

---

## CAPÍTULO 11

### “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

---

---

En este apartado se recogen los resultados obtenidos a lo largo del trabajo, discutiéndolos de manera general en sus aspectos más salientes. Como se mencionó antes, este acápite se ha dividido en tres apartados.

Así el primer bloque corresponde a la síntesis y caracterización de ligandos. El segundo apartado se basa en el estudio de la coordinación de algunos de los ligandos sintetizados con los metales Zr(II), Zn(II), Pd(II) y Mg(II). Y por último, en el tercer apartado, se presenta el estudio de los complejos de Pd(II) [Pd(COD)Cl<sub>2</sub>] (con COD = ciclooctadieno), Au(I) [AuClPPh<sub>3</sub>] y Ag(I) [AgClP(cyp)<sub>3</sub>]. Adicionalmente, se realizaron algunos otros intentos de síntesis de complejos con Pt(II), Ni(II) y Mg(II).

#### 11.1 LIGANDOS

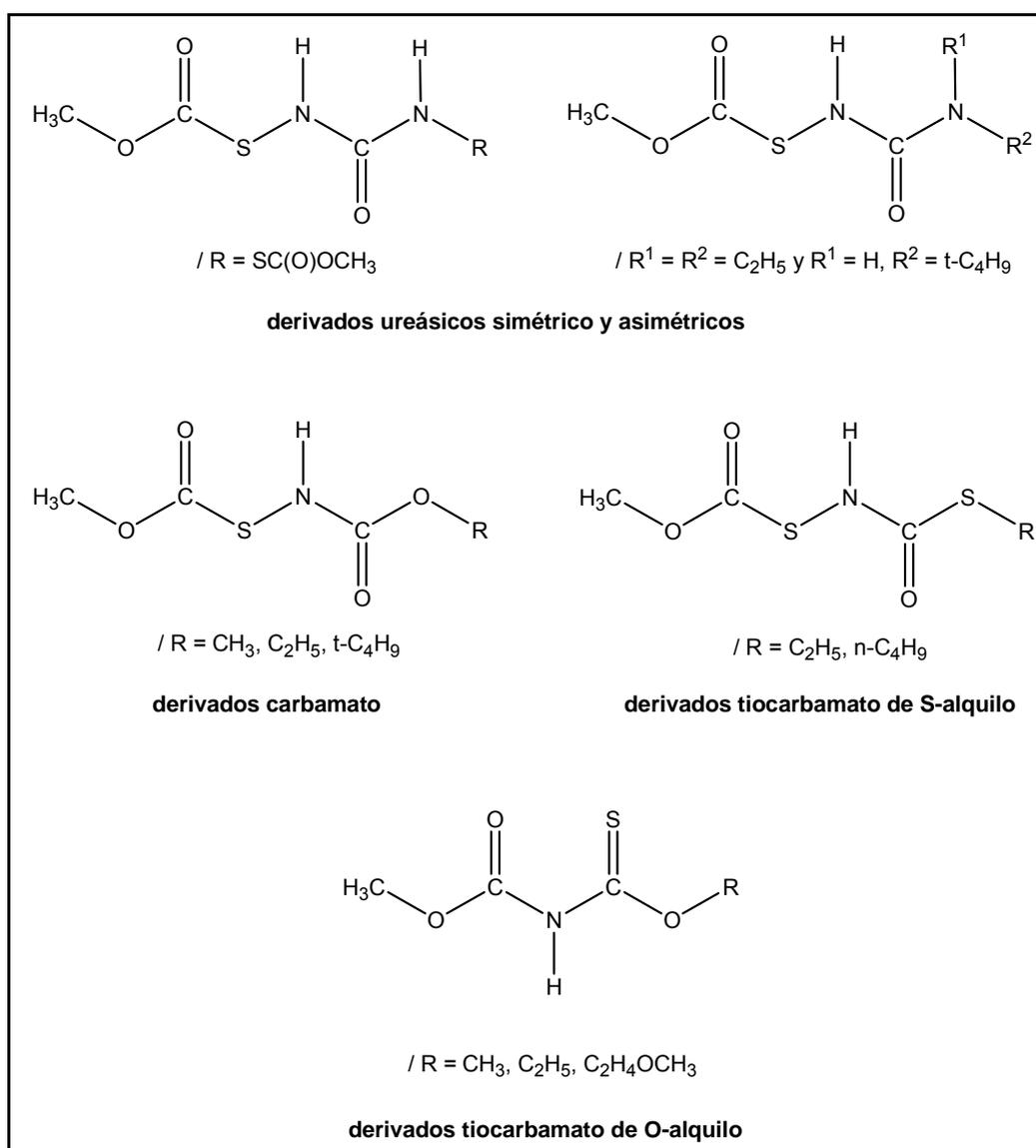
En esta parte del trabajo se presentan la síntesis y la caracterización de compuestos obtenidos de la reacción del CH<sub>3</sub>OC(O)SNCO con:

- Agua y aminas, que resultaron en un derivado ureásico simétrico y dos asimétricos, respectivamente.
- Alcoholes, que derivaron en compuestos carbamatos.
- Tioles, que resultaron en derivados tiocarbamatos de S-alquilo.

Y ligandos obtenidos de la reacción del CH<sub>3</sub>OC(O)NCS con:

- Alcoholes, para formar los derivados tiocarbamatos de O-alquilo.

Estos compuestos se presentan en la Figura 11.1. Todos los ligandos obtenidos de la derivatización del CH<sub>3</sub>OC(O)SNCO excepto el obtenido por reacción de hidrólisis (el [CH<sub>3</sub>OC(O)SNH]<sub>2</sub>CO)<sup>[1]</sup> han sido sintetizados y caracterizados por primera vez en este trabajo, incluido el derivado tiocarbamato de O-alquilo (R = -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>) de la Figura 11.1. La síntesis de los derivados tiocarbamato de O-alquilo (R = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ha sido descrita en la bibliografía.<sup>[2, 3]</sup> Para los compuestos previamente descritos en la literatura se presenta un estudio vibroconformacional exhaustivo, complementado con resultados provenientes de la química cuántica.



**Figura 11.1** Derivados ureásicos, carbamatos, tiocarbamatos de S-alkilo y tiocarbamatos de O-alkilo obtenidos por reacciones de adición del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$  y  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$

### 11.1.1 Síntesis y caracterización de derivados ureatos

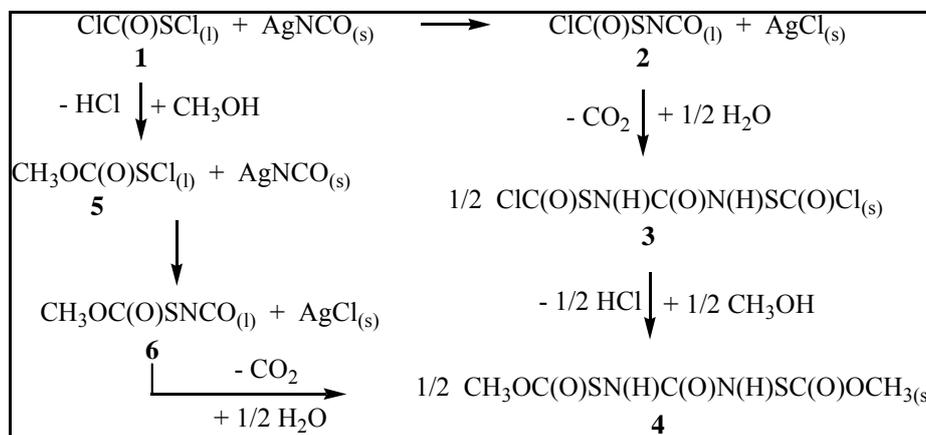
Los derivados ureásicos pueden dividirse en dos tipos: el derivado de urea simétrico y los derivados de urea asimétricos, obtenidos por reacciones de adición nucleofílica del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$  con agua y aminas, respectivamente.

Para el ligando obtenido por reacción de hidrólisis del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$  se presentará un estudio que incluye análisis vibroconformacional completo de esta molécula en fase sólida. Este compuesto, el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_3$ ,

había sido sintetizado anteriormente por Haas y colaboradores<sup>[1]</sup> siguiendo una vía de síntesis diferente. De esta manera el estudio realizado nos ayudará a la caracterización de los restantes compuestos sintetizados partiendo del isocianato de metoxicarbonil sulfenilo, ya que como se mencionó antes, todos estos derivados son especies nuevas.

#### 11.1.1.1 Síntesis, caracterización y estudio vibroconformacional del $[CH_3OC(O)SN(H)]_2C(O)$

El  $CH_3OC(O)SN(H)C(O)N(H)SC(O)OCH_3$  fue sintetizado por reacción de hidrólisis del  $CH_3OC(O)SNCO$ .<sup>[4]</sup> El método usado para esta síntesis es similar al reportado por Haas y Reinke<sup>[1]</sup> y se muestra en el Figura 11.2. Además se obtuvo la especie deuterada de este compuesto por reacción con  $D_2O$ .



**Figura 11.2** Diferentes rutas de síntesis para obtener el  $[CH_3OC(O)SN(H)]_2CO$ . La ruta que envuelve los pasos 1 a 4 fueron reportados por Haas<sup>[1]</sup>

Técnicas de vacío convencionales fueron usadas para condensar  $CH_3OC(O)SNCO$  y un exceso de agua destilada en un tubo de vidrio cerrado con válvula Young. La reacción es exotérmica a temperatura ambiente con evolución de  $CO_2$ . Después de remover el exceso de agua y  $CO_2$ , el producto sólido remanente fue purificado por recristalización de acetona y posteriormente secado en vacío a  $60^\circ$ . El rendimiento de esta reacción fue casi cuantitativa respecto a la cantidad de  $CH_3OC(O)SNCO$  de la cual se partió.

La  $N,N'$ -di(metoxicarbonilsulfenil) urea y su derivado deuterado son sólidos blancos, siendo el primero estable a temperatura ambiente, mientras que el segundo es sensible a la humedad ambiental debido al fácil intercambio isotópico del deuterio por hidrógeno. La  $CH_3OC(O)SN(H)C(O)N(H)SC(O)OCH_3$  es soluble en acetona (10

mg/ml) e insoluble en cloroformo y éter etílico. El punto de fusión del compuesto estudiado es 191(1) °C, ligeramente inferior al reportado por Haas (194 °C).<sup>[1]</sup>

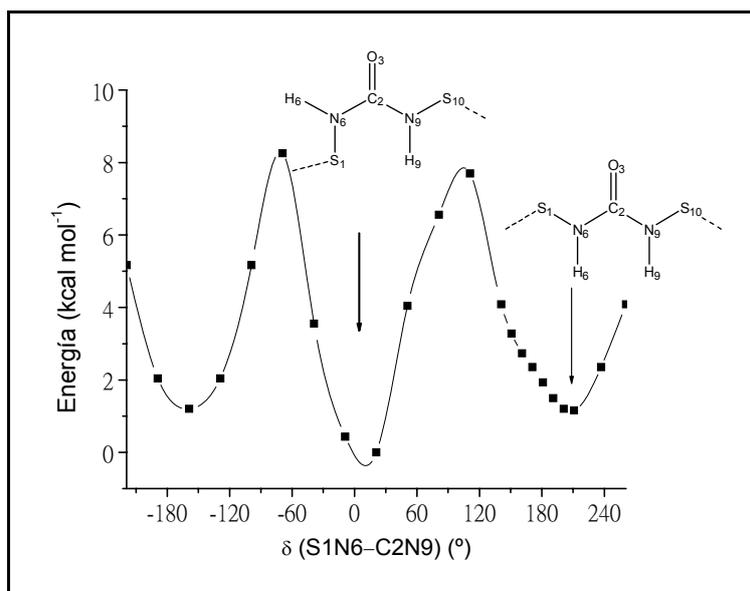
La caracterización espectroscópica del compuesto fue realizada mediante el uso de espectroscopia (IR, Raman, <sup>1</sup>H RMN) y espectrometría de masas. Además para este compuesto fue posible la resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X. El espectro de <sup>1</sup>H RMN mostró dos señales singletes a 8,10 ppm (señal ancha) y a 3,85 ppm, los cuales corresponden a los grupos N-H y CH<sub>3</sub>O, respectivamente. El espectro de masas del compuesto mostró el ión molecular como una señal de muy baja intensidad a  $m/z = 240$ , los siguientes valores de  $m/z$  fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados: 15 (75, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 59 (100, CH<sub>3</sub>OC(O)<sup>+</sup>), 107 (70, CH<sub>3</sub>OC(O)SNH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 148 (15, CH<sub>3</sub>OC(O)SN(H)C(O)N<sup>+</sup>), 181 (10, CH<sub>3</sub>OC(O)SN(H)C(O)N(H)S<sup>+</sup>) y 209 (15, CH<sub>3</sub>OC(O)SN(H)C(O)N(H)SC(O)<sup>+</sup>).

A continuación se presenta el estudio vibroconformacional realizado para este compuesto en virtud a lo antes ya mencionado, que es usarlo como modelo comparativo para el resto de moléculas similares obtenidas del CH<sub>3</sub>OC(O)SNCO. Así se realizó un estudio teórico de las principales conformaciones. La geometría molecular y el espectro vibracional de la *N,N'*-di(metoxicarbonilsulfenil) urea han sido calculados aplicando el método de los funcionales de la densidad B3LYP (6-31+G\* y 6-311++G\*\*). Los resultados provenientes de estos estudios teóricos fueron comparados con los resultados experimentales.

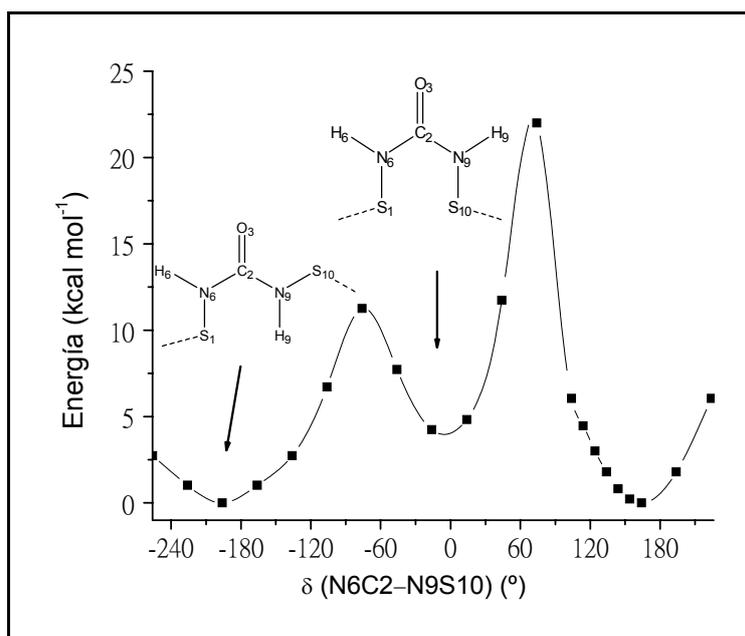
#### 11.1.1.1.1 Análisis conformacional teórico

El compuesto en estudio puede estar presente en muchas conformaciones dependiendo de la orientación adoptada alrededor de cada uno de sus enlaces simples, (O-C, C-S, S-N y N-C). Se ha reportado previamente para compuestos del tipo CH<sub>3</sub>OC(O)SX que la orientación *syn* resulta ser la preferida para los dos ángulos diedros que lo componen,  $\delta(\text{CO-C=O})$  y  $\delta(\text{O=C-SX})$ . Por ello, se prestó mayor atención al resto -SN(H)C(O)N(H)S- de la molécula.

Para este análisis se calcularon las curvas de energía potencial para la rotación alrededor de los enlaces simples N6-C2 y C2-N9. Estas curvas se muestran en la Figura 11.3 y Figura 11.4.



**Figura 11.3** Curva de energía potencial calculada (B3LYP/6-31G\*) para la rotación alrededor del ángulo diedro  $\delta(\text{S1N6-C2N9})$

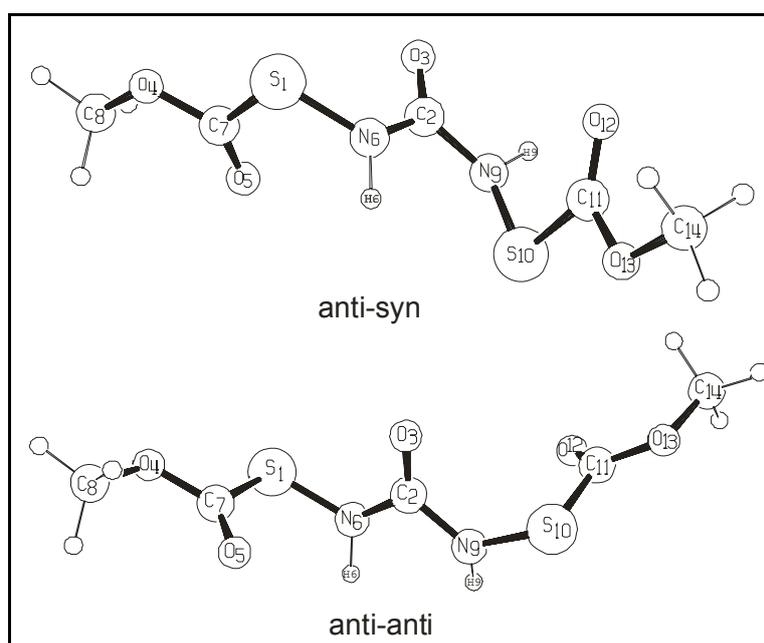


**Figura 11.4** Curva de energía potencial calculada (B3LYP/6-31G\*) para la rotación alrededor del ángulo diedro  $\delta(\text{N6C2-N9S10})$

Como se puede observar en la Figura 11.3 existen tres mínimos, uno cerca de 0° y los otros dos equivalentes a -160° y 200°. Para la rotación alrededor del enlace C2-N9 se observan también dos mínimos equivalentes a valores de ángulo diedro de -190° y 170° y otro cercano a 0° (ver Figura 11.4). Adicionalmente se realizó la optimización de geometrías resultantes de la combinación de los mínimos

observados en las Figuras. Así resultaron dos conformaciones con energías inferiores a  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . La forma más estable corresponde a una combinación de conformaciones *anti-syn* (enlace S–N *anti* y *syn* respecto al enlace opuesto N–C), seguido por la conformación *anti-anti* (enlace S–N *anti* respecto al enlace opuesto N–C) que se encuentra  $1,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  superior en energía.

La geometría molecular de estas dos principales conformaciones de la  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)SC(O)OCH}_3$ , junto con la numeración atómica se muestran en la Figura 11.5.

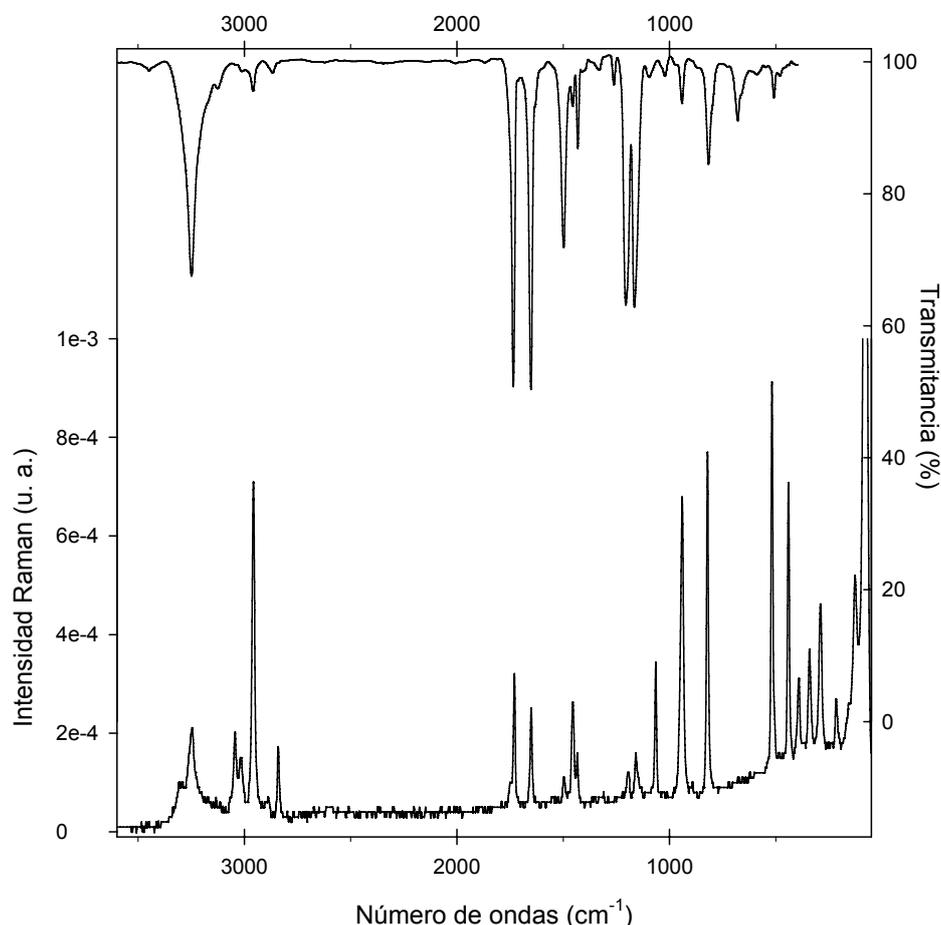


**Figura 11.5** Modelos moleculares y numeración atómica para las dos principales conformaciones del  $[\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)}]_2\text{CO}$

#### 11.1.1.1.2 Análisis vibracional

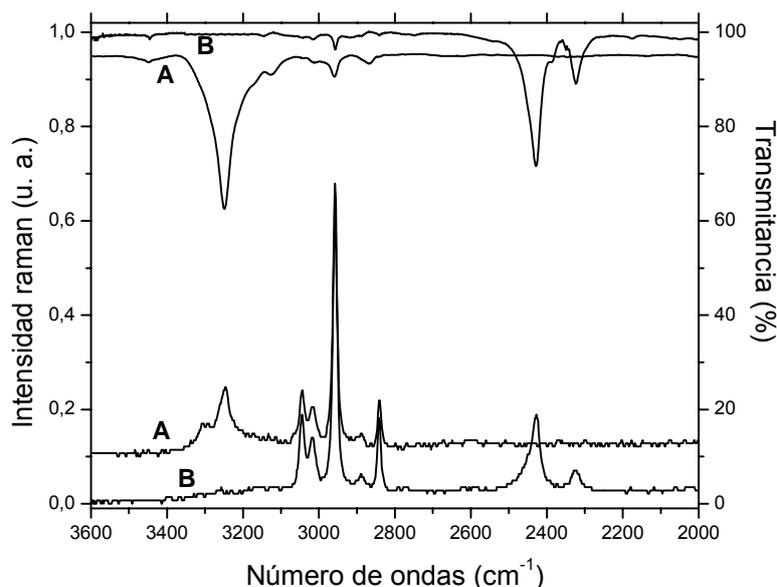
Los espectros IR y Raman del compuesto medidos en fase sólida se muestran en la Figura 11.6. Los 60 modos normales de vibración del  $[\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)}]_2\text{CO}$  son activos en infrarrojo y Raman y pueden ser clasificados como 30 modos *A* y 30 modos *B* en el grupo puntual de simetría  $C_2$ , este grupo puntual de simetría es el observado en el análisis de la molécula por difracción de rayos X. Una asignación tentativa de todas las bandas observadas en IR fue realizada por comparación con números de onda obtenidos del cálculo teórico de frecuencias y también por comparación con moléculas similares previamente

reportadas.<sup>[1, 5-9]</sup> La asignación completa de los 60 modos normales de vibración de la molécula  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$  se presenta en el Apéndice VII (sección 15.7.1).



**Figura 11.6** Espectros FTIR (trazo superior) y Raman (trazo inferior) del  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$  medidos en fase sólida

El análisis del espectro IR del derivado deuterado  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{D})]_2\text{CO}$  facilitó la asignación de las absorciones observadas para el compuesto en estudio. Se conoce que el intercambio de un átomo de hidrógeno por deuterio en aminas produce un corrimiento de la absorción de los grupos N–H de  $3480\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  a  $2590\text{--}2430\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[1, 8, 10, 11]</sup> Para la *N,N'*-di(metoxicarbonilsulfenil) urea, la absorción intensa a  $3247\text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR asignada al modo de estiramiento del grupo N–H se desplaza a  $2429\text{ cm}^{-1}$  con la deuteración. Un efecto similar fue observado en el espectro Raman, donde los modos  $\nu(\text{N-H})$  y  $\nu(\text{N-D})$  se observan a  $3246\text{ cm}^{-1}$  y  $2427\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Los espectros IR y Raman de la Figura 11.7 muestran el desplazamiento isotópico del grupo N–H, cuando el átomo de hidrógeno es intercambiado por un átomo de deuterio.



**Figura 11.7** Región de estiramiento N–H en los espectros IR y Raman del  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})_2\text{CO}$  (A) normal y (B) deuterado

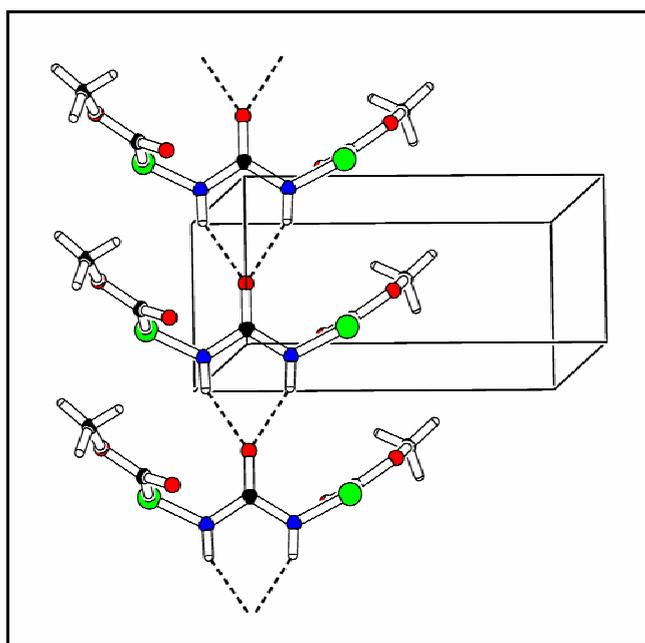
Una de las bandas más intensas observadas en el espectro Raman de la Figura 11.6 centrada a  $2958\text{ cm}^{-1}$  es asignada al modo de estiramiento simétrico del grupo  $\text{CH}_3$ . Las absorciones más intensas del espectro IR a  $1732$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a los modos antisimétrico y simétrico de los grupos  $\text{C}=\text{O}$ , respectivamente. A su vez en el espectro IR (Figura 11.6) se destacan las señales correspondientes al modo de deformación del N–H a  $1431\text{ cm}^{-1}$  y absorciones intensas centradas a  $1206\text{ cm}^{-1}$  ( $1195\text{ cm}^{-1}$  en Raman) asignadas al modo de deformación antisimétrica del grupo  $\text{CH}_3\text{-O}$  y  $1167\text{ cm}^{-1}$  asignada al modo de estiramiento antisimétrico del grupo  $\text{C-O-C}$ . Un modo de vibración que se observa acentuado en el espectro Raman a  $1065\text{ cm}^{-1}$  es debido al estiramiento simétrico del  $\text{N-C-N}$ , el cual no es observado en el espectro IR. El modo de deformación del grupo  $\text{O-C=O}$  aparece como una señal intensa en el espectro Raman a  $821\text{ cm}^{-1}$  y a  $815\text{ cm}^{-1}$  en IR como una señal muy poco intensa. En cambio, la señal intensa en IR a  $677\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de deformación fuera del plano del grupo  $\text{OC}(\text{O})\text{S}$ . Finalmente el modo de deformación del  $\text{O=C-S}$  es asignada a la señal más intensa del espectro Raman a  $517\text{ cm}^{-1}$  ( $509\text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR).

#### 11.1.1.1.3 Análisis estructural por difracción de rayos X

La estructura molecular de la *N,N'*-di(metoxicarbonilsulfenil) urea fue estudiada mediante la técnica de difracción de rayos X. La sustancia cristaliza en el

sistema cristalino ortorrómbico (grupo espacial  $P2_12_12$ ) con dos moléculas por celda unidad.

Las moléculas se ordenan en la red cristalina formando una estructura polimérica a lo largo del eje  $c$  mediante uniones de puentes de hidrógeno. Cada molécula participa en la formación de dos de estos enlaces con moléculas vecinas a través de la interacción de los grupos amida ( $N-H$ ) de una molécula y el enlace carbonílico ( $C=O$ ) central de otra, tal como se muestra en la Figura 11.8.



**Figura 11.8** Vista a través del eje  $b$  del empaquetamiento cristalino del  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$  mostrando los enlaces  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$  de la estructura polimérica extendida a lo largo del eje  $c$ . El eje  $a$  del cristal es horizontal

Las distancia y ángulos de enlace que caracterizan esta unión  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$  son:  $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2.779 \text{ \AA}$  y  $\angle(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}) = 149.2^\circ$ . Este tipo de arreglo molecular hace que el resto central  $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{S}-$  de la molécula adopte una estructura básicamente planar con una conformación anti-anti (enlace  $\text{S}-\text{N}$  anti respecto al enlace opuesto  $\text{C}-\text{N}$ ) en el cristal.

Siguiendo la clasificación propuesta por Jeffrey<sup>[12]</sup> para la fuerza de las uniones puentes de hidrógeno, el compuesto en estudio puede considerarse como conformado por “enlaces de hidrógeno moderados”,<sup>1</sup> ver Tabla 11.1.

**Tabla 11.1** Puentes de hidrógeno fuertes, moderados y débiles siguiendo la clasificación de Jeffrey<sup>[12]</sup> para la  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$

Tipo de puente de hidrógeno	fuerte	moderado	débil
Tipo de interacción	fuertemente covalente	mayormente electrostático	electrostático/dispersivo
longitud de enlace (Å)			
H...A	1.2 – 1.5	1.5 - 2.2	> 2.2
<b>H...O[CH<sub>3</sub>OC(O)SNH]<sub>2</sub>CO</b>		<b>2.004</b>	
X-H versus H...A	X-H » H...A	X-H < H...A	X-H << H...A
<b>N-H &lt; H...O</b>		<b>0.86 &lt; 2.04</b>	
X...A [ Å ]	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	> 3.2
<b>N...O[CH<sub>3</sub>OC(O)SNH]<sub>2</sub>CO</b>		<b>2.779</b>	
ángulo de enlace ( ° )	170 – 180	> 130	> 90
<b>∠ (N-H...O)</b>		<b>149.24</b>	

Según cálculos químico cuánticos, la forma más estable para la molécula en fase gaseosa es diferente a la observada en fase sólida. En efecto, la estructura optimizada a partir de la geometría obtenida en fase cristalina resultó estar 1.9 kcal/mol por encima de la conformación más estable para la molécula libre. Este cambio en la preferencia conformacional entre ambas fases debe estar relacionado con la presencia de interacciones intermoleculares presentes en el cristal.

#### 11.1.1.1.4 Comparación de la estructura molecular experimental y calculada

Como se comentó en párrafos anteriores, en grupo central sulfenil-ureásico de la molécula de  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})_2\text{CO}$  es básicamente planar, adoptando una conformación anti-anti en el cristal. Sin embargo los resultados teóricos predicen una estructura no-planar en fase gaseosa (los grupos N–H están separados por un ángulo cercano a 10°), con una conformación anti-syn como la forma más estable.

En la Tabla 11.2 se muestran los resultados experimentales obtenidos por difracción de rayos X y los parámetros geométricos optimizados para un arreglo de 3 moléculas de  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})_2\text{CO}$ . El refinamiento estructural empleado y el

<sup>1</sup> Según Jeffrey, los puentes de hidrógeno se clasifican en débiles, moderados y fuertes. Se dice que un puente de hidrógeno es moderado (llamado también normal) cuando su fuerza es similar a aquellas que se presentan en moléculas de agua o en carbohidratos y son asociados con energías en el rango de 4–15 kcal mol<sup>-1</sup>. [12] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford, 1997.

método de análisis se detalla en Apéndice II (sección 15.2.1.4), en el mismo se presenta en formato de tablas las coordenadas atómicas, los parámetros de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X del compuesto. Estudios experimentales y teóricos realizados previamente para micro-clusters de moléculas de urea demostraron que se producen asociaciones intermoleculares que pueden afectar la estructura molecular.<sup>[13, 14]</sup>

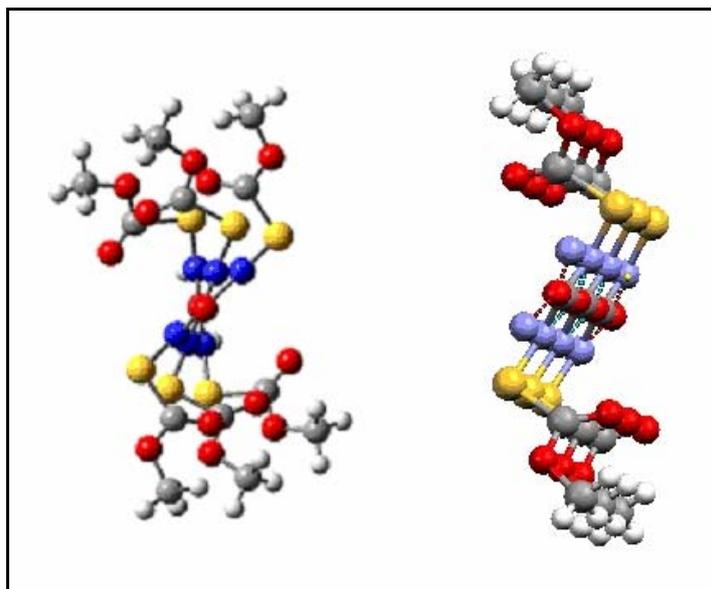
Siguiendo la idea del párrafo anterior y con la finalidad de determinar el efecto de los puentes de hidrógeno en la estructura molecular de la  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$  se realizaron cálculos teóricos (B3LYP/6-311++G\*\*) para un arreglo de 3 moléculas de  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$  en un esfuerzo por simular el empaquetamiento cristalino. Las geometrías optimizadas para este arreglo se presentan en la Tabla 11.2.

**Tabla 11.2** Parámetros geométricos experimentales y calculados (B3LYP/6-311++G\*\*) para la  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$

Parámetro <sup>a</sup>	Experimental	Calculado		
		$[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$		Arreglo de 3 moléculas de $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}^d$
	Rayos X	<i>anti-anti</i> <sup>b</sup>	<i>anti-syn</i> <sup>c</sup>	
S-N	1,667(2)	1,693	1,690	1,690
S-C	1,782(2)	1,813	1,825	1,813
<b>O3=C2</b>	<b>1,222(4)</b>	<b>1,203</b>	1,208	<b>1,221</b>
O4-C7	1,333(3)	1,337	1,337	1,335
O4-C8	1,450(3)	1,447	1,449	1,448
<b>N6-C2</b>	<b>1,365(2)</b>	<b>1,401</b>	1,400	<b>1,382</b>
<b>C2-N9</b>	<b>1,365(2)</b>	<b>1,401</b>	1,388	<b>1,381</b>
C7-O4-C8	116,9(2)	116,1	116,1	116,5
<b>C2-N6-S1</b>	<b>121,0(2)</b>	<b>121,4</b>	128,3	<b>121,9</b>
O3-C2-N9	122,4(1)	124,4	124,9	123,4
<b>N9-C2-N6</b>	<b>115,3(3)</b>	<b>111,2</b>	114,6	<b>113,1</b>
$\phi(\text{COC}(\text{O}))$	0,85	0,30	-0,63	7,80
$\phi(\text{O})\text{CSN}$	6,20	-5,00	-2,09	-3,04
$\phi(\text{SNC}(\text{O}))$	<b>0,23</b>	<b>-3,34</b>	175,42	<b>0,08</b>
d(N-H)	0,86	-	-	1,016
d(H...O)	2,004	-	-	1,999
d(N...O)	2,779	-	-	2,900
$\angle(\text{N-H}\cdots\text{O})$	149,2	-	-	150,8

<sup>a</sup> Valores en Å y ° (para numeración atómica ver Figura 11.5). <sup>b</sup> La conformación que adopta el compuesto en fase sólida. <sup>c</sup> La conformación más estable del compuesto en fase gaseosa, encontrada teóricamente. <sup>d</sup> Datos teóricos para el alineamiento de 3 moléculas. Se marcó en negrita las principales diferencias entre los resultados experimentales y teóricos (para 1 y 3 moléculas de  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$ ).

Los resultados teóricos de la Tabla 11.2 para el alineamiento de 3 moléculas de  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$  muestran sorprendentemente una estructura local plana del resto  $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{S}-$ , como se puede observar en la Figura 11.9. Así las interacciones tipo puentes de hidrógeno  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$  presentes en el cristal parecen ser responsables de la planaridad de la molécula alrededor del enlace  $\text{C}2=\text{O}3$  del resto ureásico.

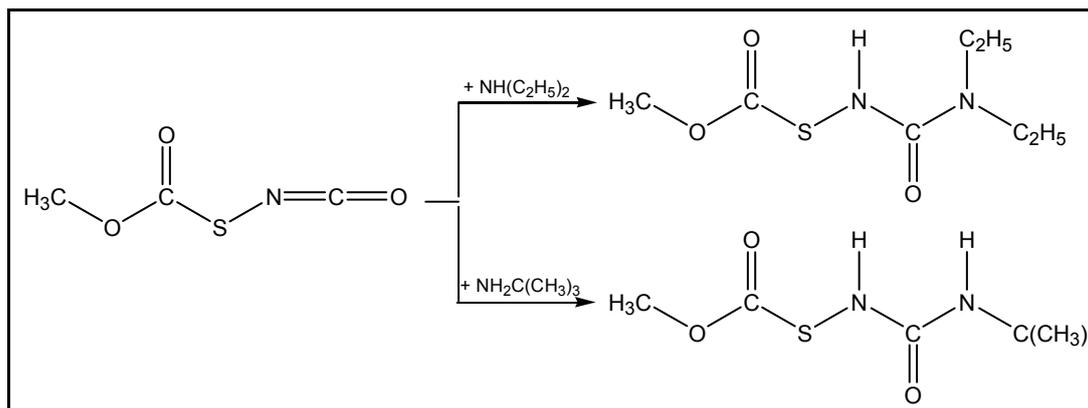


**Figura 11.9** Arreglo molecular calculado (B3LYP/6-311++G\*\*) para 3 moléculas de  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}]_2\text{CO}$  (izquierda) y un extracto de 3 moléculas alineadas a lo largo del eje  $c$  (derecha)

Adicionalmente se observó que la presencia de los puentes de hidrógeno en la estructura cristalina pueden afectar los parámetros geométricos de la molécula, los cuales son mejor reproducidos teóricamente por el arreglo de 3 moléculas de  $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{CO}$  que simulan el empaquetamiento cristalino, (ver los resultados marcados en negrita de la Tabla 11.2).

#### 11.1.1.2 Síntesis y caracterización de derivados $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$

La síntesis de los derivados de urea  $N,N$ -dietil  $N'$ -metoxicarbonilsulfenil urea y  $N$ -*ter*-Butil  $N'$ -metoxicarbonilsulfenil urea se la realizó por reacción de adición del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$  con las respectivas aminas, como se muestra en la Figura 11.10.



**Figura 11.10** Esquema de la síntesis seguida para la obtención de las especies  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$  y  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

El procedimiento experimental para la obtención de estas ureas fue el siguiente:

- En un tubo que contenía 15 mmol de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$  puro se condensó un ligero exceso de las aminas correspondientes (16 mmol) a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ . Estas reacciones son exotérmicas, especialmente la realizada con  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . La mezcla de reacción se dejó llegar a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantuvo con agitación por 1 hora, tiempo después del cual se adicionó acetato de etilo y se separó por filtración un sólido insoluble, la solución obtenida se dejó cristalizar, obteniéndose cristales en forma de láminas de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  y cristales en forma de agujas de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .
- La purificación de estos compuestos se realizó por recristalizaciones sucesivas de acetato de etilo para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  y de una mezcla de acetato de etilo/tolueno (2/1, v/v) se obtuvo cristales puros de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  cuyo punto de fusión es de  $119 (\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ . El rendimiento de estas reacciones fue del 85 y 90 %, respectivamente.

Estos compuestos son solubles en metanol, etanol, acetona, tetrahidrofurano, acetato de etilo y parcialmente solubles en cloroformo e insolubles en tolueno, hexano y benceno.

