



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN

SINTESIS DE FERROCENILPENTILAMINOCARBENOS DE
FISCHER Y ESTUDIO DE SU REACTIVIDAD CON BROMURO
DE PROPARGILO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

ARMANDO SÁMANO GALINDO

ASESOR DE TESIS: DR. JOSÉ GUADALUPE LÓPEZ CORTÉS



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Auténtico a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo reuccional.

NOMBRE: ARNANDO SALADO
GALINDO

FECHA: 31-AGOSTO-2005

FIRMA: 



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Síntesis de ferrocenilpentilaminocarbonos de Fischer
y estudio de su reactividad con bromuro de propargilo.

que presenta al pasante: Armando Sámano Galindo
con número de cuenta: 09855644-9 para obtener el título de:
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de Noviembre de 2004

PRESIDENTE	<u>Q. Elia Catalina León Arias</u>	
VOCAL	<u>Dr. José Guillermo Penierés Carrillo</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. José Guadalupe López Cortés</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>QFI. Rubén Sanabria Tzintzún</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Alejandro Solano Peralta</u>	

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia doy gracias a Dios por haberme permitido concluir mis estudios profesionales, así como también este proyecto tan interesante.

También doy gracias a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por haberme permitido obtener el conocimiento dentro de sus aulas, mediante las enseñanzas de cada uno de los maestros que integran este grandioso plantel.

Gracias al apoyo de mis padres y hermanos Dany y Perla que en todo momento han estado conmigo.

Gracias al Dr. Cecilio Alvarez por haberme permitido realizar este proyecto dentro de su laboratorio. Al Dr. José G. López a la Dra. Ma. del Carmen, al Fer e Iván por brindarme todo su apoyo durante mi estancia en el laboratorio.

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México por formar parte de ella y ser uno de sus egresados.

Gracias a Carina por todo su apoyo recibido durante mi formación profesional.

A mis compañeros del laboratorio, Fernando, Pablo, Jessica, Olga Adrián, por hacer un gran equipo de trabajo.

A Eugenia por brindarme todo su apoyo y compartir sus conocimientos conmigo.

Al Instituto de Química (UNAM) por permitir realizar este trabajo dentro de sus instalaciones y a todo el personal de este majestuoso lugar.

DEDICATORIAS

A la familia Sámano Galindo

A mis padres Daniel y Salvadora

A mis hermanos Daniel y Perla

A Carina gracias por todo

Este trabajo de Tesis se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría del Dr. José Guadalupe López Cortés, con el apoyo del Dr. Cecilio Álvarez y la Dra. Carmen Ortega

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	3
GENERALIDADES	5
Ferroceno	5
Aromaticidad del ferroceno	6
Métodos de síntesis del ferroceno	8
Propiedades físicas del ferroceno	9
Propiedades químicas del ferroceno	9
Reacciones particulares del ferroceno	10
Metalación del ferroceno	13
Usos del ferroceno	14
Carbenos	14
Carbenos electrofílicos y nucleofílicos	15
Propiedades físicas de los carbenos metálicos	17
Síntesis de los carbenos metálicos tipo Fischer	17
a) Formación por ataque nucleofílico al ligante carbonilo	17
b) Síntesis de carbenos N-sustituídos	18
c) Adición nucleofílica al ligantes isocianato	19
d) Formación de carbenos por rompimiento de un doble enlace de un alqueno	19
Reacciones de los carbenos metálicos tipo Fischer	20
sitio a	21
sitio b y c	21
sitio d	22
Aplicaciones de los carbenos de Fischer	23

OBJETIVOS	24
PARTE EXPERIMENTAL	25
REACTIVOS Y APARATOS	25
METODOLOGIA GENERAL	26
RESULTADOS	31
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
CONCLUSIONES	55
REFERENCIAS	57
APÉNDICE	60

INTRODUCCIÓN

La investigación científica en química genera nuevos conocimientos, por lo que es indispensable explorar, aplicando los conocimientos ya establecidos, aquellas áreas importantes que tienen poco o nulo desarrollo con el objetivo de obtener nuevos compuestos químicos que sean de utilidad práctica para la industria, para la vida diaria o en su caso para la propia investigación.

Gracias a la síntesis del ferroceno, en el año de 1951, la investigación en química organometálica se ha desarrollado muy rápidamente, en especial en las tres últimas décadas, en la actualidad se han publicado una gran cantidad de trabajos en los cuales utilizan compuestos que contienen en su estructura un átomo metálico entre dos anillos paralelos de ciclopentadieno en forma de sándwich.

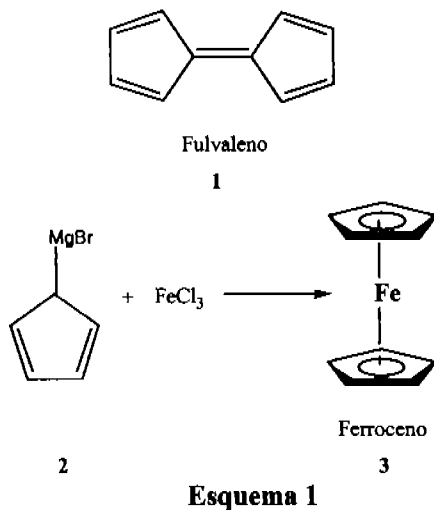
De igual forma, los carbenos metálicos se encuentran entre los compuestos organometálicos más importantes y desde su síntesis por Fischer y Maasböl en 1964,¹ se han logrado una gran cantidad de estos complejos empleando metales de transición del grupo 6. Los carbenos metálicos de cromo, molibdeno y tungsteno han sido estudiados en química orgánica, en donde se han desarrollado una gran cantidad de aplicaciones para este tipo de compuestos en síntesis química.² La mayoría de las rutas sintéticas para los alcoxi o aminocarbenos han sido desarrolladas bajo calentamiento térmico³ (reflujo en diferentes solventes) o fotoquímico⁴ y casi nunca se realizan a temperatura ambiente.

Es por todo lo anterior que en este trabajo se realizó la síntesis de ferroceniletotoxicarbenos tipo Fischer de cromo y tungsteno, los cuales se hicieron reaccionar con pentilamina, para efectuar el intercambio del grupo etoxi y de esta forma obtener los llamados aminocarbenos. Los ferrocenilaminocarbenos de cromo y tungsteno, posteriormente se hicieron reaccionar con bromuro de propargilo con el objeto de obtener nuevos productos de reacción para emplearlos en trabajos posteriores como precursores de catalizadores.

GENERALIDADES

Ferroceno

En la década de los 50^s se consideraba que la cantidad de compuestos orgánicos de metales de transición conocidos era muy escasa; a excepción de carbonilos y de algunos derivados de cromo, todas las demás sustancias de este tipo resultaban poco estables. El nacimiento de una nueva química de metales de transición que se desarrolló a ritmo acelerado, partió de dos observaciones casuales. En 1951, el químico inglés Pauson y su discípulo Kealy trataron de sintetizar fulvaleno **1** a partir de bromuro de ciclopentadienilo, para ello hicieron reaccionar el bromuro de ciclopentadienilmagnesio **2** con FeCl_3 usando dietiléter anhidro como disolvente (**Esquema 1**).⁵ Esta reacción no produjo el compuesto deseado, sino un sólido color naranja, estable, resistente a la hidrogenación catalítica y a reacciones de Diels-Alder; el análisis elemental del compuesto obtenido, mostró que tenía carbono, hidrógeno y hierro.



Por otro lado, Miller, Tebboth y Tremaine obtuvieron la misma sustancia de una manera inesperada al estudiar una reacción con ciclopentadieno en presencia de un catalizador que contenía hierro; además, demostraron que la sustancia obtenida estaba formada por un átomo de hierro y dos moléculas de ciclopentadienilo. En 1956, estudios de difracción de rayos X mostraron la estructura del ferroceno **3** que consistía de un átomo de hierro entre dos anillos paralelos de ciclopentadieno en forma de sándwich.⁶ Los dos grupos anteriores reportaron independientemente a finales de 1951 la preparación del compuesto, Kealy y Pauson publicaron su contribución el 15 de diciembre de 1951 en la edición de *Nature*, mientras Miller, Tebboth y Tremaine lo publicaron en el *Journal of the Chemical Society*.⁷

Con el descubrimiento del ferroceno, fue posible la síntesis de otros compuestos tipo sándwich, con ligantes orgánicos cíclicos enlazados al átomo metálico, dando inicio a la era de la química organometálica la cual ha crecido rápidamente en las décadas siguientes.⁸

Aromaticidad del ferroceno

Se ha definido a los compuestos aromáticos como aquellos que son semejantes al benceno, sin embargo, además de las sustancias que contienen anillos bencénicos, hay muchas otras que se consideran aromáticas, a pesar de que estructuralmente casi no guardan semejanza con dicho anillo aromático. Desde el punto de vista experimental, los compuestos aromáticos son sustancias que en su estructura contienen cierto número de enlaces π conjugados, son cíclicas, planas y pueden efectuar reacciones de sustitución electrofílica.

Desde un punto de vista teórico, una sustancia aromática, debe tener en su molécula nubes cíclicas de electrones deslocalizados encima y debajo del plano; además, acorde con la regla de Hückel estas nubes deben contener un total de $(4n + 2)$ electrones π . Los sistemas aromáticos comunes tienen 2, 6, y 10 electrones π , para $n = 0, 1$ y 2 . Todos los compuestos mostrados en la (Figura 1), corresponden a esta categoría.

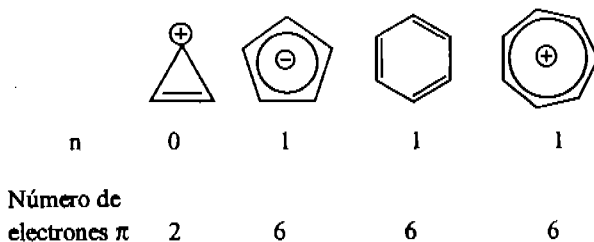


Figura 1

El ciclopentadieno es un ácido extraordinariamente fuerte, para ser un hidrocarburo, lo que indica que la pérdida de un ión hidrógeno genera un anión particularmente estable. En el ferroceno cada anión ciclopentadienilo está unido al hierro por el solapamiento de la nube π con un orbital d vacío del metal, (Figura 2).

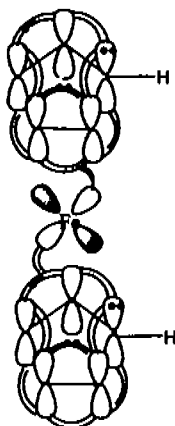
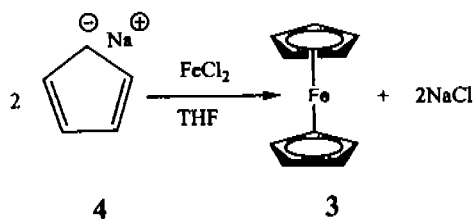


Figura 2

La síntesis del ferroceno en 1951 despertó gran interés, no sólo por ser un ejemplo de un “compuesto aromático no bencenoide sino por la importancia de la fuerza del enlace carbono-metal (352 kJ mol^{-1}), que es tan fuerte como un enlace carbono-carbono (360 kJ mol^{-1}) y más fuerte que un enlace carbono-metal en el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (118 kJ mol^{-1})⁹ lo cual revolucionó el campo de los complejos orgánicos de los metales de transición y dio a los químicos acceso a la síntesis de catalizadores con una selectividad y poder sin precedentes”.¹⁰

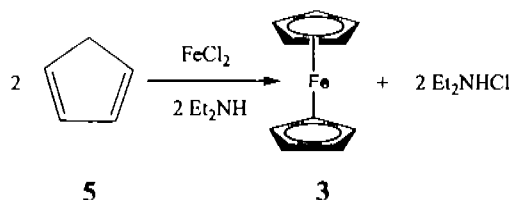
Métodos de síntesis del ferroceno

El ferroceno se prepara por la reacción del bromuro de ciclopentadienilmagnesio con FeCl_2 y se obtiene un sólido cristalino color naranja (Esquema 1).⁵ Uno de los mejores métodos para preparar ferroceno es la reacción entre el ciclopentadienuro de sodio 4 con cloruro ferroso en tetrahidrofurano o etilenglicol (Esquema 2).



Esquema 2

Otro buen método para preparar ferroceno es la reacción del ciclopentadieno 5 con cloruro ferroso en presencia de una base, usualmente dietilamina (Esquema 3).



Esquema 3

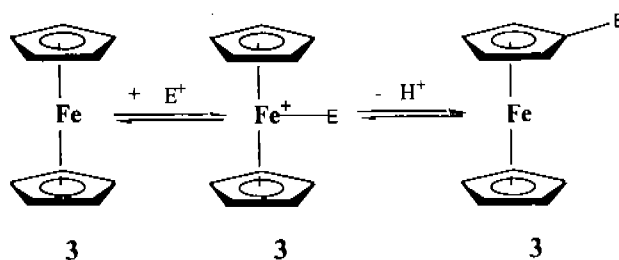
Propiedades físicas del ferroceno

El ferroceno se presenta como cristales en forma de agujas color naranja, con punto de fusión 174 °C, punto de ebullición 249 °C, insoluble en agua, soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Este compuesto está incluido en la clasificación de los compuestos aromáticos, ya que sufre algunas de sus reacciones típicas, los enlaces carbono-carbono tienen una distancia de 1.403 Å y la distancia hierro-carbono es de 2.045 Å. El enlace carbono-metal no se rompe por calentamiento hasta 470 °C, no se destruye por la acción del ácido clorhídrico o de bases fuertes.¹¹

Propiedades químicas del ferroceno

En el ferroceno el átomo de hierro tiene un estado de oxidación (Fe^{2+}), este complejo no experimenta reacciones tipo Diels-Alder, característica de los dienos conjugados. Puede ser acetilado en condiciones de Friedel-Crafts, más rápido que el benceno, esto demuestra que el anillo de ciclopentadienilo posee propiedades aromáticas. Un comportamiento similar ha sido observado en los compuestos como rutenoceno y osmoceno. Los anillos del ferroceno pueden someterse a dos reacciones de sustitución electrofílica aromática: la sulfonación y la de Friedel-Crafts.

En los ferrocenos sustituidos, el sustituyente afecta la reactividad del anillo sustituido, de ambos anillos y en consecuencia de la molécula como un conjunto.¹² El átomo de hierro además de enlazarse con los anillos de ciclopentadienilo y estabilizarlos, puede participar en la química de los sustituyentes del ferroceno y en el mecanismo de la sustitución. Se ha propuesto que la sustitución electrofílica transcurre por un mecanismo diferente a la SEA tradicional, donde el grupo electrofílico interacciona primero con el átomo de hierro y después sustituye una de las posiciones de los anillos de ciclopentadienilo (**Esquema 4**).¹³



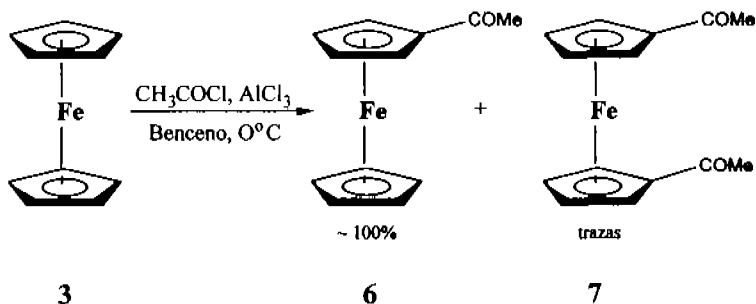
Esquema 4

Reacciones particulares del ferroceno

Acilación y alquilación de Friedel-Crafts

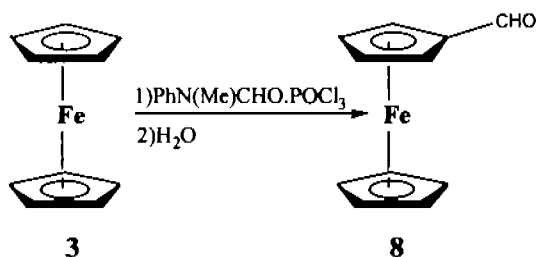
La acilación de Friedel-Crafts del ferroceno puede efectuarse en condiciones muy suaves, por ejemplo, con anhídrido acético usando ácido fosfórico como catalizador, para dar acetilferroceno **6**.

Cuando el catalizador es cloruro de aluminio, se obtienen dos productos acetilferroceno y 1,1'-diacetilferroceno **7**, según las proporciones de los reactivos usados (**Esquema 5**).¹²



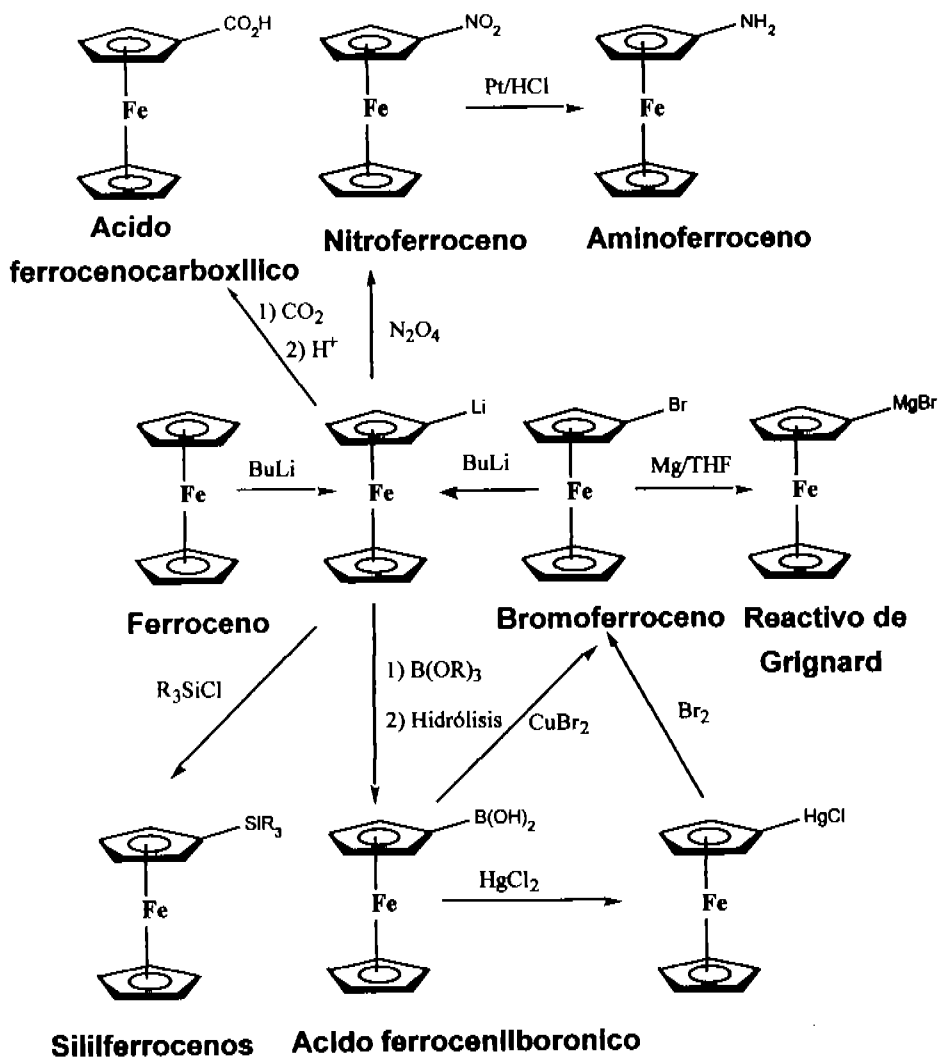
Esquema 5

El ferroceno también experimenta la reacción de Vilsmeier para dar ferrocencarboxaldehído **8**, un compuesto de partida útil en la síntesis de otros derivados del mismo (Esquema 6).¹³



Esquema 6

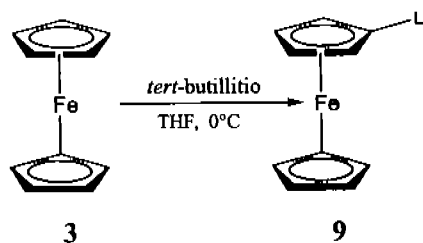
La nitración o halogenación directa provoca la oxidación o descomposición del ferroceno. En consecuencia, se necesitan métodos indirectos de síntesis para la obtención de estos derivados del ferroceno. En el Esquema 7 se presentan algunos ejemplos.¹²



Esquema 7. Algunas reacciones del ferrocenil litio

Metalación del ferroceno

Los anillos de ciclopentadienilo en el ferroceno pueden ser metalados por tratamiento con *n*-butillitio o *tert*-butillitio; la metalación es similar a las reacciones típicas de intercambio hidrógeno/metal observada en algunos hidrocarburos bencenoides y es una alternativa para sintetizar ferrocenos sustituidos que no se pueden generar por sustitución electrofílica directa.¹⁴ Los ferrocenos halogenados por lo general forman productos metalados puros. Una de las mejores condiciones de reacción que se han propuesto para efectuar una monolitiación directa de ferroceno, es utilizar *tert*-butillitio y THF como disolvente para realizar la metalación, a una temperatura de cero grados centígrados (Esquema 8).¹⁵ Los derivados obtenidos de la metalación sufren reacciones con electrófilos, para generar ferrocenos sustituidos, así es posible sintetizar ferrocenilfosfinas, las cuales pueden ser usadas como ligantes en catálisis y es probablemente uno de los tópicos más importantes en la química del ferroceno.¹⁶



Esquema 8

Usos del ferroceno

Los usos del ferroceno son múltiples, entre ellos podemos señalar los siguientes.¹⁷

Como catalizador en combustibles aeronáuticos, mejorando la velocidad de combustión de 1-4 veces y bajando la temperatura en tubos de escape.

Aditivo a gasolinas como antidetonante.

Catalizador en la síntesis del amoníaco en condiciones moderadas.

En la fabricación de polímeros es usado como un agente protector y estabilizador frente al calor o luz ultravioleta.

Se utiliza también en materiales fotosensibles, sustituyendo a la plata en películas y en impresiones con alta resolución.

Se utiliza como ingrediente médico en la preparación de antibióticos y contra el cáncer.

En producción de fertilizantes.

Carbenos

Los carbenos son intermediarios reactivos sin carga que contienen un átomo de carbono divalente, tienen la fórmula $:CXY$, son extremadamente reactivos, reaccionan con alcanos formando parte de la cadena y con alquenos generan ciclopropanos.¹⁸ Los carbenos existen en dos estados electrónicos: singlete y triplete (**Figura 3**). El estado singlete tiene un par de electrones apareados mientras que el estado triplete tiene dos electrones desapareados.¹⁹



Figura 3

Un complejo carbénico se forma cuando en la molécula predomina un doble enlace entre carbono-metal, por lo general en su estructura hay metales de transición, estos son conocidos también como *carbenos metálicos*. Su estructura general (**Figura 4**),²⁰ representa que puede estar sustituido por grupos alquilo, arilo, H o átomos electronegativos como O, N, S, o halógenos (sustituyentes X y Y).

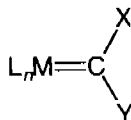
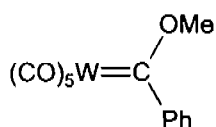


Figura 4

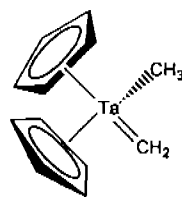
En 1964¹ Fischer y Maasböl reportaron el primer carbeno metálico **10**. En la actualidad se han sintetizado una gran variedad de compuestos de este tipo como agentes útiles en síntesis orgánica. Existen dos tipos de carbenos metálicos, electrofílicos y nucleofílicos (**Figura 5**).

