pierden el resto metálico para obtenerse los derivados hidrogenados en esa posición. El procedimiento experimental es extremadamente sencillo y el grado de avance de la reacción puede ser evaluado simplemente por el cambio de color de la solución desde negro a anaranjado, a medida que se evapora el solvente de reacción. El resultado de la misma, es el producto libre del grupo

carbeno – metal pentacarbonilo adsorbido en la superficie de la alúmina neutra comercial (Al₂O₃), y cuya desorción puede ser realizada por elusión con diclorometano (**Esquema 4.7**).

Esquema 4.7

A través de este método, los DTF **15** se obtuvieron con rendimientos entre muy buenos y cuantitativos como se muestra en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4. Distintos complejos DTF (**14**) estudiados y resultados obtenidos en las reacciones de desconexión del resto metálico.

Entrada	M	\mathbb{R}^1	\mathbb{R}^2	Rendimiento§ %
a	Cr	tiobutilo	Н	80
b	Cr	metilo	Н	Cuantitativo
C	W	metilo	Н	63
d	Cr	tiociclopentilo	Н	Cuantitativo
e	Cr	tioetilo	fenilo	72
f	Cr	tiododecilo	Н	Cuantitativo
g	Cr	tiofenilo	Н	83
h	Cr	<i>p</i> -Cl-tiofenilo	Н	Cuantitativo

[§] Los rendimientos informados corresponden al producto aislado.

Se trata, en su mayoría, de sólidos cristalinos color naranja, sin olor apreciable y que no descomponen por acción de la luz o el aire. Muy solubles en éter, acetona, cloroformo, acetato de etilo, y poco solubles en agua.

Todos los productos, fueron obtenidos en forma isoméricamente pura por cristalización selectiva del isómero *E*, a partir de mezclas de hexano / diclorometano 70:30. Fueron caracterizados por RMN ¹H y ¹³C y en algunos casos fue posible además, la caracterización a través de análisis elemental y espectrometría de masas de alta resolución.

Los productos **15b** y **15d** (ver **Tabla 4.4**), pudieron ser analizados por difracción de Rayos X, (trabajo en colaboración con el Profesor Tomás Torroba); encontrándose las estructuras mostradas en la **Figura 4.2**.

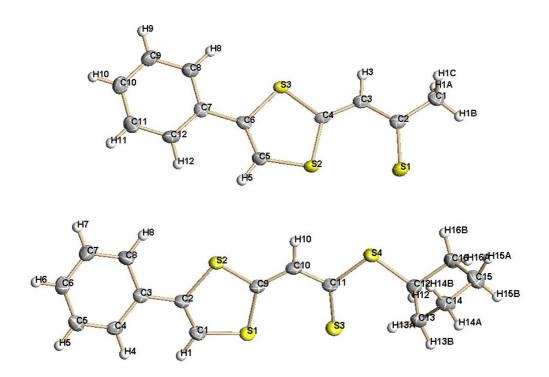


Figura 4.2. *Arriba*: derivado **15b** (\mathbb{R}^1 = metilo). *Abajo*: derivado **15d** (\mathbb{R}^1 = tiociclopentilo).

Es interesante notar que cuando el metal es intercambiado desde cromo a wolframio (entrada **c**, **Tabla 4.4**), los rendimientos de reacción disminuyen e inclusive la desconexión se lleva a cabo más lentamente; resultado que está de acuerdo con los antecedentes y resultados preliminares mostrados al comienzo del presente capítulo. Experimentalmente se observa, para complejos de W, la formación de productos de coordinación con la propia alúmina, por lo que en gran parte, queda retenido en la misma, no pudiendo ser removido ni aún con la elusión de acetato de etilo 100 %.

El comportamiento comparativo de los complejos de wolframio respecto de los de cromo frente a las reacciones de demetalación, con precedentes en literatura, podría responder a las características distintivas en la naturaleza de los enlaces carbono carbénico – metal; ya que se ha demostrado experimentalmente y a través de cálculos teóricos, que el enlace C-Cr es más lábil que el C-W²⁵.

-

²⁵ I. Fernndez, F. P. Cosso, M. A. Sierra, Organometallics, 26 (2007), 3010.

Alcances de la reacción de demetalación encontrada.

La desconexión del resto metálico por esta vía en derivados carbénicos ofrece muchas ventajas en cuanto a velocidades de reacción, rendimientos y simplicidad de procedimientos experimentales; respecto de los antecedentes descriptos en literatura, por lo que resulta de interés el estudio de los alcances del proceso en complejos de estructura similar.

En primer lugar, por analogía estructural se evaluó el comportamiento de los alquinil y alquenil complejos de Fischer [pentacarbonil (feniletinilmetoxi)]Cromo(0) (16) y [pentacarbonil (feniletenilmetoxi)]Cromo(0) (19), respectivamente.

Las reacciones estudiadas se muestran en los **Esquemas 4.8** y **4.9**.

Esquema 4.8

Esquema 4.9

Como se muestra en el **Esquema 4.8**, el producto mayoritario de la reacción encontrado por CG – Masas, es el análogo estructural al obtenido con los complejos DTF: fenilacetileno (**17**). La **Figura 4.3**, muestra el cromatograma obtenido del crudo de reacción.