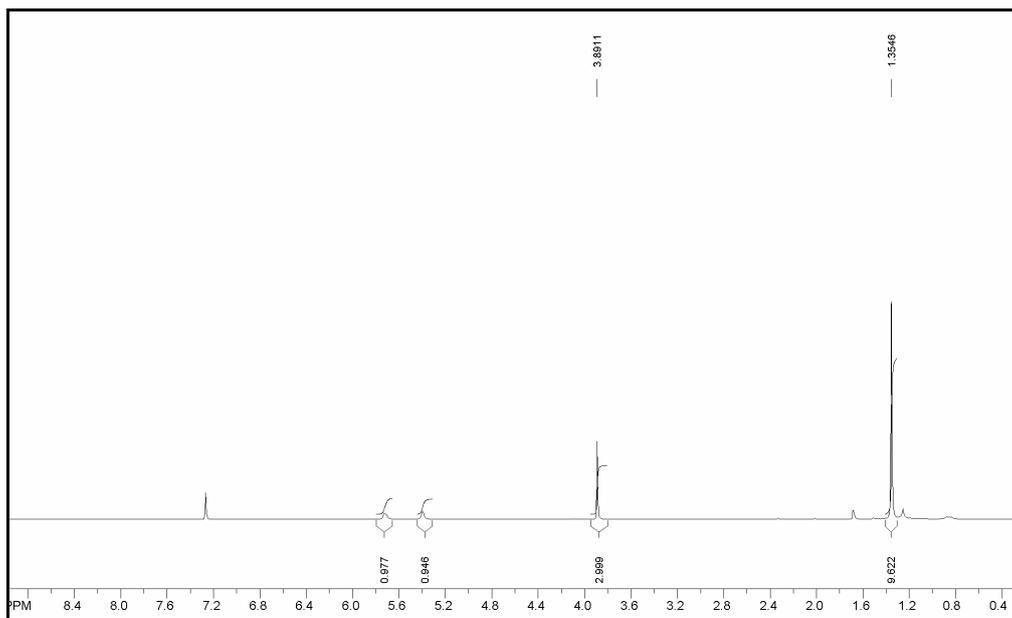
Los nuevos compuestos sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia IR, Raman, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) y espectrometría de masas. Para el compuesto  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  también fue posible la resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X.

La identidad de los ligandos ha sido confirmada por espectrometría de masas, observándose en cada caso los picos moleculares ( $M^+$ ) como señales muy poco intensas a  $m/z = 206$  para ambos compuestos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$  y  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), respectivamente. Los siguientes valores de  $m/z$  fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados de rupturas lógicas<sup>2</sup>: 30 (60,  $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ ), 44 (49,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+$ ), 58 (100,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}=\text{CH}_2^+$ ), 59 (10,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$ ), 72 (20,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{OH}^+$ ) y 101 (28,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}^+$ ) para la especie  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  las principales rupturas se presentan a  $m/z$  igual a: 57 (50,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$ ), 59 (12,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$ ), 107 (100,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}_2^+$ ) y 191 (1,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$ ).

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN medido en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  para la *N,N*-dietil *N'*-metoxycarbonilsulfenil urea  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mostró las señales características de los grupos  $\text{N-H}$  y  $\text{CH}_3\text{O}$  como singletes a 5,62 y 3,86 ppm, respectivamente. Las señales de los grupos  $\text{CH}_2$  se asignan tentativamente a las señales quarteto centradas a 3,36 ppm ( $q$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6,75$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ ) y 3,12 ppm ( $q$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6,78$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ ) y las correspondientes a los grupos  $\text{CH}_3$  se asignan tentativamente a las señales triplete observadas a 1,21 ppm ( $t$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6,69$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ) y 1,15 ppm ( $t$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7,08$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ).

En tanto que el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  medido en  $\text{CDCl}_3$  mostró 4 señales singlete químicamente diferentes a  $\delta = 5,72$  y 5,40 ppm, asignados a los dos grupos  $\text{N-H}$  de la molécula. La señal del grupo  $\text{CH}_3\text{O-}$  se asigna al singlete a 3,89 ppm y por último la señal del grupo  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  se asigna a la señal a 1,35 ppm. La integración del área debajo de estas señales concuerda perfectamente con la asignación propuesta. En la Figura 11.11 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de este ligando.

<sup>2</sup> En paréntesis se muestra la intensidad relativa de los diferentes fragmentos y la signación de los mismos.



**Figura 11.11** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Los desplazamientos químicos de estas dos ureas en el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN muestran señales características de los grupos  $\text{C}=\text{O}$  y de los respectivos restos alquilo de ambas moléculas. Los valores de dichos desplazamientos químicos ( $\delta$  en ppm) se muestran en la Tabla 11.3.

**Tabla 11.3** Valores de desplazamiento químico ( $\delta$  en ppm) de  $^{13}\text{C}$  RMN los derivado ureáicos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$  y  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

$^{13}\text{C}$ RMN (ppm)	$-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{C}=\text{O}$ (S-N-C)	173,8	171,4
$\text{C}=\text{O}$ (C-N-C)	156,9	155,4
$\text{CH}_3\text{O}-$	55,1	54,9
$-\text{C}-$ (terci)		51,2
$-\text{CH}_2-$	43,2	
$-\text{CH}_2-$	42,6	
$-(\text{CH}_3)_3$		28,9
$-\text{CH}_3$	14,8	
$-\text{CH}_3$	12,1	

La asignación de los carbonos alifáticos del resto  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$  del respectivo ligando es tentativa.

Las bandas más significativas en los espectros IR de estos compuestos son las correspondientes a los grupos  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  mostrada a modo de ejemplo

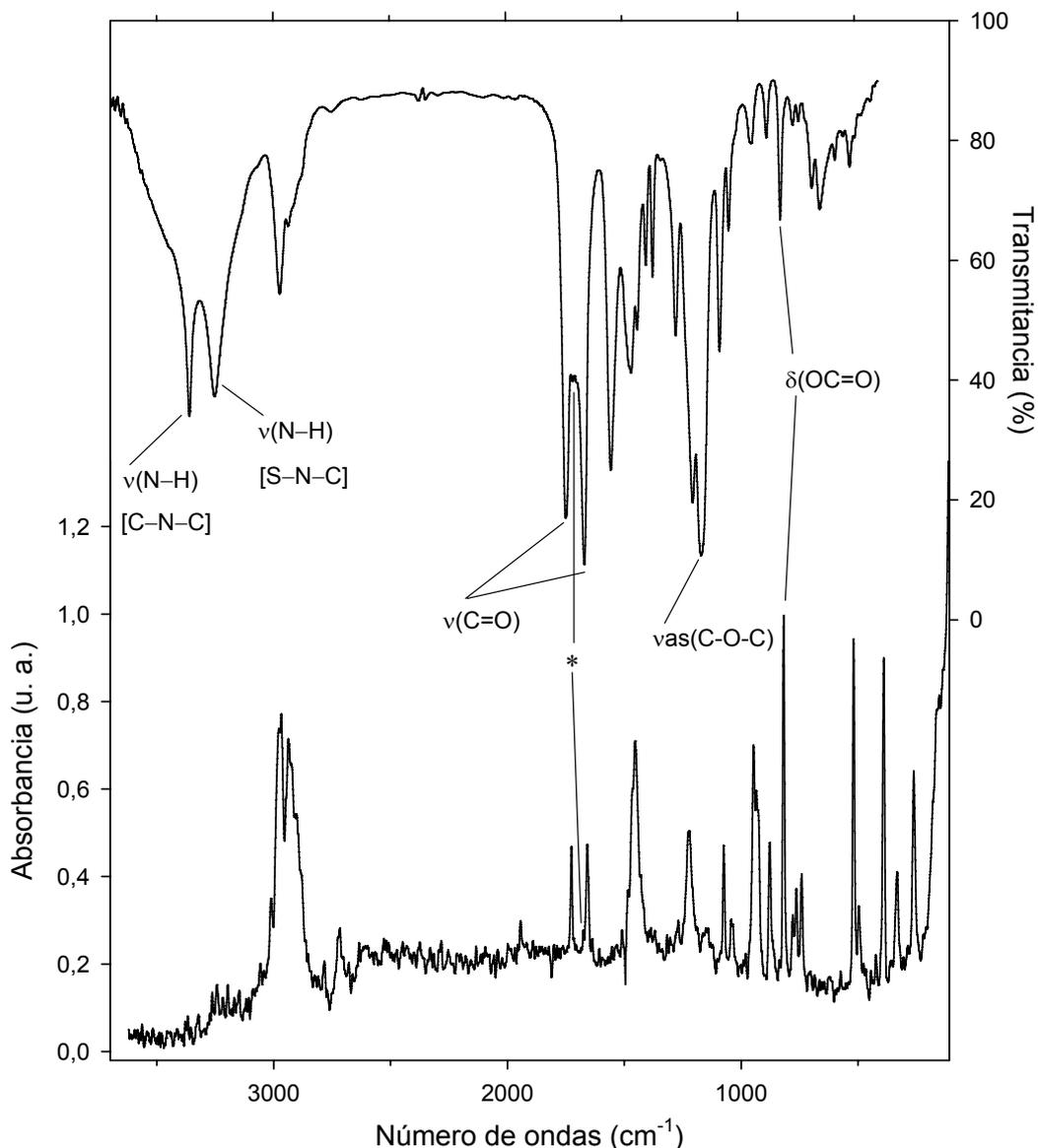
en la Figura 11.12 para el  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$ . En tanto que para el  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(C}_2\text{H}_5)_2$  este espectro se presenta en Apéndice VI (sección 16.6.1). La caracterización espectroscópica por IR de los principales modos normales de vibración de los dos compuestos se presenta en la Tabla 11.4, la misma fue realizada por comparación con espectros IR de moléculas similares<sup>[4, 15]</sup> y en comparación con los otros derivados carbamato y tiocarbamato que se presentarán posteriormente.

**Tabla 11.4** Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales de los principales modos normales de vibración de  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)NR}^1\text{R}^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$  y  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C(CH}_3)_3$ )

Experimental		Asignación propuesta
$-\text{C(O)N(C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{C(O)N(H)C(CH}_3)_3$	
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	
	3359 s	$\nu(\text{N-H})$
3274 s	3250 s	$\nu(\text{N-H})$
1735 vs	1741 vs	$\nu(\text{C=O})$ [O-C(O)-S]
1698	1694	$\nu(\text{C=O})^{**}$
1655 vs	1659 vs	$\nu(\text{C=O})$ [N-C(O)-N]
	1546 s	$\delta(\text{N-H})$ [C-N-C]
1474 s	1470 m	$\rho_s(\text{CH}_3)_3 / \rho_s(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
1440 m	1432 m	$\delta(\text{N-H})$ [S-N-C]
1273 m	1267 m	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C-C})$
1192 s	1192 s	$\nu_{\text{as}}(\text{N-C-N}) + \rho(\text{N-H})$
1149 vs	1156 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$
	1079 m	$\delta(\text{N-(CH}_3)_3)$
1049 w	1040 w	$\nu(\text{N-C})$ [S-N-C]
887 vw	877 w	$\nu(\text{S-N})$
815 w	817 w	$\delta(\text{O-C=O})$
781 vw	766 vw	$\bar{\delta}_{\text{oop}}$ [NC(O)N]
675 w	647 m	$\bar{\delta}_{\text{oop}}$ [OC(O)S]

<sup>a</sup> Intensidad de las bandas: vs =muy intenso, s =intenso, m = medio, w = débil, vw =muy débil.

\*\* modo de vibración del enlace C=O del acetato de etilo (usado como solvente de recristalización).



**Figura 11.12** Espectros vibracionales del  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$ . Trazo superior: espectro FTIR del compuesto medido en fase sólida. Trazo inferior: espectro FT-Raman del sólido a temperatura ambiente medido en fase sólida en un accesorio para sólidos, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG y 80 mW de potencia. La absorción marcada con \* corresponde al  $\nu(\text{CO})$  del acetato de etilo,  $\text{CH}_3\text{C(O)OC}_2\text{H}_5$

Como se puede observar el espectro Raman de la Figura 11.12, las señales más intensas del mismo son debidas a los modos de deformación de los grupos  $-\text{OC(O)}-$  y  $-(\text{O})\text{CS}-$ .

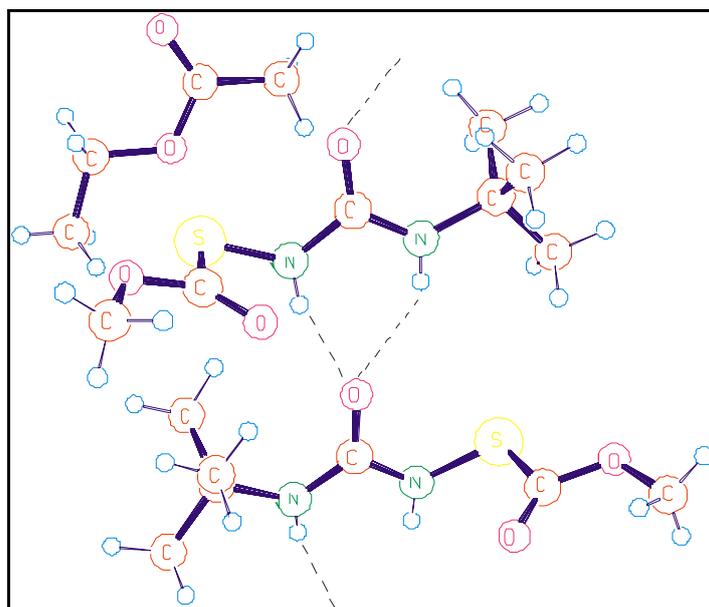
Además de la caracterización espectroscópica fue posible obtener el patrón de difracción por rayos X del compuesto  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$ , para el

cual se obtuvieron cristales aptos para dicha medida por recristalización en una solución de acetato de etilo/tolueno (2/1, v/v).

La sustancia cristaliza en el sistema cristalino monoclinico (grupo espacial  $P2(1)/n$ ), conteniendo 8 moléculas de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  y 4 moléculas de solvente  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$  por celda unidad, cuyos parámetros son:  $a = 1028,72(9)$ ,  $b = 936,48(5)$ ,  $c = 2657,70(2)$  pm y  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 90,010(7)^\circ$ .

La estructura consiste en moléculas unidas por dos tipos de puentes de hidrógeno intermoleculares  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ , uno bifurcado<sup>3</sup> [ $d(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 2,948 \text{ \AA}$ ]<sup>4</sup> (dos átomos donores por un átomo aceptor) y otro puente de hidrógeno normal [ $d(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 2,833 \text{ \AA}$ ] (un átomo donador por un átomo aceptor), como se muestra en la Figura 11.13.

Interacciones moleculares hacen que se forme un aducto del compuesto con el solvente en relación ligando/solvente (2/1), siendo en este caso una molécula de  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ .



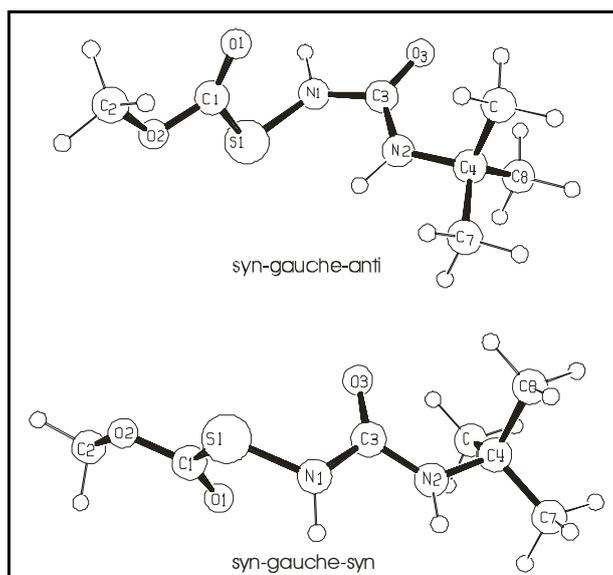
**Figura 11.13** Estructura cristalina del ligando  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  e interacciones  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$

<sup>3</sup> Puente de hidrógeno bifurcado, se llama así cuando la separación de las dos distancias  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ , son diferentes, la interacción más corta es llamada componente mayor mientras que la más larga es llamada componente menor del enlace bifurcado.[16]T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.

<sup>4</sup> Distancia promedio de las dos diferentes distancia  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$  que componen el puente de hidrógeno bifurcado de la molécula:  $[(2,829 + 3,066)/2 = 2,948 \text{ \AA}]$

Los parámetros geométricos de los átomos que participan en la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares se ven afectados, siendo los únicos grupos que participan de este tipo de enlaces uno de los C=O y los dos N–H. Así, la longitud de enlace del grupo carbonilo C=O que participa en la formación del puente de hidrógeno bifurcado es 1,241(3) Å, mientras que para el C=O que participa en la formación del puente de hidrógeno normal es 1,233(3) Å. La distancia de enlace de los grupos C=O que no participan en este tipo de interacciones es igual a 1,190(3) Å.

La estructura molecular del compuesto presenta una simetría local plana alrededor del resto –SN(H)C(O)N(H)–. La disposición espacial de la molécula alrededor del grupo central –C(O)SN(H)C(O)– es *syn-gauche-syn*, esto nos lleva a un valor de ángulo diedro alrededor del enlace S–N igual a 88,13°. El valor calculado para este parámetro es de 77,82° (B3LYP/6-311++G\*\*). Sin embargo, la conformación obtenida teóricamente es diferente a la observada experimentalmente, en este caso *syn-gauche-anti* alrededor de los enlaces simples C–S, S–N y N–C del grupo central –C(O)SN(H)C(O)–. Este cambio en la preferencia conformacional entre ambas fases debe estar relacionado con la presencia de interacciones intermoleculares presentes en el cristal, siendo este fenómeno también observado para la *N,N'*-di(metoxicarbonilsulfenil) urea, previamente descrita. En la Figura 11.14 se muestra el esquema molecular de las dos conformaciones más estables del  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$  calculada (B3LYP/6-311++G\*\*), con la respectiva numeración atómica.



**Figura 11.14** Diagrama molecular de las dos conformaciones más estables calculadas (B3LYP/6-311++G\*\*) del  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)N(H)C(CH}_3)_3$  y la numeración atómica respectiva

En la Tabla 11.5 se listan parámetros geométricos seleccionados experimentales comparados con valores teóricos (B3LYP/6-311++G\*\*) para la conformación más estable de este compuesto. El refinamiento estructural empleado y el método de análisis se detalla en Apéndice II (sección 15.2.1.5), en el mismo se presenta en formato de tablas las coordenadas atómicas, los parámetros de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

**Tabla 11.5** Parámetros geométricos experimentales y teóricos seleccionados para la conformación más estable del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$

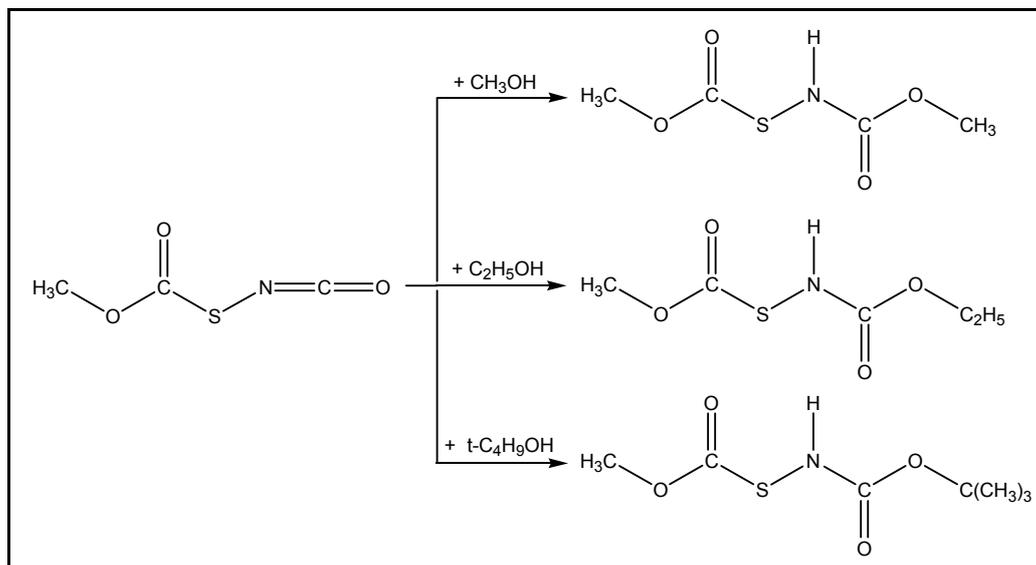
Parámetro <sup>a</sup>	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$	
	Experimental	Calculado <sup>b</sup>
	Rayos X	<i>syn-gauche-syn</i>
C1=O1	1,190(3)	1,190
C1-S	1,775(3)	1,800
N1-S	1,648(3)	1,690
N1-C3	1,377(3)	1,410
C3=O3	1,241(3)	1,210
C3-N2	1,328(3)	1,360
C1-S-N1	100,92(13)	100,55
S-N1-C3	122,7(2)	120,8
N1-C3-O3	120,6(3)	122,3
O3-C3-N2	124,2(3)	125,5
$\delta$ (O1=C1-SN1)	-0,04	5,51
$\delta$ (C1S-N1C3)	88,13	77,82
$\delta$ (SN1-C3O3)	7,22	5,58

<sup>a</sup> valores en Å y grados, para numeración atómica ver Figura 11.14. <sup>b</sup> conformación más estable calculada (B3LYP/6-311++G\*\*), *syn-gauche-syn* alrededor de los enlaces simples C-S, S-N y N-C.

### 11.1.2 Síntesis y caracterización de derivados carbamato $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$

El procedimiento experimental para la obtención de derivados de la reacción de adición del isocianato de metoxicarbonilsulfenilo con los respectivos alcoholes, se realizó siguiendo una ruta sintética análoga a la reportada para la obtención de derivados tiocarbamato de O-alquilo.<sup>[2, 3]</sup> Como esta serie de derivados representa compuestos nuevos, los detalles de síntesis de los ligandos se presentan en este trabajo.

El esquema de las reacciones de esta serie de derivados se muestra en la Figura 11.15.



**Figura 11.15** Método de síntesis para la obtención de carbamatos de O-alquilo N-metoxicarbonil sulfenilo

Los tres derivados carbamato se obtuvieron mediante la reacción de adición de los respectivos alcoholes (previamente destilados y secados) sobre el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNCO}$  (previamente sintetizado).<sup>[4]</sup> Cantidades equimolares de los alcoholes correspondientes se fueron adicionando sobre el compuesto isocianato, con agitación y a una temperatura de  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, luego se dejó 1 hora más a temperatura ambiente. Los compuestos así obtenidos se manejaron al aire, los mismos son estables en estas condiciones. En todos los casos se trabajó con línea de vacío y/o bajo atmósfera de gases inertes (argón o nitrógeno).

La purificación de los carbamatos de O-metilo/etilo N-metoxicarbonil sulfenilo se lo realizó por cromatografía en columna usando como solvente eluyente una mezcla de acetato de etilo/hexano (2/1, v/v). Estos dos compuestos son líquidos a temperatura ambiente. En cambio el carbamato de O-*t*-butilo N-metoxicarbonil sulfenilo es sólido y fue purificado por sublimación a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1 \times 10^{-3}$  mbar de presión o bien por recristalización de una mezcla de acetato de etilo/hexano (2/1, v/v), obteniéndose cristales puros de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  cuyo punto de fusión es de  $61 (\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ . El rendimiento de estas reacciones fue superior al 95 %.

Estos compuestos son solubles en metanol, etanol, cloroformo, acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano y parcialmente solubles en hexano, tolueno y éter etílico e insolubles en agua y benceno.

Las tres especies sintetizadas fueron caracterizadas por espectroscopia IR, Raman, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) y espectrometría de masas. Fue posible obtener un monocristal del compuesto  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  a partir de recristalizaciones utilizando una mezcla de solventes acetato de etilo/tolueno (2/1, v/v). A partir de este cristal fue posible la resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X.

La identidad de los compuestos ha sido confirmada por espectrometría de masas, observándose en cada caso los picos moleculares ( $\text{M}^+$ ) como señales muy poco intensas a  $m/z = 165$ ,  $179$  y  $207$  para los compuestos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), respectivamente. Las principales señales observadas en el espectro fueron asignados a rupturas lógicas. Los siguientes valores de  $m/z$  fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados<sup>5</sup>:  $15$  ( $100$ ,  $\text{CH}_3^+$ )<sup>6</sup>,  $59$  ( $95$ ,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$ )<sup>7</sup> y  $76$  ( $85$ ,  $\text{O}=\text{CS}(\text{H})\text{N}(\text{H})^+$ ) del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ . En tanto que para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$  las principales rupturas se presentan a  $m/z$  igual a:  $15$  ( $40$ ,  $\text{CH}_3^+$ ),  $29$  ( $100$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ),  $59$  ( $50$ ,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$ ) y  $107$  ( $20$ ,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}_2^+$ ). Y por ultimo para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  las dos rupturas más importantes observadas en el espectro de masas corresponden a los fragmentos:  $57$  ( $100$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$ ) y  $107$  ( $20$ ,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SNH}_2^+$ ).

Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN, han sido medidos utilizando como disolvente  $\text{CDCl}_3$ . Espectros de  $^1\text{H}$  para los compuestos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) se muestran en las Figura 11.16, Figura 11.17 y Figura 11.18, respectivamente. Son de destacar que las señales correspondientes a los grupos,  $\text{CH}_3\text{O}$  y  $\text{N-H}$  aparecen como singletes (este ultimo como una señal muy ancha entre  $5,5$  y  $6,5$  ppm) y para el grupo  $\text{CH}_3\text{O}$  entre  $3,7$  y  $4,0$  ppm. En tanto que las señales del grupo etilo correspondientes a los  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  del compuesto respectivo aparece como señales cuatriplete y triplete con  $^3J_{\text{HH}} = 6,79$  Hz y  $^3J_{\text{HH}} = 6,83$  Hz, respectivamente.

<sup>5</sup> En paréntesis se muestra la intensidad relativa de los diferentes fragmentos junto con la asignación de los mismos.

<sup>6</sup> Fragmentos obtenidos por ruptura inductiva.

<sup>7</sup> Fragmentos obtenidos por ruptura alfa.

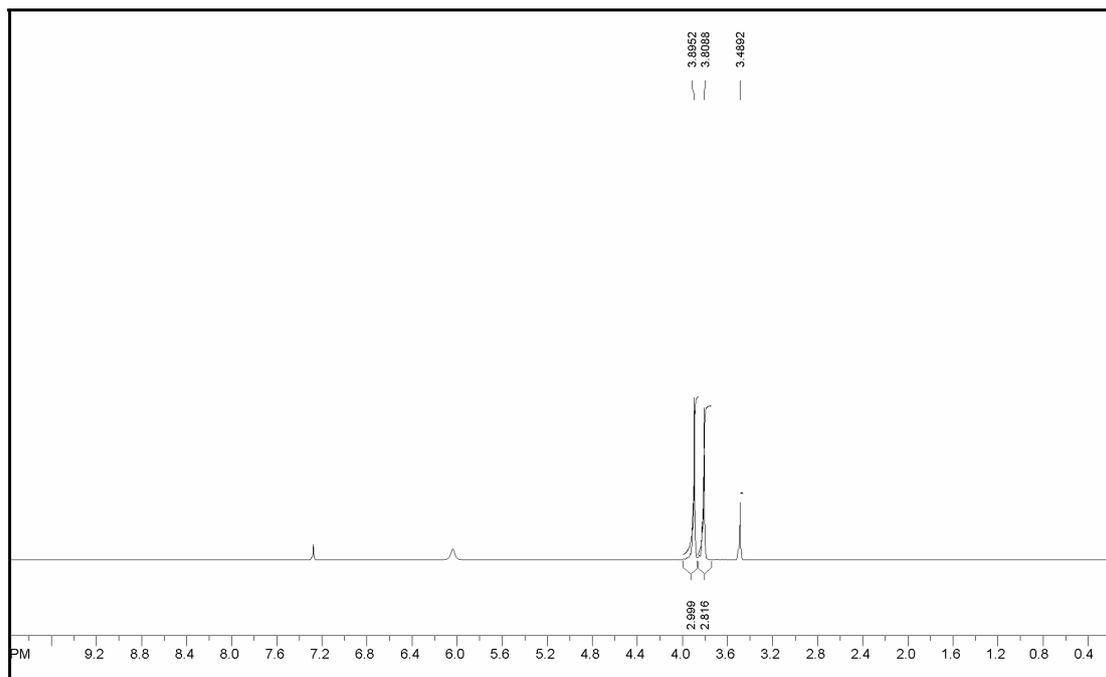


Figura 11.16 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ . \* corresponde a los hidrógenos del reactivo,  $\text{CH}_3\text{OH}$

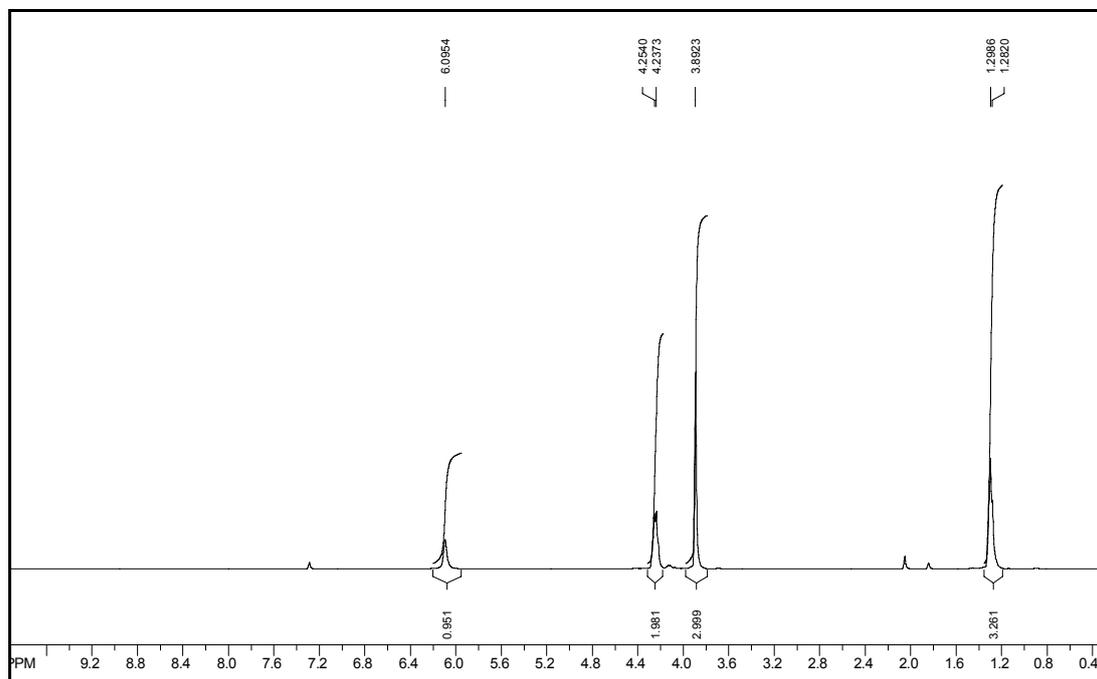


Figura 11.17 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$

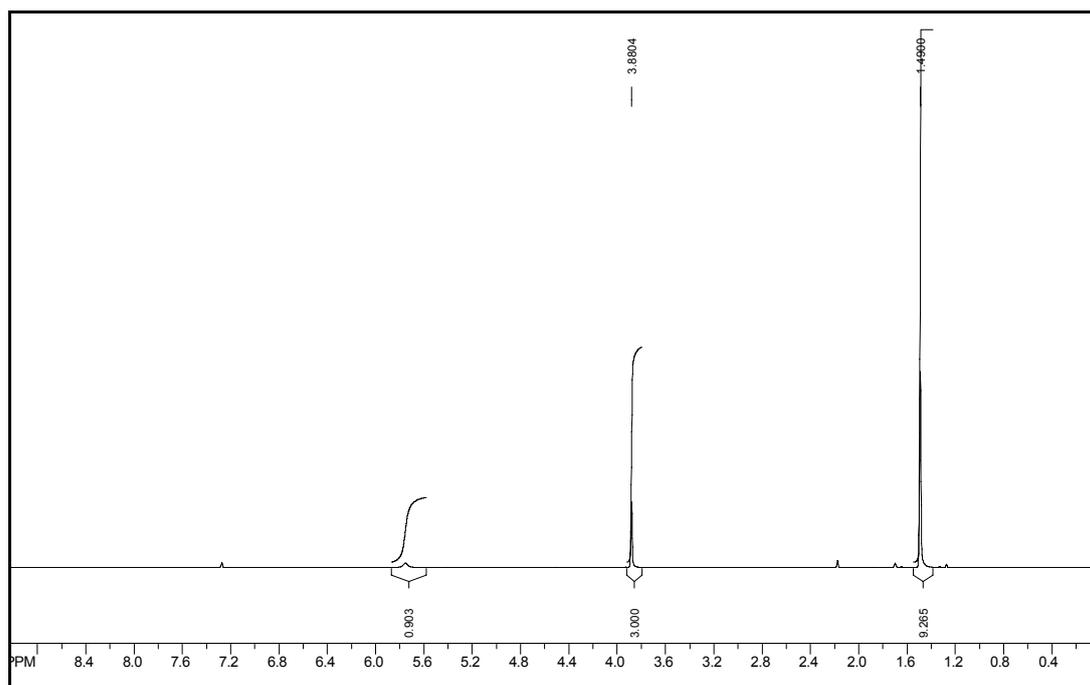


Figura 11.18 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

Todos los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN fueron medidos desacoplados a  $^1\text{H}$ . Para los ligandos carbamato de O-alquilo N-metoxicarbonilo estas señales se muestran en la Tabla 11.6.

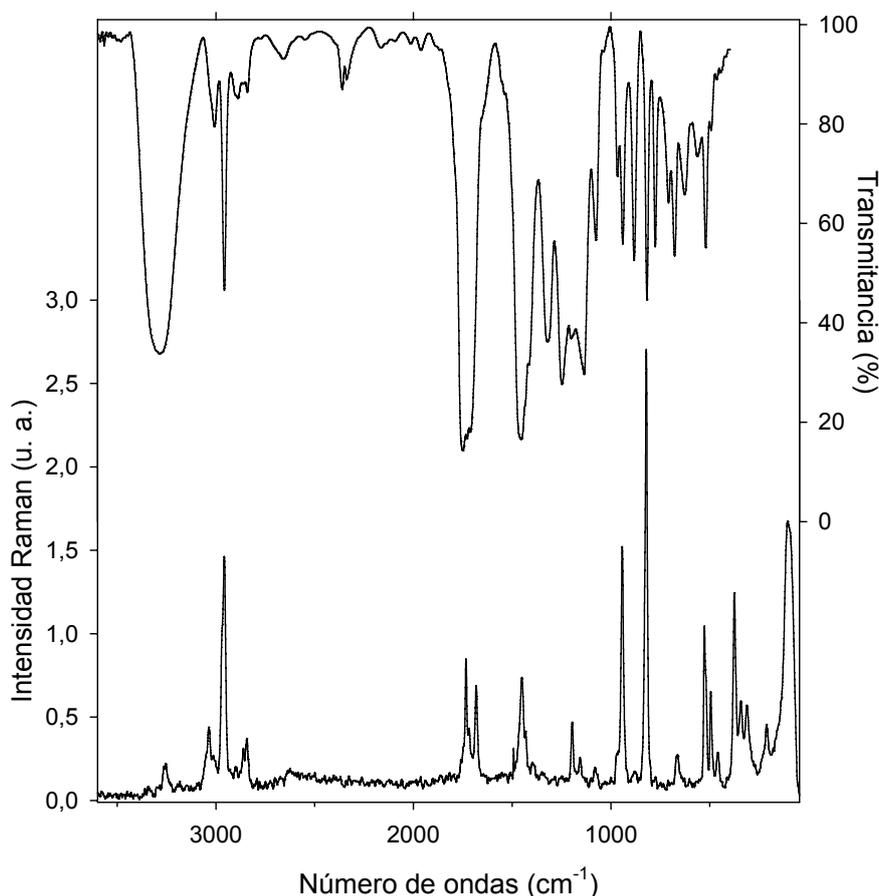
Tabla 11.6 Valores de  $^{13}\text{C}$  RMN de los ligandos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  y  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

RMN $^{13}\text{C}$ (ppm)	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{C}=\text{O}$ ( $\text{S}-\text{C}=\text{O}$ )	171,1	171,3	171,5
$\text{C}=\text{O}$ ( $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ )	156,8	156,4	155,0
$-\text{C}-$ (terci)			82,7
$-\text{CH}_2-$		63,3	
$\text{CH}_3\text{O}-$ (vecino al átomo de S)	54,8	54,8	54,6
$\text{CH}_3\text{O}-$ (vecino al átomo de N)	54,1		
$-(\text{CH}_3)_3$			28,0
$-\text{CH}_3$		14,3	

Estos valores de  $^{13}\text{C}$  RMN son consistentes con otros valores encontrados para compuestos similares.<sup>[4]</sup>

Los espectros IR-Raman que presentan los compuestos carbamato de O-metilo/etilo N-metoxicarbonil sulfenilo son muy similares. Las bandas más

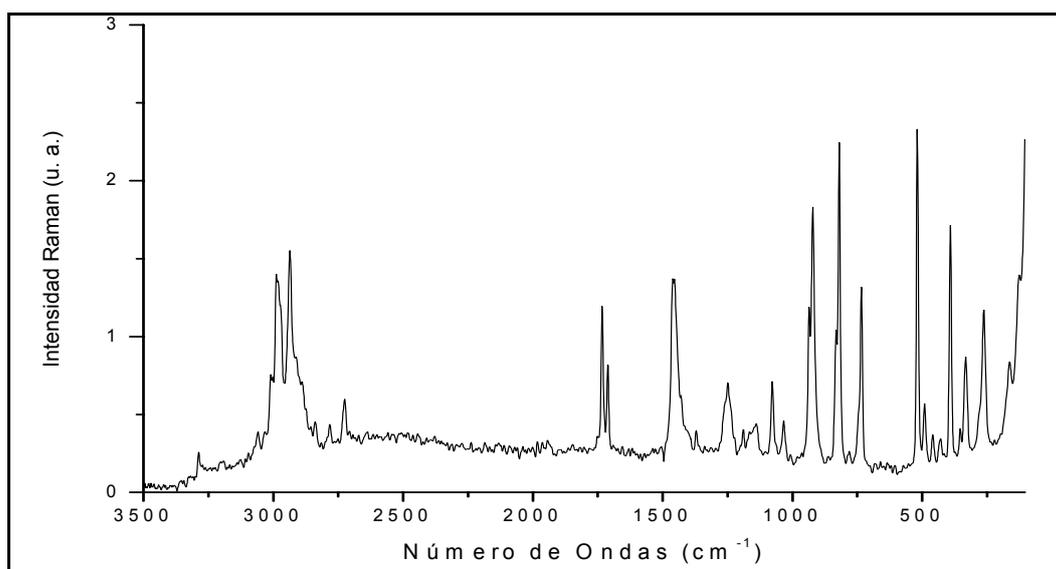
significativas de los espectros IR de estos corresponden a los modos de estiramiento de los grupos amida [ $\nu(\text{N-H})$ ], carbonilo [ $\nu_s(\text{CO})$  y  $\nu_{as}(\text{CO})$ ], metoxicarbonilo [ $\nu_{as}(\text{C-O-C})$ ], metoxilo [ $\nu(\text{CH}_3\text{-O})$ ] y  $\nu(\text{S-N})$  y a los modos de deformación fuera del plano de los grupos [ $\text{OC(O)N}$ ] y [ $\text{OC(O)S}$ ], los cuales aparecen a 3283, 1740, 1721, 1237, 995 y 844  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)OC}_2\text{H}_5$ . La señal más intensa del espectro Raman de este último compuesto es atribuible al modo de estiramiento  $\nu(\text{C-S})$  a 821  $\text{cm}^{-1}$ . Como se mencionó antes, los espectros IR y Raman de los dos compuestos son muy similares, por lo que en la Figura 11.19 se muestra el espectro IR-Raman del compuesto  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)OCH}_3$ . El espectro FTIR del compuesto  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)OC}_2\text{H}_5$  se presenta en el Capítulo de Apéndices (sección 15.6.2).



**Figura 11.19** Espectros vibracionales del  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)OCH}_3$ . Trazo superior: espectro FTIR del líquido medido como película entre ventanas de KBr. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente medido en un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG y 80 mW de potencia

Para el ligando  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  cabe destacar que el espectro IR es similar al de sus pares carbamatos de O-alkilo antes mencionados, pero la asignación de las absorciones difiere, especialmente por las absorciones del grupo  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , así para este compuesto se observan muchos modos vibracionales acoplados como picos muy intensos, correspondiendo los más importantes a los modos:  $[\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O}) + \rho(\text{N}-\text{H})]$  a  $1246 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}) + \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$  a  $1196 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}[(\text{O}-\text{C}(\text{O})) + (\text{C}(\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]$  a  $1137 \text{ cm}^{-1}$ . Otras bandas a destacar en IR son los modos de deformación del grupo  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  y el modo de estiramiento simétrico del mismo grupo a  $833$  y  $735 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El espectro IR de este compuesto se presenta en Apéndice VI (sección 15.6.3).