Carbenos electrofílicos

Los carbenos electrofílicos son moléculas que adoptan el modelo de un estado singlete, con uno o más heteroátomos electronegativos como O, N ó S unidos al carbono carbénico y son conocidos como carbenos de *Fischer* **10**. El átomo metálico en un estado de oxidación bajo (-1, 0, 1), está rodeado de 18 electrones, tiene como ligantes a grupos carbonilo y anillos de ciclopentadienilo, el carbono carbénico es electrofílico. El heteroátomo puede ser cambiado por otro mediante desplazamiento nucleofílico, gracias a un proceso de intercambio.²¹



10



11

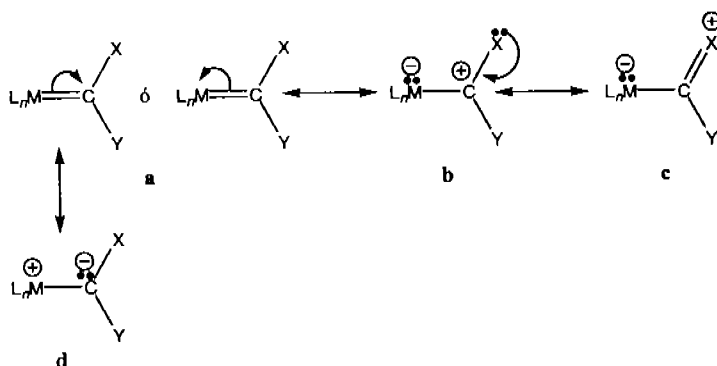
Tipo Fischer (Carbena electrofílico). Tipo Schrock (Carbena nucleofílico)

Figura 5

Carbenos nucleofílicos

Los carbenos nucleofílicos son moléculas que adoptan el modelo de un estado triplete, no tienen heteroátomos como sustituyentes, son conocidos como alquilideno, porque tienen uno o dos grupos alquilo, unidos al carbono metálico, también puede tener ligandos como H, halógenos, fosfinas y ciclopentadienilos. Estos complejos son conocidos como carbenos *de Schrock* **11**, el átomo metálico tiene deficiencia electrónica en los estados de oxidación (III-IV), el carbono carbénico es nucleofílico. Los complejos más típicos de esta clase son de niobio y tantalio.²²

Las estructuras de todos los complejos carbénicos pueden ser entendidas mediante la teoría de resonancia (**Esquema 9**). Las figuras **9a-9d**, representan las estructuras de resonancia de los carbenos metálicos, en donde **b** y **c** son contribuciones importantes para los carbenos tipo Fischer.⁸ En la estructura **c** el sustituyente X es un donador π , en **a** el metal es el donador π .



Esquema 9

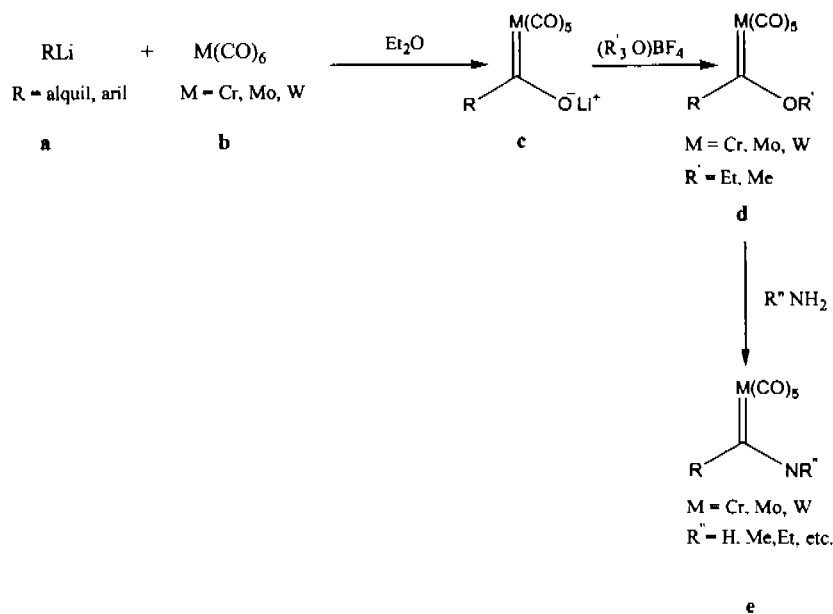
Propiedades físicas de los carbenos metálicos

Los carbenos metálicos conocidos, en estado sólido son estables al aire y de fácil manejo experimental, en solución son sensibles al aire en presencia de luz y se oxidan rápidamente. Su reactividad mejora empleando atmósfera inerte.²³

Síntesis de los carbenos metálicos tipo Fischer.²⁴

a) *Formación de carbenos metálicos por ataque nucleofílico al ligante carbonilo*

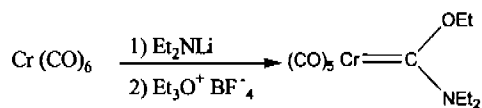
Los carbenos metálicos del grupo 6, son preparados de la siguiente manera: el organolitado **a**, se agrega al hexacarbonilo metálico **b**,²⁵ en donde uno de los seis grupos CO, sufre un ataque nucleofílico para producir un complejo estable **c**,²⁶ que al hacerlo reaccionar con sales de tetrafluoroborato de trimetil o trietiloxonio sufre la alquilación en el átomo de oxígeno para generar complejos alcoxicarbenos **d** con excelente rendimiento. Los aminocarbenos **e** son obtenidos por el intercambio del grupo alcoxilo por un grupo amino (Esquema 10).



Esquema 10

b) *Síntesis de carbenos metálicos N-Sustituídos*

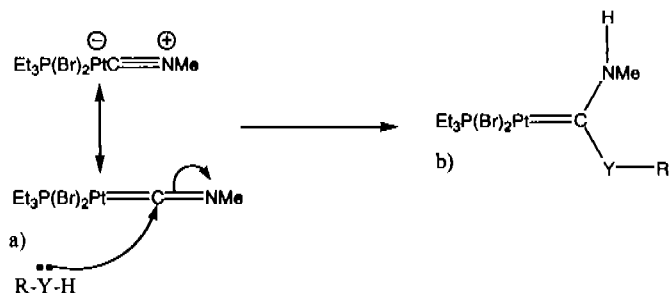
En este tipo de complejos, el átomo de nitrógeno se encuentra unido al átomo de carbono carbénico (**Esquema 11**),²⁷ el procedimiento involucra el ataque de un amiduro de litio sobre uno de los grupos carbonilo (análogo al **Esquema 10**), seguido por la alquilación.



Esquema 11

c) Adición nucleofílica a ligantes Isocianato

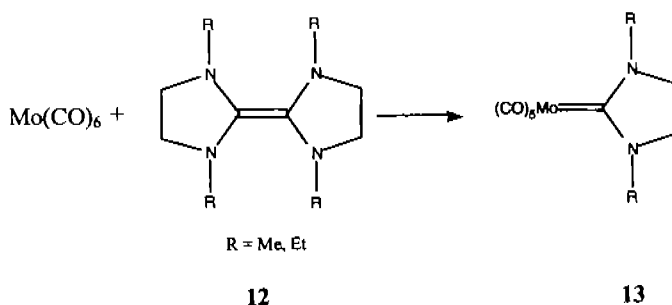
Alcoholes, tioles y aminas se adicionan a moléculas de isocianato, formando carbenos metálicos. El método involucra el ataque de R-Y-H sobre el carbono deficiente de electrones del ligante isonitrilo **12a**, seguido por una transferencia de protones (**Esquema 12b**).²⁸



Esquema 12

d) Preparación de carbenos metálicos por rompimiento de un alqueno rico en electrones

La preparación de carbenos de Fischer por rompimiento del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ es el método menos general, pero el más interesante dado que el mecanismo de esta reacción no está bien estudiado, sólo alquenos tetrasustituídos con nitrógeno reaccionan de forma eficiente para generar el carbeno deseado (**Esquema 13**).²⁹ Los complejos carbonilo de Ru, Os, e Ir también dan esta reacción.



Esquema 13

Reacciones de los carbenos metálicos tipo Fischer

Reacciones nucleofílicas

Los carbenos metálicos poseen cuatro sitios diferentes en donde nucleófilos, agentes oxidantes y ácidos próticos pueden atacar y de esta manera modificar la estructura de la molécula. Estos lugares se encuentran representados en el siguiente diagrama (**Figura 6**).

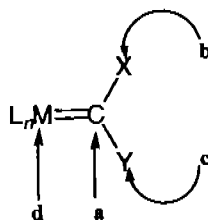
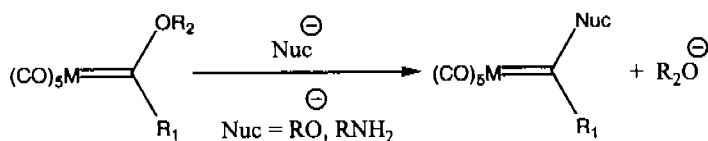


Figura 6

Sitio a

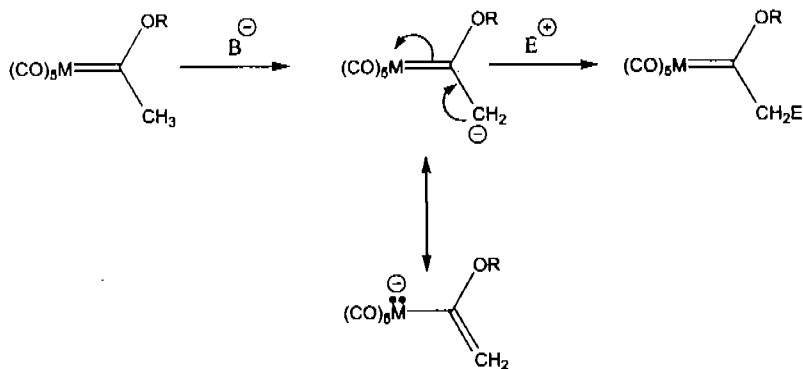
En los carbenos metálicos el doble enlace formado entre el metal y el carbono se encuentra polarizado, existiendo una carga parcial positiva en el átomo de carbono y una carga parcial negativa en el átomo metálico, así de esta manera el carbono carbénico es un centro electrofílico, el cual puede reaccionar con una gran variedad de nucleófilos; ésta es una manera de sintetizar carbenos de Fischer que contengan en sus estructuras heteroátomos diferentes al átomo de oxígeno; el proceso de intercambio es análogo a una transesterificación de ésteres orgánicos (**Esquema 14**).²³



Esquema 14

Sitio b y c

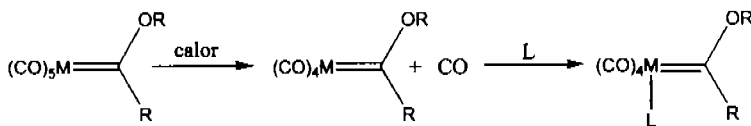
En química orgánica, los compuestos que tienen grupo carbonilo sufren reacciones en el carbono α al grupo C=O. La naturaleza de este grupo de poder retirar densidad electrónica provoca que los protones sean ácidos en la posición α ; en los carbenos de Fischer, los átomos de hidrógeno α al carbono carbénico también son ácidos y pueden ser removidos por bases generando un anión "enolato", el cual es estabilizado por el movimiento de electrones dentro del fragmento del carbonilo metálico y también pueden dar reacciones con electrófilos (**Esquema 15**).³⁰



Esquema 15

Sitio d

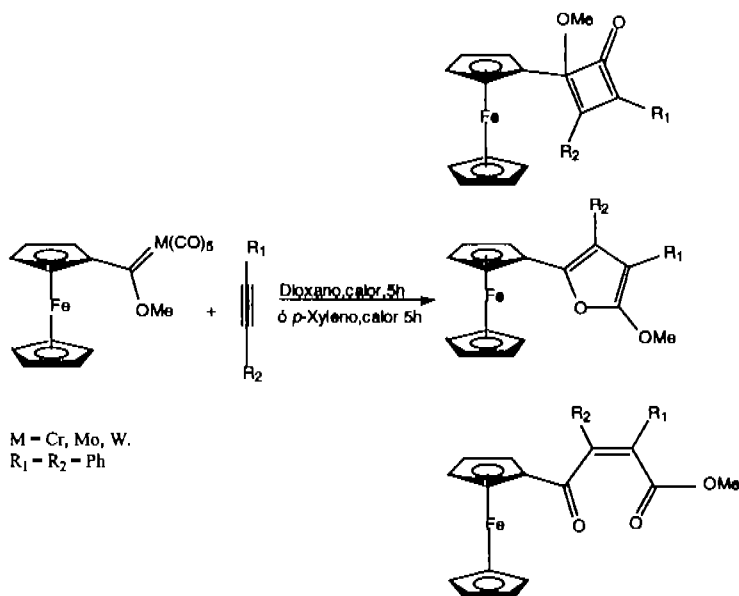
Los carbenos metálicos, pueden sufrir cambio de ligante (pérdida de CO), cuando se aplica calor o irradiación de luz UV, la pérdida de una molécula de CO es un requisito para que se coordine un sustrato L y se lleve a cabo la reacción (**Esquema 16**).²³



M = Cr, Mo, W; R = Ph, Me, etc.

Esquema 16

Se ha encontrado que algunos carbenos metálicos, se hicieron reaccionar con alquinos, para producir ciclobutanonas, furanos y cetoésteres, mediante un proceso que se conoce como reacción de Dötz.³¹ Las ciclobutanonas, se forman únicamente en la reacción con difenilacetileno, los cetoésteres son producto de una reacción secundaria y resultan de la oxidación de los derivados del furano durante el curso de la reacción o durante la purificación cromatográfica sobre gel de sílice (**Esquema 17**).^{32, 33,34}



Esquema 17

Aplicaciones de los carbenos de Fischer

Las reacciones discutidas de los complejos carbénicos muestran que ellos tienen utilidad esencial como catalizadores o como compuestos intermediarios en procesos catalíticos, por ejemplo en la metátesis de olefinas y otros compuestos insaturados, síntesis de ciclopropanos, de diazoalcanos y olefinas, en la polimerización de olefinas y alquinos,³⁵ así como también en síntesis orgánica.

La perspectiva de aplicación de los carbenos metálicos, para la síntesis de productos naturales es muy prometedora, además son utilizados en la síntesis de péptidos, vitaminas K, E y en antibióticos.³⁶

OBJETIVOS

Sintetizar a temperatura ambiente bajo condiciones diferentes a las encontradas en el área, ferroceniletotoxicarbenos de pentacarbonilcromo y tungsteno.

Caracterizar mediante las técnicas espectroscópicas comunes (infrarrojo, masas, resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C , rayos X) todos los productos obtenidos.

Estudiar la reactividad que poseen los ferroceniletotoxicarbenos de Fischer con pentilamina, para generar nuevos compuestos ferrocenilicos.

Estudiar la reactividad que poseen los ferrocenilpentilaminocarbenos de Fischer con bromuro de propargilo, para formar compuestos diferentes a los publicados en la literatura química.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y aparatos

En la experimentación llevada a cabo se utilizaron reactivos marca Aldrich grado reactivo analítico. Los disolventes se destilaron previamente a su uso y todas las reacciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno. La purificación de los compuestos se realizó mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice (malla 70-230) o alúmina neutra y como fase móvil hexano/AcOEt en diferentes proporciones; la cromatografía en capa fina se realizó utilizando cromatofolios de aluminio Alugram Sil G/UV254 de 0.54 mm de espesor y vapores de yodo como revelador. Para la evaporación de los disolventes se utilizó un rotovapor marca Büchi modelo R-114, con un baño térmico modelo B-480, utilizando como fuente de vacío una bomba marca Marvac Scientific Manufacturing Co. modelo B2.

La determinación de los puntos de fusión para cada uno de los compuestos se hizo empleando un aparato MEL-TEMP II y no están corregidos. La cuantificación del rendimiento de las reacciones se realizó mediante el peso de los productos purificados utilizando una balanza analítica OHAUS modelo explorer.

La espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOL JMSAX505 usando las técnicas de impacto electrónico y FAB⁺ a un potencial de ionización de 70 eV. Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283B utilizando discos de KBr. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H (300 MHz) y ¹³C (75 MHz) se realizaron en un espectrómetro JEOL EclipseGX300, utilizando CDCl₃ y TMS como referencia interna; las señales observadas en los espectros se establecieron como s = singulete, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

Los difractogramas de rayos-X se realizaron en un difractor SIEMENS P4 a temperatura ambiente, $\lambda_{(Mo-K\alpha)} = 0.71073 \text{ \AA}$, con un monocromador de grafito, los datos colectados se corrigieron por efectos de polarización-Lorentz. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y los átomos diferentes a hidrógeno se refinaron por mínimos cuadrados usando el programa SHELXL-97.

Metodología general

Síntesis de ferroceniletotoxicarbenos de pentacarbonilcromo y tungsteno

a) Síntesis del ferroceniletotoxicarbeno de pentacarbonilcromo

Se preparó en un matraz de bola de 50mL bajo atmósfera de nitrógeno, una solución con 2 g (10.75 mmol) de ferroceno y 12 mL de THF seco, se colocó en un baño de hielo a 0° C. Enseguida, se agregó gota a gota 6.5 mL (11.05 mmol) de una solución 1.7 M de *tert*-BuLi en *n*-pentano, se dejó en agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Por otro lado, se preparó en un matraz de bola de 100 mL bajo atmósfera de nitrógeno, una suspensión 1.17 g (5.32 mmol) de hexacarbonilo de cromo y 20 mL de THF seco, el litioferroceno preparado previamente se adicionó mediante una cánula a la solución de hexacarbonilo de cromo, se dejó reaccionar por 3 horas en oscuridad. Después de este tiempo, se finalizó la reacción y se eliminó el THF a presión reducida a una temperatura máxima de 30 °C, en el mismo matraz se adicionó hielo y 20 mL de agua, posteriormente se agregó 1.01 g (5.32 mmol) de Tetrafluoroborato de trietiloxonio.

Posteriormente, se realizó una extracción con diclorometano, la fase orgánica se lavó con una solución saturada de bicarbonato de sodio (1x50 mL), posteriormente agua (1x50 mL) se secó utilizando sulfato de sodio anhidro. Por último, se concentró la solución a presión reducida, a una temperatura máxima de 30 °C obteniéndose un sólido color negro. Se realizó la purificación en cromatografía en columna, utilizando como fase móvil hexano. Se recuperó 800 mg (4.3 mmol), de ferroceno y se obtuvieron 1.4 g (3.21 mmol) de un sólido negro con P. F. 129-130 °C, con un rendimiento de 60.86 %.

b) Síntesis del ferroceniletoxicarbeno de pentacarboniltungsteno

La misma metodología utilizada en el inciso (a) se siguió para la síntesis y purificación del carbeno de tungsteno, se colocaron 2g (10.75 mmol) de ferroceno, 6.5 mL (11.05 mmol) de *tert*-butilitio, 1.88g (5.34 mmol) de hexacarbonilo de tungsteno y 1.016g (5.34 mmol) de tetrafluoroborato de trietiloxonio; se recuperaron 0.7g (3.76 mmol) de ferroceno y 1.4g (2.47 mmol) de un sólido negro, con P. F. 158 °C, con un rendimiento de 46.4 %.

Síntesis de ferrocenilpentilaminocarbenos de pentacarbonilcromo y tungsteno

c) Síntesis de ferrocenilpentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo

En un matraz de bola de 50 mL, bajo atmósfera de nitrógeno, se preparó una solución de 1g (2.29 mmol) de ferroceniletoxicarbeno de pentacarbonilcromo y 20 mL de éter seco, a la cual se adicionó 0.6 mL (5.17 mmol) de pentilamina y agitándose a temperatura ambiente por una noche, en oscuridad. Después de este tiempo se evaporó el disolvente a presión reducida, la purificación se realizó por cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria alúmina neutra y como fase móvil hexano; se recuperó 50 mg de ferroceniletoxicarbeno de cromo y se obtuvo 900 mg (1.89 mmol) de ferrocenilpentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo como un sólido color rojo, con P. F. 90 °C y un rendimiento de 82.5 %.

d) Síntesis de ferrocenilpentilaminocarbeno de pentacarboniltungsteno

Para la síntesis y purificación de este compuesto se siguió la misma metodología empleada en la síntesis del ferrocenilpentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo, se ocuparon 1g (1.77 mmol) de ferroceniletoxicarbeno de pentacarboniltungsteno y 0.4 mL (3.45 mmol) de pentilamina, de manera similar se recuperó 50 mg de ferroceniletoxicarbeno de tungsteno y se obtuvieron 900 mg (1.48 mmol) de ferrocenilpentilaminocarbeno de pentacarboniltungsteno como un sólido color rojo, con P. F. 107 °C y un rendimiento de 84.1 %.

Síntesis de η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbena de pentacarbonilcromo y tungsteno (0)

e) Síntesis de η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbena de pentacarbonilcromo (0)

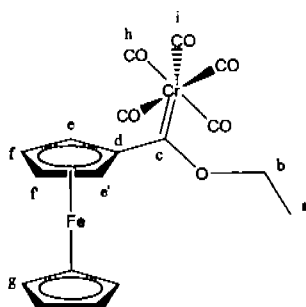
En un matraz de bola de 50 mL bajo atmósfera de nitrógeno se preparó una solución de 0.3g (0.63 mmol) de ferrocenilpentilaminocarbena de pentacarbonilcromo y 12 mL de THF seco, la cual se colocó en un baño de hielo a 0° C, se adicionó gota a gota 0.5 mL (0.85 mmol) de una solución 1.7 M de *tert*-BuLi en *n*-pentano, se dejó reaccionar por 15 minutos. Por otro lado, se preparó una solución con 0.1mL (1.12 mmol) de bromuro de propargilo y 10 mL de THF seco en atmósfera de nitrógeno, esta mezcla se adicionó mediante una cánula a la reacción, se observó el oscurecimiento de la reacción.

La mezcla de reacción se dejó agitando por tres horas, bajo oscuridad en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente; se eliminó el disolvente a presión reducida. La purificación se realizó por cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria alúmina neutra y como fase móvil hexano; se obtuvieron 30 mg (0.065mmol) de η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbena de pentacarbonilcromo (0), como un sólido color rojo, con rendimiento de 10.5 % y P. F. 105-106 °C, se recuperaron 130 mg de ferrocenilpentilaminocarbena de pentacarbonilcromo.

f) Síntesis de η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbena de pentacarboniltungsteno (0)

Para la síntesis y purificación del complejo η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbena de pentacarboniltungsteno (0), se siguió la metodología del inciso (e); se utilizó 0.3 g (0.49 mmol) de ferrocenilpentilaminocarbena de pentacarboniltungsteno, 0.25 mL (0.5 mmol) de una solución 2.0 M de *n*-butillitio y 0.1 mL (1.12 mmol) de bromuro de propargilo; obteniéndose 40 mg (0.06 mmol) de producto como un sólido color rojo; con un rendimiento de 13.33 % y P. F. 115-116 °C, se recuperó 160 mg de ferrocenilpentilaminocarbena de pentacarboniltungsteno.

RESULTADOS



14

Ferroceniletoxicarbonylo de pentacarbonilcromo

Fórmula Molecular: $C_{18}H_{14}CrFeO_6$.

P. M.: 434.04 g/mol.

P. F.: 129-130 °C.

Color: morado oscuro.

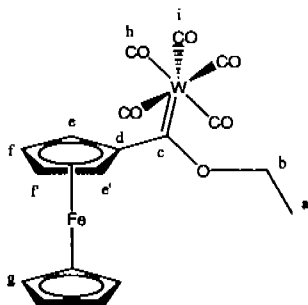
Rendimiento: 60.9 %.

IR (KBr) cm^{-1} : 1905 (CrC=O).

RMN 1H , 300 MHz ($CDCl_3$) δ : 5.00 (s, 4H, H_e , $H_{e'}$ y H_b), 4.77 (s, 2H, H_f , $H_{f'}$),
4.22 (s, 5H, H_g), 1.60 (s, 3H, H_a).