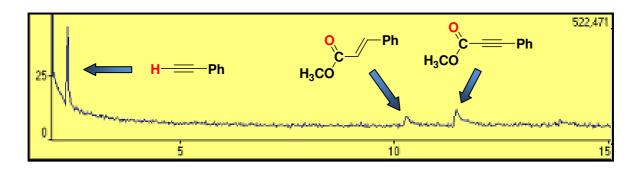
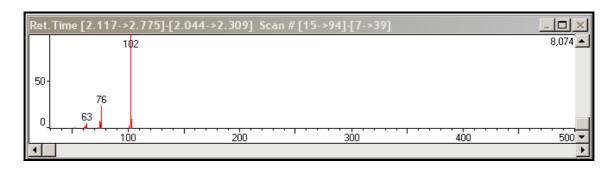


Figura 4.3

En la **Figura 4.3**, el pico de mayor área relativa a tiempo de retención (Rt) igual a 2.1 segundos, corresponde al fenilacetileno producto, por correspondencia con la biblioteca *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (Espectro testigo mostrado en la misma Figura). Mientras que los picos con Rt = 10,0 y 11,4 s corresponden a éster análogo hidrogenado y sin hidrogenar (**19**) respectivamente (**Figura 4.4**).



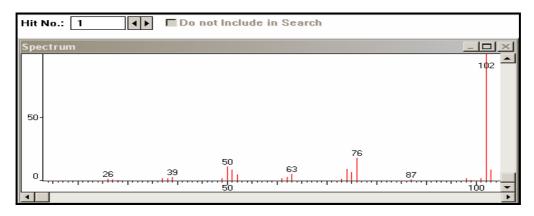


Figura 4.4. *Arriba:* espectro de masas obtenido para el pico mayoritario. *Abajo:* espectro testigo de fenilacetileno

Del mismo modo, se cuantificaron por CG – Masas los productos obtenidos del alquenil complejo carbeno de Fischer (19), encontrándose como producto mayoritario el éster cinamato de metilo (21), y trazas del producto de eliminación reductiva: estireno (20). La ausencia de 20

podría deberse en este caso, simplemente a una importante diferencia de reactividad entre **16** y **19**, ya establecida para reacciones de acoplamiento con heterociclos tritiona (ver **Capítulo 3**); o bien a la elevada reactividad del producto estireno formado, el cual polimeriza fácilmente.

4.3.3 Mecanismo de desconexión del resto metálico.

Un posible mecanismo de obtención de los DTF libres del resto metálico, bajo estas condiciones podría ser el que involucra la hidrólisis del complejo, con posterior pérdida de Cr(CO)6, como se muestra en el **Esquema 4.10**.

Ph S
$$R^1$$
 Alúmina Neutra / H_2O HO S R^2 Alúmina R^2 R^2

Esquema 4.10

Como se observa en el **Esquema 4.10**, se propone la formación del intermediario **22**, por la presencia del agua adsorbida en la superficie porosa de la alúmina, por lo que se decidió evaluar, como evidencia experimental para este mecanismo, la importancia de la humedad presente en la alúmina comercial.

Por simplicidad, se utilizó como sustrato el alquinil complejo carbeno de Fischer **16** (**Esquema 4.7**). En primer lugar se anhidraron 5 g de Al₂O₃, a través de calentamiento y vacío durante 4 hs. Se dejó enfriar la alúmina y se agregó sobre ella una solución de 50,9 mg de alquinil carbeno **16** y 20 mL de diclorometano, bajo corriente de N₂. Se evaporó el solvente y se filtró el producto obtenido.

La solución inicial (color rojo intenso del carbeno) se decolora a anaranjado, sin embargo el producto formado queda retenido en la alúmina, no pudiéndose remover éste ni con un considerable aumento de polaridad en el solvente de elusión.

El análisis por CG – Masas de las trazas recuperadas en este caso, solo mostró la presencia del éster **18**. Estos resultados experimentales muestran la importancia del agua adsorbida sobre la alúmina para que la demetalación del sustrato tenga lugar.

Por otro lado la pregunta obligada que surge de estos resultados es: si el agua adsorbida es importante para que la reacción tenga lugar, ¿Lo es también el soporte sólido alúmina?

Para responder esta pregunta se agregaron 20,4 mg de **16**, a un balón de 100 mL, y se disolvieron en 50 mL de una mezcla acetonitrilo / agua destilada 1:1, según se muestra en el siguiente esquema (**Esquema 4.11**).

$$(OC)_5Cr$$
 C
 Ph
 H_2O / ACN
 H
 Ph

Esquema 4.11

Se agitó el crudo de reacción durante 3 días, y se analizó el crudo por CG – masas, sin encontrar el fenilacetileno esperado. Sólo se observaron productos de descomposición del carbeno sustrato.

Ante el posible mecanismo planteado para la reacción de demetalación encontrada (ver **Esquema 4.10**), se establece la posibilidad de un intermediario carbaniónico (23) ante la salida de cromo hexacarbonilo (**Figura 4.5**).

$$\begin{bmatrix} (OC)_5M \\ H ---O \end{bmatrix}^{\ddagger} \longrightarrow \begin{bmatrix} C & Ph & + M(CO)_6 \\ 23 \end{bmatrix}$$

Figura 4.5

De ser así, la presencia del mismo quedaría establecida por su reacción con algún electrófilo en el medio.

Se llevaron a cabo entonces, las reacciones mostradas en el **Esquema 4.12**.

Esquema 4.12

Para lo cual, en ambos casos se utilizó alúmina neutra anhidra a través del procedimiento antes descripto y se adicionaron los reactivos correspondientes, (iodometano y agua deuterada respectivamente). Luego se adicionó una solución de 20 mg de **19** en 20 mL de diclorometano y se agitó el crudo de reacción durante 30 minutos.