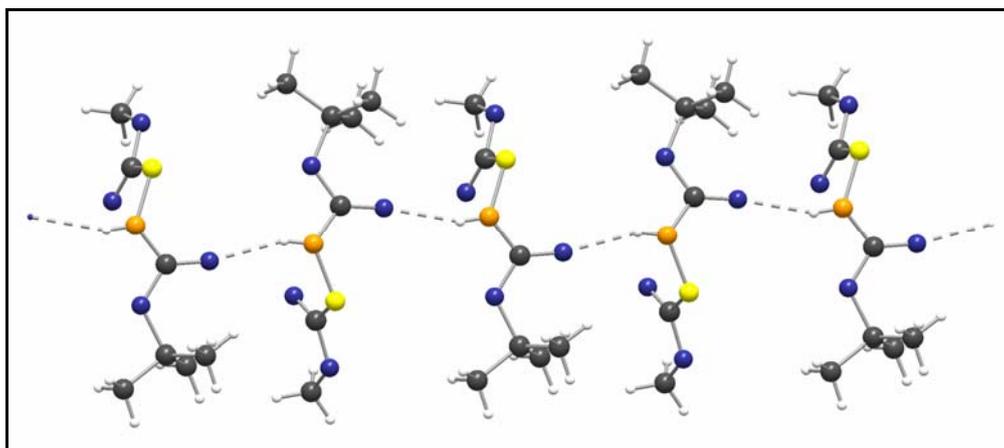
El espectro Raman del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  muestra señales muy intensas por debajo de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , como se puede ver en la Figura 11.20, las cuales fueron asignadas a los modos de: estiramiento,  $\nu(\text{CH}_3-\text{O})$  y  $\nu(\text{S}-\text{N})$  a  $936$  y  $922 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente y deformación,  $\rho(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$  y el acoplado  $[\rho(\text{O}(\text{CO})) + \nu(\text{C}-\text{S})]$  a  $833$  y  $823 \text{ cm}^{-1}$ . La señal más intensa del espectro Raman se observa a  $519 \text{ cm}^{-1}$  y corresponde a los modos de deformación acoplados de los grupos  $[\rho_{\text{oop}}(\text{NH}) + \rho(\text{S}(\text{CO})) + \rho_{\text{s}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)]$ . Todas las asignaciones de los principales modos vibracionales de los ligandos carbamato de O-alkilo N-metoxicarbonil sulfenilo se las realizó por comparación con espectros de moléculas relacionadas y con la ayuda de los cálculos químico cuánticos de frecuencias.<sup>[4, 15, 17]</sup>



**Figura 11.20** Espectro FT-Raman del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  medido en fase sólida en un accesorio Raman para sólidos

Como se mencionó antes, para el derivado  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  se han obtenido monocristales aptos para la resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X. El compuesto cristaliza en el sistema cristalino monoclinico y pertenece al grupo espacial  $P2(1)/c$ , con 4 moléculas por celda unidad, cuyos parámetros son:  $a = 1105,67(5)$ ,  $b = 1027,23(3)$ ,  $c = 965,30(3)$  pm y  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 111,252(4)^\circ$ . El refinamiento estructural empleado y el método de análisis se detalla en Apéndice II (sección 15.2.1.6), en el mismo se presenta en formato de tablas las coordenadas atómicas, las distancias y ángulos de enlace, los parámetros de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ .

La estructura consiste en moléculas unidas por puentes de hidrógeno intermoleculares  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$  [ $d(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}) = 2,847 \text{ \AA}$ ], como se muestra en la Figura 11.21. Se observa una estructura local plana alrededor del resto  $-\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{O}-$ , que involucra estas interacciones puente de hidrógeno.



**Figura 11.21** Estructura cristalina del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

La longitud de enlace del grupo carbonilo,  $\text{C}=\text{O}$  que participa en la formación de este puente de hidrógeno se observa claramente incrementada en comparación con su par que no participa en este tipo de interacción, así estas distancias son:  $1,210(2)$  y  $1,192(2) \text{ \AA}$ , respectivamente.

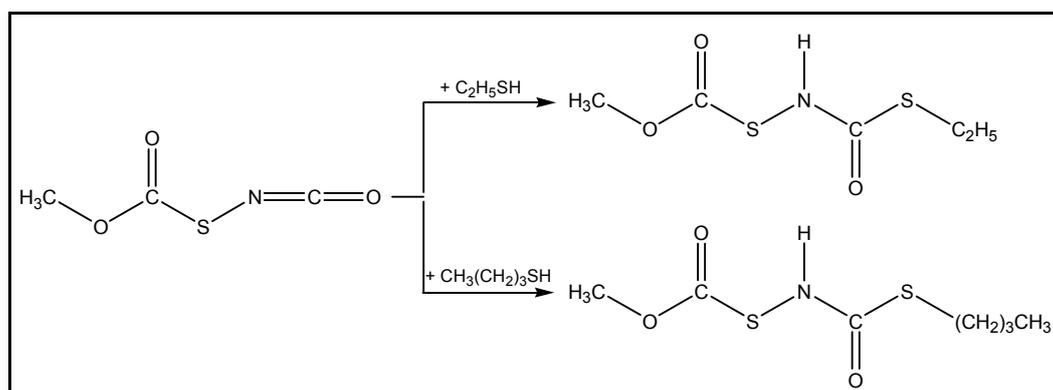
Las moléculas en el cristal no presentan plano de simetría local, la disposición espacial de la molécula alrededor del grupo central  $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$  es *syn-gauche-syn*, adoptando un valor de ángulo diedro alrededor del enlace  $\text{S}-\text{N}$  igual a  $88,34^\circ$ . El valor calculado para este parámetro es de  $80,52^\circ$  (B3LYP/6-

311++G\*\*) y la conformación más estable corresponde a la misma que se obtuvo experimentalmente.

### 11.1.3 Síntesis y caracterización de derivados tiocarbamato de S-alquilo $CH_3OC(O)SN(H)C(O)SR$

La síntesis de este tipo de compuestos se realizó por reacción de adición nucleofílica del  $CH_3OC(O)SNCO$  con los tioles correspondientes. La ruta de síntesis seguida para la obtención de estos derivados es equivalente a la que se siguió para los derivados carbamato de O-alquilo de la sección anterior.

Por ser esta serie de derivados nuevos, los detalles de síntesis de los ligandos se presentan en este trabajo. El esquema de las reacciones de estos compuestos se muestra en la Figura 11.22.



**Figura 11.22** Método de síntesis seguido para la obtención de los carbamatos de S-alquilo N-metoxicarbonil sulfenilo

Las condiciones experimentales empleadas para la obtención de los dos compuestos mostrados en la Figura 11.22 fueron las siguientes:

- Sobre 12 mmol de  $CH_3OC(O)SNCO$  (previamente preparada)<sup>[4]</sup> se condensó un ligero exceso, 13 mmol, de los tioles correspondientes (previamente secados)<sup>8</sup>. La mezcla de reacción así obtenida se dejó con agitación a  $-60$

<sup>8</sup> Los compuestos isocianato reaccionan con compuestos que en su estructura tengan hidrógenos ácidos, por esa razón los reactivos usados para estas síntesis deben estar libres de agua, ya que esta es una reacción competitiva (el grupo isocianato reacciona con moléculas de agua).[15] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, R. Boese, O. E. Piro, E. E. Castellano, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **2008**, *In press*.

°C por 1 hora, luego se la mantuvo agitando a temperatura ambiente 0,5 horas más.

- Se eliminó el exceso de los tioles respectivos en vacío. Los productos de reacción obtenidos son líquidos a temperatura ambiente, luego se abre los mismos al aire (no son muy estables en estas condiciones, ya que van formando compuestos sólidos que precipitan, especialmente el derivado del C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH).
- El proceso de purificación fue realizado por cromatografía líquida en columna usando como solvente eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo (2/1, v/v) y hexano/cloroformo/acetato de etilo (9/9/1, v/v/v) para los compuestos CH<sub>3</sub>OC(O)SN(H)C(O)SR (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), respectivamente. El rendimiento de estas reacciones fue del 85 y 90 %.

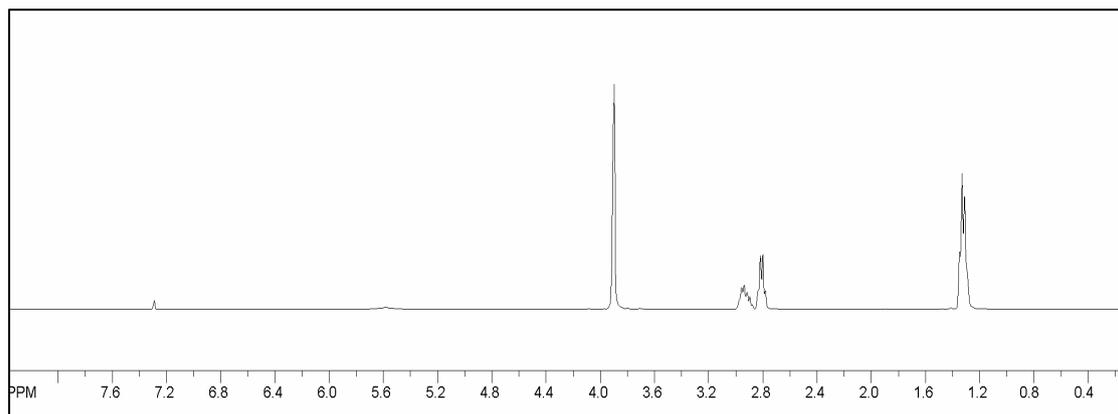
Los compuestos obtenidos son solubles en metanol, etanol, cloroformo, acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano, hexano, tolueno y parcialmente solubles en éter etílico y benceno e insolubles en agua.

Los dos derivados sintetizados son líquidos a temperatura ambiente y fueron caracterizados por cromatografía gaseosa, espectroscopia IR, Raman, RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) y espectrometría de masas.

La pureza de los mismos fue examinada por cromatografía gaseosa, el cromatograma mostró un solo pico para los respectivos derivados tiocarbamato de S-etilo y S-butilo con tiempos de retención de 7,5 y 9,4 min, respectivamente, (estas medidas se las realizaron preparando soluciones a concentraciones aproximadas de 200 ppm de los compuestos en CHCl<sub>3</sub>). La identificación de los productos obtenidos ha sido confirmada por espectrometría de masas, observándose en cada caso los picos moleculares (M<sup>+</sup>) como señales muy poco intensas a  $m/z = 195$  y  $223$  para los compuestos CH<sub>3</sub>OC(O)SN(H)C(O)SR (R = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), respectivamente. Las principales señales observadas fueron asignadas a los fragmentos iónicos observados de rupturas lógicas. Los siguientes valores de  $m/z$  fueron asignados: 15 (35, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 29 (100, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 59 (55, CH<sub>3</sub>OC(O)<sup>+</sup>), 61 (45, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S<sup>+</sup>) y 166 (20, CH<sub>3</sub>OC(O)SN(H)C(O)S<sup>+</sup>) al CH<sub>3</sub>OC(O)SN(H)C(O)SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Y 15 (25, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 29 (90, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 41 (100, CH<sub>3</sub>CH=CH<sup>+</sup>), 57 (55, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 59 (68, CH<sub>3</sub>OC(O)<sup>+</sup>) y 180 (30, CH<sub>3</sub>OC(O)SN(H)C(O)SCH<sub>2</sub><sup>+</sup>) para el CH<sub>3</sub>OC(O)SN(H)C(O)SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

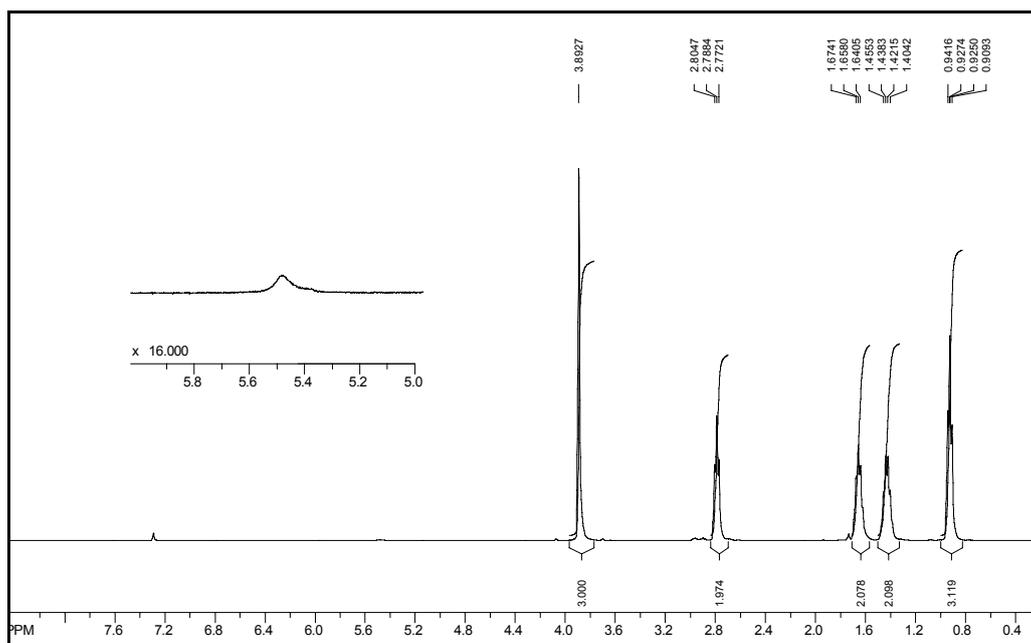
La caracterización espectroscópica de los compuestos tiocarbamato de S-alquilo por <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C RMN se realizó midiendo soluciones de los compuestos

respectivos en  $\text{CDCl}_3$ . El análisis de los espectros de  $^1\text{H}$  RMN para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$  muestra 4 señales, a  $\delta = 5,59$  (s, N–H, señal muy ancha), 3,90 (s,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-$ ), 2,81 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7,24$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ ) y 1,33 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,40$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ) (en paréntesis se muestra la multiplicidad de la señal, las constantes de acoplamiento y la asignación de los hidrógenos correspondientes). En la Figura 11.23 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5$ .



**Figura 11.23** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_3$

Para el compuesto  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$  el espectro de  $^1\text{H}$  RMN se muestra en la Figura 11.24. En este espectro se destacan las señales singletes de los grupos N–H y  $\text{CH}_3\text{O}-$  a 5,48 y 3,89 ppm (la señal del hidrógeno amídico se muestra ampliada en la misma figura) y las señales multiplete del resto  $-\text{C}_4\text{H}_9$ , entre estos son de destacar las señales correspondientes a los hidrógenos del grupo  $-\text{CH}_2-$  unido al átomo de azufre a 2,79 ppm como triplete ( $^3J_{\text{HH}} = 6,51$  Hz) y a los del metilo terminal del grupo alquilo a 0,93 ppm también como triplete ( $^3J_{\text{HH}} = 6,47$  Hz).



**Figura 11.24** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$ . Se muestra ampliada la zona entre 5 y 6 ppm, donde se observa la señal del N-H

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN los correspondientes compuestos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ) muestran 5 y 7 señales de carbonos químicamente diferentes, respectivamente. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) a los cuales aparecen estas señales junto con la asignación de los mismos se muestran en la Tabla 11.7.

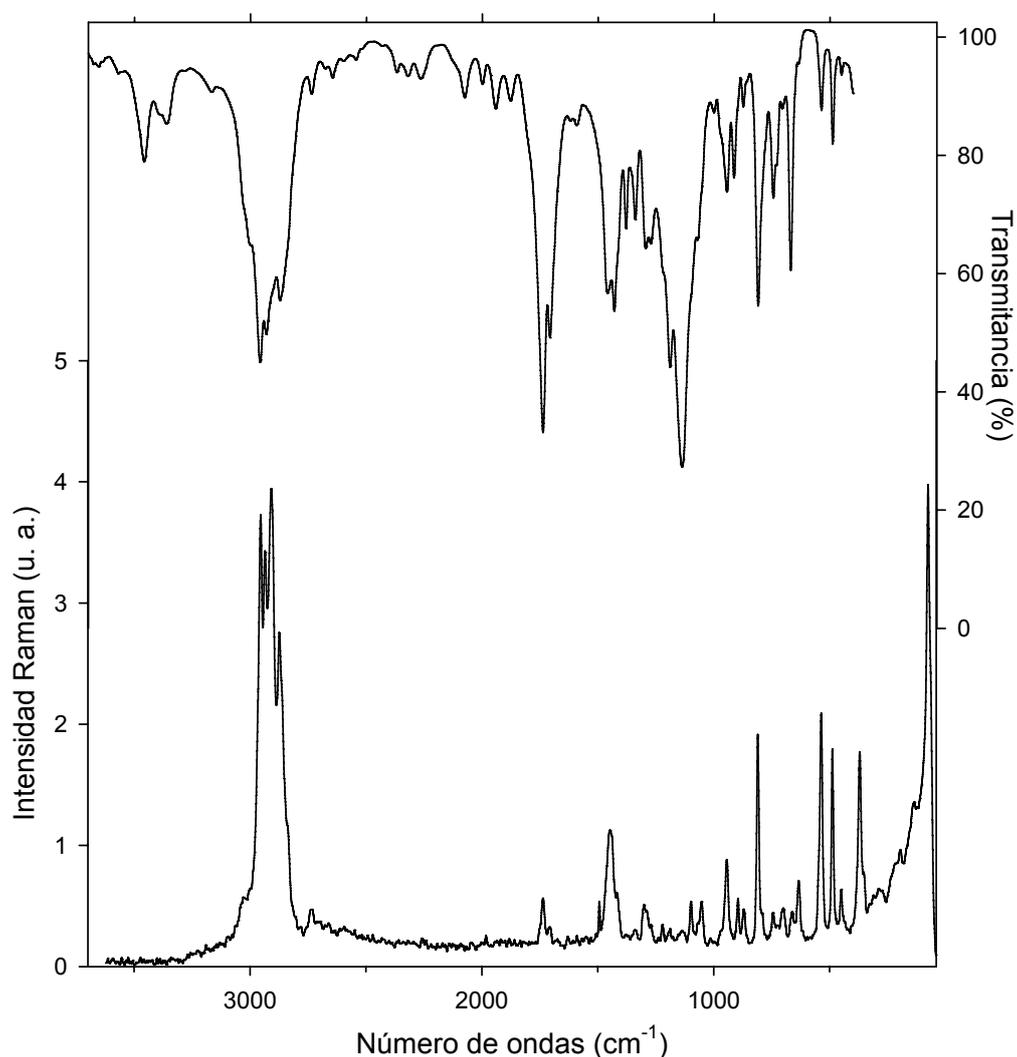
**Tabla 11.7** Valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) de  $^{13}\text{C}$  RMN los ligandos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  y  $\text{C}_4\text{H}_9$ )

RMN $^{13}\text{C}$ (ppm)	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_4\text{H}_9$
C=O (N-C-S)	207,3	206,9
C=O (O-C-S)	170,5	170,4
$\text{CH}_3\text{O}-$	55,6	55,3
$-\text{CH}_2-$	33	39
$-\text{CH}_2-$		31
$-\text{CH}_2-$		22
$-\text{CH}_3$	14	13,6

Son de destacar en esta medida las señales correspondientes a los carbonilos unidos al grupo S-alquil, para los cuales se observa un corrimiento hacia campos bajos del espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN superiores a 200 ppm, a diferencia de los correspondientes carbonilos de los carbamatos de O-alquil N-metoxicarbonil

sulfenilo, para los cuales la señal de estos se desplazan en la dirección opuesta, esto es a campos altos.

La caracterización espectroscópica por infrarrojo y Raman de los tiocarbamatos de S-alkilo fueron realizados midiendo sus respectivos espectros en fase líquida. Los espectros IR y Raman que presentan estos dos productos son muy similares. La apariencia general de estos espectros se muestra para el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$  en la Figura 11.25. En la sección de Apéndices se muestra el respectivo espectro IR del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5$  (sección 15.6.4).



**Figura 11.25** Espectros vibracionales del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$ . Trazo superior: espectro FTIR del líquido medido como película entre ventanas de KBr. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente medido en un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd:YAG y 80 mW de potencia

Las bandas más significativas de estos compuestos y tal como se ve en la Figura 11.25, son las atribuibles a la vibración del grupo N–H observadas a 3294 y 3361  $\text{cm}^{-1}$  para los derivados tiocarbamato de S-etilo y S-butilo, respectivamente. Las vibraciones simétricas y antisimétricas de los grupos  $\text{CH}_3\text{O}-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  y  $\text{C}_4\text{H}_9$  son asignables a las bandas en la región entre 3000 y 2750  $\text{cm}^{-1}$  y las deformaciones para los mismos son las bandas que están entre 1500 y 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Entre las absorciones más intensas del espectro IR de ambos compuestos está el modo  $\nu_s(\text{CO})$  y  $\nu_{as}(\text{CO})$  en la región entre 1740 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  y la absorción más intensa de los espectros IR pertenece al estiramiento del enlace N–C(O) a 1140 y 1138  $\text{cm}^{-1}$  para los derivados S-etilo y S-butilo, respectivamente.

La zona baja de los espectros IR y Raman de la especie  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)SC}_4\text{H}_9$  esté caracterizada por absorciones de intensidad media. Entre estas son de destacar las atribuibles a las vibraciones de tensión de los enlaces S–N y S–C ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) a 810 y 670  $\text{cm}^{-1}$  del espectro IR y los modos de deformación de los grupos  $-(\text{O})\text{CS}-$  y  $(\text{O})\text{CS} [(\text{O})\text{CSC}_4\text{H}_9]$  a 537 y 488  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro Raman. Para el caso de  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)SC}_2\text{H}_5$  se observaron estos mismos modos vibracionales con ligeros corrimientos de números de onda tanto en el espectro IR como en Raman.

#### **11.1.4 Síntesis y caracterización de derivados tiocarbamato de O-alquilo $\text{CH}_3\text{OC(O)N(H)C(S)OR}$**

Los derivados tiocarbamato de O-alquilo han sido obtenidos por reacciones de adición nucleofílica del  $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$  con los respectivos alcoholes. El esquema de las reacciones para esta serie de compuestos se muestra en la Figura 11.26.

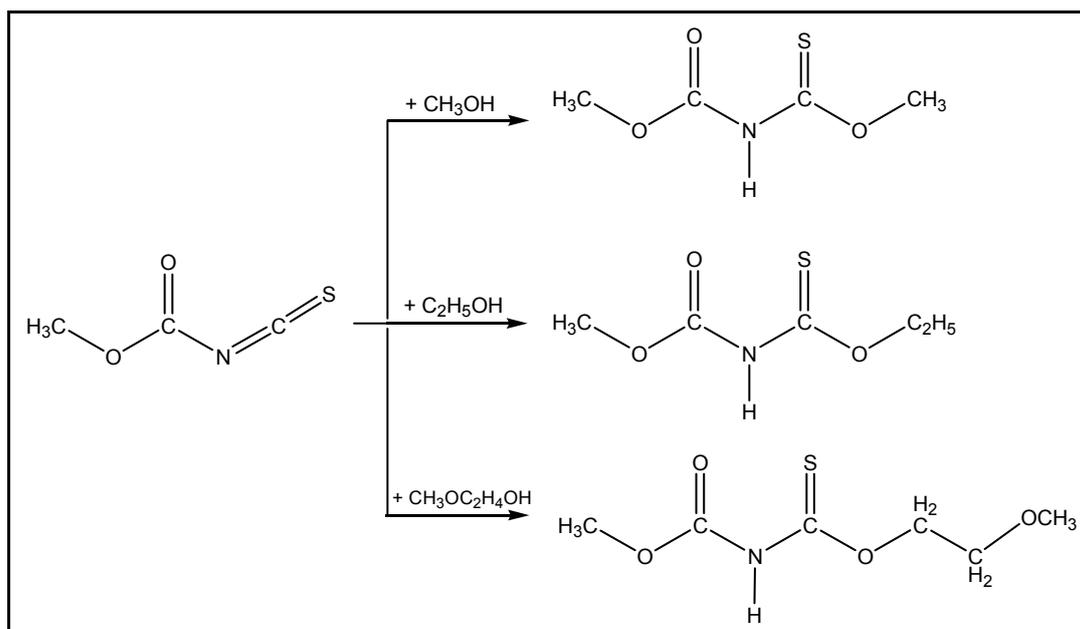


Figura 11.27 Método de síntesis para la obtención de tiocarbamatos de O-alquilo N-metoxicarbonilo

Para los ligandos obtenidos por reacción de adición del  $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$  con  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  se presentará el estudio vibroconformacional experimental complementado con cálculos químico cuánticos. El estudio realizado para estas moléculas nos ayudará a la caracterización del compuesto obtenido por reacción del  $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$  con  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ya que como se mencionó anteriormente este compuesto es nuevo.

#### 11.1.4.1 Síntesis, caracterización y estudio vibroconformacional del $\text{CH}_3\text{OC(O)N(H)C(S)OR}$ ( $R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ )

Kulkarni y Arslan<sup>[2, 18]</sup> han reportado un proceso para la preparación de derivados isotiocyanatos de N-alcoxi carbonilos, haciendo reaccionar cloroformiato de metilo con sales metálicas de tiocyanatos en presencia de un solvente orgánico y una cantidad catalítica de una amina terciaria. Este intermediario es subsecuentemente convertido en el correspondiente tiocarbamato por reacción con alcoholes.

Evitando el empleo de solventes y catalizadores, las especies presentadas en este acápite,  $\text{ROC(S)N(H)C(O)OCH}_3$  han sido sintetizadas por reacción de adición entre el isotiocianato de metoxicarbonilo puro,  $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$  y los correspondientes alcoholes, ( $\text{ROH}$ ,  $R = -\text{CH}_3$  y  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ), de acuerdo a la ecuación (1).



Este método es una adaptación al método de síntesis recientemente reportado por Arslan y colaboradores,<sup>[2]</sup> para el tiocarbamato de O-etilo N-bencilo. La técnica seguida para la obtención de los tiocarbamatos fue la siguiente:

- Técnicas de vacío convencionales fueron utilizadas para condensar  $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$  puro y un exceso de metanol/etanol en un tubo de vidrio cerrado por válvulas Young. La reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente por un período de dos horas.
- Después de remover el exceso de etanol en vacío el respectivo producto sólido remanente fue purificado por sublimación a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1 \times 10^{-2}$  torr de presión, obteniéndose cristales puros de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)N(H)C(O)OCH}_3$ . Por otra parte el derivado de O-metilo fue purificado por cromatografía en columna usando como solvente eluyente una mezcla de éter etílico/hexano (3/1, v/v). El rendimiento de los carbamatos de O-(metilo/etilo) N-metoxicarbonilo fue casi cuantitativo. La pureza final de los compuestos fue seguida por espectroscopias IR y RMN.

El  $\text{CH}_3\text{OC(O)NCS}$  fue preparado por isomerización térmica del  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCN}$  (descrito en la primera parte de este trabajo de tesis doctoral). Este último fue sintetizado siguiendo el método reportado por Haas y Reinke<sup>[6]</sup> para compuestos similares,  $\text{XC(O)SCN}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ).

Los tiocarbamatos de O-metilo/etilo N-metoxicarbonilo son sólidos blancos a temperatura ambiente, cuyos puntos de fusión son:  $44(1)^\circ$  y  $78(1)^\circ\text{C}$ , respectivamente.

La caracterización espectroscópica de los compuestos fue llevada a cabo por espectroscopia (IR, Raman, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y espectrometría de masas. Además, para el  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)N(H)C(O)OCH}_3$  fue posible la resolución de la estructura cristalina por difracción de rayos X.

El análisis de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para el  $\text{CH}_3\text{OC(S)N(H)C(O)OCH}_3$  muestra 3 singletes observados a  $\delta = 8,39$  (s, N-H), 4,13 (s,  $^2J_{\text{CH}} = 74,2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{OC(S)-}$ ) y 3,77 ppm (s,  $^2J_{\text{CH}} = 74,2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{OC(O)-}$ ) (en paréntesis se muestra la multiplicidad de la señal, la asignación y las constantes de acoplamiento que fueron tomadas de los satélites del espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN medido desacoplado con

$^1\text{H}$ ) y el de  $^{13}\text{C}$  RMN muestra 4 señales a  $\delta = 189,6; 149,8; 59,5$  y  $53,4$  ppm, pertenecientes a los grupos C=S, C=O,  $\text{CH}_3$  (vecino al grupo C=S) y  $\text{CH}_3$ , respectivamente.

En tanto que los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para el  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  muestra 4 señales, a  $\delta = 8,26$  (s, N–H),  $4,60$  (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7,1$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ ),  $3,76$  (s,  $^1J_{\text{CH}} = 74,0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{O}-$ ) y  $1,41$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,2$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ) y el de  $^{13}\text{C}$  RMN muestra 5 señales a  $\delta = 188,8; 149,7; 69,3; 53,3$  y  $13,9$  ppm, asignado a los grupos C=S, C=O,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  y  $\text{CH}_3$ , respectivamente.

La asignación de las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN son compatibles con las asignaciones para compuestos tiocarbamato previamente reportados.<sup>[19-21]</sup> Asimismo estas asignaciones son confirmadas por espectroscopia de RMN bidimensional (HSQC), estos espectros se pueden ver en Apéndice VIII (sección 16.8.1 y 16.8.2).

El cromatograma de gases mostró un solo pico con tiempos de retención de 7,3 y 10,6 min para los compuestos (I) y (II), respectivamente. El espectro de masas de los dos compuestos muestran picos del ión molecular ( $\text{M}^+$ ) como señales intensas a  $m/z = 149$  para el derivado O-metilo y 163 para el derivado O-etilo.

Los espectros de masas presentan los fragmentos iónicos esperados, los cuales fueron asignados a rupturas lógicas, como puede observarse en la Tabla 11.8.

**Tabla 11.8** Principales picos observados en el espectro de masas del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  (I) y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  (II)

m/z	Intensidad (%)		Fragmentos de iones moleculares	
	(I)	(II)	(I)	(II)
135		27		$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{HO}^+$
119	25	25	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{H}^+$	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{H}^+$
89	20	20	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})\text{N}^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})^+$
75	25	40	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{S})^+$	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{HNNH}^+$
59	55	78	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$
45		65		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$
31	10		$\text{CH}_3\text{O}^+$	
29		100 (pico base)		$\text{CH}_3\text{CH}_2^+$
15	100 (pico base)	75	$\text{CH}_3^+$	$\text{CH}_3^+$

A continuación se presenta con más detalle el estudio vibroconformacional realizado para los tiocarbamatos de O-metilo/etilo N-metoxicarbonilo, que incluye un estudio teórico de las principales conformaciones. La geometría molecular y el

espectro vibracional de los dos tiocarbamatos han sido calculados aplicando el método de los funcionales de la densidad B3LYP (6-31+G\* y 6-311++G\*\*). Los resultados provenientes de estos estudios teóricos fueron comparados con los resultados experimentales.

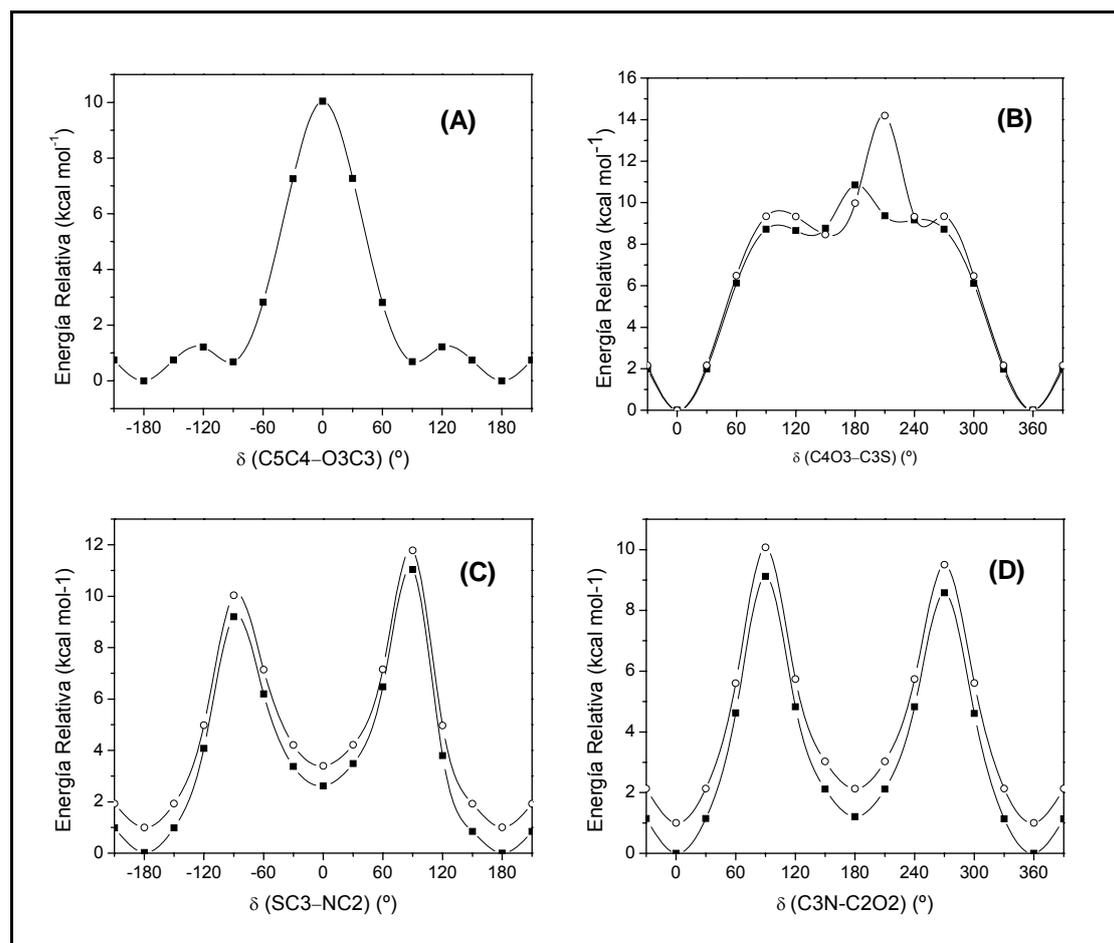
#### 11.1.4.1.1 Análisis conformacional teórico

Investigaciones teóricas de ácidos carbámicos y ácidos O-,S-tiocarbámicos fueron llevadas a cabo por Remko y colaboradores,<sup>[22]</sup> siendo una de las características más importantes de estos sistemas la resonancia electrónica del grupo tioamida.<sup>[23]</sup> Sin embargo, sólo existe reportado un trabajo previo concerniente con estudios teóricos de derivados tiocarbamato.<sup>[2]</sup>

La geometría molecular y el espectro vibracional de ROC(S)N(H)C(O)OCH<sub>3</sub> (R = CH<sub>3</sub>- y CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-) han sido calculados usando el método de los funcionales de la densidad, B3LYP y el conjunto de bases 6-31G\* y 6-311++G\*\*.

Asociados a la rotación alrededor de los enlaces simples de los compuestos en estudio, se esperaría en principio muchas posibles conformaciones alrededor de estos enlaces, C-O, O-C, C-N, N-C y C-O. Tomando en cuenta estudios estructurales previamente reportados para compuestos conteniendo el resto metoxicarbonilo -C(O)OCH<sub>3</sub>, para los cuales se ha demostrado que la orientación *syn* del ángulo diedro  $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{OC})$  es la preferida,<sup>[4, 17, 24-28]</sup> se prestó especial atención al resto ROC(S)N(H)C(O)- de los compuestos en estudio.

El estudio conformacional se inició con la obtención de las curvas de energía potencial para la rotación interna alrededor de los ángulos diedros,  $\delta(\text{C}5\text{C}4-\text{O}3\text{C}3)$ ,  $\delta(\text{C}4\text{O}3-\text{C}3\text{S})$ ,  $\delta(\text{S}\text{C}3-\text{N}\text{C}2)$  y  $\delta(\text{C}3\text{N}-\text{C}2\text{O}2)$ . Las funciones de energía potencial para los dos compuestos se muestran en la Figura 11.28 (para ver la numeración atómica ver la Figura 11.29).



**Figura 11.28** Curvas de energía potencial calculadas (B3LYP/6-31G\*) para la rotación interna de los enlaces simples de  $\text{ROC(S)N(H)C(O)OCH}_3$  [(-■-) R =  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  y (-○-) R =  $\text{CH}_3-$ ] como una función de los ángulos diedros,  $\delta(\text{C5C4-O3C3})$  (A),  $\delta(\text{C4O3-C3S})$  (B),  $\delta(\text{SC3-NC2})$  (C) y  $\delta(\text{C3N-C2O2})$  (D)<sup>9</sup>

Observando las curvas de la Figura 11.28 tenemos: para la rotación alrededor del enlace simple C4–O3 dos mínimos, uno a  $\pm 180^\circ$  y el otro a  $90^\circ$  que corresponden a las formas *anti* y *gauche* del respectivo compuesto. La curva obtenida para la variación del ángulo diedro alrededor del enlace O3–C3 muestra un mínimo a  $0^\circ$ , que corresponde a una orientación *syn*. Mientras que la forma *anti* corresponde a un máximo de energía potencial para el derivado O-etilo.

Las curvas de energía potencial resultantes para la rotación de los grupos amídicos, caracterizados por los ángulos diedros  $\delta(\text{SC3-NC2})$  y  $\delta(\text{C3N-C2O2})$  presentan mínimos para ambas formas planares, *syn* y *anti*.

<sup>9</sup> Para los dos últimos ángulos diedros, la curva de energía potencial correspondiente al compuesto (I) ha sido incrementada en  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  de energía.

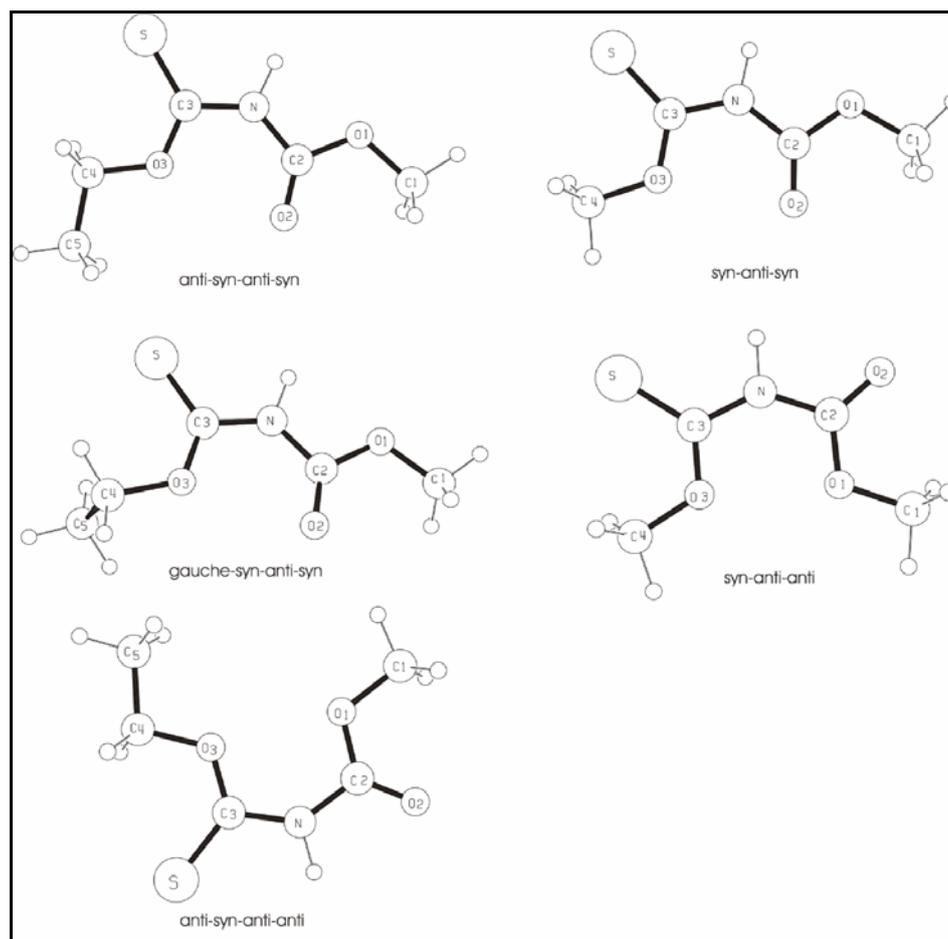
Adicionalmente a este análisis, se realizó la optimización completa de las geometrías y el cálculo de frecuencias para cada una de las estructuras más estables de los dos compuestos en estudio, usando el método B3LYP y el conjunto de bases 6-31G\* y 6-311++G\*\*. Los valores de las energías relativas obtenidas de esta optimización,  $\Delta E^\circ$  (corregidas por la energía de punto cero) se presentan en la Tabla 11.9.