RMN ^{13}C , 75 MHz ($CDCl_3$) δ : 329.7 (C_c), 223.0 (C_h), 217.3 (C_i), 93.6 (C_d),
75.5 (C_b), 74.5 ($C_{f,f'}$), 72.3 ($C_{e,e'}$), 70.6 (C_g), 15.5 (C_a).

EM-FAB $^+$ m/z: 434 (M^+ 51%), 378 (M^+-2CO 92%), 350 (M^+-3CO 68%), 322
(M^+-4CO 100%).



15

Ferroceniletocarbena de pentacarboniltungsteno

Fórmula Molecular: $C_{18}H_{14}FeO_6W$.

P. M.: 566 g/mol.

P. F.: 158 °C.

Color: morado oscuro.

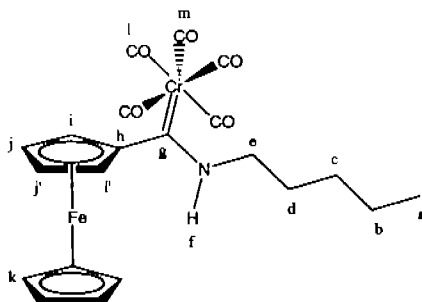
Rendimiento: 46.4 %.

IR (KBr) cm^{-1} : 1900 (WC=O).

RMN 1H , 300 MHz ($CDCl_3$) δ : 4.98 (s, 2H, H_e , $H_{e'}$), 4.86 (m, 4H, H_f , $H_{f'}$, y H_b), 4.25 (s, 5H, H_g), 1.58 (s, 3H, H_a).

RMN ^{13}C , 75 MHz ($CDCl_3$) δ : 304.3 (C_c), 202.5 (C_h), 198.0 (C_i), 95.2 (C_d), 78.1 (C_b), 75.0 ($C_{f,f'}$), 73.3 ($C_{e,e'}$), 70.8 (C_g), 15.4 (C_a).

EM-IE $^+$ m/z: 566 (M^+ 35%), 510 (M^+-2CO 27%), 482 (M^+-3CO 32%), 425 ($(M^+-5CO)^-$ 48%), 397 ($M^+-C_7H_5O_5$ 55%), 369 (FcW 100%).



16

Ferrocenilpentilaminocarbonylchromo de pentacarbonilcromo

Fórmula Molecular: $C_{21}H_{21}CrFeNO_5$.

P. M.: 475.24 g/mol.

P. F.: 90 °C.

Color: rojo.

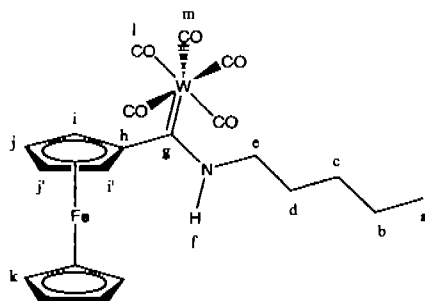
Rendimiento: 82.5 %.

IR (sol- $CHCl_3$) cm^{-1} : 2962-2932 (N-H), 1928 (CrC=O).

RMN 1H , 300 MHz ($CDCl_3$) δ : 9.5 (s, 1H, H_f), 5.30 (s, 2H, H_i , $H_{i'}$),
4.45 (s, 2H, H_j , $H_{j'}$), 4.19 (s, 5H, H_k), 4.05 (s, 2H, H_e), 1.88 (s, 2H, H_d),
1.51 (s, 4H, H_c y H_b), 0.99 (s, 3H, H_a).

RMN ^{13}C , 75 MHz ($CDCl_3$) δ : 270.5 (C_g), 223.6 (C_l), 217.8 (C_m), 99.4 (C_h),
70.1 (C_i , i'), 69.4 (C_k), 68.4 (C_j , j'), 52.9 (C_e), 29.6 (C_d), 29.1 (C_c),
22.4 (C_b), 14.0 (C_a).

EM-FAB $^+$ m/z: 475 (M^+ 5%), 419 (M^+-2CO 44%), 391 (M^+-3CO 8%),
363 (M^+-4CO 62%), 335 (M^+-5CO 100%).



17

Ferrocenilpentilaminocarbena de pentacarbonilitungsteno

Fórmula Molecular: $C_{21}H_{21}FeNO_5W$.

P. M.: 607.09 g/mol.

P. F.: 107 °C.

Color: rojo.

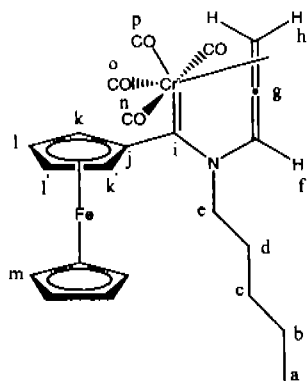
Rendimiento: 84,1 %.

IR (película) cm^{-1} : 1872 (WC=O).

RMN 1H , 300 MHz ($CDCl_3$) δ : 9.02 (s, 1H, H_f), 4.54 (s, 2H, H_i , H_j), 4.50 (s, 2H, H_j , $H_{j'}$), 4.20 (s, 5H, H_k), 3.91 (m, 2H, H_e), 1.83 (m, 2H, H_d), 1.49 (s, 4H, H_c y H_b), 0.99 (m, 3H, H_a).

RMN ^{13}C , 75 MHz ($CDCl_3$) δ : 249.7 (C_g), 203.4 (C_l), 198.7 (C_m), 97.3 (C_h), 70.9 (C_i , i'), 69.7 (C_k), 69.6 (C_j , j'), 55.2 (C_e), 29.5 (C_d), 29.0 (C_c), 22.5 (C_b), 14.0 (C_a).

EM-IE m/z : 607 (M^+ 38%), 551 (M^+-2CO 24%), 523 (M^+-3CO 56%), 495 (M^+-4CO 3%), 465 ($(M^+-5CO)-2$ 74%), 121 (CpFe 100%).



18

η^2 Ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo (0)

Fórmula Molecular: $C_{23}H_{23}CrFeNO_4$

P. M.: 485.46 g/mol.

P. F.: 105-106 °C.

Color: rojo.

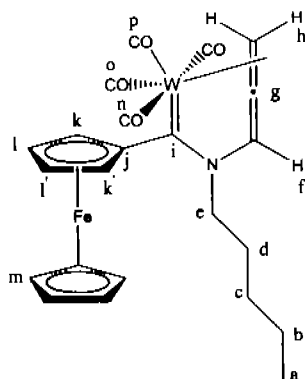
Rendimiento: 10.5 %.

IR (sol- $CHCl_3$) cm^{-1} : 1918 (CrC=O).

RMN 1H , 300 MHz ($CDCl_3$) δ : 7.68 (s, 1H, H_f), 4.70 (t, 2H, H_e), 4.49 (s, 2H, H_i , H_r), 4.44 (s, 2H, H_k , H_k'), 4.15 (s, 5H, H_m), 3.68 (s, 2H, H_h), 1.78 (m, 2H, H_b), 1.40 (m, 2H, H_c), 1.18 (s, 2H, H_d), 0.93 (m, 3H, H_a).

RMN ^{13}C , 75 MHz ($CDCl_3$) δ : 275.4 (C_i), 234.0 (C_o), 227.3 (C_p), 214.2 (C_n), 200.2 (C_g), 122.0 (C_l), 91.8 (C_j), 71.5 (C_k , k'), 70.0 (C_m), 69.8 (C_l , l'), 68.0 (C_h), 53.4 (C_e), 29.8 (C_d), 29.1 (C_c), 25.7 (C_b), 14.1 (C_a).

EM-FAB $^+$ m/z: 457 ($M^+ - CO$ 3%), 429 ($M^+ - 2CO$ 8%), 401 ($M^+ - 3CO$ 14%), 373 ($M^+ - 4CO$ 100%).



19

η^2 Ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbeno de pentacarboniltungsteno(0)

Fórmula Molecular: $C_{23}H_{23}FeNO_4W$.

P. M.: 617.13 g/mol.

P. F: 115-116 °C.

Color: rojo.

Rendimiento: 13.3 %.

IR ($CHCl_3$) cm^{-1} : 1916 (WC=O).

RMN 1H , 300 MHz ($CDCl_3$) δ : 8.03 (t, 1H, H_i), 4.62 (t, 2H, H_e), 4.56 (s, 4H, $H_k, H_{k'}, H_l, H_{l'}$), 4.23 (s, 5H, H_m), 4.07 (d, 2H, H_h), 1.87 (m, 2H, H_d), 1.44 (m, 4H, H_b y H_c), 0.97 (t, 3H, H_a).

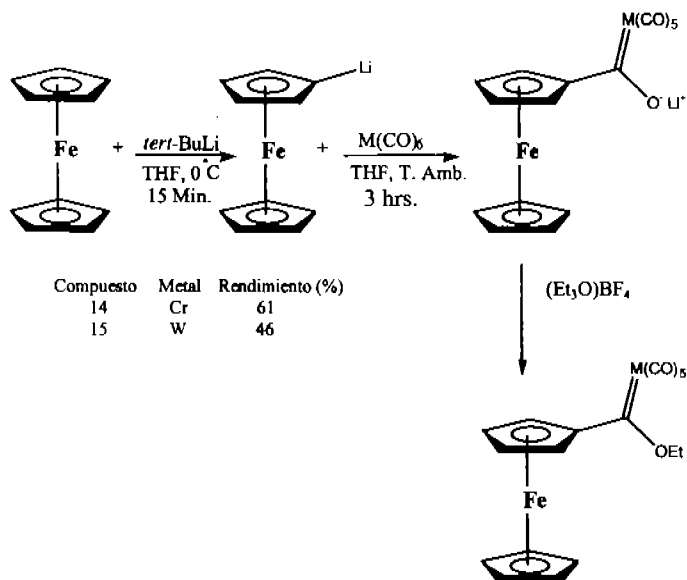
RMN ^{13}C , 75 MHz ($CDCl_3$) δ : 246.4 (C_i), 210.9 (C_o), 209.7 (C_p), 196.3 (C_n), 189.7 (C_g), 123.4 (C_f), 93.3 (C_j), 72.8 ($C_{k, k'}$ y $C_{l, l'}$), 70.0 (C_m), 53.2 (C_e), 31.4 (C_d), 30.1 (C_h), 29.2 (C_c), 22.6 (C_b), 14.1 (C_a).

EM-FAB $^+$ m/z: 617 (M^+ 43%), 561 (M^+-2CO 84%), 533 (M^+-3CO 78%), 505 (M^+-4CO 100%), 282 (FeC_6NH_{11} 12%), 212 ($FeCNH$ 27%).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Síntesis de ferroceniletotoxicarbeno de pentacarbonilcromo

Como ya se menciona en los antecedentes, existen varios métodos de síntesis de carbenos de Fischer y actualmente se conoce una gran variedad de estos complejos, sin embargo los derivados que tienen en su estructura al ferroceno han sido poco estudiados, conociendo sólo algunos ejemplos en la literatura.³⁴ La síntesis de los ferroceniletotoxicarbenos de Fischer se realizó de acuerdo al siguiente diagrama (**Esquema 18**).



Esquema 18. Síntesis de ferroceniletotoxicarbenos de Cr y W

A partir de la reacción efectuada se aisló ferroceniletoxicarbeno de cromo **14**, como un sólido color negro. El espectro de masas de **14** (**Espectro 1**) muestra que el ión molecular 434 m/z, corresponde al peso molecular del compuesto esperado y el pico base 322 m/z muestra la pérdida de cuatro moléculas de CO, lo cual es característico de los carbenos de Fischer. En el espectro de IR (**Espectro 2**), se observa la aparición de una banda muy pronunciada en 1905 cm^{-1} , que pertenece a los carbonilos metálicos.

En su espectro de RMN ^1H (**Espectro 3**), se observan cuatro señales; una de ellas integra para tres hidrógenos localizándose en 1.60 ppm y corresponde al grupo metilo; en 4.22 ppm se observa una señal cuya integración es de 5 hidrógenos que es asignada al ciclopentadienilo no sustituido, una de las señales del anillo ciclopentadienilo monosustituido se encuentra en 4.77 ppm e integra para 2 hidrógenos y por último se observa una señal que asocia a cuatro hidrógenos en 5.00 ppm, donde se encuentran los átomos de hidrógeno del ciclopentadienilo monosustituido y los átomos de hidrógeno del metileno en el grupo etoxilo.

En su espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 4**), hay nueve señales, una de ellas se localiza en 329.7 ppm para el carbono carbénico, otras dos en 223.0 y 217.3 ppm para los carbonilos metálicos, otra señal en 93.6 ppm, la cual corresponde al carbono *ipso* en el ferroceno. En 75.5 ppm, se encuentra el carbono α al átomo de oxígeno, en 74.5 ppm y en 72.3 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos del ciclopentadienilo monosustituido, en 70.6 ppm se puede ver la señal correspondiente para los carbonos del ciclopentadienilo no sustituido, por último en 15.5 ppm el carbono del grupo metilo.

Mediante un experimento de RMN ^{13}C tipo DEPT (**Espectro 5**), se identificó la señal para el carbono metilénico, se corroboró la posición del carbono *ipso*. Por último, mediante un experimento tipo HETCOR (**Espectro 6**), se comprobó la asignación de las señales; encontrándose que dos de ellas ubicadas en 72.3 y 75.5 ppm del espectro de RMN ^{13}C , tienen correlación única con la señal en 5.00 ppm del espectro de RMN ^1H .

Síntesis de ferroceniletoxicarbena de pentacarboniltungsteno

La síntesis de este complejo se hizo bajo las mismas condiciones que para el compuesto **14** y se logró aislar el compuesto **15** como un sólido color negro. El espectro de masas de **15** (**Espectro 7**) muestra que el ión molecular 566 m/z corresponde al peso molecular del ferroceniletoxicarbena de pentacarboniltungsteno, el pico en 426 m/z muestra la pérdida de cinco moléculas de CO y el pico base se encuentra en 369 m/z y se propone que corresponde al fragmento $[\text{FcW}]^+$. En el espectro de IR es notoria una banda muy pronunciada en 1900 cm^{-1} , que es asignada a los carbonilos metálicos.

Los valores de desplazamiento químico en el espectro de RMN ^1H (**Espectro 8**), son muy parecidos a los del complejo de cromo, tal como se muestra en la **Tabla I**. Con un experimento HETCOR, se corroboraron las señales en 75.0 y 78.1 ppm en ^{13}C que correlacionan con la señal en 4.86 ppm en ^1H . En el espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 9**) destacan cuatro señales, una de ellas en 304.3 ppm para el carbono carbénico, otras dos en 202.5 y 198.0 ppm para los grupos carbonilo y otra en 95.2 ppm para el carbono *ipso*; el resto de las señales tienen desplazamientos químicos cercanos a los del complejo de cromo (**Tabla II**).

Tabla I. Comparación de señales de los espectros de RMN ^1H entre ferroceniletotoxicarbeno de pentacarbonilcromo (14) y tungsteno (15)

Tipo de Hidrógeno	RMN ^1H (δ)		Multiplicidad		Integración	
	14	15	14	15	14	15
H _e	5.00	4.98	<i>s</i>	<i>s</i>	2	2
H _b	5.00	4.86	<i>s</i>	<i>m</i>	2	2
H _f	4.77	4.86	<i>s</i>	<i>m</i>	2	2
H _g	4.22	4.25	<i>s</i>	<i>s</i>	5	5
H _a	1.60	1.58	<i>s</i>	<i>s</i>	3	3

Tabla II. Comparación de señales de los espectros de RMN ^{13}C entre ferroceniletotoxicarbeno de pentacarbonilcromo (14) y tungsteno (15)

Tipo de Carbono	RMN ^{13}C (δ)	
	14	15
C _e	329.7	304.3
C _h	223.0	202.5
C _i	217.3	198.0
C _d	93.6	95.2
C _b	75.5	78.1
C _f	74.5	75.0
C _e	72.3	73.3
C _g	70.6	70.8
C _a	15.5	15.4

La estructura del ferroceniletotoxicarbeno de pentacarboniltungsteno (Figura 7) fue plenamente confirmada mediante difracción de Rayos-X de monocristal, encontrándose que posee la fórmula empírica $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FeO}_6\text{W}$, un sistema cristalino ortorrómbico, con dimensiones de la celda unitaria de $a = 7.3484(4)$, $b = 13.681(1)$, $c = 18.231(1)$ Å y con α , β y $\gamma = 90^\circ$.

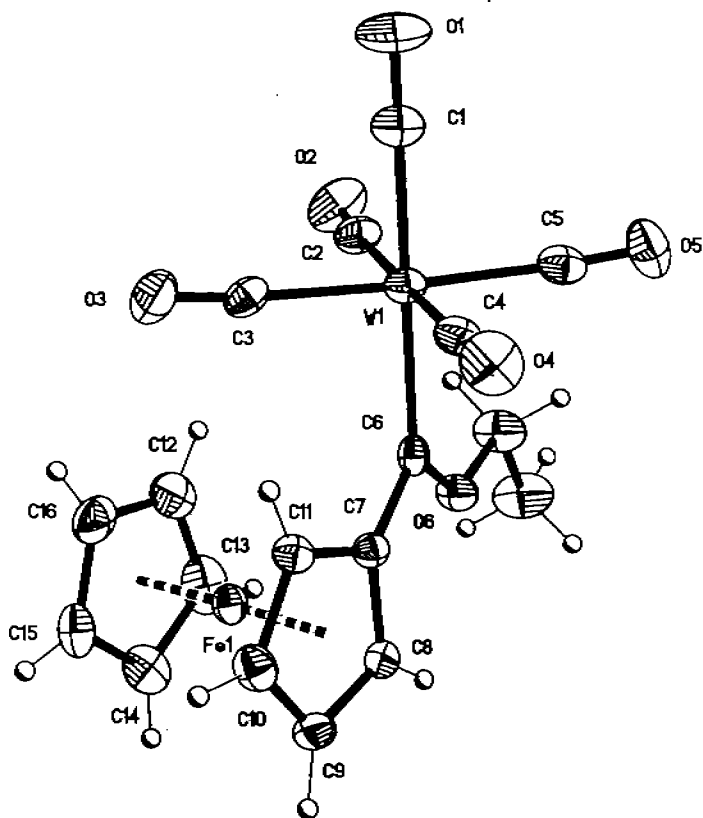
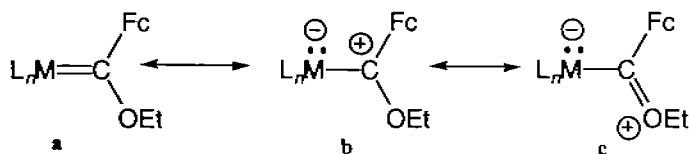


Figura 7. Proyección tipo ORTEP del compuesto 15

Comparando los resultados espectroscópicos de ^{13}C para ambos complejos, se deduce que existe diferencia entre los tres tipos de átomos de carbono que se encuentran unidos al metal y una ligera influencia sobre el carbono *ipso* del ferroceno, en el complejo de cromo, las señales en ^{13}C aparecen a campos más bajos, respecto a las de tungsteno.

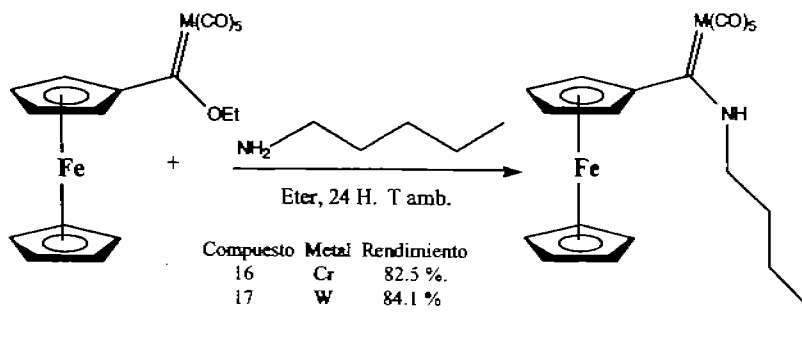
Se tiene conocimiento de que el tamaño del átomo de tungsteno (radio covalente 1.30 Å y radio iónico 0.62 Å) es más grande que el de cromo (radio covalente 1.18 Å y radio iónico 0.52 Å),³⁷ por lo tanto, sus electrones de valencia pueden ser retirados con más facilidad, donando más densidad electrónica a los átomos de carbono enlazados a él en **15** (Estructura **c** en el esquema 19), provocando que los desplazamientos químicos de éstos aparezcan a campos más altos respecto a **14**. Por otro lado en el complejo de cromo, la atracción por parte del núcleo hacia los electrones de valencia es más fuerte, lo cual ocasiona que los electrones estén menos disponibles y en consecuencia sus desplazamientos químicos aparecen a campos bajos.



Esquema 19

Síntesis de ferrocenilpentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo

La síntesis de los compuestos **16** y **17** se realizó siguiendo el esquema de reacción siguiente:



Esquema 20. Intercambio del grupo etoxilo por el grupo pentilamino

Cuando se utiliza el compuesto **16**, se aisló un sólido color rojo, el cual fue caracterizado como el ferrocenilpentilaminocarbeno de cromo, en el espectro de masas de este compuesto (**Espectro 10**) se observa que el ión molecular 475 m/z corresponde al peso molecular del complejo esperado, el fragmento de 363 m/z concuerda con la pérdida de cuatro moléculas de CO, el pico base 335 m/z, nos presenta la eliminación de cinco moléculas de CO. En su espectro de IR (**Espectro 11**) se visualiza una banda muy pronunciada en 1927.61 cm^{-1} característica de los carbonilos de tipo metálico.

En su espectro de RMN ^1H (**Espectro 12**), se muestra la presencia de una señal en 9.5 ppm, para el hidrógeno de la amina, también aparecen las señales para los hidrógenos de la cadena alifática, los cuales se presentan en la **Tabla III**. En su espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 13**) se observa que los átomos de carbono enlazados al metal tienen desplazamientos químicos a campos más altos que el etoxicarbeno de partida, lo cual significa que la amina aporta mayor densidad electrónica a estos átomos de carbono; por efecto de resonancia. También, aparecieron las señales correspondientes a los carbonos de la cadena alifática, que se resumen en la **Tabla IV**. Con un experimento de RMN ^{13}C tipo DEPT se corroboraron las asignaciones que se presentan en la **Tabla IV**.

Tabla III. Comparación de señales de los espectros de RMN ^1H entre ferrocenilpentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo (16) y tungsteno (17)

Tipo de Hidrógeno	RMN ^1H (δ)		Multiplicidad		Integración	
	16	17	16	17	16	17
H _f	9.50	9.02	<i>s</i>	<i>s</i>	1	1
H _l	5.30	4.54	<i>s</i>	<i>s</i>	2	2
H _j	4.45	4.50	<i>s</i>	<i>s</i>	2	2
H _k	4.19	4.20	<i>s</i>	<i>s</i>	5	5
H _e	4.05	3.91	<i>s</i>	<i>m</i>	2	2
H _d	1.88	1.83	<i>s</i>	<i>m</i>	2	2
H _c y H _b	1.51	1.49	<i>s</i>	<i>s</i>	4	4
H _a	0.99	0.99	<i>s</i>	<i>m</i>	3	3

Tabla IV. Comparación de señales de los espectros de RMN ^{13}C entre ferrocenilpentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo (16) y tungsteno (17)

Tipo de Carbono	RMN ^{13}C (δ)	
	16	17
C _g	270.5	249.7
C _l	223.6	203.4
C _m	217.8	198.7
C _h	99.4	97.3
C _i	70.1	70.9
C _k	69.4	69.7
C _j	68.4	69.6
C _e	52.9	55.2
C _d	29.6	29.5
C _c	29.1	29.0
C _b	22.4	22.5
C _a	14.0	14.0

Síntesis de ferrocenilpentilaminocarbene de pentacarboniltungsteno

La síntesis del compuesto **17** se hizo de manera similar al anterior, aislándose el complejo resultante como un sólido rojo. Su espectro de masas (**Espectro 14**) muestra que el ión molecular 607 m/z corresponde al peso molecular del complejo y las señales en 551, 523, 495 y 467 m/z muestran la pérdida de 2, 3, 4 y 5 moléculas de CO, respectivamente. El pico base situado en 121 m/z se propone que corresponde a uno de los anillos de ciclopentadienilo unido al átomo de hierro. En su espectro de RMN ^1H (**Espectro 15**) se observa una señal en 9.02 ppm para el hidrógeno de la amina y otras para los hidrógenos de la cadena alifática, que se resumen en la **Tabla III**. En su espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 16**), se muestra que las señales de los carbonos unidos al metal, están desplazadas a campos altos con respecto a los de su análogo de cromo, el resto de las señales tienen desplazamiento químicos muy cercanos, tal como se ve en la **Tabla IV**.