En ningún caso fue posible observar el producto esperado, resultado que podría explicarse, o bien por problemas de tipo experimental (dopado de la alúmina, proceso de anhidrado, etc.), o simplemente por la ausencia del intermediario cargado planteado en la **Figura 4.5**.

4.3.4 Reactividad de los complejos de DTF.

Los complejos carbeno de los DTF obtenidos (14, Esquema 4.7), presentan dos sitios electrofílicos reactivos importantes en su estructura: el carbono carbénico (en rojo) y el carbono del grupo funcional tiocarbonilo (en azul). Se decidió evaluar entonces, su comportamiento frente a nucleófilos amina, por lo que se hizo reaccionar el derivado 24 con 1-naftilamina (25), como se muestra en el Esquema 4.13.

Esquema 4.13

La reacción se llevó a cabo en éter etílico anhidro como solvente y la temperatura se varió desde 25 °C hasta reflujo de la solución. Cuando se

observó la completa desaparición del sustrato carbénico, se procedió a purificar los productos obtenidos. Se obtuvieron 3 productos de reacción. El producto mayoritario (27, Figura 4.6), que corresponde a un rendimiento del 67%, fue caracterizado como el producto de oxidación del aminocarbeno (26), probablemente en el proceso de purificación. Los dos productos restantes se recuperaron en cantidades pequeñas (< 5mg) por lo que no pudieron ser analizados en detalle; sin embargo podrían corresponder a productos de intercambio de ligando metálico con la naftilamina o productos de descomposición térmica del carbeno sustrato.

Figura 4.6

El producto **27** no descompone por acción de la luz o el aire y no presenta las señales de RMN ¹³C características de los complejos metal pentacarbonilo, por lo que no corresponde al aminocarbeno **26**. El mismo fue caracterizado por RMN ¹H, ¹³C y en dos dimensiones HSQC-DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer).

Los resultados obtenidos en la reacción del **Esquema 4.13**, establecen como sitio favorable de acoplamiento con nucleófilos amina, el carbono carbénico del complejo DTF.

4.3.5 Modificación de los anillos DTF Libres del Resto Metálico.

Cuando se irradia una molécula y ésta interacciona con la luz incidente, pueden producirse distintos fenómenos, siendo el más conocido, el de absorción de la radiación para promover electrones a estados energéticos superiores (orbitales de mayor energía). La magnitud de la interacción, en este caso, se relaciona de manera lineal con la intensidad del campo eléctrico de la radiación electromagnética.

Sin embargo, existen otros fenómenos que dependen de órdenes superiores de la magnitud del campo eléctrico (cuadrado, cubo, etc.)²⁶, a los que se les da el nombre de *fenómenos de óptica no lineal*.

_

²⁶ D. R. Kanis, M. A. R., T. J. Marks, Chem. Rev. 94 (1994), 195.

En los últimos años se han dedicado esfuerzos considerables para establecer relaciones estructura – actividad de óptica no lineal en distintas moléculas y en la actualidad se conoce que las características estructurales más importantes para que la molécula se comporte como NLO-fora radican en la asimetría generada por los distintos sustituyentes y su capacidad de transferencia de carga intramolecular. Por lo que estructuras que contengan simultáneamente grupos tomadores y donores de electrones separados por un esqueleto conjugado presentan en general ONL.

Este es el caso por ejemplo de la p-nitroanilina (28) o 2-(4-nitrobenzilideno)-1,3-ditiol (29)²⁷, mostrados en la **Figura 4.7**, los cuales han mostrado tener importantes propiedades como NLO-foros.

Los anillos DTF sintetizados cumplen con estos requerimientos estructurales ya que presentan el anillo 1,3-ditiol como grupo donor de electrones (al igual que **29**) y un grupo ditioéster o tiocetona como tomador de electrones, separados por un sistema π que permite la movilidad electrónica (**Figura 4.8**)

Figura 4.8: *en rojo* grupo donor de electrones y *en azul* tioéster o tiocetona tomadores de electrones.

Por esta razón nos pareció de interés realizar el estudio de estos heterociclos con el objeto de establecer su reactividad y la posibilidad de obtener aductos de conjugación alargada manteniendo la asimetría estructural presentada por estos heterociclos.

²⁷ H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn, C. W. Dirk, L. A. King, H. M. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987), 6561

En primer lugar, se evaluó la reactividad del grupo ditioéster del heterociclo DTF **15h** frente a de *p*-nitroanilina como nucleófilo **Esquema 4.14**.

Esquema 4.14

Se variaron las condiciones de reacción, evaluando distintos solventes (DMSO, DMF, DMF/agua) y temperaturas (T° ambiente hasta reflujo de la solución), sin encontrar en ninguno de los casos producto **30** de reacción. Se evaluaron también, otras aminas como hidrazina y alilamina, obteniéndose los mismos resultados.

Del mismo modo los heterociclos **15h** se mostraron no reactivos frente a naftoles como el **31** (**Esquema 4.15**); inclusive bajo condiciones de pH tales como para deprotonar el grupo hidroxilo y mejorarlo como nucleófilo.

