



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

NUEVAS REACCIONES DEL COMPLEJO
TRICARBONIL
[FENIL-(2-FENILETENIL)CETENA] DE FE(0)

T E S I S
Que para optar por el Grado de
DOCTOR EN QUIMICA
(QUIMICA INORGANICA)
p r e s e n t a é l

M. C. ANDRES CARLOS CANO CALDERON



México, Octubre de 1993.

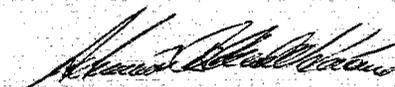
Jurado:

Presidente
1er. Vocal
2do. Vocal
3er. Vocal
Secretario
Suplente
Suplente

Dr. Hugo Torrens Miquel
Dra. Sivia E. Castillo Blum
Dra Martha E. Sosa Torres
Dr. Rafael Moreno Esparza
Dr. David Díaz
Dr. Ignacio Rodríguez Robles
Dr. José Antonio Chamizo Guerrero

El presente trabajo de Tesis Doctoral se desarrolló en el Laboratorio 2-3 del Instituto de Química de la U.N.A.M.

Sustentante:


M.C. Andrés Carlos Cano Calderón

Director de Tesis:


Dr. Cecilio Alvarez Toledano

A mi Esposa:

María Luisa López de Cano

por su gran amor, respeto y paciencia.

A mis dos pequeños grandes cariños:

Netzabé Arlen e Indra Hyacinthé

A mis Padres:

*Angela Calderón de Cano
Pedro Cano Almanza*

A mis Hermanos:

*Jaime, Rebeca, Jorge, Marco Antonio, Pedro, Miguel Angel
y Ma. de los Angeles*

Quiero Agradecer muy especialmente al **Dr. Cecilio Alvarez Toledano** por haberme brindado su dirección, asesoría y amistad durante una gran parte de mi vida académica.

Así mismo a *Celanese Mexicana, S.A.* por haberme otorgado, junto con una beca de CONACyT, las facilidades de tiempo y recursos para culminar el trabajo aquí expuesto y en particular a las siguientes personas:

Ing. Sergio Artiñano

Dr. Constantino Alvarez Fuster

Dr. Francisco Carrasco Hernández

Dr. Ignacio Rodríguez Robles

Ing. Javier Gómez

Lic. Ana Ma. Lozano

quienes me apoyaron y estimularon constantemente.

Al Instituto de Química de la U.N.A.M., por haberme facilitado sus instalaciones e infraestructura para el desarrollo de esta Tesis.

A **Marisol Cervantes Vázquez** y **Aída Díaz Aquino**, que sin su colaboración no hubiera sido posible finalizar el trabajo experimental.

A mis amigos, **Marisol Cervantes Vázquez**, **Aída Díaz Aquino**, **M.C. Olivia García Mellado** y el **Dr. Francisco Delgado Reyes**, quienes han compartido junto conmigo muchas alegrías y sabores durante nuestro camino por esta maravillosa Ciencia que es la **QUIMICA**.

ABREVIATURAS

Me= Metilo

Et= Etilo

iPr= isopropilo

Pr= Propilo

Bu= Butilo

tBu= terbutilo

Ph= Fenilo

PhH= Benceno

Ar= Arilo

Cp= grupo pentahapto ciclopentadienilo, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$

Cp*= grupo pentahapto pentametilciclopentadienilo, $\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5\text{H}_5$

Py= Piridina

THF= tetrahidrofurano

Mes= Mesilo, 1,3,5-trimetilfenilo, **1,3,5-Me₃Ph**

DMA= Dimetilamina

DMAA= Dimetilalilamina

dmmp= bis(difenilfosfino)metano, **Ph₂PCH₂PPh₂**

L, L'= ligante monodentado (no especificado)

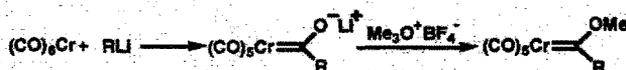
INDICE

RESÚMEN	iii
ABSTRACT	iv
OBJETIVOS	v
CAPÍTULO 1. HETEROCUMULENOS	1
1.1. HETEROCUMULENOS CON OXÍGENO. CETENAS	2
1.1.1. ESTRUCTURA	2
1.1.2. PREPARACIÓN	2
1.1.3. REACTIVIDAD	3
1.2 HETEROCUMULENOS CON AZUFRE. TIOCETENAS	4
1.2.1. ESTRUCTURA	4
1.2.2. PREPARACIÓN	6
1.2.3. REACTIVIDAD	7
1.3 HETEROCUMULENOS CON NITRÓGENO. CETENIMINAS.	7
1.3.1. ESTRUCTURA	7
1.3.2. PREPARACIÓN	9
1.3.3. REACTIVIDAD	11
CAPÍTULO 2. HETEROCUMULENOS METÁLICOS	14
2.1 CETENAS COORDINADAS A METALES DE TRANSICIÓN	14
2.1.1. SÍNTESIS DE CETENAS COORDINADAS	15
2.1.2. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEJOS DE CETENAS.	18
2.1.3. REACTIVIDAD DE LIGANTES CETENA COORDINADOS	20
2.2 TIOCETENAS COORDINADAS	23
2.3 CETENIMINAS COORDINADAS	25
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	27
3.1 OBTENCIÓN DEL COMPLEJO TRICARBONIL [FENIL-(2FENILETENIL)CETENA] Fe(0), <u>4</u>	30
3.2 REACCIONES DEL COMPLEJO <u>4</u> CON AMINAS TERCIARIAS	30
3.2.1 REACCIÓN CON DIMETILBENCILAMINA	30
3.2.2 REACCIÓN CON DIMETILALILAMINA	41
3.3 REACCIÓN DEL COMPLEJO <u>4</u> CON DIFENILACETILENO	46
3.4 REACCIÓN DEL COMPLEJO <u>4</u> CON EL REACTIVO DE METIL DAVY	50

3.5 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO	
μ -(η^2 , η^2 -DIBENCILIDENACETONA) $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, (31)	52
3.5.1 REACCIÓN DEL COMPLEJO 31 CON MeLi/CO	57
CONCLUSIONES	59
PARTE EXPERIMENTAL	61
REACCIÓN DEL COMPLEJO 4, CON DIMETILBENCILAMINA	61
REACCIÓN DEL COMPLEJO 4 CON DIMETILALILAMINA	62
REACCIÓN DEL COMPLEJO 4 CON DIMETILAMINA	63
REACCIÓN DEL COMPLEJO 4 CON DIBUTILAMINA	63
TRATAMIENTO TÉRMICO DEL COMPLEJO 4	64
REACCIÓN DEL COMPLEJO 4 CON DIFENILACETILENO	64
REACCIÓN DEL COMPLEJO 4 CON EL REACTIVO DE METIL-DAVY	65
REACCIÓN DE DIBENZALACETONA CON NONACARBONILDIHIERRO	66
REACCIÓN DEL COMPLEJO μ-(η^2, η^2-DIBENCILIDENACETONA)$\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, 31 CON MeLi/CO	66
REFERENCIAS	68
DATOS CRISTALOGRAFÍCOS DE LOS COMPLEJOS 6, 7, 8 Y 31	74
APÉNDICE DE ESPECTROSCOPIA	75

RESÚMEN

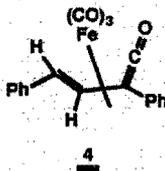
Los complejos pentacarbonilcarbeno de cromo estabilizados por un heteroátomo, fueron primero sintetizados por E.O. Fischer en los años 60, de acuerdo a la siguiente ecuación:



La química del doble enlace metal-carbono en estos complejos ha sido de gran interés desde su descubrimiento, debido a las semejanzas entre las reacciones de metátesis y ciclopropanación de olefinas y la interacción de complejos carbénicos con olefinas que conducen a la síntesis de compuestos, derivados de complejos carbénicos de Fischer, los cuales han sido útiles para modelizar estas reacciones.

Ha sido propuesto que algunos productos en estas reacciones se forman por medio de complejos intermediarios, en donde un ligante ceteno se encuentra coordinado al metal central. Sin embargo, se han realizado pocos esfuerzos para investigar la reactividad de unidades moleculares estables con ligantes ceteno coordinadas a metales.

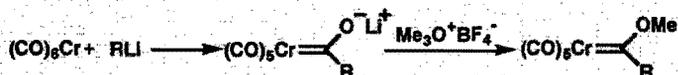
En base a lo anterior, en este trabajo se inició el estudio de la reactividad del complejo de hierro **4**.



La elección del complejo de vinilceteno de hierro se debe a que, recientemente, este tipo de complejos son relativamente fáciles de obtener como entidades estables. La reactividad de las cetenas coordinadas es similar a la de las cetenas libres con nucleófilos, los cuales se adicionan al Ca. Este comportamiento también ha sido observado para complejos de cromo con vinilcetenas derivados de complejos aminocarbénico de cromo. Sin embargo, la reactividad de estos complejos con aminas terciarias no había sido informada, por lo que su estudio es interesante para tratar de encontrar semejanzas o diferencias. Por otro lado, también fué de interés estudiar el comportamiento de este compuesto con difenilacetileno, a consecuencia del posible intermediario de tipo carbénico (generado por tratamiento térmico de la ceteno, especies que han mostrado interaccionar con alquinos en reacciones de benzoanelación-carbonilación). Finalmente resultó también interesante tratar de sustituir el átomo de oxígeno del ligante ceteno por azufre para obtener la correspondiente viniltioceteno, compuestos que no han sido sintetizados, ni como ligantes libres, ni coordinados a algún metal, lo que permite una nueva estrategia para obtener este tipo de compuestos.

ABSTRACT

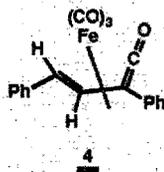
The chromium pentacarbonylcarbene complexes stabilized by a heteroatom, were first synthesized by Fischer in the 60's, according to the next equation



The chemistry of the double bond metal-carbon in these complexes has been of great interest since their discovery, due to the similarities between the olefin methathesis and cyclopropanation reactions and the interaction of carbene complexes with olefins that lead to the synthesis of compounds derived from Fischer carbene complexes, which have been employed to medeling that reactions.

It has been proposed that some reactions in the latter reactions, arise from intermediates where the ketene ligand is coordinated to a metal center. However, few efforts have made to investigate the reactivity of these complexes.

As a part of the research on ketenes stabilized with transition metals, in this work it was undertaken the study of iron complex 4.

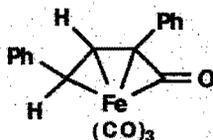


This type of complexes are relatively easy to obtain as stable compounds. The reactivity of coordinated ketenes is similar to that of free ketenes towards nucleophiles, where the attack takes place on the C_{α} atom. This behavior has also been observed for chromium complexes with vinylketenes derived from chromium aminocarbene complexes, however the reactivity of these complexes towards tertiary amines had not yet been explored, so we thought it interesting to carry out these studies, to observe differences or similarities. It was also of great interest to study the reactivity towards diphenylacetylene in order to explore the intermediate which has been postulated to be a carbene, these intermediates have shown to react with alkynes resulting in benzoannulation-carbonylation reactions. Finally, it was undertaken the substitution of an oxygen atom in the vinylketene function to obtain a vinylthio ketene, these latter are unknown compounds both as free or coordinated ligands, in order to arise a new synthesis strategy to this compounds.

OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como objetivos:

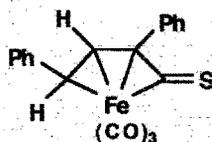
1. Estudiar la reactividad del complejo tricarbonil [fenil-(2-feniletetil)cetena] de hierro (0)



con aminas terciarias, tanto de tipo saturado como no-saturado, para compararla con la reactividad observada en complejos aminovinilcetenas de cromo^{92a}, la cual no había sido informada anteriormente.

2. Estudiar la reactividad del complejo tricarbonil [fenil-(2-feniletetil)cetena] de hierro (0) con difenilacetileno, debido al posible intermediario carbénico formado por tratamiento térmico del complejo vinilcetena de hierro.

3. Sintetizar el complejo viniltiocetena



por sustitución del átomo de oxígeno por azufre en el ligante cetena, planteando así una nueva estrategia de síntesis que no había sido explorada para la obtención de este tipo de complejos.

CAPÍTULO 1. HETEROCUMULENOS

Las especies derivadas de los alenos o dienos acumulados (**Figura 1.1a**), en donde se ha sustituido al menos uno de los átomos de carbono por un heteroátomo, se han denominado heterocumulenos o heteroalenos. La característica común de estos compuestos es un arreglo de dos o tres dobles enlaces ortogonales no conjugados, en una unidad de tres o cuatro centros que incorpora al menos un heteroátomo. En vista de la estructura electrónica formalmente idéntica, los heterocumulenos tienen un rango amplio de estabilidad y reactividad, dependiendo de la naturaleza de los heteroátomos y de los sustituyentes. Los casos más estudiados son aquellos con un carbonilo, tiocarbonilo o una unidad imina (**Figura 1.1b**, $X = O, S$ y NR , respectivamente).



Figura 1.1

Estos heteroalenos pueden ser divididos dentro de dos clases, dependiendo de si en el otro extremo de la especie heterocumuleno está un aceptor o un donador de electrones. El primer tipo (**Figura 1.1b**) tiene seis electrones interactuantes e incluye a las cetenas ($X=O$), tiocetenas ($X=S$) y las ceteniminas ($X=NR$); estos heteroalenos son usualmente difíciles de aislar y son altamente reactivos. En los heterocumulenos con un donador de electrones, ocho electrones están involucrados en la interacción resonante (**Figura 1.2**).

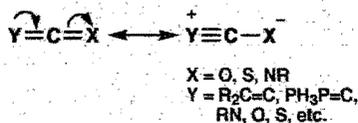


Figura 1.2

Los heterocumulenos de esta clase son reactivos, a menos de que estén sustituidos por grupos electroattractores. Representantes típicos son los isocianatos ($X=O$, $Y=NR$, isotiocianatos ($X=S$, $Y=NR$), así como el dióxido de carbono y sus heteroanálogos (X y/o $Y = O, S$). En adición, este grupo incluye compuestos como el subsulfuro de carbono, $S=C=C=C=S$ y su análogo mono-oxigenado¹.

Una estabilidad limitada puede ser esperada para las cetenas, así como también para las tiocetenas. Sin embargo para las tiocetenas una complicación adicional viene de la diferencia en tamaños entre el carbono y el azufre lo que permite solamente un solapamiento ineficiente entre orbitales p . Consecuentemente, la química de las cetenas se ha venido desarrollando desde principios de este siglo, mientras que las tiocetenas han tenido un

progreso importante solamente en las tres últimas décadas.

1.1. HETEROCUMULENOS CON OXÍGENO. CETENAS.

Las cetenas son heterocumulénos en donde coexisten una olefina y un grupo carbonilo con un átomo de carbono común a ambas funciones (Figura 1.1b X=O). Este tipo de heterocumulénos son los más ampliamente estudiados, para los cuales existe una gran información sobre su estructura, propiedades y reactividad.

1.1.1. ESTRUCTURA

La densidad de carga se ha determinado² en la cetena más sencilla (Figura 1.1.1).

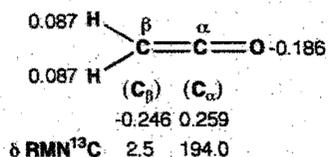


Figura 1.1.1

Esta distribución está de acuerdo con el desplazamiento de las señales observadas en el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13³ (RMN¹³C, Tabla 1.1.1)

Tabla 1.1.1 DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS DE CETENAS R¹R²C=C=O^a

No.	R ¹	R ²	C _α	C _β	No.	R ¹	R ²	C _α	C _β
1	H	H	194.0	2.5	10	Me ₃ Si	Me ₃ Si	166.8	1.7
2	Me	H	200.0	10.9	11	Me ₃ Ge	H	179.4	-4.8
3	Et	H	200.0	18.6	12	Et ₃ Ge	Me ₃ Ge	167.0	0.0
4	Et	Me	206.1	26.9	13	Et ₃ Ge	Et ₃ Ge	165.7	-8.5
5	Ph	Me	205.6	33.8	14	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	161.7	-13.9
6	Ph	Et	205.6	42.1	15	Et ₃ Sn	Et ₃ Sn	161.3	-20.5
7	Ph	Ph	201.2	47.6	16	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	166.2	0.5
8	Me ₃ Si	H	179.2	-0.1	17	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	164.4	-5.8
9	Et ₃ Si	H	179.2	-4.9	18	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	164.6	-6.3

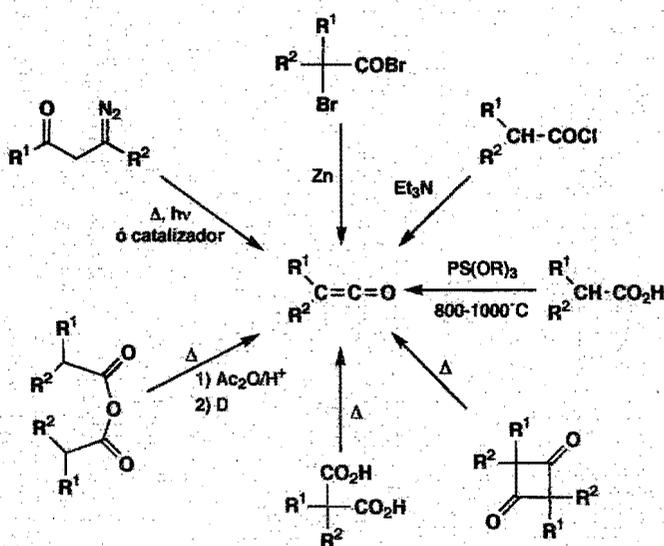
^a δ (ppm), TMS. Ref 4

Las cetenas generalmente presentan bandas asignadas a la vibración del grupo carbonilo en el intervalo de 2100-2200 cm⁻¹.

1.1.2. PREPARACIÓN

Las cetenas son entidades reactivas e inestables, las cuales normalmente se preparan *in situ*

a partir de un precursor. Son numerosos los métodos que han sido empleados para efectuar esta transformación. Tres de los métodos más empleados son eliminación, inducida por bases, de cloruro de hidrógeno a partir de cloruros de ácido⁵, rearrreglo de Wolff de α -diazocetonas⁶, reducción con zinc de cloruros de α -cloroácidos⁷. Otros métodos son la pirólisis de ésteres⁸, rearrreglos sigmatrópicos 1,5 de dienales conjugados⁹, apertura del anillo de ciclobutenonas^{5a}, eliminación de anhídridos mixtos¹⁰, así como diversos métodos fotolíticos¹¹. Algunos de estos métodos se sumarizan en el Esquema 1.1.1.



Esquema 1.1.1

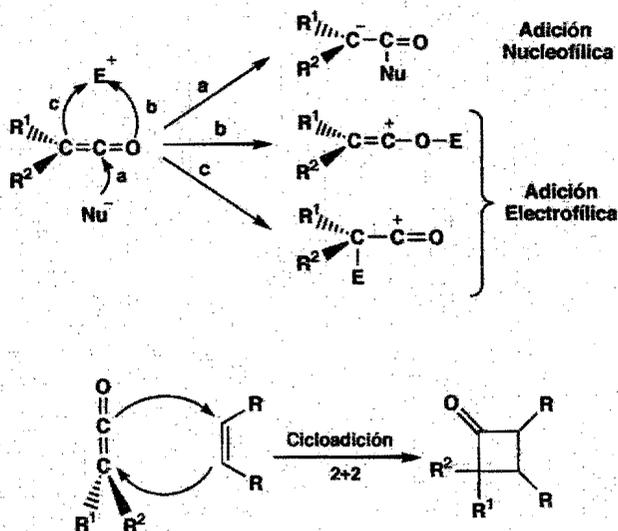
1.1.3. REACTIVIDAD

De la reactividad de las cetenas se han reconocido principalmente dos clases: las reacciones de adición y de cicloadición.

Las reacciones de adición se dividen en dos:

- Nucleofílicas**, las cuales ocurren preferentemente en el C_{α} (con una menor densidad de carga), y
- Electrofilicas**, las cuales ocurren en las posiciones terminales, es decir en el C_{β} y en el átomo de oxígeno (mayor densidad de carga).

De las reacciones de cicloadición es importante señalar la habilidad única de las cetenas para presentar reacciones del tipo [2+2]¹². Estos tres tipos de reacciones se muestran en el Esquema 1.1.2.



La cicloadición de cetenas con un doble enlace conjugado, vinilcetenas, es una reacción más general que las reacciones de las cetenas saturadas. El papel de la doble ligadura conjugada puede ser la disminución de la energía del HOMO, acelerando la reacción de cicloadición, o simplemente retardando las reacciones de dimerización, oligomerización y otras reacciones laterales¹³.

1.2 HETEROCUMULENOS CON AZUFRE. TIOCETENAS.

Las tiocetenas corresponden a la estructura 1.1b, en donde $X=S$. Las tiocetenas conocidas cubren un amplio intervalo de estabilidades, desde especies transientes a compuestos estables, en estas últimas es característica la presencia de grupos voluminosos sobre el átomo de carbono terminal, tal como grupos *ter*butilo. Las tiocetenas estables han sido estudiadas por métodos físicos, aunque también existen datos sobre tiocetenas de tiempo de vida cortos¹⁴.

1.2.1. ESTRUCTURA

Los espectros de infrarrojo de las tiocetenas muestran una banda intensa alrededor de los

1750 cm^{-1} , la cual es asignada a la vibración asimétrica del sistema heteroalénico **CCS**. La influencia de los sustituyentes sobre la posición exacta de la banda no es posible debido a las diferentes condiciones empleadas para su determinación; sin embargo se han observado tendencias semejantes a las encontradas en otros sistemas, por ejemplo, cuando la función tiocetena se encuentra localizada en un anillo de 5 miembros¹⁵, la banda sufre un corrimiento a frecuencias más altas debido a la tensión del anillo apareciendo en 1790 cm^{-1} .

Características típicas en los espectros de **RMN¹³C** de tiocetenas son una posición a campo bajo del carbono tiocarbonílico y, como contraparte, una resonancia a campo alto para el carbono olefínico terminal (ver **Tabla 1.2.1**)

**Tabla 1.2.1 DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS PARA
TIOCETENAS $R^1R^2C=C=S^a$**

R¹	R²	C_α	C_β
Ph-	iPr-	274.5	93.6
tBu-	iPr-	272.9	98
Ph-	Ph-	271.2	92.3
Ph-	Me	271.2	82.3
tBu-CH(CH ₂) ₃ CH-tBu		271.0	85.7
4-ClC ₆ H ₄ -	4-ClC ₆ H ₄ -	269.1	91.2
Ph-	tBu-	263.3	94.8
Ph-	F ₃ C-	252.0	88.2
Me ₃ Si-	Ph-	240.3	69.0
Me ₃ Si-	H ₂ C=CH-CMe ₂ -	237.9	73.4
F ₃ C-	F ₃ C-	225.8	82.7
Me ₃ Si-	Me ₃ Si-	214.4	52.0

^a δ (ppm), TMS. Ref 1.6

La resonancia a campo alto para el **C_β** de las tiocetenas ha sido explicado en base a una fuerte contribución de la estructura de resonancia de la **Figura 1.2.1b**, en la cual se tiene una carga negativa sobre este carbono¹⁵.

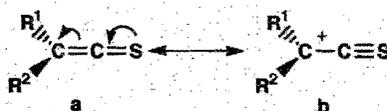


Figura 1.2.1

Información sobre la estructura molecular de tiocetenas ha sido obtenida a través de espectroscopia de microondas y de análisis estructural de rayos-X. Como es esperado, en base a la hibridización sp del átomo de carbono central, la unidad heteroalébrica es prácticamente lineal¹⁷, con un ángulo de enlace $C=C=S$ entre los 168° y 178.1° .

1.2.2. PREPARACIÓN

Los intentos para sintetizar las tiocetenas han sido poco fructíferos, debido a la alta tendencia de la mayoría de las tiocetenas a dimerizarse y oligomerizarse. Dímeros de tiocetenas son siempre del tipo 2,4-bis(alquiliden)-1,3-ditietano (Figura 1.2.2).

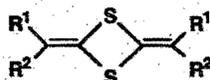
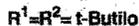
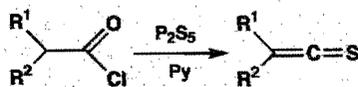


Figura 1.2.2

Para obtener tiocetenas monoméricas es necesario que éstas presenten sustituyentes voluminosos, tal como el t-butilo o tomando medidas especiales en su preparación, por ejemplo por medio de pirólisis flash al vacío¹⁸, generación a bajas temperaturas¹⁹ o en condiciones en que puedan ser capturadas²⁰.

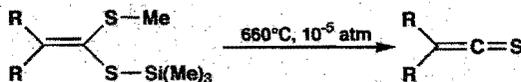
Debido a las limitaciones en el método o a la disponibilidad de precursores, no hay síntesis generales para las tiocetenas. A continuación se presentan algunas de las reacciones que han sido utilizadas para obtener tiocetenas

Una de las primeras síntesis útiles fué la generación de la di-terbutiltiocetena, a partir del correspondiente cloruro de ácido con pentasulfuro de fósforo y piridina²¹, Ecuación 1.2.1.



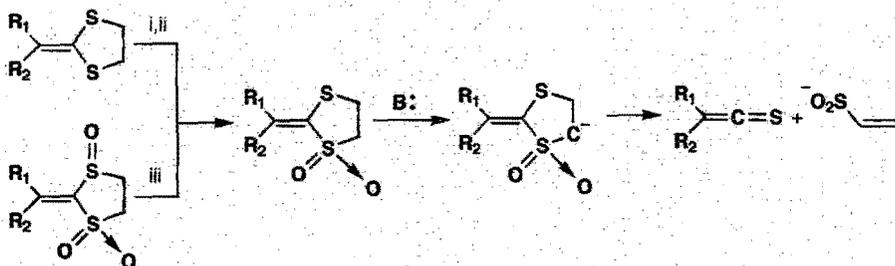
Ecuación 1.2.1

Otro método útil es la termólisis flash al vacío de S-Metil-S-(trimetilsilil)acetales de cetenas¹⁸, Ecuación 1.2.2.



Ecuación 1.2.2

En otra síntesis no pirolítica, se han usado 2-alquiliden-1,2-ditiolano-1,1-dioxidos. Las tiocetenas resultantes son capturadas por aminas o iminas²⁰, Ecuación 1.2.3.



i) mCPBA, ii) KMnO_4 , $[\text{MeN}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3]\text{Cl}$, iii) $(\text{F}_3\text{C-CO})_2\text{O}$, Py.

Ecuación 1.2.3

1.2.3. REACTIVIDAD

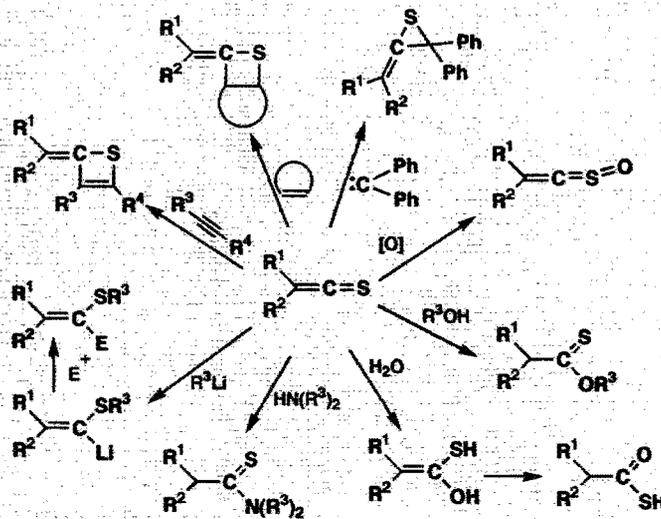
Las tiocetenas presentan una reactividad semejante a aquella observada por las cetenas y las tiocetonas. De esta manera, las tiocetenas adicionan fácilmente nucleófilos próticos para dar derivados de los ácidos tiocarboxílicos correspondientes. En adición a la química de las cetenas, la presencia del átomo de azufre permite reacciones semejantes a las de sus congéneres los tiocarbonilos, como son la formación de S-óxidos, el ataque de reactivos organometálicos sobre el azufre y reacciones de cicloadición sobre el doble enlace $\text{C}=\text{S}$, Esquema 1.2.1^{15, 22}.

1.3 HETEROCUMULENOS CON NITRÓGENO. CETENIMINAS.

Estos heterocumulenos son especies en donde el oxígeno de la cetena ha sido sustituido por la agrupación N-R , en donde R puede ser un grupo alquilo o arilo. Las ceteniminas fueron reportadas por primera vez en 1919²³, pero el desarrollo de la química de estos compuestos es relativamente reciente. Son de interés por su capacidad para actuar como agentes deshidratantes en síntesis de péptidos²⁴, como co-reactivo en las reacciones de oxidación con dimetilsulfóxido²⁵, y como sustratos en la síntesis de heterociclos por condensación con enlaces polares múltiples y con sistemas dipolares²⁶. Las cicloadiciones son de especial interés desde el punto de vista de consideraciones de simetría orbital²⁷. Además, las ceteniminas poliméricas parecen estar implicadas como precursores moleculares de la vida²⁸.

1.3.1. ESTRUCTURA

Las ceteniminas pueden representarse por las estructuras de resonancia 1.3.1a a 1.3.1c las



Esquema 1.2.1

cuales enfatizan el carácter nucleofílico del heteroátomo y del C β , y por la estructura 1.3.1c, la cual hace referencia a la naturaleza electrofílica del C α .

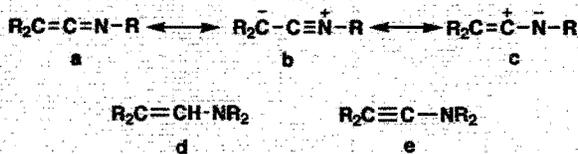


Figura 1.3.1

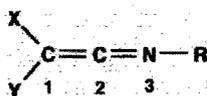
Bajo circunstancias en donde la estructura 1.3.1b es la principal contribuyente al híbrido de resonancia, las ceteniminas serán similares en propiedades a las iminas 1.3.1d e inaminas 1.3.1e. Cuando la estructura 1.3.1c se vuelve más importante, las ceteniminas reaccionarán en forma similar a las cetenas.

La mayoría de las ceteniminas son aceites incoloros o amarillo pálidos o sólidos de bajo punto de fusión. El espectro de infrarrojo exhibe absorciones características de los cumulenos²⁹ en la región de 2000-2500 cm⁻¹. Las trialquilceteniminas más pequeñas resinifican con facilidad y no han podido ser aisladas en forma pura.

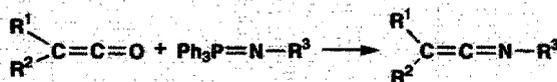
El sistema cetenimina es potencialmente disimétrico axialmente, de manera análoga a los alenos. La habilidad para observar disimetría axial, sin embargo, depende de la estabilidad configuracional, la cual puede invertir su configuración ya sea por rotación alrededor de la imina o por inversión del par electrónico libre sobre el nitrógeno. La barrera calculada para la interconversión es ≤ 10 kcal/mol³⁰.

1.3.2. PREPARACIÓN

Las síntesis de las ceteniminas pueden ser divididas en cuatro grupos, tomando en cuenta la fórmula general siguiente:



1) Los grupos terminales =CXY o =NR pueden ser formados por reacciones de sustitución utilizando otros heterocumulenos³¹ (Ecuaciones 1.3.1-1.3.2).

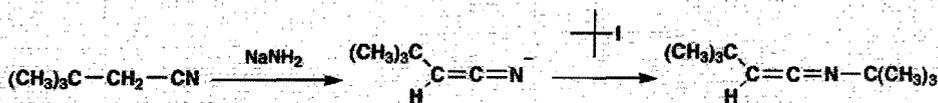


Ecuación 1.3.1

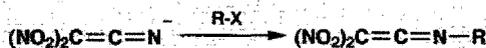


Ecuación 1.3.2

2) El grupo cetenimino (átomos 1-3) puede ser proporcionado por un anión de nitrilo³² (Ecuaciones 1.3.3 y 1.3.4).

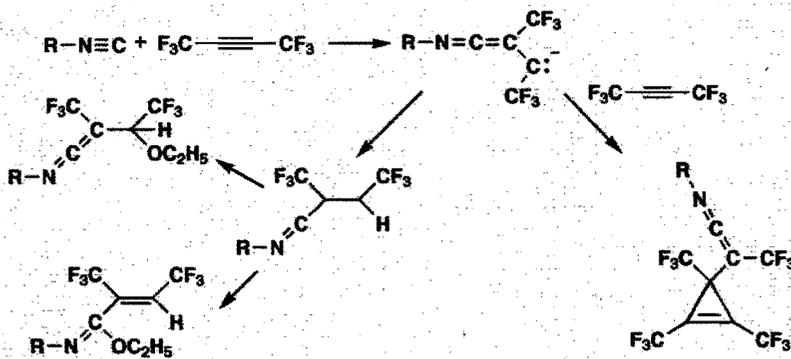


Ecuación 1.3.3



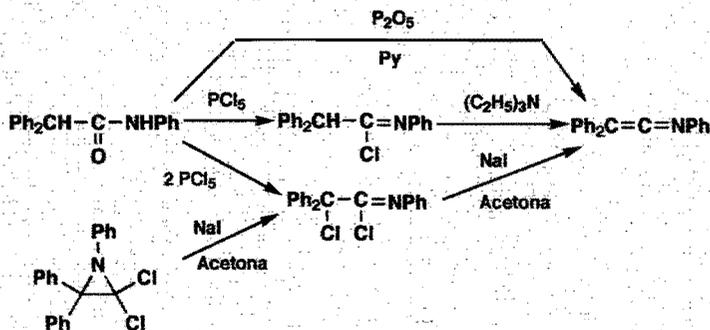
Ecuación 1.3.4

3) El grupo carbimino (átomos 2-3), puede provenir de un isocianuro, adicionando el átomo 1 como un acetileno³³ (Esquema 1.3.1).



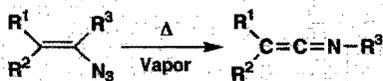
Esquema 1.3.1

4) Una molécula que contenga la secuencia lineal de los átomos 1-3, puede ser convertida a una cetenimina por reacciones de eliminación³⁴ (Esquema 1.3.2),

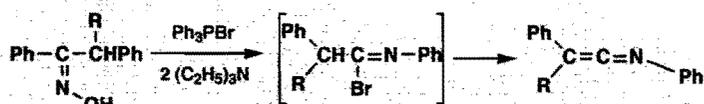


Esquema 1.3.2

un rearrreglo intramolecular³⁵ (Ecuación 1.3.5) o un proceso de eliminación-rearrreglo³⁶ (Ecuación 1.3.6).