**Tabla 11.9** Energía relativa calculada  $\Delta E^\circ$  (corregida por la energía de punto cero) en kcal mol<sup>-1</sup> para los conformeros más estables del ROC(S)N(H)C(O)OCH<sub>3</sub> [R = CH<sub>3</sub>- (I) y CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>- (II)]

Conformación*		Nivel de aproximación	$\Delta E^\circ$ (I)	$\Delta E^\circ$ (II)
(I)	(II)			
s-a-s	a-s-a-s	B3LYP	6-31G*	0,00
			6-311++G**	0,00
	g-s-a-s	B3LYP	6-31G*	-
			6-311++G**	0,86
s-a-a	a-s-a-a	B3LYP	6-31G*	1,22
			6-311++G**	1,35
	g-s-s-s	B3LYP	6-31G*	2,13
			6-311++G**	2,30
s-s-s	a-s-s-s	B3LYP	6-31G*	2,41
			6-311++G**	1,83
	g-s-s-s	B3LYP	6-31G*	3,11
			6-311++G**	2,62
s-s-a	a-s-s-a	B3LYP	6-31G*	2,78
			6-311++G**	2,40
	g-s-s-a	B3LYP	6-31G*	3,53
			6-311++G**	3,24

\* s = *syn*, a = *anti*, g = *gauche*

De acuerdo a los resultados de la Tabla 11.9, la conformación más estable del compuesto (II) posee una orientación alternada *anti-syn-anti-syn* (a-s-a-s) alrededor de los enlaces simples C4–O3, O3–C3, C3–N, N–C2, respectivamente. Para el compuesto (I) la conformación con orientación *syn-anti-syn* alrededor de los enlaces simples O3–C3, C3–N, N–C2 es la forma más estable del CH<sub>3</sub>OC(S)N(H)C(O)OCH<sub>3</sub>. En la Figura 11.29 se presentan las estructuras moleculares optimizadas para los principales conformeros de los compuestos ROC(S)N(H)C(O)OCH<sub>3</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).



**Figura 11.29** Estructura molecular de las principales conformaciones del tiocarbamato de O-etilo N-metoxicarbonilo (lado izquierdo) y tiocarbamato de O-metilo N-metoxicarbonilo (lado derecho) encontrada teóricamente, incluye numeración atómica

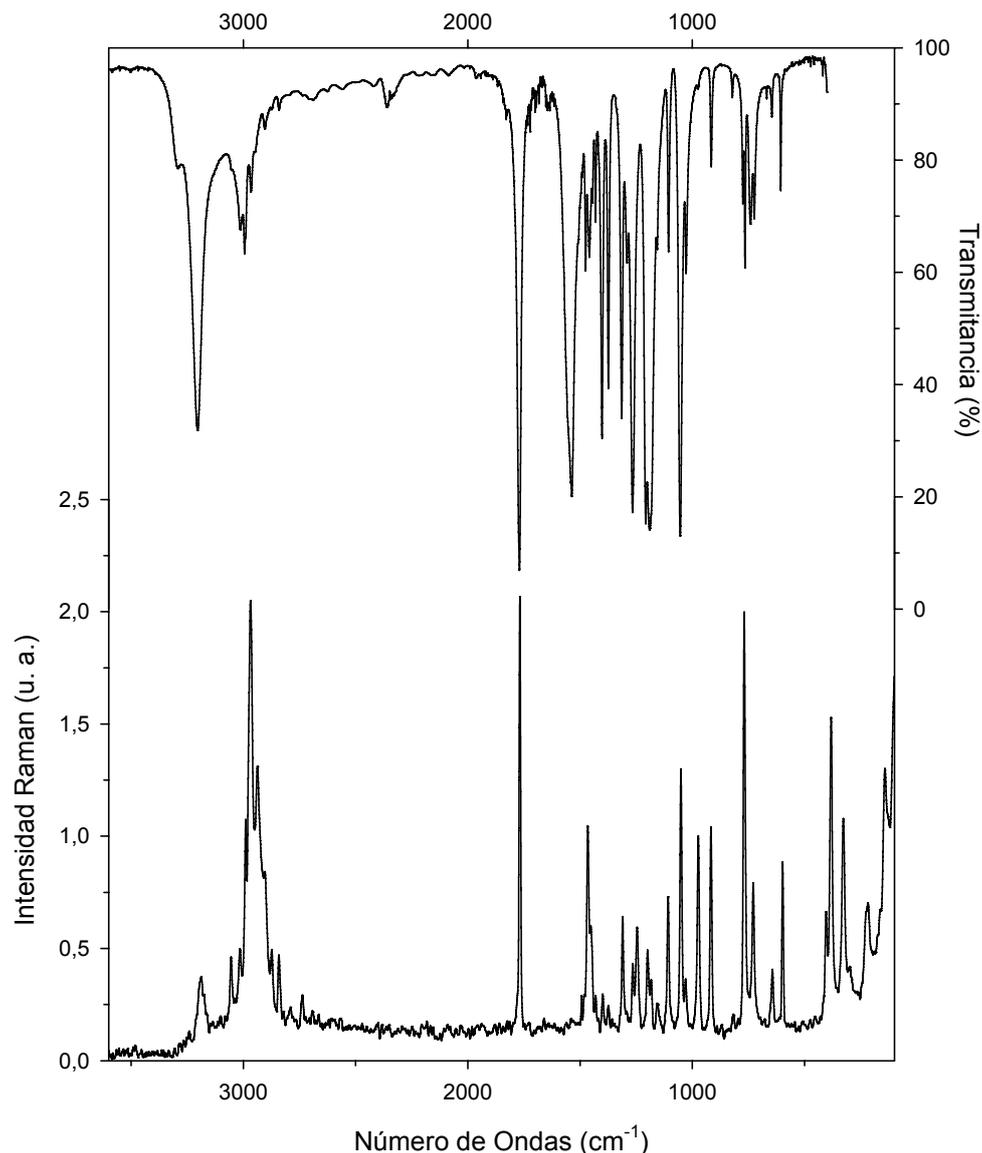
La segunda conformación más estable del compuesto (II), superior en energía  $0,89 \text{ kcal mol}^{-1}$  (B3LYP/6-311++G\*\*) con respecto a la forma más estable corresponde al conformero con orientación *gauche* del ángulo diedro,  $\delta(\text{C5C4-03C3})$  (conformación *gauche-syn-anti-syn* en la Figura 11.29). Una tercera conformación con energía menor a  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$ , corresponde a la orientación anti del ángulo diedro  $\delta(\text{C3N-C2O2})$  con una energía de  $1,48 \text{ kcal mol}^{-1}$  superior en energía con respecto a la forma más estable.

Para el compuesto (I) la segunda conformación estable ( $\Delta E^{\circ} = 1,35 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) posee una orientación anti del ángulo diedro,  $\delta(\text{C3N-C2O2})$  (conformación *syn-anti-syn* en la Figura 11.29).

#### 11.1.4.1.2 Análisis vibracional

En la literatura no se encontraron estudios vibracionales experimentales ni teóricos de los compuestos  $\text{ROC(S)N(H)C(O)OCH}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3-$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ). Dicho análisis fue llevado a cabo mediante análisis detallado de los espectros infrarrojo y Raman de los mismos. Los espectros son muy similares para ambos compuestos.

En la Figura 11.30 se muestran a modo de ejemplo los espectros IR y Raman del  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(S)N(H)C(O)OCH}_3$ . La asignación tentativa de todas las bandas observadas para los dos ligandos fue realizada por comparación con números de onda obtenidos del cálculo teórico de frecuencias y también por comparación con espectros IR de moléculas similares previamente reportadas.<sup>[2, 21, 29-33]</sup> Dichas asignaciones se presentan en las Tablas 15.34 y 15.35 presentada en el Apéndice VII (Capítulo 15).



**Figura 11.30** Espectros vibracionales del  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ . Trazo superior: espectro FTIR en fase sólida medido con KBr y una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Trazo inferior: espectro Raman del sólido puro, medido en un dispositivo especial para sólidos finamente pulverizados, tomado con la línea de excitación de  $1064\text{ nm}$  de un láser de Nd:YAG, medido con  $50\text{ mW}$  de potencia y  $2\text{ cm}^{-1}$  de resolución

Los compuestos en estudio en su conformación más estable pertenecen al grupo puntual de simetría  $C_s$  y los 42 ( $27A' + 15A''$ ) y 51 ( $32A' + 19A''$ ) modos normales de vibración de los compuestos (I) y (II), respectivamente, son infrarrojo y Raman activos. Los rasgos generales de los espectros vibracionales de los compuestos sólidos  $\text{ROC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  ( $R = \text{CH}_3-$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ) pueden ser explicados suponiendo la sola presencia de los conformeros más estables, *syn-anti-syn* y *anti-syn-anti-syn*, respectivamente.

Las bandas más significativas en los espectros IR y Raman de estos ligandos son las correspondientes al resto central  $-\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$  presente en ambos compuestos. Entre estas, una de las absorciones intensas del espectro IR para los compuestos (I) y (II) aparecen a  $3216$  y  $3204\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente y son asignados al modo de estiramiento del grupo N–H. Estos valores están en concordancia con el espectro IR del tiocarbamato de O-etilo N-benzoilo, en el cual este modo de vibración es observado a  $3256\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[2]</sup> En la zona de estiramiento del grupo carbonilo, una sola banda de absorción es observada para los dos compuestos en estudio, así en sus respectivos espectros IR, absorciones intensas a  $1768$  y  $1170\text{ cm}^{-1}$  con su contraparte también intensa en los espectros Raman a  $1761$  y  $1768\text{ cm}^{-1}$  fueron asignados a los modos  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de los compuestos (I) y (II), respectivamente.

Las absorciones observadas en el espectro IR a  $1255$  y  $1266\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas al modo  $\nu(\text{C}=\text{S})$  de los compuestos (I) y (II), estos valores son bien reproducidos por los cálculos teóricos (ver Tabla 11.10). La formación de puentes de hidrógeno intermoleculares,  $\text{C}=\text{S}\cdots\text{H}-\text{X}$  parece tener un fuerte efecto en el valor del número de ondas del modo  $\nu(\text{C}=\text{S})$ . Por ejemplo un compuesto similar, el tiocarbamato de (*E*)-O-etilo N-(4-clorofenilo) que en su estructura presenta puentes de hidrógeno intermoleculares presenta una banda intensa a  $1203\text{ cm}^{-1}$  en su espectro IR asignada al modo  $\nu(\text{C}=\text{S})$ .<sup>[29]</sup> En tanto que los valores de los modos de estiramiento para algunas tioureas libres fueron reportados en la región de  $1325\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[30]</sup> El valor relativamente bajo de frecuencia para el modo de estiramiento,  $\nu(\text{C}=\text{S})$  observado en el espectro IR para los compuestos en estudio puede deberse a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares que envuelven al grupo tiocarbonilo. Efectivamente, interacciones  $\text{C}=\text{S}\cdots\text{H}-\text{N}$  son observadas en la estructura cristalina del compuesto (II), como se discutirá en la siguiente sección.

En relación a los grupos amida y tioamida se observan absorciones intensas en los espectros IR a  $1548$  y  $1537\text{ cm}^{-1}$  de los compuestos (I) y (II) asignados al modo de deformación en el plano del N–H,  $[\delta(\text{N}-\text{H}), \text{A}']$ . Relacionados a estos grupos también se observan en los espectros IR absorciones de intensidad media a  $1345$  y  $1315\text{ cm}^{-1}$  ( $1345$  y  $1310\text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman, respectivamente) asignados al modo de estiramiento vibracional de los enlaces C(S)–N de los compuestos (I) y (II), respectivamente. Para completar la descripción de los modos de estiramiento de estos grupos, se observan en los espectros IR las absorciones más intensas a  $1205$  y  $1190\text{ cm}^{-1}$  asignados a los modos de estiramiento

vibracionales de los enlaces N–C(O) de los tiocarbamatos de O-metilo/O-etilo N-metoxicarbonilo, respectivamente. Todos estos valores están en analogía con valores reportados para especies similares.<sup>[2, 31]</sup>

Otras absorciones claramente definidas en los espectros IR y Raman (ver Tabla 11.10) corresponden a los modos de deformación fuera del plano de los grupos C=O y N-H, observados como señales intensas a 781 y 769  $\text{cm}^{-1}$  del espectro Raman. El correspondiente modo de deformación fuera del plano del grupo C=S es observado a 590 y 646  $\text{cm}^{-1}$  (583 y 643  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro Raman) para los compuestos (I) y (II), respectivamente.

Las asignaciones de los modos de vibración característicos del resto central –OC(S)N(H)C(O)– común en ambos compuestos junto con los resultados teóricos se se presenta en Tabla 11.10.

**Tabla 11.10** Números de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) experimentales y teóricos para el resto –OC(S)N(H)C(O)– de los tiocarbamatos de O-metilo y O-etilo N-metoxiarbonilo

Experimental				Calculado <sup>b</sup>		Asignación propuesta/ Simetría
IR <sup>a</sup>		Raman <sup>a</sup>		B3LYP/6-311++G**		
(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	
3216 m	3204 s	3192 vvw	3188 vw	3622 (10)	3621 (9)	$\nu(\text{N-H}) / A'$
1768 vs	1770 vs	1761 vs	1768 vs	1828 (56)	1826 (53)	$\nu(\text{C=O}) / A'$
1548 vs	1537 vs	–	–	1541 (100)	1537 (100)	$\delta(\text{N-H}) / A'$
1345 m	1315 m	1345 w	1310 w	1347 (44)	1331 (47)	$\nu[\text{C(S)-N}] / A'$
1255 vs	1266 s	1245 m	1265 vw	1266 (43)	1264 (46)	$\nu(\text{C=S}) / A'$
1205 vs	1190 vs	1205 w	1183 vw	1201 (45)	1182 (98)	$\nu(\text{N-C(O)}) / A'$
765 w	766 w	781 vs	769 vs	772 (3)	772 (3)	$\delta_{\text{oop}} [\tilde{\text{O}}\text{C(O)N}] / A''$
639 w	724 w	638 w	728 w	646 (10)	653 (9)	$\rho(\text{N-H}) / A''$
590 w	646 w	583 s	643 vw	635 (1)	633 (1)	$\delta_{\text{oop}} [\tilde{\text{N}}\text{C(S)O}] / A''$

<sup>a</sup> Intensidad de las bandas: vs =muy intenso, s=intenso, m = medio, sh =hombro, w = débil, vw =muy débil, vvw = muy muy débil; <sup>b</sup> en paréntesis la intensidad relativa de las bandas para la conformaciones más estables de los compuestos (I) y (II), (100%  $\equiv$  679,10 Km/mol (s-a-s) y (100%  $\equiv$  705,99 Km/mol (a-s-a-s)), respectivamente.

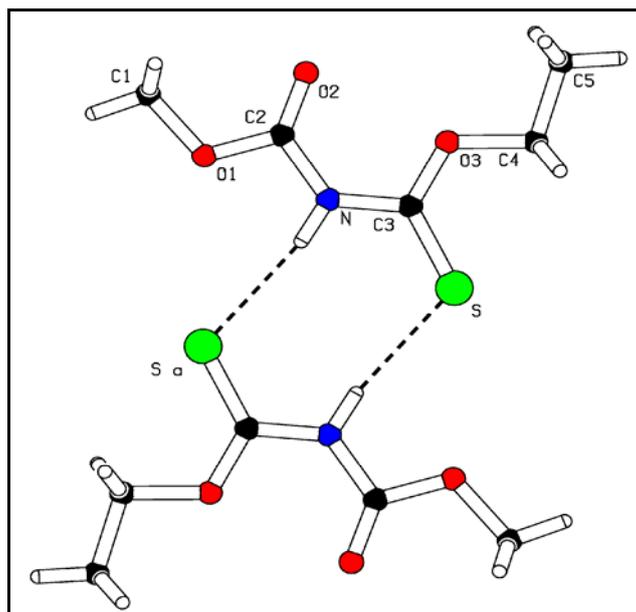
#### 11.1.4.1.3 Análisis estructural por difracción de rayos X

La estructura molecular del tiocarbamato de O-etilo *N*-metoxicarbonilo fue estudiada por difracción de rayos X.

El  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  cristaliza en el sistema monoclinico (grupo espacial,  $P2_1/n$ ), con dimensiones de celda unidad de  $a = 4,088(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 22,346(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,248(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100,687(3)^\circ$  y  $Z = 4$ . El refinamiento estructural empleado y el método de análisis se detalla en Apéndice II (sección 15.2.1.7), en el mismo se presenta en formato de tablas las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X para la sustancia en estudio.

Las moléculas en el cristal adoptan una conformación con ambos átomos donores oxígeno y azufre en orientación mutua *anti*, con ángulos de torsión casi planares,  $\delta(\text{O}2\text{C}2-\text{NC}3) = -0,25^\circ$  y  $\delta(\text{C}2\text{N}-\text{C}3\text{S}) = -175,64^\circ$ . En este sentido, estudios experimentales reportados para compuestos tiourea relacionados reflejan la conformación casi plana del resto  $-\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{NR}^1\text{R}^2$ ,<sup>[34, 35]</sup> observándose este mismo comportamiento para el resto  $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})-$  de los compuestos en estudio.

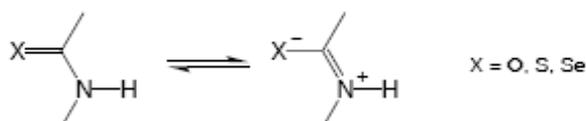
La orientación *anti* de los átomos donores azufre y oxígeno del resto  $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})-$  tiene un rol significativo en el empaquetamiento molecular del compuesto en estudio. Esta conformación favorece la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}=\text{C}$  [ $d(\text{N}\cdots\text{S}) = 3,387 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}) = 166,36^\circ$ ] entre moléculas adyacentes, como se puede ver en la Figura 11.31.



**Figura 11.31** Diagrama molecular de la unidad dimérica de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ , los monómeros están relacionados uno con otro por un centro de inversión cristalográfico

Las moléculas están empaquetadas como unidades diméricas planas centro-simétricas relacionadas por un centro de inversión. Este tipo de formación de puente de hidrógeno representa un ejemplo de cooperación  $\pi$  ( $\pi$ ) o comúnmente llamada resonancia asistida por enlaces de hidrógeno, “RAHB” por sus siglas en inglés “Resonance-Assisted Hydrogen Bonding”,<sup>[16]</sup> caracterizada debido a que grupos X–H pueden ser polarizados por el flujo de carga a través de los enlaces  $\pi$ .<sup>10</sup>

<sup>10</sup> Por ejemplo el grupo N-H de una amida se hace cada vez más donador a medida que el átomo de oxígeno del mismo grupo acepta un átomo de hidrógeno, generando de este modo interacciones,  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$ . Esto debido a que la resonancia estabiliza a la forma iónica



Este mismo efecto se da en tio y selenoamidas.[36] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, 1999. La forma neutra es siempre dominante, pero la contribución de la forma iónica cobra mayor peso a medida que el grupo acepta o dona un enlace de hidrógeno.

Las unidades amídicas como resultado de su capacidad dual donador-aceptor, frecuentemente forman puentes de hidrógeno en cadena o en anillo (como en la estructura secundaria de una proteína, como se ve en:

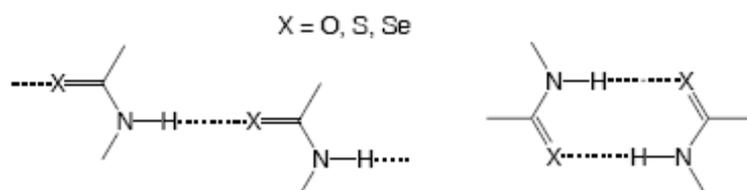
Como resultado de la capacidad dual de la unidad tioamida (N-H donador de protón y C=O aceptor de protón), puentes de hidrógeno intermoleculares del tipo N-H...S=C son comúnmente observados en compuestos tioureásicos, como se puede ver en la Tabla 11.11.

**Tabla 11.11** Puentes de hidrógeno intermoleculares observadas para el compuesto, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OC(S)N(H)C(O)OCH<sub>3</sub> comparado con moléculas relacionadas

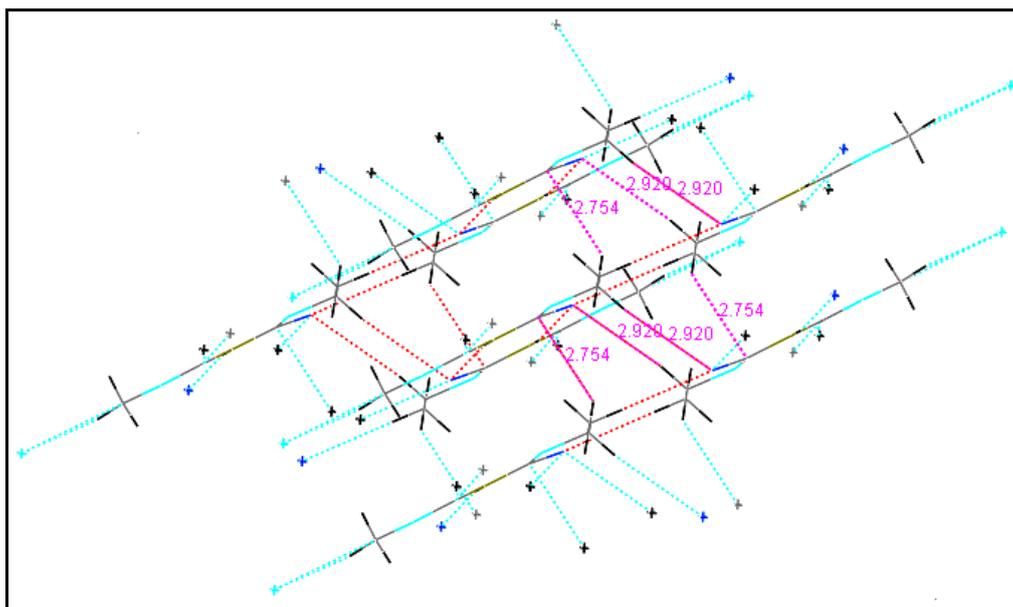
Compuestos	d(N-H)	d(H...S)	d(N...S)	∠(N-H...S)
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OC(S)N(H)C(O)OCH<sub>3</sub></b>	<b>0,88</b>	<b>2,53</b>	<b>3,39</b>	<b>166,4</b>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(S)N(H)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>[29]</sup>	0,87	2,6	3,42	159,0
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )]NC(S)N(H)C(O)] <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[37]</sup>	0,82	2,58	3,39	173,0
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )]NC(S)N(H)C(O)] <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[37]</sup>	0,77	2,60	3,34	165,0
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N(H)C(S)N(H)C(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> <sup>[34]</sup>	0,88	2,68	3,43	144,0
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NC(S)N(H)C(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> <sup>[38]</sup>	0,86	2,76	3,49	143,0

Las distancias d están dadas en Å y ∠ en grados (°). En negrita se presentan los resultados obtenidos para el compuesto estudiado en este trabajo.

Adicionalmente a las interacciones ya descritas, interacciones débiles C=S...H-C que involucran a los grupos metoxilo son observados en la estructura dimérica del empaquetamiento cristalino. Dos distancias diferentes (d = 2,920 y 2,754 Å) separan las capas del empaquetamiento. En la Figura 11.32 se muestra como se alternan estas interacciones de no-enlace en las capas moleculares del CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OC(S)N(H)C(O)OCH<sub>3</sub> en estado cristalino.



la cual muestra cadenas y anillos formados por amidas, tioamidias y selenoamidias a través de la cooperación π.



**Figura 11.32** Vista de las interacciones de no enlace,  $C=S \cdots H-C$  caracterizadas por dos distancias diferentes presentes en el empaquetamiento cristalino del  $CH_3CH_2OC(S)N(H)C(O)OCH_3$

Este es el primer ejemplo de una especie tiocarbamato que forma este tipo de puentes de hidrógeno,  $N-H \cdots S=C$ . Habiendo sido observados este tipo de interacciones en especies relacionadas, tales como las tio- y selenoureas.<sup>[37, 39]</sup> La presencia de este tipo de interacciones afecta las longitudes de enlace de los átomos que los contienen, así la longitud de enlace  $C=S$  se observa claramente alargada [ $d(C3=S) = 1,654(2) \text{ \AA}$ ]. Una comparación de las distancias de enlace  $C=S$  para una serie de moléculas que poseen el resto  $-C(S)N(H)C(O)-$  se muestra en la Tabla 11.12. En la misma se pueden observar que las especies que presentan interacciones,  $N-H \cdots S=C$ , poseen longitudes de enlace  $C=S$  mayores en cerca a  $0,04 \text{ \AA}$  comparados con las especies que no presentan interacciones intermoleculares del tipo  $N-H \cdots S=C$ .

**Tabla 11.12** Comparación del alargamiento del enlace C=S en compuestos que presentan y en aquellos que no presentan puentes de hidrógeno N-H...S=C

Especies	Resto principal	Distancia C=S (Å)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(S)N(H)C(O)OCH <sub>3</sub>	-C(O)N(H)C=SO-	1,654(2) <sup>a</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(S)N(H)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sup>[29]</sup>	-C(O)N(H)C=SO-	1,667(2) <sup>b</sup>
ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(H)C(S)N(H)C(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> <sup>[34]</sup>	-C(O)N(H)C=SN-	1,6696(18) <sup>b</sup>
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NC(S)N(H)C(O)] <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>[37]</sup>	-C(O)N(H)C=SN-	1,687(3) <sup>b</sup>
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NC(S)N(H)C(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> <sup>[38]</sup>	-C(O)N(H)C=SN-	1,676(4) <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(S)N(H)C(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>[2]</sup>	-C(O)N(H)C=SO-	1,619(3) <sup>c</sup>
[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC(S)N(H)C(O)] <sub>2</sub> -1,4C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>[40]</sup>	-C(O)N(H)C=SO-	1,638(3) <sup>c</sup>
(CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )OC(S)N(H)C(O)C <sub>4</sub> OH <sub>4</sub> <sup>[41]</sup>	-C(O)N(H)C=SO-	1,636(5) <sup>c</sup>
[CH <sub>3</sub> OC(S)N(H)C(O)] <sub>2</sub> -1,3C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>[42]</sup>	-C(O)N(H)C=SO-	1,637(2) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Resultados experimentales para el CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OC(S)N(H)C(O)OCH<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Compuestos similares que presentan puentes de hidrógeno N-H...S=C. <sup>c</sup> Compuestos similares que no presentan interacciones N-H...S=C.

Otro parámetro geométrico afectado por este tipo de interacción es la distancia de enlace C-N, la cual se presenta mucho más acortada que una distancia C-N promedio de 1,472 (5) Å.<sup>[43]</sup> Sin embargo, para la molécula en estudio la distancia de enlace C-N del grupo tiourea (S)C-NH [C3-N = 1,368 (2)<sup>o</sup>] es apreciablemente mucho menor que el enlace C-N del grupo amida (O)C-NH [C2-N = 1,401 (2)<sup>o</sup>]. Esta última observación parece ser característica de compuestos tiocarbamato.<sup>[2, 29, 41]</sup> Por otro lado, para tioureas carboxílicas sustituidas, la tendencia observada en el párrafo anterior es opuesta, así la distancia de enlace C-N del grupo amida (O=C-NH-) es menor que la distancia C-N del grupo tiourea (S)C-NH.<sup>[31-34, 44]</sup>

En la Tabla 11.13 se listan parámetros geométricos seleccionados experimentales comparados con valores teóricos (B3LYP/6-311++G\*\*) para las conformaciones más estables de los compuestos en estudio.

**Tabla 11.13** Parámetros geométricos seleccionados experimentales y teóricos para las conformaciones más estables del ROC(S)N(H)C(O)OCH<sub>3</sub> (R = CH<sub>3</sub>- y CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-)

Parámetro <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(S)N(H)C(O)OCH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub> OC(S)N(H)C(O)OCH <sub>3</sub>
	Experimental	Calculado <sup>b</sup>	Calculado <sup>b</sup>
	Rayos X	<i>anti-syn-anti-syn</i>	<i>syn-anti-syn</i>
O=C	1,194(2)	1,200	1,200
N-C2	1,401(2)	1,396	1,397
N-C3	1,368(2)	1,383	1,382
S=C	1,654(2)	1,661	1,659
O3-C3	1,318(2)	1,318	1,320
O3-C4	1,464(2)	1,452	1,439
O2-C2-N	127,2(2)	127,9	127,9
C-N-C	128,1(1)	130,1	130
O3-C3-N	113,1(1)	112,5	112,3
N-C=S	121,2(1)	120,5	120,8
O3-C=S	125,7(1)	127,0	126,8
C3-O3-C4	118,1(1)	119,7	119,2
δ (CO-C=O)	-0,8	0,0	0,0
δ (O=C-NC)	-0,2	0,0	0,0
δ (CN-CS)	-175,6	-179,9	-179,9
δ (S=C-OC)	4,4	0,0	0,0
δ (CO-CC)	-177,9	-179,9	--
d(N-H)	0,88	1,01	1,01

<sup>a</sup> valores en Å y grados, para numeración atómica ver Figura 11.31. <sup>b</sup> conformaciones más estables calculadas (B3LYP/6-311++G\*\*) para los compuestos (I) y (II).

Como se puede observar, los parámetros geométricos experimentales son muy bien reproducidos por los cálculos teóricos, a excepción de los valores de distancias de enlace experimentales N-C2 y N-C3. Esta observación puede ser racionalizada debido a la interacción intermolecular tipo puente de hidrógeno en la estructura cristalina del CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OC(S)N(H)C(O)OCH<sub>3</sub>, descrita en párrafos precedentes.

La molécula en el estado cristalino presenta una conformación *anti-syn-anti-syn*, coincidiendo perfectamente con los cálculos químico-cuánticos.

#### 11.1.4.2 Síntesis y caracterización del CH<sub>3</sub>OC(O)N(H)C(S)OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>

El tiocarbamato de O-1-metoxietilo N-metoxicarbonilo fue obtenido siguiendo la ruta de síntesis descrita en la sección anterior para los otros tiocarbamatos. Así el compuesto en estudio fue obtenido por reacción del CH<sub>3</sub>OC(O)NCS con CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, de acuerdo a la ecuación (2).



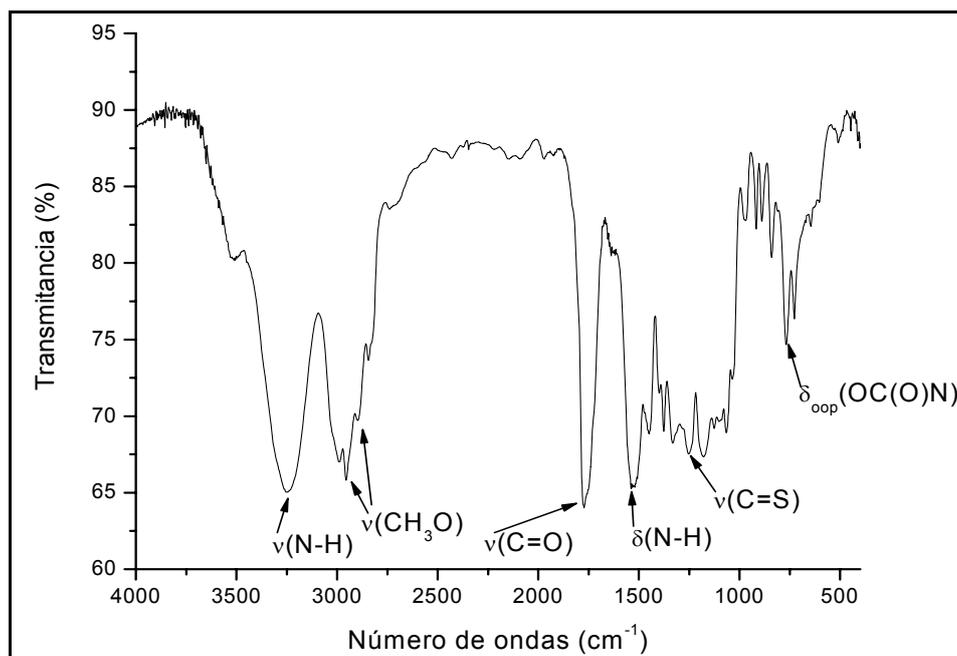
Este método es una adaptación al método de síntesis recientemente reportado por Arslan y colaboradores,<sup>[2]</sup> para el tiocarbamato de O-etilo N-bencilo. La técnica seguida para la obtención de este nuevo tiocarbamato fue la siguiente:

- En un tubo que contenía 15 mmol de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCS}$  puro se condensó un ligero exceso del alcohol  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$  (16 mmol) a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , la mezcla de reacción se dejó llegar a temperatura ambiente y se mantuvo con agitación por 1 hora.
- Después de remover el exceso del alcohol el producto líquido remanente fue purificado por cromatografía en columna usando como solvente eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo (2/1, v/v). El rendimiento de esta reacción fue casi cuantitativo. La pureza final del compuesto fue seguida por espectroscopias IR y RMN.

El compuesto sintetizado fue caracterizado por espectroscopia IR, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) y espectrometría de masas.

La identificación del producto ha sido confirmada por espectrometría de masas, observándose el pico molecular ( $\text{M}^+$ ) como una señal intensa a  $m/z = 193$ . Los siguientes valores de  $m/z$  fueron asignados a los fragmentos iónicos esperados de rupturas lógicas (en paréntesis se muestra la intensidad y la asignación de los diferentes fragmentos): 15 (75,  $\text{CH}_3^+$ ), 31 (50,  $\text{CH}_3\text{O}^+$ ), 59 (100,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$ ), 75 (30,  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}^+$ ), 119 (25,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{H}^+$ ), 135 (20,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{HO}^+$ ) y 162 (10,  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})^+$ ).

Las bandas más significativas en el espectro IR del compuesto medido en fase líquida son las correspondientes al grupo central  $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{S})\text{O}-$ . Entre estas son de destacar las atribuibles a las vibraciones de estiramiento ( $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{CH}_3\text{O})$ ,  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{C=S})$ ) y de deformación ( $\delta(\text{N-H})$ ,  $\delta_{\text{oop}}(\text{OC}(\text{O})\text{N})$ ), las primeras aparecen como señales intensas a 3253, entre 2986 y 2835, 1772 y 1254  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, mientras las segundas lo hacen a 1539 y 768  $\text{cm}^{-1}$ . Otras bandas remarcables son las correspondientes a las vibraciones de estiramiento antisimétricas de los grupos  $\text{C-O-C}$ , estas son generalmente de fuerte intensidad y aparecen entre 1180 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ . En la Figura 11.33 se muestra el espectro IR del tiocarbamato en estudio.



**Figura 11.33** Espectro IR del  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ , medido en fase líquida

Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN han sido registrados utilizando como disolvente  $\text{CDCl}_3$ .

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN se pueden observar dos zonas claramente diferenciadas. A campo bajo aparece la señal del protón amídico a 8,40 ppm, mientras que en la zona central aparecen los protones de los grupos alquilo. Así las señales centradas a 4,67, 3,79, 3,76 y 3,43 ppm fueron asignadas a los grupos  $-\text{C}(\text{S})\text{OCH}_2-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  y  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ , respectivamente (en negrita están marcados los hidrógenos que originan cada señal). Esta asignación fue realizada en comparación con espectros de  $^1\text{H}$  de moléculas similares<sup>[4]</sup> y con los tiocarbamatos estudiados en la sección anterior.<sup>[2]</sup>

En la Figura 11.34 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del tiocarbamato de O-1-metoxietilo *N*-metoxicarbonilo con las respectivas asignaciones.

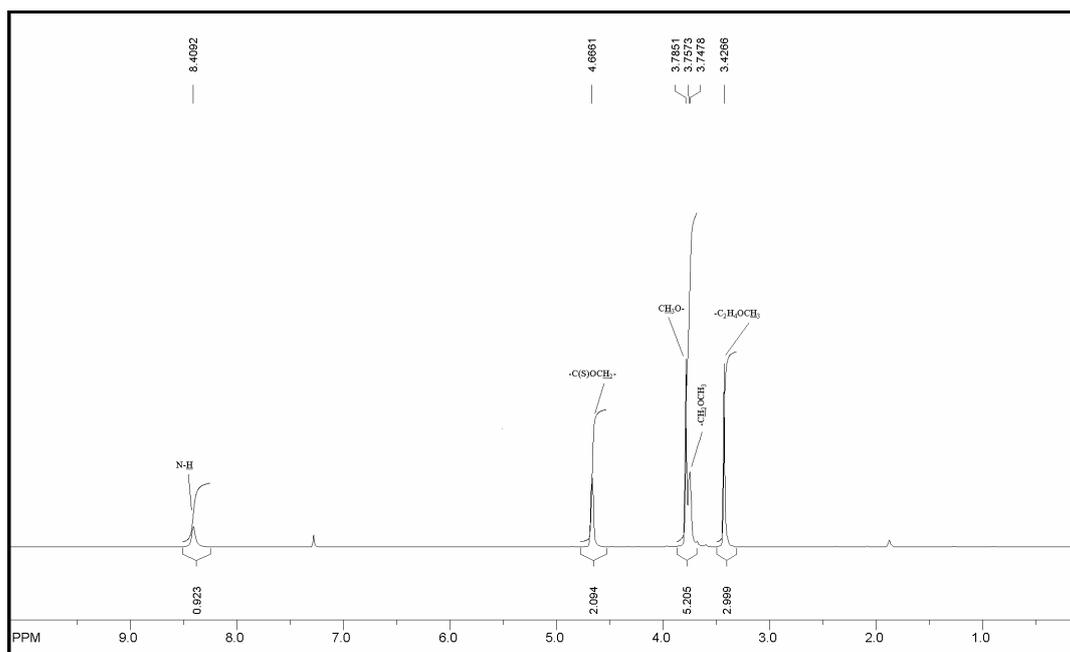


Figura 11.34 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (medido desacoplado con  $^1\text{H}$ ) también se observan las dos zonas diferenciadas, campos bajos y campos altos, ver Figura 11.35. Los desplazamientos químicos de los diferentes átomos de carbono aparecen a  $\delta$  187,9; 149,9; 71,3; 69,7; 59,1 y 53,2 ppm asignados a los grupos  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2-$ ,  $\text{C}(\text{S})\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{O}-$ , respectivamente.

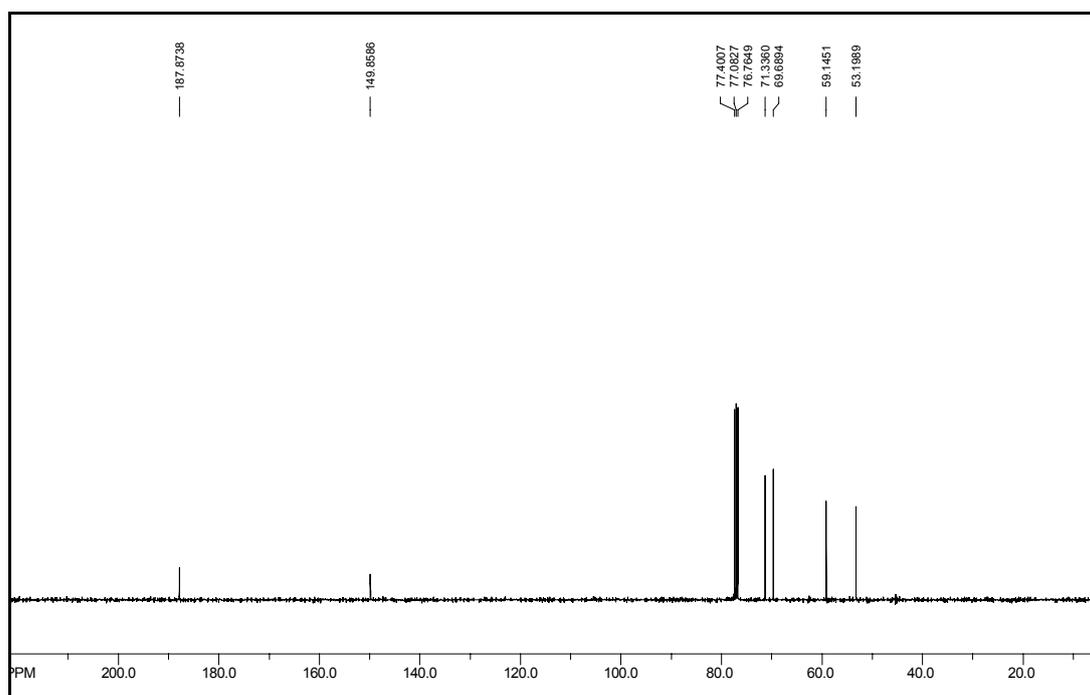


Figura 11.35 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$

## 11.2 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DERIVADOS CARBAMATO HACIA LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS

A continuación, resulta interesante estudiar la reactividad de algunos de los compuestos anteriormente estudiados en la Sección 11.1. En concreto los derivados ureásicos, carbamatos y tiocarbamatos de S-alquilo hacia la formación de complejos de coordinación con metales de transición.

En principio, se puede pensar que los derivados anteriormente mencionados pueden actuar como agentes quelantes, debido a los pares libres de electrones existentes en los átomos que conforman los restos  $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{S}-$  y  $-\text{C}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})-$ , por lo que se estudio la posibilidad de que estos sistemas actúen como agentes quelantes en la química de coordinación.

### 11.2.1 Reactividad frente a $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$

Los primeros intentos para obtener complejos metálicos fueron llevados a cabo utilizando el aducto dicloro Pd(II) ciclooctadieno, intentando desplazar el grupo COD (ciclooctadieno) y dejar libres dos posiciones de coordinación del centro metálico.<sup>[45]</sup> Así se esperaba favorecer la coordinación de los átomos dadores de electrones, N, S y O ( $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}^3$ ) de los derivados ureásicos, carbamatos y tiocarbamatos de S-alquilo hacia el paladio.