Antecedentes en literatura²⁸ permiten establecer que en general, los grupos ditioésteres o tiocetonas, son reactivos frente a aminas nucleofílicas, sin embargo, los DTF libres del resto metálico se mostraron

²⁸ R. J. Cremlyn, *An Introduction to Organosulfur Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1996**, pag. 125.

poco reactivos frente a distintos nucleófilos evaluados, siendo una posible explicación para su baja reactividad, la importante densidad electrónica cedida por el anillo 1,3-ditiol, hacia el sistema ditioéster.

Este efecto podría ser racionalizado en términos de estructuras resonantes para estos heterociclos (33, Esquema 4.16), resultando importante la contribución de la estructura 34, al híbrido de resonancia. Consecuentemente sería importante la densidad electrónica sobre el grupo tiocarbonilo que se espera reaccione como electrófilo frente a los nucleófilos evaluados.

o bien:

$$\begin{bmatrix}
Ph & S & R^1 \\
H & S & R^2
\end{bmatrix}$$

$$R^2 & H & S & R^2$$

$$33 & 34 & 34$$

Esquema 4.16

Se realizaron cálculos computacionales para corroborar esta hipótesis²⁹, encontrando efectivamente una importante densidad de carga negativa sobre el carbono tiocarbonílico, como se puede observar en la **Figura 4.9**, para el derivado **15g**, por lo que es razonable esperar una baja reactividad de este grupo funcional como electrófilo.

²⁹ Cálculos de funcional de la densidad B3LYP, con un nivel de teoría 6-31+G*, soportados en el programa GAUSSIAN 03.

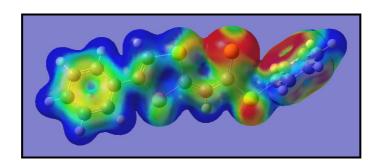


Figura 4.9. Superficie de densidad electrónica para el derivado **15g**. *En rojo*, zonas de mayor densidad y *en azul*, regiones más electropositivas.

Es decir que el carbono del grupo funcional tiocarbonilo, en este caso presenta un pobre comportamiento como electrófilo, frente a distintos nucleófilos, debido a la presencia de un grupo fuertemente donor de electrones en posición β conjugada (anillo DTF).

En la búsqueda de incrementar las propiedades de ONL de los derivados DTF, se decidió derivatizar los anillos DTF para incrementar su reactividad frente a nucleófilos (la electrofilicidad del grupo tiocarbonilo), aprovechando esta importante densidad electrónica sobre el grupo tiocarbonilo mencionada con anterioridad.

Se hizo reaccionar como nucleófilo (teniendo en cuenta la importante carga negativa sobre el azufre del tiocarbonilo), frente a un electrófilo fuerte como trifluorometanosulfonato (triflato), como se observa en el **Esquema 4.17**.

Esquema 4.17: $\mathbb{R}^1 = (\mathbf{a}) p$ -Cl-feniltio, (\mathbf{b}) dodeciltio.

Efectivamente la reacción procede en éter etílico anhidro a temperatura ambiente, en 3 hs; corroborando los resultados obtenidos y descriptos previamente en cuanto a su distribución electrónica.

La sal de trifluorometanosulfonato **35**, correspondiente a la estructura tioéter "tipo enol" de los heterociclos DTF; precipita en el medio de reacción por lo que puede ser purificada simplemente por filtración a presión reducida.

Se recuperó en ambos derivados, el producto **35** aislado, con un rendimiento entre el 50 y 60%. El mismo fue caracterizado por RMN ¹H y ¹³C. Se trata de un producto sólido color rojo oscuro, poco soluble en diclorometano y cloroformo, soluble en acetonitrilo e insoluble en éter etílico anhidro.

Una vez obtenido el derivado **35a**, se evaluó su reactividad frente a alilamina **(36)**, como se muestra en el **Esquema 4.18**.

Esquema 4.18

A temperatura ambiente la reacción procede inmediatamente después de agregada la amina. El grado de avance de la reacción puede ser evaluado simplemente por el cambio de color de la solución, ya que éste vira de rojo intenso a amarillo. El rendimiento de reacción obtenido fue del 78%.

La sal metilada de los ditiafulvenos libres del resto metálico, se mostraron reactivas frente al nucleófilo alilamina, siendo sus precursores sin metilar, no reactivos frente a los mismos sustratos.

4.4. Conclusiones.

Podemos concluir que se encontró y optimizó un novedoso método de desconexión del resto carbeno - metal pentacarbonilo en los complejos 10 y 12 (Esquema 4.5) y en los complejos carbenos de Fischer 14 (Esquema 4.7). Se trata de métodos sin antecedentes directos en literatura, sencillos, rápidos y que arrojan muy buenos rendimientos.

En el caso de las reacciones de demetalación de los carbenos **14**, se determinó que la presencia de alúmina neutra y de agua adsorbida sobre la misma, son necesarias para que la reacción tenga lugar.

Si bien en literatura se han informado distintas reacciones de grupos funcionales tiocarbonilo como electrófilos frente a nucleófilos amina, los DTF libres del resto metálico aquí sintetizados, no mostraron reactividad alguna, en reacciones de acoplamiento con distintos nucleófilos. Estos resultados nos permiten concluir acerca de su particular distribución electrónica debida a la presencia del grupo 1,3-ditiol-2-ilideno (DTF), en posición β . Sumado a esto, cálculos computacionales de densidad electrónica muestran la importante deslocalización hacia el grupo tioéster o tiocetona debida a la capacidad donora de este heterociclo azufrado.