Con el experimento tipo HETCOR (**Espectro 17**) se encontró que hay correlación entre las señales con desplazamientos químicos de 22.5 (C_b) y 29.0 (C_c) ppm en ^{13}C con la de 1.49 ppm (H_b y H_c) en ^1H lo cual permitió analizar la asignación de estas señales sin ambigüedad. Con el experimento tipo DEPT (**Espectro 18**) se corroboraron las señales presentes en la **Tabla IV**.

Es importante mencionar que si se comparan los datos espectroscópicos en RMN ^1H del ferroceniletoxicarbene de pentacarbonilcromo **14**, con respecto al ferrocenilpentilaminocarbene de pentacarbonilcromo **16**; se observa que en **16** la amina, provoca que una de las señales del ciclopentadienilo sustituido y la del ciclopentadienilo no sustituido aparezcan a campos más altos con respecto a las de **14**.

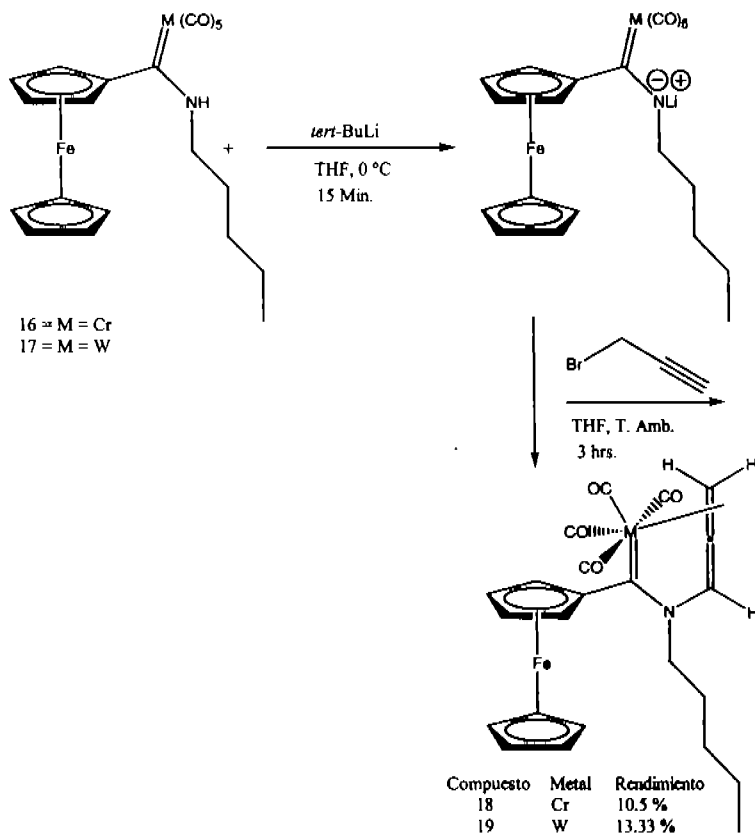
En el espectro de RMN ^{13}C , del compuesto **16** se observa que la señal más afectada por la amina es para el carbono carbénico, puesto que ésta aparece a campos más altos con respecto a la del compuesto **14**, debido a la influencia del grupo amino quien aporta a la molécula más densidad electrónica, provocando tal desplazamiento.

Un efecto similar es observado, para el caso del ferroceniletoxicarbeno de pentacarboniltungsteno **15** con respecto al ferrocenilpentilaminocarbeno de pentacarboniltungsteno **17**. Cabe destacar que los compuestos **16** y **17**, se descomponen a temperaturas mayores de 30 °C, a partir de los 15 minutos en solución.

Síntesis de η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo (0)

La síntesis de los complejos 18 y 19 se realizó de acuerdo al Esquema 21.

21.



Esquema 21. Síntesis de η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo y tungsteno (0)

De la reacción del ferrocenilpentilaminocarbeneo de cromo con bromuro de propargilo se aislaron dos compuestos, el primero de ellos resultó materia prima sin reaccionar y el segundo un sólido color rojo al cual se le asignó la estructura **18**.

En el espectro de masas de **18** (**Espectro 19**) se muestra que el ión molecular 485 m/z corresponde al peso molecular de compuesto esperado menos una unidad de CO para generar el fragmento 457 m/z y el pico base 373 m/z muestra la pérdida de cuatro moléculas de CO; en su espectro de IR (**Espectro 20**), se observa la presencia de los carbonilos metálicos en 1917 cm^{-1} , el rendimiento obtenido de **18** fue 10 %, recuperándose el 60 % de materia prima y un 30 % de un producto que no pudo ser caracterizado. En su espectro de RMN ^1H (**Espectro 21**) son destacables dos señales, una de ellas integra para un hidrógeno en 7.68 ppm la cual corresponde al hidrógeno H_r , la otra involucra a dos hidrógenos en 3.68 ppm y que corresponde al H_h . Las demás señales se presentan resumidas en la **Tabla V**. En su espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 22**) de manera similar se tienen señales que son destacables, una de ellas se presenta en 200.2 ppm para el carbono C_g , otra se encuentra situada en 68.0 ppm propiedad del carbono C_h y también se tiene una señal en 122.0 ppm, para el carbono C_t , el resto de las señales son similares a los compuestos precursores y están resumidas en la **Tabla VI**. Con un experimento tipo HETCOR (**Espectro 23**), se corroboraron las asignaciones hechas para ^1H y ^{13}C , confirmándose además para este último mediante un experimento DEPT. Es muy notable que en la RMN de ^1H y en ^{13}C los desplazamientos químicos de una parte de la molécula son muy parecidos con respecto a las del compuesto precursor.

Tabla V. Comparación de señales de los espectros de RMN ^1H entre η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo (0) **18** y tungsteno (0) **19**

Tipo de Hidrógeno	RMN ^1H (δ)		Multiplicidad		Integración	
	18	19	18	19	18	19
H_f	7.68	8.03	<i>s</i>	<i>t</i>	1	1
H _e	4.70	4.62	<i>t</i>	<i>t</i>	2	2
H _l	4.49	4.56	<i>s</i>	<i>s</i>	2	2
H _k	4.44	4.56	<i>s</i>	<i>s</i>	2	2
H _m	4.15	4.23	<i>s</i>	<i>s</i>	5	5
H_b	3.68	4.07	<i>s</i>	<i>d</i>	2	2
H _b	1.78	1.44	<i>m</i>	<i>m</i>	2	2
H _c	1.40	1.44	<i>m</i>	<i>m</i>	2	2
H _d	1.18	1.87	<i>s</i>	<i>m</i>	2	2
H _a	0.93	0.97	<i>m</i>	<i>t</i>	3	3

Tabla VI. Comparación de señales de los espectros de RMN ^{13}C entre η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo (0) **18** y tungsteno (0) **19**

Tipo de Carbono	RMN ^{13}C (δ)	
	18	19
C _l	275.4	246.4
C _o	234.0	210.9
C _p	227.3	209.7
C _n	214.2	196.3
C_a	200.2	189.7
C _r	122.0	123.4
C _j	91.8	93.3
C _k	71.5	72.8
C _l	69.8	72.8
C _m	70.0	70.0
C_h	68.0	30.1
C _e	53.4	53.2
C _d	29.8	31.4
C _c	29.1	29.2
C _b	25.7	22.6
C _a	14.1	14.1

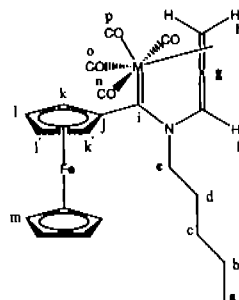
Síntesis de ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbeno de pentacarboniltungsteno (0)

La síntesis del compuesto **19** se realizó de manera similar a su análogo, aislándose el complejo de tungsteno como un sólido color rojo, con un rendimiento de 13.33 %, se recuperó 56.67 % de materia prima y un 30 % de un producto que no pudo ser caracterizado.

En el espectro de masas de **19** (**Espectro 24**) se observa que el ión molecular 617 m/z corresponde con el peso molecular del compuesto, en el fragmento 561 m/z el complejo perdió dos unidades de CO, en el pico 533 m/z se pierden tres unidades de CO, el pico base 505 m/z manifiesta la pérdida de cuatro moléculas de CO. En su espectro de RMN de ^1H (**Espectro 25**) se tienen dos señales destacables una de ellas involucra un hidrógeno en 8.03 ppm y pertenece al H_f la otra señal asocia a dos hidrógenos en 4.07 ppm y que pertenece al H_h , las demás señales de la molécula se muestran en la **Tabla V**. En su espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 26**), se visualizan tres señales de interés, una de ellas con un desplazamiento químico en 189.7 ppm, para el carbono C_g , la otra se encuentra presente en 30.1 ppm para el carbono C_h así como una señal situada en 123.4 ppm para el carbono C_f . Como se ha venido mencionando las demás señales se resumen en la **Tabla VI**, dado que los valores de desplazamiento químico en ^1H y ^{13}C son muy cercanos a los del compuesto precursor. Todas las señales se verificaron con los experimentos tipo HETCOR y DEPT.

Comparando los datos espectroscópicos de los compuestos **18** vs. **19** en ^{13}C se perciben dos señales que hacen la diferencia entre ambos; en **18** la señal de C_g aparece en 200.2 ppm mientras que para **19** aparece en 189.7 ppm, la literatura³⁸ reporta que el átomo de carbono central en un aleno se encuentra en 213.5 ppm; para **19** el valor para la señal asignada a este átomo se encuentra más alejado del reportado mientras que para **18** está más cercano al reportado.

RMN ^{13}C	19 (δ)	18 (δ)	Teórico (δ)
C_g	189.7	200.2	213.5
C_h	30.1	68.0	74.8



M = Cr (**18**), W (**19**)

La otra señal es del carbono C_h , para **18** aparece en 68.0 ppm mientras que en **19** se localiza en 30.1 ppm y el reportado en la literatura es 74.8 ppm, para el carbono terminal en un aleno; una vez más para **19**, la señal se encuentra muy alejada de la reportada y para **18**, está cerca del reportado.

En el compuesto **19**, las dos señales C_g y C_h en ^{13}C , aparecen a campos altos, con respecto al compuesto **18** y a los datos reportados en la literatura para un aleno. En **19** el átomo metálico es más grande y tiene más facilidad de poder enlazarse con ambos carbonos, lo que hace pensar que el fragmento alénico se encuentra coordinado al metal.

En **18** es notorio que las señales de los carbonos C_g y C_h poseen valores intermedios entre los datos reportados en la literatura y los obtenidos para el compuesto **19**. Para el complejo **18**, los carbonos C_g y C_h podrían estarse coordinando y descoordinando al átomo de cromo debido a que sus desplazamientos químicos aparecen a campos más bajos, como sabemos este átomo es más pequeño y por lo tanto generaría un sistema cíclico, más tensionado.

La estructura del η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbene de pentacarbonitungsteno (0) (**Figura 8**) fue plenamente confirmada mediante difracción de Rayos-X de monocristal, encontrándose que posee la fórmula empírica $C_{23}H_{23}FeNO_4W$, un sistema cristalino monoclinico, con dimensiones de la celda unitaria de $a = 10.0468 (7) \text{ \AA}$, $b = 11.5523 (8) \text{ \AA}$, $c = 10.6413 (7) \text{ \AA}$ y con $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 112.463^\circ$ y $\gamma = 90^\circ$.

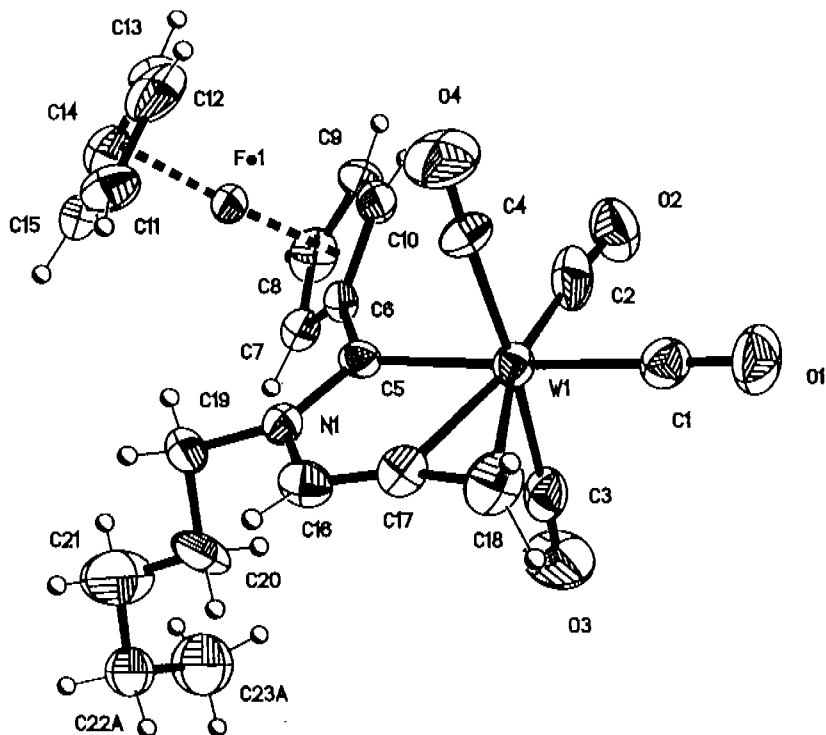
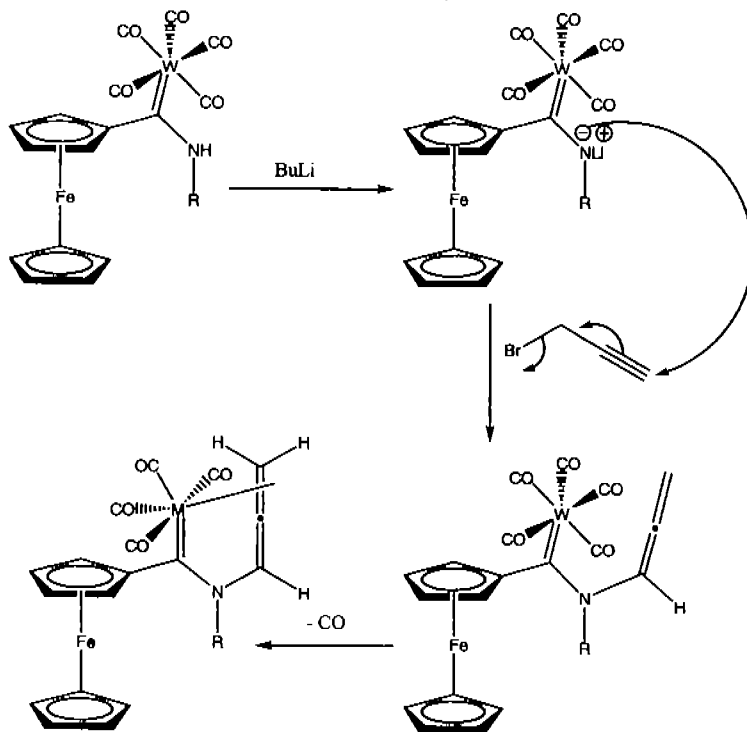


Figura 8. Proyección tipo ORTEP del compuesto 19

Para explicar la formación de estas nuevas entidades se propone el siguiente mecanismo de formación (**Esquema 22**). Primeramente se forma un amiduro mediante la abstracción de un protón del ferrocenilaminocarbeneo de partida. Una vez formado este anión, se lleva a cabo un ataque nucleofílico sobre el bromuro de propargilo mediante un mecanismo similar a la sustitución alílica, favoreciendo la salida del ión bromuro y la formación del aleno, el cual se coordina al metal mediante un desplazamiento intramolecular de CO.



R = Pentilo; M = Cr, W

Esquema 22. Mecanismo de reacción propuesto para generar los compuestos 18 y 19

En resumen podemos decir que se logró aislar y caracterizar el primer ejemplo de un aleno coordinado al átomo metálico en un carbeno de Fischer, lo cual es de suma importancia, puesto que se aporta conocimiento nuevo acerca de los álenos en complejos de Fischer y en consecuencia se está aportando algo nuevo al área de la química organometálica. Actualmente se continúa en el estudio de su reactividad en reacciones de polimerización.

CONCLUSIONES

De este proyecto se logró la obtención de cuatro compuestos no reportados hasta el momento en la literatura, por lo que estos resultados serán tomados para publicarse en una revista internacional y formar parte de una base del conocimiento sobre álenos coordinados en el área de la química organometálica, para la posterior generación de entidades químicas de este tipo.

La síntesis de estos complejos aportara nuevo conocimiento en el campo de la química de los carbenos y del ferroceno puesto que es un área nueva que no ha sido explorada en su totalidad.

Se logró la obtención de dos ferrocenilcarbenos de Fischer nuevos que contienen en su estructura un fragmento alénico coordinado, siendo éste el primer ejemplo de complejos de este tipo que se reportara en la literatura.

Se propone un mecanismo de reacción coherente para explicar la reactividad de los aminoferrocenilcarbenos de Fischer con bromuro de propargilo que involucra una sustitución nucleofílica sobre propargilo.

En la síntesis de estos complejos no se hizo uso de algún tipo de energía, todas las reacciones se realizaron a temperatura ambiente. Se han hecho estudios en donde para lograr la coordinación de un complejo carbénico, son necesarias condiciones de reflujo, luz ultravioleta, etc. Por tal motivo cabe destacar la importancia de haber obtenido los complejos η^2 ferrocenil-N-alenil-N-pentilaminocarbeno de pentacarbonilcromo y de tungsteno (0), coordinados a temperatura ambiente.

Se demostró que las reacciones son reproducibles en buenos rendimientos.

Por otra parte, cabe la posibilidad de que estos complejos pudieran ser aplicados en algunas reacciones químicas, para probar si poseen alguna actividad catalítica.

Se lograron satisfactoriamente los objetivos planteados para este trabajo, mediante la obtención de resultados que de alguna forma ayudaron al descubrimiento de nuevos complejos de Fischer con grupos funcionales que eran difíciles de obtener y que en este trabajo se lograron sintetizar e identificar mediante la ayuda de las distintas técnicas espectroscópicas de análisis químico.

Se propone la continuación de este trabajo, utilizando otros sustratos que pudieran seguir funcionalizando las moléculas obtenidas y de esta manera obtener nuevos compuestos químicos que puedan tener alguna aplicación en catálisis o en otros campos de la química.

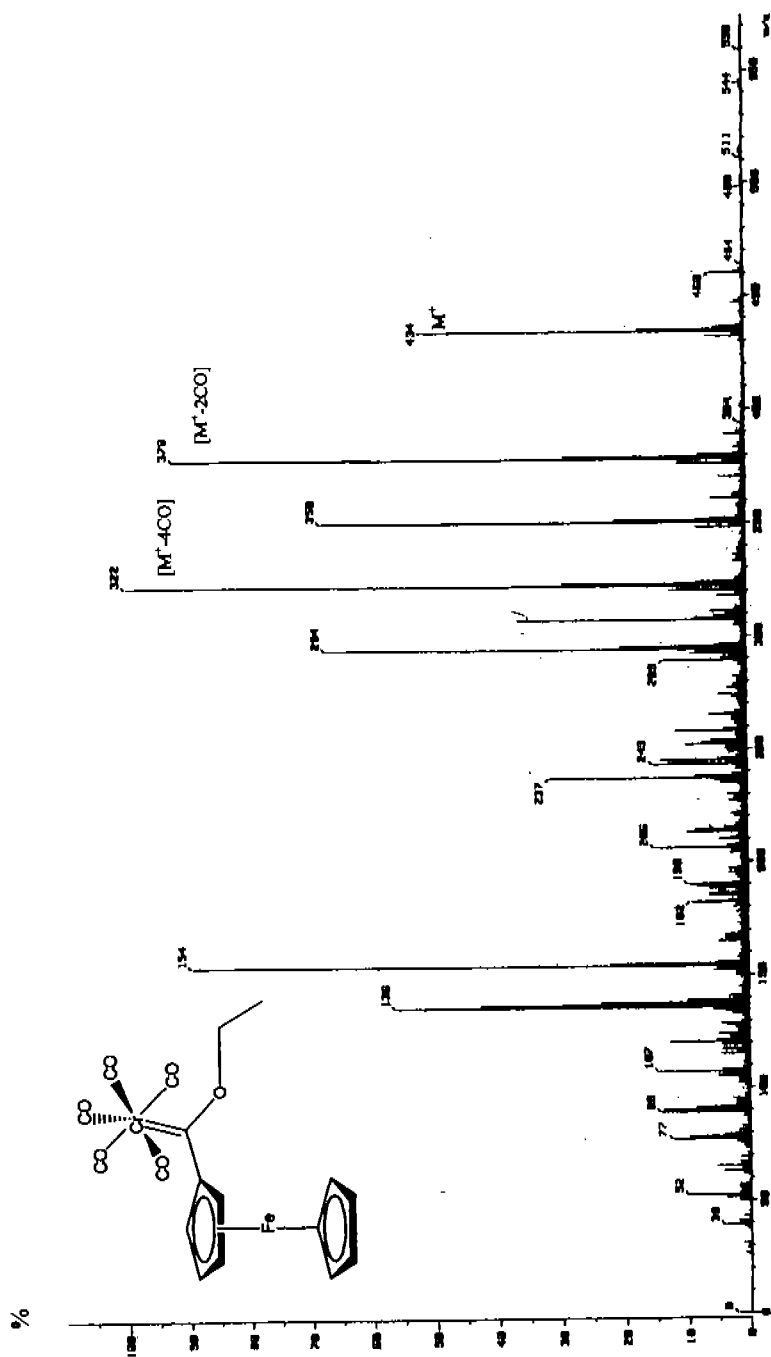
REFERENCIAS

- ¹Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- ²a) Barluenga, J.; Santamaría, J.; Tomas, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259;
b) Barluenga, J.; Fañanas, F. J. *Tet. Letters* **2000**, *56*, 4597; c) Meijere, A.; Schirmer, H.; Duetsh, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3964.
- ³Doyle, M. P. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Eds. E. W. Abel.; F. G. A Stone.; Wilkinson, G. Pergamón: Oxford. **1995**, *12*, 387.
- ⁴Hegedus, L. S. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Eds. E. W. Abel.; F.G.A Stone.; Wilkinson, G. Pergamón: Oxford. **1995**, *12*, 549.
- ⁵Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- ⁶Dunitz, J. D.; Orgel, L. E.; Rich, R. A. *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 373.
- ⁷a) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632;
b) Kauffman, G.B. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 185.
- ⁸Spessard, G. O.; Miessler, G. L. *Organometallic Chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, **1997**, 2.
- ⁹Powell P. *Principios de química organometálica*. 2ª ed. Chapman y may, New York, **1988**, 280-281.
- ¹⁰<http://www.iocd.unam.mx/qo1/Mo-cap13.htm>.
- ¹¹Coates, G. E. *Organo-Metallic Compounds*. 2ª ed., Methuen and CoLTD. London, **1960**, 230.
- ¹²Coates, G. E.; Green, M. L. H.; Powell, P. *Principios de química organometálica*. 5ª ed. Reverte, S. A. Barcelona, **1975**. 237.
- ¹³Pearson, A. J. *Iron Compounds in Organic Synthesis*. Academic Press. 146.
- ¹⁴Guillaneux, D.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502.
- ¹⁵F. Rebiera, O. S. ; Kagan, H. B. *Tet. Letters* **1990**, *31*, 3121.
- ¹⁶Colacot, T. J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101.