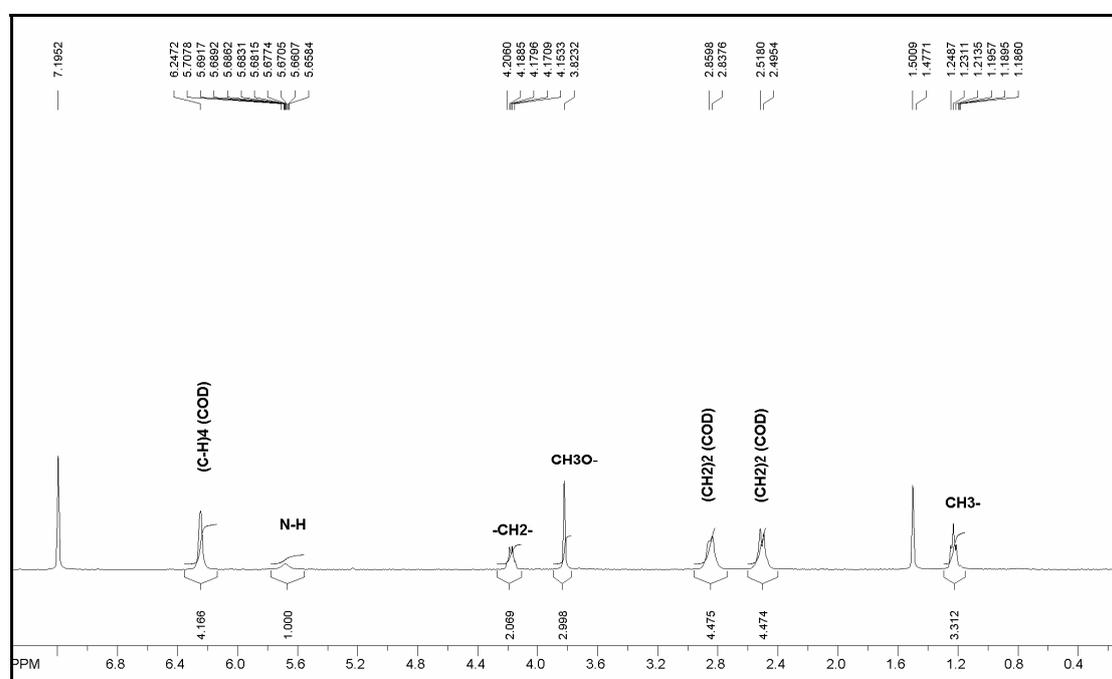
Un primer intento fue realizado de la siguiente forma:

- Sobre 0,42 mmol de  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$  disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y en atmosfera de argon, se fue adicionando gota a gota 0,84 mmol del ligando  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{XR}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{O}$ ) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  y con agitación. Se mantuvo a esta temperatura por 1 hora y sin observarse cambio aparente, por lo cual se continuó con agitación a temperatura ambiente por 24 horas.
- Después se filtró en atmósfera inerte y se evaporó el solvente en vacío.

El producto sólido fue caracterizado por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN, el cual no mostró indicios de formación del complejo, este análisis mostró la presencia del ligando y del aducto libres.

Un segundo intento fue realizado en las mismas condiciones mencionadas arriba pero esta vez con calentamiento a reflujo por 8 horas, después del proceso de evaporación del solvente, el análisis de  $^1\text{H}$  RMN (medido en  $\text{CDCl}_3$ ) reveló la presencia intacta del ligando y aducto libres.

A modo de ejemplo se muestra en la Figura 11.36 el espectro de  $^1\text{H}$  RMN después de la reacción entre el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$  y el  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ , en la cual se puede observar las señales del ligando y del metal libres, evidenciando de este modo que no hubo reacción. En la sección de apéndices se muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del reactivo  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ , el cual posee las mismas bandas a iguales desplazamientos químicos (si ajustamos la señal del protón de referencia) que los indicados para este reactivo en el espectro de abajo.



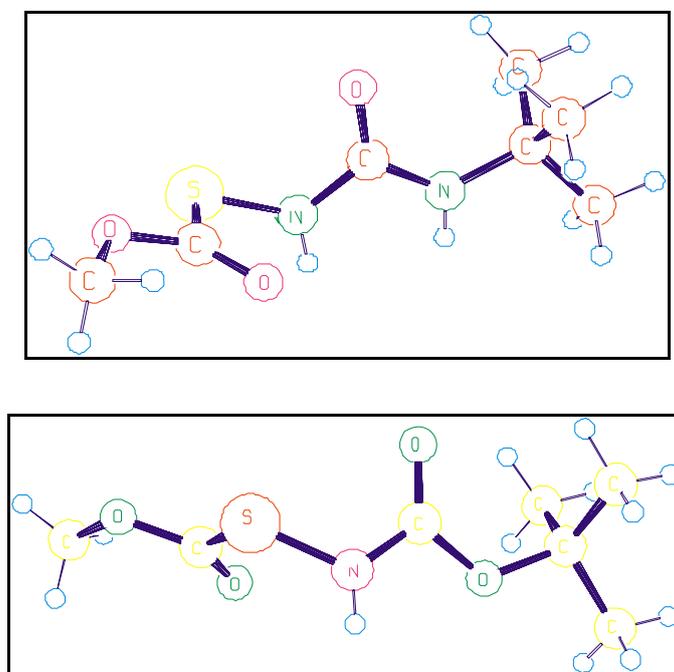
**Figura 11.36** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN después de la reacción del  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$  y  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$  a reflujo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por 8 horas, las señales del ligando y del metal se observan intactas

Al observar la estabilidad de los sistemas de ligandos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$  ( $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) y  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$  ( $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_4\text{H}_9$ ), se procedió a realizar una tercera prueba en las mismas condiciones, pero esta vez a reflujo de tolueno (punto de ebullición,  $111\text{ }^\circ\text{C}$ ) por 8 horas, se observó un precipitado de color café-negruzco. El análisis de  $^1\text{H}$  RMN del precipitado café mostró señales de descomposición del aducto  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$  y la

evaporación del líquido remanente y posterior análisis mostró señales del ligando libre también descompuesto.

La justificación de la poca reactividad de los compuestos antes mencionados puede estar dada por la conformación molecular que los ligandos adoptan en su estructura.

Se identifican un conjunto de impedimentos estéricos que pueden ser responsables de la escasa reactividad observada. Así si observamos la estructura molecular de este tipo de ligandos obtenida por difracción de rayos X (Figura 11.37), se puede observar que la conformación de los átomos es tal que los pares libres de electrones de los átomos de O, S y N se encuentran en posiciones casi perpendiculares, uno respecto a otro, dificultando el solapamiento hacia la formación de un enlace coordinado-dativo hacia el centro metálico. Adicionalmente, se observa en la estructura molecular que los átomos de oxígeno carbonílicos ( $sp^2$ ) se encuentran en planos mutuamente casi perpendiculares, debido a la conformación alrededor del enlace simple S–N, cuyo valor es cercano a  $90^\circ$ , por lo que un solapamiento de sus orbitales es casi nulo. Además una interacción de orbitales de los átomos de S y  $O(sp^2)$  por la posición de los mismos es también casi nulo (ver Figura 11.37).

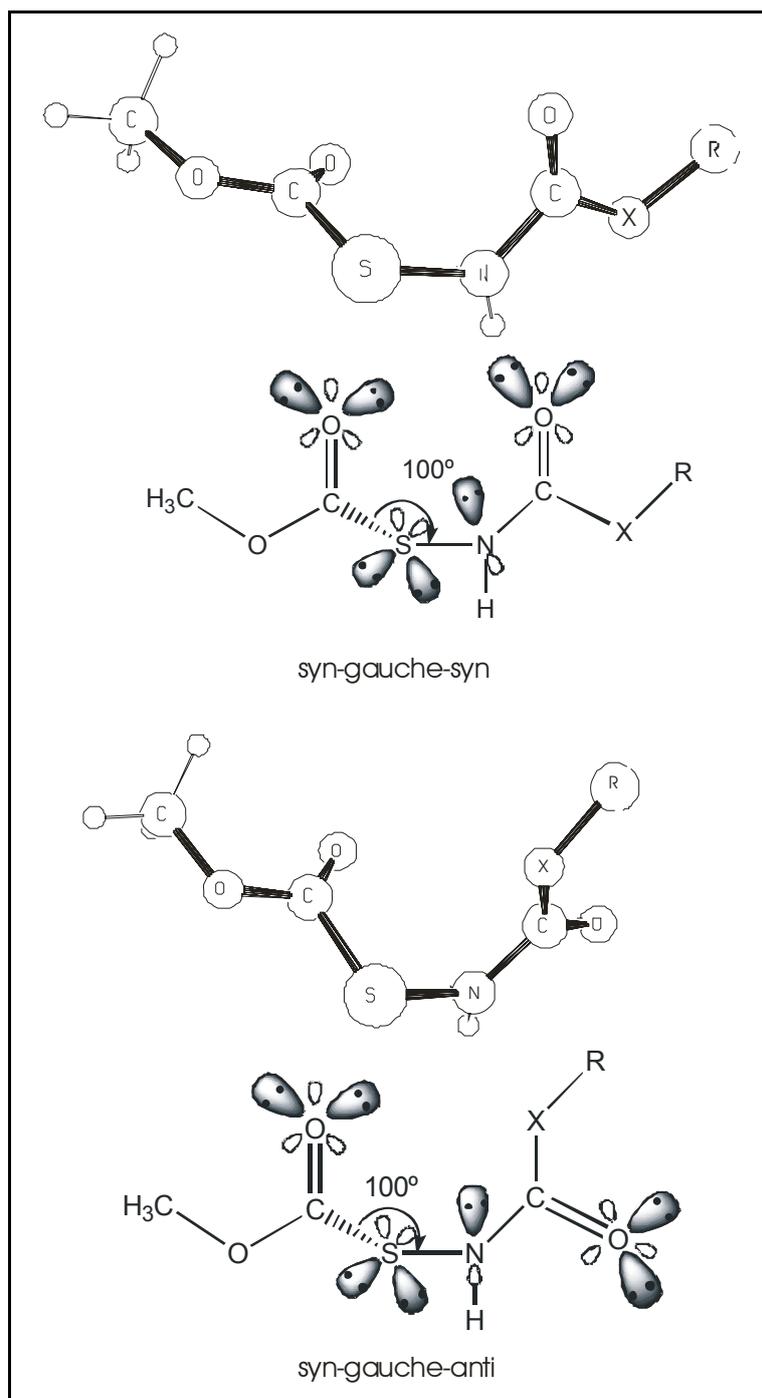


**Figura 11.37** Estructura molecular en fase sólida de los ligandos, arriba:  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  y abajo:  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

Pueden reconocerse asimismo efectos del tipo electrónicos que pueden afectar el comportamiento de los ligandos analizados respecto de su capacidad para actuar como donantes de electrones y se esperaría que los pares libres del átomo de nitrógeno estén completamente deslocalizados debido a la resonancia en este tipo de sistemas.<sup>[23, 46]</sup>

Sin embargo se puede pensar que en solución los ligandos pueden adoptar una conformación diferente a la encontrada en fase sólida o estar presentes en un equilibrio conformacional. Un estudio teórico realizado para el sistema  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)XR}$  ( $X = \text{O}, \text{S}$ ) muestra que estos compuestos estarán presentes mayoritariamente en dos conformaciones, siendo la conformación más estable la misma que se observó experimentalmente.

Las dos conformaciones más estables encontradas teóricamente (B3LYP/6-311++G\*\*) llamadas *syn-gauche-syn* y *syn-gauche-anti* son referidas al resto central  $-\text{C(O)SN(H)C(O)-}$ , para la rotación alrededor de los enlaces simples C-S, S-N y N-C, respectivamente. En la Figura 11.38 se presentan estas principales conformaciones calculadas (B3LYP/6-311++G\*\*), debajo de cada una de ellas se muestra una ilustración de la posible disposición espacial de los orbitales de los átomos donantes de electrones, en este caso los átomos de O, S y N. Si consideramos como donates electrónicos los electrones del tipo pares libres localizados en los átomos de S y N, aparentemente podemos observar que no hay interacción entre estos orbitales, esto debido al ángulo de enlace  $\angle(\text{C-S-N}) = 100^\circ$  que hace que el orbital del átomo de azufre localizado en el mismo plano que el ocupado por el orbital del átomo de N, esté en dirección opuesta a este último, no siendo posible que este tipo de sistemas estudiados sean agentes quelantes por ese par de átomos.



**Figura 11.38** Principales conformaciones de los sistemas  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)XR}$ , calculados teóricamente (B3LYP/6-311++G\*\*), debajo de cada conformación molecular se presenta una ilustración de la orientación espacial de los orbitales pares libres de los átomos donantes de electrones

Adicionalmente al hecho de considerar los pares libres de electrones localizados, debemos considerar la unidad amídica  $-\text{N(H)C(O)}-$  en la cual los pares libres de electrones de los átomos de N y O pueden estar deslocalizados por resonancia.<sup>[23, 46]</sup> Asumiendo este hecho los sistemas  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)XR}$

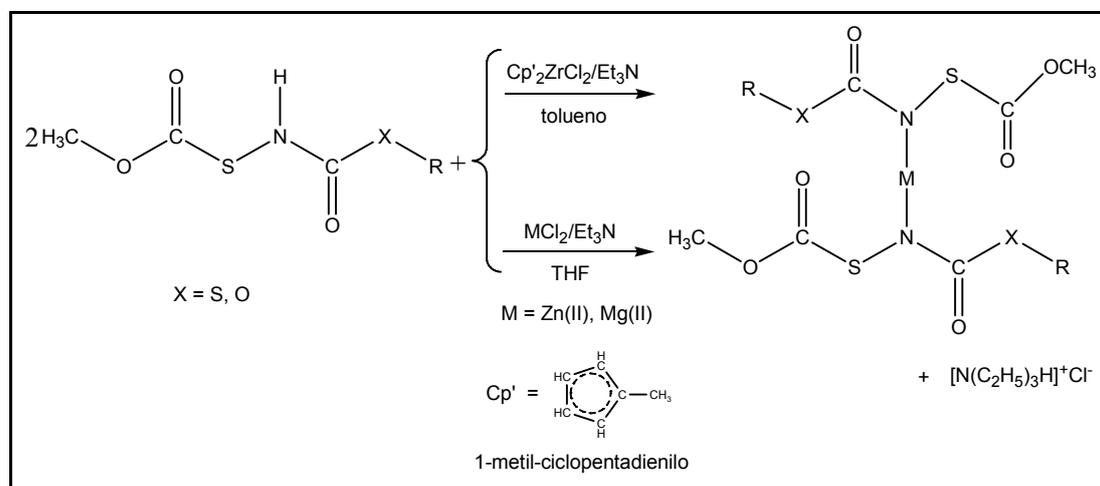
estarían envueltos en una nube electrónica a lo largo de los enlaces  $-N-(C=O)-$ , lo cual los hace también sistemas muy estables.

Los resultados obtenidos hasta ahora dan cuenta que los ligandos carbamato y tiocarbamato de S-alquilo presumiblemente no son buenos agentes quelantes, al menos no en las condiciones y con el metal que se han empleado en este trabajo.

### 11.2.2 Reactividad con haluros de metal y la adición de una base

Se conoce que una forma de activación de los grupos amídicos hacia la formación de complejos metálicos consiste en abstraer el hidrógeno del resto  $N-H$  en presencia de una base.<sup>[47]</sup> Así se puede hacer reaccionar los ligandos con los respectivos haluros metálicos y la adición de una base de tal modo que se forme la sal de la base abstrayendo el átomo de hidrógeno del ligando, la formación de la sal sería la fuerza impulsora de esta reacción.

Así se realizaron las reacciones mostradas en la Figura 11.39, mediante la reacción de  $CH_3OC(O)SN(H)C(O)XR$  ( $X = O, S$ ) con los respectivos haluros metálicos y la adición de trietil amina.



**Figura 11.39** Reacciones de  $CH_3OC(O)SN(H)C(O)XR$  ( $X = O, S$ ) con haluros metálicos y la adición de  $N(C_2H_5)_3$

Las reacciones mostradas en la Figura 11.39 fueron realizadas de la siguiente forma:

- Sobre 0,42 mmol de  $MCl_2$  ( $M = Zr(II), Zn(II), Mg(II)$ ) disuelto en tetrahidrofurano (THF) o tolueno en atmósfera de nitrógeno se adicionó gota

a gota 0,84 mmol de los ligandos carbamato y tiocarbamato de S-alquilo  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{XR}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) disueltos en THF a temperatura ambiente y con agitación. A esta mezcla de reacción se adicionó la cantidad estequiométrica de  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . No se observaron cambios aparentes por lo que se mantuvo con agitación por 24 horas, tiempo después del cual se observó ligera turbidez de las mezclas de reacción.

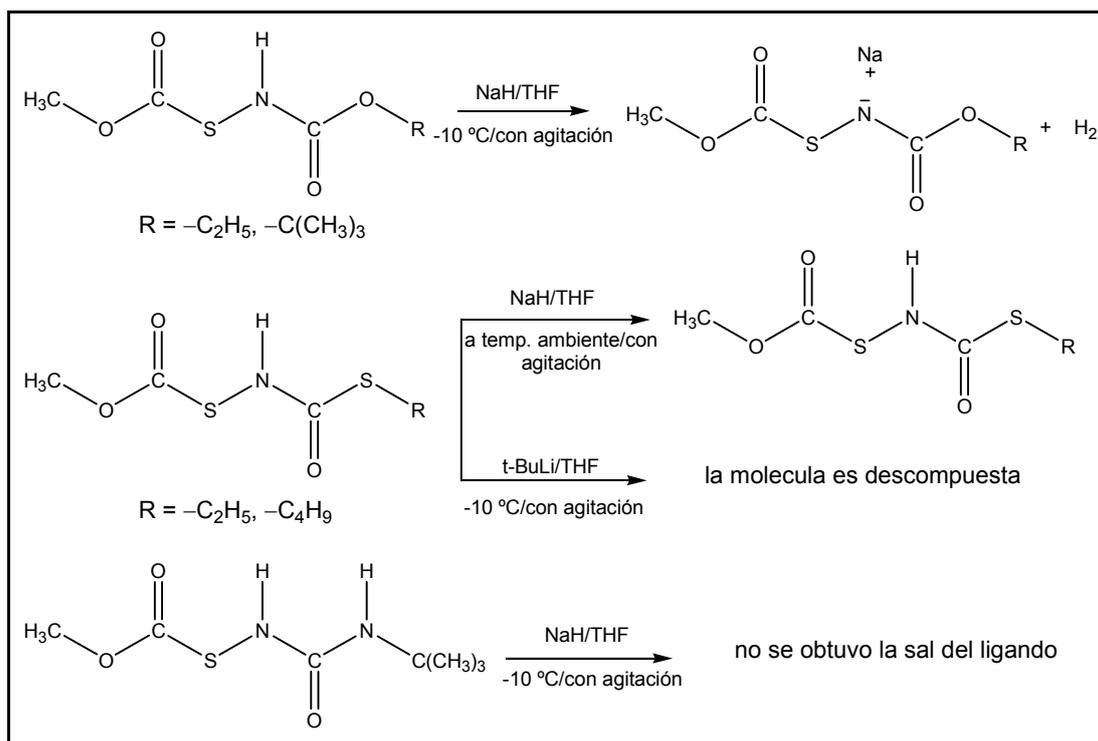
- Se filtro en atmósfera inerte y se evaporó el solvente en vacío, al sólido remanente se lo caracterizó por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN.

El análisis de  $^1\text{H}$  RMN no mostró indicios de formación de los complejos esperados. En el caso de la reacción de los ligandos con  $\text{Cp}'_2\text{ZrCl}_2$  ( $\text{Cp}' = 1$ -metil ciclopentadienilo) y con  $\text{ZnCl}_2$  se observó la presencia de los ligandos libres, observándose claramente la presencia del grupo N–H intacto. La reacción con el  $\text{MgCl}_2$  en cambio, mostró señales de descomposición de los ligandos.

### 11.2.3 Obtención de las sales de ligandos ureásicos, carbamato y tiocarbamato de S-alquilo

El desplazamiento de un átomo de hidrógeno de moléculas orgánicas de acuerdo a la reacción  $\text{MH} + \text{RH} \rightarrow \text{RM} + \text{H}_2$  es un importante paso intermedio en la ruta de síntesis de compuestos orgametalicos. Los hidruros de metal (MH) reaccionan con una variedad de compuestos que contengan en su estructura los llamados “hidrógenos activos”, como son los ésteres malónicos,  $\beta$ -cetoésteres, nitrilos, amidas, etc.<sup>[47]</sup>

Con la finalidad de obtener las sales de los ligandos carbamato, se realizaron reacciones de los mismos con hidruro de sodio (NaH) y ter-butil litio ( $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ ). Así se realizaron reacciones de desplazamiento de hidrógeno de los ligandos para obtener sus respectivas sales como se muestran en la Figura 11.40.



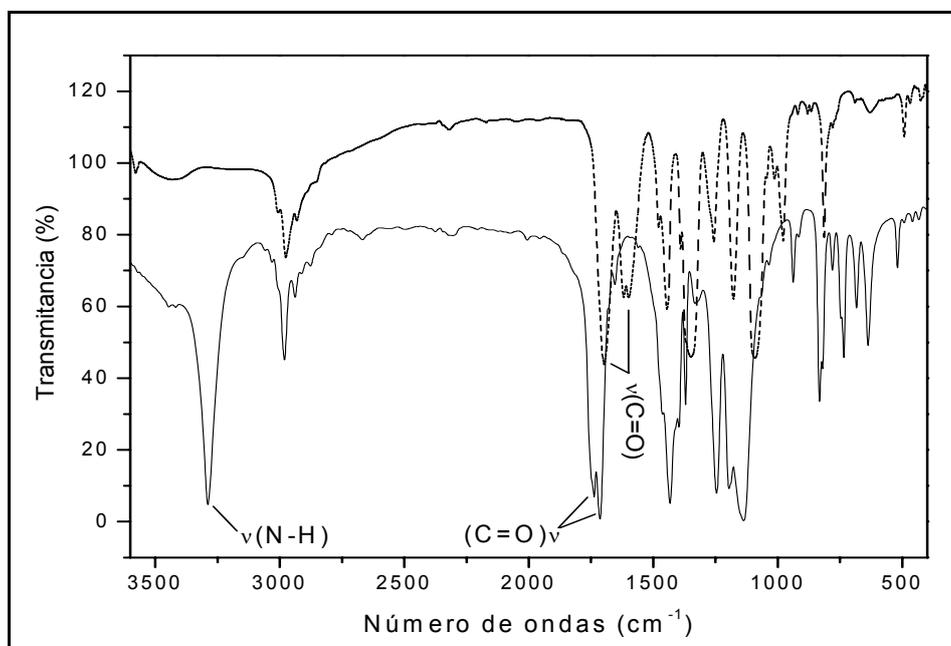
**Figura 11.40** Reacción de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{XR}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$ ) con NaH y t-BuLi

La reacción de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$  ( $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) con NaH fue realizada de la siguiente forma:

- Sobre una suspensión de 4,83 mmol de NaH (seco) en 10 ml THF (previamente destilado y seco) se añadió lentamente 4,83 mmol de  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{OR}$  disuelto en THF (seco) con agitación y temperatura de  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ . Se observó burbujeo que indica la formación de  $\text{H}_2$  y la suspensión de color blanco se va tornando en una solución de color azul, después de 30 min adquiere color rosa y lentamente va formándose un precipitado blanco. Se dejó reaccionar por 1,30 horas en total observándose cantidad considerable de precipitado blanco y la solución sobrenadante incolora.
- Después se filtró en atmósfera inerte y se evaporó el solvente en vacío y a sequedad, al sólido remanente se lo caracterizó por  $^1\text{H}$  RMN.

En los espectro de  $^1\text{H}$  RMN de los compuestos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OR}$  ( $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) se observó la desaparición de la señal ancha y poco intensa correspondiente al grupo N–H, mientras que las señales respectivas de los otros protones se encuentran desplazados en comparación al espectro de los ligandos libres.

Cambios similares se observaron en el espectro IR donde la absorción característica del grupo N–H por encima de  $3200\text{ cm}^{-1}$  desaparece y otras bandas se encuentran también desplazadas. A modo de ejemplo en la Figura 11.41 se muestra el espectro IR medido en fase sólida del  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)OC(CH}_3)_3$  y el de su respectiva sal.



**Figura 11.41** Espectros IR en fase sólida del  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)OC(CH}_3)_3$  (línea continua) y de la sal de sodio correspondiente  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH}_3)_3$  (línea punteada) (espectro desplazado en 40 unidades de transmitancia)

En el espectro IR mostrado previamente se puede ver claramente la desaparición de la banda N–H y el corrimiento a menores números de onda de los grupos carbonilo para el compuesto  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH}_3)_3$ , adicionalmente el corrimiento también a menores números de onda del estiramiento del grupo  $\text{CH}_3\text{–O–C(O)}$ .

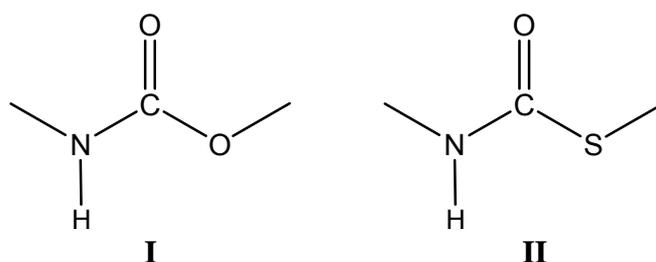
Para una mayor simplificación, en lo posterior el compuesto  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OC}_2\text{H}_5$  será referido como L2 y el  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH}_3)_3$  como L4.

La reacción de  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)SR}$  ( $\text{R} = \text{-C}_2\text{H}_5, \text{-}n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) con NaH fue realizada en condiciones similares a la de su par  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(H)C(O)OR}$ , sin embargo durante el transcurso de la reacción no se observaron ninguno de los cambios anteriores, como el cambio de color en la solución ni aparición de

precipitado. Esta suspensión se llevó a reflujo de THF a 50 °C por 12 horas, se filtró, evaporó el solvente y se midió el espectro de  $^1\text{H}$  RMN. El análisis de RMN reveló la presencia de los reactivos intactos, sin evidencia de que la reacción ocurriera.

Esta menor reactividad del grupo N–H en compuestos tiocarbamatos de S-alquilo, conteniendo un azufre, comparado con su análogo carbamato, conteniendo un átomo de oxígeno puede deberse a una mayor resonancia del resto tioamídico en comparación con el resto amídico. Estudios previos reportados por métodos *ab initio* y DFT de resonancia en amidas para carbamatos, tiocarbamatos y selenocarbamatos  $\text{H}_2\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{XR}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) mostraron un incremento de la resonancia con la disminución de la electronegatividad de X.<sup>[23]</sup>

En nuestro caso la estructura (II) tendrá mayor resonancia y la remoción del átomo de hidrógeno se hace difícil con una base no muy fuerte como lo es el NaH.



Por lo tanto se intentó obtener la sal de los ligandos tiocarbamatos de S-alquilo utilizando una base más fuerte con otro agente secuestrante de ese protón, para lo cual se hizo reaccionar el  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{SR}$  ( $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) con t-BuLi, el mismo se muestra en la Figura 11.40.

Las condiciones de reacción empleadas para la reacción con t-BuLi fueron similares a las descritas previamente para la reacción con NaH. Sin embargo con estas reacciones no se pudieron obtener las sales de los ligandos respectivos, más al contrario, los ligandos resultaron descompuestos.

Adicionalmente, la reacción del ligando  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  con NaH originó compuestos que no pudieron ser identificados, por lo que para este compuesto no se pudo obtener la sal respectiva con el NaH (ver Figura 11.40).

### 11.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS

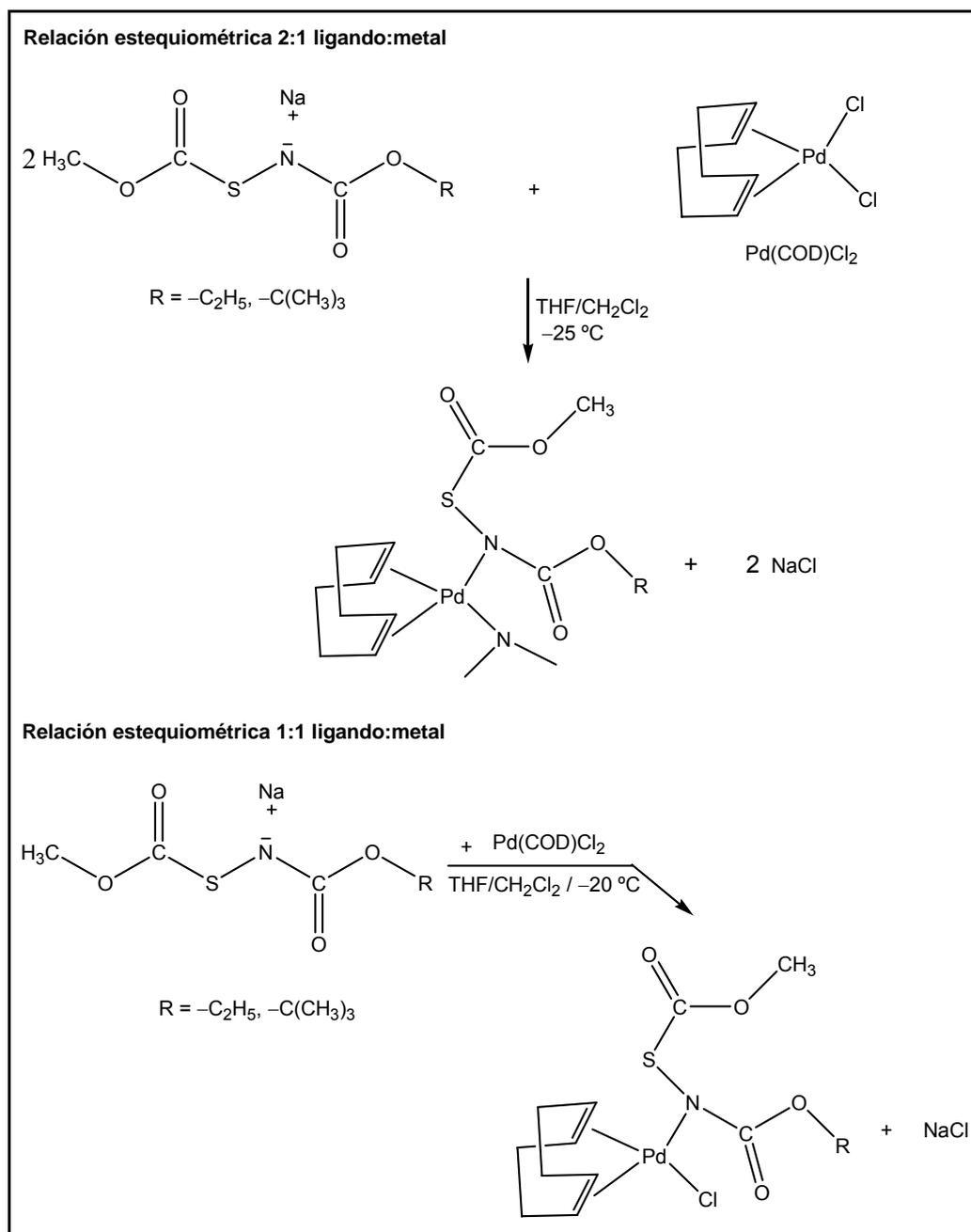
Se pretende hacer reaccionar los haluros metálicos con las sales de los ligandos sintetizados en la sección previa, para de este modo hacer posible la obtención de complejos a través de la unión de los ligandos por el átomo de nitrógeno al centro metálico.

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II), Au(I) y Ag(I) con las sales de los ligandos  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OC}_2\text{H}_5$  (L2) y  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH}_3)_3$  (L4).

#### 11.3.1 Síntesis y caracterización de complejos de Pd(II)

Estos complejos se obtuvieron por reacción directa del ligando correspondiente con  $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$  en disolución de THF/diclorometano, respectivamente. Para los dos ligandos se han utilizado dos relaciones estequiométricas de ligando/metal (2:1) y (1:1).

El esquema de las reacciones para la obtención de los complejos de Pd(II) se muestran en la Figura 11.42.



**Figura 11.42** Ruta sintética para la obtención de complejos de Pd(II) con ligandos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OR}$  ( $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

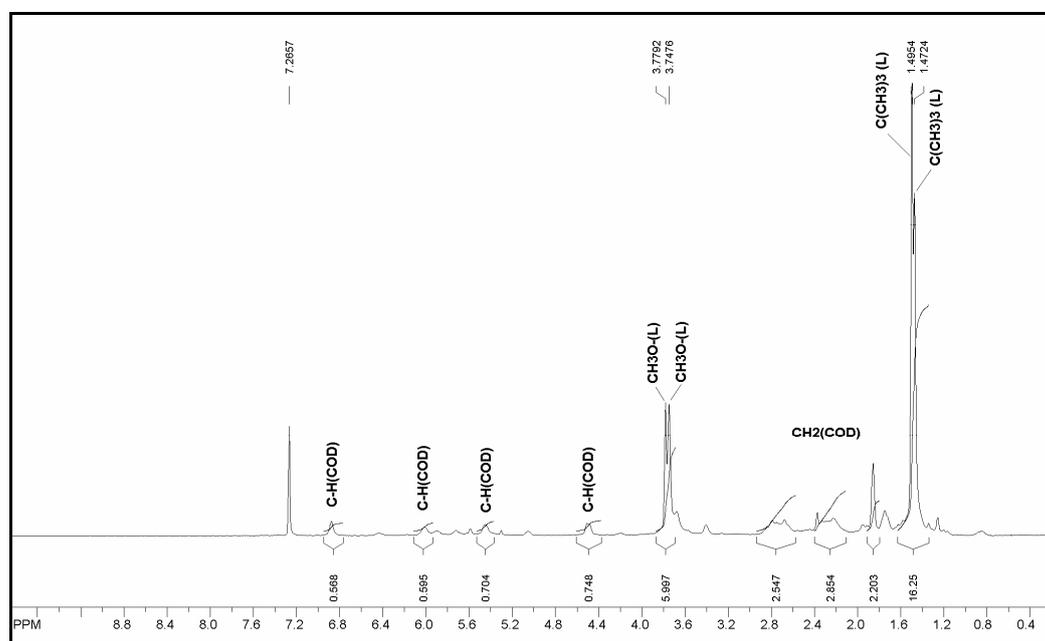
La reacción con la proporción metal:ligando 2:1 fue realizada de la manera siguiente:

- Sobre 0,44 mmol del ligando  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OR}$  ( $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) disuelto en 10-15 ml de THF contenido en un baño frío a  $-25^\circ\text{C}$  se fue añadiendo gota a gota una solución de 0,21 mmol de  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se observó el desvanecimiento del color naranja intenso de la

solución de este último a medida que se añadió sobre la suspensión del ligando, al final de la adición la mezcla se tornó de un color naranja pálido. Se dejó con agitación a esta temperatura por 30 min.

- Se procedió a filtrar en atmósfera inerte y a evaporar el solvente en vacío y en frío  $-20^{\circ}\text{C}$  (el frasco que contenía la mezcla de reacción se mantuvo inmerso en baño frío mientras se evaporaba el solvente en vacío).

El compuesto sólido obtenido de esta reacción fue caracterizado por  $^1\text{H}$  RMN, a modo de ejemplo en la Figura 11.43 se muestra el espectro del complejo de Pd(II) con el ligando L4 (se midió una solución del sólido obtenido de la reacción sin previa purificación).



**Figura 11.43** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo de Pd(II) con el ligando L4 en relación estequiométrica 2:1 ligando/metal

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de la Figura 11.43 se puede observar dos señales en la región del grupo metoxilo a 3,78 y 3,75 ppm y dos señales en la región de los protones del grupo terbutilo a 1,50 y 1,47 ppm. Estas observaciones sugieren que se ha producido la incorporación de dos moléculas de ligando, de acuerdo con la ecuación de la Figura 11.42. Además los protones del grupo COD aparecen desplazados en comparación con el del Pd(COD)Cl<sub>2</sub> libre (para una comparación del espectro de este complejo con el del compuesto de partida, Pd(COD)Cl<sub>2</sub> ver en Apéndice VI, sección 16.6.5 el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de este último).

Consecuentemente se puede afirmar que el complejo que se formó fue el esperado, cuya relación ligando:metal es 2:1.

Sin embargo durante el proceso de purificación se pudo evidenciar que el producto formado es muy inestable en solución, incluso a bajas temperaturas, razón por la cual no pudieron realizarse otras caracterizaciones adicionales que permitan afirmar con mayor certeza la formación de estos complejos de Pd(II) con los ligandos L2 y L4 en relación estequiométrica 2:1. Esta inestabilidad de los compuestos obtenidos puede deberse a impedimentos estéricos del entorno químico que se da alrededor del centro metálico.

Adicionalmente, se realizaron las reacciones con la relación ligando:metal 1:1. Así, para la obtención del complejo de Pd(II) con esa relación estequiométrica se ha utilizado la misma técnica de reacción descrita anteriormente para la relación ligando:metal 2:1, con la variante de usar cantidad estequiométrica del respectivo ligando y del metal, en este caso 0,22 mmol y mantener con agitación a  $-20^{\circ}$  C la mezcla de reacción por 2,5 horas. Después de filtrar la mezcla de reacción, la evaporación del solvente se la hizo en frío, la concentración de la solución al 50% de su volumen hizo que precipitara un sólido naranja, el cual fue filtrado. Después de realizar esta pre-purificación el compuesto sólido obtenido fue purificado por recristalizaciones sucesivas de una solución de THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3/1, v/v). Obteniéndose compuestos sólidos de aspecto cristalino de color naranja pálido.

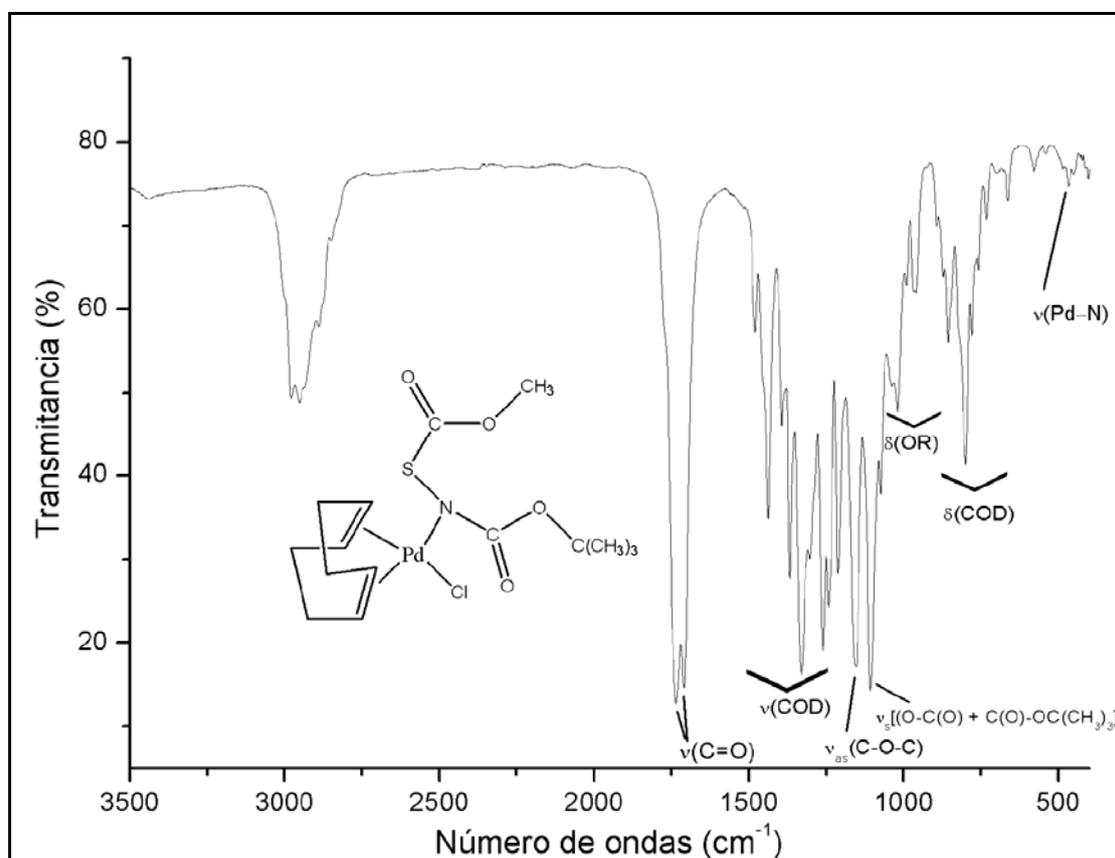
Los complejos de Pd(II) obtenidos con la relación ligando:metal 1:1 han sido caracterizados por espectrometría de masas y espectroscopias IR, RMN monodimensional (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C,) y bidimensional (HMQC), no fue posible la obtención de monocristales para su identificación por rayos X.