Se obtuvieron de manera sencilla y con rendimientos moderados, los derivados metilados de los heterociclos DTF (35, Esquema 4.17), los cuales mostraron ser reactivos frente a nucléofilos. Esta estrategia sintética resulta importante para introducir distintos sustituyentes en el carbono tiocarbonílico de los derivados 15 (ver Esquema 4.7), con el objeto de alargar la conjugación en la molécula y mantener su asimetría generada por la presencia simultánea de grupos tomadores y donores de electrones en la molécula.

4.5. Procedimientos Experimentales

4.5.1 Desconexión del resto metálico en complejos metal – pentacarbonilo de anillos tritiona y ditianos

Determinaciones cinéticas

Para todos los derivados y solventes utilizados, el procedimiento general fue el descripto a continuación:

Se preparó una solución madre de concentración ~1 mg/mL del complejo en un solvente sin capacidad coordinante (diclorometano), en un matraz de 10 mL. Se protegió de la luz y se almacenó a una temperatura de -8 °C hasta su utilización. Luego se tomaron alícuotas en el orden de los µL y se agregaron a una celda de cuarzo termostatizada conteniendo 3 mL del solvente coordinante. Las mediciones espectroscópicas fueron realizadas en un espectrómetro Shimadzu UV-2101PC, con un paso óptico de 1 cm y a temperatura constante. La concentración final del complejo fue de 5.10-5 M. Los cambios espectrales fueron obtenidos a intervalos de tiempo variables y los valores de constante de velocidad observada fueron calculados a partir del ajuste de los cambios de absorbancia en función del tiempo. En todos los casos se obtuvo un comportamiento de *pseudo* primer orden.

Desconexión del resto metálico en metanol.

Se agregaron 0,11 mmol del complejo organometálico y 30 mL de metanol a un balón de 2 bocas de 100 mL y se calentó la solución a 70 °C, burbujeando aire simultáneamente, en el seno de la misma. La reacción transcurre en presencia de aire atmosférico, sin embargo el burbujeo ayuda a que la reacción transcurra de manera más homogénea y eficiente.

Luego de 6 horas bajo estas condiciones la solución cambia desde un color azul intenso, a un color anaranjado/marrón. La evolución de la reacción fue controlada por TLC y se dejó reaccionar la misma hasta que se observó la completa desaparición del sustrato. La solución fue filtrada, y se evaporó el solvente a presión reducida. Luego la mezcla fue purificada mediante columna cromatográfica de sílica gel utilizando una mezcla de hexano diclorometano para su elusión. La mezcla fue de polaridad creciente entre hexano 100% y hexano / CH2Cl2 60:40 V/V. Los heterociclos libres del resto metálico fueron obtenidos como sólidos y

caracterizados por RMN ¹H y ¹³C, IR y espectrometría de masas de alta resolución (HRMS).

4.5.2 Desconexión del resto metálico en complejos metal – pentacarbonilo de anillos ditiafulvenos

Los complejos DTF 14, fueron disueltos en mezclas de diclorometano / hexano 70:30 a temperatura ambiente y se agregó un exceso 5:1 en masa de alúmina neutra comercial. La mezcla heterogénea fue colocada en rotavapor, para la completa eliminación del solvente. El grado de avance de la reacción puede ser evaluado simplemente por el cambio de color de la solución desde negro hasta anaranjado, a medida que se evapora el solvente de reacción.

El producto obtenido, adsorbido en Al₂O₃, fue transvasado a una columna cromatográfica y se eluyó de la misma utilizando 50 mL de diclorometano 100%. La solución, eluída, se evaporó a sequedad a presión reducida y el producto libre del resto metálico fue obtenido en estado sólido, exclusivamente como el *isómero E*³⁰.

Luego los DTF libres del resto metálico fueron resuspendidos en ~5 mL de una mezcla de hexano/diclorometano 70:30 y cristalizados bajo temperaturas de aproximadamente –20 ºC o por evaporación lenta del solvente a T° ambiente.

4.5.3 Reactividad de los complejos de DTF frente a naftilamina

Se agregaron a un balón de 100 mL y tres bocas, previamente anhidrado y bajo corriente de N₂, 0,053 mmol del complejo DTF **24**, y 60 mL de éter etílico seco con hilos de sodio. A temperatura ambiente, se agregaron 0,159 mmol de 1-naftilamina (exceso 3:1), y se evaluó el grado de avance de la reacción por TLC. Luego de 7 horas de reacción sin consumirse completamente los reactantes, se calentó el crudo de reacción a reflujo en el mismo equipo de reacción (**Figura 4.10**), y se observó la formación de 3 productos de reacción y la completa desaparición de los sustratos.

³⁰ Cabe destacar, que no se produce rotación alguna del doble enlace en los heterociclos durante el proceso. El isómero obtenido es el *E*, por el cambio de los grupos funcionales presentes en la molécula.

Los productos fueron purificados columna cromatográfica de sílica gel. La elusión fue realizada con mezclas de solventes de polaridad creciente desde hexano 100%, hasta hexano/diclorometano 60:40 V/V. Se recogieron 3 fracciones y fueron evaporadas a sequedad a presión reducida. El producto mayoritario (27, Figura 4.6), fue obtenido con un rendimiento del 67%, y caracterizado por RMN ¹H y ¹³C. Los dos productos restantes se recuperaron en cantidades pequeñas (< 5mg) por lo que no pudieron ser analizados en detalle; sin embargo los espectros de RMN ¹H, podrían que corresponder productos de intercambio de ligando metálico naftilamina y a productos descomposición térmica del carbeno sustrato respectivamente.