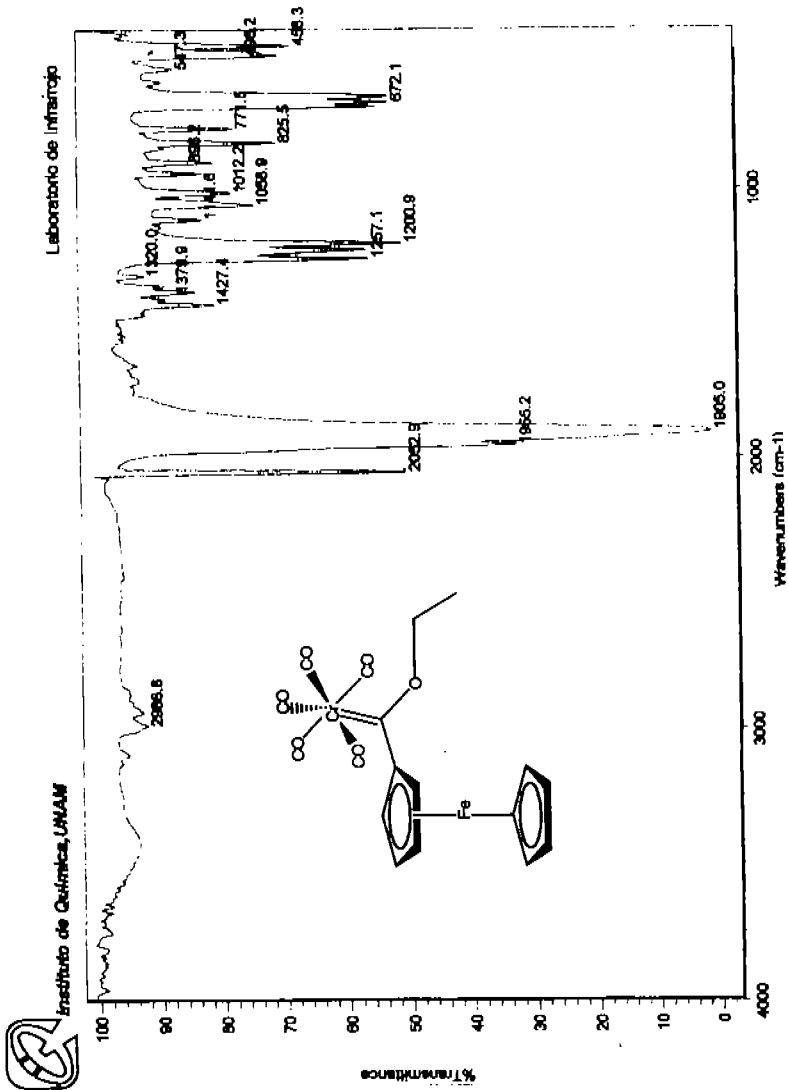
- ¹⁷ <http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/OAavanzada/ferroceno/aplicaciones.htm>
- ¹⁸ March, J *March's advanced organic chemistry* 5^a ed., John Wiley & Sons, Inc., **2001**, 247-252.
- ¹⁹ Pruchnik, Florian P. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*. **1990**. Plenum Press, New York. 277.
- ²⁰ Nugent, W.A.; Mayer, J. M. *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, **1988**, 11.
- ²¹ Collman, J. P. *Principle and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. Oxford University Press. California 119.
- ²² Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- ²³ Hegedus, L. S. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*. University science books, California, **1994**, 151.
- ²⁴ a) Brown, F. J. *Prog. Inorg. Chem.*, **1980**, *27*, 1; b) Dötz, K. H. *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL, **1983**, 1-68.
- ²⁵ Fischer, E. O.; Schubert, U.; Kleine, W.; Fischer, H. *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 164.
- ²⁶ a) Hoye, T. R.; Chen, K.; Vyvyan, J. R. *Organometallics* **1993**, *12*, 2806; b) Nakamura, T.; Matsuyama, H.; Iyoda, M. *Chem. Lett.* **1994**, 1537.
- ²⁷ Fischer, E. O.; Kollmeier H-J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 309.
- ²⁸ Badley, E. M.; Chatt, J.; Richards R.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 21.
- ²⁹ Lappert, M. F.; Pye, P.L. *J. Less-common Met.* **1977**, *54*, 191.
- ³⁰ Casey, C. P.; Boggs, R. A.; Anderson, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947.
- ³¹ Dötz, K. H. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 177.
- ³² Dötz, K. H. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587.
- ³³ Wulff, W. D. *Comprehensive Organic Synthesis*, Eds., Trost, B. M.; Fleming, I.; Paquette, L.A. Pergamon Press: Oxford, **1991**, *5*, 1065.

- ³⁴Zora, M.; Elif, G. *Tet. Letters* **2001**, *42*, 4733.
- ³⁵Weiss, K. *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim **1983**.
- ³⁶a) Tang, P. C.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 1132; b) Wulff, W.D.; Yang, D.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7565.; c) Wulff, W.D.; Tang, P.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 434.
- ³⁷Demitras, G. C., *Química Inorgánica*. Prentice Hall, Bogota, **1973**, 30.
- ³⁸Pretsch, E. *tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alambra, **1980**, 71.

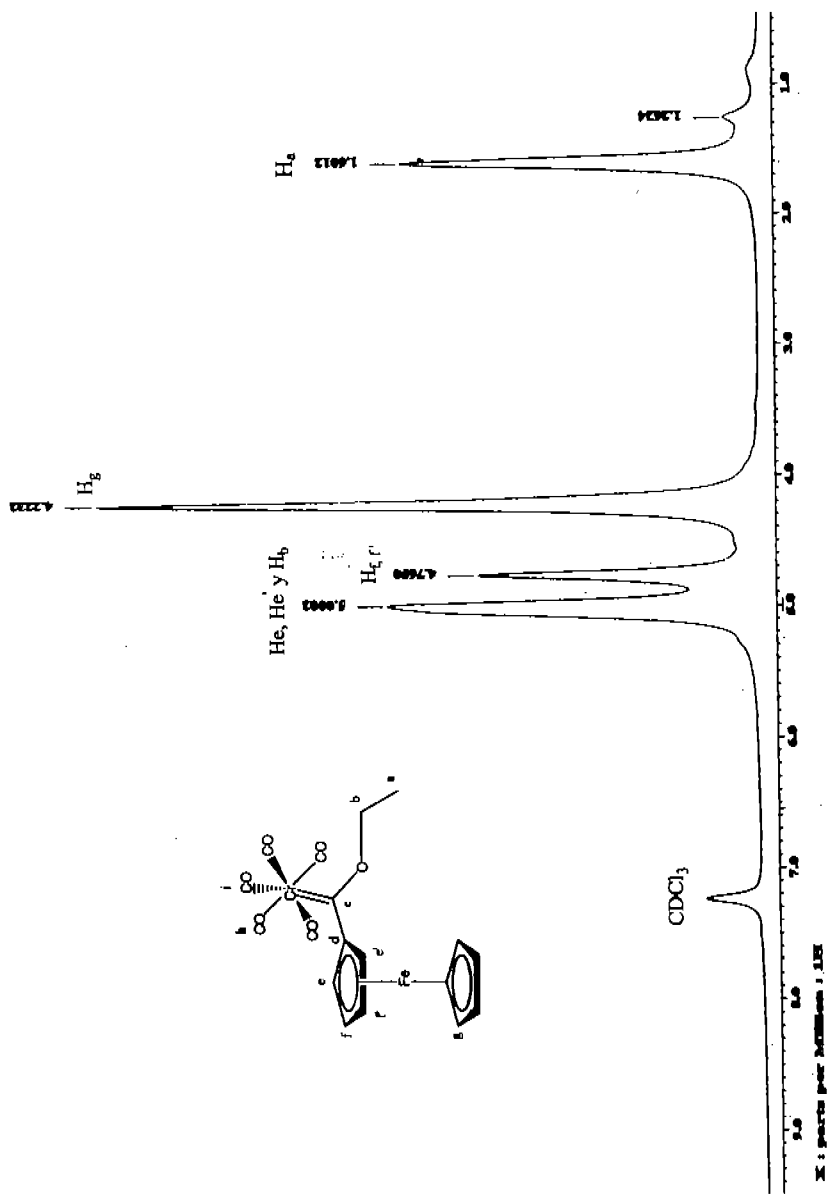
APPENDICE



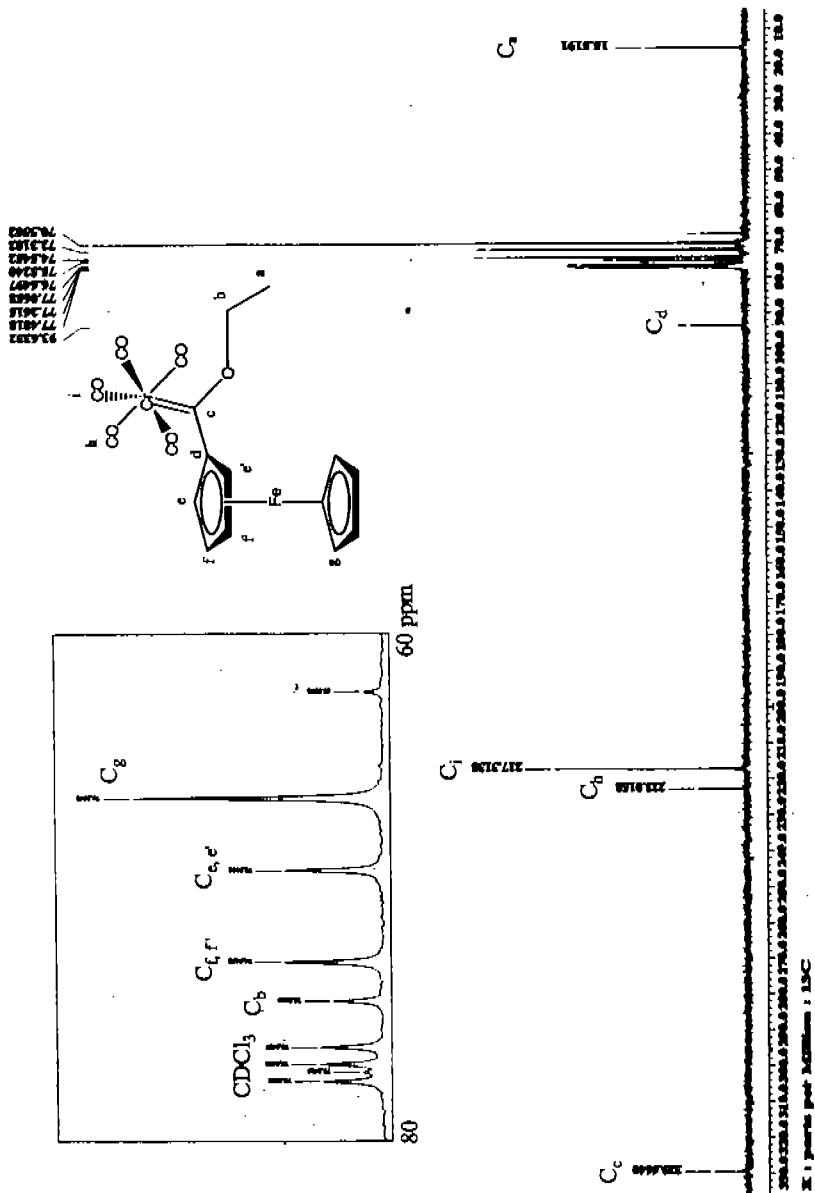
Espectro 1. Espectro de masas FAB⁺ compuesto 14



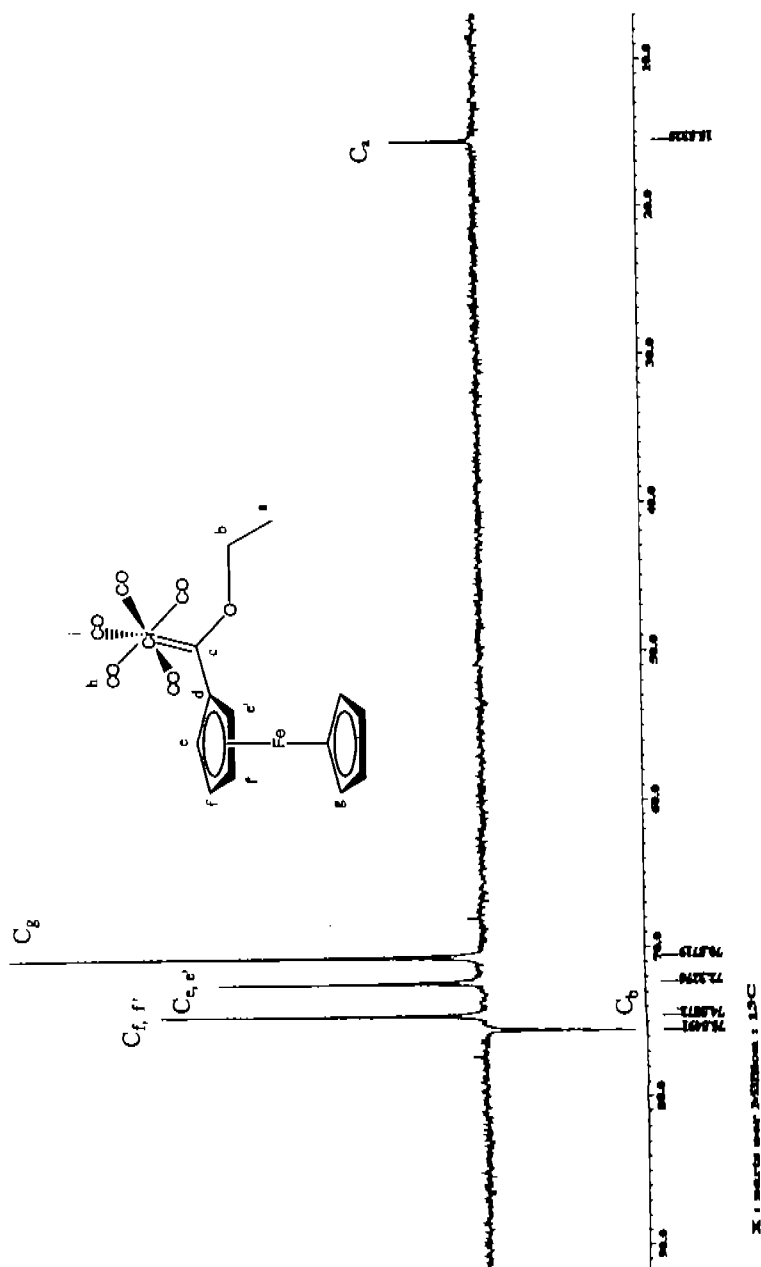
Espectro 2. Espectro de I. R. compuesto 14



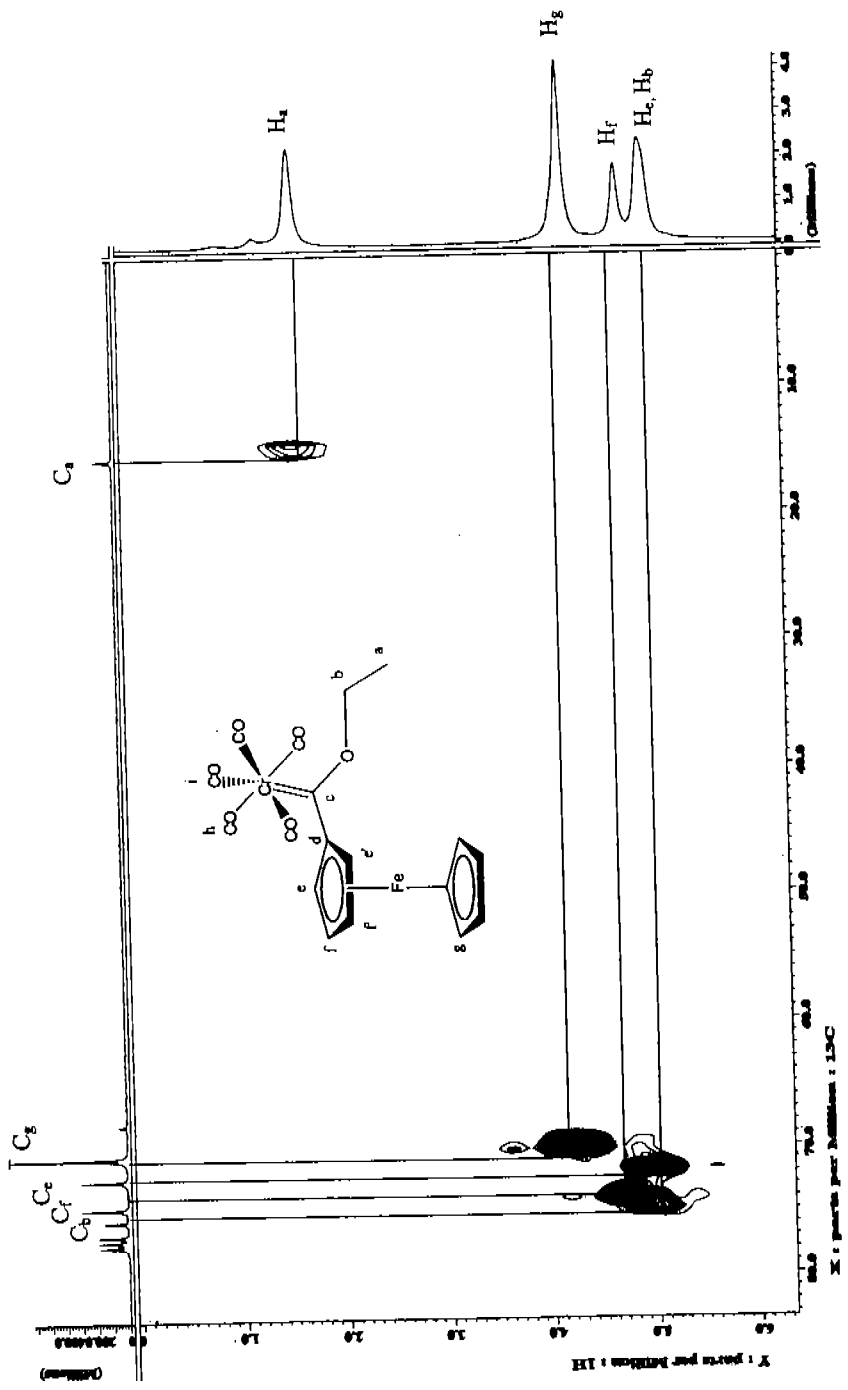
Espectro 3. Espectro de RMN ^1H compuesto 14



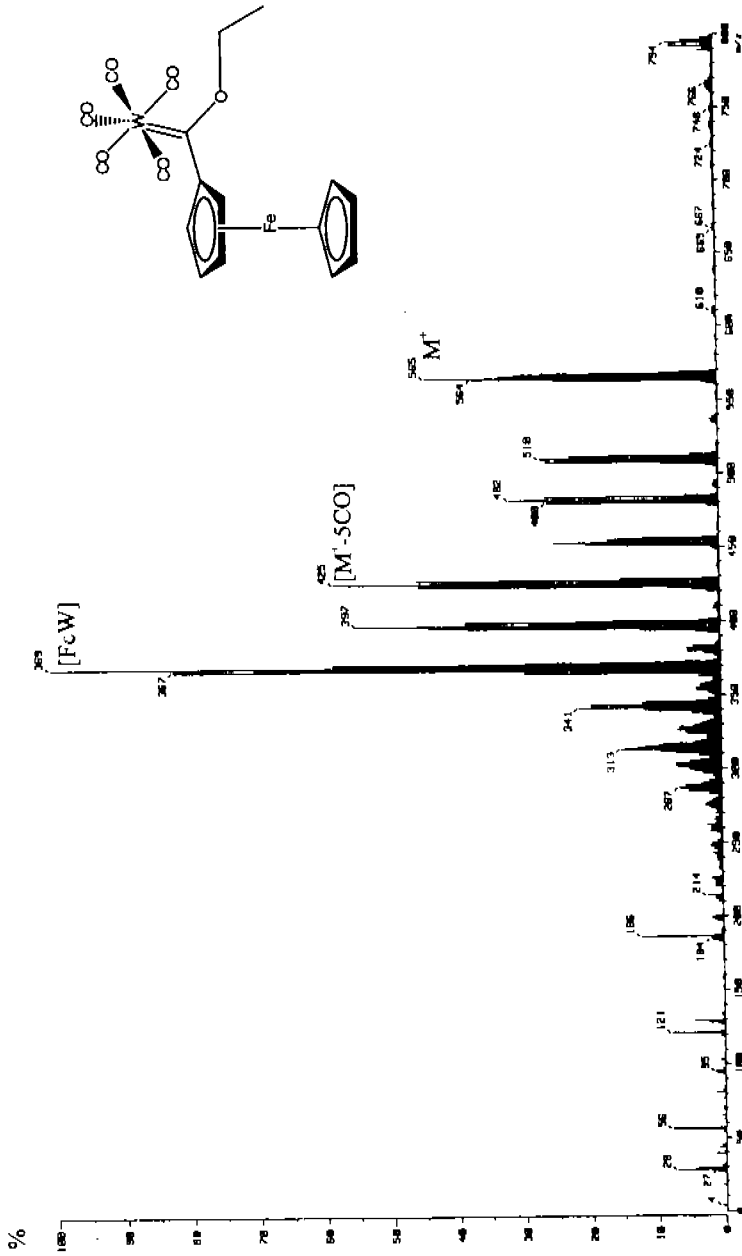
Espectro 4. Espectro de RMN ^{13}C compuesto 14