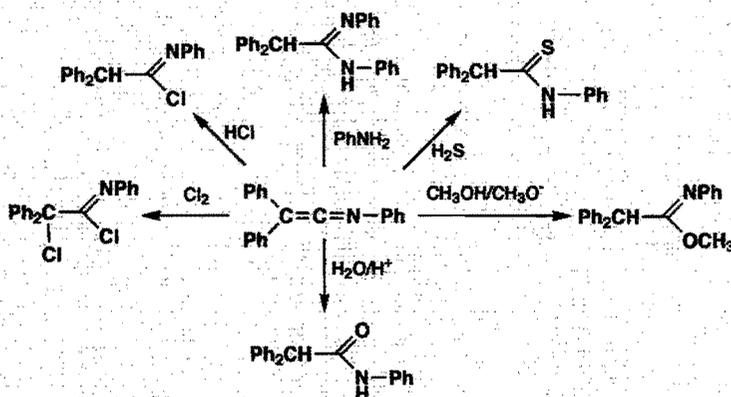
Ecuación 1.3.5



Ecuación 1.3.6

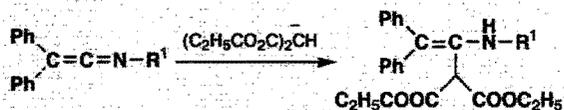
1.3.3. REACTIVIDAD

Dado que las ceteniminas son los productos formales de la deshidratación de amidas, pueden ser convertidas fácilmente a estas últimas. Ellas adicionan aminas, alcoholes y cloro para formar amidinas, amidatos y cloruros de α -cloroimidilo³⁷ (Esquema 1.3.3).



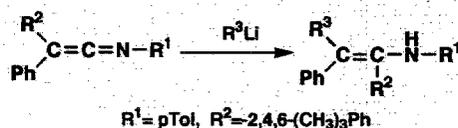
Esquema 1.3.3

También adicionan otro tipo de nucleófilos, tales como carbaniones³⁸ y reactivos organolitados³⁹ (Ecuaciones 1.3.7 y 1.3.8).



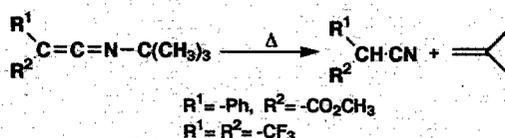
$\text{R}^1 = \text{-pCIPh}$

Ecuación 1.3.7



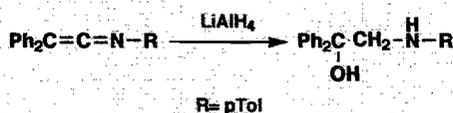
Ecuación 1.3.8

Es posible transformarlas a nitrilos⁴⁰ (Ecuación 1.3.9),

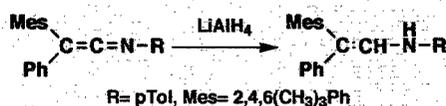


Ecuación 1.3.9

reducirlas a hidroxiaminas y enaminas³⁹ (Ecuaciones 1.3.10 y 1.3.11)

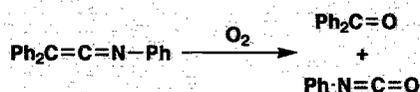


Ecuación 1.3.10



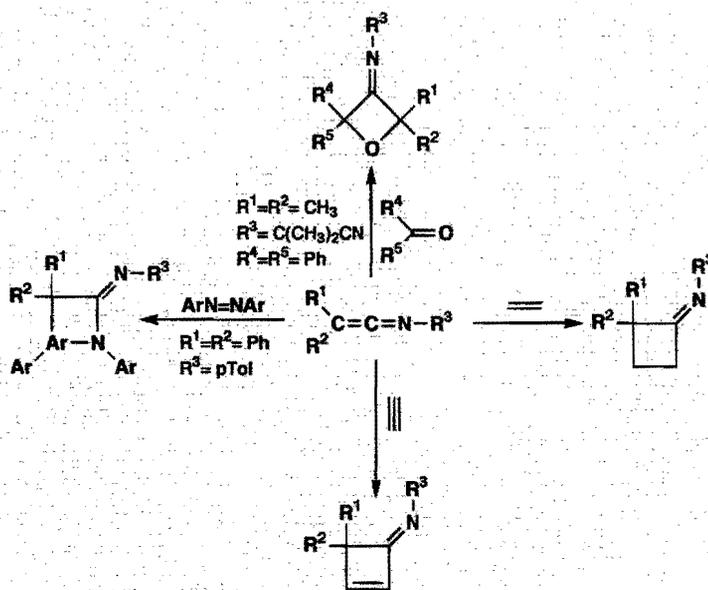
Ecuación 1.3.11

y oxidarlas a isocianatos^{31a} (Ecuación 1.3.12).



Ecuación 1.3.12

También son posibles las reacciones de cicloadición [2+2], que pueden efectuarse con olefinas, alquinos, así como con compuestos carbonílicos^{27b}, y azocompuestos⁴¹ (Esquema 1.3.4)



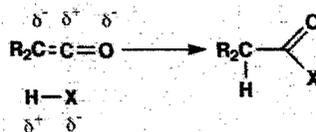
Esquema 1.3.4

CAPÍTULO 2. HETEROCUMULENOS METÁLICOS.

Como se revisó en el capítulo anterior, los heterocumulenos son moléculas orgánicas reactivas que han sido estudiadas desde principios de 1900, por lo que su química orgánica está actualmente bien definida. En contraste, la química organometálica de estas interesantes moléculas orgánicas solo de manera muy reciente ha comenzado a ser seriamente desarrollada.

2.1 CETENAS COORDINADAS A METALES DE TRANSICIÓN

Mucho de la reactividad de las cetenas puede ser racionalizada en base a la polarización mostrada por este tipo de moléculas⁴², en la cual el C_{α} se encuentra deficiente de electrones, mientras que el carbono β está rico en ellos, lo que explica el por qué entidades nucleofílicas se adicionan en el C_{α} , y los electrófilos en el C_{β} . Una de las reacciones características de las cetenas es la adición de enlaces polares del tipo $H-X$ a la doble ligadura $C=C$, (Ecuación 2.1.1).



Ecuación 2.1.1

Por otro lado, las cetenas, particularmente aquellas con sustituyentes electroattractores, llevan a cabo fácilmente reacciones de cicloadición por medio de procesos concertados del tipo $[2+2]$ ⁴³, dando productos de dimerización, por lo que es difícil aislarlas en forma pura.

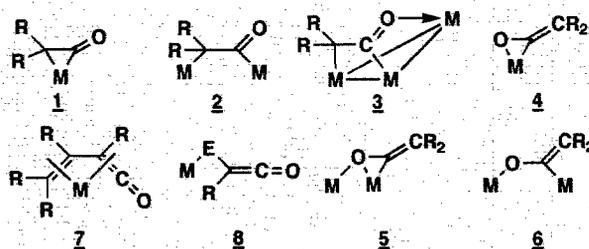
Las cetenas pueden reaccionar con complejos metálicos para dar productos de:

- Adición simple de la cetena al metal.
- Insertión dentro de enlaces metal ligante.
- Reacciones en ligantes coordinados.
- Transformación de la cetena a un nuevo ligante.
- Conversión de la cetena, inducidas por el metal, dando nuevas entidades orgánicas.

Los complejos organometálicos que contienen como ligantes a las cetenas, pueden presentar una gran diversidad de modos de interacción con el metal, los cuales se ilustran en el Esquema 2.1.1.

En los complejos del tipo **1**, la cetena actúa como un ligante $\eta^2-(C,C)$, enlazado a un metal⁴⁴⁻⁴⁹, tal como **Fe**, **Ni**, **Mn**, **Pt**, **Os** y **W**; en los complejos del tipo **2**, como un ligante $\mu^2, \eta^2-(C,C)$, que actúa como puente entre dos metales adyacentes en compuestos dinucleares y del tipo cluster, con metales como el **Fe**, **Os** y **Ru**.^{50,51}

Sólo hay un ejemplo reportado para complejos del tipo **3**, en el cual el átomo de oxígeno del



Esquema 2.1.1

grupo carbonilo interacciona con un tercer átomo metálico⁵², Figura 2.1.2.

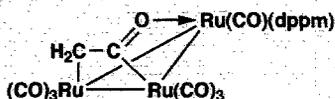


Figura 2.1.2

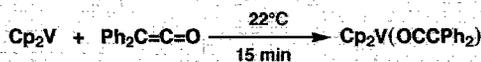
Los metales oxófilos, como el titanio y zirconio, reaccionan con las cetenas para dar complejos del tipo **4**, en donde la interacción del metal es con la doble ligadura **C=O**; o con dos metales para dar complejos del tipo **5** y **6**⁵³.

Varios complejos de vinilcetenas del tipo **7** son conocidos, en donde los ligantes cetena se enlazan al metal de manera similar a la de los dienos conjugados⁵⁴⁻⁶⁰.

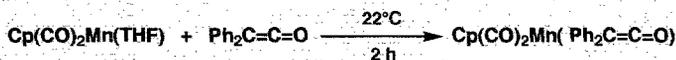
Los complejos del tipo **8** tienen a un metal como sustituyente en uno de los grupos unidos al carbono β de la cetena⁶¹⁻⁶³.

2.1.1. SÍNTESIS DE CETENAS COORDINADAS

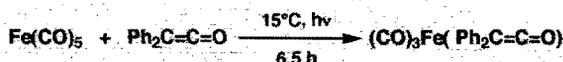
Existen diversos métodos para la síntesis de complejos metálicos con cetenas, sin embargo el más ampliamente usado es la interacción directa de cetenas con complejos organometálicos insaturados, método que, aunque útil, está restringido al uso de cetenas estables, y limitado por la estabilidad de los productos bajo las condiciones necesarias para la formación de la insaturación coordinativa necesaria en el metal^{44-46, 51, 64, 65}, (Ecuaciones 2.1.2-2.1.4).



Ecuación 2.1.2

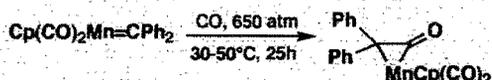


Ecuación 2.1.3

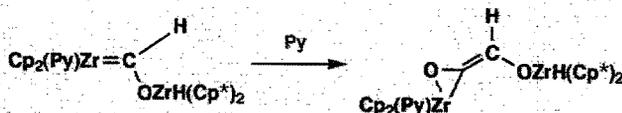


Ecuación 2.1.4

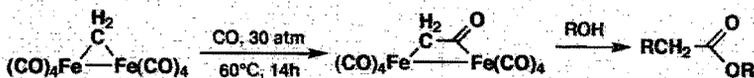
La carbonilación de complejos carbénicos es otro de los métodos para la preparación de este tipo de complejos. La adición de monóxido de carbono a un complejo carbénico de tipo terminal produce complejos del tipo **1** y **4**,^{66,67} (Ecuaciones 2.1.5-2.1.6), mientras que la carbonilación de carbenos puente conduce a complejos μ -cetenas del tipo **2** y **3**.^{50,54,63} (Ecuaciones 2.1.7-2.1.8).



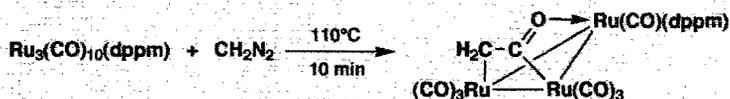
Ecuación 2.1.5



Ecuación 2.1.6

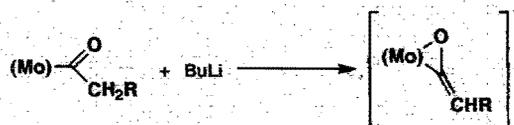


Ecuación 2.1.7



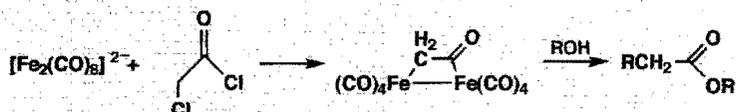
Ecuación 2.1.8

Complejos ceténicos han sido también formados por el tratamiento con bases fuertes de complejos con ligantes acilo, método que sólo es útil cuando están ausentes ligantes susceptibles a presentar también la reacción de deprotonación, como los ligantes ciclopentadienilo⁶⁸⁻⁶⁹ (Ecuación 2.1.9).

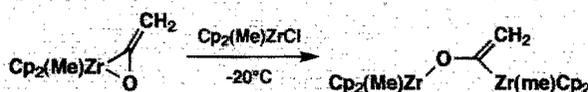


Ecuación 2.1.9

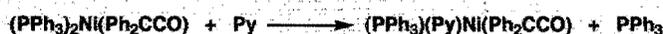
Otros métodos incluyen la adición de aniones de carbonilos metálicos sobre el cloruro de cloroacetilo y la modificación de la esfera de coordinación de complejos cetena por medio de reacciones de adición o sustitución^{53, 55, 56, 70} (Ecuaciones 2.1.10-2.1.12)



Ecuación 2.1.10

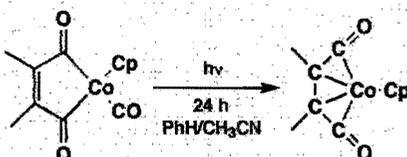


Ecuación 2.1.11



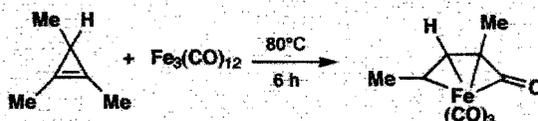
Ecuación 2.1.12

El inusual complejo del tipo bis(cetena)⁷¹ fue preparado al irradiar fotoquímicamente el complejo de cobalto de la Ecuación 2.1.13.



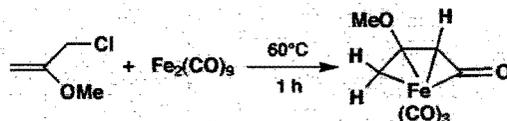
Ecuación 2.1.13

Una ruta para complejos vinilcetena es la apertura del anillo de ciclopropeno junto con adición de CO^{54, 55} (Ecuación 2.1.14), la cual tolera diversos sustituyentes sobre el anillo ciclopropénico, y ha sido usado con varios complejos incluyendo Fe₂(CO)₉, CpV(CO)₄, CpCo(CO)₂ y Co(CO)₈^{56, 58-60}, sin embargo está limitada a la accesibilidad de los compuestos ciclopropénicos.



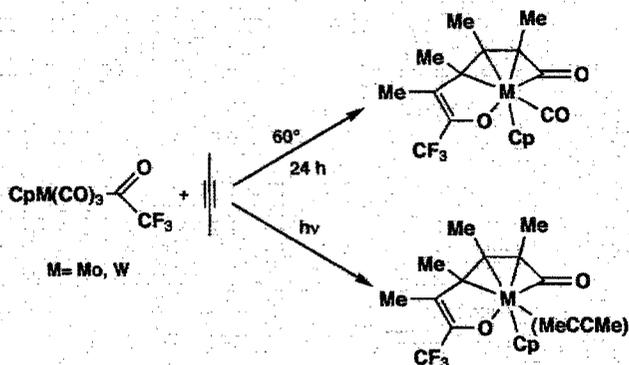
Ecuación 2.1.14

La reacción del clorometilmetoxietileno con Fe₂(CO)₉ conduce a la formación de complejos vinilcetena⁵⁶ (Ecuación 2.1.15).



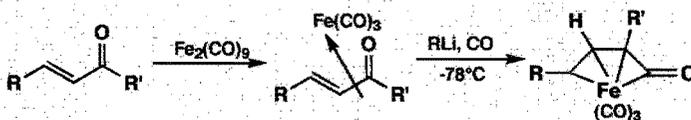
Ecuación 2.1.15

Complejos de vinilcetena de molibdeno y tungsteno fueron aislados del producto de descomposición térmica y fotoquímica de 2-butino con MCpC(O)CF_3 ⁷²(Esquema 2.1.1).



Esquema 2.1.1

Una vía más reciente para la preparación de vinilcetenas es la utilización de los complejos de cetonas α,β -no-saturadas, los cuales son conocidos desde ya hace muchos años, siendo fáciles de preparar en rendimientos altos y que han sido empleados principalmente como agentes de transferencia de la unidad tricarbonyl hierro bajo condiciones suaves. La transformación de estos sistemas heterodiénicos al correspondiente complejo de vinilcetena, se lleva de acuerdo a la Ecuación 2.1.16³².



Ecuación 2.1.16

2.1.2. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEJOS DE CETENAS.

Los datos espectroscópicos más comunes para la caracterización de complejos de cetenas, son

las frecuencias de estiramiento de **CO** del ligante cetena [νCO], los desplazamientos químicos en **RMN¹³C** y de **RMN¹H** de los átomos de carbono de la unidad ceténica y de los protones unidos a ella. En la **Tabla 2.2.1** se da un resumen de los intervalos observados en los diferentes tipos de coordinación de los ligantes cetena.

Tabla 2.2.1 DATOS ESPECTROSCÓPICOS REPRESENTATIVOS PARA CETENAS COORDINADAS^a

Tipo de complejo	CCO (cm^{-1})	$\delta(\text{CHR})$ (ppm) ^a	$\delta(\text{CCO})$ (ppm) ^a	$\delta(\text{CCO})$ (ppm) ^a
1	1600-1787	1.6-2.4	-6-75	169-256
2	1550-1622	2.5-4.1	21-51	219-258
3	1569	1.8-2.6	37	203
4	1518-1620	3.4-6.3	73-124	166-228
5	1595-1660	3.9-6.2	87-103	178-197
6	1538	4.0-5.0	93-110	202-209
7	1520-1830	3.5-6.7	38-103	186-242
8	2090-2112	-	10-63	183-257

^aTMS. Ref 16

Las cetenas libres^{73a} generalmente tienen vibraciones de carbonilo en el intervalo de 2100-2200 cm^{-1} , pero cuando están coordinadas a un metal^{73b} esta banda se desplaza a frecuencias menores, entre 1520 y 1787 cm^{-1} .

La técnica más útil para su identificación son las señales en su espectro de resonancia de **RMN¹³C** (los valores de los desplazamientos químicos, δ , son dados en ppm) de los **C_α** y **C_β** de la unidad ceténica. En los complejos con cetenas de todos los tipos, excepto del tipo **8**, el carbono α está coordinado al metal y muestra un desplazamiento a campo bajo en el intervalo de δ 165- δ 258 típico de acilos metálicos, con poca dependencia sobre el tipo de complejo. Sin embargo el **C_β** en los complejos del tipo **1-3** está coordinado, mientras que no lo está en los del tipo **4-6**, y de manera congruente las resonancias de **RMN¹³C** para el **C_β** en estos últimos complejos (**4-6**) son típicamente encontradas en el intervalo de δ 73- δ 125, característico para átomo de carbono con hibridación sp^2 , mientras que en los complejos donde no se encuentra coordinado este átomo de carbono al metal, las resonancias se encuentran en el intervalo de δ 6- δ 75, un intervalo típico para átomo de carbono con hibridación sp^3 en complejos metal-alquilo.

Los datos de **RMN¹H** son de utilidad cuando los complejos contienen protones unidos al carbono β , los cuales presentan resonancias en δ 1.5- δ 4.0 en los complejos del tipo **1-3**, desplazados a campo alto con respecto a los valores típicos para protones vinílicos. Señales a campo más bajo, en el intervalo de δ 3.5- δ 7.0 son encontrados en complejos del tipo **4-6**.

En los estudios de difracción **rayos-X** reportados, se encuentra como característica común, para todos los tipos de coordinación de los ligantes cetena, la pérdida de linealidad, en donde el

ángulo del enlace $C=C=O$ varía de 122° a 145° ^{44,45,47,53,55,57-59,62,64,66,70,71,74,75}. Otras características son dependientes del tipo particular de complejo; por ejemplo, varios complejos del tipo **7** han sido estructuralmente caracterizados^{55,57-59,62,71}, en los cuales los datos indican que están involucradas tres formas de resonancia (Figura 2.2.1)

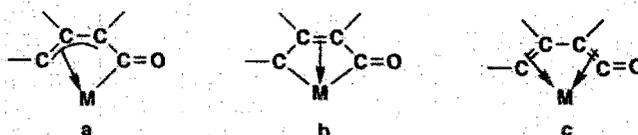


Figura 2.2.1

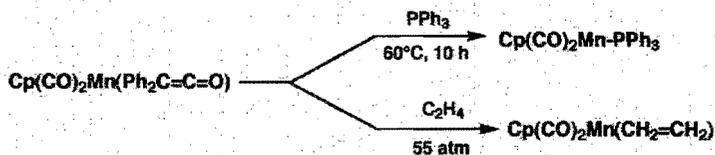
La marcada deformación del enlace $C=C=O$ en todos los complejos, junto con un enlace relativamente corto $M-C(O)$ del carbonilo de la cetena (1.918 \AA ,⁵⁵), señala la importancia de las estructuras de resonancia **2.2.1a** y **b**, (metal-acilo), que pueden ser igualmente descritas para complejos η^3 -alilo.

2.1.3. REACTIVIDAD DE LIGANTES CETENA COORDINADOS.

Las cetenas libres son moléculas muy reactivas, razón por la cual existen pocos estudios sobre este tipo de moléculas. Estos ligantes son susceptibles a ataques tanto de tipo nucleofílico como de tipo electrofílico, así como a reacciones de inserción, pudiendo ser hidrogenados para dar aldehídos y alcoholes. Sin embargo, debe ser enfatizado que la reactividad de complejos con ligantes cetena es un área casi inexplorada, existiendo pocos estudios al respecto. Sin embargo se pueden definir los siguientes tipos de reacciones:

a) Desplazamiento del ligante cetena.

En varios complejos se ha encontrado que el ligante cetena puede ser desplazado fácilmente por otros ligantes, por ejemplo con fosfinas y etileno⁴⁶ (Esquema 2.1.2).

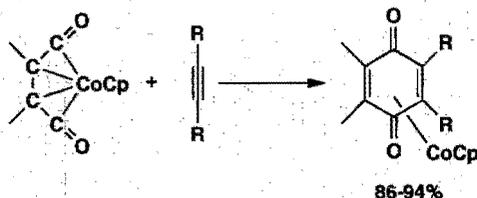


Esquema 2.1.2

b) Reacciones de inserción.

Las reacciones de inserción son aquellas en las que otro ligante, o ligante potencial, se inserta dentro de un enlace metal-cetena. Estas reacciones son interesantes desde el punto de vista de poder incorporar el sintón cetena dentro de productos de reacción orgánicos, como es

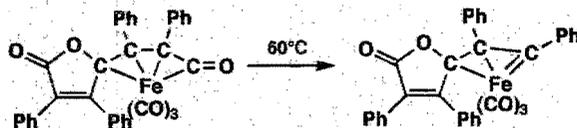
el ejemplo de la **Ecuación 2.1.17**, en donde el complejo bis(cetena) conduce a la formación de quinonas sustituidas **71**.



Ecuación 2.1.17

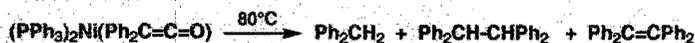
c) Descarbonilación de cetenas coordinadas.

Existen varios informes en los que una cetena coordinada pierde monóxido de carbono previo a la formación de otros productos. La migración de la molécula de CO ha sido probada por estudios de intercambio con CO marcado^{44,45}. Estas descarbonilaciones llegan a formar carbenos metálicos como intermediarios (**Ecuación 2.1.18**).



Ecuación 2.1.18

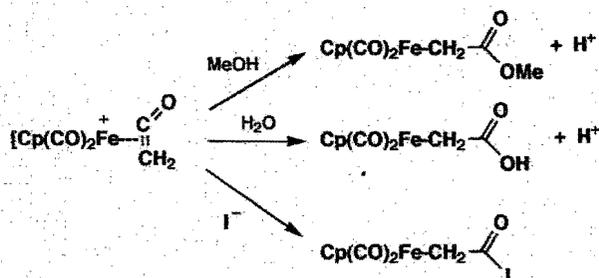
También en la formación de hidrocarburos por descomposición térmica de complejos de cetenas es posible que se tengan como intermediarios a carbenos metálicos, formados por medio de una reacción de descarbonilación⁴⁹ (**Ecuación 2.1.19**).



Ecuación 2.1.19

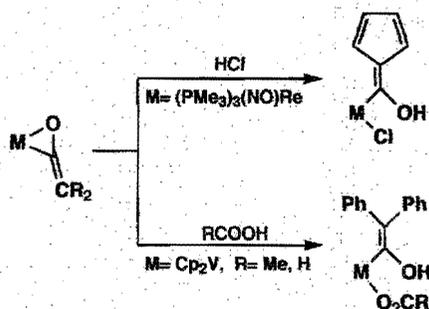
d) Ataque nucleofílico y electrofílico a cetenas coordinadas.

Las reacciones características de las cetenas libres son la adición nucleofílica sobre el carbono α y adiciones electrofílicas sobre el carbono β y el átomo de oxígeno. Los estudios hasta ahora realizados en cetenas coordinadas, indican que el carbono α permanece susceptible al ataque de reactivos nucleofílicos, sin embargo esta reactividad esta disminuida, (**Esquema 2.1.3**^{48,76}).



Esquema 2.1.3

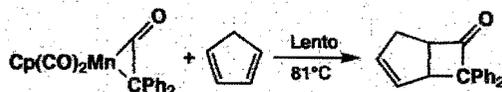
A diferencia de la disminución en la reactividad hacia la adición nucleofílica sobre el carbono α , el ataque electrofílico sobre el átomo de oxígeno y el carbono β se lleva a cabo con la misma facilidad que en las cetenas libres^{53, 64} (Esquema 2.1.4).



Esquema 2.1.4

e) Reacciones de cicloadición.

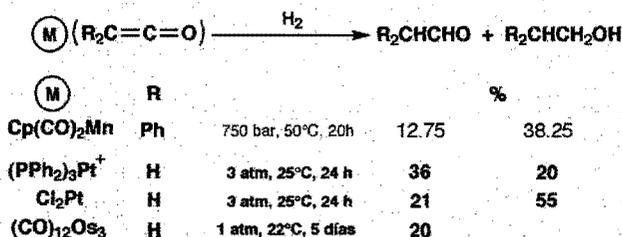
Aunque característica para las cetenas libres con sustratos orgánicos no-saturados, solo existe un reporte de una reacción similar con un ligante cetena coordinado⁴⁶, la que mostró ser más lenta que con la cetena libre, (Ecuación 2.1.20).



Ecuación 2.1.20

f) Hidrogenación

Frecuentemente se ha propuesto que las cetenas son intermediarios importantes en la reducción catalizada por metales⁷⁷ de CO a hidrocarburos, razón por la cual la hidrogenación de cetenas ha recibido alguna atención para modelar esta proposición. Varios ejemplos de tal reacción son conocidos, en los que son obtenidos aldehídos y alcoholes como productos típicos (Esquema 2.1.5).



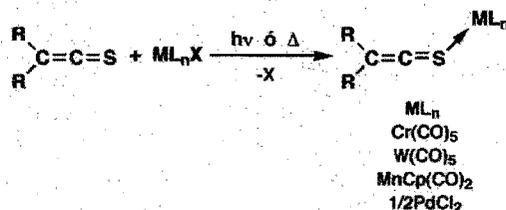
* En esta reacción, adicionalmente se detectó la presencia de metanol(2%), de metano(3%) y de propano(9%).

Esquema 2.1.5

2.2 TIOCETENAS COORDINADAS

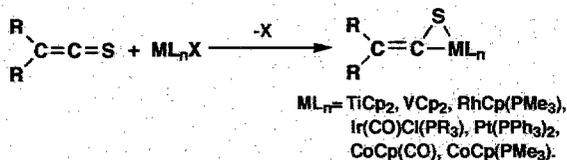
Debido al interés sobre la fijación de dióxido de carbono, la coordinación de metales de transición a análogos de CO₂, especialmente disulfuro de carbono ha sido tema de intensos estudios⁷⁸. De manera reciente, las tiocetenas han sido incluidas en estas investigaciones, en donde el uso de cetenas estables ha sido particularmente útil. A diferencia de las cetenas, la preparación de complejos de metales de transición con tiocetenas como ligantes en complejos es menos abundante.

La forma más simple para coordinar una tiocetena a un metal es un enlace η¹(S) (Ecuación 2.2.1)⁷⁹⁻⁸⁰.



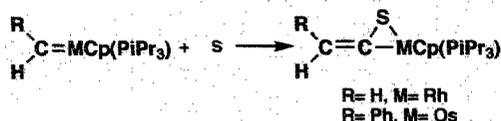
Ecuación 2.2.1

También es encontrada una coordinación dihapto del metal sobre el enlace CS [$\eta^2(\text{CS})$],
Ecuación 2.2.2⁸¹⁻⁸².



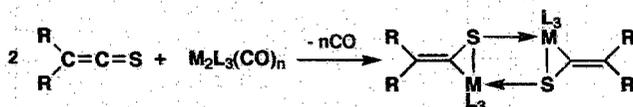
Ecuación 2.2.2

Una ruta alternativa para los compuestos de coordinación mencionados en la ecuación anterior emplea la adición de azufre a precursores vinilideno (carbeno)^{83,84} **Ecuación 2.2.3**.

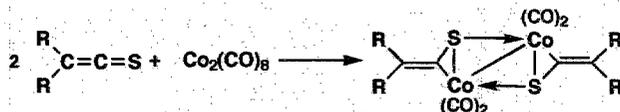


Ecuación 2.2.3

Algunos ejemplos de complejos en donde coexisten la coordinación $\eta^1(\text{S})$ y $\eta^2(\text{CS})$, son las mostradas en las **Ecuaciones 2.2.4** y **2.2.5**⁸⁵.



Ecuación 2.2.4



Ecuación 2.2.5

Existe un reporte de una coordinación $\eta^2(\text{CS})$ y $\eta^1(\text{S})$, en donde el ligante que actúa como $\eta^1(\text{S})$ está en la forma entiolato⁸⁶ (viniltiolato), mostrada en la **Figura 2.2.1**.

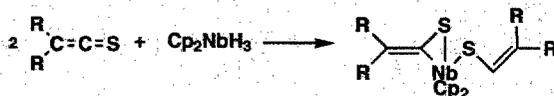
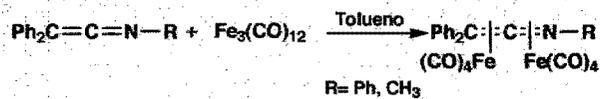


Figura 2.2.1

Una forma de enlace muy particular es encontrado en el complejo de hierro de la **Figura 2.2.2**,

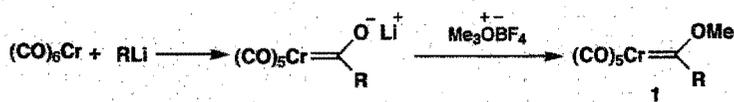
metildifenilcetenimina son calentadas con dodecatricarboniltrihierro (Ecuación 2.3.2), y cuyas estructuras se han propuesto tener una doble coordinación π [η^2 (C=C) y (C=N)]



Ecuación 2.3.2

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Los complejos pentacarbonilcarbeno de cromo, estabilizados por un heteroátomo(1), fueron primero sintetizados por el grupo de Fischer a principios de los años 60^{92a}, por la reacción de reactivos organolitados con hexacarbonilo de cromo, seguido por O-alkilación del acilcomplejo resultante (Ecuación 3.1).

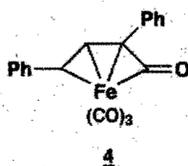


Ecuación 3.1

La química del doble enlace metal-carbono en estos complejos ha sido de gran interés desde su descubrimiento, en especial para interpretar reacciones catalizadas por metales de transición, tales como la polimerización de Ziegler-Natta^{92b}, la reacción de Fischer-Tropsch^{92c}, la ciclopropanación^{92d} y la metátesis de olefinas^{92e}, teniendo también una amplia aplicación en la preparación de otros productos^{92f-92g}, por lo que su estudio ha derivado en una gran cantidad de reportes acerca de su preparación y reactividad.

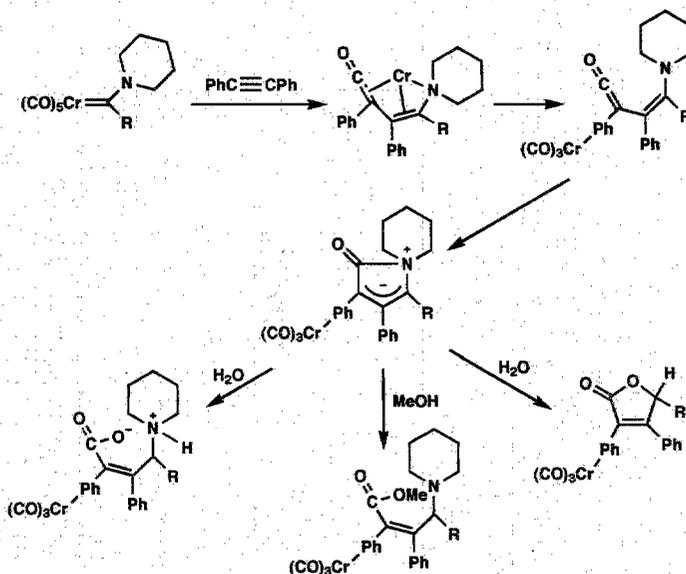
Dentro de las muchas reacciones de este tipo que han sido investigadas, algunos de los productos resultantes se han explicado en base a la formación de intermediarios en las que una cetena se encuentra coordinada al metal central⁹³. Sin embargo, pocos esfuerzos se han hecho para investigar la reactividad de unidades moleculares estables con cetenas coordinadas a metales.

Como parte de las investigaciones sobre la reactividad general de las cetenas estabilizadas con metales de transición, en este trabajo se inició el estudio del complejo de hierro (4).