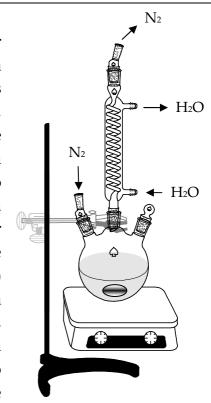


Figura 4.10: Equipo de reacción utilizado.

4.5.4. Modificación de los heterociclos DTF libres del resto metálico.

Reacción frente a p-nitroanilina

Se adicionaron 0,01 mmol de DTF **15h** (**Esquema 4.14**) y 50 mL de dimetilformamida (DMF), a un balón de 100 mL y tres bocas, previamente anhidro y bajo corriente de N₂. A temperatura ambiente y bajo agitación constante se adicionaron también 0,48 mmol de *p*-nitroanilina, y el avance de la reacción fue controlado por TLC (el equipo utilizado fue similar al mostrado en la **Figura 4.10**).

Luego de 24 hs de reacción sin observarse la formación de productos, se calentó el crudo de reacción a 60 °C, durante 3 hs. Sin embargo tampoco se observaron productos de reacción bajo estas condiciones. Los sustratos se observan sin cambios frente a sus testigos correspondientes en las placas de TLC.

Reacción frente al naftol 31

Se adicionaron en un equipo similar al de la **Figura 4.10**, previamente anhidro y bajo N₂, 0,023 mmol de naftol **31** (**Esquema 4.15**) y 30 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). A temperatura ambiente y bajo agitación constante se adicionaron también 7,17 mmol de trietilamina, con el objeto de deprotonar el naftol y generar la especie naftóxido más reactiva, previo al agregado de DTF. La solución de **31** vira a color azul. Luego se agregó una solución de DTF **15h** y 20 mL de DMSO y el avance de la reacción fue controlado por TLC.

Luego de 3 hs de reacción sin observarse la formación de productos, se calentó el crudo de reacción a 60 °C, durante 3 hs. Sin embargo tampoco se observaron productos de reacción bajo estas condiciones.

Se dejó enfriar la solución a T° ambiente y se agregaron 2 mL de agua, para aumentar la polaridad del medio³¹. Sin embargo no se observa reacción, tampoco bajo estas nuevas condiciones. Luego de extraer el crudo con 3 alícuotas de 10 mL de cloroformo, y evaporar a sequedad, se analizó por RMN ¹H y sólo se observan las señales correspondientes al DTF sustrato.

Reacción de la sal 35a frente alilamina

Se agregaron 0,1 mmol de la sal de DTF **35a** (**Esquema 4.18**), a un balón de 100 mL y dos bocas, previamente anhidro y bajo N₂. Luego se adicionaron 50 mL de éter etílico anhidro, y se enfrió la solución a 10 °C con baño de hielo. Posteriormente, se adicionaron 0,6 mmol de alilamina (exceso 6:1), lentamente y con pipeta. La solución del DTF vira inmediatamente de color, desde rojo intenso a amarillo, ante el agregado de alilamina. La reacción se siguió por cromatografía en placa fina (TLC).

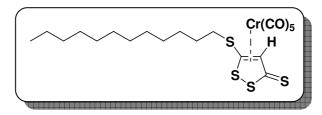
Luego de 4 hs de reacción, no se observa sustrato sin reaccionar. Se filtró el crudo a presión reducida y se evaporó el solvente a sequedad, por presión reducida. El producto obtenido fue analizado por RMN ¹H solamente, por no ser suficiente la masa recuperada para su análisis por RMN ¹³C.

³¹ Nótese que tanto la reacción del DTF **15h**, con *p*-nitroanilina, como con el naftol **31**, fueron llevadas a cabo en solventes polares tales como DMF y DMSO, para favorecer la solvatación de especies cargadas que pudieran formarse en el transcurso de la reacción. Inclusive el derivado DTF 15h, fue utilizado para evaluar su reactividad, debido a que posee un buen grupo saliente (*p*-cloro-tiofenóxido), unido al tiocarbonilo que se espera sea reactivo.

4.6. Caracterización de los productos obtenidos.

4.6.1 Desconexión del resto metálico de complejos de tritiona y anillos ditianos.

Complejo^a: pentacarbonil(5-dodeciltio-3H-1,2-ditiol-3-tiona)cromo(0) (10)



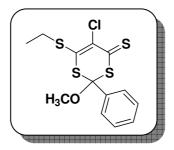
Peso molecular calculado: 555,73 g/mol **Fórmula empírica**: C₂₂H₃₁CrO₅S₄

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ ppm: 14.03; 22.63; 28.55; 28.87; 29.32; 29.52; 31.85; 36.25; 133.66; 173.02; 213.33; 215.02; 222.68

Estado de agregación: aceite a T° ambiente y 1 atm.

^a El complejo **10**, fue sintetizado en nuestro laboratorio, por la irradiación de 0,1 mmol of 5-dodeciltio-3*H*-1,2-ditiol-3-tiona y 0,3 mmol of Cr(CO)₆ en 10mL de benceno. La irradiación fue realizada en un tubo de cuarzo a 237,5 nm con una lámpara de 6W y durante una hora. Una vez obtenido el complejo, el solvente fue evaporado a presión reducida y filtrado a través de sílica gel. El rendimiento fue del 80%.