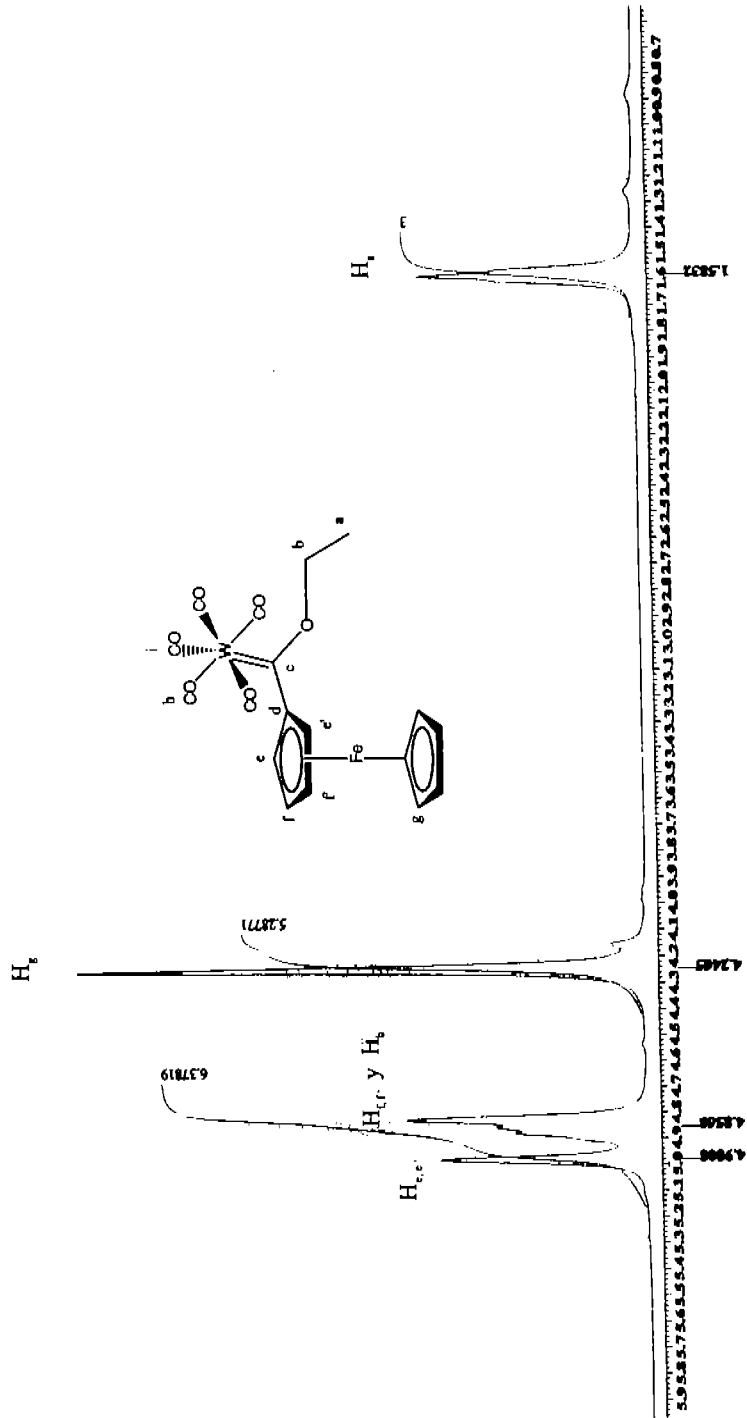
Espectro 5. Espectro de RMN ^{13}C tipo DEPT compuesto 14



Espectro 6. Espectro HETCOR compuesto 14

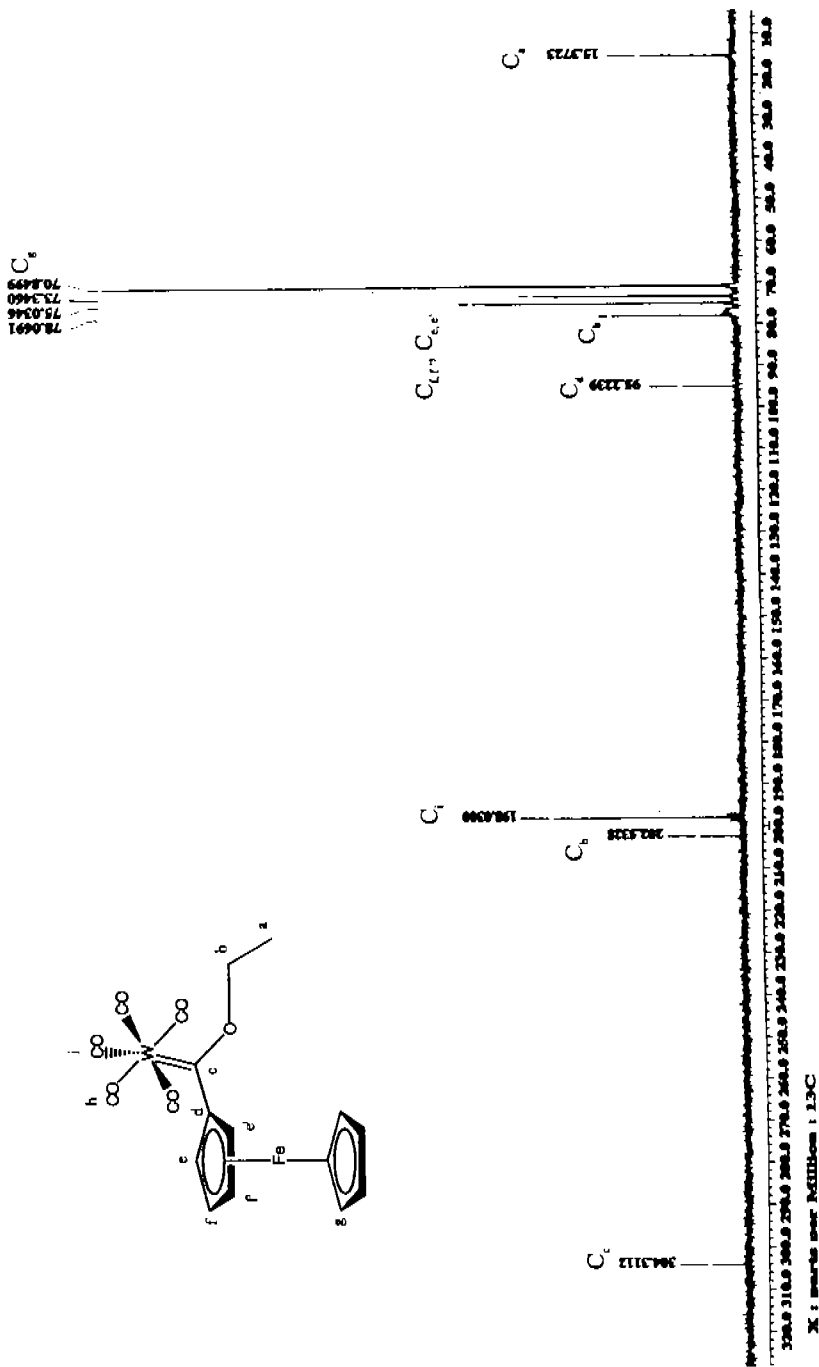


Espectro 7. Espectro de masas compuesto 15

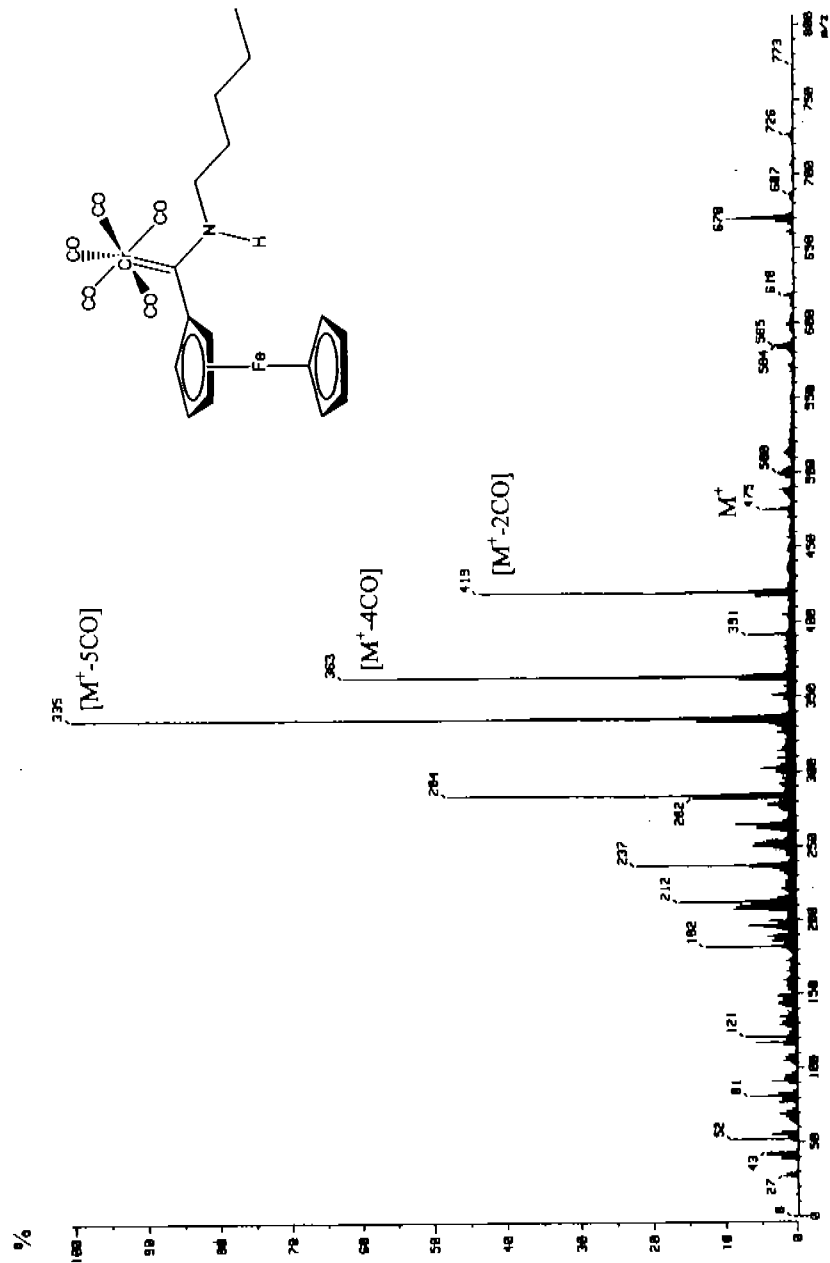


X : parts par Million : 1H

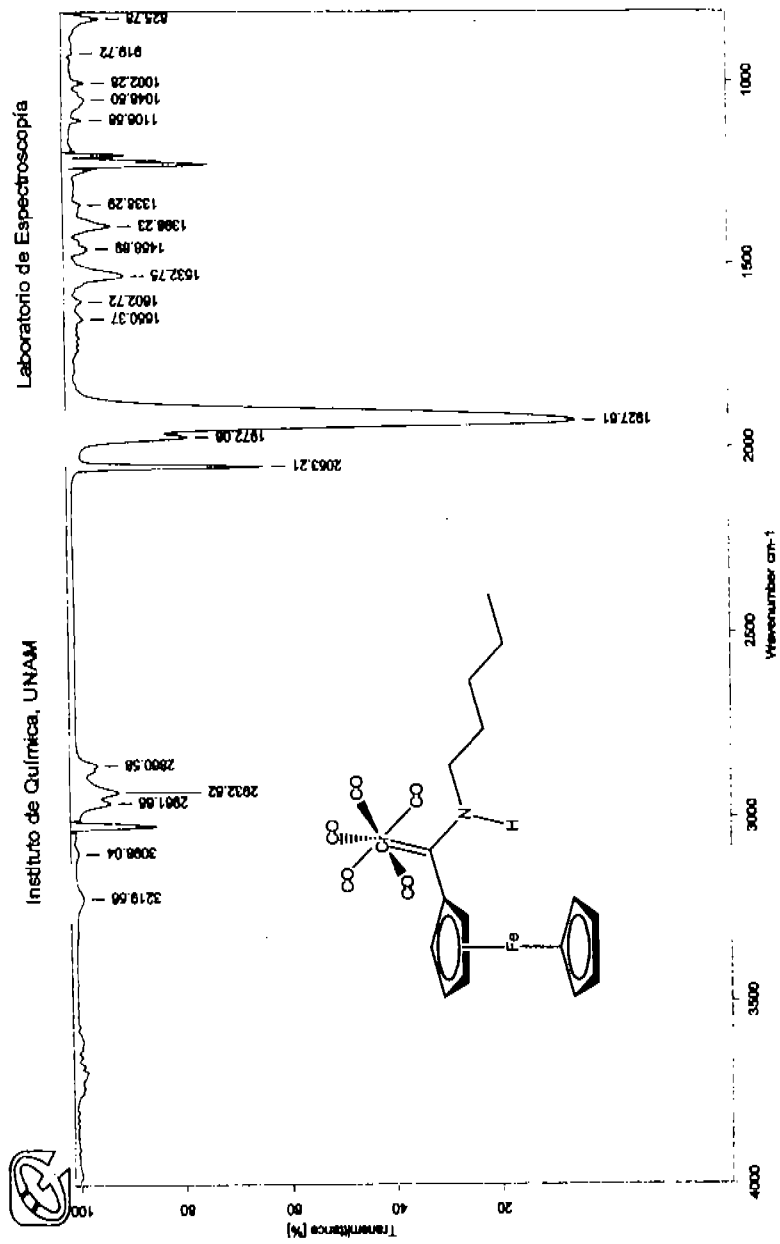
Espectro 8. Espectro de RMN ^1H compuesto 15



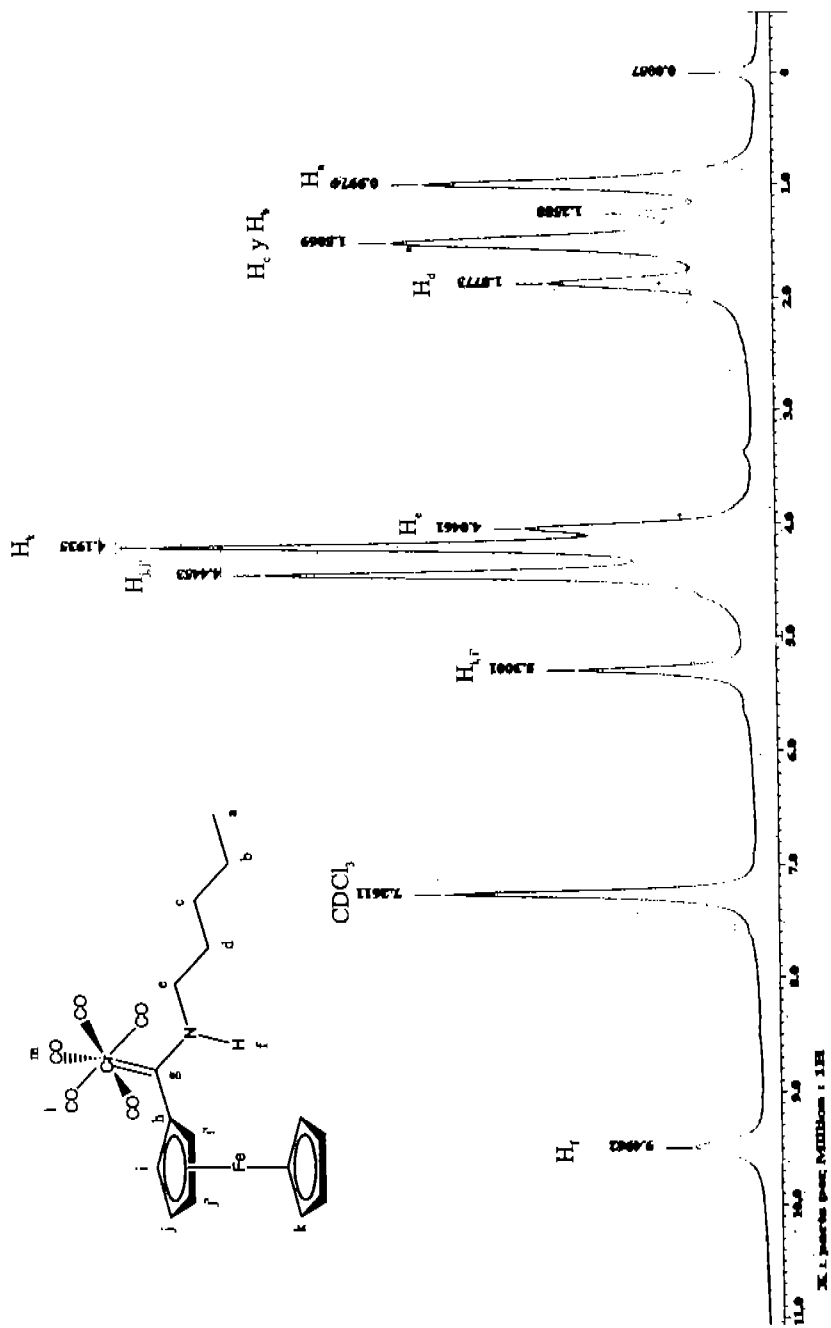
Espectro 9. Espectro de RMN ¹³C compuesto 15