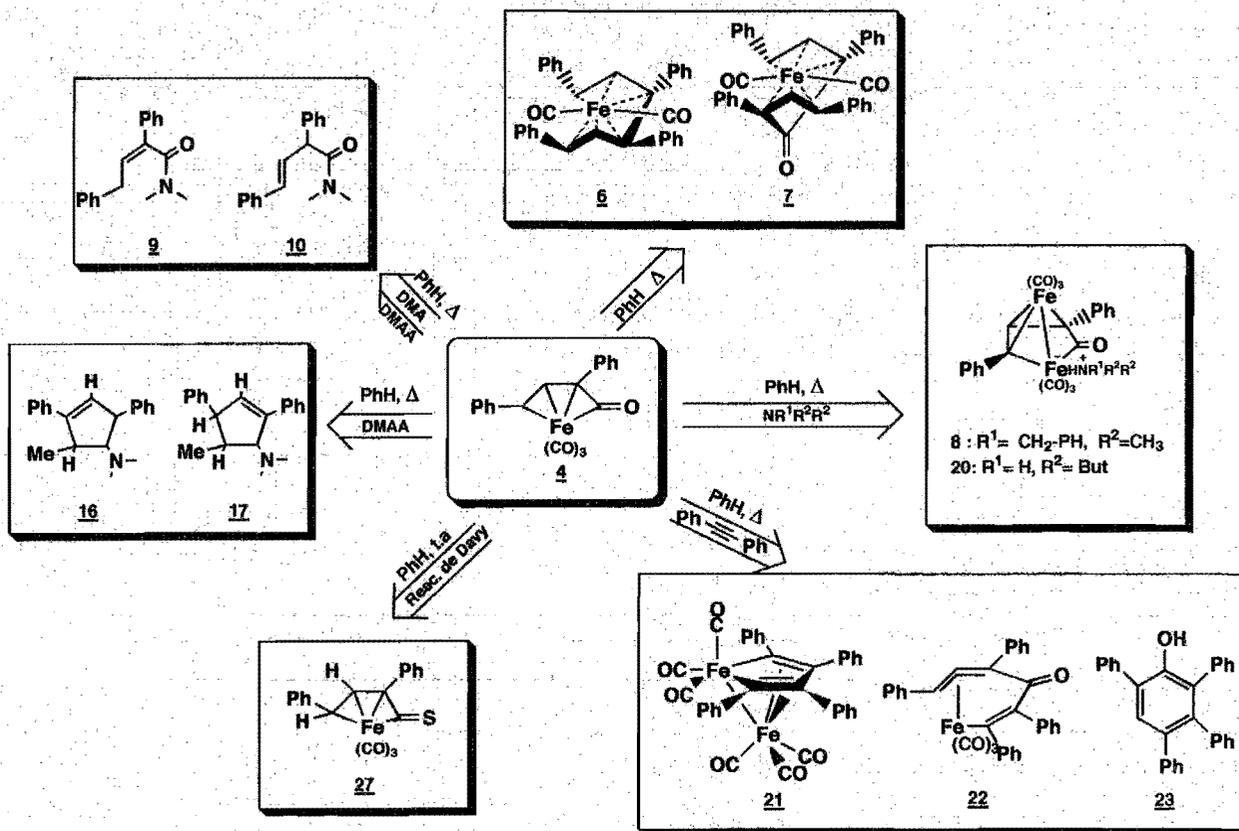
La elección del complejo de vinilcetena de hierro se debe a que, a partir del trabajo realizado por el grupo de S.E. Thomas⁷³, se sabe que este tipo de complejos son relativamente fáciles de obtener como entidades estables, pero aún suficientemente reactivas. De acuerdo a investigaciones realizadas⁹⁴, se concluye que la reactividad de las cetenas coordinadas es similar a la de las cetenas libres, en especial en la reacción con nucleófilos, que se adicionan

al $C\alpha$. Esta conducta también ha sido observada para complejos de cromo con vinilcetenas derivados de complejos aminocarbeno de cromo⁹³. Sin embargo, la reactividad de estos complejos hacia las aminas terciarias no ha sido reportada, siendo su estudio interesante para comparar el comportamiento con aquel observado en la reacción de aminocarbenuos de cromo^{93a}, en donde se ha postulado la participación de aminovinilcetenas coordinadas al metal central (**Esquema de 3.1**).



Esquema 3.1

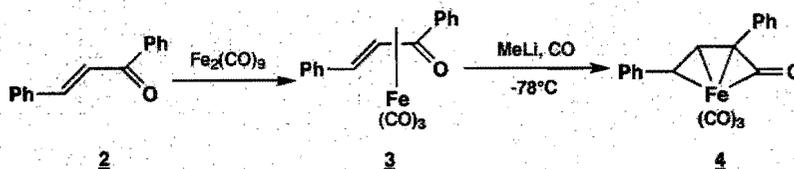
Por otro lado, también fué de interés estudiar el comportamiento de este compuesto con difenilacetileno, a consecuencia del posible intermediario de tipo carbénico (generado por tratamiento térmico de la cetena, especies que han mostrado interaccionar con alquinos en reacciones de benzoanelación-carbonilación⁹³). Finalmente resultó también interesante tratar de sustituir el átomo de oxígeno del ligante cetena por azufre para obtener la correspondiente viniltiocetena, compuestos que no han sido sintetizados, ni como ligantes libres, ni coordinados a algún metal, lo que permite una nueva estrategia para obtener este tipo de compuestos. A continuación se presentan los resultados obtenidos (**Esquema 3.2**).



Esquema 3.2

3.1 OBTENCIÓN DE VINILCETENAS COORDINADAS

El complejo (4), cuya preparación ha sido reportada⁷³, fué obtenido con un 42.6% de rendimiento global, de acuerdo a la siguiente secuencia de reacción:



3.2 REACCIONES CON AMINAS TERCIARIAS

Dado que en la reacción de aminas terciarias bencil- y alilsustituídas en complejos aminocarbena de cromo se ha observado la adición formal de los grupos $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}$, alilo y bencilo a los dos átomos de carbono de la función cetena intermediaria^{93b}, se hizo reaccionar el complejo **4** con un exceso de la dimetilbencil- y dimetilalilamina, en benceno. No hubo reacción a temperatura ambiente después de varias horas, pero cuando se llevó la mezcla a temperatura de reflujo por 24 horas, el complejo inicial desapareció. La mezcla café oscuro fué filtrada a través de alúmina para remover residuos de hierro y se cromatografió por sílica gel. Esto condujo, en el caso de la dimetilbencilamina al aislamiento, en bajo rendimiento, de tres compuestos organometálicos cristalinos, estables al aire y cuyas estructuras pudieron ser establecidas en base a sus datos espectroscópicos y análisis estructural por estudios de rayos-X de monocristal (los datos cristalográficos se encuentran en el apéndice 1) y, en el caso de la dimetilalilamina, pudieron ser aislados y caracterizados cuatro compuestos orgánicos, además de los compuestos organometálicos relacionados a los obtenidos con la dimetilbencilamina.

3.2.1 REACCIÓN CON DIMÉTILBENCILAMINA

El espectro de infrarrojo (IR) del complejo menos polar, al cual le fué asignada la estructura **6** (Esquema 3.2.1), exhibió señales para carbonilos metálicos ($\nu_{\text{M-CO}}$) en 1930 y 1985 cm^{-1} . Su espectro de masas, dió fragmentos que correspondieron a las especies $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}^+$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{24}+\text{CO}$), $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Fe}$, $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{OFe}$, lo cual sugirió que dos unidades $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ se habían acoplado a través de la formación de un enlace carbono-carbono.

El espectro de resonancia magnética de carbono-13 (RMN¹³C) exhibió una señal en δ 214.8 ppm asignada a los CO's terminales unidos al metal y señales para los grupos fenilos entre δ 141.9 y 126 ppm (8 señales) y tres señales en δ 94.5, 90.3 y 58.3 ppm para un sistema π -alilo. Esto indicó que las dos unidades $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ estaban simétricamente enlazadas al metal, conduciendo a

parés de átomos de carbono no-equivalentes.

El espectro de resonancia magnética de protón (**RMN-¹H**) confirmó este punto de vista; ya que además de los protones aromáticos, los cuales mostraron señales entre δ 7.37 y 7.10 ppm (20 H's), se observaron dos señales dobles correspondientes cada una a un protón del sistema π -alilo, en δ 6.37 y δ 2.98 ppm. ($J=9$ Hz). La estructura propuesta fué confirmada por un análisis de **rayos-X** de monocristal, el cual mostró que **6** (**Figura 3.2.1**) resulta de la coordinación de la unidad **C₃₀H₂₄** como un ligante quelato bis(π -alilo) a una unidad **Fe(CO)₂**^{95,96}. La estructura molecular y el esquema de numeración aparece en la **Figura 3.2.1**. Las distancias y ángulos de enlace son listados en las **Tablas 3.2.1** y **3.2.2**.

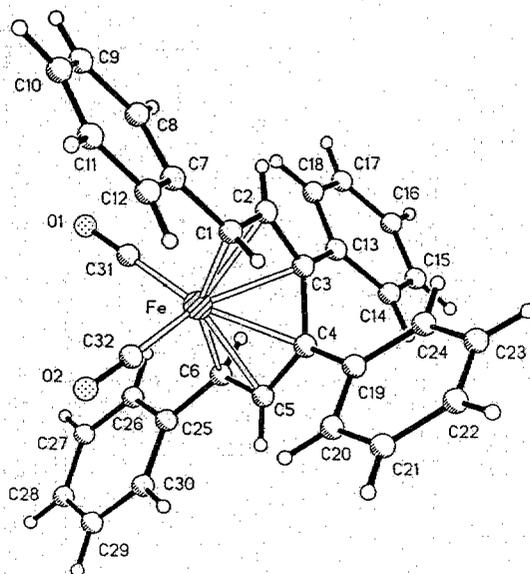


Figura 3.2.1

Tabla 3.2.1
Longitudes de Enlace (Å). Complejo 6

Fe-C(1)	2.143(7)	Fe-C(2)	2.075(6)
Fe-C(3)	2.047(6)	Fe-C(4)	2.036(7)
Fe-C(5)	2.037(7)	Fe-C(6)	2.165(7)
Fe-C(31)	1.754(7)	Fe-C(32)	1.741(8)
C(1)-C(2)	1.403(9)	C(1)-C(7)	1.467(10)
C(2)-C(3)	1.406(9)	C(3)-C(4)	1.496(10)
C(3)-C(13)	1.493(10)	C(4)-C(5)	1.375(10)
C(4)-C(19)	1.499(10)	C(5)-C(6)	1.422(10)
C(6)-C(25)	1.449(10)	C(7)-C(8)	1.387(10)
C(7)-C(12)	1.372(10)	C(8)-C(9)	1.396(12)
C(8)-C(10)	1.343(13)	C(10)-C(11)	1.342(14)
C(11)-C(12)	1.374(11)	C(13)-C(14)	1.371(11)
C(13)-C(18)	1.371(11)	C(14)-C(15)	1.374(13)
C(15)-C(16)	1.346(18)	C(16)-C(17)	1.348(17)
C(17)-C(18)	1.345(13)	C(19)-C(20)	1.402(10)
C(19)-C(24)	1.372(10)	C(20)-C(21)	1.380(13)
C(21)-C(22)	1.367(13)	C(22)-C(23)	1.365(14)
C(23)-C(24)	1.377(12)	C(25)-C(26)	1.382(12)
C(25)-C(30)	1.368(11)	C(26)-C(27)	1.350(14)
C(27)-C(28)	1.342(15)	C(28)-C(29)	1.346(14)
C(29)-C(30)	1.376(13)	C(31)-O(1)	1.149(10)
C(32)-O(2)	1.157(10)		

Tabla 3.2.2

Ángulos de Enlace(°). Complejo 6

C(1)-Fe-C(2)	38.8(3)	C(1)-Fe-C(3)	71.8(3)
C(2)-Fe-C(3)	39.9(2)	C(1)-Fe-C(4)	83.2(3)
C(2)-Fe-C(4)	72.8(3)	C(3)-Fe-C(4)	43.0(3)
C(1)-Fe-C(5)	120.1(2)	C(2)-Fe-C(5)	109.7(3)
C(3)-Fe-C(5)	72.4(3)	C(4)-Fe-C(5)	39.1(3)
C(1)-Fe-C(6)	153.4(3)	C(2)-Fe-C(6)	121.6(3)
C(3)-Fe-C(6)	83.7(3)	C(4)-Fe-C(6)	71.7(3)
C(5)-Fe-C(6)	39.1(3)	C(1)-Fe-C(31)	108.3(3)
C(2)-Fe-C(31)	97.2(3)	C(3)-Fe-C(31)	112.9(3)
C(4)-Fe-C(31)	150.8(3)	C(5)-Fe-C(31)	131.3(3)
C(8)-Fe-C(31)	87.2(3)	C(1)-Fe-C(32)	90.8(3)
C(2)-Fe-C(32)	129.8(3)	C(3)-Fe-C(32)	149.4(3)
C(4)-Fe-C(32)	111.8(3)	C(5)-Fe-C(32)	97.1(3)
C(6)-Fe-C(32)	106.5(3)	C(31)-Fe-C(32)	95.8(4)
Fe-C(1)-C(2)	88.0(4)	Fe-C(1)-C(7)	122.6(5)
C(2)-C(1)-C(7)	123.7(6)	Fe-C(2)-C(1)	73.2(4)
Fe-C(2)-C(3)	69.0(4)	C(1)-C(2)-C(3)	122.0(6)
Fe-C(3)-C(2)	71.2(4)	Fe-C(3)-C(4)	88.1(4)
C(2)-C(3)-C(4)	114.4(5)	Fe-C(3)-C(13)	129.9(5)
C(2)-C(3)-C(13)	125.0(6)	C(4)-C(3)-C(13)	120.6(6)
Fe-C(4)-C(3)	68.9(4)	Fe-C(4)-C(5)	71.9(4)
C(3)-C(4)-C(5)	115.7(6)	Fe-C(4)-C(19)	129.3(5)
C(3)-C(4)-C(19)	119.3(6)	C(5)-C(4)-C(19)	124.9(6)
Fe-C(5)-C(4)	69.0(4)	Fe-C(5)-C(6)	73.9(4)
C(4)-C(5)-C(6)	123.4(6)	Fe-C(6)-C(5)	66.9(4)
Fe-C(6)-C(25)	121.9(5)	C(5)-C(6)-C(25)	123.2(6)
C(1)-C(7)-C(8)	121.9(6)	C(1)-C(7)-C(12)	120.9(6)
C(8)-C(7)-C(12)	117.2(7)	C(7)-C(8)-C(9)	121.3(7)
C(8)-C(9)-C(10)	118.3(8)	C(9)-C(10)-C(11)	121.9(9)
C(10)-C(11)-C(12)	120.0(8)	C(7)-C(12)-C(11)	121.1(8)
C(3)-C(13)-C(14)	120.7(7)	C(3)-C(13)-C(18)	120.8(7)
C(14)-C(13)-C(18)	118.4(7)	C(13)-C(14)-C(15)	120.2(8)
C(14)-C(15)-C(16)	120.1(10)	C(15)-C(16)-C(17)	119.5(11)
C(16)-C(17)-C(18)	121.6(10)	C(13)-C(18)-C(17)	120.1(8)
C(4)-C(19)-C(20)	121.1(7)	C(14)-C(19)-C(24)	119.9(7)
C(20)-C(19)-C(24)	119.0(7)	C(19)-C(20)-C(21)	118.9(8)
C(20)-C(21)-C(22)	121.4(8)	C(21)-C(22)-C(23)	119.8(8)
C(22)-C(23)-C(24)	120.3(8)	C(19)-C(24)-C(23)	120.8(8)
C(6)-C(25)-C(30)	119.8(7)	C(6)-C(25)-C(30)	124.8(7)
C(26)-C(25)-C(30)	118.8(7)	C(25)-C(26)-C(27)	123.0(8)
C(26)-C(27)-C(28)	121.1(9)	C(27)-C(28)-C(29)	117.2(9)
C(28)-C(29)-C(30)	123.0(9)	C(25)-C(30)-C(29)	120.1(8)
Fe-C(31)-O(1)	177.2(7)	Fe-C(32)-O(2)	178.4(7)

Al segundo complejo se le asignó la estructura **Z** (Esquema 3.2.1). Su espectro de IR presentó dos absorciones fuertes en 2000 y 1945 cm^{-1} correspondientes a los ligantes CO 's unidos al metal y una absorción de intensidad media en 1670 cm^{-1} , asignada a una vibración $\text{C}=\text{O}$ de una cetona conjugada. El fragmento $m/z=524$ en el espectro de masas ($\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Fe}$), sugirió de nuevo que dos unidades $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ se habían acoplado, pero con la inserción adicional de un grupo CO .

El espectro de RMN^1H confirmó esta suposición. Además de las señales debidas a los protones aromáticos, entre δ 7.20 y 7.60 ppm (20 H's), se observaron dos señales dobles a δ 6.60 ($J=9\text{Hz}$) y 4.80 ($J=9\text{Hz}$) ppm, asignadas a los protones del sistema π -alilo. El espectro de RMN^{13}C confirmó la presencia de una cetona no-saturada, al presentar una señal en δ 181.0 ppm; adicionalmente se observaron tres tipos de carbonos con señales en δ 96.0, 83.0 y 66.0 ppm, asignadas a los carbonos del sistema π -alilo. Todo lo anterior indicó que las dos unidades $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ unidas por medio de un carbonilo puente, se encuentran en ambientes similares. Esto fué confirmado por un estudio de difracción de rayos-X del complejo **Z**, Figura 3.2.2, en donde se observa que los átomos $\text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-C}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)$ están simétricamente coordinados al centro metálico (simetría pseudoaxial, excluyendo a los cuatro anillos aromáticos), como dos sistemas π -alílicos unidos por el grupo carbonilo. Las longitudes de enlace para los sistemas π -alílicos son similares (de 1.396(5) Å a 1.420(4) Å). Lo mismo sucede para las distancias $\text{C}(3)\text{-C}(4)$ y $\text{C}(4)\text{-C}(5)$, 1.500(4) Å, enlaces que conectan a los sistemas π -alílicos al grupo carbonilo. (Tablas 3.2.3 y 3.2.4).

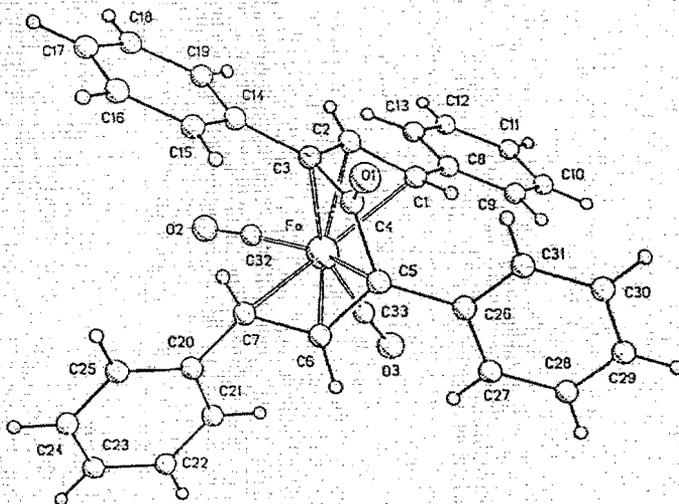


FIGURA 3.2.2

Tabla 3.2.3
Longitudes de Enlace (Å). Complejo 7

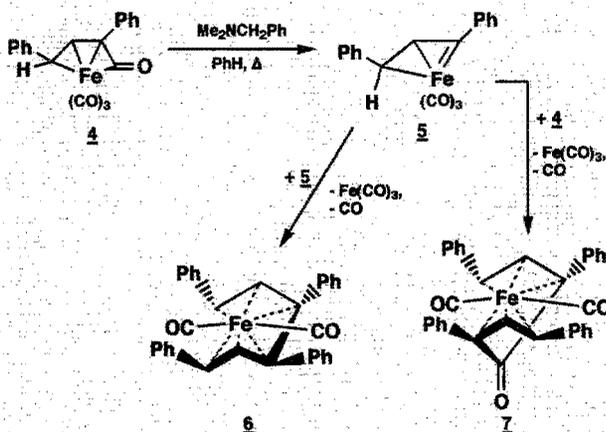
Fe-C(1)	2.172(3)	Fe-C(2)	2.068(3)
Fe-C(3)	2.158(2)	Fe-C(5)	2.151(3)
Fe-C(6)	2.068(3)	Fe-C(7)	2.167(4)
Fe-C(32)	1.778(4)	Fe-C(33)	1.771(3)
C(1)-C(2)	1.396(5)	C(1)-C(8)	1.480(4)
C(2)-C(3)	1.420(4)	C(3)-C(4)	1.500(4)
C(3)-C(14)	1.487(5)	C(4)-O(1)	1.208(3)
C(4)-C(5)	1.507(4)	C(5)-C(6)	1.407(4)
C(9)-C(26)	1.495(5)	C(6)-C(7)	1.409(5)
C(7)-C(20)	1.475(4)	C(8)-C(9)	1.395(5)
C(8)-C(13)	1.379(4)	C(9)-C(10)	1.375(5)
C(10)-C(11)	1.378(5)	C(11)-C(12)	1.382(6)
C(12)-C(13)	1.379(5)	C(14)-C(15)	1.391(4)
C(14)-C(19)	1.392(4)	C(15)-C(16)	1.378(6)
C(16)-C(17)	1.364(5)	C(17)-C(18)	1.366(5)
C(18)-C(19)	1.387(6)	C(20)-C(21)	1.391(4)
C(20)-C(25)	1.373(6)	C(21)-C(22)	1.370(5)
C(22)-C(23)	1.356(8)	C(23)-C(24)	1.358(6)
C(24)-C(25)	1.393(6)	C(26)-C(27)	1.393(4)
C(26)-C(31)	1.382(4)	C(27)-C(28)	1.370(6)
C(28)-C(29)	1.365(6)	C(29)-C(30)	1.359(5)
C(30)-C(31)	1.382(6)	C(32)-O(2)	1.145(5)
C(33)-O(3)	1.146(4)		

Tabla 3.2.4

Angulos de Enlace(°). Complejo 7			
C(1)-Fe-C(2)	38.3(1)	C(1)-Fe-C(3)	70.0(1)
C(2)-Fe-C(3)	39.2(1)	C(1)-Fe-C(5)	83.0(1)
C(2)-Fe-C(5)	91.3(1)	C(3)-Fe-C(5)	70.3(1)
C(1)-Fe-C(6)	120.8(1)	C(2)-Fe-C(6)	126.0(1)
C(3)-Fe-C(6)	92.7(1)	C(5)-Fe-C(6)	38.9(1)
C(1)-Fe-C(7)	148.8(1)	C(2)-Fe-C(7)	124.1(1)
C(3)-Fe-C(7)	85.5(1)	C(5)-Fe-C(7)	70.2(1)
C(6)-Fe-C(7)	38.8(1)	C(1)-Fe-C(32)	115.1(1)
C(2)-Fe-C(32)	94.3(3)	C(3)-Fe-C(32)	100.4(1)
C(5)-Fe-C(32)	156.4(1)	C(6)-Fe-C(32)	123.7(2)
C(7)-Fe-C(32)	87.8(1)	C(1)-Fe-C(33)	89.8(1)
C(2)-Fe-C(33)	124.0(1)	C(3)-Fe-C(33)	159.2(2)
C(5)-Fe-C(33)	103.3(1)	C(6)-Fe-C(33)	98.9(1)
C(7)-Fe-C(33)	111.6(1)	C(32)-Fe-C(33)	92.3(1)
Fe-C(1)-C(2)	66.8(2)	Fe-C(1)-C(8)	122.5(2)
C(2)-C(1)-C(8)	123.7(2)	Fe-C(2)-C(1)	74.9(2)
Fe-C(2)-C(3)	73.8(2)	C(1)-C(2)-C(3)	123.8(2)
Fe-C(3)-C(2)	67.0(1)	Fe-C(3)-C(4)	89.1(1)
C(2)-C(3)-C(4)	117.1(3)	Fe-C(3)-C(14)	123.8(2)
C(2)-C(3)-C(14)	121.4(2)	C(4)-C(3)-C(14)	120.2(2)
C(3)-C(4)-O(1)	124.5(2)	C(3)-C(4)-C(5)	111.3(2)
O(1)-C(4)-C(5)	124.3(3)	Fe-C(5)-C(4)	89.2(2)
Fe-C(5)-C(6)	67.4(2)	C(4)-C(5)-C(6)	117.1(3)
Fe-C(5)-C(26)	124.8(2)	C(14)-C(5)-C(26)	120.3(3)
C(6)-C(5)-C(26)	120.9(2)	Fe-C(6)-C(5)	73.7(2)
Fe-C(6)-C(7)	74.4(2)	C(5)-C(6)-C(7)	123.7(2)
Fe-C(7)-C(6)	66.8(2)	Fe-C(7)-C(20)	123.5(2)
C(6)-C(7)-C(20)	121.4(2)	C(1)-C(8)-C(9)	118.2(3)
C(1)-C(8)-C(13)	123.8(3)	C(9)-C(8)-C(13)	118.0(3)
C(8)-C(9)-C(10)	121.1(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.0(4)
C(10)-C(11)-C(12)	119.6(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120.2(3)
C(8)-C(13)-C(12)	121.0(4)	C(3)-C(14)-C(15)	121.9(3)
C(3)-C(14)-C(19)	121.0(3)	C(15)-C(14)-C(19)	117.0(3)
C(14)-C(15)-C(16)	121.1(3)	C(15)-C(16)-C(17)	121.1(3)
C(16)-C(17)-C(18)	119.2(4)	C(17)-C(18)-C(19)	120.5(3)
C(14)-C(19)-C(18)	121.1(3)	C(7)-C(20)-C(21)	122.4(3)
C(7)-C(20)-C(25)	119.9(2)	C(21)-C(20)-C(25)	117.7(3)
C(20)-C(21)-C(22)	121.7(4)	C(21)-C(22)-C(23)	119.7(3)
C(22)-C(23)-C(24)	120.2(4)	C(23)-C(24)-C(25)	120.6(5)
C(5)-C(26)-C(31)	121.6(2)	C(27)-C(26)-C(31)	117.4(3)
C(26)-C(27)-C(28)	120.7(3)	C(27)-C(28)-C(29)	121.1(3)
C(28)-C(29)-C(30)	119.1(4)	C(29)-C(30)-C(31)	120.7(4)
C(26)-C(31)-C(30)	121.0(3)	Fe-C(32)-O(2)	174.5(3)
Fe-C(33)-O(3)	176.1(3)		

Diferentes autores han observado que la descarbonilación térmica o fotoquímica de cetenas coordinadas a metales de transición, especialmente en las de hierro^{45,74b,97}, conduce a la formación de complejos carbénicos⁹⁷, o a productos orgánicos que resultan de la descomposición o el acoplamiento de dos unidades carbénicas⁹⁸. Esta última reacción probablemente conduce al complejo **6**, ya sea vía el carbeno libre o el carbeno en forma del complejo **5**.

La formación del complejo **7** puede ser explicada por el acoplamiento de un carbeno, ya sea libre o coordinado, con una cetena libre o coordinada, es lo que probablemente ocurre durante la transformación **4** \Rightarrow **7**, lo cual no había sido descrito anteriormente en la literatura (Esquema 3.2.1).



Esquema 3.2.1

La presencia de la amina no es necesaria para la formación de los complejos descritos anteriormente, lo cual fué demostrado al tratar el complejo **4**, bajo las mismas condiciones y en ausencia de amina, obteniéndose los complejos **6** y **7** (%R= 6.6 y 2.14, respectivamente).

Al complejo más polar, aislado como cristales amarillos, se le asignó la estructura **6** (Esquema 3.2.2), principalmente en base a su estudio de difracción de rayos-X de monocristal.

Una combinación de IR, RMN de ^1H y ^{13}C fueron usados para su caracterización parcial. El IR reveló la presencia de grupos CO 's metálicos, con absorciones en 2040 , 1970 y 1920 cm^{-1} , aunque esta última presentó un ensanchamiento hasta cerca de los 1850 cm^{-1} . El espectro de RMN ^1H presentó una señal simple en δ 6.20 ppm, indicando la presencia de un solo protón olefinico por dos grupos fenilo. Aunado a lo anterior se observaron dos señales simples, una en δ 3.62

correspondiente a los dos grupos metilo y la otra en 2.18 ppm, asignada a los protones bencílicos, indicando la presencia de un equivalente de dimetilbencilamina en este complejo. Esto fué confirmado por el espectro de **RMN¹³C**, con señales para la amina en δ 62.42 (carbono bencílico) y 43.0 ppm (carbonos de los metilos), desplazadas a campo alto con respecto a las señales de la amina libre (δ 64.43 y 45.35 ppm, respectivamente). Adicionalmente, se observó una señal para un grupo **CO** no terminal en δ 169.5 ppm.

En el espectro de masas, se observó el fragmento a $m/z=500$ [**M⁺-(CH₃)₂NCH₂Ph**] con pérdidas sucesivas de 28 unidades para más de tres carbonilos, lo cual sugirió la presencia de dos centros metálicos y un fragmento a $m/z=135$, pico base, correspondiente a la amina libre.

De acuerdo a estos datos se puede pensar en la deprotonación del complejo **4** por la amina. Finalmente, la estructura de **8** pudo ser establecida por el análisis de difracción de **rayos-X** del complejo. La estructura molecular se muestra en la **Figura 3.2.3** (Tablas 3.2.5 y 3.2.6).

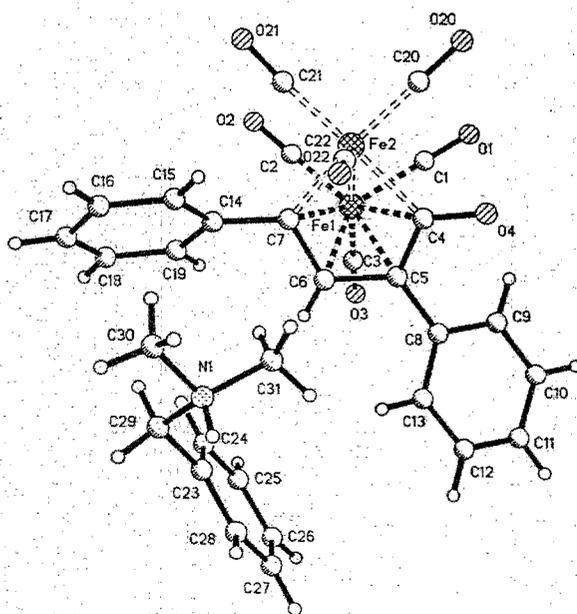


Figura 3.2.3

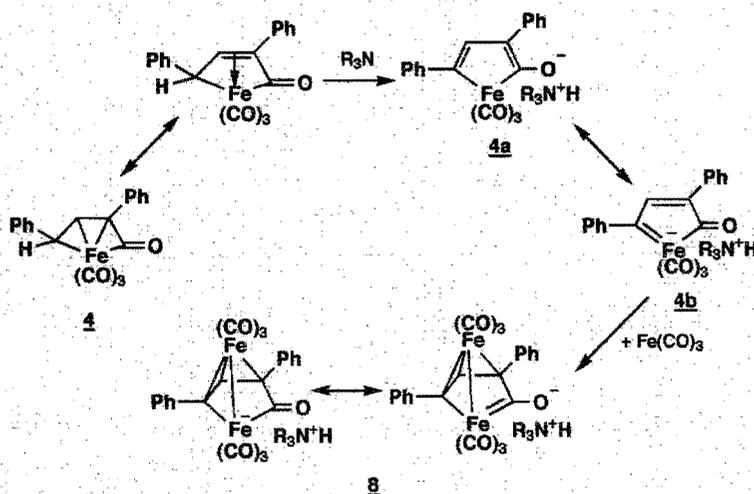
Tabla 3.2.5

Longitudes de Enlace (Å). Complejo 8			
Fe(1)-C(1)	1.80(1)	Fe(1)-C(2)	1.79(2)
Fe(1)-C(3)	1.79(2)	Fe(1)-C(5)	2.130(9)
Fe(1)-C(6)	2.05(1)	Fe(1)-C(7)	2.09(1)
Fe(1)-Fe(2)	2.564(3)	C(1)-O(1)	1.13(2)
C(2)-O(2)	1.11(2)	C(3)-O(3)	1.11(2)
C(4)-O(4)	1.27(1)	C(4)-C(5)	1.43(2)
C(4)-Fe(2)	1.98(1)	C(5)-C(6)	1.42(2)
C(5)-C(8)	1.47(2)	C(6)-C(7)	1.41(2)
C(7)-C(14)	1.46(2)	C(7)-Fe(2)	1.97(1)
C(8)-C(9)	1.39(2)	C(8)-C(13)	1.37(2)
C(9)-C(10)	1.39(3)	C(10)-C(11)	1.36(2)
C(11)-C(12)	1.34(3)	C(12)-C(13)	1.37(2)
C(14)-C(15)	1.38(2)	C(14)-C(19)	1.36(2)
C(15)-C(16)	1.40(2)	C(16)-C(17)	1.34(2)
C(17)-C(18)	1.32(3)	C(18)-C(19)	1.39(2)
Fe(2)-C(20)	1.79(2)	Fe(2)-C(21)	1.81(2)
Fe(2)-C(22)	1.71(1)	C(20)-O(20)	1.14(2)
C(21)-O(21)	1.14(2)	C(22)-O(22)	1.18(2)
C(23)-C(24)	1.40(2)	C(23)-C(28)	1.35(3)
C(23)-C(29)	1.48(3)	C(24)-C(25)	1.37(4)
C(25)-C(26)	1.33(4)	C(26)-C(27)	1.39(3)
C(27)-C(28)	1.38(4)	C(29)-N(1)	1.51(2)
N(1)-C(30)	1.49(2)	N(1)-C(31)	1.48(2)

Tabla 3.2.6

Angulos de Enlace(°). Complejo 8			
C(1)-Fe(1)-C(2)	100.3(6)	C(1)-Fe(1)-C(3)	99.1(6)
C(2)-Fe(1)-C(3)	95.9(7)	C(1)-Fe(1)-C(5)	96.8(5)
C(2)-Fe(1)-C(5)	158.9(6)	C(3)-Fe(1)-C(5)	93.4(5)
C(1)-Fe(1)-C(6)	135.8(5)	C(2)-Fe(1)-C(6)	120.6(5)
C(3)-Fe(1)-C(6)	93.2(5)	C(5)-Fe(1)-C(6)	39.8(5)
C(1)-Fe(1)-C(7)	135.8(6)	C(2)-Fe(1)-C(7)	89.2(6)
C(3)-Fe(1)-C(7)	123.0(5)	C(5)-Fe(1)-C(7)	69.9(5)
C(6)-Fe(1)-C(7)	39.8(5)	C(1)-Fe(1)-Fe(2)	87.2(5)
C(2)-Fe(1)-Fe(2)	94.5(6)	C(3)-Fe(1)-Fe(2)	166.7(3)
C(5)-Fe(1)-Fe(2)	74.1(3)	C(6)-Fe(1)-Fe(2)	74.3(4)
C(7)-Fe(1)-Fe(2)	48.8(3)	Fe(1)-C(1)-O(1)	177.5(14)
Fe(1)-C(2)-O(2)	176.9(16)	Fe(1)-C(3)-O(3)	178.7(12)
O(4)-C(4)-C(5)	123.5(12)	O(4)-C(4)-Fe(2)	124.6(9)
C(5)-C(4)-Fe(2)	111.9(8)	Fe(1)-C(5)-C(4)	87.3(6)
Fe(1)-C(5)-C(6)	66.9(6)	C(4)-C(5)-C(6)	112.3(12)
Fe(1)-C(5)-C(8)	124.6(8)	C(4)-C(5)-C(8)	124.3(11)
C(6)-C(5)-C(8)	121.8(11)	Fe(1)-C(6)-C(5)	73.3(6)
Fe(1)-C(6)-C(7)	71.6(6)	C(5)-C(6)-C(7)	117.0(11)
Fe(1)-C(7)-C(6)	68.6(7)	Fe(1)-C(7)-C(14)	129.2(7)
C(6)-C(7)-C(14)	118.4(11)	Fe(1)-C(7)-Fe(2)	78.3(4)
C(6)-C(7)-Fe(2)	111.8(9)	C(14)-C(7)-Fe(2)	128.7(9)
C(5)-C(8)-C(9)	121.3(11)	C(5)-C(8)-C(13)	121.3(13)
C(9)-C(8)-C(13)	117.2(14)	C(8)-C(9)-C(10)	120.8(13)
C(9)-C(10)-C(11)	120.7(17)	C(10)-C(11)-C(12)	118.0(17)
C(11)-C(12)-C(13)	122.9(14)	C(8)-C(13)-C(12)	120.3(15)
C(7)-C(14)-C(15)	120.0(11)	C(7)-C(14)-C(19)	124.3(13)
C(15)-C(14)-C(19)	115.4(13)	C(14)-C(15)-C(16)	121.5(13)
C(15)-C(16)-C(17)	120.8(15)	C(16)-C(17)-C(18)	118.2(15)
C(17)-C(18)-C(19)	122.0(15)	C(14)-C(19)-C(18)	122.1(15)
Fe(1)-Fe(2)-C(4)	65.6(3)	Fe(1)-Fe(2)-C(7)	52.8(4)
C(4)-Fe(2)-C(7)	83.7(5)	Fe(1)-Fe(2)-C(20)	108.0(5)
C(4)-Fe(2)-C(20)	89.3(6)	C(7)-Fe(2)-C(20)	160.7(6)
Fe(1)-Fe(2)-C(21)	102.7(4)	C(4)-Fe(2)-C(21)	168.0(5)
C(7)-Fe(2)-C(21)	91.2(5)	C(20)-Fe(2)-C(21)	99.0(6)
Fe(1)-Fe(2)-C(22)	142.3(5)	C(4)-Fe(2)-C(22)	91.1(6)
C(7)-Fe(2)-C(22)	97.5(6)	C(20)-Fe(2)-C(22)	100.6(6)
C(21)-Fe(2)-C(22)	100.3(7)	Fe(2)-C(20)-O(20)	178.2(13)
Fe(2)-C(21)-O(21)	177.0(11)	Fe(2)-C(22)-O(22)	177.5(14)
C(24)-C(23)-C(28)	119.0(19)	C(24)-C(23)-C(29)	116.1(1)
C(28)-C(23)-C(29)	125.0(14)	C(23)-C(24)-C(25)	118.2(18)
C(24)-C(25)-C(26)	124.2(19)	C(25)-C(26)-C(27)	117.4(27)
C(26)-C(27)-C(28)	120.2(20)	C(23)-C(28)-C(27)	121.0(15)
C(23)-C(29)-N(1)	113.2(13)	C(29)-N(1)-C(30)	108.1(10)
C(29)-N(1)-C(31)	112.6(10)	C(30)-N(1)-C(31)	110.1(10)

La formación del complejo **8** puede ser explicada considerando una de las estructuras contribuyentes del complejo inicial **4** (Esquema 3.2.2)^{98,99}. Este complejo puede ser considerado como una ferraciliclopentenona enolizable, con un protón benílico lábil. El tratamiento con una base, por ejemplo $R_3N=$ dimetilbencilamina, puede conducir al correspondiente enolato de amonio **4a**, en el cual la carga negativa puede deslocalizarse sobre todo el sistema cíclico, una de cuyas estructuras contribuyentes sería **4b**. La coordinación de **4b** a una segunda unidad $Fe(CO)_3$ podría dar lugar a la formación del complejo **8**, en el cual la carga negativa esté de nueva cuenta deslocalizada.