Los espectros de masas de los complejos de Pd(II) con los ligandos L2 y L4 obtenidos muestran rupturas lógicas, pero no muestran el pico molecular. Los siguientes fragmentos moleculares pudieron ser asignados a los fragmentos iónicos esperados a valores de  $m/z^{11}$  de: 41 (18, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub><sup>+</sup> (resto del grupo COD)), 59 (15, CH<sub>3</sub>OC(O)<sup>+</sup>), 80 (100, CH=CH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH=CH<sup>+</sup> (resto del grupo COD)), 91 (25, CH<sub>3</sub>OC(O)S<sup>+</sup>), 106 (40, Pd<sup>+</sup>), 107 (26, COD<sup>+</sup>), 148 (60, CH<sub>3</sub>OC(O)SN(H)C(O)<sup>+</sup>) y 254 (10, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)N(H)PdC(O)<sup>+</sup>) para el complejo [Pd(COD)(L2)Cl].

<sup>11</sup> En paréntesis se muestra la intensidad relativa de los diferentes fragmentos junto con la asignación de los mismos.

Y para el complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$  los siguientes valores de  $m/z^{11}$  fueron observados: 41 (27,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$  (resto del grupo COD)), 57 (100,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$ ), 59 (7,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$ ), 80 (100,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}^+$  (resto del grupo COD)), 91 (11,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}^+$ ), 101 (5,  $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})^+$ ), 106 (28,  $\text{Pd}^+$ ) y 107 (14,  $\text{COD}^+$ ). Los espectros de masas de los complejos  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$  y  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$  se presentan en Apéndice III, secciones 15.3.2.1 y 15.3.2.2, respectivamente.

A partir del análisis de los espectros IR de los sólidos obtenidos pueden conocerse algunas características de la coordinación metal-ligando. A modo de ejemplo en la Figura 11.44 se muestra el espectro IR del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$  con asignaciones para las absorciones más importantes del mismo.



**Figura 11.44** Espectro IR del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$ , medido en fase sólida con KBr

Los espectros de IR en el rango de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  permiten suponer que los ligandos están coordinados al Pd(II), ya que las bandas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu_{\text{s}}[(\text{O}-\text{C}(\text{O})) + (\text{C}(\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]$  incrementan su frecuencia respecto al ligando libre. Adicionalmente este espectro muestra nuevas señales características del grupo

COD, que aparecen desplazadas respecto al Pd(COD)Cl<sub>2</sub> libre, el espectro IR de este último se muestra en el Apéndice VI, sección 15.6.5.

Así, el espectro IR de este compuesto muestra las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de los grupos éster a 1735 y 1709 cm<sup>-1</sup>, que se desplazan a frecuencias más altas, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L4, 1698 y 1609 cm<sup>-1</sup> (en la sección de Apéndices se muestra el espectro IR del ligando L4, sección 15.6.6). Las vibraciones de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O})$ ,  $\nu_{\text{s}}[(\text{O}-\text{C}(\text{O})) + (\text{C}(\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  a 1212, 1153 y 1107 cm<sup>-1</sup>, se desplazan a frecuencias menores en las dos primeras y mayor en la última, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L4, 1256, 1178 y 1091 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Adicionalmente, los modos vibracionales de tensión y de deformación del grupo COD aparecen desplazados en el IR del complejo, respecto al Pd(COD)Cl<sub>2</sub> libre.

El modo de vibración característico del complejo [Pd(COD)(L4)Cl] aparece a 467 cm<sup>-1</sup> y corresponde al modo  $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ . Este modo de vibración característico para la identificación de complejos organometálicos con enlaces Pd-N ha sido reportado en la región entre 430 y 480 cm<sup>-1</sup>.<sup>[48-51]</sup>

Para el complejo [Pd(COD)(L2)Cl] el modo de vibración característico de la unión ligando-metal  $\nu(\text{Pd}-\text{N})$  aparece a 447 cm<sup>-1</sup>. Igualmente este complejo pudo ser caracterizado porque el espectro IR de este compuesto muestra las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de los grupos éster a 1734 y 1710 cm<sup>-1</sup>, que se desplazan a frecuencias más altas, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L2, 1701 y 1620 cm<sup>-1</sup>. Las vibraciones de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O})$ ,  $\nu_{\text{s}}[(\text{O}-\text{C}(\text{O})) + (\text{C}(\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  a 1202, 1154 y 1102 cm<sup>-1</sup>, se desplazan a frecuencias menores en las dos primeras y mayor en la última, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L2. Igualmente los modos vibracionales de tensión y de deformación del grupo COD aparecen desplazados en el IR del complejo, respecto al Pd(COD)Cl<sub>2</sub> libre. El espectro IR del complejo [Pd(COD)(L2)Cl] se presenta en el Apéndice VI, sección 15.6.7.

#### 11.3.1.1 Caracterización por RMN de los complejos de Pd(II)

Los espectros de RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y HMQC) de los complejos de Pd(II) han sido medidos utilizando como disolvente CDCl<sub>3</sub>.

Antes de realizar un análisis detallado de los espectros de RMN de los complejos obtenidos, cabe aclarar y mencionar que las señales de  $^1\text{H}$  del grupo 1,5-ciclooctadieno (COD) en el  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$  aparecen como hidrógenos equivalentes los correspondientes a los hidrógenos metilénicos (C–H), en cambio los hidrógenos correspondientes a los hidrógenos etilénicos ( $\text{CH}_2$ ) aparecen como señales dobles (equivalentes de a pares). Así para el  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$  las señales de los grupos C–H equivalentes se ubican a 6,32 ppm y los dos dobles de los grupos  $\text{CH}_2$  a 2,93-2,91 y 2,59-2,57 ppm (ver espectro RMN de  $^1\text{H}$  en Apéndices V, sección 15.5.1.1).

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}_2)\text{Cl}]$  con las respectivas asignaciones se muestra en la Figura 11.45. La asignación de los protones propuesta para el complejo fue posible por la medida de RMN bidimensional HMQC, espectro que se mostrará posteriormente.

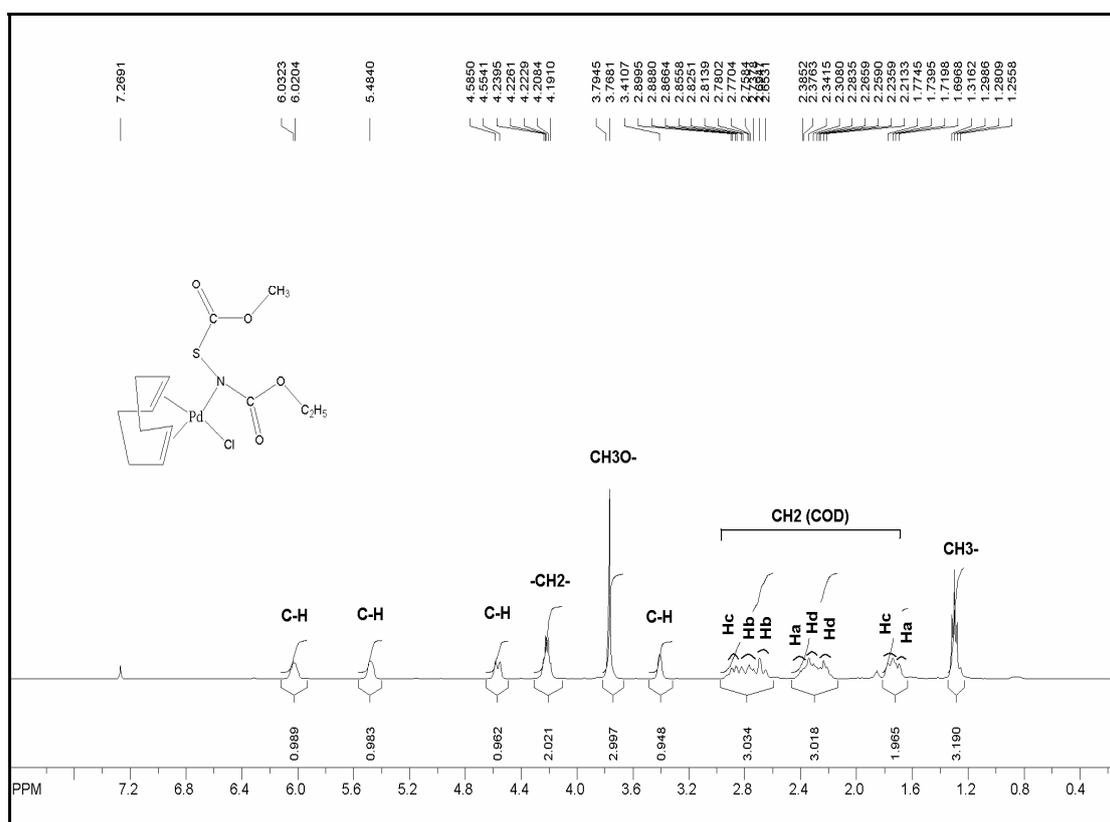


Figura 11.45 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}_2)\text{Cl}]$

El análisis detallado del espectro de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}_2)\text{Cl}]$  muestra la presencia de las señales de los protones  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}-$  y  $\text{CH}_3-$  centrados a 4,22; 3,77 y 1,30 ppm, respectivamente, que se desplazan a campos altos, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente.

Para el resto COD del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}]$  se observan 4 señales de protón para los grupos metilénicos  $\text{CH}$  a 6,03; 5,48; 4,57 y 3,41 ppm desplazados a campos altos, respecto a la única banda para estos protones en el  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ . Igual cambio es observado en la región de los grupos  $\text{CH}_2$  del resto COD en el espectro de  $^1\text{H}$  del complejo, las señales correspondientes a estos se observan como señales multiplete, dentro de los cuales se observan señales dobletes y tripletes tentativamente asignadas en la Figura 11.45.

El espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}]$  con las asignaciones propuestas se muestra en la Figura 11.46. Al igual que para el espectro de  $^1\text{H}$  esta asignación fue realizada apartir del espectro bidimensional HMQC.

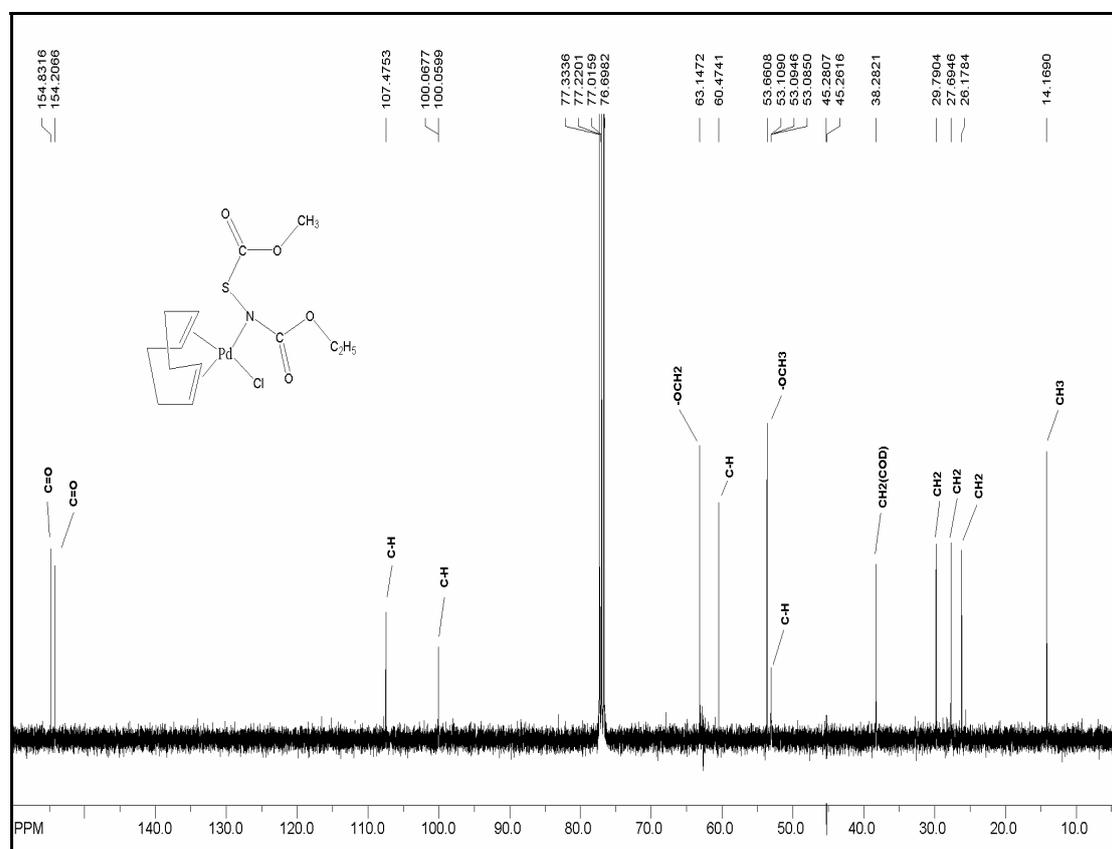
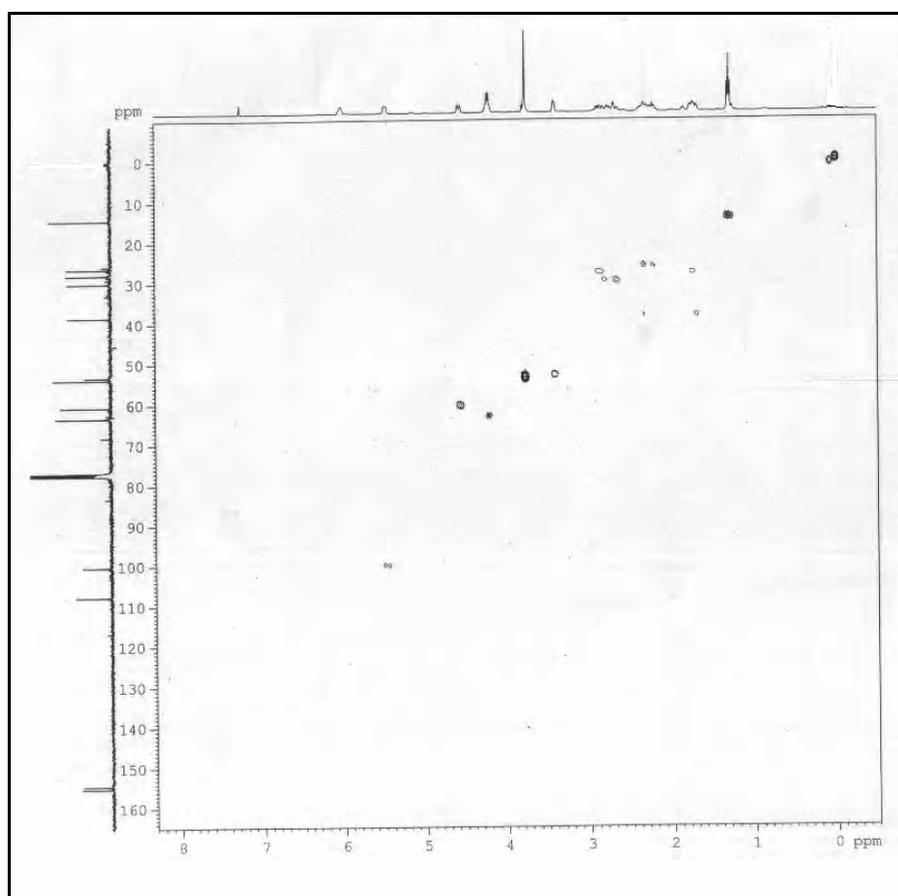


Figura 11.46 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L}2)\text{Cl}]$

El espectro  $^{13}\text{C}$  RMN de la Figura 11.46 muestra las señales de todos los carbonos del complejo desplazados tanto respecto al ligando libre como al  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ . Así son de destacar los corrimientos observados para los grupo  $\text{C}=\text{O}$  en el complejo a 154,8 y 154,2 ppm, que se desplazan a campos altos, respecto a las mismas señales en el ligando libre correspondiente L2, 171 y 157 ppm, respectivamente. Asimismo se observan ligeros corrimientos para los carbonos de

los grupos  $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{O}-$  y  $-\text{CH}_3$  en el complejo a 63,1; 53,7 y 14,2 ppm, respecto a las mismas señales en el ligando libre L2, 63,5; 54,8 y 14,4 ppm, respectivamente. Los mayores cambios en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$  son observados para el resto COD, donde las señales de los carbonos  $\underline{\text{C}}\text{H}$  se desplazan a campos bajos a 107,5; 100,0; 60,5 y 53,1 ppm, con respecto a las mismas señales en el  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ . Las señales de los carbonos  $\text{CH}_2$  son desplazados dos de ellos a campos altos y los otros dos a campos bajos a 38,3; 29,8; 27,7 y 26,2, con respecto a las mismas señales en el  $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ .

El espectro de RMN bidimensional HMQC del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$  que facilitó la asignación de los respectivos espectros de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , dada la correlación de las señales, mostrada en la Figura 11.47.



**Figura 11.47** Espectro RMN bidimensional HMQC del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$

El análisis de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  RMN del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$  muestra un comportamiento similar al del complejo análogo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L2})\text{Cl}]$ . A modo de ejemplo en la Figura 11.48 y Figura 11.49 se muestran los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente del complejo de Pd(II) con el ligando L4, con las respectivas

asignaciones propuestas realizadas siguiendo los mismos criterios que para el complejo análogo.

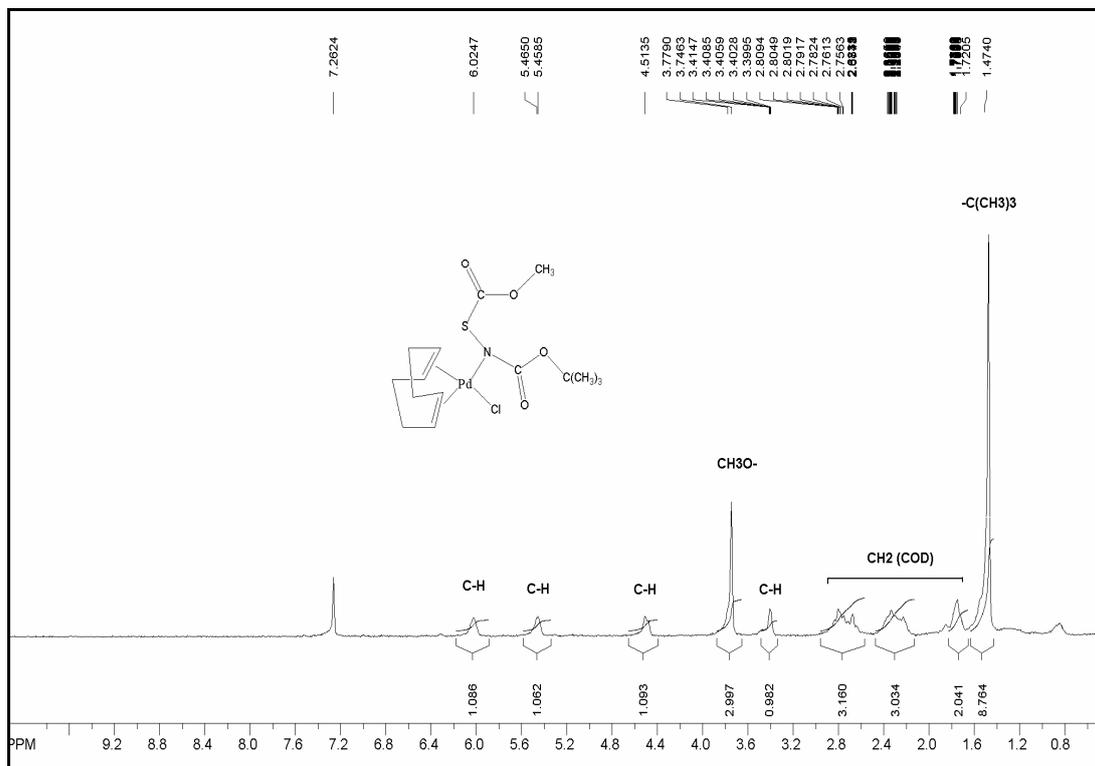


Figura 11.48 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$

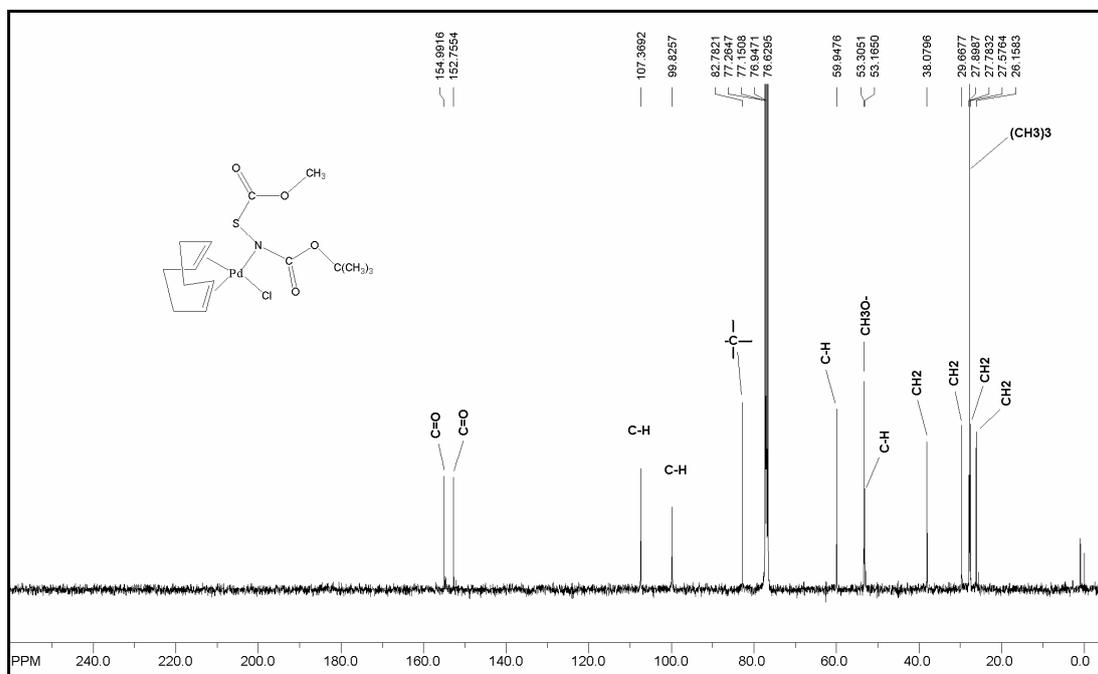
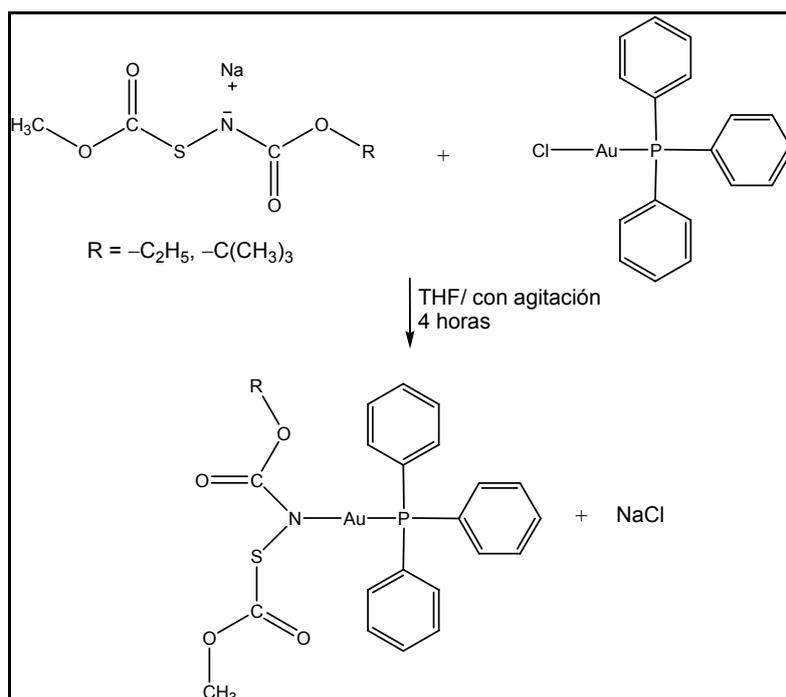


Figura 11.49 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del complejo  $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{L4})\text{Cl}]$

### 11.3.2 Síntesis y caracterización de complejos de Au(I)

Los complejos de Au(I) fueron obtenidos por reacción directa de los ligandos L2 y L4 con  $[\text{AuClPPh}_3]$  en una disolución de tetrahidrofurano. En estas reacciones han sido usadas relaciones estequiométricas de ligando:metal 1:1.

El esquema de las reacciones para la obtención de los complejos de Au(I) se muestran en la Figura 11.50.



**Figura 11.50** Ruta sintética para la obtención de complejos de Au(I) con ligandos  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OR}$  ( $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

La ruta de síntesis mostrada en la Figura 11.50 fue realizada siguiendo la siguiente técnica:

- Sobre 0,22 mmol del ligando  $\text{CH}_3\text{OC(O)SN(Na)C(O)OR}$  ( $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) disuelto en THF contenido en un baño frío a  $-10^\circ\text{C}$  con agitación, se añadió gota a gota una solución de 0,22 mmol de  $[\text{AuClPPh}_3]$  disuelto en THF. Se observó la aparición de sólido suspendido en la solución. Se mantuvo con agitación a esta temperatura por 1 hora, después se dejó en agitación 3 horas más a temperatura ambiente.
- La mezcla final mostró la presencia de sólido muy fino suspendido en la solución que pudo ser caracterizado como  $\text{NaCl}$ . Se procedió a filtrar en

atmósfera inerte y a evaporar el solvente en vacío a sequedad, obteniéndose un sólido blanco.

El compuesto sólido obtenido de esta reacción fue purificado por recristalización en diferentes solventes, primero en THF y luego en acetato de etilo.

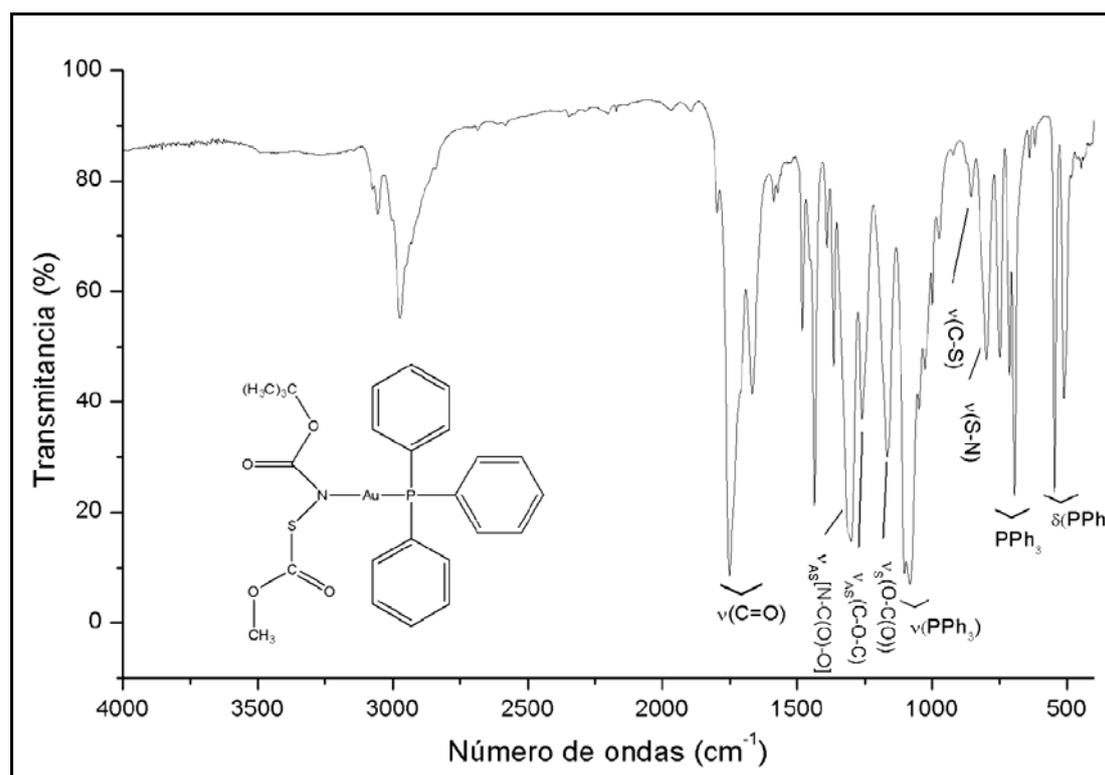
Los complejos  $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$  y  $[\text{Au}(\text{L}4)(\text{PPh}_3)]$  fueron caracterizados por espectrometría de masas y espectroscopias IR, RMN monodimensional ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,) y bidimensional correlacionado (HMQC).

Los espectros de masas de los complejos de Au(I) con los ligandos L2 y L4 obtenidos muestran fragmentos originados por rupturas lógicas, sin embargo no muestran el pico molecular. Así para el complejo  $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$  los siguientes fragmentos moleculares pudieron ser asignados con los respectivos valores de  $m/z$ <sup>12</sup>: a: 45 (8,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$ ), 59 (10,  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})^+$ ), 77 (18,  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ), 107 (9,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^+$ ), 152 (10,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCO}_2^+$ ), 183 (71,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PN}(\text{H})\text{SC}(\text{O})^+$ ), 262 (26,  $\text{PPh}_3^+$ ), 277 (48,  $\text{CH}_3\text{OPPh}_3^+$ ), 294 (100,  $\text{PPh}_3\text{S}^+$ ) y 459 (0,5,  $\text{AuPPh}_3^+$ ). El espectro de masas del complejo  $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$  se presenta en el Apéndice III, 16.3.2.3. Sin embargo, para el complejo  $[\text{Au}(\text{L}4)(\text{PPh}_3)]$  no pudo ser obtenido su respectivo espectro de masas dado que resultó ser más inestable en solución que su par  $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$ .

Los espectros de IR en el rango de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  muestran que las bandas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de los ligandos se ven claramente desplazados, respecto de los ligandos libres, además se observa la aparición de nuevas bandas correspondientes al grupo  $-\text{PPh}_3$ . Estos indicios permiten suponer la formación de un complejo de coordinación en el cual están presentes tanto, absorciones de los ligandos L2 y L4 como el del resto  $\text{PPh}_3$ .

En la Figura 11.51 se muestra el espectro IR del complejo  $[\text{Au}(\text{L}4)(\text{PPh}_3)]$  con asignaciones para las absorciones más importantes del mismo.

<sup>12</sup> En paréntesis se muestra la intensidad relativa de los diferentes fragmentos junto con la asignación de los mismos.



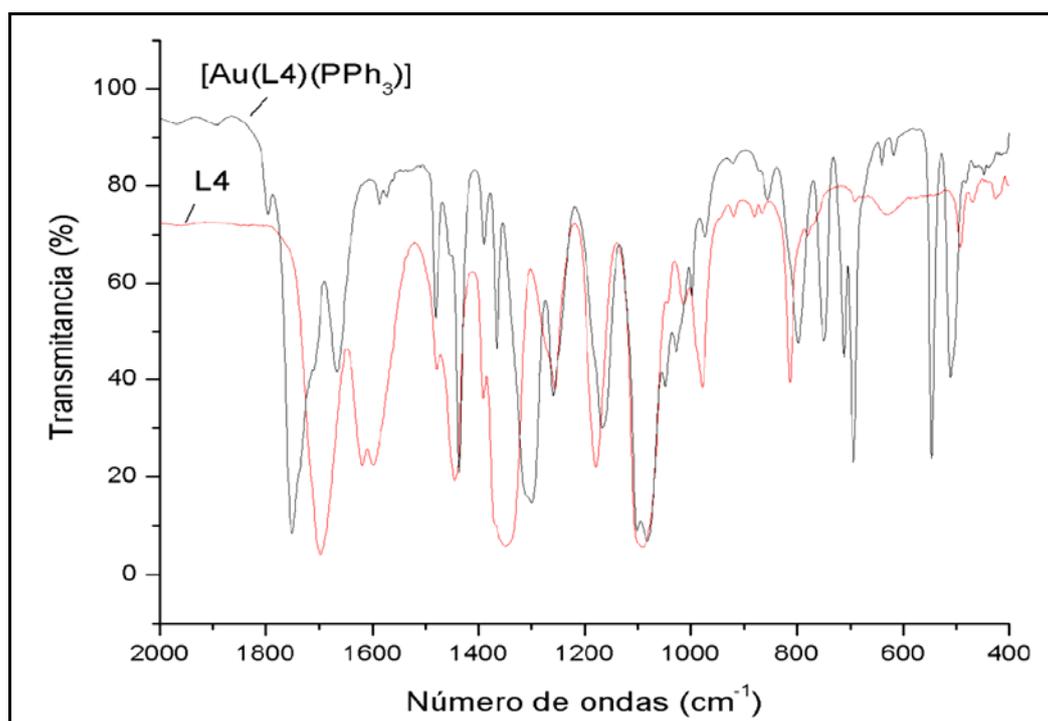
**Figura 11.51** Espectro IR del complejo  $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ , medido en fase sólida con KBr

El complejo propuesto como  $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$  muestra en el espectro IR los modos de estiramiento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de los grupos éster a  $1751$  y  $1667 \text{ cm}^{-1}$ , que se desplazan a frecuencias mayores, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L4,  $1698$  y  $1609 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Los modos de estiramiento  $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{O})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  y  $\nu_{\text{s}}[(\text{O}-\text{C}(\text{O})) + (\text{C}(\text{O})-\text{OC}(\text{CH}_3)_3)]$  a  $1299$ ,  $1260$  y  $1166 \text{ cm}^{-1}$ , se desplazan a frecuencias mayores, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente L4,  $1256$ ,  $1178$  y  $1091 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Otros modos vibracionales característicos del complejo y que pertenecen al resto L4 son los modos  $\nu(\text{C}-\text{S})$  y  $\nu(\text{S}-\text{N})$  a  $855$  y  $797 \text{ cm}^{-1}$ , que se desplazan a menores frecuencias, respecto a las mismas bandas en el ligando libre L4,  $866$  y  $814 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

La presencia de  $\text{PPh}_3$  en un complejo que contenga el resto  $-\text{AuPPh}_3$  es evidenciada por bandas intensas en las regiones de  $1100$  y entre  $500-550 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[52-54]</sup> Como puede observarse en la Figura 11.51, en el presente caso, las absorciones observadas en la región  $1102-1081 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas a  $510$  y  $547 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a la presencia de  $\text{PPh}_3$  en el producto obtenido. Recientemente han sido reportados otros modos vibracionales característicos de este grupo en el complejo  $[\text{Au}(\text{R,S-Hpyrrld})(\text{PPh}_3)]$ <sup>[54]</sup> a  $1478\text{m}(\text{PPh}_3)$ ,  $1434\text{s}(\text{PPh}_3)$ ,  $747\text{vs}(\text{PPh}_3)$ ,

713s ( $\text{PPh}_3$ ) y 692vs ( $\text{PPh}_3$ ). Así adicionalmente a las absorciones que evidencian la presencia del grupo  $\text{PPh}_3$  en el complejo estudiado  $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ , estas señales aparecen a 1481m ( $\text{PPh}_3$ ), 1437s ( $\text{PPh}_3$ ), 749m ( $\text{PPh}_3$ ), 712s ( $\text{PPh}_3$ ) y 694vs ( $\text{PPh}_3$ ).

Para una mayor ilustración de la aparición de estas bandas correspondientes al resto  $\text{PPh}_3$  en el complejo estudiado  $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$  y para observar el corrimiento del resto de bandas se presenta en la Figura 11.52 el espectro IR del complejo junto con el del ligando libre L4 en la zona entre  $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 11.52** Espectro IR del complejo  $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$  y del ligando L4, región entre  $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

Para el complejo  $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$  el espectro IR muestra características similares al del complejo análogo previamente descrito. A modo de ejemplo en la Figura 11. 53 se muestra el espectro IR del complejo  $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$  con asignaciones propuestas para las absorciones más importantes.

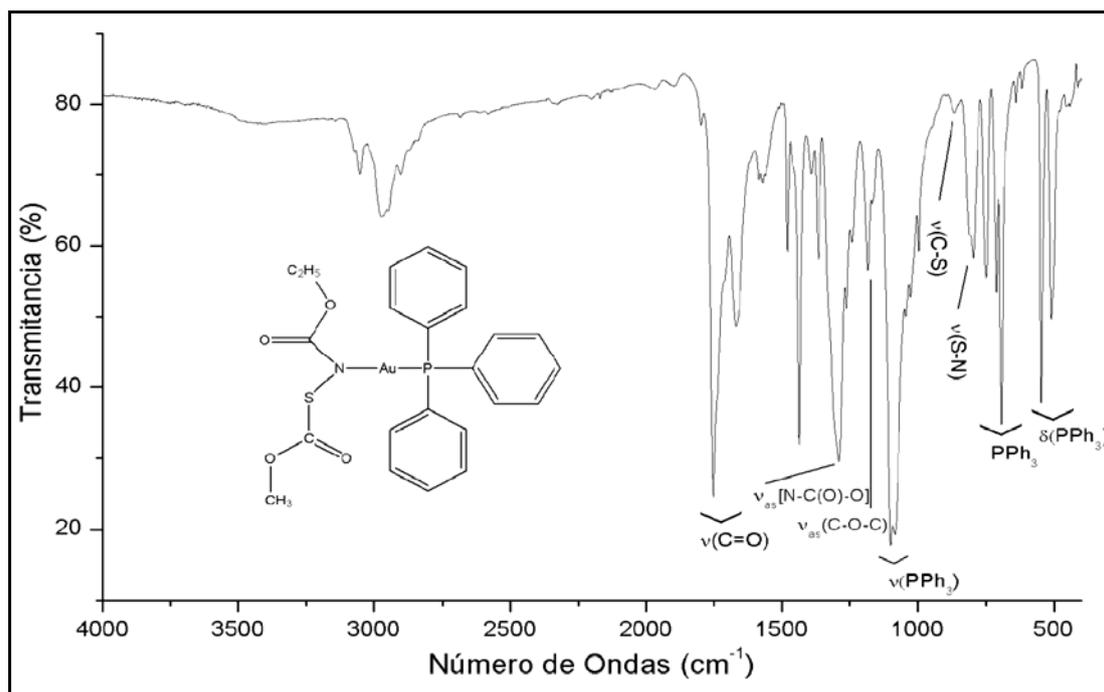


Figura 11. 53 Espectro IR del complejo [Au(L2)(PPh<sub>3</sub>)], medido en fase sólida con KBr

### 11.3.2.1 Caracterización por RMN de los complejos de Au(I)

Los espectros de RMN (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C y HMQC) de los complejos de Au(I) han sido medidos utilizando como disolvente CDCl<sub>3</sub>.

Previo al análisis de los espectros de RMN de los complejos [Au(L2)(PPh<sub>3</sub>)] y [Au(L4)(PPh<sub>3</sub>)] es conveniente mostrar los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>31</sup>P del compuesto de partida [AuClPPh<sub>3</sub>], debido a su simplicidad, el espectro de RMN de <sup>31</sup>P (el estándar externo usado en estas medidas fue H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85%) será muy útil para una comparación con los espectros de los complejos estudiados. Así en la Figura 11.54 se muestra el espectro de <sup>31</sup>P del AuClPPh<sub>3</sub>. En tanto que el espectro de <sup>1</sup>H de este se muestra en el Apéndice V, sección 15.5.1.2.

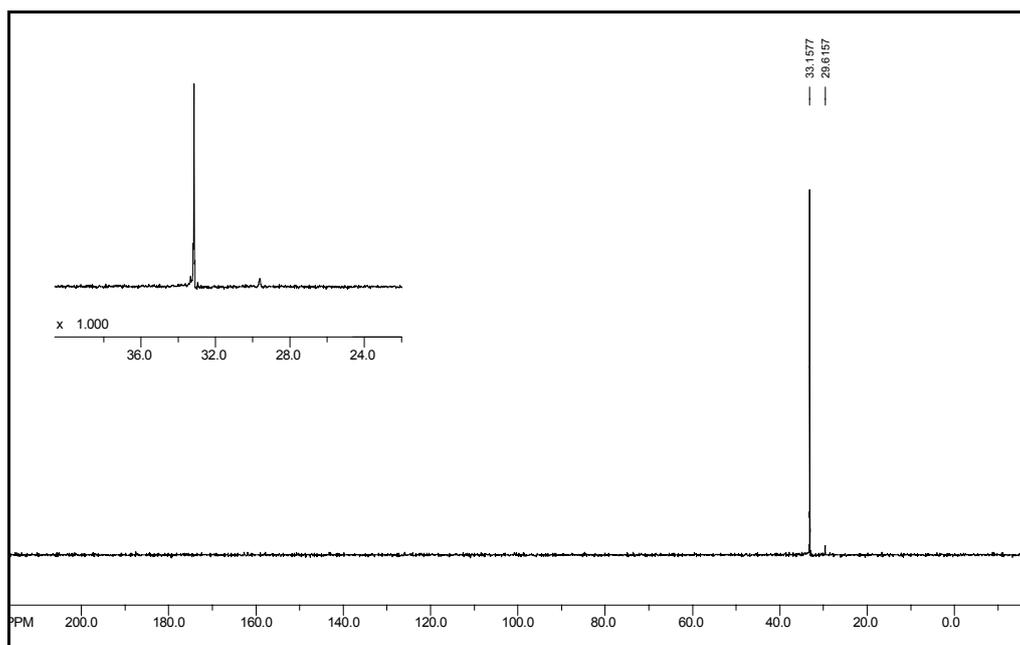


Figura 11.54 Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN del  $\text{AuClPPh}_3$

Se observa una única señal singlete en el espectro de  $^{31}\text{P}$  a 33,2 ppm originado por el único núcleo atómico de fósforo en el compuesto de partida  $\text{AuClPPh}_3$ . Además se observa una pequeña impureza a 29,6 ppm.