Espectro 10. Espectro de masas FAB⁺ compuesto 16

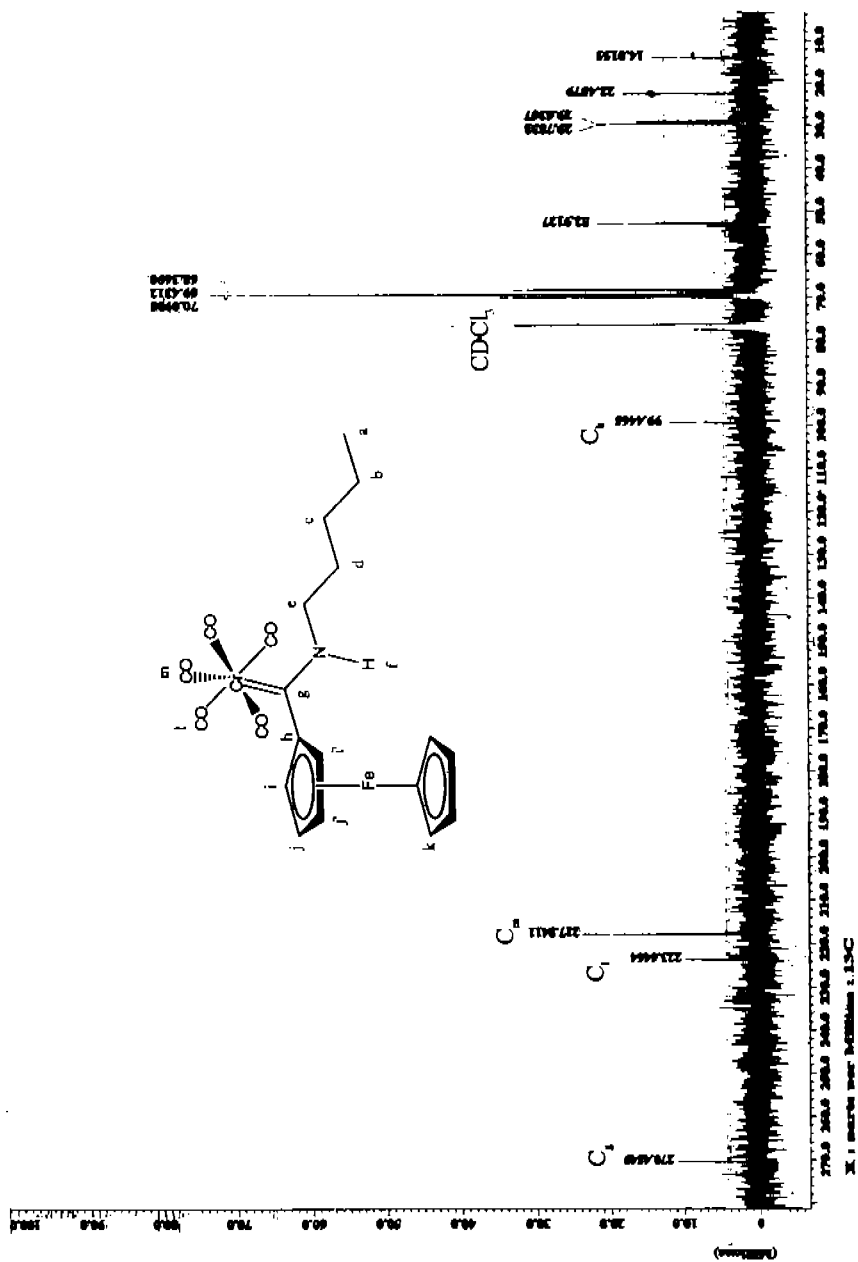


Espectro IR. Espectro de IR compuesto 16

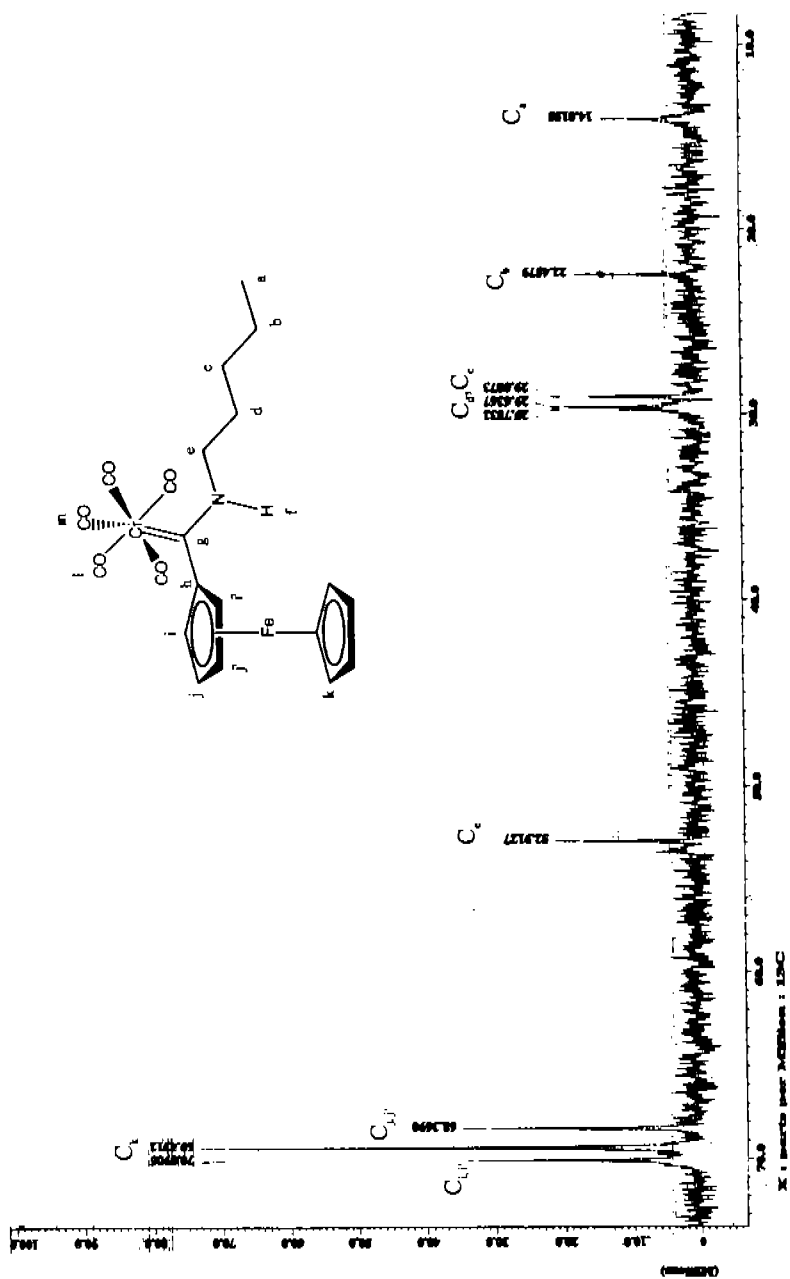


Espectro 12. Espectro de RMN ^1H compuesto 16

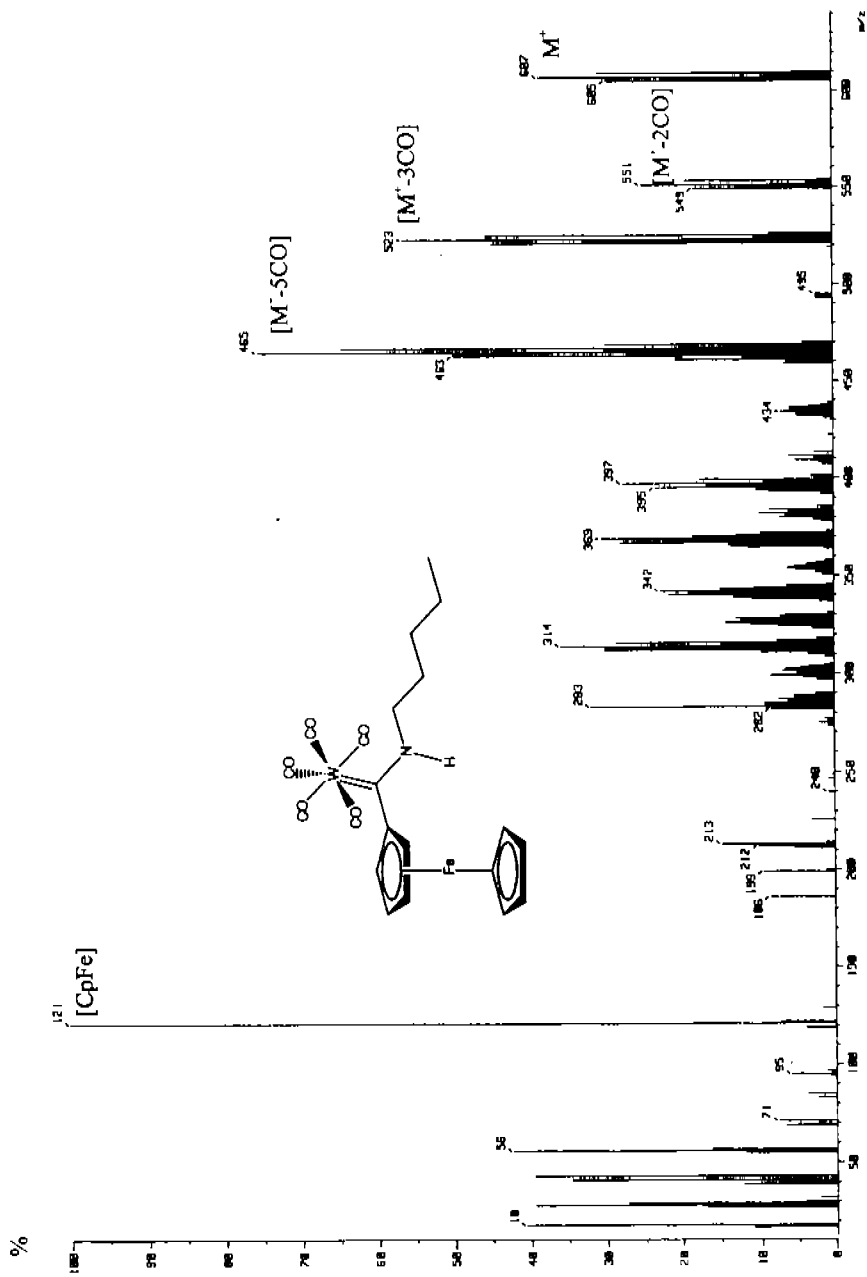
X:1 points per division : 1H



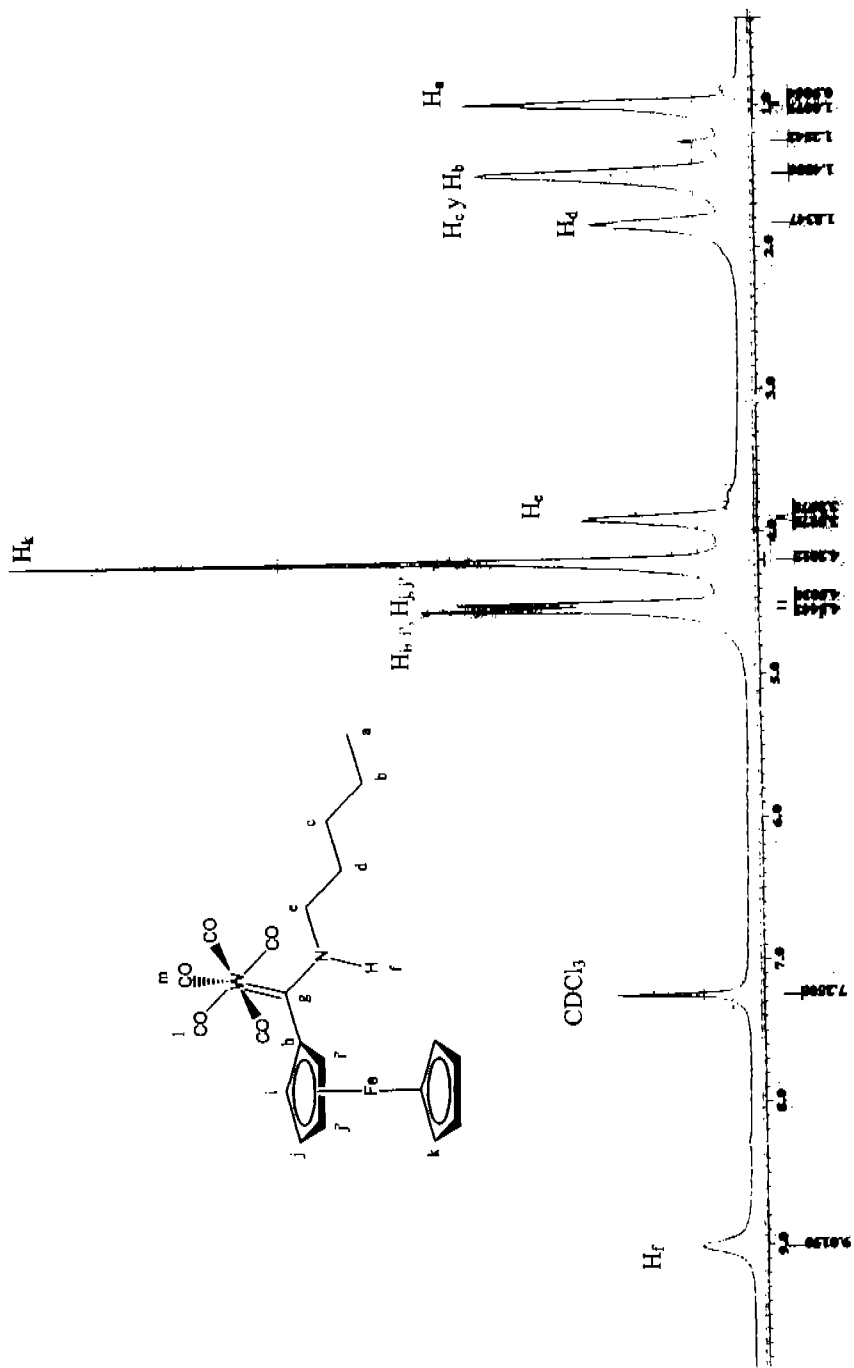
Espectro 13. Espectro de RMN ^{13}C compuesto 16



Espectro 13. Espectro de RMN ^{13}C en la zona del 0 a 70 ppm compuesto 16

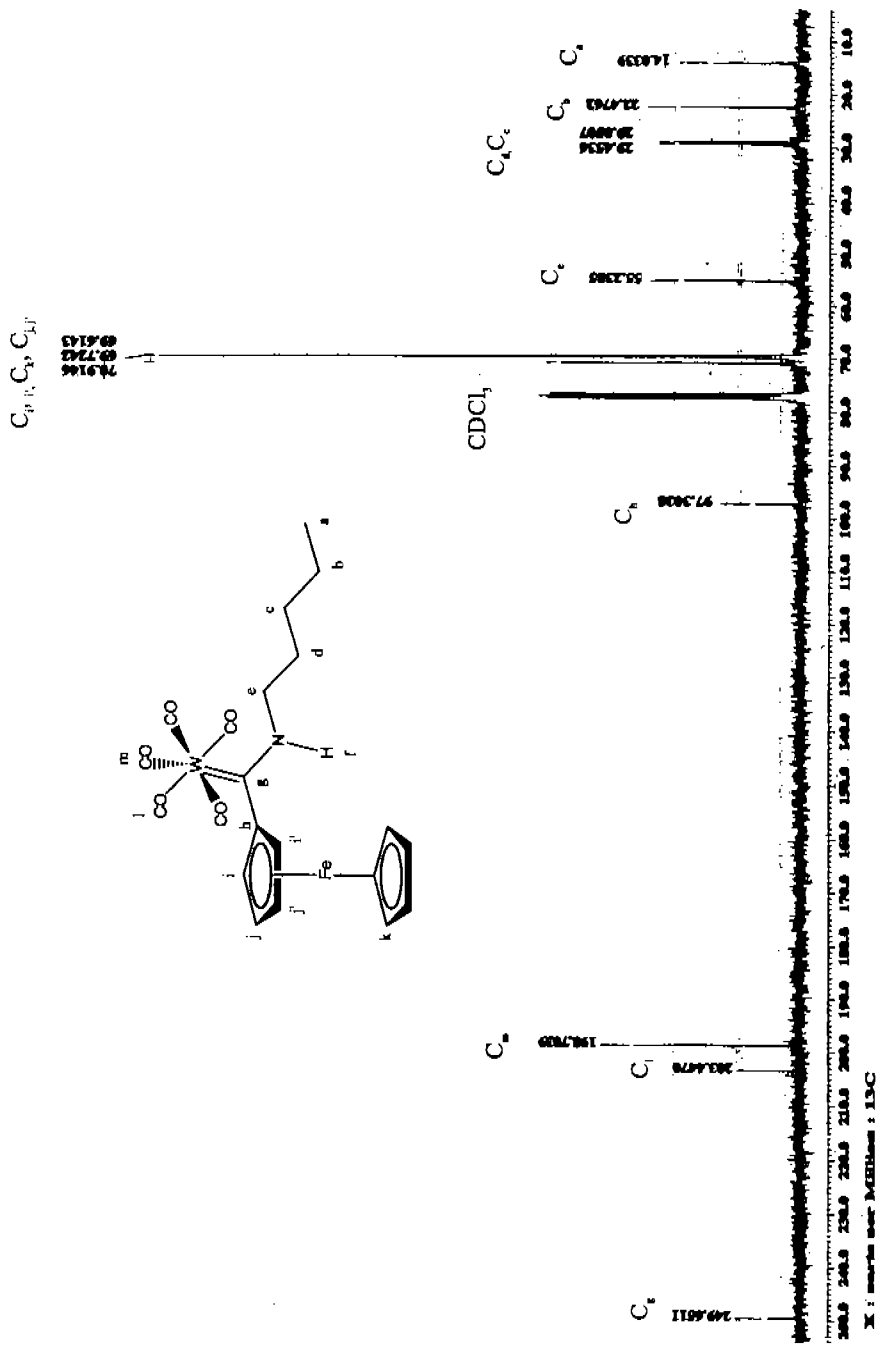


Espectro 1-4. Espectro de masas compuesto 17

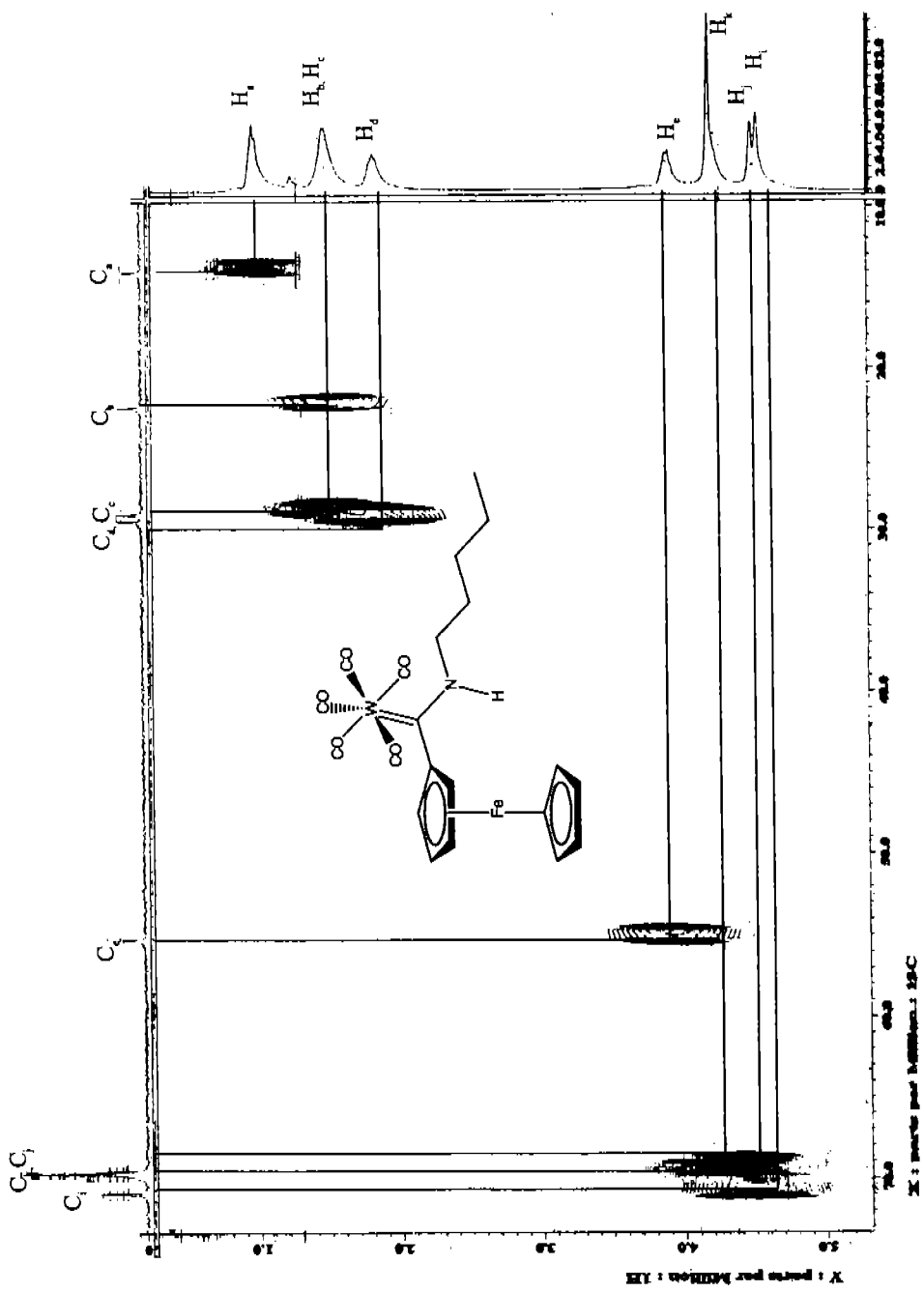


X : scale per division : 1.0K

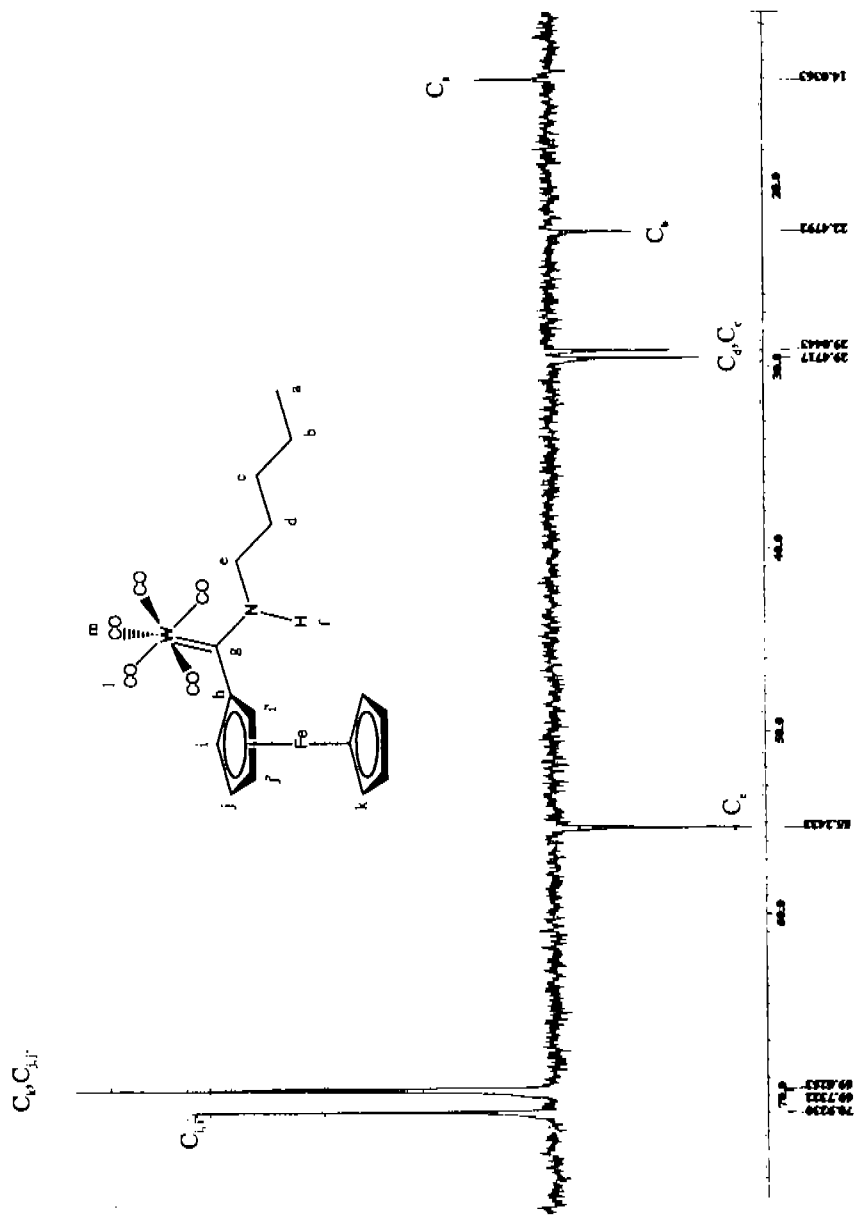
Espectro 15. Espectro de RMN ^1H compuesto 17



Espectro 16. Espectro de RMN ^{13}C compuesto 17

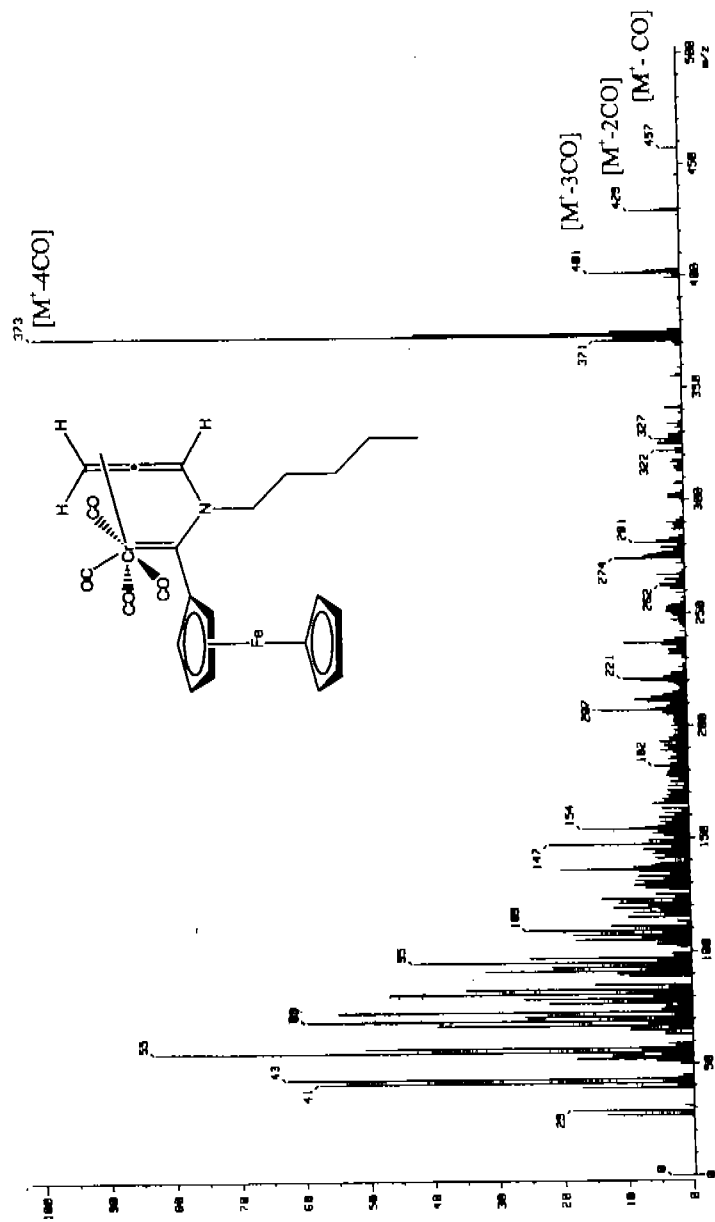


Espectro 17. Espectro HETCOR compuesto 17

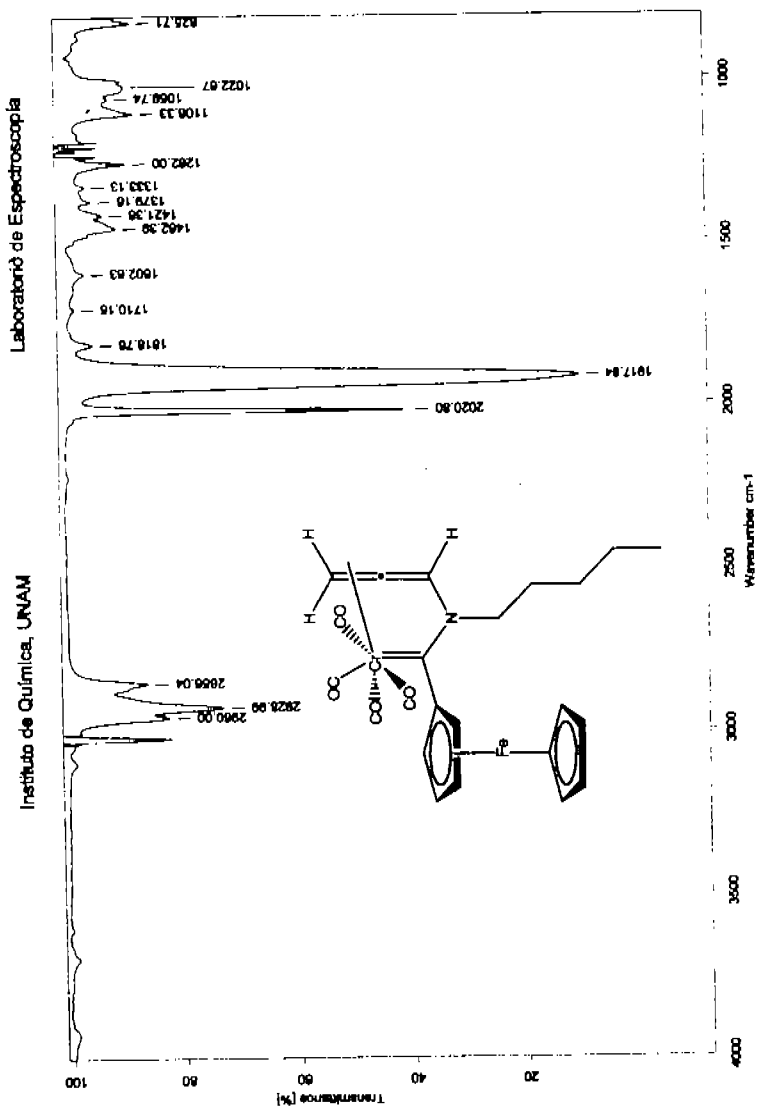


X : parcif par MESSINA I. I.S.C

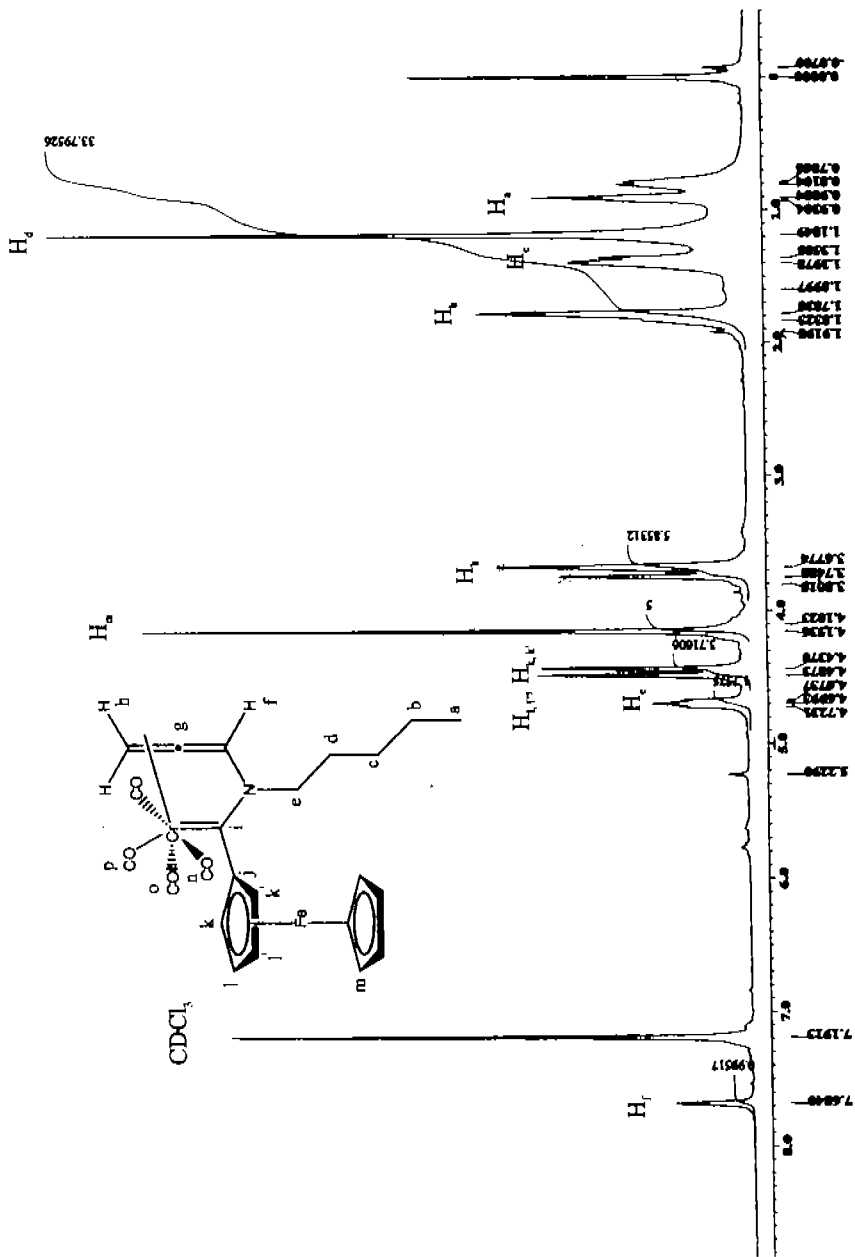
Espectro 18. Espectro de RMN ^{13}C DEPT compuesto 17