Esquema 3.2.2

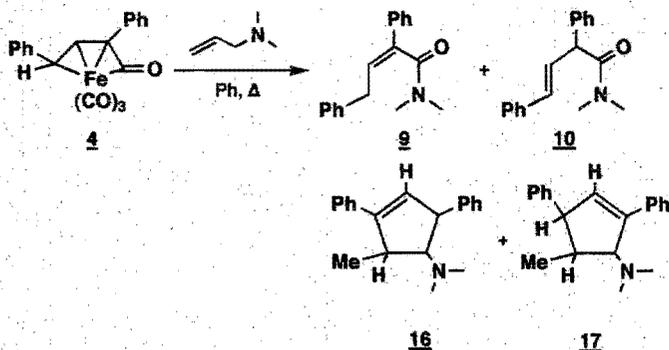
La distancia de enlace $C(4)-O(4)$ de $1.27(1)\text{\AA}$, es ligeramente mayor a la encontrada en las distancias $C-O$ de complejos metal-acilo [$1.204(3)\text{\AA}$ ⁴⁵ y $1.191(2)\text{\AA}$ ⁶⁰] lo cual apoya esta hipótesis.

3.2.2 REACCIÓN CON DIMETILALILAMINA

La reacción del complejo **4** con dimetilalilamina da, bajo las mismas condiciones descritas para la dimetilbencilamina, una mezcla de tres complejos que fueron separados por cromatografía en sílica gel.

Los datos espectroscópicos de los dos primeros fueron idénticos a **6** y **7**. El complejo análogo a **8** (la dimetilbencilamina siendo reemplazada por la dimetilalilamina) no fue caracterizado.

Además de estos complejos, cuatro compuestos orgánicos pudieron ser aislados, de los cuales, dos no habían sido reportados (**16** y **17**, Esquema 3.2.3).



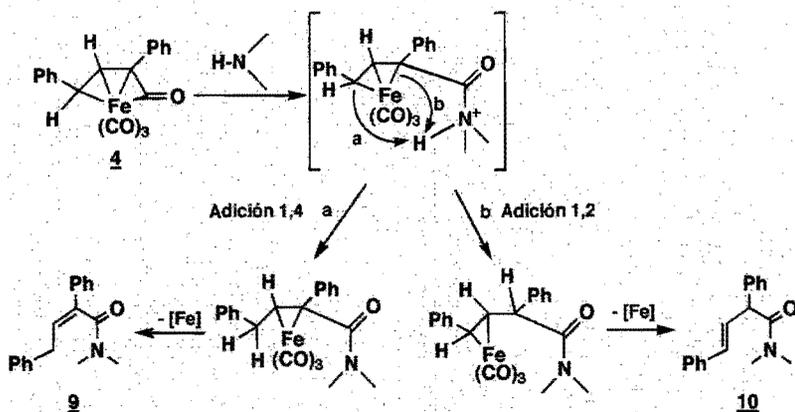
Esquema 3.2.3

El compuesto menos polar, obtenido como un aceite (8.5%), resultó ser una mezcla de las amidas **9** y **10**, de acuerdo a las siguientes evidencias. Tanto el espectro de masas como los de RMN^1H y ^{13}C , fueron consistentes con la formulación $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}$ ($m/z = 265$, 23%), indicando la pérdida del grupo alilo. El espectro de RMN^1H confirmó la presencia de grupos fenilo (δ 7.34-7.25 ppm) y metilo (δ 3.10, 2.98 y 2.86 ppm).

En concordancia a la estructura **9**, señales asociadas con tres protones aparecen como un triplete en δ 6.22 ppm (1H, protón vinílico) y como un doblete en δ 3.55 ppm (2H, protones alílicos). En el espectro de RMN^{13}C , una señal en δ 169.87 confirmó la presencia del CO del grupo amida.

Un segundo isómero (presente en la mezcla en aprox. 14%) dió una serie de señales en RMN^1H en δ 6.65 (1H, dd), 6.35 (1H, d) y 4.55 (1H, d), asignadas a la amida no conjugada **10**. La estructura de los dos productos pudieron ser confirmadas por comparación de los datos espectroscópicos de **9** y **10**, preparadas por la reacción del complejo **4** con dimetilamina. En esta última reacción, los dos isómeros fueron formados en una mezcla 97.3/2.7 %, como resultado de la adición **1,4** y **1,2** de la amina a la función ceteno (Esquema 3.2.4).

Los compuestos más polares fueron obtenidos como un aceite (44% de rendimiento, con respecto al complejo inicial **4**). El espectro de RMN^1H estableció la presencia de dos isómeros los cuales pudieron ser separados por cromatografía de capa fina preparativa.



Esquema 3.2.4

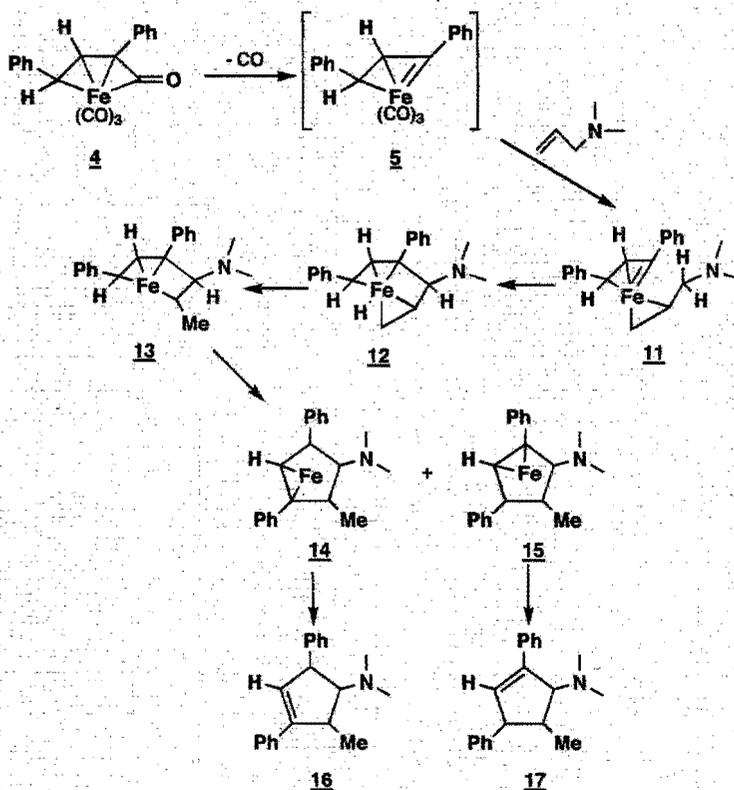
Los espectros de masas de los compuestos separados concordaron con la formulación $C_{20}H_{23}N$, resultando de la adición de la amina a la unidad $C_{15}H_{12}$, esto es, del carbeno resultante de la descarbonilación del complejo **4**. La estructura de los dos compuestos pudo ser finalmente asignada por espectroscopía de RMN^1H y ^{13}C .

Al menos polar de los compuestos se le asignó la estructura **16**. El espectro de RMN^1H mostró señales para diez protones aromáticos, entre δ 7.66 y 7.22 ppm, para un protón olefínico en δ 6.12 ppm (m), para un protón $N-C(H)$ en δ 4.06 ppm (m), para un protón bencílico, en δ 3.39 ppm (m) y para un protón geminado a un grupo metilo de la agrupación $-C(H)CH_3$, observada como una señal doble ($J = 12$ Hz), en δ 1.32 ppm. Experimentos de irradiación y en dos dimensiones, confirmaron las asignaciones. El espectro de $RMN^{13}C$ estuvo en concordancia con la estructura asignada.

A la segunda amina le fué asignada la estructura **17**. Su espectro de RMN^1H mostró señales para el protón olefínico, en δ 5.98 ppm (m), para el protón $NC(H)$ en δ 3.99 (m), para el protón bencílico a δ 2.98 (m), y para el protón geminado al grupo metilo en δ 3.23 ppm. Una señal simple en δ 2.34, para los NMe_2 y una señal doble para el grupo metilo $CH(CH_3)$ en δ 1.21 ppm.

Las aminas **16** y **17** son el resultado de una cicloadición entre **4** y la amina terciaria con pérdida de CO y de la unidad $Fe(CO)_3$, junto con la isomerización del doble enlace terminal a una posición interna. Ambas reacciones probablemente involucran al centro metálico. Es conocido que, además de las reacciones de acoplamiento, los complejos carbénicos de hierro sufren reacciones de ciclopropanación y homología con olefinas **100**, **101**. Otra ruta, aunque menos

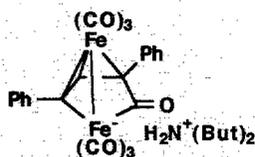
estudiada, es su inserción dentro de enlaces C-H, y especialmente dentro de enlaces C-H en posiciones alílicas o en la posición α a heteroátomos¹⁰². Es probable que esta última reacción es la que se lleva a cabo durante la interacción del complejo **4** con la dimetililamina. El complejo vinilcarbeno **5** puede reaccionar con el doble enlace C=C de la amina para dar el complejo **11**. La inserción de la función carbeno dentro del enlace C-H alílico, seguido por migración de hidruro podría dar el intermediario **13**, vía **12**, el cual finalmente, después de acoplamiento carbono-carbono y desplazamiento de hidruro, podría dar tanto **16** como **17** (Esquema 3.2.5).



Esquema 3.2.5

Dado que tales inserciones C-H no fueron observadas en el caso de la dimetilbencilamina, la presencia de un doble enlace, y su coordinación al metal, parece ser un prerrequisito para que se efectúe esta reacción.

Esta idea fue parcialmente confirmada cuando se hizo la interacción del complejo **4** con trietilamina y dibutilamina, en las que no pudo detectarse la formación de ciclopentilaminas, dando con la primera una mezcla compleja de productos de la cual no fué posible aislar e identificar alguno de ellos. Sin embargo, con dibutilamina se pudo aislar e identificar el complejo **6** y el complejo análogo a **6**, en donde se reemplazó la dimetilbencilamina por la dibutilamina, dando **20**.

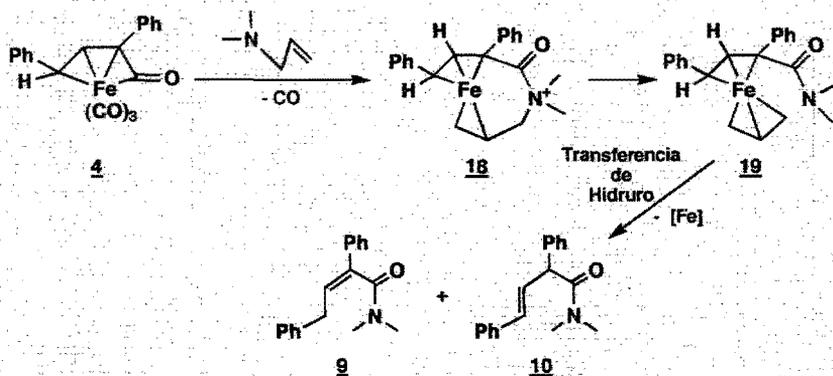


20

El complejo **20**, mostró una espectroscopía muy semejante a la de **6**, dando señales en el infrarrojo en 2040, 2000, 1977, 1957 y 1920 cm^{-1} y el espectro de masas mostró el mismo fragmento a $m/z=500$ [$\text{M}^+-(\text{But})_2\text{NH}$]. En el espectro de RMN^1H , se observaron las señales debidas a los protones aromáticos en δ 7.4-7.2, la señal simple del protón olefínico en δ 6.2 y señales debidas a la dibutilamina en δ 4.2 (s, ancho, 2H, N^+H_2), 2.4 (s, ancho, 4H, NCH_2), 1.4 (s, ancho, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.2 (s, ancho, 4H, CH_2CH_3) y a 0.9 (t, 6H, CH_3). En el espectro de RMN^{13}C , se observó la señal del grupo CO no terminal en δ 173.1 y las señales debidas al esqueleto de la amina a δ 48.0, 29.7, 19.8 y 13.5, ligeramente desplazadas a campo bajo, indicando la protonación del átomo de nitrógeno.

En el caso de la formación de las amidas **9** y **10**, la reacción de adición de la amina se lleva a cabo sobre el complejo **4** antes de que ocurra la reacción de descarboxilación, lo cual podría conducir a la formación del ílido de nitrógeno **18**, el cual presenta una reacción de reordenamiento para dar **9** y **10**, con la pérdida del grupo alilo, vía **19**. (Esquema 3.2.6).

Es interesante hacer notar que el mismo tipo de reacción ha sido observada por Osborn¹⁰³ durante la interacción de aminas terciarias con complejos de paladio de cetenas coordinadas y por Watanabe¹⁰⁴ durante la interacción de difenilcetena con dimetilalilamina en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, en ambos casos se pudo establecer la ruptura del enlace N-C con pérdida del grupo alilo, aunque no discuten como es que se llevan a cabo.



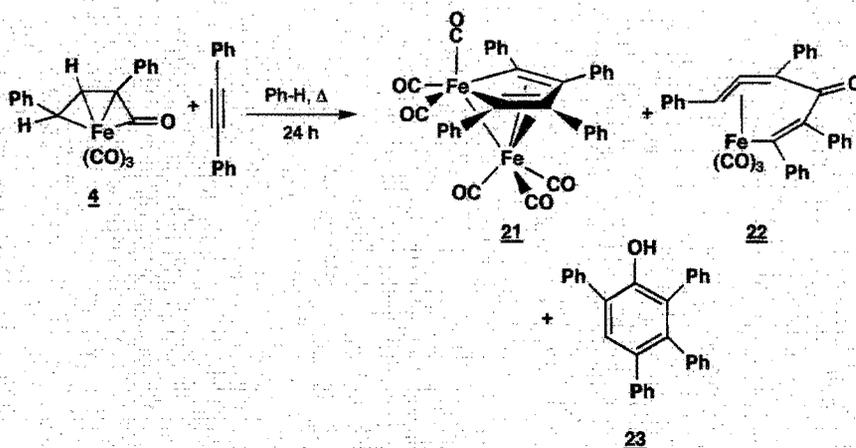
Esquema 2.3.6

3.3 REACCIÓN CON DIFENILACETILENO

Desde el descubrimiento de la reacción de benzanelación-carbonilación que se efectúa entre complejos carbénicos de Fischer con alquinos¹⁰⁵, ha habido un interés creciente en esta área. Se ha propuesto que esta reacción involucra un complejo η^4 -vinilcetena como intermediario¹⁰⁶, lo cual ha sido probado para complejos de cromo y cobalto¹⁰⁷ y, dado que durante el estudio de la reactividad del complejo **4** hacia aminas terciarias para dar los nuevos complejos de hierro **6**, y **7**, y las aminas **16** y **17**, se propone un mecanismo que involucra al intermediario carbénico **5**, enfocamos nuestra atención a la reacción del complejo **4** con difenilacetileno.

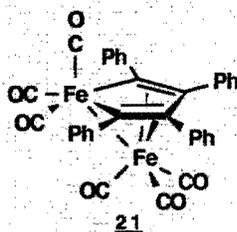
El complejo **4**, se hizo reaccionar con difenilacetileno, durante 24 hs a temperatura de reflujo de benceno. De la mezcla de reacción fué posible aislar tres productos por cromatografía en columna (Esquema 3.3.1), dos de los cuales indicaron ser de naturaleza organometálica, debido a la presencia en su espectro de infrarrojo de señales en la región de carbonilos metálicos terminales, y el compuesto más polar, debido a la ausencia de este tipo de señales, indicó su naturaleza orgánica.

El menos polar de los compuestos mostró en su espectro de infrarrojo un patrón complejo de señales en la región de carbonilos terminales, lo que dió indicios de la presencia de más de un centro metálico (2070, 2020, 1992 y 1915 cm^{-1}). Su espectro de masas mostró el fragmento $m/z = 636$ como ión molecular. En el espectro de RMN^1H sólo se observaron señales para protones aromáticos entre δ 7.15- δ 6.93 ppm, indicando el posible acoplamiento de unidades de difenilacetileno. Ya que entre los productos más comunes de la reacción de carbonilos de hierro con alquinos se encuentran los complejos ferraciclopentadienhierro, llamados también



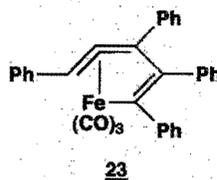
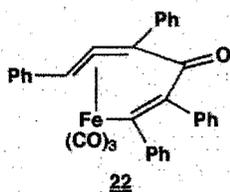
Esquema 3.3.1

tricarbonilferroles¹⁰⁸, se pensó en la formación del correspondiente derivado tetrafenilo, lo cual fué confirmado por el espectro de RMN^{13}C , que mostró señales en δ 215.14, 211.39 y 203.64 ppm, asignadas a los carbonilos terminales, en δ 179.98 ppm asignada al carbono vinílico unido al metal, en δ 148.02 ppm, señal correspondiente al carbono vinílico no unido al metal y seis señales entre δ 136.43-126.13 ppm para los carbonos aromáticos, señales que corresponden a las reportadas para el complejo dinuclear **21**.¹⁰⁹



El espectro de infrarrojo del segundo compuesto mostró tres señales en la región de carbonilos metálicos en 2060, 2020 y 1987 cm^{-1} . El espectro de masas de impacto electrónico no fué muy informativo, por lo que fué necesario realizarlo por la técnica de bombardeo de átomos rápidos (Fast Atom Bombardment, FAB), la presencia de fragmentos con $m/z = 539$ y 538 (M^+H y M^+) y pérdidas sucesivas de tres unidades de CO , en $m/z = (511)510$, (483)482 y (455)454, indicaron el posible acoplamiento de una unidad difenilacetileno ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) con el complejo **4**

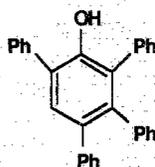
($C_{16}H_{12}OFe(CO)_3$). Los espectros de RMN^1H y ^{13}C apoyan esta idea. En el espectro de RMN^1H se observaron señales entre δ 7.38-6.93 ppm, las cuales integraron para 20 protones de tipo aromático, así como dos señales dobles en δ 5.46 y 3.21 ppm ($J=12$ Hz), las cuales integraron para un protón y que corresponden a un sistema π -alílico. El espectro de $RMN^{13}C$ mostró señales a δ 210.45 ppm, típica de carbonilos terminales y en δ 168.02 y 149.32 ppm, las cuales indican un sistema semejante al encontrado en el ferrol del complejo **21**, aunque desplazadas a campo alto. Cuatro señales entre δ 140.95 y 131.23 ppm, indican la presencia de cuatro diferentes carbonos ipso de tipo aromático. Señales entre δ 129.02 y 125.27 ppm (9 señales), corresponden a los otros carbonos aromáticos y tres señales en δ 107.12, 75.2 y 67.58 ppm, las cuales se asignaron a un sistema π -alílico. Con estos datos es posible definir las estructuras **22** y **23**:



La masa de 538 hace indicativa la presencia del complejo **22**, sin embargo en el espectro de $RMN^{13}C$ no se observa la señal típica para el carbonilo cetónico conjugado, en aproximadamente δ 180-190 ppm, lo que no permite descartar la estructura **23**. Es posible que el carbono del grupo carbonilo de **22** no haya sido observado por tener un tiempo de relajamiento muy grande.

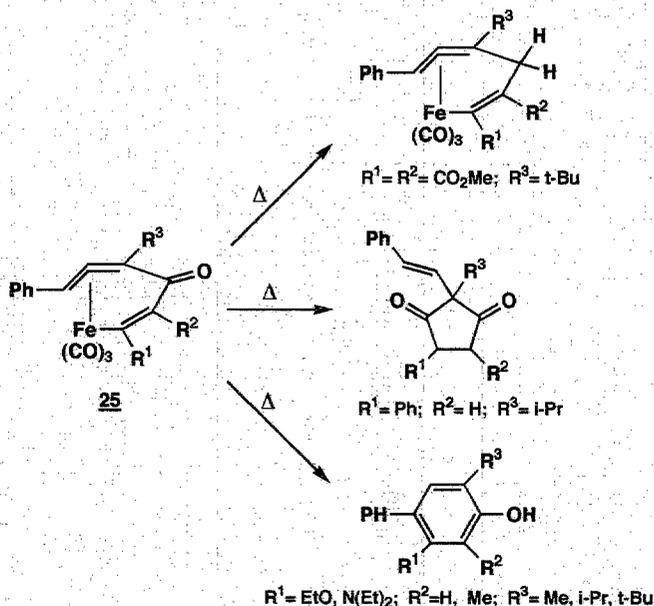
Para el compuesto más polar, en su espectro de masas se observó el ión m/z 398 (100%), lo cual sugirió que, por una reacción aparentemente del tipo Diels-Alder, se llevó a cabo el acoplamiento de las unidades $C_{16}H_{12}O$ (cetena "libre") y $C_{14}H_{10}$ (difetilacetileno), formando un fenol, suposición apoyada por la señal observada en su espectro de infrarrojo en 3532 cm^{-1} , correspondiente a la vibración O-H. Esta idea se confirmó por los espectros de RMN de 1H y ^{13}C . En el de RMN^1H , se observan señales para protones aromáticos entre δ 7.77 y 7.43 ppm, y que integraron para 21 protones, una señal en δ 3.45 ppm para un protón intercambiable con D_2O . En el espectro de $RMN^{13}C$, se observaron solamente señales para carbonos de tipo aromáticos en δ 148.95 (C-OH), ocho señales entre δ 141.49 y 131.02 ppm (C's ipso) y nueve señales entre δ 129.32 y 125.81 ppm para los restantes carbonos aromáticos, con lo cual se asignó la estructura **24**.

Durante el desarrollo de este trabajo, el grupo de Thomas reportó¹¹⁰ la reacción de complejos relacionados a **4**, con alquinos, que condujo a la formación de aductos estables alquino-vinilcetena-metal (**25**, Esquema 3.3.2), empleando tiempos de reacción de entre 0.5 y 20.5



24

horas (72-80°C), los cuales fueron transformados térmicamente a fenoles en tiempos de reacción más largos (3 a 15 días); todos los alquinos probados dieron fenoles como productos, con excepción del fenilacetileno, con el cual se obtuvo una ciclopentendiona. (Esquema 3.3.2).



Esquema 3.3.2

El tiempo de reacción utilizado en nuestro caso (24 hs), mostró ser corto comparado con los reportados¹¹⁰ para la termólisis de los complejos del tipo **25** y que produjeron fenoles, aún

cuando en nuestro caso se utilizó como materia de partida el complejo **4**. Es notable que la reacción con fenilacetileno con un complejo relacionado a **4**, tardó varios días a 25°C para dar un complejo de hierro, cuya eliminación reductiva generó una ciclopentendiona, después de tres días a 85°C.

3.4 REACCIÓN CON EL REACTIVO DE METIL DAVY

Las tiocetenas, $R_2C=C=S$, son importantes en síntesis orgánica¹⁵, sin embargo su disponibilidad es muy limitada debido a su inestabilidad, especialmente de los miembros más simples, $R=H, CH_3$ ¹¹¹. Para poder ser aisladas deben tener grupos voluminosos o con sustituyentes fuertemente electroatrayentes (v.g. $R= t\text{-butil}$)¹¹². Ha sido reportado que la bis(trifluorometil)tiocetena puede ser estabilizada por coordinación π del enlace $C=S$ en complejos con iridio(I) y platino(0), aunque el material de partida no es la tiocetena misma, sino compuestos cíclicos de azufre¹¹³. Este mismo tipo de coordinación del enlace de la tiocetena ha sido reportado para varios complejos mononucleares de metales de transición (Co y Rh ^{83,114}, Nb ⁸⁷, V ¹¹⁵, Ti ⁸²); en estos casos las tiocetenas empleadas son estables, aún no coordinadas, debido a razones estéricas. Otro tipo de coordinación para tiocetenas es en la cual, el átomo de azufre está coordinado al centro metálico^{80,81}, como en el caso anterior, la tiocetena usada es estable debido a razones estéricas. Recientemente fué informado que un complejo carbénico de osmio sufre sulfuración para producir un complejo en el cual la tiocetena es estabilizada por la coordinación del enlace $C=S$ ¹¹⁶, este mismo tipo de reacción ha sido observada para un complejo carbénico de rodio¹¹⁷, en ambos caso el agente sulfurante usado fué azufre elemental y las tiocetenas empleadas son inestables cuando no están coordinadas. Han sido reportados complejos dinucleares de hierro y cobalto, en donde la coordinación se lleva a cabo por los átomos de C,S, y un átomo de azufre o aún la unidad $C=S$ puentea a los centros metálicos^{86b,88,118}.

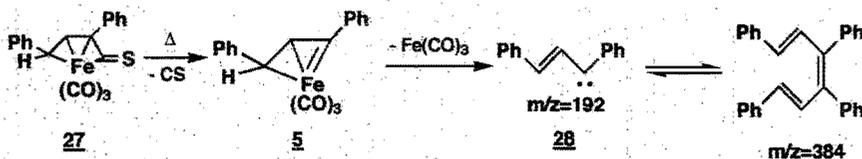
En este trabajo se realizó la síntesis de un complejo, monuclear de hierro con una coordinación π al centro metálico, que a nuestro conocimiento no había sido anteriormente observada.

De la reacción del complejo **4**, con el agente sulfurante denominado reactivo de Davy [2,4-bis(metilto)-1,3-ditia-2,4-difosfaetano-2,4-disulfuro, **26**]¹¹⁹ en benceno a temperatura ambiente se obtuvo el complejo **27** (Esquema 3.4.1), como un sólido amarillo-verdoso, estable al aire a temperatura ambiente, en 20.12% de rendimiento (p.f.: 145-146°C, desc., %Fe, S experimental: 14.9 y 8.22; %calculado: Fe=14.23, S= 8.17).

El espectro de infrarrojo de **27** mostró tres bandas muy intensas en 2040, 2015, y 2005 cm^{-1} , lo cual indica una mayor densidad electrónica en el centro metálico del complejo, comparado con el del complejo **4**⁷³, debido al átomo de azufre. La banda característica de la tiocetena libre en

valor observado en el C_{α} de la cetena en el complejo **4**⁷³. La misma magnitud de desplazamiento (alrededor de 40 ppm), pero a campo bajo es observado para el C_{β} , comparaciones entre la tiocetena libre y coordinada no pueden ser hechas ya que, a nuestro conocimiento, el ligante libre tampoco ha sido reportado en la literatura.

En el espectro de masas no se observaron bandas representativas a la pérdida de carbonilos, sin embargo se observó un pico en $m/z = 384$, el cual se puede atribuir a la formación de un compuesto de dimerización del carbeno libre **28**, de acuerdo al Esquema 3.4.2, observándose así mismo, como pico base, el fragmento con $m/z = 192$, el cual puede ser generado del rompimiento simétrico del fragmento de $m/z = 384$, lo cual es normalmente observado en estructuras simétricas.



Esquema 3.4.2

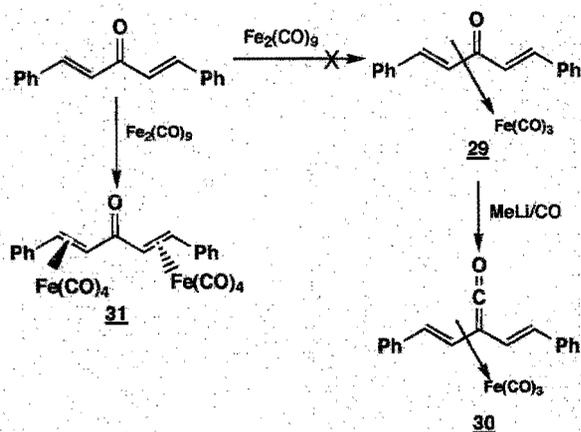
En el espectro de RMN^1H de **27**, se observó una serie de señales en la región de protones aromáticos entre $\delta 7.8$ y 7.38 ppm, y dos señales dobles en $\delta 6.5$ ppm (1H , $J=12.4\text{Hz}$) y en $\delta 4.9$ ppm (1H , $J=12.4\text{Hz}$), asignadas a los protones vinílicos; señales desplazadas a campo bajo con respecto a las observadas en el complejo **4** [$\delta 6.9$ ppm (1H , $J=9.4\text{Hz}$) y 3.5 ppm (1H , $J=9.4\text{Hz}$)], estas diferencias se hacen más significativas en el espectro de RMN^{13}C , observándose el mismo número de señales para ambos complejos, pero difiriendo en cuanto a sus desplazamientos químicos, para el complejo **4** se observa una señal en $\delta 233.1$ ppm, la cual se asigna al carbono unido directamente al oxígeno de la función cetena, señal que en el complejo **27**, sufre un desplazamiento a campo alto (debido a la disminución de la electronegatividad del heteroátomo), en $\delta 196.2$ ppm, observándose además en **27**, las señales para los carbonos del sistema aromático entre $\delta 136.9$ - 128.3 ppm (7 señales), así como tres señales en $\delta 94.7$ ppm, asignada al C_{β} y en $\delta 89.6$ y 82.5 ppm para los carbonos vinílicos.

3.5 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO μ - $(\eta^2, \eta^2$ -DIBENCILIDENACETONA) $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$, (**31**).

Es bien conocido que las cetonas y aldehídos α, β no-saturados, reaccionan térmicamente con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ para producir complejos tri- y tetracarbonil hierro(0)¹²⁰. Algunos complejos tricarbonilo pueden ser obtenidos calentando los complejos tetracarbonilo, los cuales son menos estables¹²¹. **122c**. La reacción de las cetonas $\text{PhC}(\text{CH}_3)\text{CHCOPh}$ y 2,6-

dibencilidenciclohexanona con carbonilos de hierro produce directamente el complejo tricarbonilo, en ambos casos el complejo tetracarbonilo no fue observado¹²¹.

En un intento para sintetizar el complejo tricarbonilo de la dibenzalacetona, **29**, se obtuvo de manera inesperada el complejo dinuclear **31**, el cual fue formado por la reacción térmica de la dibenzalacetona con nonacarbonilo de dihierro (Esquema 3.5.1).



Esquema 3.5.1

La naturaleza dinuclear de este complejo lo hace único, dado que, a nuestro conocimiento, no hay reportes en la literatura de complejos dinucleares con dos fragmentos $-\text{Fe}(\text{CO})_4$ puenteados por una cetona α,β -no-saturada.