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$  se muestra en la Figura 11.55, con las respectivas asignaciones.

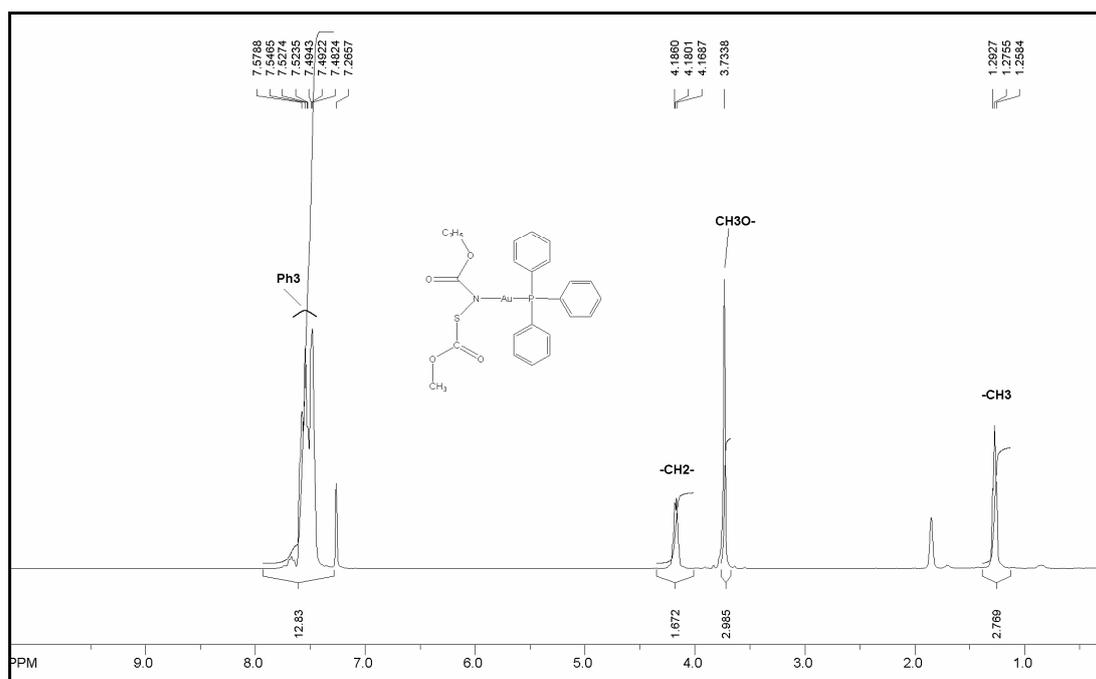
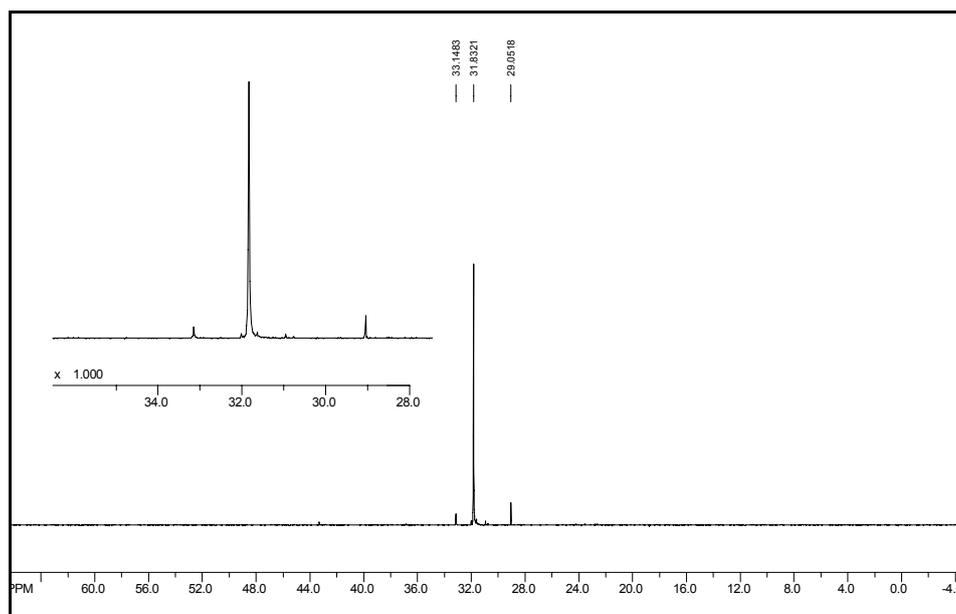


Figura 11.55 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{Au}(\text{L}2)(\text{PPh}_3)]$

El espectro de  $^1\text{H}$  arriba mostrado para el complejo muestra las señales de los protones  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}-$  y  $-\text{CH}_3$  (correspondientes al resto L2 del complejo) centrados a 4,18; 3,73 y 1,28 ppm, respectivamente, que se desplazan a campo alto, respecto a las mismas bandas en el ligando L2 libre. En tanto que para el resto  $\text{PPh}_3$  las señales de los protones correspondientes a los grupos  $\text{Ph}_3$  aparecen como señales multiplete ligeramente desplazadas entre 7,58-7,48 ppm en comparación con el compuesto de partida  $[\text{AuClPPh}_3]$  entre 7,54-7,47 ppm. Estudios previos reportan valores de  $^1\text{H}$  para el grupo  $\text{Ph}_3$  en complejos de Au(I) en la región entre 7,17-7,81 ppm asignados como señales multiplete.<sup>[55]</sup>

El espectro de  $^{31}\text{P}$  característico del complejo en estudio se presenta en la Figura 11.56. La señal de  $^{31}\text{P}$  del complejo  $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$  a 31,83 ppm, se desplaza a campo alto ( $-1,33$  ppm), respecto a la misma señal en el compuesto de partida  $[\text{AuClPPh}_3]$ , 33,16 ppm.



**Figura 11.56** Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo  $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$

El espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del complejo  $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$  con las asignaciones respectivas se muestra en la Figura 11.57. Esta asignación fue realizada en comparación con los espectros de  $^{13}\text{C}$  del ligando L2, el  $\text{AuClPPh}_3$  y el respectivo espectro de RMN bidimensional HMQC.

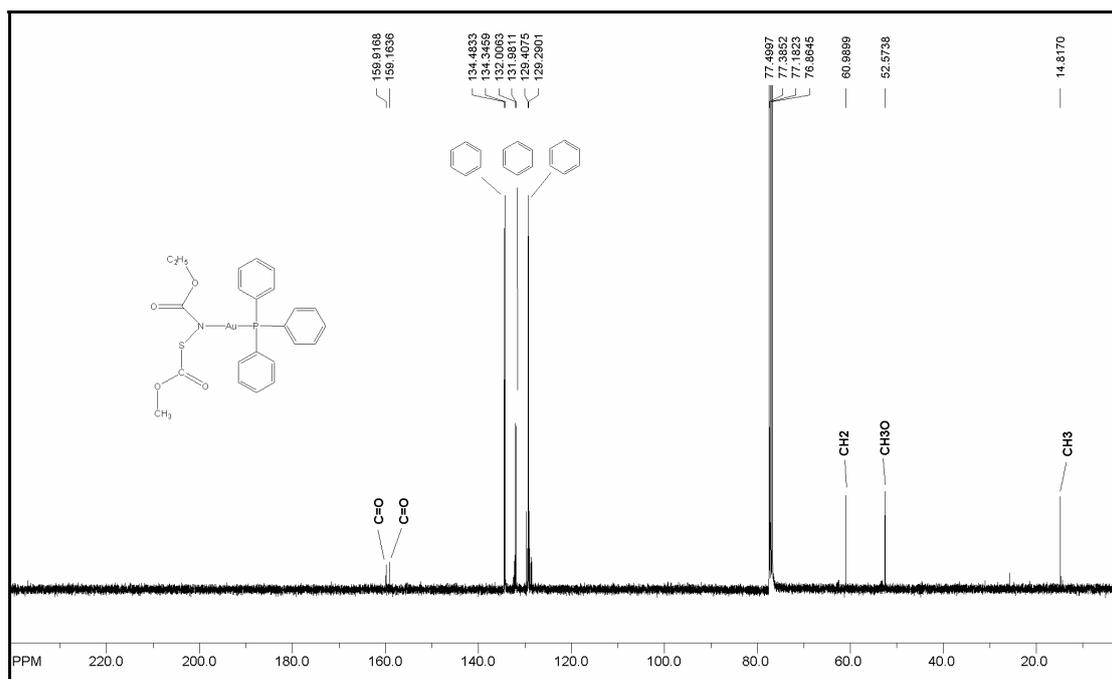
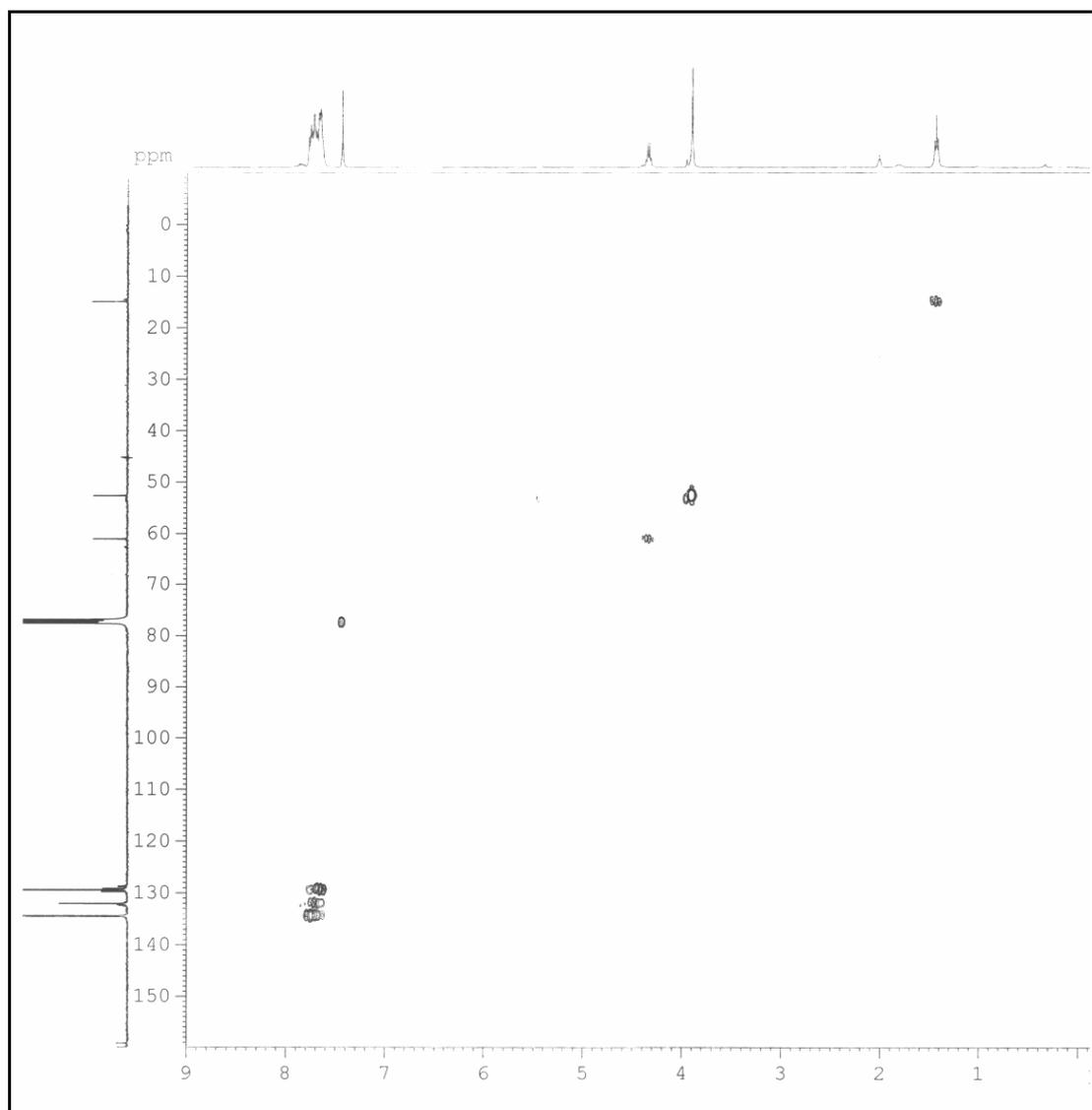


Figura 11.57 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del complejo  $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$

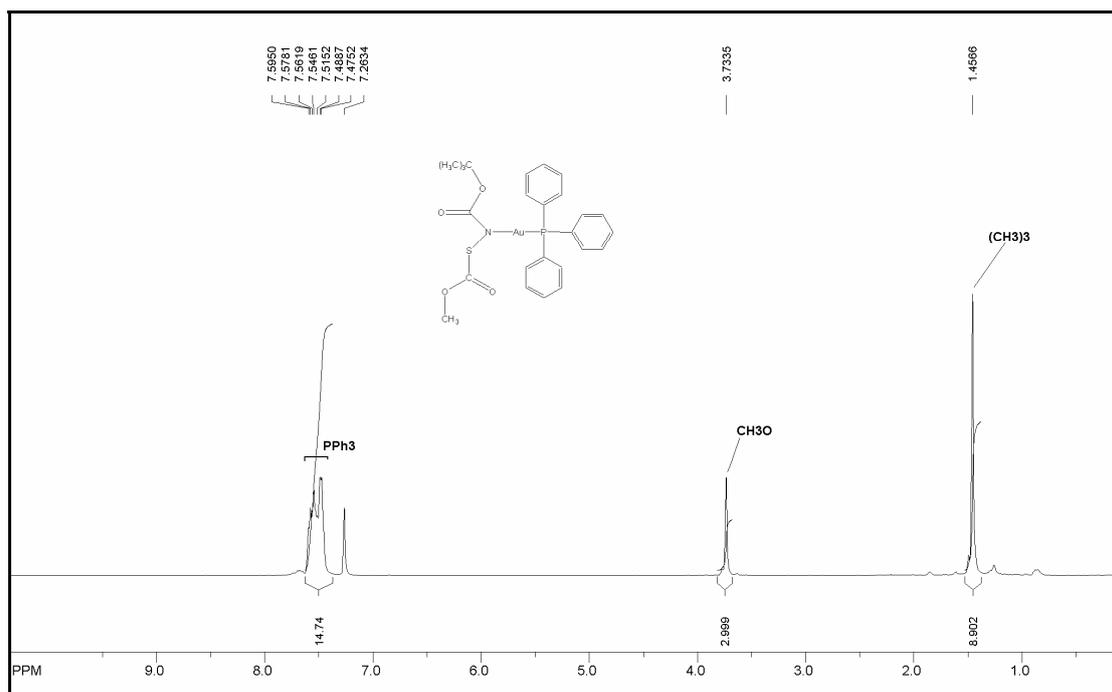
En el espectro del  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$  son de destacar los corrimientos observados para los grupo C=O a 159,92 y 159,16 ppm, que se desplazan a campos altos, respecto a las mismas señales en el ligando libre (L2), 171 y 157 ppm, respectivamente. Asimismo se observan ligeros corrimientos para los carbonos de los tres grupos fenilo que aparecen centrados a 134,41; 131,99 y 129,35 ppm. Adicionalmente las señales de los restos alquílicos del complejo correspondientes a las señales de los carbonos  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}-$  y  $\text{CH}_3-$  aparecen desplazadas a 60,99; 52,57 y 14,82 ppm, respecto a las mismas señales en el ligando libre L2, 63,5; 54,8 y 14,4 ppm, respectivamente.

El espectro de RMN bidimensional HMQC del complejo  $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$  se muestra en la Figura 11.58.



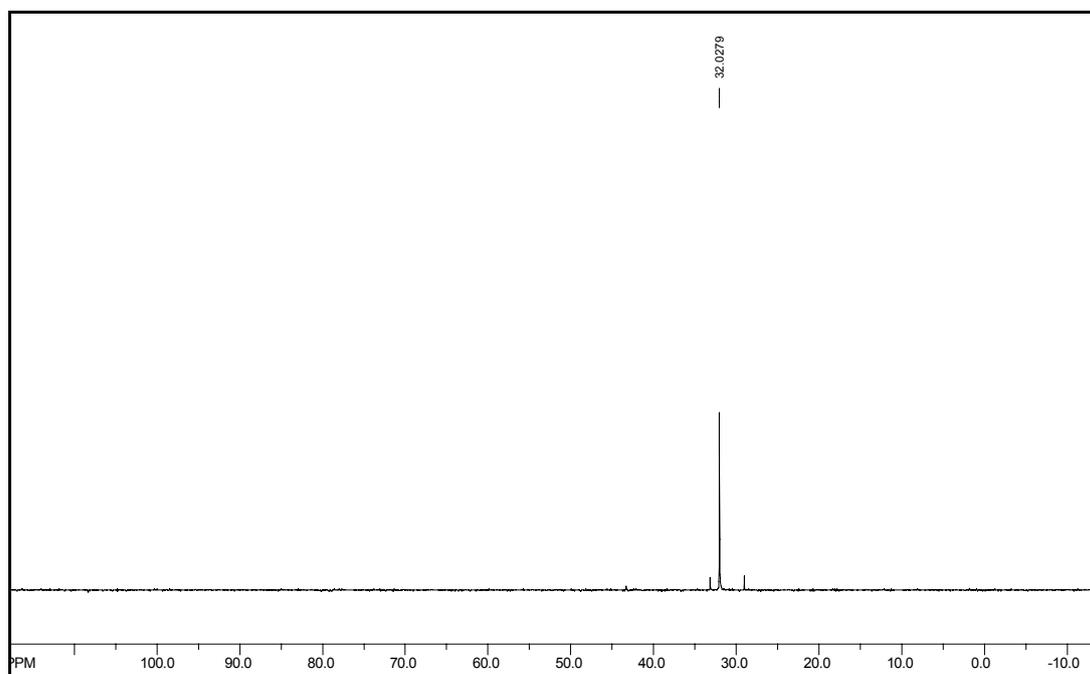
**Figura 11.58** Espectro RMN bidimensional HMQC del complejo  $[\text{Au}(\text{L2})(\text{PPh}_3)]$

Los resultados obtenidos del análisis de RMN para el complejo de Au(I) análogo fueron muy similares, se usó el mismo criterio de asignación. A modo de ejemplo en la Figura 11.59 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$ .



**Figura 11.59** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$

El espectro de  $^{31}\text{P}$  del complejo  $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$  se presenta en la Figura 11.56. La señal de  $^{31}\text{P}$  del complejo a 32,03 ppm, se desplaza a campos altos ( $-1,13$  ppm), respecto a la misma señal en el complejo de partida  $[\text{AuClPPh}_3]$ , 33,16 ppm.



**Figura 11.60** Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo  $[\text{Au}(\text{L4})(\text{PPh}_3)]$

### 11.3.3 Síntesis y caracterización de complejos de Ag(I)

La solubilidad de las sales metálicas en solventes orgánicos es prácticamente nula, razón por la cual es preferible usar los aductos de dichas sales. Así se sintetizó en primera instancia el aducto del AgCl con tri-ciclopentil fosfina ( $\text{P}(\text{Cyp})_3$ ), para de este modo obtener el  $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$ . Este último es soluble en tolueno, THF, acetato de etilo y cloroformo.

Sobre 0,44 mmol de una suspensión de AgCl en tolueno se añadió una solución de 0,44 mmol de  $\text{P}(\text{Cyp})_3$  en tolueno. La mezcla se mantuvo con agitación y a reflujo por 8,5 horas en atmósfera de nitrógeno, tiempo después del cual se procedió a filtrar y a evaporar a sequedad en vacío el solvente. El producto sólido así obtenido fue purificado por recristalización de acetato de etilo.<sup>[56]</sup> El esquema de esta reacción se muestra en la Figura 11.61.

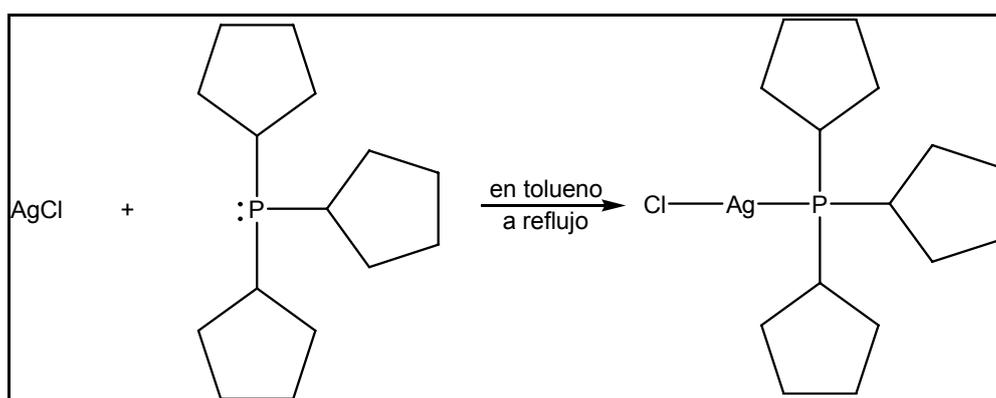
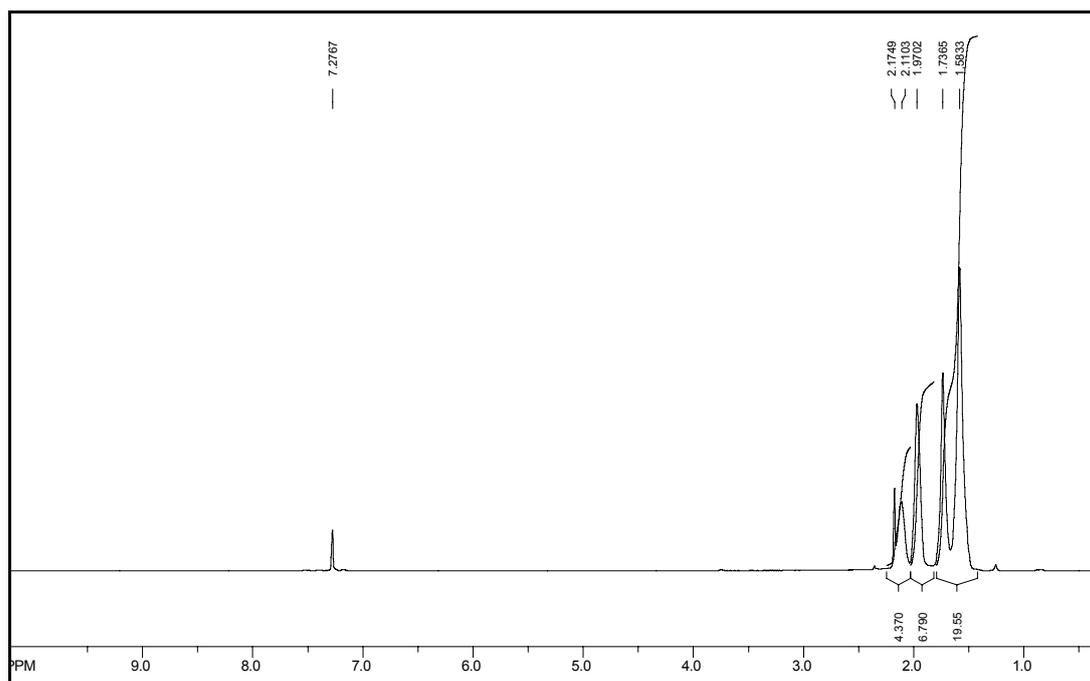
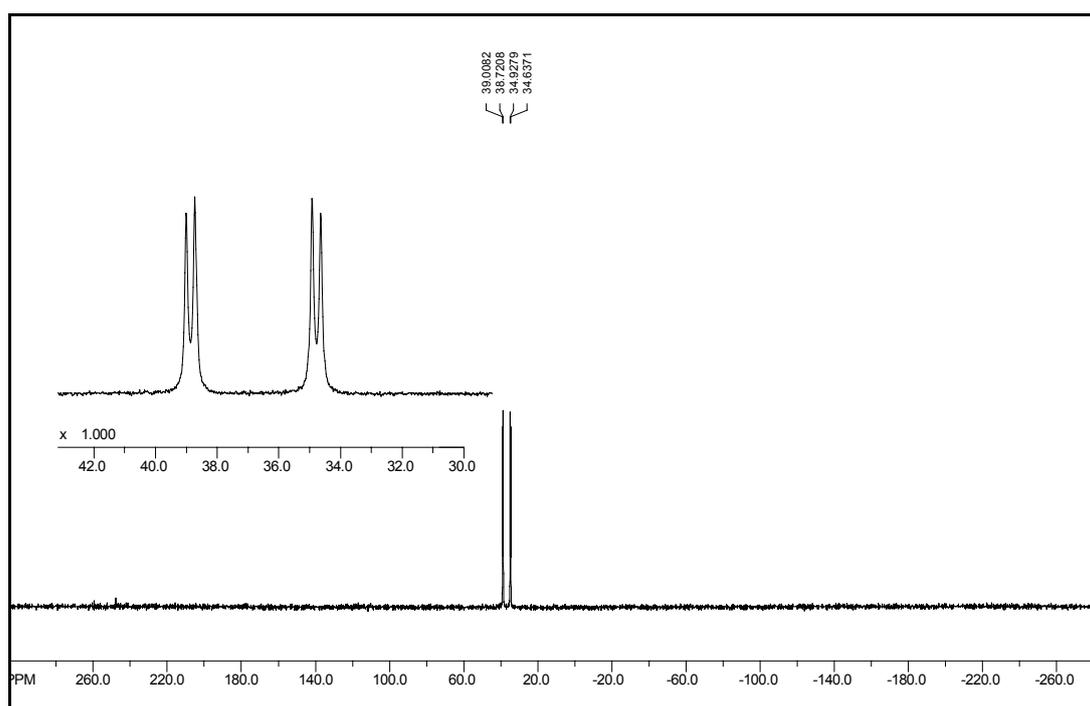


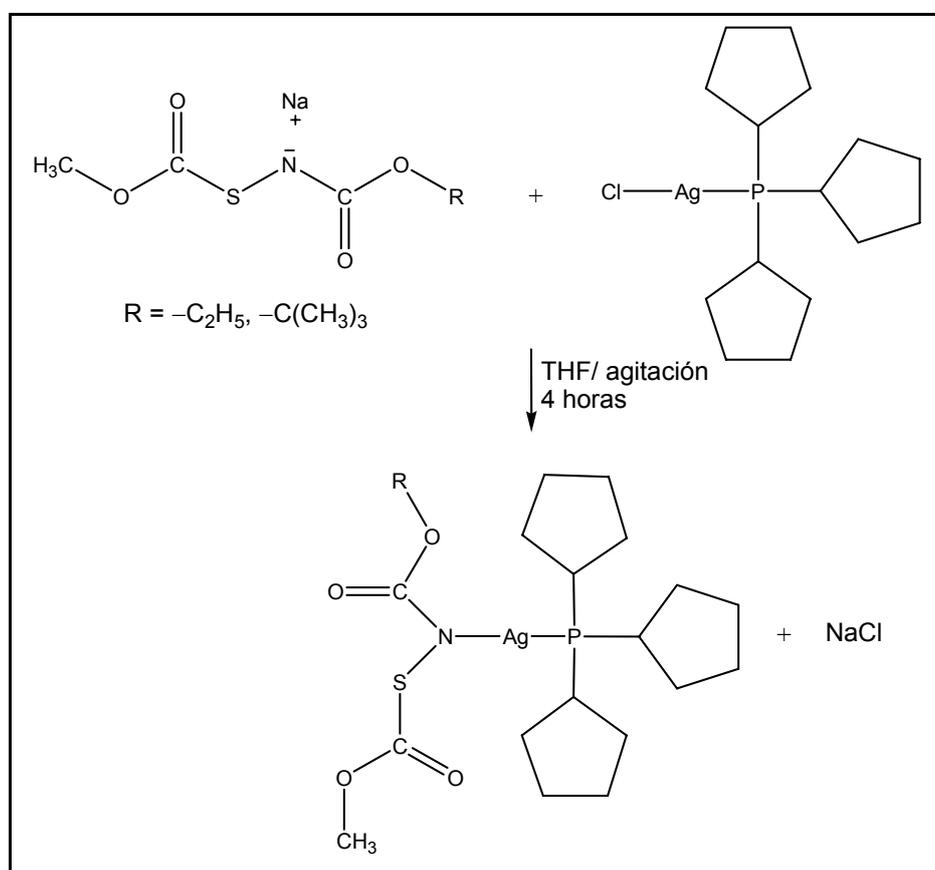
Figura 11.61 Ruta sintética para la obtención del aducto  $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$

La caracterización del  $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$  fue realizada por espectroscopia de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  RMN, estos espectros se muestran en la Figura 11.62 y en la Figura 11.63, respectivamente. Llama la atención las cuatro señales (como dos dobletes) en el espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN, cuando se debería observar una sola señal en este espectro. Estudios de rayos X recientemente reportados muestran que este compuesto en fase sólida y en solución forma clusters de 4 moléculas, en los cuales cuatro átomos de fósforo se situán en los vértices de un cubo.<sup>[57]</sup> Así reportaron una estructura molecular en la cual el aducto formado sería  $4[\text{AgCl}(\text{P}(\text{Cyp})_3)]$ .

Figura 11.62 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del  $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$ Figura 11.63 Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN del  $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$ 

La síntesis de los complejos de  $\text{Ag}(\text{I})$  fueron realizados por reacción directa de los ligandos L2 y L4 con el aducto  $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$  en una disolución de tetrahydrofurano. En estas reacciones han sido usadas relaciones estequiométricas 1:1 y 4:1 de ligando:metal.

Un primer intento de formación de complejos con los ligandos L2 y L4 se lo realizó usando una relación estequiométrica 1:1 ligando:metal. El esquema de las reacciones para la obtención de los complejos de Ag(I) se muestran en la Figura 11.64.

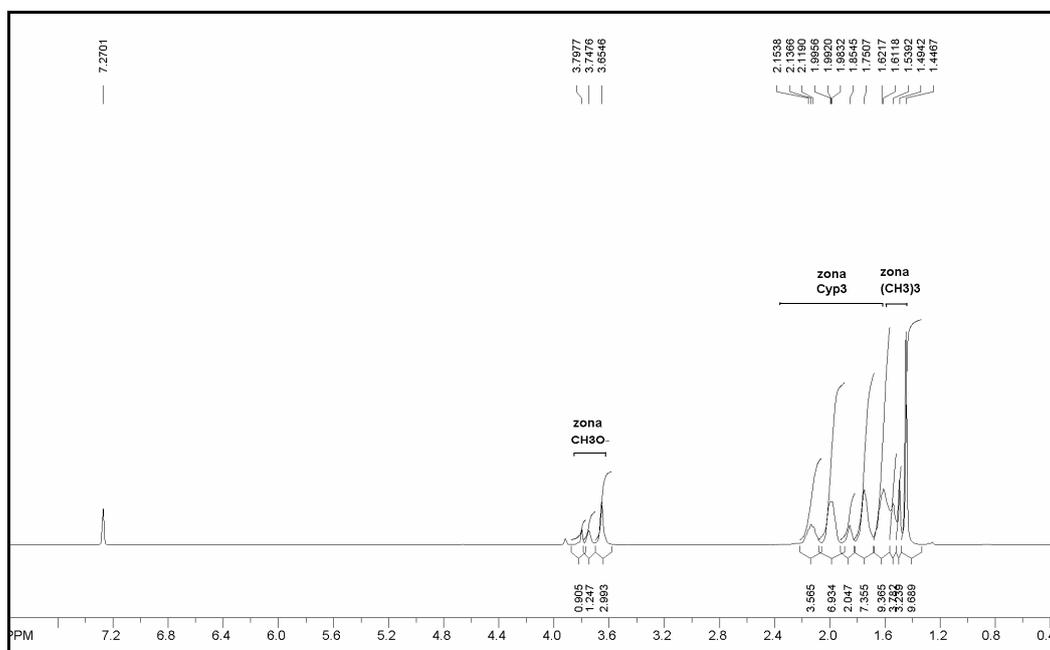


**Figura 11.64** Ruta de síntesis para la obtención de complejos de Ag(I) con ligandos  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{Na})\text{C}(\text{O})\text{OR}$  ( $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

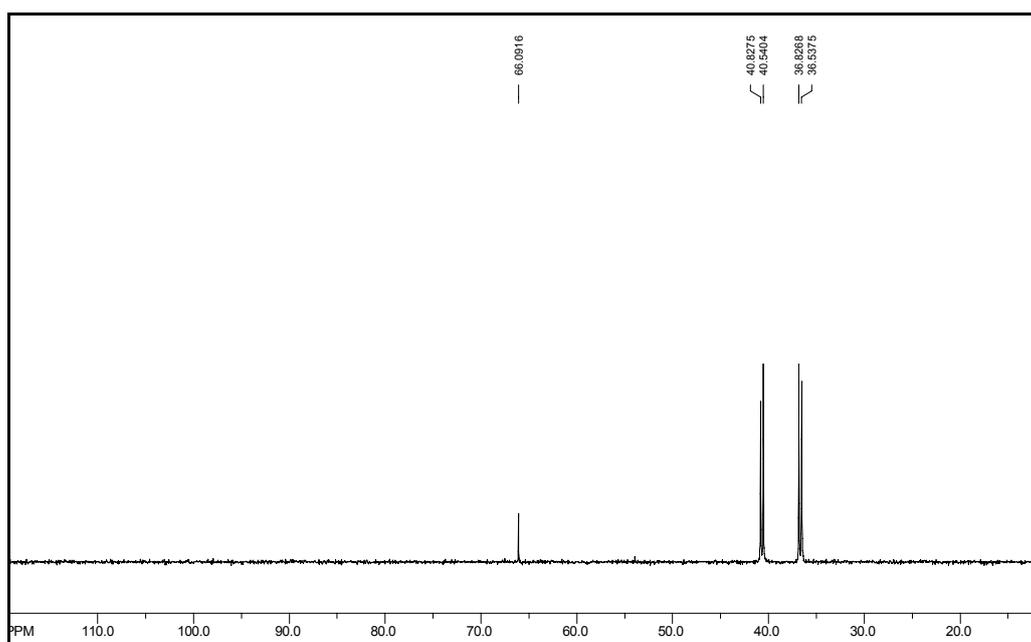
La ruta de síntesis mostrada en la Figura 11.64 fue realizada de la forma siguiente:

- Sobre 0,22 mmol de los ligandos L2 y L4 disuelto en THF con agitación, se fue añadiendo gota a gota una solución de 0,22 mmol de  $\text{AgClP}(\text{Cyp})_3$  disuelto en THF a temperatura ambiente. No se observó ningún cambio aparente a una hora de reacción, por lo que este se mantuvo con agitación por 3 horas más.
- La mezcla final mostró la presencia de un sólido suspendido en la solución, se procedió a filtrar en atmósfera inerte y a evaporar el solvente en vacío a sequedad.

El compuesto sólido obtenido de esta reacción fue purificado por recristalización en acetato de etilo. El compuesto así obtenido fue caracterizado por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . A modo de ejemplo en la Figura 11.65 y Figura 11.66 se muestran los espectros de RMN obtenidos para el complejo  $[\text{Ag}(\text{L4})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$  con la relación ligando: metal 1:1.



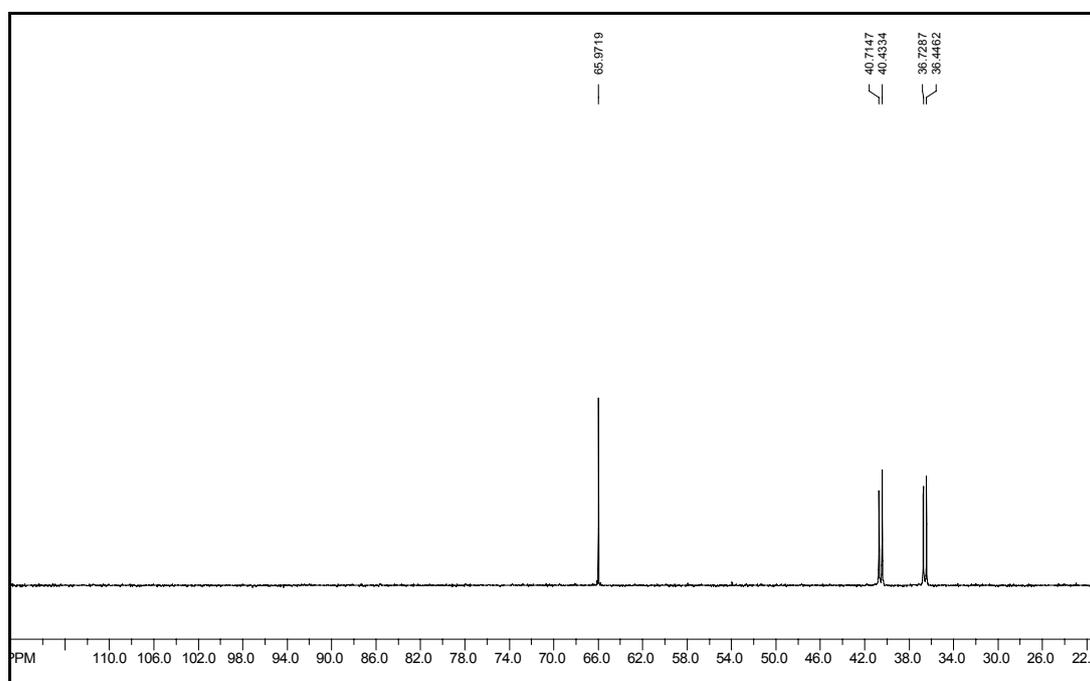
**Figura 11.65** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo de  $\text{Ag}(\text{I})$  con el ligando L4 en relación estequiométrica 1:1 ligando/metal



**Figura 11.66** Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo de  $\text{Ag}(\text{I})$  y L4 (1:1 L4:metal)

En el espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN se observa un doble doblete similar al del complejo de partida  $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$ , pero estas señales aparecen desplazado a campos bajos  $\sim 1$  ppm, respecto al complejo de partida. Además aparece otra señal a 66,1 ppm que incrementa su intensidad a medida que el compuesto es recristalizado en acetato de etilo, mientras que las señales dobletes decrecen en intensidad.

Se procedió a realizar la reacción con la relación estequiométrica 4:1 ligando:metal, la técnica seguida para esta fue similar a la descrita previamente a excepción del tiempo de reacción que fue 5 horas de las cuales las últimas 2 horas fue a 40 °C. El espectro  $^{31}\text{P}$  RMN del compuesto así obtenido se muestra en la Figura 11.67.



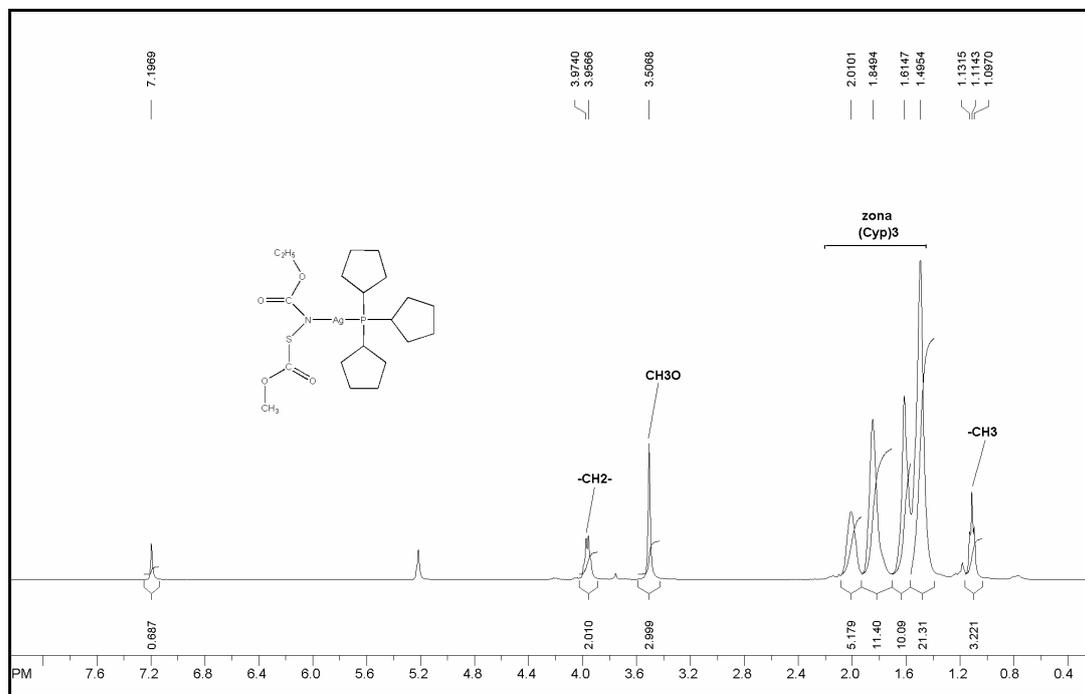
**Figura 11.67** Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo de  $\text{Ag}(\text{I})$  con el ligando L4 (4:1 L4:metal)

Lo observado en el espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN previamente mostrado nos confirma que la señal a 65,97 ppm puede pertenecer al complejo buscado  $[\text{Ag}(\text{L4})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$ . Sin embargo, a pesar de varios intentos de purificación no pudo obtenerse el complejo de  $\text{Ag}(\text{I})$   $[\text{Ag}(\text{L4})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$  puro.