Compuesto: 5-cloro-6-etiltio-4-metoxi-4-fenil-4H-1,2-ditiin-3-tiona (13a)



Peso molecular calculado: 348,95 g/mol

Fórmula empírica: C13H13ClOS4

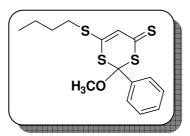
RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ ppm: 12.41; 30.74; 54.30; 96.63; 117.82; 126.14; 128.49; 129.33; 140.45; 148.04; 209.86.

¹H RMN (200 MHz, CDCl₃): δ ppm: 1.37 (*t*, 3H); 3.15 (*c*, 2H); 4.03 (*s*, 3H); 7.37 – 7.89 (*m*, 5H).

IR cm⁻¹ (KBr): 653.3; 704.5; 838.2; 897.3; 972.0; 1015.3; 1105.8; 1184.5; 1235.7; 1282.9; 1452.1; 1507.2; 1731.4; 2337.4; 2361.0; 2919.7; 2951.1.

HRMS calculada para C₅H₅ClOS₃: 347,9539, encontrada 347,9540

Compuesto: 6-butiltio-4-metoxi-4-fenil-4H-1,2-ditiin-3-tiona (13b)



Peso molecular calculado: 342,56 g/mol **Fórmula empírica**: C₁₅H₁₈OS₄

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): δ ppm: 13.51; 21.87; 30.60; 33.48; 54.19; 97.38; 127.39; 128.39; 128.88; 130.05; 136.19; 151.37; 208.09.

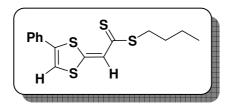
¹H RMN (200 MHz, CDCl₃): δ ppm: 0.96 (*t*, 3H); 1.47 (*m*, 2H); 1.71 (*m*, 2H); 3.09 (*m*, 2H); 3.34 (*s*, 3H); 7.48 (*s*, 1H); 7.43 – 7.71 (*m*, 5H).

IR cm⁻¹ (KBr): 751.7; 865.8; 893.3; 944.5; 1042.8; 1094.1; 1216.0; 1448.1; 1491.4; 1629.1; 1739.3; 1715.7; 2337.4; 2364.9; 2852.8; 2923.7; 2963.0

HRMS calculada para C₅H₅ClOS₃: 343,0318, encontrada 343,0319

4.6.2 Ditiafulvenos libres del resto metálico.

Compuesto: Ditiafulveno (DTF) 15a



Peso molecular: 324,55 g/mol **Fórmula empírica**: C₁₅H₁₆S₄

Punto de fusión: 99,4 – 100,4 °C (1 atm)

RMN ¹³**C (50 MHz, CDCl**₃) – **dos isómeros:** δ ppm: 13.72; 22.21; 30.56; 34.15; 34.25; 112.15; 115.22; 117.02; 117.89; 126.62; 127.00; 129.13; 129.21; 129.29; 162.60; 205.64.

¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 10.95 (*t*, 3H); 1.48 (*m*, 2H); 1.69 (*m*, 2H); 3.29 (*t*, 2H); 6.86 (*d*, 1H, ⁵*J* = 1.46 Hz, isómero mayoritario) y 6.94 (*s*, 1H, minoritario); 7.42 (*m*, 5H), 7.57 (*s*, 1H, minoritario) y 7.63 (*d*, 1H, ⁵*J* = 1.46 Hz, isómero predominante). HRMS calculada para C₁₅H₁₆S₄: 324,0135, encontrada 324,0140.

Análisis Elemental calculado para C15**H**16**S**4: C: 55.51%; H: 4.97%, encontrada: C: 55.46%; H: 5.02 %.

Compuesto: Ditiafulveno (DTF) 15b y c

Peso molecular: 250,40 g/mol **Fórmula empírica**: C₁₂H₁₀S₃

Punto de fusión: descompone a 180 °C (1 atm)

RMN 13 C (50 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 38.70; 113.12;

120.04; 121.04; 126.78; 127.21; 128.37; 128.94; 129.05; 129.18; 129.29;

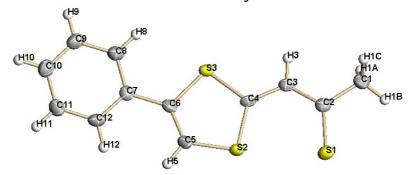
129.50; 179.53; 204.16.

¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 2.78 (*s*, 3H); 2.79 (*s*, 3H); 6.97 (*d*, 1H, ⁵*J* = 1.08 Hz, mayoritario); 7.11 (*s*, 1H, minoritario); 7.56 (*m*, 5H), 7.73 (*s*, 1H, minoritario); 7.77 (*d*, 1H, ⁵*J* = 1.08 Hz, isómero predominante)

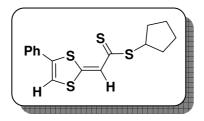
HRMS calculada para C₁₂H₁₀S₃: 249,9945, encontrada 249,9942. Análisis Elemental calculado para C₁₂H₁₀S₃: C: 57.56%; H: 4.03%.

Encontrada: C: 57.49%; H: 3.95%.