La dibenzalacetona reacciona con el nonacarbonildihierro (1.2 eq.) bajo condiciones suaves (temperatura de reflujo de éter, 24 h), para dar un sólido cristalino, estable al aire, de composición $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{Fe}_2$ [p.f. 130°C desc., %R=40.17 respecto a. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$]. El espectro de IR mostró cuatro bandas ν ($\text{MC}=\text{O}$) 2094s, 2068vs, 2012vs, 1991vs cm^{-1} (en CHCl_3), típicas de sistemas (olefina) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ con simetría local C_{2v} ; una banda para carbonilo de cetona (νCO) aparece como una señal de intensidad media en 1630 cm^{-1} . El espectro de RMN^1H exhibió señales en δ 7.1-7.4 ppm (m, 10H), correspondiente a los protones de los dos grupos aromáticos, apareciendo los protones vinílicos en δ 5.29 ppm (d, 2H) y 4.78 ppm (d, 2H) con una constante de acoplamiento $J=11.3\text{ Hz}$; estos protones están desplazados a campo alto con respecto a los del ligante libre (7.72 y 7.05 ppm, $J=17.4\text{ Hz}$, respectivamente)¹²³; este desplazamiento a campo alto es también observado en el espectro de RMN^{13}C , en donde el ligante coordinado mostró señales

en δ 207.3 ppm (carbonilos metálicos), δ 186.0 ppm (carbonilo cetónico), δ 141.8-126.2 ppm (carbonos aromáticos), y en δ 57.6 y 52.8 ppm (carbonos vinílicos). Los átomos de carbono vinílicos del ligante libre dan señales en δ 142.9 y 125.5 ppm¹²³.

Es interesante indicar la gran estabilidad del complejo **31**, ya que ha sido reportado que los complejos tetracarbonil hierro de varias vinilcetonas^{122d} y de la dihidrofuranona¹²⁴, sufren la pérdida de un **CO** bajo condiciones suaves (reflujo de éter etílico, 15-16 h) para dar los complejos tricarbonil hierro.

En un experimento con la idea de convertir el complejo **31** al correspondiente tricarbonil hierro, se calentó a temperatura de ebullición de tetrahidrofurano y benceno, resultando productos de descomposición de naturaleza orgánica que no fueron caracterizados.

La estructura del complejo **31**, fué confirmada por un estudio de difracción de rayos-x, de monocristal. **31** posee una simetría C_2 casi perfecta, con las unidades $Fe(CO)_4$ y los anillos fenilo ocupando posiciones sobre las caras opuestas de la unidad divinilcetona (casi plana). La geometría alrededor de cada átomo de hierro puede ser descrita como bipirámide trigonal, ligeramente distorsionada, con los planos apicales girados a 69° y 47° con respecto al plano de la divinilcetona. Los ejes C-C del doble enlace están colocados en el plano ecuatorial, esta configuración concuerda con aquella presente en complejos semejantes (olefina) $Fe(CO)_4$ ¹²⁴. Una vista de la estructura molecular es dada en la **Figura 3.5.1**, donde el esquema de numeración es el indicado. Longitudes y ángulos de enlace se encuentran listados en las **Tablas 3.5.1** y **3.5.2**.

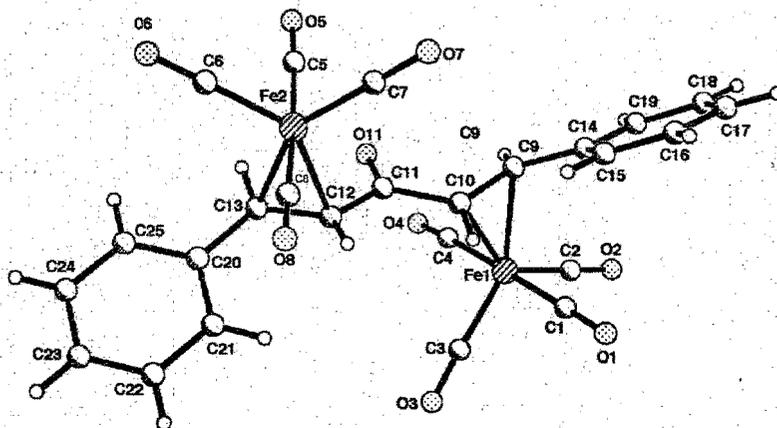


Figura 3.5.1

Los datos cristalográficos para el complejo **31**, se encuentran en el apéndice 1. Las distancias C-C de los enlaces olefinicos [1.392(8) y 1.39(7)Å] son básicamente las mismas. Las distancias de los carbonos vinílicos unidos al metal son esencialmente las mismas, los ángulos de enlace alrededor de los átomos **C9**, **C10**, **C12** y **C13**, muestran que se encuentran en una hibridación sp^2 . La conformación al estado sólido del ligante dibencilidienacetona es *s-cis*. Las longitudes relativas de los enlaces ecuatoriales **Fe-CO** en el complejo **31**, están dentro de los límites del error experimental.

Tabla 3.5.1
Longitudes de Enlace (Å). Complejo **31**

Fe(1)-C(1)	1.808(5)	Fe(1)-C(2)	1.783(7)
Fe(1)-C(3)	1.779(8)	Fe(1)-C(4)	1.826(5)
Fe(1)-C(9)	2.141(6)	Fe(1)-C(10)	2.116(6)
C(1)-O(1)	1.122(6)	C(2)-O(2)	1.13(1)
C(3)-O(3)	1.14(1)	C(4)-O(4)	1.125(6)
Fe(2)-C(5)	1.819(6)	Fe(2)-C(6)	1.795(8)
Fe(2)-C(7)	1.784(7)	Fe(2)-C(8)	1.814(6)
Fe(2)-C(12)	2.118(6)	Fe(2)-C(13)	2.159(6)
C(5)-O(5)	1.132(8)	C(6)-O(6)	1.12(1)
C(7)-O(7)	1.14(1)	C(8)-O(8)	1.129(8)
C(9)-C(10)	1.392(8)	C(9)-C(14)	1.488(7)
C(10)-C(11)	1.487(7)	C(11)-O(11)	1.227(6)
C(11)-C(12)	1.472(9)	C(12)-C(13)	1.394(7)
C(13)-C(20)	1.479(8)	C(14)-C(15)	1.374(8)
C(14)-C(19)	1.379(9)	C(15)-C(16)	1.37(1)
C(16)-C(17)	1.34(1)	C(17)-C(18)	1.36(1)
C(18)-C(19)	1.378(9)	C(20)-C(21)	1.385(7)
C(20)-C(25)	1.382(7)	C(21)-C(22)	1.384(9)
C(22)-C(23)	1.357(8)	C(23)-C(24)	1.381(8)
C(24)-C(25)	1.37(1)		

Tabla 3.5.2

Angulos de Enlace(°). Complejo 31			
C(1)-Fe(1)-C(2)	90.1(3)	C(1)-Fe(1)-C(3)	89.4(3)
C(2)-Fe(1)-C(3)	111.5(3)	C(1)-Fe(1)-C(4)	178.2(3)
C(2)-Fe(1)-C(4)	88.7(3)	C(3)-Fe(1)-C(4)	89.8(3)
C(1)-Fe(1)-C(9)	91.5(3)	C(2)-Fe(1)-C(9)	101.1(3)
C(3)-Fe(1)-C(9)	147.5(3)	C(4)-Fe(1)-C(9)	90.1(3)
C(1)-Fe(1)-C(10)	89.3(3)	C(2)-Fe(1)-C(10)	139.2(3)
C(3)-Fe(1)-C(10)	109.4(3)	C(4)-Fe(1)-C(10)	92.5(3)
C(9)-Fe(1)-C(10)	38.2(2)	Fe(1)-C(1)-O(1)	178.3(7)
Fe(1)-C(2)-O(2)	178.2(6)	Fe(1)-C(3)-O(3)	177.6(5)
Fe(1)-C(4)-O(4)	173.4(7)	C(5)-Fe(2)-C(6)	88.2(3)
C(5)-Fe(2)-C(7)	91.8(5)	C(6)-Fe(2)-C(7)	111.1(4)
C(5)-Fe(2)-C(8)	176.8(3)	C(6)-Fe(2)-C(8)	88.7(3)
C(7)-Fe(2)-C(8)	89.7(3)	C(5)-Fe(1)-C(12)	94.4(3)
C(6)-Fe(2)-C(12)	140.4(3)	C(7)-Fe(2)-C(12)	108.3(3)
C(8)-Fe(2)-C(12)	87.8(3)	C(5)-Fe(2)-C(13)	87.6(3)
C(6)-Fe(2)-C(13)	102.8(3)	C(7)-Fe(2)-C(13)	146.0(3)
C(8)-Fe(2)-C(13)	92.7(3)	C(12)-Fe(2)-C(13)	38.0(2)
Fe(2)-C(5)-O(5)	175.4(7)	Fe(2)-C(6)-O(6)	179.6(7)
Fe(2)-C(7)-O(7)	178.7(6)	Fe(2)-C(8)-O(8)	178.6(6)
Fe(1)-C(9)-C(10)	69.9(4)	Fe(1)-C(9)-C(14)	115.6(4)
C(10)-C(9)-C(14)	124.8(4)	Fe(1)-C(10)-C(9)	71.9(4)
Fe(1)-C(10)-C(11)	112.8(4)	C(9)-C(10)-C(11)	122.6(4)
C(10)-C(11)-O(11)	121.4(6)	C(10)-C(11)-C(12)	115.7(4)
O(11)-C(11)-C(12)	122.9(5)	Fe(2)-C(12)-C(11)	108.0(4)
Fe(2)-C(12)-C(13)	72.6(3)	C(11)-C(12)-C(13)	123.4(4)
Fe(2)-C(13)-C(12)	69.4(3)	Fe(2)-C(13)-C(20)	114.3(4)
C(12)-C(13)-C(20)	125.5(4)	C(9)-C(14)-C(15)	122.6(6)
C(9)-C(14)-C(19)	120.3(5)	C(15)-C(14)-C(19)	117.0(5)
C(14)-C(15)-C(16)	121.5(7)	C(15)-C(16)-C(17)	121.0(7)
C(16)-C(17)-C(18)	118.9(7)	C(17)-C(18)-C(19)	120.8(7)
C(14)-C(19)-C(18)	120.8(6)	C(13)-C(20)-C(21)	122.5(4)
C(13)-C(20)-C(25)	119.7(4)	C(21)-C(20)-C(25)	117.7(5)
C(20)-C(21)-C(22)	121.0(5)	C(21)-C(22)-C(23)	120.3(5)
C(22)-C(23)-C(24)	119.5(6)	C(23)-C(24)-C(25)	120.3(5)
C(20)-C(25)-C(24)	121.1(5)		

3.5.1 REACCIÓN DEL COMPLEJO **31** CON MeLi/CO

La coordinación de olefinas a la unidad $-\text{Fe}(\text{CO})_4$, las activa para recibir ataques nucleofílicos por carbaniones¹²⁵. El intermediario aniónico no ha podido ser aislado, sin embargo su protonación ha permitido el aislamiento del correspondiente producto orgánico en buenos rendimientos.

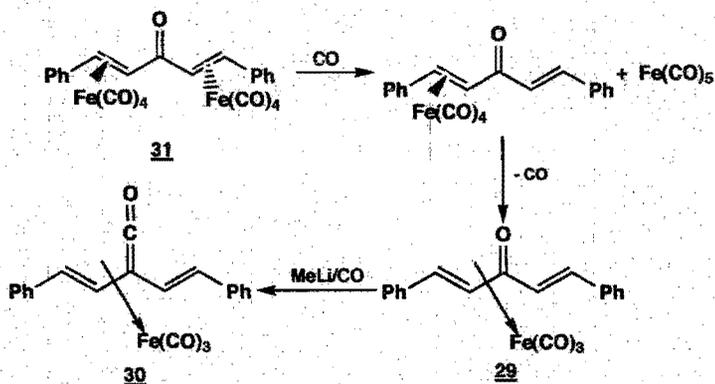
De esta manera se hizo reaccionar el complejo dinuclear **31** bajo las condiciones en las que se obtienen los complejos vinilcetonas, eligiéndose la atmósfera de CO para preservar la integridad del fragmento $-\text{Fe}(\text{CO})_4$ lo más posible. De este modo, a **31** se le adicionó 1.1 equivalentes de MeLi bajo una atmósfera de CO, manteniendo una temperatura de -78°C durante 1.5 h y posteriormente dejando que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente, manteniendo estas condiciones durante 1 h adicional. La solución rojo oscuro obtenida se filtró por alúmina y el disolvente fué eliminado a vacío.

Del sólido rojo púrpura resultante fué posible aislar un sólido amarillo, estable al aire, que descompone a $140-143^\circ\text{C}$, el cual presentó dos señales muy intensas en el IR en 2062 y 2002 cm^{-1} , que fueron asignadas a los carbonilos metálicos terminales, y otra señal intensa en 1766 cm^{-1} . Esta señal fué muy significativa, ya que corresponde a la frecuencia de estiramiento del grupo ceteno del complejo **4** (1765 cm^{-1}), lo cual indicó la posible presencia de este grupo en el producto obtenido. Esta idea parece confirmarse con la aparición de una señal en el espectro de RMN¹³C en δ 233.75 ppm, de nueva cuenta, señal semejante a la encontrada en el complejo **4** para el C _{α} del grupo ceteno, además de las señales en δ 92.95, 60.51 y 48.96, para el C _{β} y los carbonos vinílicos de la vinilceteno coordinada (ver **Tabla 3.5.1**).

Del mismo modo, en el espectro de RMN¹H se observaron dos señales dobles a δ 6.52 y 3.48 ppm ($J=9.6\text{Hz}$), correspondientes a los protones vinílicos del doble enlace C=C coordinado al metal y conjugado al grupo ceteno, además de otras dos señales dobles a δ 7.13 y 6.47 ppm ($J=16\text{Hz}$), correspondientes a los protones vinílicos del doble enlace C=C no coordinado al metal, todos estos datos indican que se trata del complejo **30** (**Esquema 3.5.1**), resultado que fué totalmente inesperado y que podría ser explicado considerando la posibilidad de que el complejo **31** se transformara, por presencia del CO, al complejo tetracarbonilo y de esta manera reaccionar en forma semejante a los complejos de vinilcetonas para formar **30**.

Tabla 3.5.1. Datos de RMN para los complejos **4** y **31**

Complejo	^1H	^{13}C
4	7.62-7.26 (m, 10H, Ar) 6.87 (d, 1H, J= 9Hz) (CPhCHCHCCO) 3.5(d, 1H, J= 9 Hz) (CPhCHCHCCO)	207.9 (M-CO) 233.1 (CCO) 137.89, 131.04 (C's ipso) 129.87, 128.81, 127.80, 127.47, 126.68 (C _{arom}) 91.35 (CCO) 60.9 (CPhCHCHCCO) 49.91 (CPhCHCHCCO)
31	7.47-7.25 (m, 10H, Ar) 6.52 (d, 1H, J= 9.5 Hz) (FePhCHCHCCO) 3.48 (d, 1H, J= 9.5 Hz) (FePhCHCHCCO) 7.14(d, 1H, J= 16 Hz) (CCOCHCHPh) 6.47(d, 1H, J= 16 Hz) (CCOCHCHPh)	208 (M-CO) 233.75 (CCO) 137.97, 135.68 (C's ipso) 129.2, 128.83, 128.74, 127.74, 126.64(C _{arom}) 135.93 (CCOCHCHPh) 118.28(CCOCHCHPh) 92.95 (CCO) 60.51 (FePhCHCHCCO) 48.96 (FePhCHCHCCO)



Esquema 3.5.2

CONCLUSIONES

1. El comportamiento del complejo vinilcetena de hierro **4**, frente a aminas terciarias mostró ser diferente para el caso de aminas insaturadas que para aminas saturadas; con las primeras se obtuvieron productos orgánicos provenientes de adiciones de tipo nucleofílico al sistema vinilceténico, tanto del tipo normal (**1,2**), así como, por primera vez, del tipo **1,4**. La única analogía que puede ser hecha entre la reactividad entre el complejo cetena de hierro y los de cromo^{92a} es en el caso de la formación de las amidas **9** y **10**, en donde la reacción de adición de la amina se lleva a cabo sobre el complejo **4** antes de que ocurra la reacción de descarbonilación, lo cual podría conducir a la formación de un ílido de nitrógeno, efectuándose posteriormente una reacción de reordenamiento para dar **9** y **10**, con la pérdida del grupo alilo, que puede ser relacionada con el reordenamiento de Stevens de ílidos de nitrógeno.

2. La descarbonilación térmica de **4** puede formar un complejo carbénico intermediario **5**, el cual puede reaccionar con el doble enlace C=C de la dimetilalilamina para dar posteriormente una inserción de la función carbeno dentro del enlace C-H alílico, seguido por migración de hidruro y acoplamiento carbono-carbono, finalmente un desplazamiento de hidruro podría dar los dos nuevos compuestos orgánicos **16** y **17**.

Esta misma reacción de descarbonilación, para formar el intermediario carbénico, puede explicar la formación de los complejos **6** y **7**, el primero por el acoplamiento de dos unidades carbeno y, el segundo, por el acoplamiento de una unidad carbénica y una unidad cetena.

3. La formación de los otros productos es debida principalmente a la estructura del complejo **4**, en donde la presencia de un hidrógeno benéfico lábil, por tratamiento con una base, puede conducir a un complejo enolato de amonio, en donde la coordinación de una segunda unidad Fe(CO)₃ daría lugar a la formación de los complejos **8**, y **20**. Este comportamiento es necesario que sea explorado en más detalle, empleando condiciones en donde no se lleve a cabo la decoordinación (temperatura ambiente o inferior) y utilizando bases orgánicas fuertes. Los resultados anteriores serán publicados en el *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1993), en prensa

4. La reacción del complejo **4** con difenilacetileno presentó diferencias con respecto a las reportadas con complejos análogos¹¹⁰, en donde para la obtención de fenoles es necesario emplear alquinos sustituidos con grupos electrodonadores y que requieren tiempos de reacción muy largos. En ese trabajo no se indica la formación de complejos

relacionados a **21**, los cuales son comunes en la reacción de alquinos con carbonilos de hierro. Enviado para su publicación al *J. Organometall. Chem.*, (1993).

5. La obtención del complejo **27**, con un ligante tiocetena coordinado al metal central, en donde la coordinación es π a la doble ligadura **C=C** de la unidad tioceténica es una nueva estrategia de síntesis, dado que la modificación del ligante cetena del complejo **4** por sustitución del átomo de oxígeno por el átomo de azufre, empleando reactivos sulfurantes relacionados al reactivo de Metil-Davy, no había sido lograda con las cetenas libres¹⁵. Esta reacción será explorada para obtener otros complejos similares, con ligantes tiocetena estabilizados. Enviado para su publicación al *J. Organometall. Chem.*, (1993).

6. La obtención del complejo μ -dinuclear **31** fué un resultado inesperado, debido que en casos similares, con compuestos carbonilo doblemente α,β -no-saturado, se ha reportado la formación de complejos mononucleares¹²¹, con coordinación η^4 , lo que indica la necesidad de investigar estos sistemas de manera sistemática. Aceptado para su publicación en *J. Organometall. Chem.*, (1993).

7. Fué posible obtener el complejo divinilcetena **30**, a partir del complejo dinuclear **31**, mostrando que, bajo condiciones similares de reacción, presenta un comportamiento semejante al observado en los complejos tricarbonyl(vinilcetona) de hierro(0).

8. Es interesante señalar algunas de las características espectroscópicas de los complejos obtenidos, con respecto al complejo de partida, **4**. Los complejos **4**, **6**, **7**, **22**, **27** y **31** presentan el mismo patrón de señales para los protones y carbonos vinílicos, asociados a los átomos que interactúan con el metal, como es observado en los espectros de RMN^1H y de ^{13}C , mostrando sólo diferencias en los desplazamientos químicos (**Espectros No. 7, 8, 11, 12, 15, 16, 40, 41, 49, 50, 58 y 59**), lo cual indica las diferencias en densidad electrónica presente en los ligantes, para cada complejo en particular.

9. Se reporta la síntesis, aislamiento y caracterización de siete nuevos complejos de hierro (**6**, **7**, **8(20)**, **22**, **27**, **30** y **31**), cuatro de ellos caracterizados totalmente por estudios de difracción de rayos-X de monocristal (**Figuras 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 y 3.5.1**), así como de tres nuevos compuestos orgánicos (**16**, **17** y **24**).

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se llevaron a cabo utilizando material seco, y utilizando atmósfera de nitrógeno o argón secos, los disolventes empleados en las reacciones (benceno, tolueno, éter etílico y tetrahidrofurano) se destilaron de sodio, previamente a su uso.

Las columnas cromatográficas se empacaron con sílica-gel **Merck** (70-230 mallas y 200-400 mallas), en las placas preparativas y analíticas se usó sílica gel **Merck G60** con indicador fluorescente y se eluyeron con mezclas de hexano y acetato de etilo, previamente destilados.

El nonacarbonil de hierro fué preparado de acuerdo al método encontrado en la literatura **126**, y se mantuvo a 4°C.

Todos los demás reactivos se emplearon como fueron recibidos o, en donde se indique, se sintetizaron y purificaron por los métodos publicados.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno y carbono-13 fueron determinados en espectrometros **Bruker WM 200** o **Varian FT 200 y 300**, los desplazamientos químicos son dados en ppm, tomando como referencia interna al Tetrametilsilano, (TMS), empleando como disolvente cloroformo o benceno deuterados (**CDCl₃**, **C₆D₆**). Los espectros de infrarrojo fueron determinados en aparatos **Perkin Elmer 283B** y **Nicolet FT 55X** y los espectros de Masas en un equipo **Hewlett Packard 595B** por impacto electrónico a 70eV, a menos de que otra cosa sea indicada.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato **Fisher-Jones** y no están corregidos.

REACCIÓN DEL COMPLEJO TRICARBONIL [FENIL-(2FENILETENIL)CETENAI Fe(0), 4, CON DIMETILBENCILAMINA

El complejo **4** (1.4 g, 3.88 mmol) fué refluado en benceno (50 mL) en presencia de dimetilbencilamina (0.72 g, 5.33 mmol). Después de 24 h, la solución fué filtrada a través de una columna corta de alúmina neutra, el disolvente evaporado a vacío (rotavapor) y el residuo cromatografiado en sílica gel. La elución con hexano/acetato de etilo (95/5) dió el complejo **g** (0.085 g, 4.2%) como cristales color amarillo, los cuales fueron recrystalizados de hexano/CH₂Cl₂. La elución con hexano/acetato de etilo (85/15) dió el complejo **z** (0.0273 g, 1.4%) como cristales color naranja, los cuales fueron recrystalizados de hexano/CH₂Cl₂. Finalmente, la elución con hexano/acetato de etilo (60/40) dió el complejo **g** (0.120 g, 6.15%) como cristales color naranja, los cuales fueron recrystalizados de Hexano/acetato de etilo.

Complejo **g**, **C₂₉H₂₄Fe(CO)₂**

p.f.: 255-256°C.

IR(KBr), 1930, 1985 cm⁻¹.

RMN¹H: 7.37-7.21 (m, 20H), 6.36 (d, J = 6Hz, 2H), 2.98 (d, J = 6Hz, 2H).

RMN¹³C: 214.8 (M-CO), 141.9, 136.5, 129.0, 128.6, 128.3, 127.1, 126.4, 126.0 (Ar), 94.5, 90.3, 58.3 [C(1)-C(6)]

EM: 496 (M⁺), 468 (M⁺-CO), 440, (M⁺-2CO)

Complejo **Z**, C₂₅H₂₄COFe(CO)₂

p.f.: 225-226°C.

IR(KBr): 2000, 1945, 1680 cm⁻¹.

RMN¹H: 7.50-7.20 (m, 20H), 6.6 (d, J = 6Hz, 2H), 4.20 (d, J = 6Hz, 2H).

RMN¹³C: 212.0 (M-CO), 180.5 (CO), 140.0, 135.8, 129.4, 129.0, 128.3, 127.8, 127.4, 126.6 (Ar), 95.8, 86.0, 66.0 [C(1), C(2), C(3) y C(5), C(6), C(7)]

EM: 496 (M⁺-CO), 468 (M⁺-2CO), 440, (M⁺-Fe(CO)₂)

Complejo **8**, C₂₅H₂₄COFe₂(CO)₆

p.f.: 135°C (descompone)

IR(KBr): 2040, 1970, 1920 cm⁻¹.

RMN¹H: 7.60-7.26 (m, 15H), 6.20 (s, 1H), 3.62 (s, 2H, NCH₂Ph), 2.18 (s, 6H, N(CH₃)₂).

RMN¹³C: 214.4 (M-CO), 169.0 (CO), 130.5, 129.7, 129.5, 129.0, 128.6, 128.1, 127.7, 127.2, 126.4 (Ar), 152.0 (C7), 106.8 (C5, C6), 62.4 (NCH₂Ph), 43.0 (N(CH₃)₂)

EM: 500 1 (M⁺-PhCH₂N(CH₃)₂).

REACCIÓN DEL COMPLEJO 4 CON DIMETILALILAMINA

El complejo **4** (1.8 g, 5 mmol) fué refluado en benceno (50 mL) en la presencia de dimetilalilamina (1.5 mL) por 12 h. La solución se filtró a través de celita y el disolvente fué evaporado al vacío. El residuo fué cromatografiado por sílica gel con hexano/acetato de etilo (80/20) para dar una mezcla de los complejos **8** y **Z**, los cuales fueron descartados. La elución con hexano/acetato de etilo (50/50) dió una mezcla de las amidas **9** y **10** como un aceite (120 mg, 8.5%, en relación 86/14%).

Amida **9**

RMN¹H: 7.39-7.19 (m, 10H), 6.22 (t, 1H, CH=C), 3.52 (d, 2H, PhCH₂), 3.10 (s, 3H, NCH₃), 2.86 (s, 3H, NCH₃).

RMN¹³C: 169.9 (CO), 139.5-125.6 (Ar), 37.86 (CH₂Ph), 36.61 (NCH₃), 34.34

Amida **10**

RMN¹H: 7.39-7.19 (m, 10H), 6.65 (dd, 1H, CH=CH-CH), 6.35 (d, 1H, CH=CH-CH), 4.55 (d, 1H, CH=CH-CH),

2.98 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

RMN^{13}C : 169.9 (CO), 139.5-125.6 (Ar), 36.1 (CH_2Ph), 34.2 (NCH_3)

EM: 265 (M^+).

La elución con hexano/acetato de etilo (20/80) dió una mezcla de las aminas **16** y **17**, como un aceite (460 mg, 44%), la cual fué separada por cromatografía en capa fina preparativa, eluyendo con ciclohexano/acetato de etilo (40/60).

Amina **15**

RMN^1H : 7.66-7.22 (m, 10H), 6.12 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})$), 4.06 (m, 1H, NCH), 3.39 (m, 1H, CHPh), 2.23 (m, 1H, CHCH_3), 2.18 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, 3H, $J=7\text{Hz}$, CHCH_3).

RMN^{13}C : 145.6, 144.4, 136.2, 130.9, 128.5, 128.2, 127.3, 126.6, 123.3 (Ar), 78.1 (N-C), 57.9 (CPh), 40.45 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 39.6 (CCH₃), 22.3 (CH₃)

EM: 277 (M^+).

Amina **16**

RMN^1H : 7.50-7.20 (m, 10H), 5.98 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 3.99 (m, 1H, NCH), 3.23 (m, 1H, CCH₃), 2.98 (m, 1H, CHPh), 2.34 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (d, 3H, CHCH_3)

RMN^{13}C : 147.4, 145.9, 135.8, 128.8, 128.7, 128.0, 127.6, 127.4 (Ar), 81.5 (N-CH), 51.36 (PhC), 43.1 (CCH₃), 41.7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 20.9 (CH₃).

EM: 277 (M^+).

REACCIÓN DEL COMPLEJO 4 CON DIMETILAMINA

A una solución del complejo **4** (0.15 g, 0.5 mmol) en diclorometano (5 mL), mantenido a 0°C, le fué adicionado un exceso de dimetilamina en diclorometano. Un cambio inmediato de color se llevó a cabo con formación de un precipitado café. La filtración de la mezcla por celita, seguido de la evaporación del disolvente dió un aceite. De acuerdo a CCF, este aceite consistió de una mezcla de las amidas **9** y **10**. El espectro de RMN^1H confirmó que la conversión de **4** en **9** y **10** fué completa para dar una mezcla de isómeros en relación 97.3/2.7.

REACCIÓN DEL COMPLEJO 4 CON DIBUTILAMINA

El complejo **4** (1.4 g, 3.88 mmol) fué refluado en benceno (50 mL) en presencia de dibutilamina (0.76 mL, 0.00 mmol). Después de 24 h, la solución fué filtrada a través de una columna corta de alúmina neutra, de la cual pudo ser aislado el complejo **6** con benceno y el complejo **20** por elución con acetato de etilo, el cual no requirió purificación, dando 78.8

mg (3.13%) de un sólido amarillo con punto de fusión 230-231°C. El complejo **6** fué posteriormente purificado por cromatografía en columna (hexano/acetato de etilo, 95/5), para dar 40.6 mg (2.05%) del complejo **6**.

Complejo **20**, $C_{23}H_{21}COFe_2(CO)_6$

p.f.: 230-231°C.

IR(KBr): 2040, 2000, 1980 1960, 1920 cm⁻¹.

RMN¹H: 7.5-7.2 (m, 10H), 6.20 (s, 1H), 4.2 (s ancho, 2H, N^+H_2), 2.4 (s ancho, 4H, $(CH_2)_2N$), 1.5 (s ancho, 4H, $(CH_2CH_2)_2N$), 1.3 (s ancho, 4H, $(CH_2CH_2CH_2)_2N$), 0.9 (t, 6H, 2 (CH_3)).

RMN¹³C: 213.9 (M-CO), 173.0 (CO), 137.1, 129.97, 129.93, 128.83, 128.42, 127.77 127.12, 126.54, (Ar), 150.8 (C7), 105.8, 95.2 (C5, C6), 48.0 ($(CH_2)_2N$), 28.9 ($(CH_2CH_2)_2N$), 19.8 ($(CH_2CH_2CH_2)_2N$), 13.5 (2 (CH_3)).

EM: 500 1 ($M^+-(C_8H_{18})_2NH$)

TRATAMIENTO TÉRMICO DEL COMPLEJO 4

El complejo **4** (1.4 g, 3.88 mmol) fué refluado en benceno (50 mL). Después de 24 h, la solución fué filtrada a través de una columna corta de alúmina neutra, el disolvente evaporado a vacío (rotavapor) y el residuo cromatografiado en sílica gel. La elución con hexano/acetato de etilo (95/5) dió el complejo **6** (0.117 g, 6.6%) como cristales color amarillo, los cuales fueron recrystalizados de hexano/CH₂Cl₂. La elución con hexano/acetato de etilo (85/15) dió el complejo **7** (0.0424 g, 2.14%) como cristales color naranja, los cuales fueron recrystalizados de hexano/CH₂Cl₂.

REACCION DEL COMPLEJO 4 CON DIFENILACETILENO

El complejo **4** (2 g, 5.55 mmol) fué refluado en benceno (70 mL) en presencia de difenilacetileno (0.99 g, 5.56 mmol). Después de 24 h, la solución fué filtrada a través de una columna corta de alúmina neutra, el disolvente evaporado a vacío (rotavapor) y el residuo cromatografiado en sílica gel. La elución con hexano/acetato de etilo (95/5) dió el complejo **21** (0.0902 g, 2.55%) como cristales color amarillo. La elución con hexano/acetato de etilo (85/15) dió el complejo **22** (0.1601 g, 5.35%) como cristales color naranja obscuro. Finalmente, la elución con hexano/acetato de etilo (20/80) dió el fenol **24** (0.5546 g, 25.08%) como cristales blancos.

Complejo **21**, $C_{28}H_{20}Fe_2(CO)_6$

p.f.: 165-166°C.

IR(KBr): 2070vs, 2020vs, 1992vs, 1970vs, 1915m cm⁻¹.

RMN¹H: 7.15-6.93 (m, H_{arom}).

RMN¹³C: 215.14 (M-CO), 211.34 (M-CO), 203.64 (M-CO), 172.98 (M-C=C), 148.02 (M-C=C) 136.43, 134.72, 131.34, 127.65, 127.37, 126.13 (Ar)

EM: 636 (M⁺), 608 (M⁺-CO), 580, (M⁺-2CO), 552 (M⁺-3CO)

Complejo **22**, C₂₉H₂₂COFe(CO)₃

p.f.: 75-76°C.

IR(KBr): 2060vs, 2020vs, 1987vs cm⁻¹.

RMN¹H: 7.38-6.93 (m, 20H), 5.46 (d, 1H, J = 12Hz), 3.21 (d, 1H, J = 12Hz).

RMN¹³C: 210.46 (M-CO), 168.02 (M-C=C), 149.32 (M-C=C), 140.95, 136.24, 135.51, 131.23 (C's ipso), 129.02, 128.58, 127.98, 127.73, 127.33, 127.1, 126.95, 126.64, 125.27 (Ar), 107.12 (CHC(CO)Ph), 75.2 (CHC(CO)Ph) y 67.58 (PhCHCH)

EM:(FAB, ión positivo, matriz de alcohol nitrobenílico):

538 (M⁺), 510 (M⁺-CO), 482 (M⁺-Fe(CO)₂)

Fenol **24**, C₂₉H₂₄COFe(CO)₂

p.f.: 220-221°C.

IR(KBr): 3530 cm⁻¹(O-H).

RMN¹H: 7.75-6.8 (m, 21H), 2.83 (s, 1H, intercambia con D₂O)

RMN¹³C: 148.95, 141.49, 139.91, 139.29, 137.58, 135.54, 134.09, 131.76, 131.18, 131.02, 129.32, 128.57, 128.43, 127.51, 127.43, 127.35, 127.0, 125.86, 125.81.

EM: 398 (M⁺)

REACCIÓN DEL COMPLEJO 4 CON EL REACTIVO DE METIL-DAVY

El complejo **4** (1.4 g, 3.88 mmol) fué agitado a temperatura ambiente en benceno (50 mL) en presencia del reactivo de metil-Davy (2.0 g, 5.33 mmol). Después de 5 h, la solución fué filtrada a través de una columna corta de alúmina neutra, el disolvente evaporado a vacío (rotavapor) y el residuo purificado por columna cromatográfica, la cual fué empacada con una mezcla de sílica gel para columna y sílica gel para placa (80/20, en peso), de la cual se recuperó el complejo **4** (176.5 mg, 12.25%), eluyendo con una mezcla hexano/acetato de etilo 90/10 y el complejo **27** (302.7 mg, 20.7%), el cual no requirió purificación posterior.

Complejo **27**, C₁₅H₁₂CSFe(CO)₃

p.f.: 146°C (descompone)

IR(KBr): 2040vs, 2015vs, y 2005vs (M-CO), 1650 (C=C=S) cm⁻¹.

RMN¹H: 7.76-7.31 (m, 10H), 6.5 (d, 1H, J = 12.4, CHCHCCS), 4.8 (d, 1H, J = 12.4, CHCHCCS).

RMN¹³C: 207.44 (M-CO), 205.0 (M-CO), 204.17 (M-CO), 196.17 (C_{CS}), 137.0, 135.53 (C's ipso), 129.62, 129.37, 129.32, 128.92, 126.93 (Ar), 94.91 (C=C=S), 89.74 (CHCHCCS), 82.55 (CHCHCCS).