Para la obtención del complejo de  $\text{Ag}(\text{I})$  con el ligando L2 se empleó la relación estequiométrica 4:1 ligando:metal, la técnica de reacción empleada fue igual

a la seguida para el ligando L4, el producto sólido así obtenido fue caracterizado por espectroscopia IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo buscado  $[\text{AgL}_2(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$  con las respectivas asignaciones se muestra en la Figura 11.68.

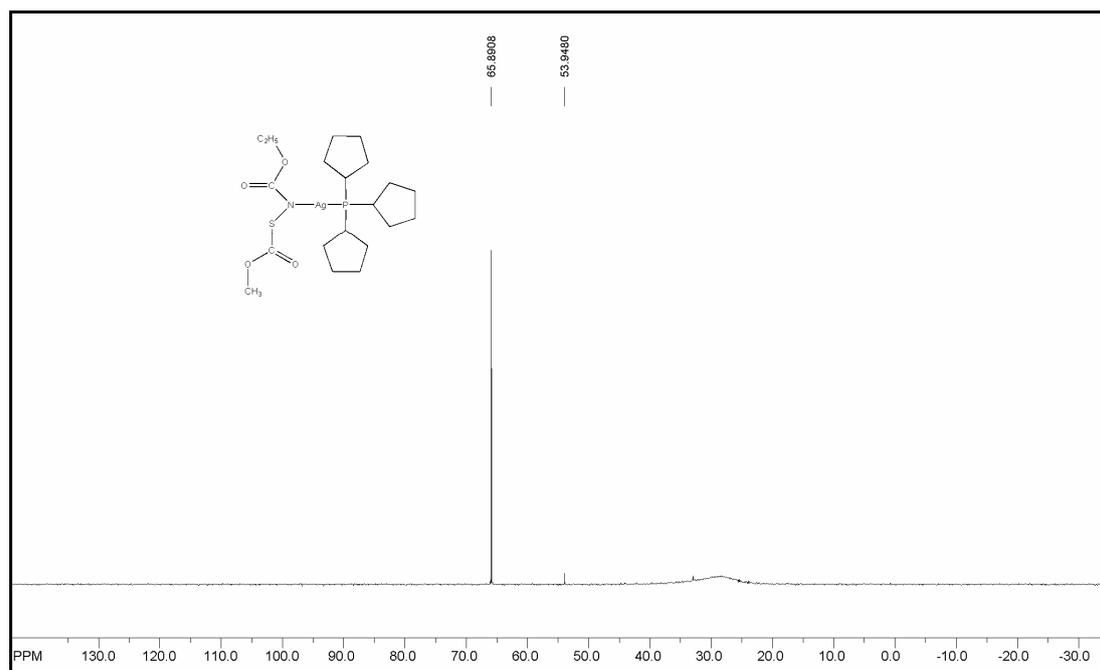


**Figura 11.68** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del complejo  $[\text{Ag}(\text{L}_2)(\text{PCyp}_3)]$  (relación 4:1 ligando:metal)

El espectro  $^1\text{H}$  RMN de la Figura 11.68 muestra la presencia de señales de protones  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}-$  y  $\text{CH}_3-$  centrados a 4,04; 3,58 y 1,18 ppm, respectivamente, que se desplazan a campos bajos, respecto a las mismas bandas en el ligando libre correspondiente, L2, 3,79; 3,35 y 1,07 ppm.<sup>13</sup> Además las señales de protón correspondientes al grupo Cyp (ciclopentil) aparecen desplazadas a campos altos, respecto al compuesto de partida  $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$  (ver Figura 11.62).

Adicionalmente el espectro de  $^{31}\text{P}$  del compuesto en estudio muestra la señal de  $^{31}\text{P}$  desplazada a campos bajos con respecto al doble doblete del compuesto de partida  $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp})_3]$ , este espectro se muestra en la Figura 11.69.

<sup>13</sup> Los valores de desplazamiento químico han sido corregidos a 7,27 ppm (con respecto al valor de  $\delta$  del protón de referencia del solvente usado,  $\text{CDCl}_3$ )



**Figura 11.69** Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN del complejo  $[\text{Ag}(\text{L2})(\text{PCyp}_3)]$

La señal de  $^{31}\text{P}$  RMN a 65,89 arriba mostrada puede asignarse tentativamente al complejo buscado  $[\text{Ag}(\text{L2})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$ , esta observación sugiere que se ha producido la incorporación de una molécula de ligando L2 de acuerdo con la ecuación de la Figura 11.64.

Asimismo el análisis por IR del complejo propuesto  $[\text{Ag}(\text{L2})(\text{P}(\text{Cyp}_3))]$  se muestra en la Figura 11.70, la asignación de las bandas principales fueron realizadas en base a comparaciones con espectros IR del ligando L2 y del  $\text{AgCl}[\text{P}(\text{Cyp}_3)]$ .

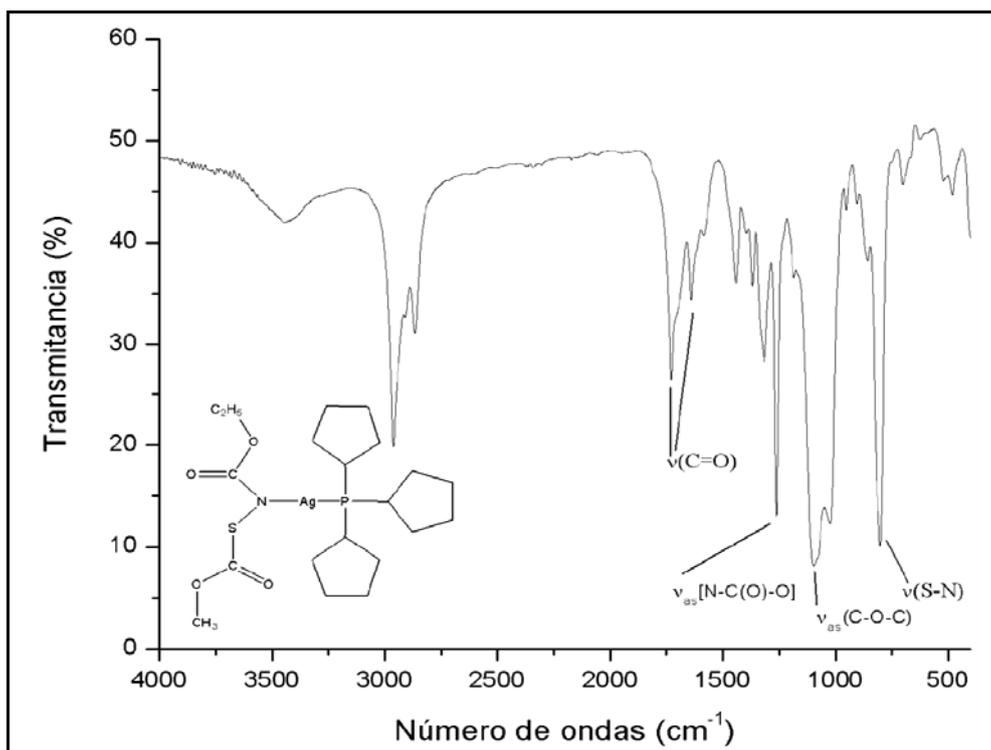


Figura 11.70 Espectro IR del complejo  $[Ag(L2)(P(Cyp_3))]$

En la zona de estiramiento carbonílico de la Figura 11.70 se observan mayoritariamente dos bandas intensas a  $1729$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$ , que se desplazan a frecuencias mayores respecto al ligando libre L2,  $1701$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando la perturbación de la señal debido a la formación del complejo que al parecer incorporó una molécula de ligando,<sup>[57]</sup> de acuerdo con la ecuación de la Figura 11.64. Asimismo, se observan bandas características del ligando L2, especialmente el modo de estiramiento  $\nu(S-N)$ , pudiendo también identificarse algunas absorciones debidas al grupo Cyp en la región entre  $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ .

### 11.3.4 Síntesis preliminares de complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II)

A continuación, se presentan los resultados preliminares obtenidos en las reacciones de formación de complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II) con el ligando  $CH_3OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH_3)_3$  (nombrado como ligando L4), los cuales ofrecen un abanico de posibilidades en esta temática.

#### 11.3.4.1 Síntesis de complejos de Pt(II)

La síntesis del complejo de Pt(II) fue llevada a cabo siguiendo el criterio usado previamente para la formación de complejos de las secciones anteriores, es

decir se puso a reaccionar el ligando en forma de sal (L4) con el haluro de metal. Para el caso específico de obtener el complejo de Pt(II) se usó el aducto Pt(COD)Cl<sub>2</sub> en relación estequiométrica 2:1 ligando:metal (0,32 mmol/0,16 mmol). El esquema de esta reacción para la obtención del complejo de Pt(II) se muestra en la Figura 11.71.

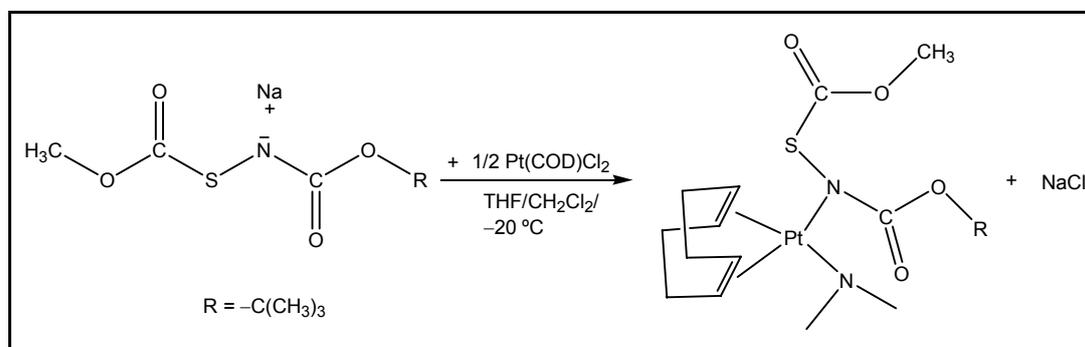


Figura 11.71 Ruta sintética para la obtención del complejo de Pt(II) con el ligando L4

La técnica empleada para la formación de este complejo fue similar a la realizada para la obtención del complejo de Pd(II). Se obtuvo de esta manera un compuesto sólido de color amarillo.

El compuesto sólido obtenido de esta reacción fue caracterizado por <sup>1</sup>H RMN, cuyo espectro se muestra en la Figura 11.72.

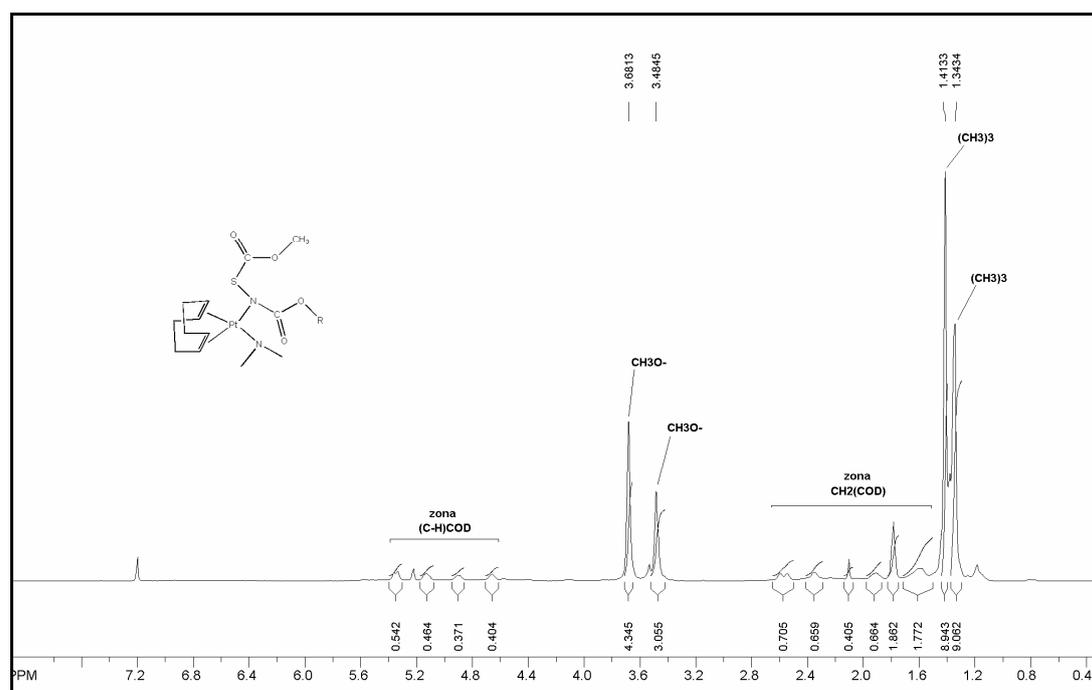


Figura 11.72 Espectro de <sup>1</sup>H RMN del complejo de Pt(II) con el ligando L4 en relación 2:1 ligando:metal

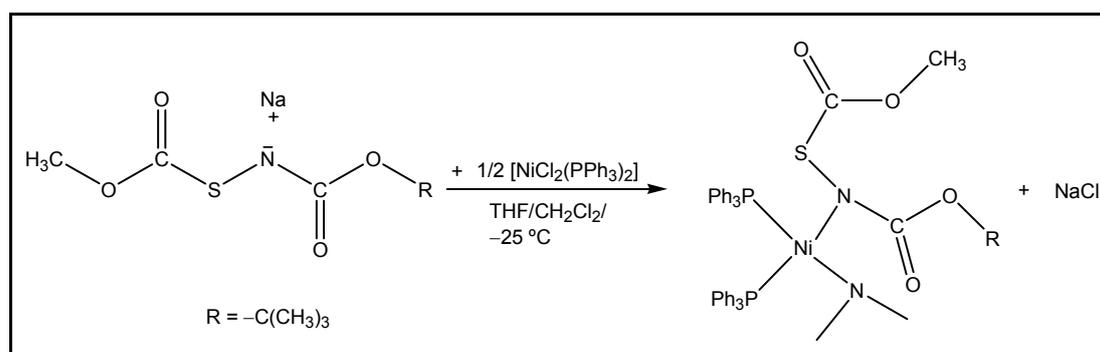
De acuerdo con el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto se observan dos señales en la zona del grupo  $\text{CH}_3\text{O}$ - claramente desplazadas en comparación con el espectro del ligando libre, observándose también dos señales mayoritarias en la zona de campo bajo para los protones del grupo  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Además se puede observar las señales correspondientes a los protones del grupo COD muy similares a los obtenidos para los complejos de Pd(II) con este mismo ligando. Estas primeras observaciones nos permiten afirmar que se formó el complejo de Pt(II) esperado  $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{L4})_2]$  en relación 2:1 ligando:metal. Sin embargo, otros análisis deben ser realizados para confirmar la estructura del complejo formado.

Adicionalmente se puede cambiar el entorno del metal haciendo reacciones en relación 1:1 ligando:metal.

#### 11.3.4.2 Síntesis de complejos de Ni(II)

Para la formación del complejo de Ni(II) se usó el aducto  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  para hacer de este modo posible el seguimiento de la reacción por espectroscopia de  $^{31}\text{P}$  RMN.

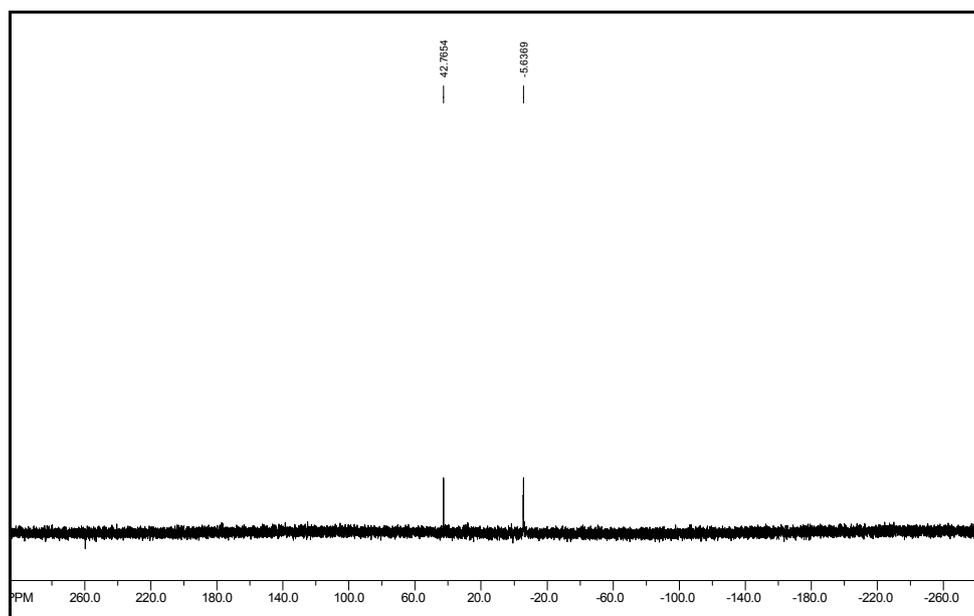
Para la obtención del complejo de Ni(II) con el ligando L4 se usó una relación estequiométrica ligando:metal 2:1. El esquema de esta reacción para la obtención del complejo de Ni(II) se muestra en la Figura 11.73.



**Figura 11.73** Ruta sintética para la obtención del complejo de Ni(II) con el ligando L4

Sobre 0,44 mmol del ligando L4 disuelto en THF se fue añadiendo lentamente 0,22 mmol del metal  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , con agitación y en frío a  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ , manteniéndose en estas condiciones por 3 horas. Después se procedió a filtrar en atmósfera inerte y a evaporar el solvente a sequedad en vacío.

El compuesto sólido así obtenido es de color verde, el cual fue caracterizado por espectroscopia de  $^{31}\text{P}$  RMN. Este espectro (Figura 11.74) muestra una nueva señal de  $^{31}\text{P}$  a 42,77 ppm que puede ser asignado al complejo de Ni(II). La señal de  $^{31}\text{P}$  del aducto de Ni(II) de partida a 29,13 ppm no es observado (ver el espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN del aducto de partida  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en Apéndice V, sección 15.5.2.2). En esta última la señal observada a -5,64 ppm corresponde a la  $\text{PPh}_3$  libre.



**Figura 11.74** Espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN del compuesto obtenido de la reacción del  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  con el ligando L4

También fue posible obtener el espectro IR del compuesto sólido obtenido, que se muestra en la Figura 11.75. Se observan cuatro bandas en la zona del grupo C=O a 1786, 1730, 1698 y 1643  $\text{cm}^{-1}$ . Además podemos observar la presencia de absorciones características del grupo  $\text{PPh}_3$  en la zona entre 1448-1376  $\text{cm}^{-1}$  y hacia frecuencias bajas a 748, 716 y 694  $\text{cm}^{-1}$ , como fue mencionado previamente en la sección 11.3.2 de este trabajo.<sup>[54]</sup>

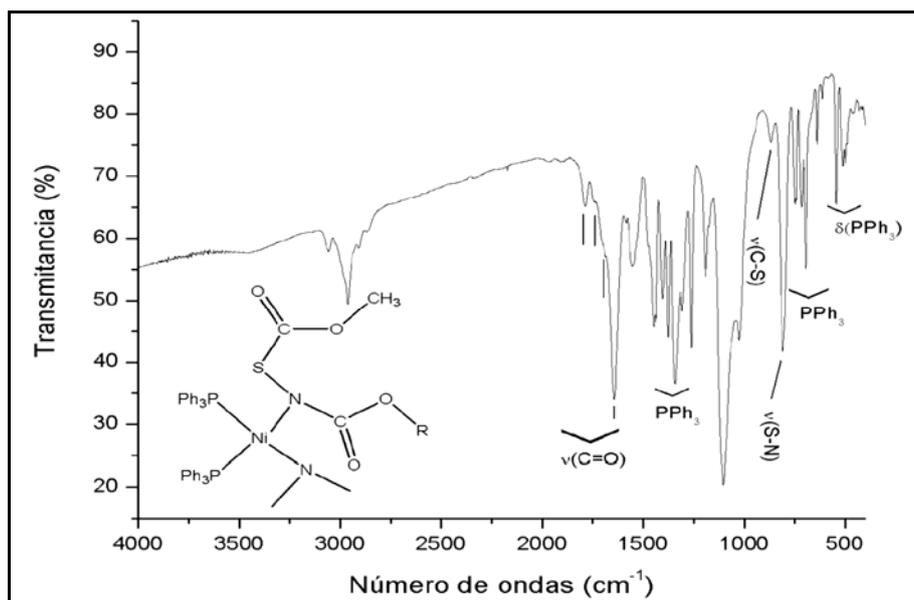


Figura 11.75 Espectro IR del posible complejo de Ni(II)  $[\text{Ni}(\text{L}4)_2(\text{PPh}_3)_2]$

Debido a que el aducto de Ni(II) usado, el  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , va descomponiendo durante la reacción, liberándose en este caso  $\text{PPh}_3$  y generando de este modo un subproducto el cuál impurifica el complejo de Ni(II) obtenido, se pensó en usar otro aducto de Ni(II).

Se puso a reaccionar el aducto  $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$  (DME = dimetoxietileno) con el ligando L4 en condiciones similares a la descrita en párrafos precedentes para la reacción con el  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y la misma relación estequiométrica 2:1 ligando:metal. El esquema de esta reacción se muestra en la Figura 11.76. Se obtuvo un producto sólido de color verde claro, el cual pudo ser caracterizado por espectroscopia IR.

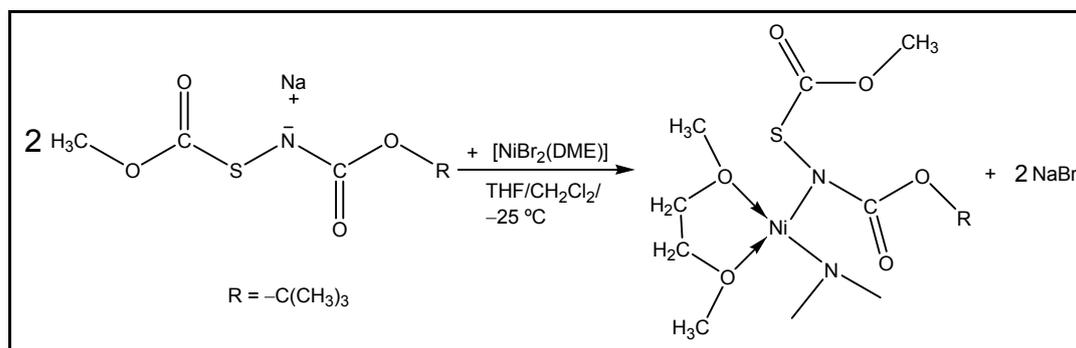


Figura 11.76 Ruta sintética para la obtención del complejo de Ni(II) con el ligando L4, partiendo del aducto  $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$

El espectro IR del complejo de Ni(II) con el ligando L4 obtenido se muestra en la Figura 11.77. En este espectro se pueden observar más claramente las 4

bandas en la región de estiramiento carbonílico  $\nu(\text{C}=\text{O})$  a 1784, 1725, 1695 y 1646  $\text{cm}^{-1}$ , que podemos asignar a los grupos  $\text{C}=\text{O}$  del resto L4 en el complejo  $[\text{Ni}(\text{L4})_2\text{DME}]$ . Estos valores para las absorciones en IR de los grupos  $\text{C}=\text{O}$  son muy similares a los previamente encontrados para el complejo  $[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

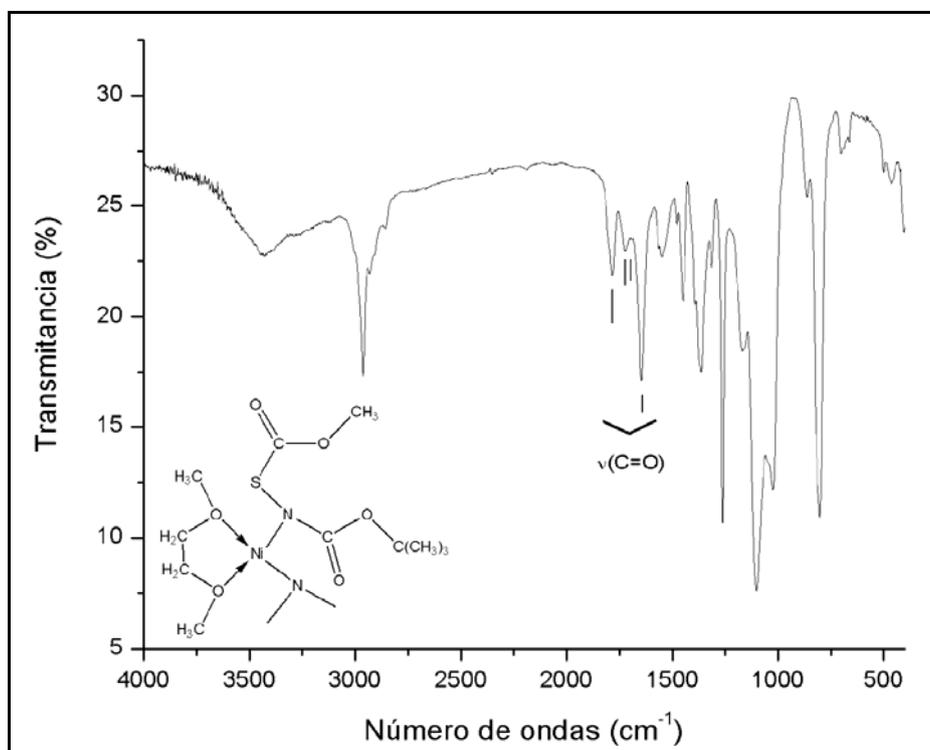


Figura 11.77 Espectro IR del posible complejo de Ni(II) formado  $[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{DME})]$

Apartir de estos resultados podemos afirmar tentativamente que se formó el complejo de Ni(II) con el ligando L4 en relación 2:1 ligando:metal, el  $[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{PPh}_3)_2]$  y el  $[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{DME})]$ . No obstante se deben obtener estos complejos puros y realizar una completa caracterización de los mismos.

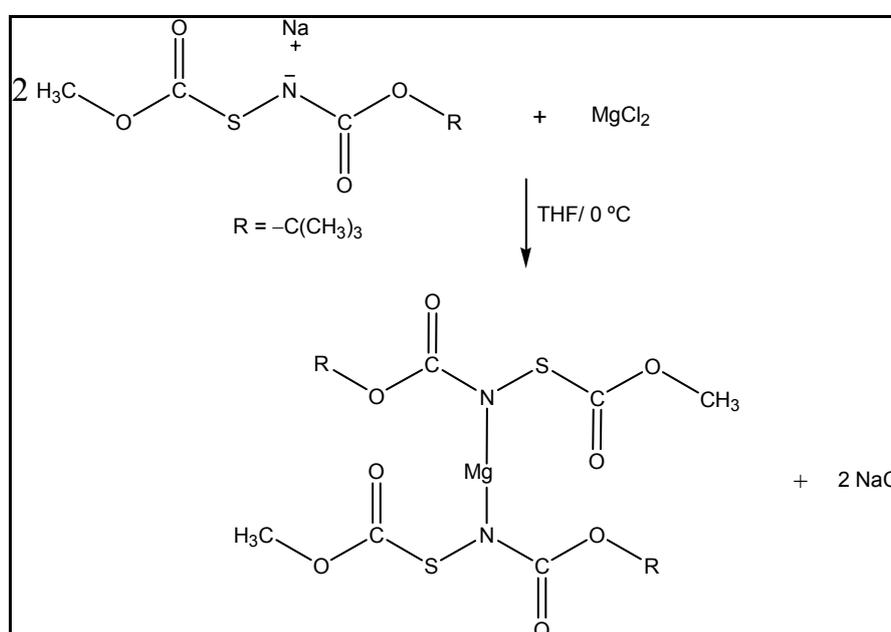
#### 11.3.4.3 Síntesis de complejos de Mg(II)

Los primeros intentos de formar complejos de Mg(II) fueron realizados haciendo reaccionar directamente  $\text{MgCl}_2$  y el ligando L4. La técnica empleada para esta reacción fue la siguiente:

- Sobre una suspensión del ligando en THF mantenida en una baño a 0 °C y con agitación se fue añadiendo gota a gota una solución de  $\text{MgCl}_2$  disuelto en THF caliente. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a 0° por 1 hora, se observó la presencia de un sólido muy fino suspendido en la disolución.

- Se procedió a filtrar en atmósfera inerte y a evaporar el solvente en vacío, cuando el volumen de la solución alcanzó los 5 ml se observó la aparición de un precipitado blanco. A esta muestra concentrada se añadió hexano y precipitó algo más de sólido blanco, esta mezcla fue filtrada y la evaporación a sequedad de la mezcla de disolventes (THF/hexano) resultó en un producto sólido blanco.

El esquema de la reacción previamente descrita se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, para la cual se usó una relación 2:1 ligando:metal.



**Figura 11.78** Ruta sintética para la obtención del complejo de Mg(II) con el ligando L4

El compuesto sólido obtenido de esta reacción fue caracterizado por espectroscopia de <sup>1</sup>H RMN y de IR.

El espectro de <sup>1</sup>H del producto de esta reacción se muestra en la Figura 11.79, donde se observan señales un poco ensanchadas en la zona del grupo metoxi, CH<sub>3</sub>O- y en la zona del grupo ter-butoxi -OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 3,72 y 1,45 ppm, las cuales pueden ser atribuibles a los grupos antes mencionados en el complejo de Mg(II) formado, [Mg(L4)<sub>2</sub>].

La caracterización espectroscópica por IR del compuesto obtenido resultó en el espectro mostrado en la Figura 11.80, en este espectro se pueden observar 4

señales en la región del grupo C=O a 1798, 1756, 1721 y 1648  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden asignarse tentativamente a los modos  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en el complejo de Mg(II) formado.

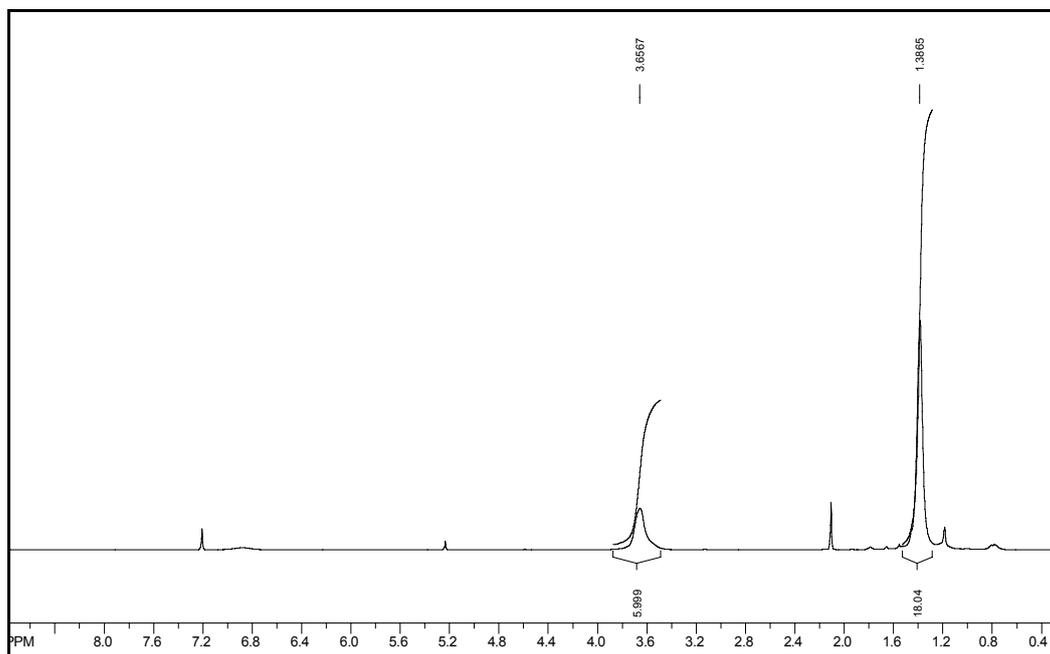


Figura 11.79 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto obtenido por reacción de  $\text{MgCl}_2$  con el ligando L4 en relación 2:1 ligando:metal

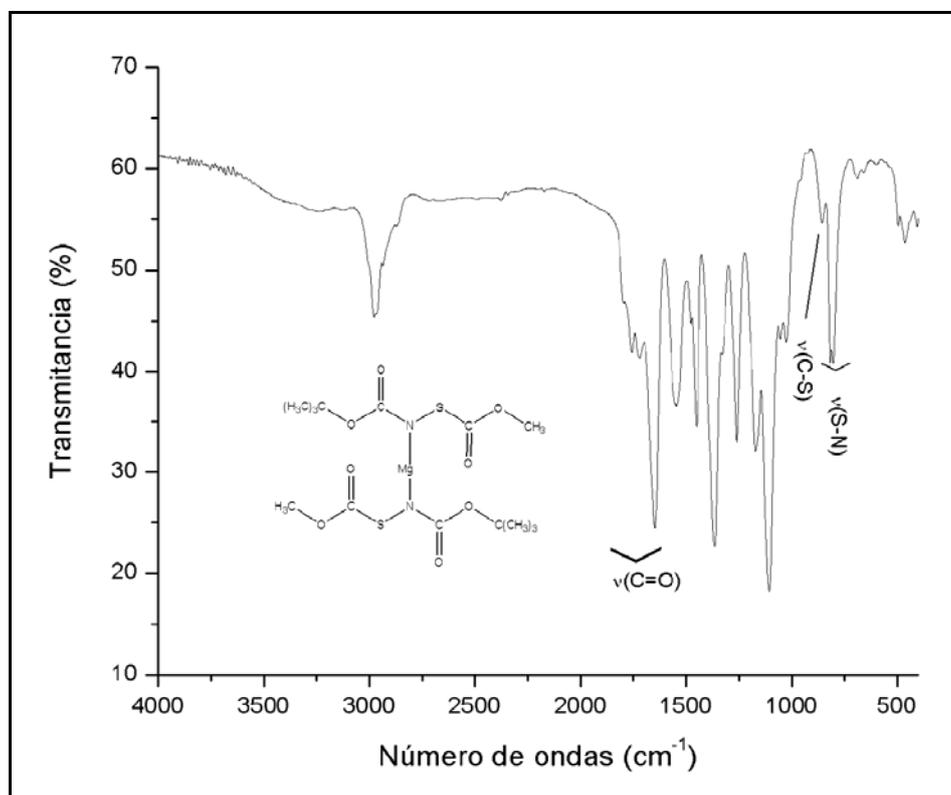


Figura 11.80 Espectro IR del posible complejo de Mg(II) formado  $[\text{Mg}(\text{L4})_2]$

Del análisis de los espectros arriba mostrados podemos afirmar tentativamente que se obtuvo el complejo de Mg(II) con el ligando L4 buscado en relación estequiométrica 2:1 ligando:metal. Con todo, una caracterización completa de este complejo deberá ser realizada.

#### 11.4 REFERENCIAS

- [1] A. Haas, H. Reinke, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 687-688.
- [2] H. Arslan, U. Flörke, N. Külcu, *Spectrochim. Acta* **2007**, 67A, 936-943.
- [3] M. Conrad, R. Lantsch, V. C. Desai, S. V. Kulkarni, United States, **1999**.
- [4] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, H. Willner, R. Boese, C. O. Della Védova, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9074-9080.
- [5] B. Rousseau, C. Van Alsenoy, R. Keuleers, H. O. Desseyn, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 6540-6548.
- [6] A. Haas, H. Reinke, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2718-2727.
- [7] K. Gholivand, C. O. Della Védova, M. F. Erben, F. Mojahed, A. M. Alizadehgan, *J. Mol. Struct.* **2007**, 840, 66-70.
- [8] H. J. Emelús, A. Haas, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1272 –1275.
- [9] J. E. Stewart, *J. Phys. Chem.* **1957**, 26, 248.
- [10] J. T. Edsall, H. Scheinberg, **1940**, 8, 520.
- [11] J. W. Otvos, J. T. Edsall, *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 632.
- [12] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford, **1997**.
- [13] M. Spoliti, G. Perrone, L. Bencivenni, A. Pieretti, A. Grandi, F. Ramondo, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, 756, 113.
- [14] J. C. Dobrowolski, R. Kolos, A. J. Sadlej, A. P. Mazurek, *Vib. Spectrosc.* **2002**, 29, 261.
- [15] S. Torrico Vallejos, M. F. Erben, R. Boese, O. E. Piro, E. E. Castellano, C. O. Della Védova, *J. Mol. Struct.* **2008**, *In press*.
- [16] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76.
- [17] M. F. Erben, C. O. Della Védova, R. M. Romano, R. Boese, H. Oberhammer, H. Willner, O. Sala, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1064-1071.
- [18] S. V. Kulkarni, Bayer, United States, **2000**.
- [19] S. Faizi, B. S. Siddiqui, R. Saleem, S. Siddiqui, K. Aftab, A.-u.-H. Gilani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 3237 - 3241.

- [20] S. Faizi, B. S. Siddiqui, R. Saleem, S. Siddiqui, K. Aftab, A.-U.-H. Gilani, *Phytochem.* **1995**, *38*, 957-963.
- [21] J. Goerdeler, A. Schulze, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1252 - 1255.
- [22] M. Remko, K. R. Liedl, B. M. Rode, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *418*, 179-187.
- [23] D. Kaur, P. Sharma, P. V. Bharatam, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, *757*, 149-153.
- [24] N. D. Epiotis, R. L. Yates, F. Bernardi, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5435-5439.
- [25] G. I. L. Jones, D. G. Lister, N. L. Owen, M. C. L. Gerry, P. Palmieri, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *60*, 348-360.
- [26] N. V. Belova, H. Oberhammer, G. V. Girichev, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3593-3597.
- [27] H. Wennerstrom, S. Forsen, B. Roos, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2430-2436.
- [28] C. Müller, W. Schöfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5440-5443.
- [29] P. P. Tadbuppa, E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o1779-o1780.
- [30] C. G. Overberger, H. A. Friedman, *J. Polym. Sci. A* **1965**, *3*, 3625-3634.
- [31] J. Dillen, M. G. Woldu, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o5225-o5227.
- [32] J. Dillen, M. G. Woldu, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o5228-o5229.
- [33] J. Dillen, M. G. Woldu, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o4819-o4820.
- [34] A. Saeed, U. Floerke, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o2924-o2925.
- [35] A. Saeed, U. Floerke, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o5036-o5037.
- [36] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [37] S. Stockmann, J. Bruce, J. Miller, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2008**, *C64*, o166-o170.
- [38] A. D. Morales, H. Novoa de Armas, N. M. Blaton, O. M. Peeters, C. J. De Ranter, H. Márquez, R. Pomés Hernández, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 503-504.
- [39] J. C. Bruce, N. Revaprasadu, K. R. Koch, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1647-1653.
- [40] G. Blewett, C. Esterhuysen, M. W. Bredenkamp, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2004**, *C60*, o862-o864.
- [41] A. D. Morales, H. Novoa de Armas, N. M. Blaton, O. M. Peeters, C. J. De Ranter, H. Márquez, R. Pomés Hernández, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 1042-1043.

- [42] G. Blewett, M. W. Bredenkamp, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2005**, C61, o469-o472.
- [43] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1-19.
- [44] J. C. Bruce, K. R. Koch, *Acta Cryst.* **2008**, C64, m1-m4.
- [45] A. Furlani, V. Scarcia, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 67, L41-L45.
- [46] R. M. Pontes, E. A. Basso, F. P. dos Santos, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1901-1911.
- [47] R. G. Jones, H. Gilman, *Chem. Rev.* **1954**, 54, 835-890.
- [48] J. R. Durig, R. Layton, D. W. Sink, B. R. Mitchell, *Spectrochim. Acta* **1965**, 21, 1367-1378.
- [49] A. K. Mishra, N. K. Kaushik, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, 42, 1239-1246.
- [50] A. Castiñeiras, E. Bermejo, D. X. West, A. K. El-Sawaf, J. K. Swearingen, *Polyhedron* **1998**, 17, 2751.
- [51] G. Davidson, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, Vol. 33*, The Royal Society of Chemistry, UK, **2000**.
- [52] J. Vicente, M. T. Chicote, M. D. Abrisqueta, M. M. Alvarez-Falcón, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 40-45.
- [53] J. Vicente, M. T. Chicote, P. González-Herrero, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5735-5739.
- [54] R. Noguchi, A. Hara, A. Sugie, K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 355-359.
- [55] M. Preisenberger, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1645-1650.
- [56] R. Wolf, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6241-6244.
- [57] S. Gómez-Ruiz, R. Wolf, S. Bauer, H. Bittig, A. Schisler, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4511-4520.