Espectro 19. Espectro de masas FAB' compuesto 18

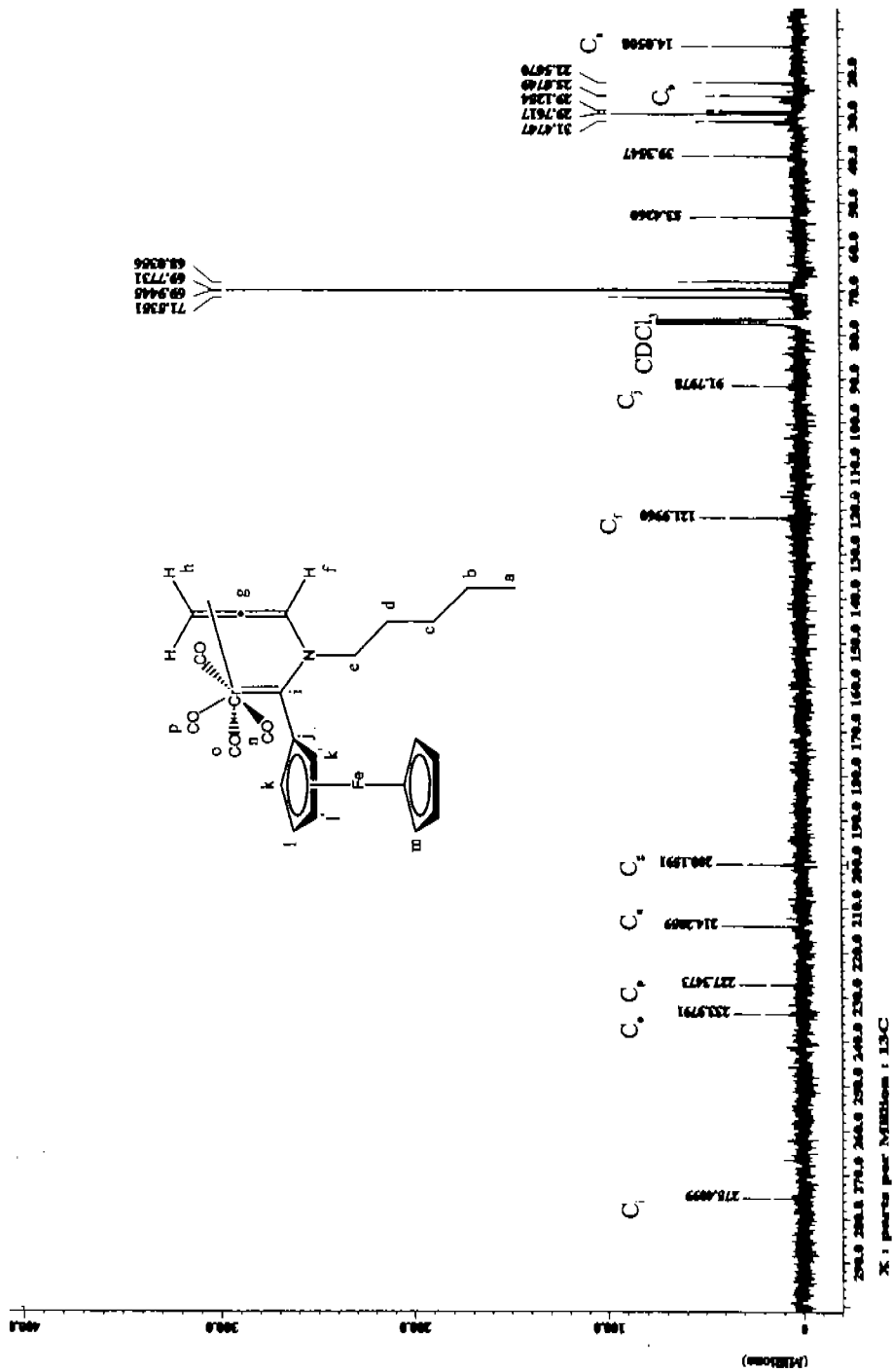


Espectro 20. Espectro de IR compuesto 18

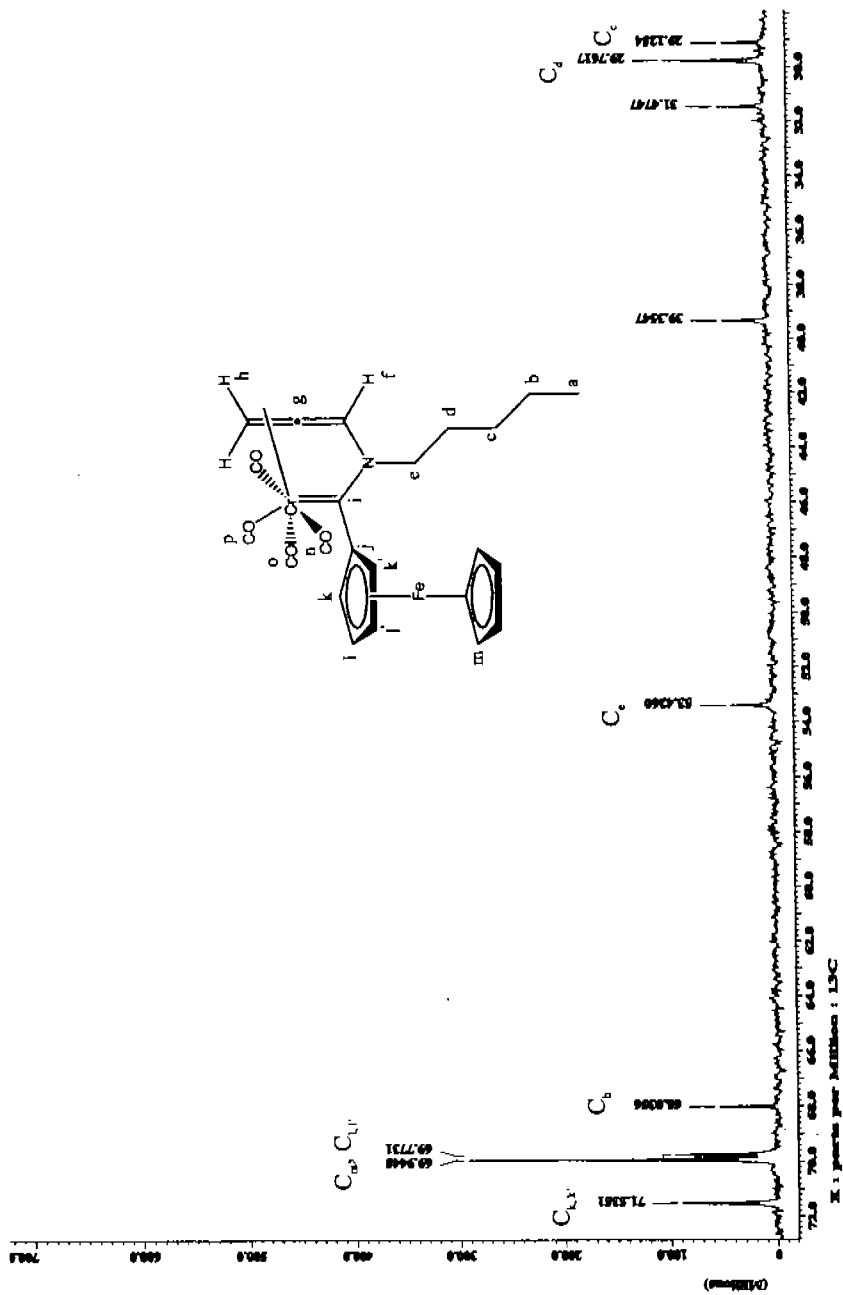


Espectro 21. Espectro de RMN ¹H compuesto 18

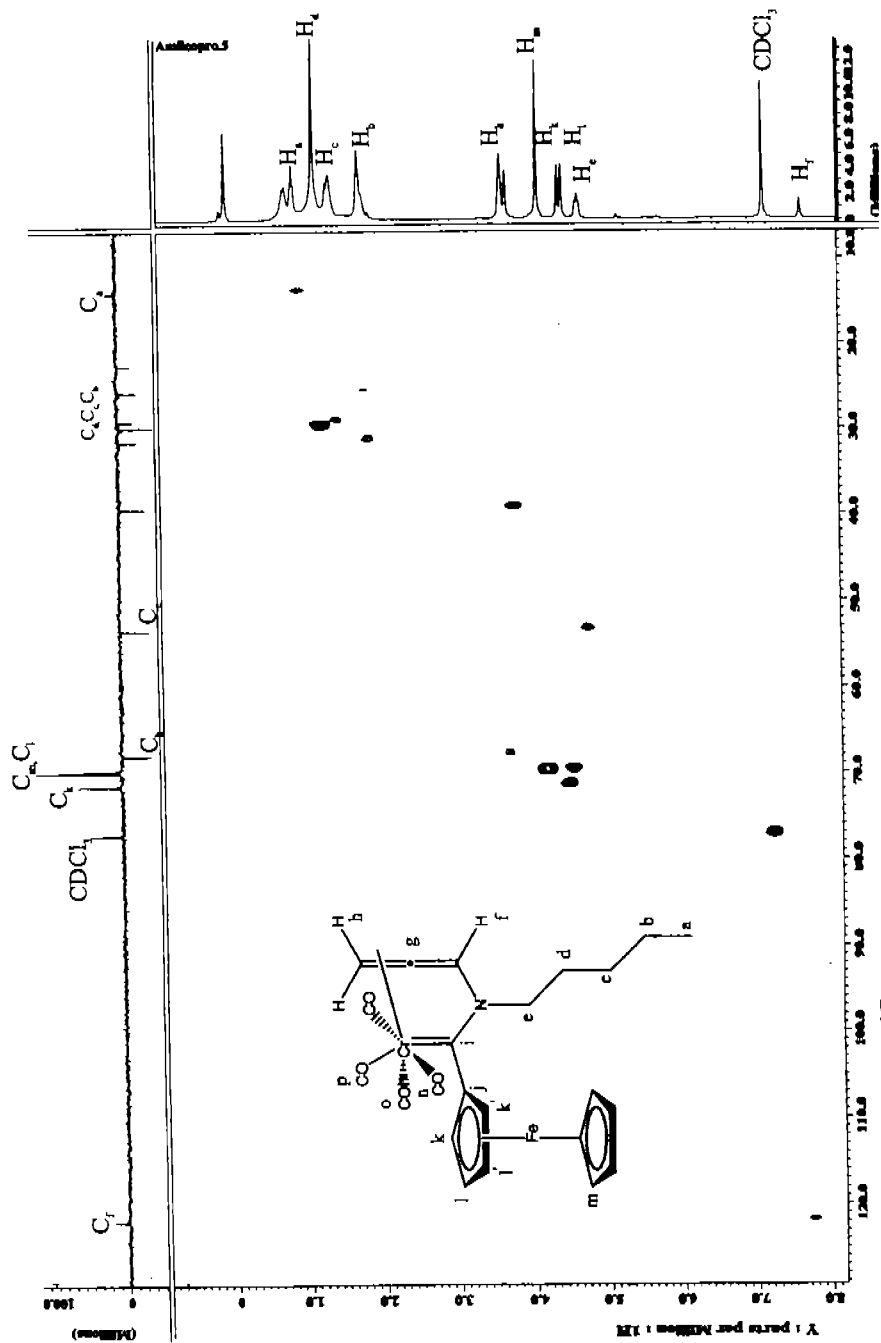
X : marca por división : 1X



Espectro 22. Espectro de RMN ^{13}C compuesto 18

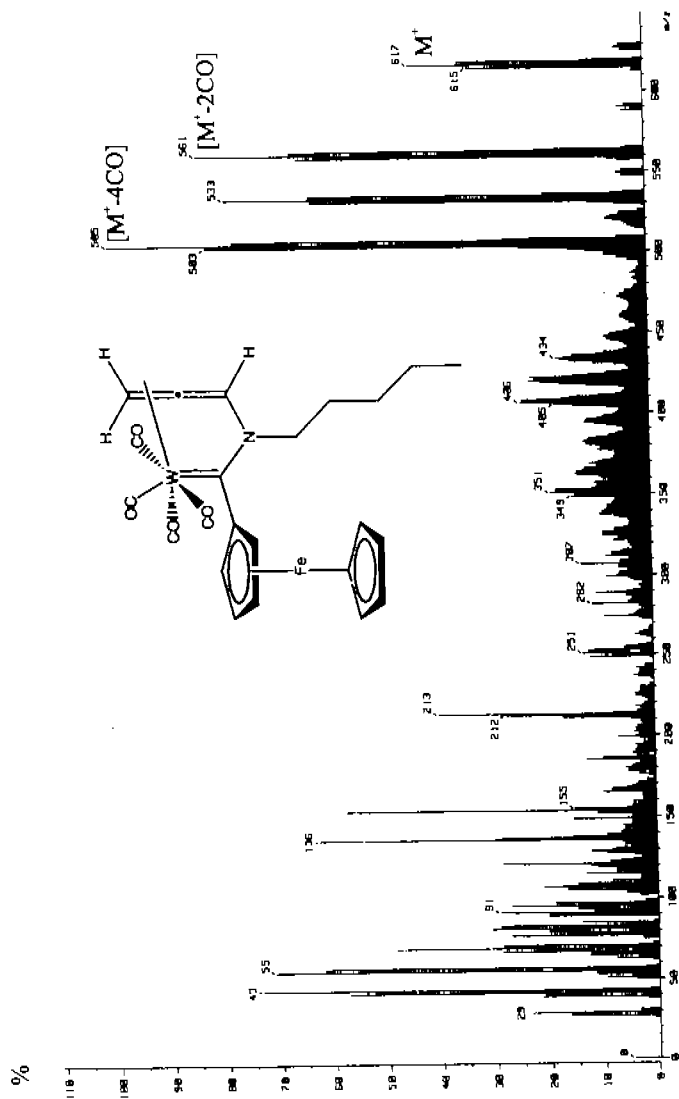


Espectro 22. Espectro de RMN ^{13}C en la zona de 20 a 72 ppm para el compuesto 18

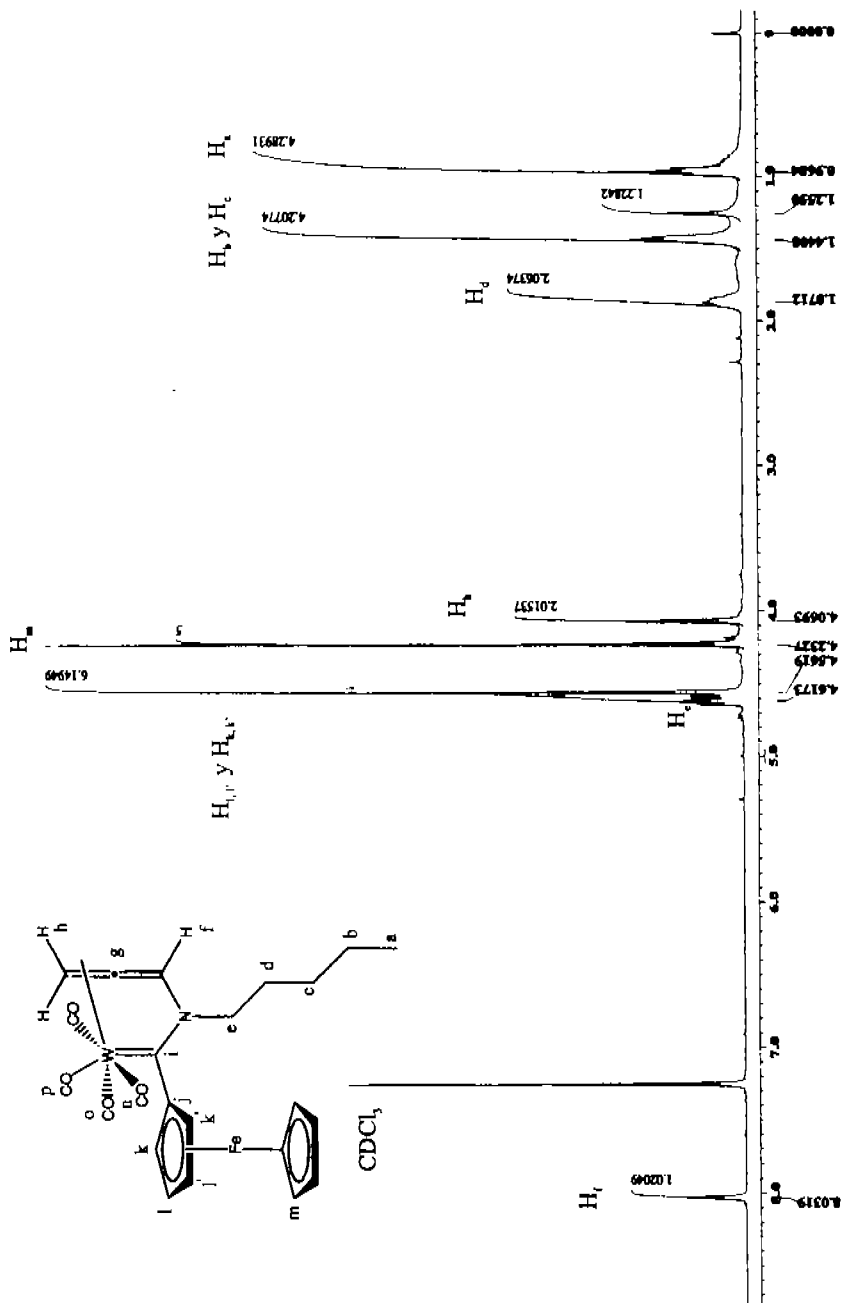


X : parts per Million : 13C

Espectro 23. Espectro bidimensional HETCOR para el compuesto 18

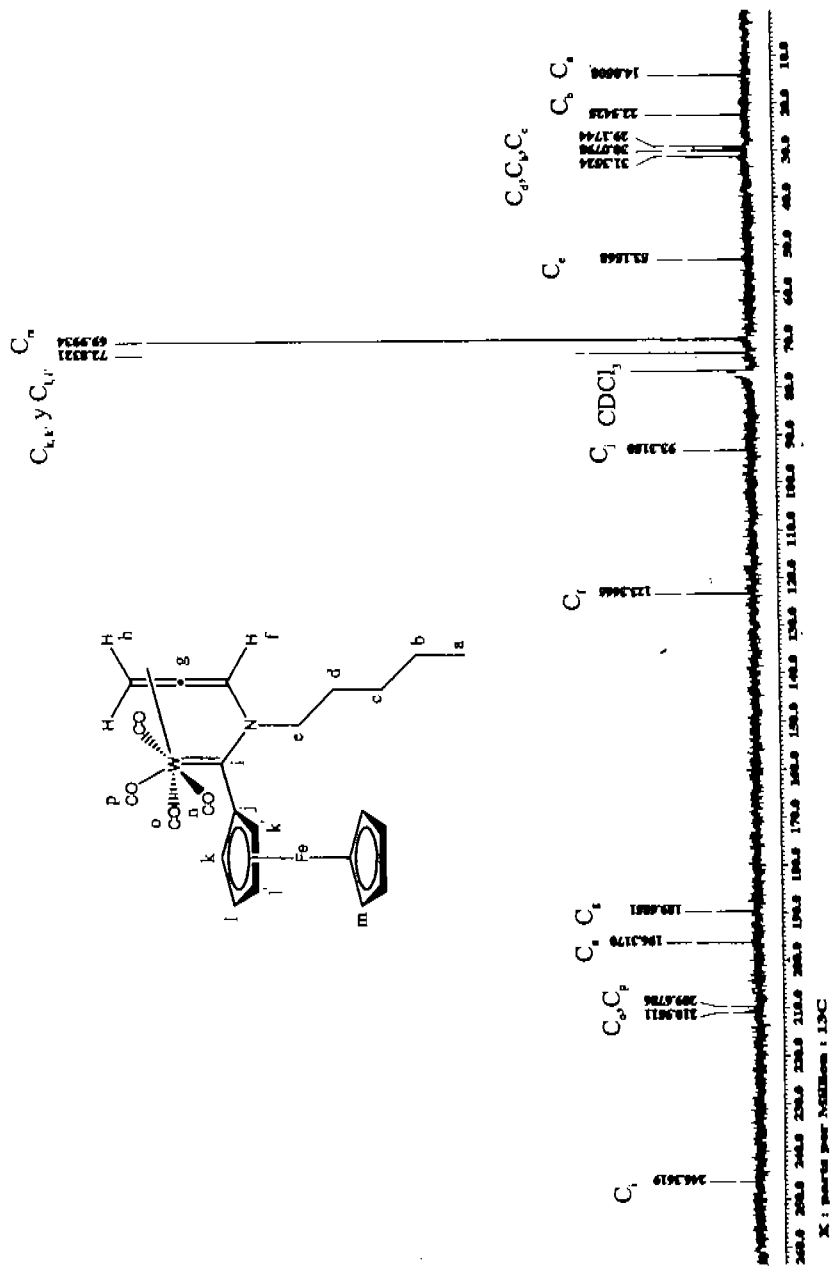


Espectro 24. Espectro de masas FAB⁺ compuesto 19



X : parts per million : 1E2

Espectro 25. Espectro de RMN 1H compuesto 19



Espectro 26. Espectro de RMN ^{13}C compuesto 19

X : escala por NMR : 13C