EM: 192 (M⁺-Fe(CS)(CO)₃).

Análisis elemental: Calculado: C= 60.6%, S= 8.51%, Fe= 14.84, H= 3.1; Encontrado: C= 58.98%, S= 8.31, Fe= 14.93, H= 3.01 (Galbraith Laboratories, Inc)

REACCIÓN DE DIBENZALACETONA CON NONACARBONILDIIERRO

La dibenzalacetona¹²⁷ (4 g, 17.1 mmol) fué refluada en éter anhidro (150 mL) en la presencia de nonacarbonildihierro (6.84 g, 18.8 mmol) por 24 h. El precipitado de color amarillo-naranja formado se filtró al vacío (2.3531g, 21,96%), del complejo **31**, el cual no requirió posterior purificación. La solución resultante se filtró a través de celita y el disolvente fué evaporado al vacío. El residuo fué cromatografiado por sílica gel con hexano/acetato de etilo (70/30) para dar 0.868 g adicionales del complejo **31** (rendimiento total 30,06%).

Complejo **31**, C₁₆H₁₄COFe₂(CO)₈

p.f.: 130°C (dec.)

IR(KBr): 2098s, 2022vs, 2002vs, 1982vs, 1972vs (M-CO), 1630m (CO) cm⁻¹.

RMN¹H: 7.39-7.17 (m, 10H), 5.3 (d, 2H, J= 11.2Hz, PhCH=CHCO), 4.78 (d, 2H, J= 11.2Hz, PhCH=CHCO).

RMN¹³C: 207.33 (M-CO), 184.0 (CO), 141.82 (C's ipso), 128.88, 128.33, 126.73, 126.16 (Ar), 57.62 (PhCH=CHCO), 52.78 (PhCH=CHCO).

EM: (FAB, ión positivo, matriz de alcohol nitrobenílico):

571 (MH⁺), 542 (M⁺-CO), 514 (M⁺-2CO), 486 (M⁺-3CO), 458 (M⁺-4CO), 430 (M⁺-5CO), 402 (M⁺-6CO ó M⁺-Fe(CO)₄), 374 (M⁺-7CO ó M⁺-Fe(CO)₅), 346 (M⁺-8CO ó M⁺-Fe(CO)₆), 318 (M⁺-Fe(CO)₇), 290 (M⁺-Fe(CO)₈), 234 (ligante libre).

REACCIÓN DEL COMPLEJO μ-(η², η²-DIBENCILIDENACETONA)Fe₂(CO)₈, **31** CON MeLi/CO

Una solución de **31** (2 g, 3.5 mmol) en THF (50 mL) enfriada a -78°C se le adicionaron lentamente 2.6 mL de una solución de MeLi (1.4 M, 3.64 mmol), manteniendo estas condiciones por 1.h, y después permitiendo que alcanzara la temperatura ambiente, 1.5 h. La solución rojo oscuro se filtró por alúmina neutra y el disolvente fué eliminado a vacío. El sólido rojo púrpura fué purificado por cromatografía en columna, eluyendo con una mezcla de hexano/acetato de etilo, 96/4, obteniéndose una fracción amarilla, de la cual por evaporación del disolvente se

obtuvo 0.2883 g de **30** (sólido cristalino amarillo, 21.28%), el cual no requirió mayor purificación.

Complejo **30**, $C_{15}H_{14}COFe(CO)_3$

p.f.: 140-143°C (dec.)

IR (KBr): 2062 vs, 2002 vs (M-CO), 1766 m (CCO) cm^{-1} .

RMN¹H: 7.47-7.25 (m, 10H, Ar), 6.52 (d, 1H, J= 9.5 Hz, FePhCHCHCCO), 3.48 (d, 1H, J= 9.5 Hz, FePhCHCHCCO), 7.14 (d, 1H, J= 16 Hz, CCOCHCHPh), 6.47 (d, 1H, J= 16 Hz, CCOCHCHPh).

RMN¹³C: 208 (M-CO), 233.75 (CCO), 137.97, 135.68 (C's ipso), 129.2, 128.83, 128.74, 127.74, 126.64 (Carom), 135.93 (CCOCHCHPh), 118.28 (CCOCHCHPh), 92.95 (CCO), 60.51 (FePhCHCHCCO), 48.96 (FePhCHCHCCO).

REFERENCIAS

1. H. Block, R. Dammel, D. Naculi, *J. Am. Chem. Soc.*, (1986), **108**, 7844.
2. W.J. Bouma, R.H. Nobes, L. Radom, C.D. Woodward, *J. Org. Chem.*, (1982), **47**, 1869.
3. (a) J. Firl, W. Runge, *Z. Naturforsch.*, (1974), **29b**, 393. (b) Y.K. Grishin, S.V. Ponomarev, S.A. Lebedev, *Zh. Org. Khim.*, (1979), 404.
4. w. T. Brady, *Tetrahedron*, (1981), **37**, 2949.
5. (a) S.Y. Lee, Y.S. Kulkarni, B.W. Burbaum, M.I. Johnston, B.B. Snider. *J. Org. Chem.*, (1988), **53**, 1848. (b) W. Opolzer, A. Nakao, *Tetrahedron Lett.*, (1985), **27**, 5471. (c) W.T. Brady, Y.F. Yiang, *J. Org. Chem.*, (1986), **51**, 2145.
6. S.J. Thaisrivongs, *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), **103**, 2446.
7. B.B. Snider, M. Walner, *Tetrahedron*, (1989), **46**, 1332.
8. F. Leyendecker, *Tetrahedron*, (1976), **32**, 349.
9. (a) P. Schiess, P. Fünfschilling, *Helv. Chim. Acta*, (1976), **59**, 1692. (b) A.Smit, J.G.J. Kok, H.W. Geluk, *Chem. Commun.*, (1975), 513.
10. W.T. Brady, A.P. Marchand, Y.F. Giang, A.H. Wu, *Synthesis*, (1987), 395.
11. O.L. Chapman, J.D. Lassila, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), **90**, 2449.
12. K.N. Houk, R.W. Stroizer, J.A. Hall, *Tetrahedron Lett.*, (1974), 897.
13. D.A. Jackson, M. Rey, A.S. Drieding, *Helv. Chim. Acta*, (1983), **66**, 2330.
14. M. Torres, I. Safarik, A. Clement, R.K. Gosavi, O.P. Strausz, *Can J. Chem.*, (1984), **62**, 2777.
15. E. Schaumann, *Tetrahedron*, (1988), **44**, 1827.
16. a) G. Seybold, C. Heibl, *Chem. Ber.*, (1977), **110**, 1225; b) S.J. Harris, D.M.R. Walton, *Chem. Commun.*, (1976), 1008; c) E. Schumann, F.-F. Grabley, *Tetrahedron Lett.*, (1977), 4307; d) G. Seybold, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, (1975), **14**, 703.
17. a) E. Schaumann, S. Harto, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.*, (1979), **112**, 2698; b) M. Van Meersche, G. Germain, J.P. Declercq, H.G. Viehe, M. Parmentier, *Acta Cryst.*, (1977), **B33**, 3871.
18. Y. Vallée, S. Masson, J.-I. Ripoll, *Tetrahedron Lett.*, (1986), **27**, 4313.
19. E. Schaumann, S. Scheiblich, *Tetrahedron Lett.*, (1985), **26**, 5269.
20. E. Schaumann, U. Wriede, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.*, (1984), **117**, 2205.
21. E.U. Elam, F.H. Rash, J. T. Dougherty, V.W. Goodlet, K.C. Brannock, *J. Org. Chem.*, (1968), **33**, 2738.
22. a) G.H. Birum, C.N. Mathews, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), **90**, 3842.; b) V.J. Rao, V. Ramamurthy, E. Schaumann, H. Nismmesgern, *J. Org. Chem.*, (1984), **49**, 615.
23. H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, (1919), **2**, 635.
24. C.L. Stevens, M.M. Munk, *J. Am. Chem. Soc.*, (1958), **80**, 4069.

25. R.E. Harmon, C.V. Zenarosa, S.K. Gupta., *J. Org. Chem.*, (1970), **35**, 1936.
26. E. Ziegler, R. Schmid, H. Wittmann, K. Petristsche, *Monatsh. Chem.*, (1967), **98**, 1954.
27. a) R.M. Kliss, C.N. Mathews, Proc. Natl. Acad. Sci., U.S., (1962), 48, 300.; b) W. Deichert, M. Tobin, *J. Polymer Sci.*, (1961), **54 S**, 39; c) C.A. Levine, G.H. Harris, *J. Polymer Sci.*, (1962), **56 S**, 100; d) J.C. Crosthwaite, J. McLeskey, P. Smith *Can. J. Chem.*, (1962), **40**, 1879.
28. G. R. Krow, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, (1971), **10**, 435.
29. Z. Simon, F. Krek, G. Ostrogovich, *Rev. Roumanie Chim.*, (1968), **13**, 381.
30. a) H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta*, (1921), **4**, 887; b) W.S. Wadsworth, W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, (1962), **84**, 1316.
31. a) M.S. Newman, T. Fukunaga, T. Miwa, *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), **82**, 873; b) C.O. Parker, W.D. Emmons, A.S. Pagano, H.A. Rolewicz, K.S. McKallum, *Tetrahedron*, (1962), **17**, 89.
32. T.R. Oakes, H. David, F. Nagel, *J. Am. Chem. Soc.*, (1969), **91**, 4761.
33. a) K. Ichimura, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, (1967), **40**, 1933; b) C.L. Stevens, J.C. French, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), **76**, 4398; c) C.L. Stevens, G.H. Singhal, *J. Org. Chem.*, (1964), **29**, 34.
34. K. Friedrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1967), **6**, 959.
35. D.W. Kurtz, H. Schechter, *Chem. Commun.*, (1966), 689.
36. G. Birum, C. Mathews, *Chem. Ind. (London)*, (1968), 653.
37. K. Ichimura, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, (1967), **40**, 2135.
38. C. Stevens, P. Gasser, *J. Am. Chem. Soc.*, (1957), **79**, 6057.
39. 1887.E. Ciganek, *Tetrahedron Lett.*, (1969), 5179.
40. L.A. Singer, P.D. Bartlett, *Tetrahedron Lett.*, (1964),
41. M.W. Barker, M.E. Coker, *J. Heterocycle Chem.*, (1967), **4**, 155.
42. H.R. Seikaly, T.T. Tidwell, *Tetrahedron*, (1986), **42**, 2587.
43. H. Ulrich, "Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes", Academic Press, New York, 1967.
44. W.A. Hermann, J. Weichmann, M.L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.*, (1981), **213**, C26.
45. I. Bkouche-Waksman, J.S. Ricci, Jr., T.F. Koetzle, J. Weichmann, W.A. Hermann, *Inorg. Chem.*, (1985), **24**, 1492.
46. W.A. Herrman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1974), **13**, 335.
47. W.A. Herrmann, J. Plank, G.W. Kriechbaum, J.L. Ziegler, H. Pfisterer, J.L. Atwood, R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, (1984), **264**, 327.
48. T.W. Bodner, A.J. Crawford, A.R. Cutler, *Organometallics*, (1986), **5**, 947.
49. H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.*, (1978), **152**, 255.
50. M. Roper, H. Strutz, W. Keim, *J. Organomet. Chem.*, (1981), **219**, C5.
51. M. Akita, A. Kondoh, Y. Moro-oka, *Chem. Commun.*, (1986), 1296.

52. J.S. Holmgren, J.R. Shapley, S.R. Wilson, W.T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.*, (1986), **108**, 508.
53. S.C.H Ho, D.A.Straus, J. Armantrout, W.P. Schaefer, R.H. Grubs, *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), **106**, 2210.
54. R.B. King, *Inorg. Chem.*, (1963), **2**, 642.
55. M.G. Newton, N.S. Pantalea, R.B. King, C.-F. Chu, *Chem. Commun.*, (1979), 10.
56. A.E. Hill, M.R. Hoffman, *Chem. Commun.*, (1972), 574.
57. J. Klimes, E. Weiss, *Chem. Ber.*, (1982), **115**, 2606.
58. P. Binger, B. Cetinhaya, C. Kruger, *J. Organomet. Chem.*, (1978), **159**, 63.
59. K.J. Jens, E. Weiss, *Chem. Ber.*, (1984), **117**, 2469.
60. J.L. Templeton, R.S. Herrick, C.A. Rusik, C.E. McKenna, J.W. McDonald, W.E. Newton, *Inorg. Chem.*, (1985), **24**, 1383.
61. F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W.J. Sieber, H.G. Alt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1983), **22**, 149.
62. F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W.J. Sieber, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, (1983), **252**, C39.
63. H. Horning, E. Walther, U. Schubert, *Organometallics*, (1985), **4**, 1905.
64. C.P. Casey, J.M. O'Connor, K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), **107**, 3172.
65. P.-B. Hong, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1966), **39**, 1821.
66. A.D. Redhouse, W.A. Herrman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1976), **15**, 615.
67. P.T. Barger, B.D. Santarsiero, J. Armantrout, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), **106**, 5178.
68. N. Aktogu, H. Felkin, S.G. Davies, *Chem. Commun.*, (1982), 1303.
69. L.S. Liebeskind, M.E. Welker, *Tetrahedron Lett.*, (1984), **25**, 4341.
70. E.J. Moore, D.A. Straus, J. Armantrout, B.D. Santarsiero, R.H. Grubbs, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 2068.
71. C.F. Jewell, L.S. Liebskind, M. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), **107**, 6715.
72. M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, *Dalton Trans.*, (1978), 1067.
73. N.W. Alcock, C.J. Richards, S.E. Thomas, *Organometallics*, (1991), **10**, 231.
74. a) W.F. Arandela, W.H. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, (1956), **26**, 793; b) G.L. Geofroy, S.L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.*, (1988), **28**, 1.
75. W.A. Herrmann, J. Plank, M. Ziegler, K. Weidenhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, (1979), **101**, 3133.
76. R.M. Waymouth, B.D. Santarsiero, R.J. Coots, M.J. Bronikwski, R.H. Grubs, *J. Am. Chem. Soc.*, (1986), **108**, 1427.
77. T.W. Bodnar, A.R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 5926.
78. a) W.A. Herrmann, J. Plank, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1978), **17**, 525; b) . Miyashita, H. Shitara, H. Nohira, *Organometallics*, (1985), **4**, 1463; c) E.D. Morrison, G.R. Steinmetz, G.L.

- Geoffrey, W.C. Fultz, A.I. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, (1984), **106**, 4783
79. a) I.S. Butler, A.E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, (1974), **66**, 161; b) P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, (1977), **23**, 183; c) H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, (1982), **43**, 165.
80. D. Wormsbächer, U. Behrens, F. Edelmann, *Chem. Ber.*, (1982), **115**, 1332.
81. U. Behrens, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, (1976), **118**, C41.
82. K. Seitz, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, (1985), **288**, C47.
83. H. Werner, O. Kolb, U. Schubert, K. Ackermann, *Chem. Ber.*, (1985), **118**, 873.
84. H. Werner, J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1983), **22**, 981.
85. R. Weinand, H. Werner, *Chem. Commun.*, (1985), 1145.
86. a) D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, (1984), **270**, 93; b) D. Wormsbächer, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.*, (1981), **114**, 153.
87. K. Seitz, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, (1985), **294**, C9.
88. H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer, U. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1983), **22**, 152.
89. H. Umland, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, (1985), **273**, C39.
90. J. Ariyaratne, M. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963), 2976.
91. S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.*, (1967), **7**, 339.
92. a) E.O. Fisher, A. Maasböl, *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, (1964), **3**, 580; b) K.J. Ivin, I.I. Roney, M.L. Green, R. Mahtab, *Chem. Commun.*, (1978), 604; c) E.L. Mutterties, J. Stein, *Chem. Reviews*, (1979), **79**, 479; d) C.P. Casey, A.J. Shusterman, *J. Mol. Cat.*, (1981), **8**, 1; e) C.P. Casey, T.L. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, (1974), **96**, 7808; f) J.A. Connor, P.D. Rose *J. Organomet. Chem.*, (1972), **46**, 329; g) M.F. Semmelhak, J.J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess, A. Zask, *J. Am. Chem. Soc.*, (1982), **104**, 5850.
93. a) H. Rudler, M. Aoudoin, E. Chelain, B. Denise, R. Goumount, A. Massoud, A. Parlier, A. Pacreau, M. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.*, (1991), **20**, 503; b) B. Denise, R. Goumount, A. Parlier, H. Rudler, J.C. Daran, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.*, (1989), **377**, 89.
94. L. Hill, C.J. Richards, S.E. Thomas, *Chem. Commun.*, (1990), 1085.
95. R.B. King, C.A. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), **98**, 2408.
96. A.N. Nesmeyanov, Y.A. Ustynyuk, I.I. Kristaya, G.A. Shchembelov, *J. Organomet. Chem.*, (1968), **14**, 395.
97. W.A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M.L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.*, (1982), **231**, C69.
98. N.W. Alcock, C.J. Richards, S.E. Thomas, *Organometallics*, (1992), **11**, 154.
99. T. Mitsudo, H. Watanabe, T. Sasuki, Y. Takegami, Y. Watanabe, K. Kafuku, K. Nakatsu,

- Organometallics*, (1989), **8**, 368.
100. M. Brookhart, W.B. Studabaker, *Chem. Ber.*, (1987), **87**, 411.
101. M.F. Semmelhak, J. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, (1987), **109**, 935.
102. S. Zhao, C. Knors, P. Helquist, *J. Am. Chem. Soc.*, (1989), **111**, 8527.
103. M. Huser, M.T. Youinou, J.A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1989), **28**, 1386.
104. T. Mitsudo, M. Kadokura, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, (1987), **52**, 1695.
105. K.H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1975), **14**, 644.
106. H. Fischer, J. Muhlemeier, R. Markl, K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, (1982), **115**, 1355.
107. a) M.A. Huffman, L.S. Liebeskind and W.T. Pennington, *Organometallics*, (1992), **11**, 255, b) B.A. Anderson, W.D. Wulff, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 615; c) K.S. Chan, G.A. Peterson, T.A. Brandvold, K.L. Faron, C.A. Challener, C. Hyldahl, W.D. Wulff, *J. Organomet. Chem.*, (1987), **334**, 9; d) K.H. Dotz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1984), **23**, 587; e) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert y K. Weiss, "Transition Metal Carbene Complexes"; Verlag Chemie: Deerfield Beach, Fl. 1983.
108. W.P. Fehlhammer in "Comprehensive Organometallic Chemistry", G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Eds.; Pergamon. Oxford, (1982), **V.4**, p.548.
109. L.J. Todd, J.P. Hickey, J.R. Wilkinson, J.C. Huffman, K.Folting, *J. Organomet. Chem.*, (1976), **112**, 167 y las referencias ahí citadas.
110. G.K. Morris, S.P. Saberi, Thomas, S.E. *Chem. Commun.*, (1993), 209.
111. H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, *Chem. Ber.* (1980), **113**, 3187.
112. a) E.U. Flan, F.H. Rash, J.T. Dougherty, V.W. Goodlet, K.C. Brannock, *J. Org. Chem.*, (1968), **33**, 2738; b) E. Schumann, *Chem. Ber.*, (1982), **115**, 2755; c) A. Krantz, J. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.*, (1981), **103**, 486.
113. M. Green, R.B.L. Osborn, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1970), 944.
114. H. Werner, O. Kolb, U. Schubert, K. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1981), **20**, 593.
115. R. Drews, D. Wormsbächer, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, (1984), **272**, C40.
116. H. Werner, R. Weinand, W. Knaup, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics*, (1991), **10**, 3967.
117. a) H. Werner, J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1983), **22**, 981. b) J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. J. Werner, *J. Organomet. Chem.*, (1988), **340**, 161.
118. D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, (1984), **270**, 93.
119. T. Strehlow, J. Vob, R. Spohnholz, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.*, (1991), **124**, 1397.
120. E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster, H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, (1963), **46**, 288.
121. a) A.M. Bradie, B.F.G. Johnson, P.L. Josty, J. Lewis, *J.C.S., Dalton*, (1972), 2031. b) J.A.S. Howell,

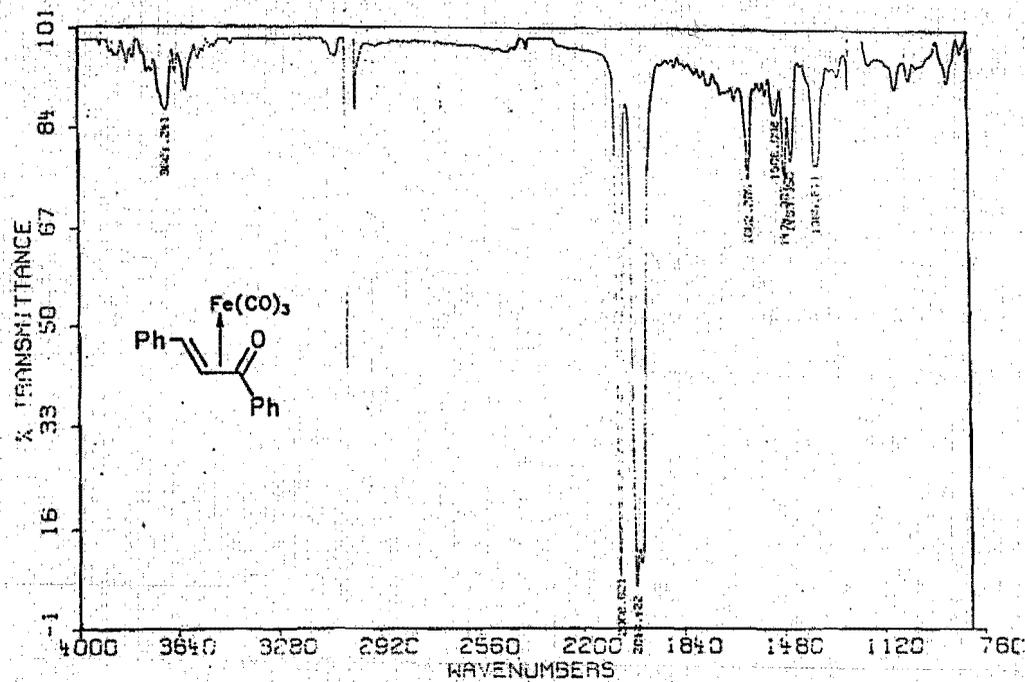
- B.F.G. Johnson, P.L. Josty, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, (1972), **39**, 329.
122. a) F.A. Cotton, P. Lahuerta., *Inorg. Chem.*, (1975), **14**, 116. b) C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, (1970), **22**, 697. c) B.M. Chisnall, M. Gree, R.P. Hughes, A.J. Welch, *J.C.S., Dalton Trans.*, (1976), 1899. d) M. Green and R.P. Hughes, *J.C.S., Dalton Trans.*, (1976), 1907.
123. **The Sadtler Standard Spectra.** RMN^1H espectro No. 6858M y $RMN^{13}C$ espectro No. 1058C.
124. a) Deeming, J.A. en "**Comprehensive Organometallic Chemistry**", G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Eds.: Pergamon. Oxford, (1982), **V.4**, p.387 y las referencias citadas ahí; b) L.K. Liu, C.H. Sun, C.-Z. Yang, Y.-S. Wen, C.-F. Wu, S.-Y. Shih, K.-S. Lin, *Organometallics*, (1992), **11**, 972; c) Y. Hsiou, Y. Wang and L.-K. Liu, *Acta Crystallogr.*, (1989), **C45**, 721 d) P.-S. Lei, P. Vogel, *Organometallics*, (1986), **5**, 2500 y las referencias ahí citadas.
125. B.W. Roberts, J. Wong, *Chem. Commun.*, (1977), 20.
126. E.H. Braye, W. Hübel, *Inorg. Synth.*, (1966), **8**, 178.
127. C.R. Conard, M.A. Dolliver, *Org. Synth.*, (1943), **Col. Vol. II**, 167.

DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LOS COMPLEJOS 6, 7, 8 y 31.

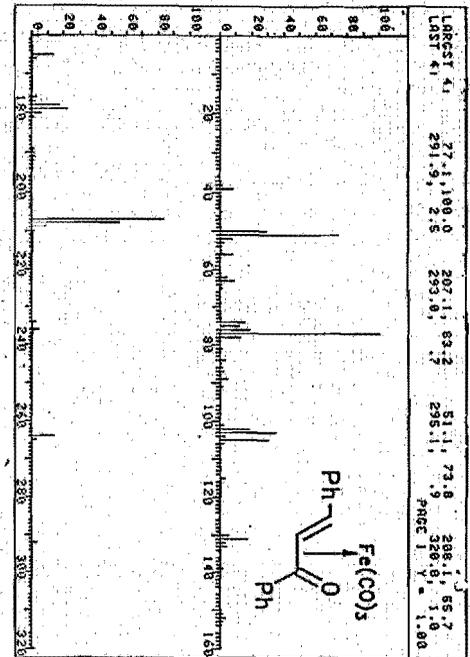
COMPLEJO	6	7	8	31
Peso Fórmula	496.4	524.4	635.2	570.28
Sistema Cristalino	ortorrómbico	triclinico	triclinico	triclinico
Grupo Espacial	P _{bca}	P ₁	P ₁	P ₋₁
a, (Å)	8.969(17)	12.10(2)	11.493(6)	9.677(5)
b, (Å)	13.699(17)	14.015(2)	12.981(12)	10.635(5)
c, (Å)	41.362(17)	8.451(2)	10.718(6)	13.471(6)
α, (°)	90	101.77(2)	92.24(6)	104.24(3)
β, (°)	90	95.30(2)	106.26(4)	105.46(4)
γ, (°)	90	65.40(2)	107.37(6)	104.75(4)
V, (Å ³)	5081.93	1266.1(5)	1451.9(4)	1216.7(8)
Z	8	2	2	2
F(000)	2064	544	652	576
ρ(calcd), g.cm ⁻³	1.297	1.375	1.453	1.556
μ(CuKα) cm ⁻¹	49.63	50.39	84.45	100.62
Tamaño de Cristal (mm)	0.18x0.24x0.38	0.4x0.18x0.20	0.1x0.28x0.323	0.4x0.34x0.56
Difracómetro	Nicolet P3			
Radiación	CuKα			
Temperatura (°C)	20			
Tipo de barrido (scan)	Θ/2Θ			
2Θ (rango, °)	3-105	3-105	3-105	3-100
Reflecciones Colectadas	3358	3081	2955	2704
Reflecciones Usadas	2903	2905	1843	2508
R	0.0684	0.0371	0.080	0.054
R _w *	0.0762	0.043	0.081	0.057
Esquema de Ponderación	1/σ ² (F)+0.0041F ²)			
rms (shift/e.s.d)	0.063	0.297	0.11	0.066
Parámetros l.s.	316	338	370	167

* R_w = [Σ_iW_i(F_o-F_c)²Σ_iW_iF_o²]^{1/2}

APÉNDICE DE ESPECTROSCOPIA



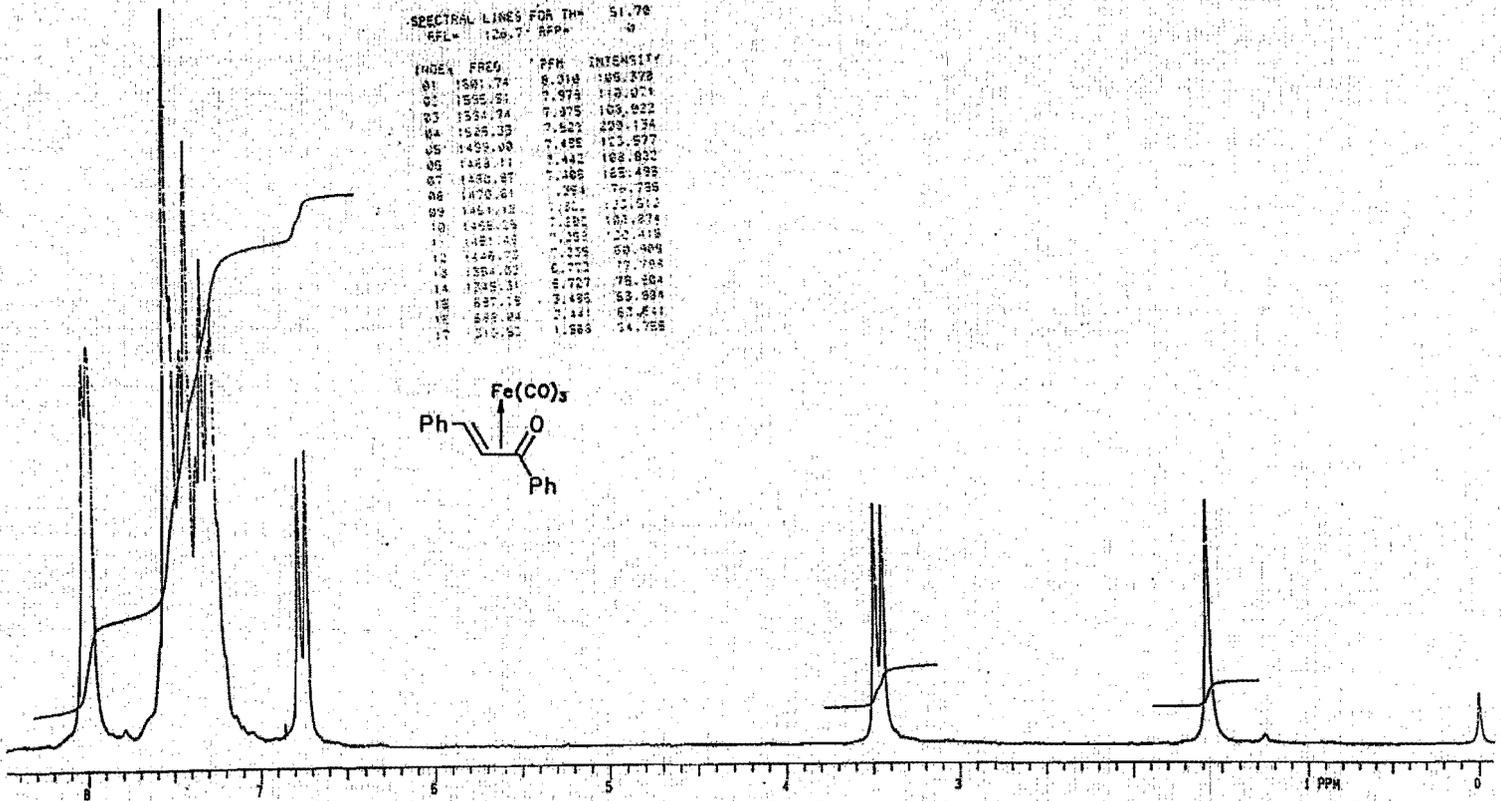
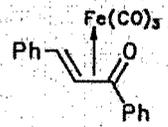
Espectro No. 1. Espectro de Infrarrojo del complejo Tricarbonil (η^4 benzilidenacetofenona) $\text{Fe}(\text{O})$



Espectro No. 2. Espectro de Masas del complejo Tricarbonil (η^4 -bencilidenacetofenona) Fe(O)

SPECTRAL LINES FOR THE 51.76
 FEL = 126.7 PPM

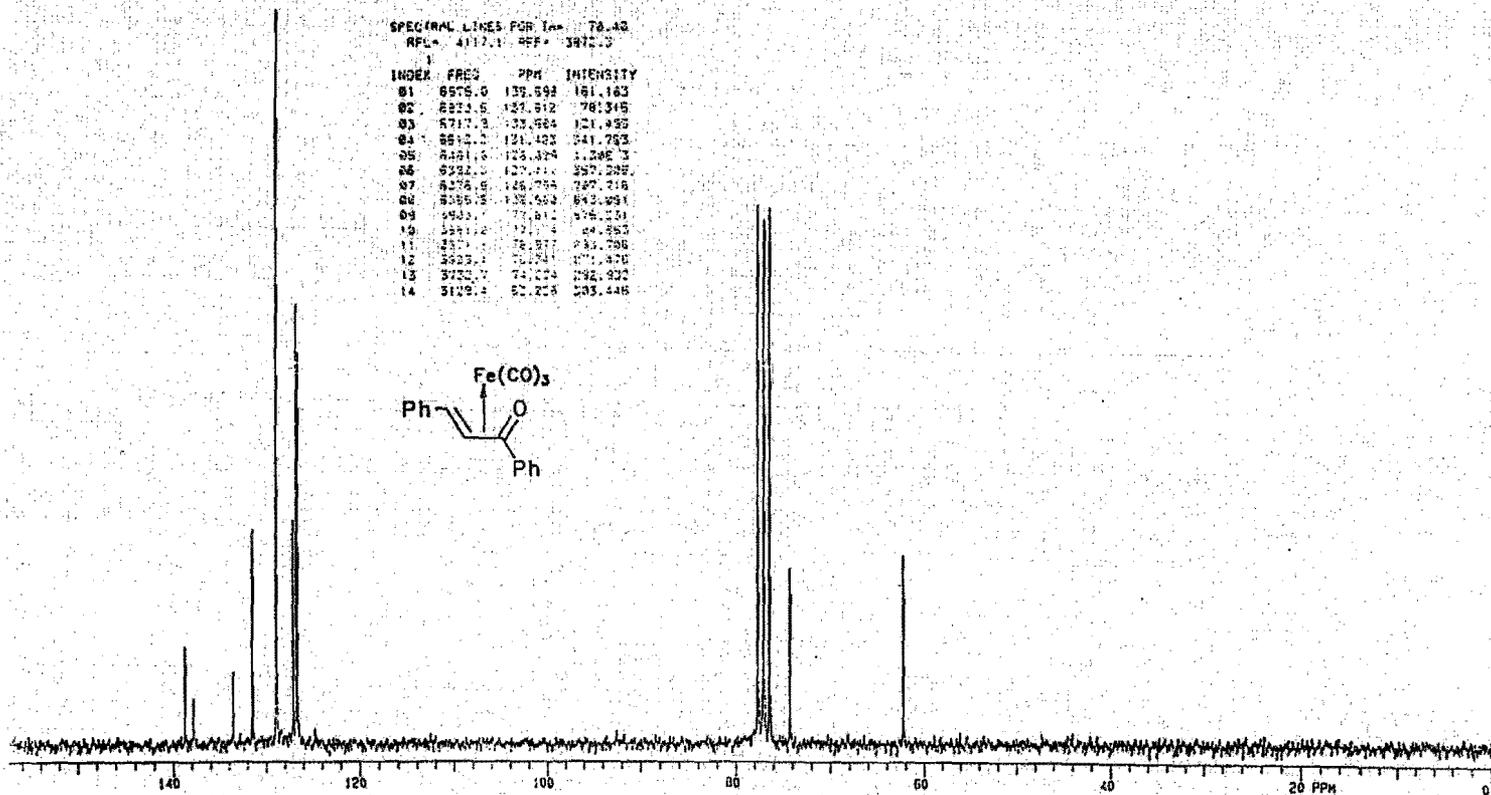
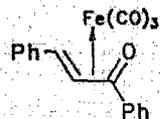
INDEX	FREQ.	PPM	INTENSITY
01	1581.74	8.310	146.278
02	1581.51	7.978	119.071
03	1581.74	7.375	103.922
04	1495.33	7.521	239.134
05	1495.00	7.495	103.577
06	1493.11	7.441	168.833
07	1493.47	7.469	165.499
08	1470.61	7.294	76.736
09	1461.18	7.211	121.511
10	1458.69	7.185	167.874
11	1451.48	7.102	120.418
12	1449.73	7.076	59.484
13	1384.03	6.773	77.798
14	1245.31	6.727	78.364
15	837.15	3.495	53.994
16	835.84	3.441	67.641
17	510.95	1.566	54.758