Estructura de Rayos X:



Compuesto: DTF 15d



Peso molecular: 336,56 g/mol **Fórmula empírica**: C₁₆H₁₆S₄

Punto de fusión: 122,5 – 123,5 °C (1 atm)

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 25.09; 32.70; 47.18; 47.28; 112.09; 115.20; 116.79; 117.67; 126.62; 127.01; 128.31; 129.11; 129.19; 131.22; 132.32; 135.93; 137.47; 162.31; 162.33; 205.93; 206.07.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 1.67 (m, 6H); 2.24 (m, 2H); 4.13 (m, 1H); 6.86 (d, 1H, 5J = 1.00 Hz, isómero predominante) y 6.93 (s, 1H, isómero minoritario); 7.45 (m, 5H); 7.55 (s, 1H, minoritario) y 7.61 (d, 1H 5J = 1.00 Hz, mayoritario).

HRMS calculada para C₁₆H₁₆S₄: 336,0135, encontrada 336,0125. Estructura de Rayos X.

Compuesto: DTF 15e

Peso molecular: 372,59 g/mol **Fórmula empírica**: C₁₉H₁₆S₄

Punto de fusión: 112,2 – 113,3 °C (1 atm)

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 14.06; 31.97; 31.99; 115.16; 116.25; 126.63; 127.13; 129.09; 129.17; 129.32; 129.55; 129.95; 130.00; 130.84; 130.94; 131.10; 131.39; 132.25; 138.51; 138.64; 139.07: 139.12; 167.87; 169.00; 201.73; 210.81.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 1.23 (*t*, 3H); 2.75 (*m*, 2H); 6.69 (*s*, 1H) y 7.01 (*s*, 1H); 7.39 (*m*, 6H); 7.57 (*m*, 4H). HRMS calculada para C₁₆H₁₆S₄: 372,5903, encontrada 372,5916.

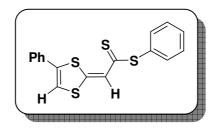
Compuesto: DTF 15f

Peso molecular: 436,76 g/mol Fórmula empírica: C23H32S4 Estado de agregación: sólido amorfo.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 14.11; 22.69; 28.48; 29.07; 29.22; 29.35; 29.50; 29.59; 29.63; 29.65; 29.70; 31.92; 34.46; 34.58; 112.15; 115.22; 117.02; 117.89; 126.63; 127.01, 129.13; 129.21; 131.23; 132.30; 137.55; 162.59; 205.29; 205.41.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 0.88 (*t*, 3H); 1.26 (*s*, 16H); 1.42 (*m*, 2H); 1.69 (*m*, 2H), 3,27 (*t*, 2H); 6.87 (*d*, 1H) y 6.94 (*s*, 1H); 7.49 (*m*, 5H); 7.63 (*d*, 1H).

Compuesto: DTF 15g



Peso molecular: 344,54 g/mol **Fórmula empírica**: C₁₇H₁₂S₄

Estado de agregación: se obtuvo como aceite.

RMN ¹³**C (100 MHz, CDCl**₃) – **dos isómeros:** δ ppm: 112.88; 115.50; 115.54; 116.39; 126.66; 127.09; 129.19; 129.24; 129.26; 129.51; 129.98, 135.51, 135.55; 166.14; 203.86; 204.01.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 6.91 (*d*, 1H), 7.01 (*s*, 1H), 7.49 (*m*, 11H).

Compuesto: DTF 15h

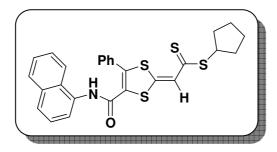
Peso molecular: 378,98 g/mol Fórmula empírica: C₁₇H₁₁ClS₄ Estado de agregación: sólido.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 113.02; 115.51; 115.58; 116.38; 126.69; 127.10; 129.22; 129.30; 129.56; 129.72; 136.86, 136.90; 166.45; 202.59; 202.73

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 6.93 (*d*, 1H) y 7.03 (*s*, 1H); 7.45 (*m*, 10H)

4.6.3 Reactividad de complejos DTF

Compuesto: 27



Peso molecular: 505,74 g/mol Fórmula empírica: C27H23NOS4 Estado de agregación: aceite naranja.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 25.07, 29.70, 32.61; 47.40; 47.44; 116.53; 116.92; 118.61; 119.85; 128.36, 128.46; 129.25; 129.29; 129.89; 130.12, 130.25; 131.12, 145.89; 147.47; 157.00; 157.28; 159.76, 160.31; 207.58; 208.10.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 0.90 (*m*, 2H); 1.73 (*m*, 4H); 2.27 (*m*, 2H); 4.13 (*m*, 1H); 7.45 (*m*, 12H).

3.6.4 Reactividad de ditiafulvenos libres del resto metal - pentacarbonilo

Compuesto: Sal de trifluorometanosulfonato de DTF (35a)

Peso molecular: 543,09 g/mol **Fórmula empírica**: C₁₉H₁₄O₃ClF₃S₅ **Estado de agregación**: sólido color rojizo.

Compuesto: Sal de trifluorometanosufonato de DTF (35b)

Peso molecular: 601,87 g/mol **Fórmula empírica**: C₂₅H₃₅O₃F₃S₅

Estado de agregación: sólido color rojo oscuro.

Compuesto: 37

Peso molecular: 305,48 g/mol Fórmula empírica: C15H15NS3

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) – dos isómeros: δ ppm: 2.88 (*t*, 2H); 3.63 (*s*, 3H) y 3.64 (*s*, 3H), 5.49 (*m*, 2H), 5.94 (*m*, 1H), 6.87 (*d*, 1H); 6.95 (*s*, 1H); 7.49 (*m*, 5H), 8.25 (*s*, 1H), 8.32 (*s*, 1H).