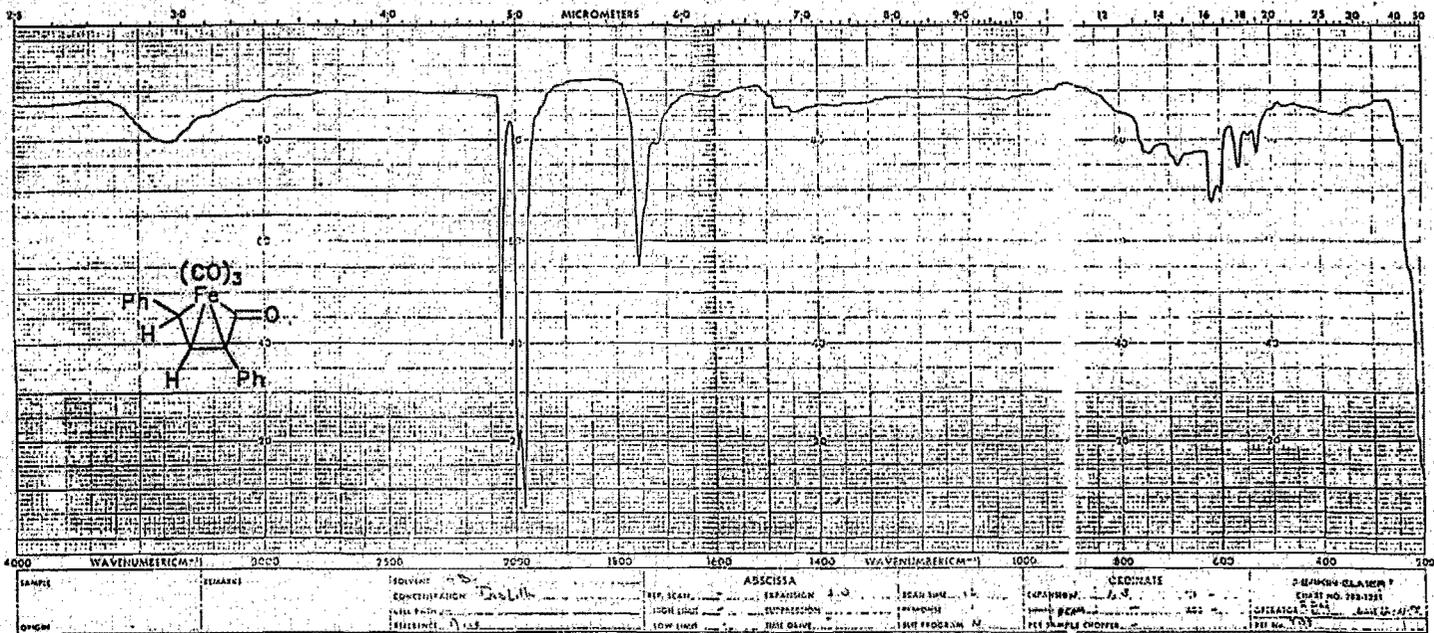
Espectro No. 3. Espectro de RMN¹H del complejo Tricarbonil.(η^4 -bencilidenacetofenona) Fe(O)

SPECTRAL LINES FOR In= 78.43
 RFL= 4117.1 REF= 3872.0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	6576.0	139.592	161.163
02	6223.5	129.612	78.345
03	6717.3	133.604	121.459
04	6612.3	129.423	141.753
05	6461.3	126.324	11.28E 3
06	6232.0	127.711	357.225
07	6176.6	126.794	767.216
08	6366.3	132.553	643.991
09	6433.7	127.611	476.131
10	6411.2	127.174	149.883
11	6371.1	126.577	231.780
12	6323.1	125.941	1071.470
13	6733.7	141.224	192.933
14	6129.4	92.228	103.448

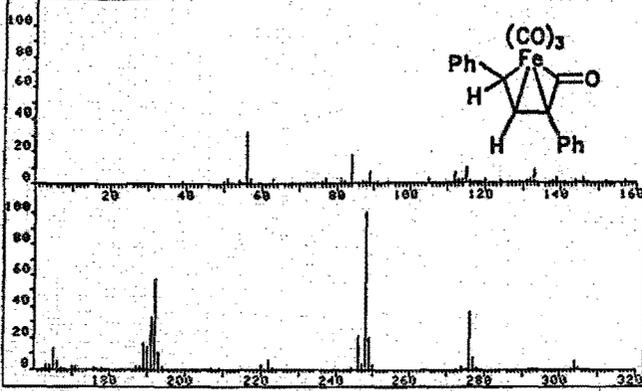


Espectro No. 4. Espectro de RMN¹³C del complejo Tricarbonil (η^4 -bencilidenacetofenona) Fe(O)

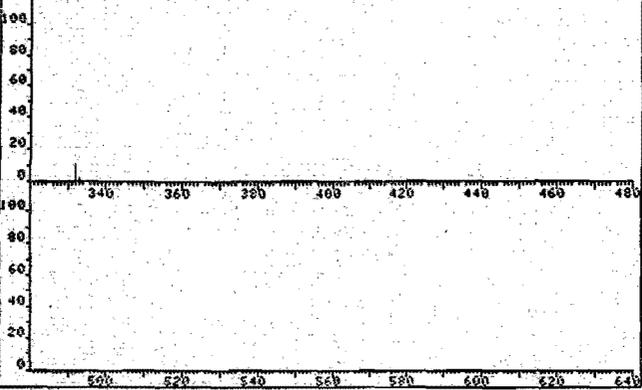


Espectro No. 5. Espectro de Infrarrojo del complejo 4

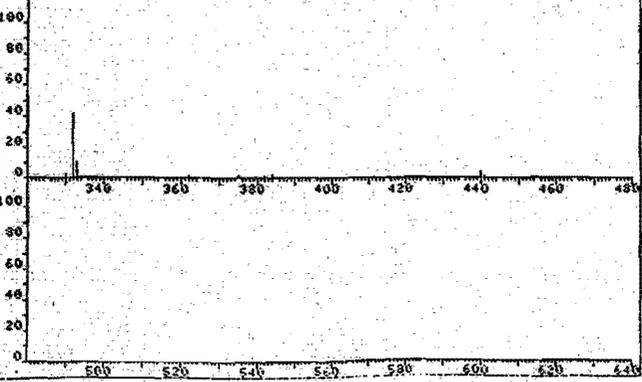
FRI 9192 SPECTRUM 42 RETENTION TIME 2.9
 LARGST 4: 248.1, 100.0 192.1, 57.6 276.0, 36.1 191.1, 33.5
 LAST 4: 382.1, .3 384.1, .6 448.0, 1.0 441.1, .5
 PAGE 1 Y = 1.00



FRI 9192 SPECTRUM 42 RETENTION TIME 2.9
 LARGST 4: 248.1, 100.0 192.1, 57.6 276.0, 36.1 191.1, 33.5
 LAST 4: 382.1, .3 384.1, .6 448.0, 1.0 441.1, .5
 PAGE 2 Y = 1.00



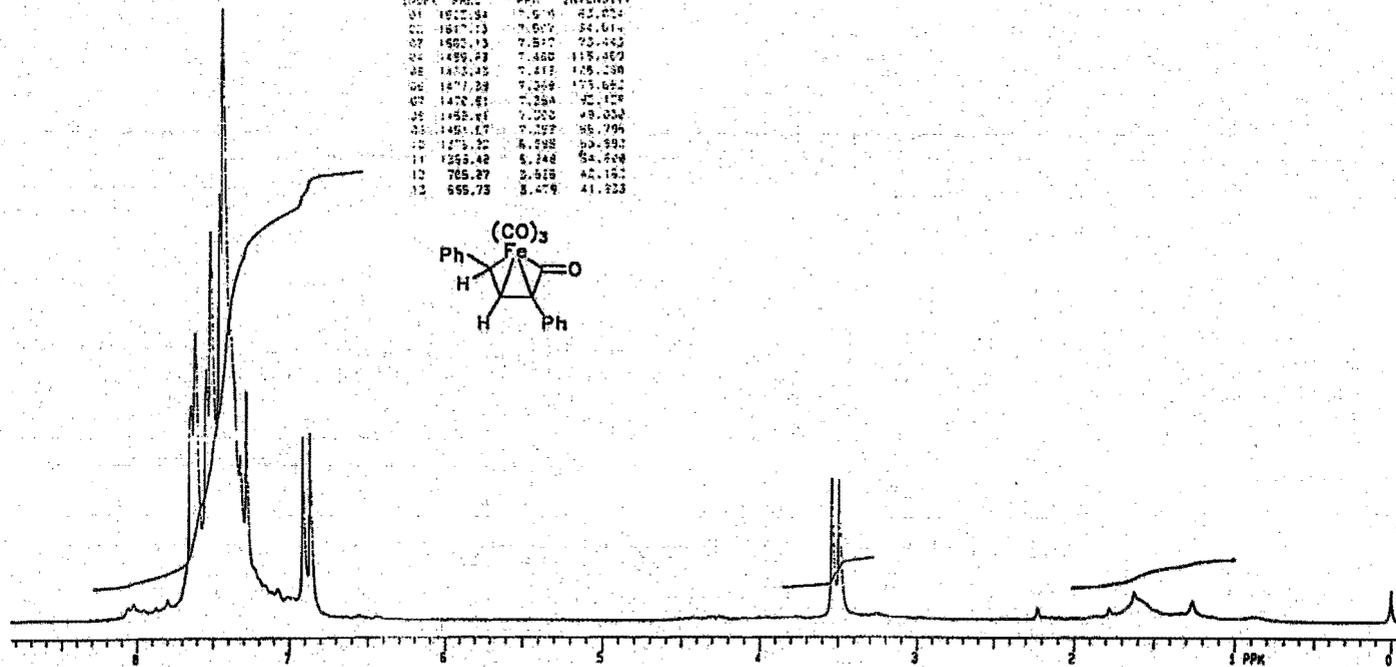
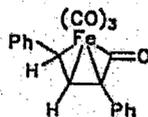
FRI 9192 SPECTRUM 42 RETENTION TIME 2.9
 LARGST 4: 248.1, 100.0 192.1, 57.6 276.0, 36.1 191.1, 33.5
 LAST 4: 382.1, .3 384.1, .6 448.0, 1.0 441.1, .5
 PAGE 2 Y = 4.60



Espectro No. 6. Espectro de Masas del complejo 4

SPECTRAL LINES FOR THE
 122.19 375*

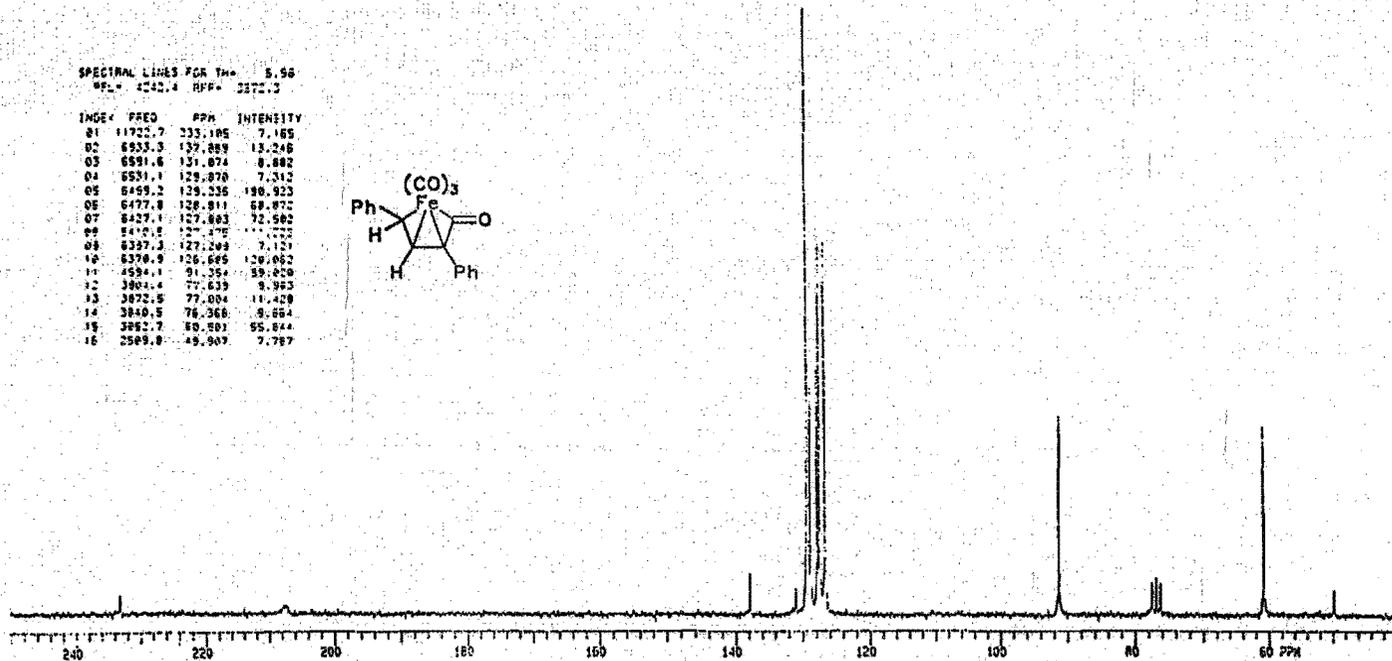
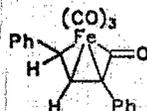
INDEX	PPM	PPM	INTENSITY
01	1617.34	7.576	82.074
02	1617.13	7.567	34.614
03	1602.13	7.517	23.342
04	1499.93	7.360	118.059
05	1473.45	7.413	128.230
06	1471.39	7.399	173.682
07	1470.81	7.394	52.158
08	1458.43	7.320	49.034
09	1458.17	7.317	38.794
10	1275.32	6.298	33.392
11	1255.42	6.248	54.648
12	765.27	2.525	42.162
13	665.73	3.479	41.223



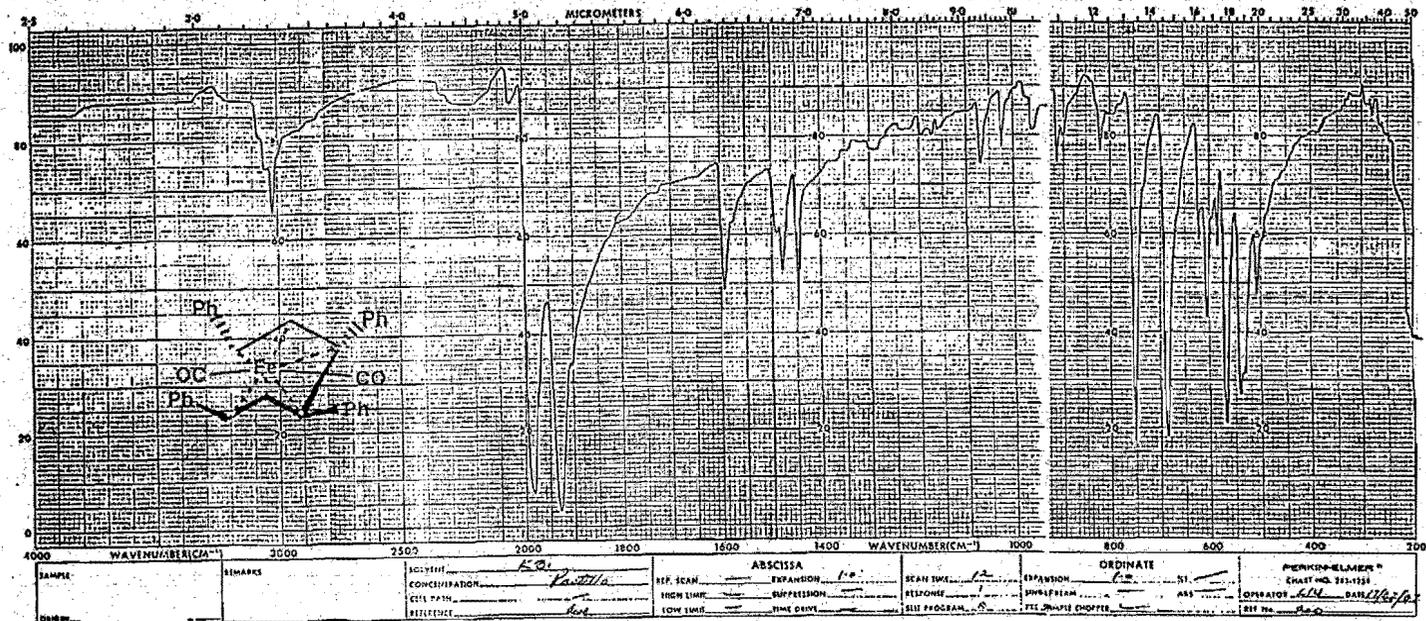
Espectro No. 7. Espectro de RMN¹H del complejo 4

SPECTRAL LINES FOR THE 5.56
 REF. = 4242.4 RFP = 3372.3

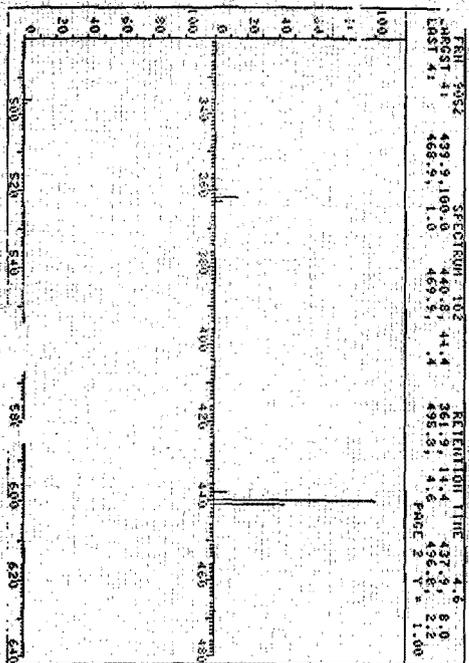
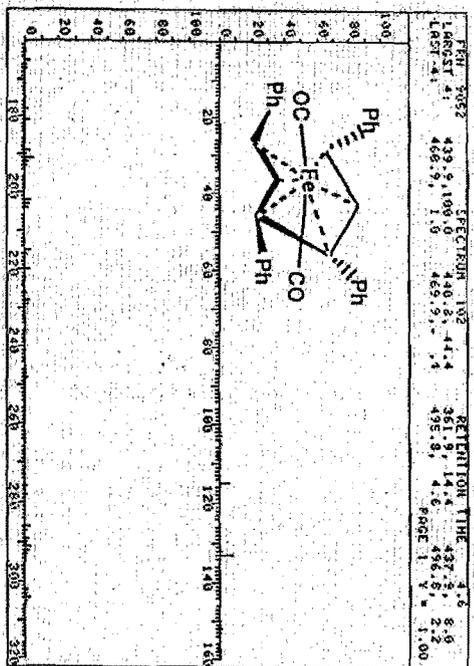
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	11722.7	233.185	7.165
02	6933.3	137.889	13.246
03	6591.6	131.874	8.682
04	6591.1	129.870	7.312
05	6499.2	129.236	190.923
06	6477.8	128.911	69.872
07	6427.1	127.883	72.582
08	6410.5	127.175	1.722
09	6397.3	127.249	7.121
10	6370.9	126.685	120.052
11	4594.1	91.254	59.020
12	3804.4	77.639	9.953
13	3672.9	77.084	11.429
14	3640.5	76.368	9.654
15	3262.7	69.291	55.844
16	2589.8	49.907	7.787



Espectro No. 8. Espectro de RMN¹³C del complejo 4

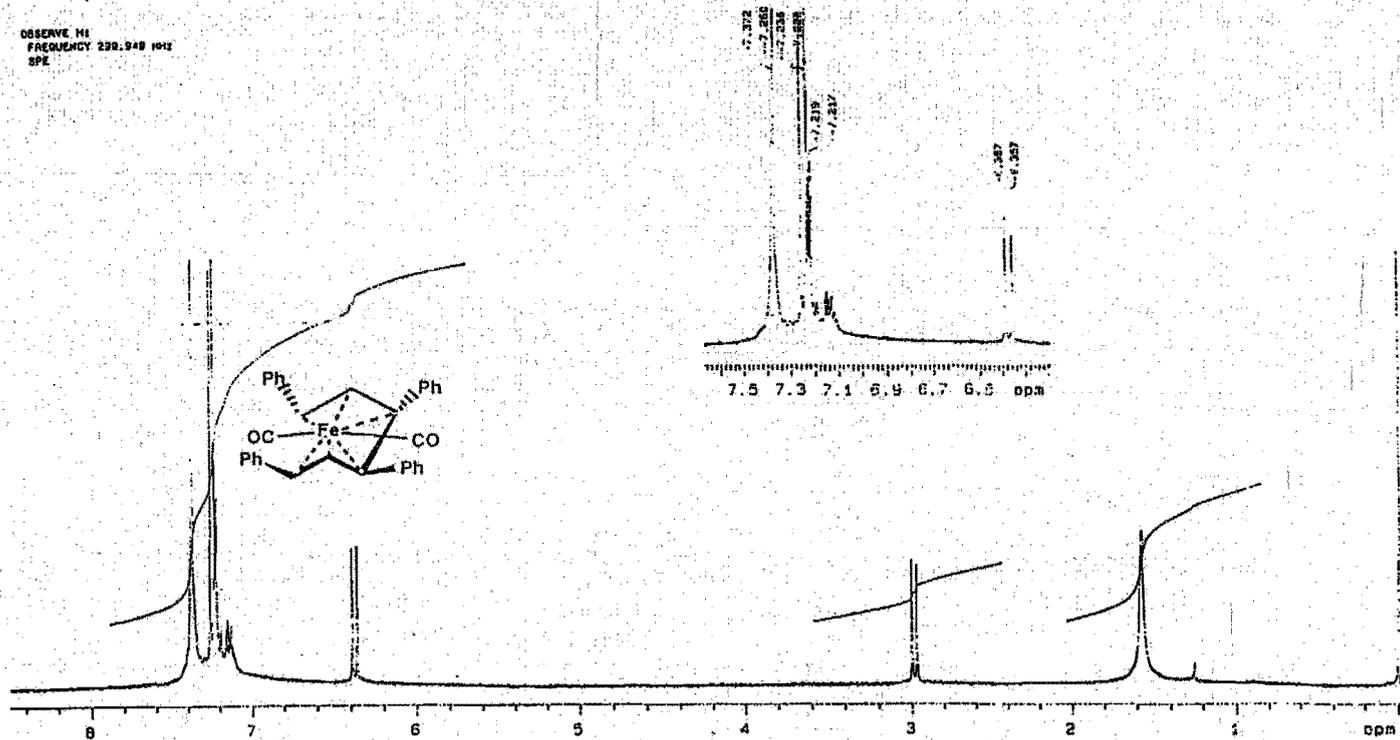


Spectro No. 9. Espectro de Infrarrojo del complejo 9

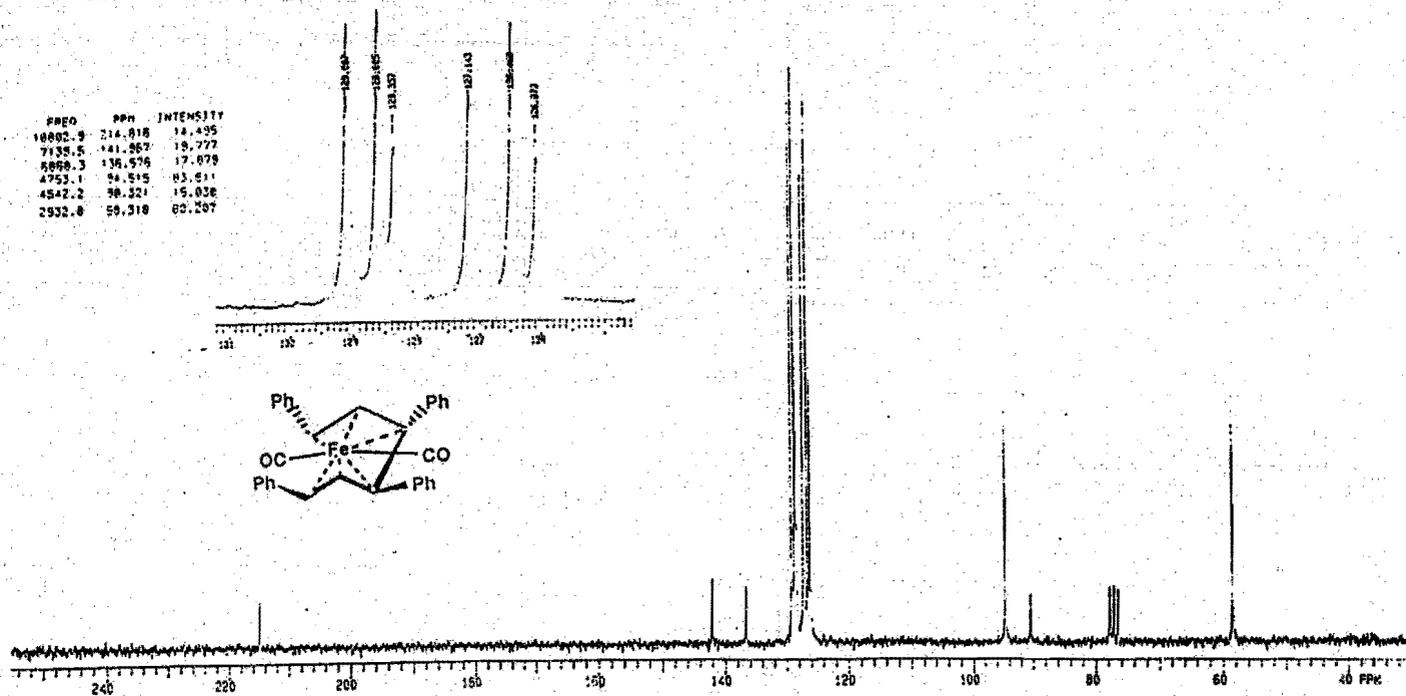


Espectro No. 10. Espectro de Masas del complejo 6

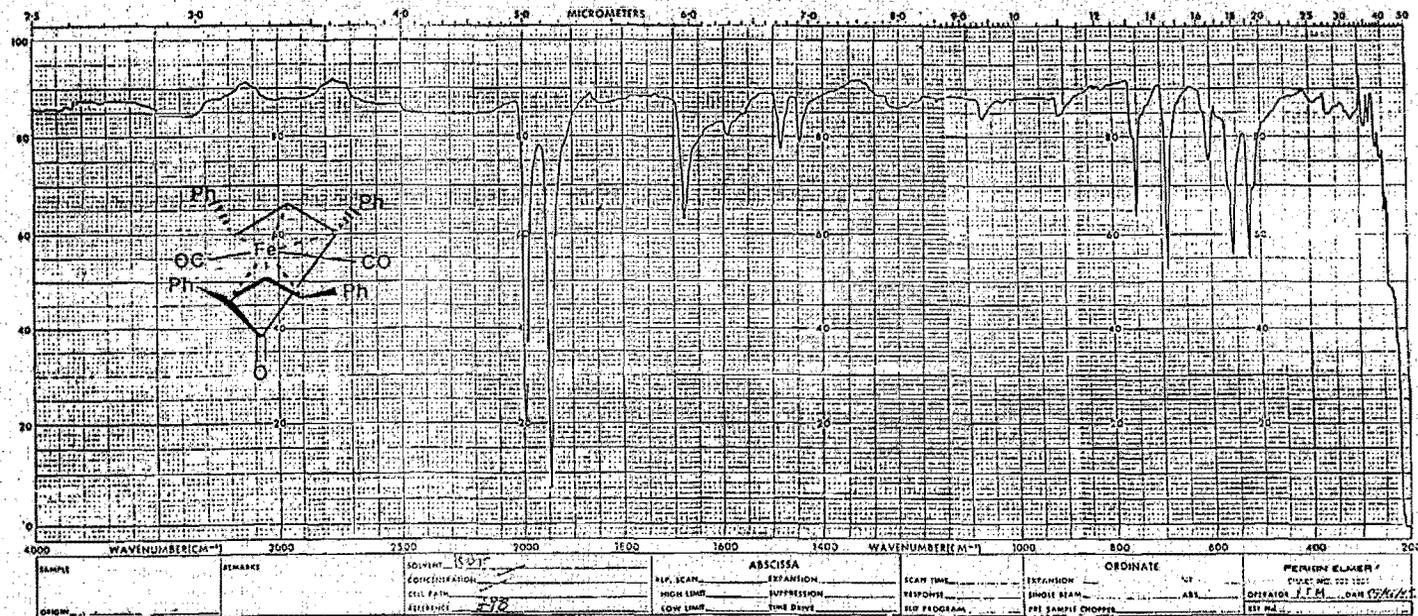
OBSERVE M1
FREQUENCY 230.948 1012
DPE



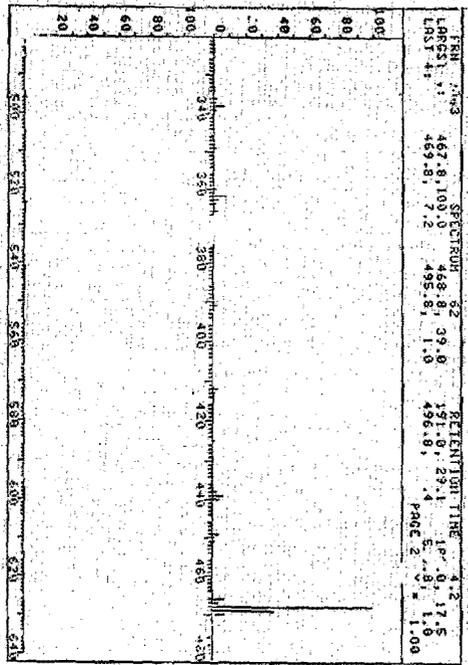
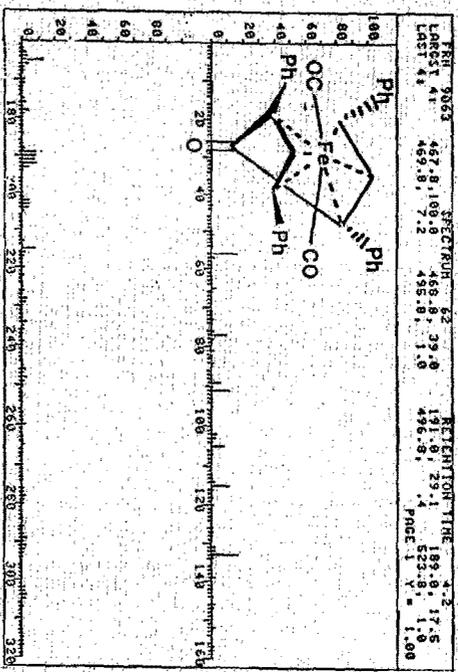
Espectro No. 11. Espectro de RMN ^1H del complejo 9.



Espectro No. 12. Espectro de RMN¹³C del complejo 6



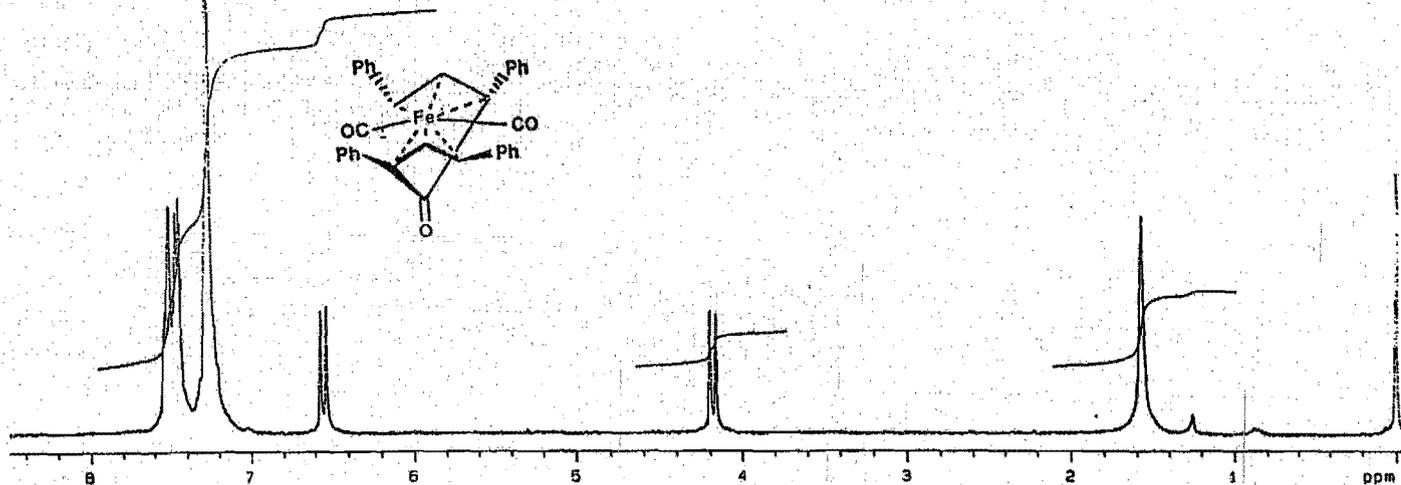
Espectro No. 13. Espectro de Infrarrojo del complejo Z



Espectro No. 14. Espectro de Masas del complejo Z

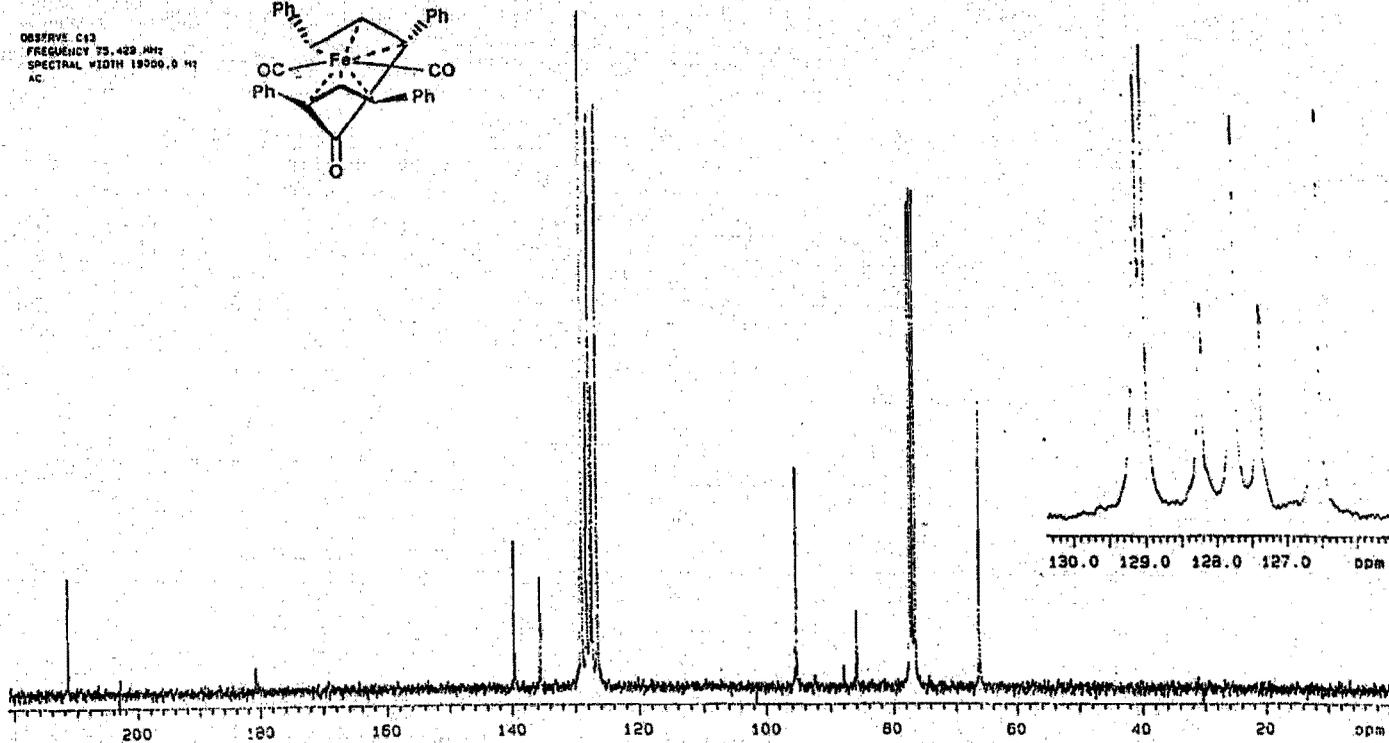
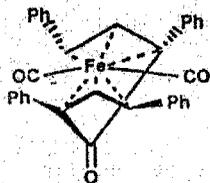
OBSERVE H1
FREQUENCY 299.048 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
ACQUISITION TIME 9.000 sec
PULP

freq ppm	intensity
7.5132	68.4447
7.5121	68.8314
7.51128	68.9172
7.51047	68.3228
7.47221	68.9687
7.45308	70.8481
7.45227	70.5689
7.45105	71.1253
7.44942	68.6
7.2732	205.791
7.26959	124.898
6.88739	36.9484
6.63066	38.1857
4.19722	36.451
4.15978	35.6422

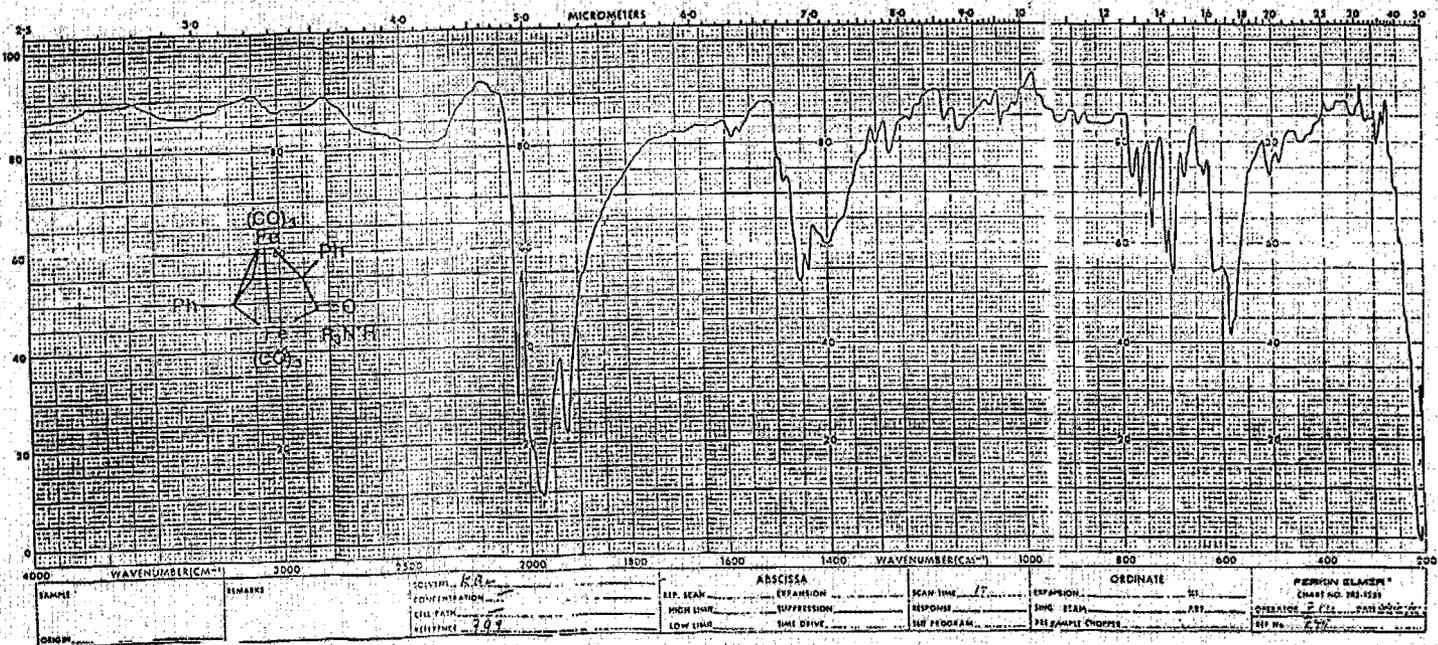


Espectro No. 15: Espectro de RMN¹H del complejo Z

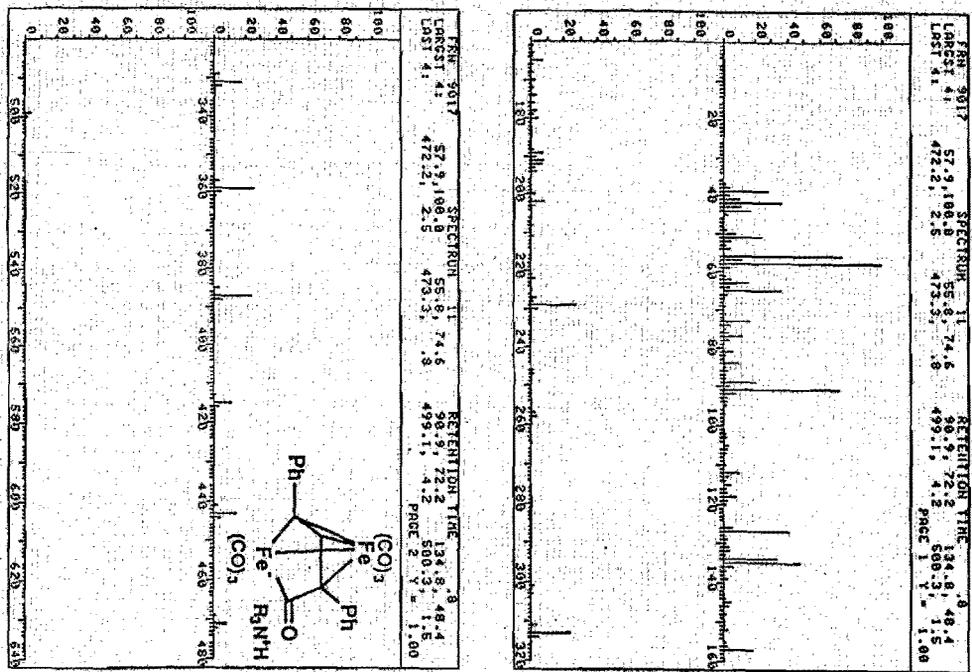
DEPTVRS. C13
FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 19000.0 Hz
AC



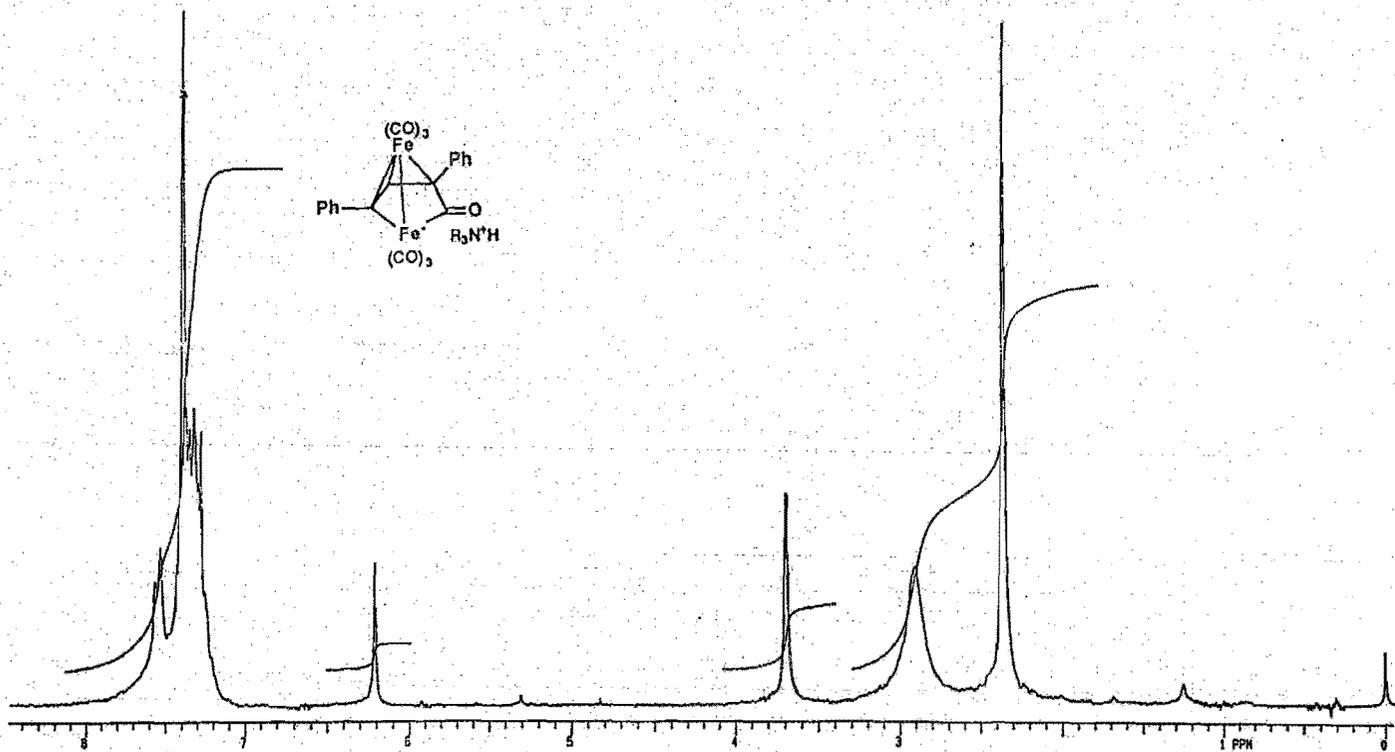
Espectro No. 16. Espectro de RMN¹³C del complejo Z



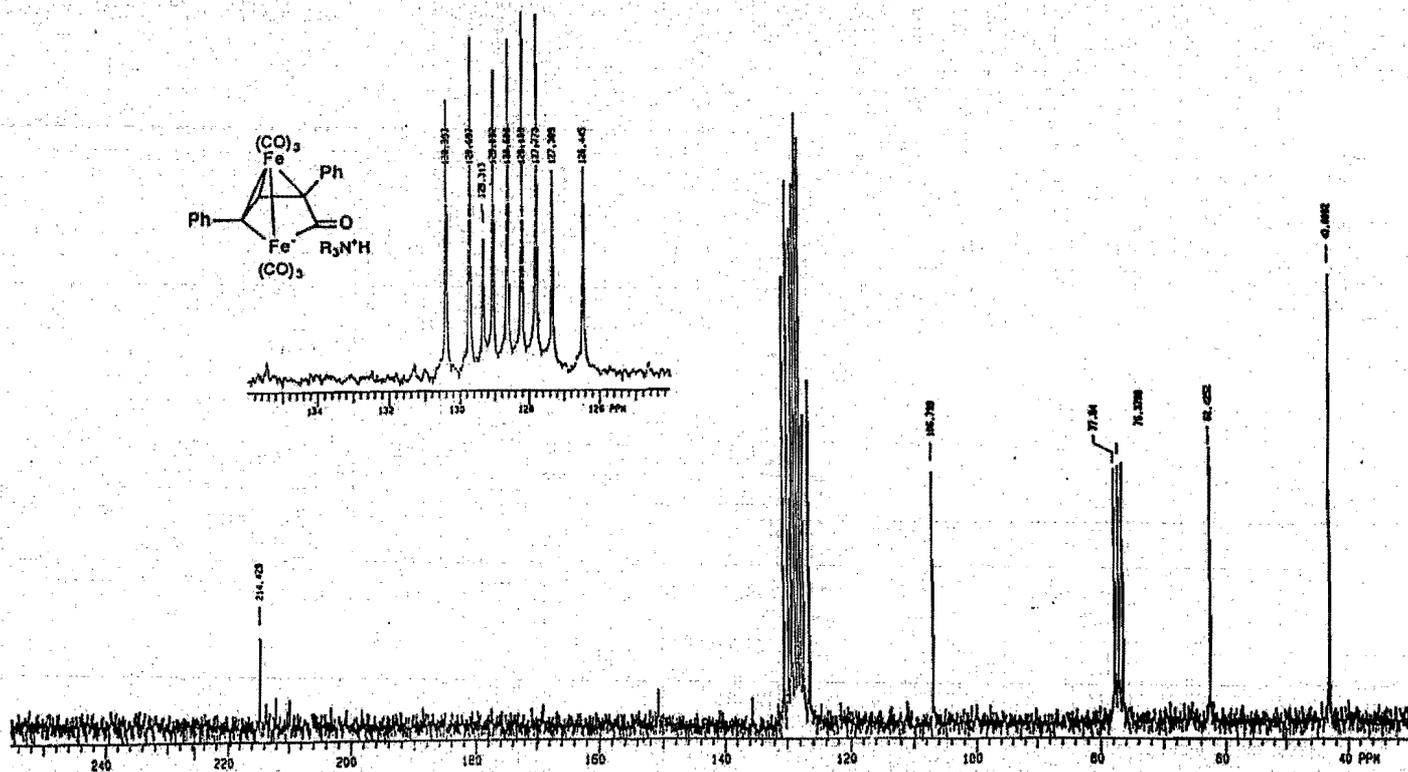
Espectro No. 17. Espectro de Infrarrojo del complejo 8



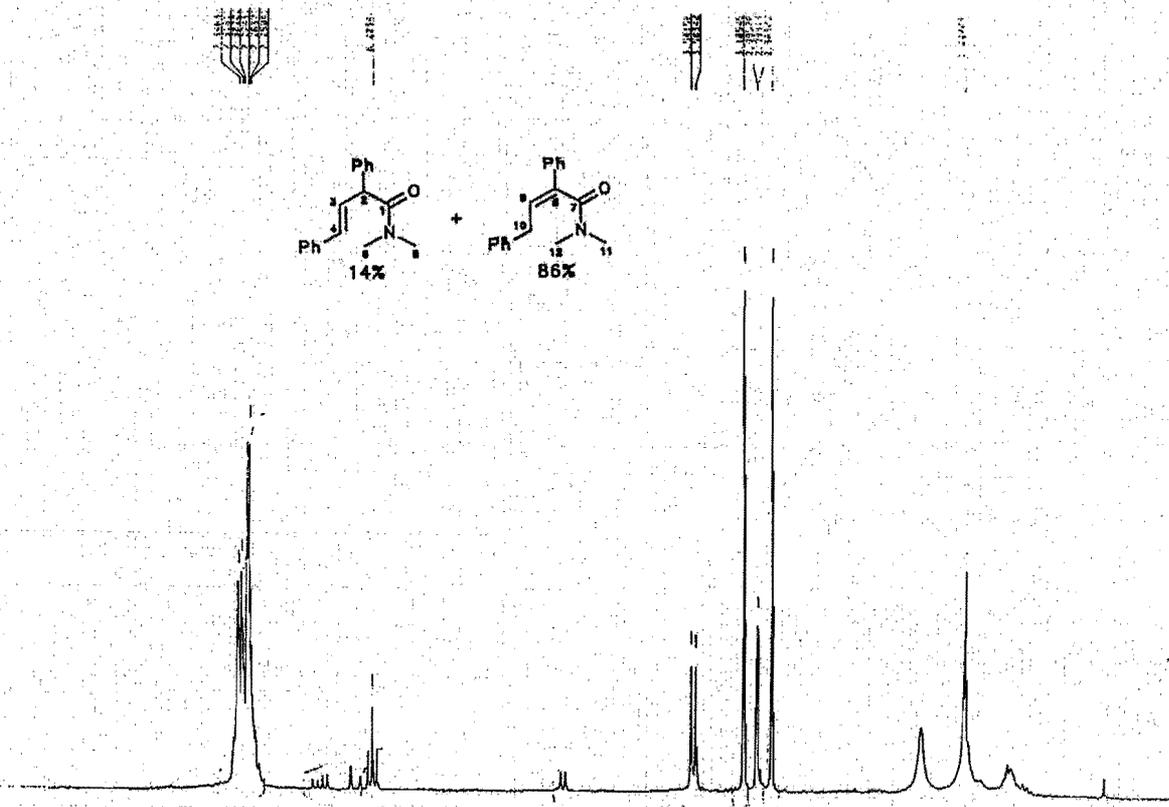
Espectro No. 18. Espectro de Masas del complejo 8



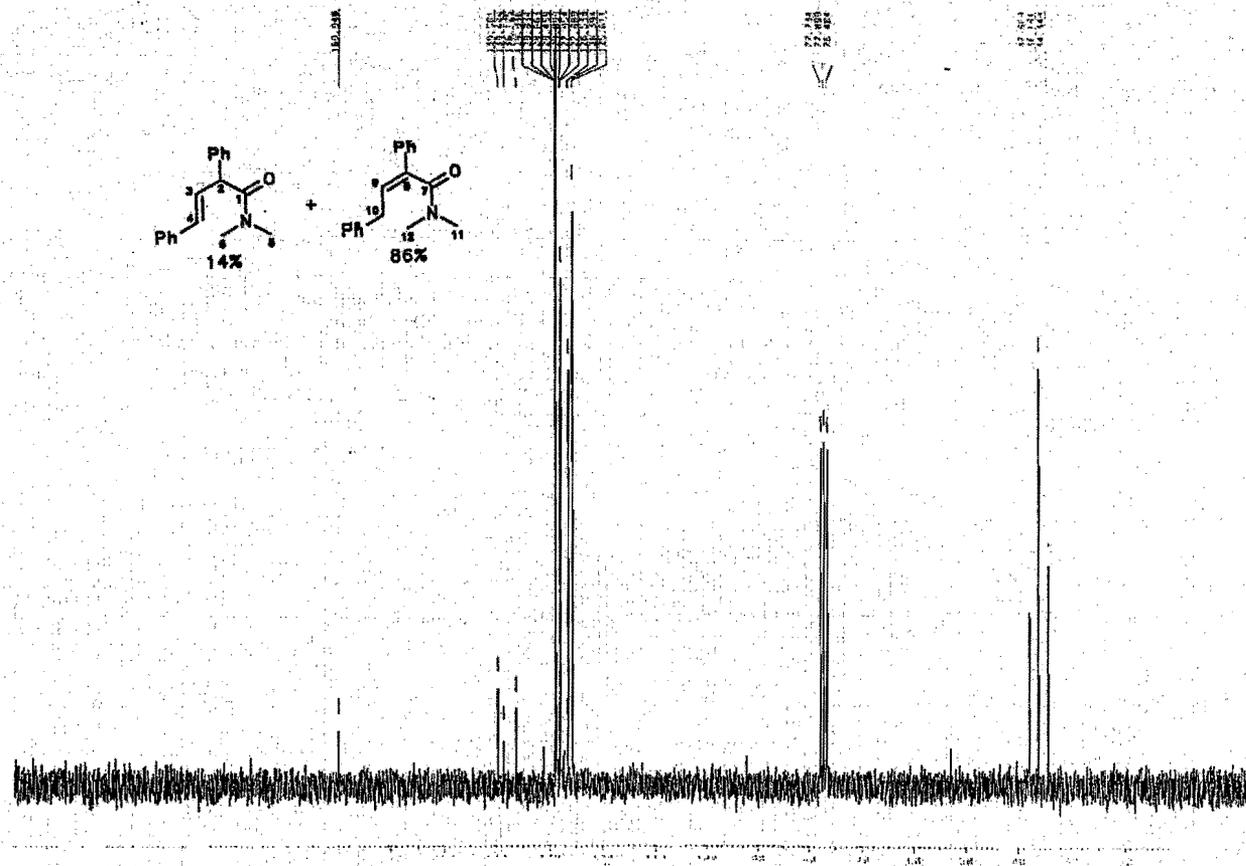
Espectro No. 19. Espectro de RMN¹H del complejo 8



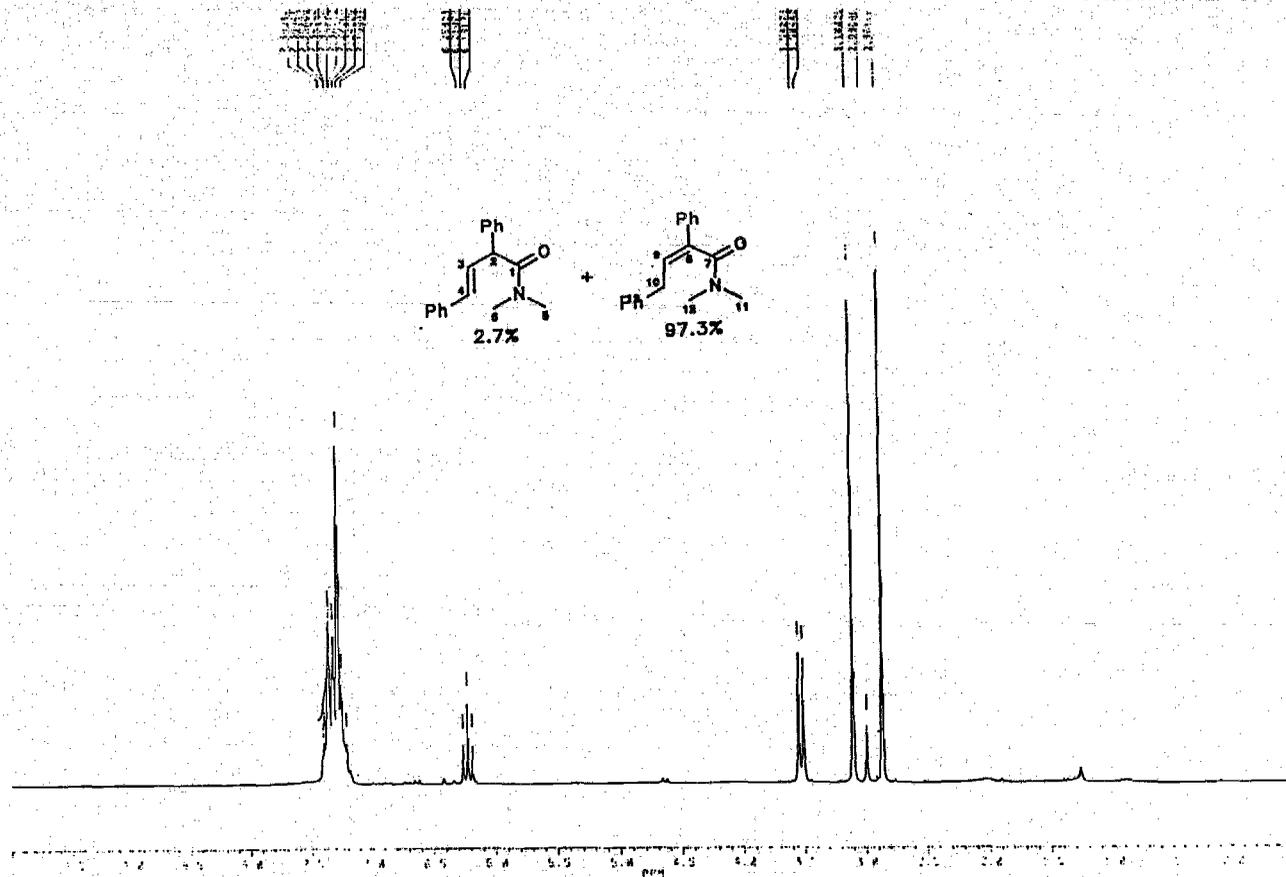
Espectro No. 20. Espectro de RMN ^{13}C del complejo g



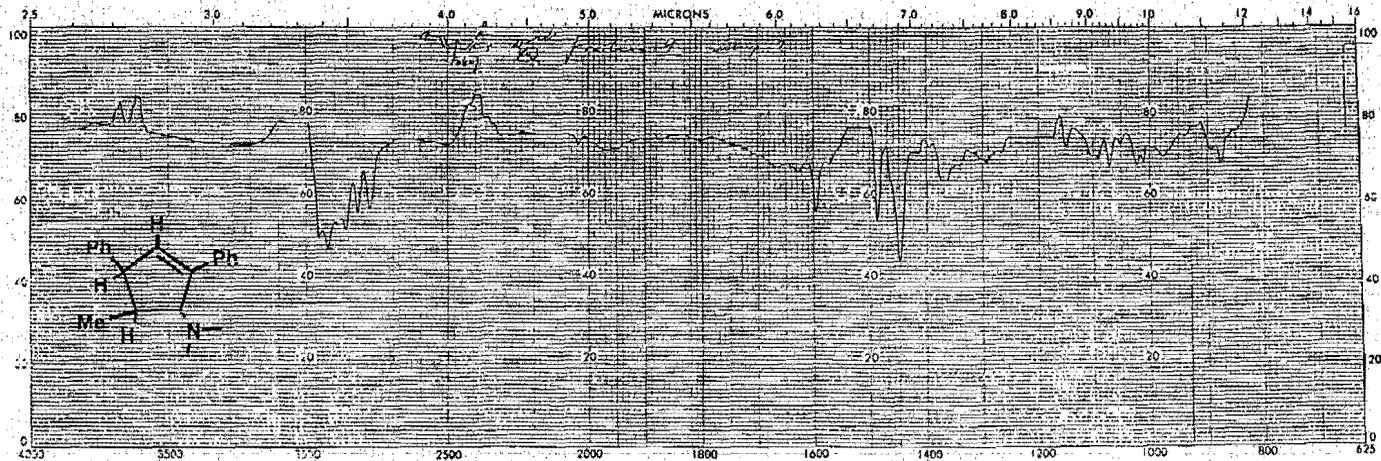
Espectro No. 21. Espectro de RMN¹H de la mezcla de las amidas **9 y **10** (86%/14%)**



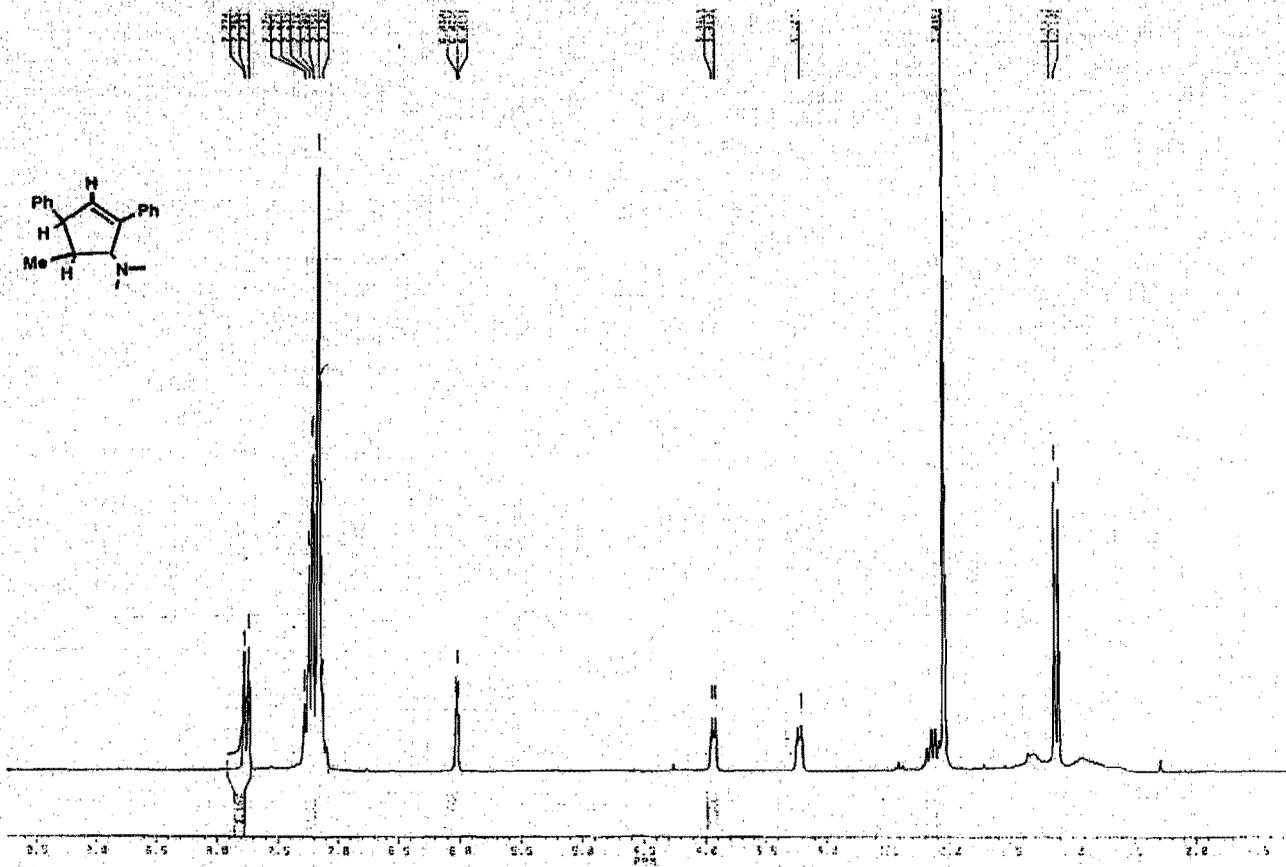
Espectro No. 22. Espectro de RMN ^{13}C de la mezcla de las amidas **9** y **10** (86%/14%)



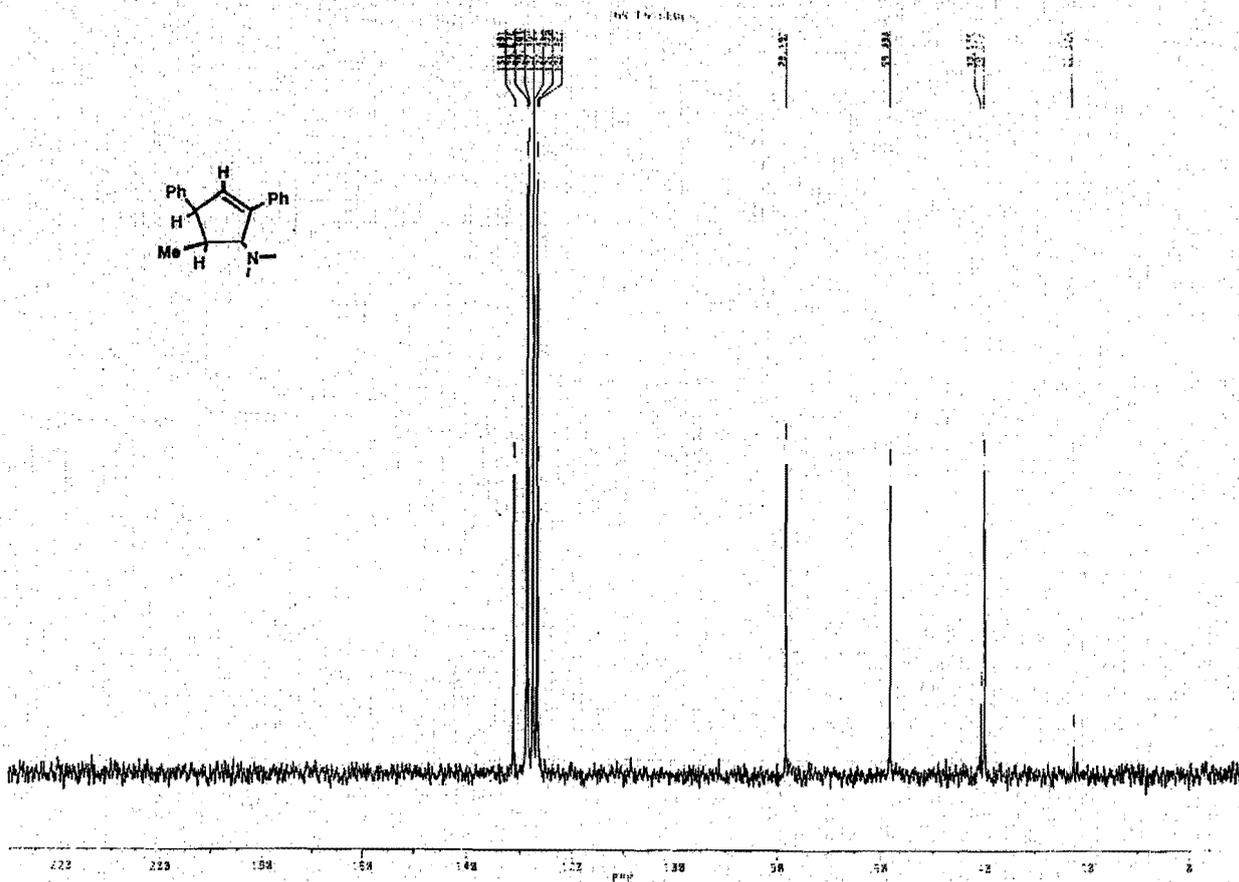
Espectro No. 23. Espectro de RMN¹H de la mezcla de las amidas **9 y **10** (97.3%/2.7%)**



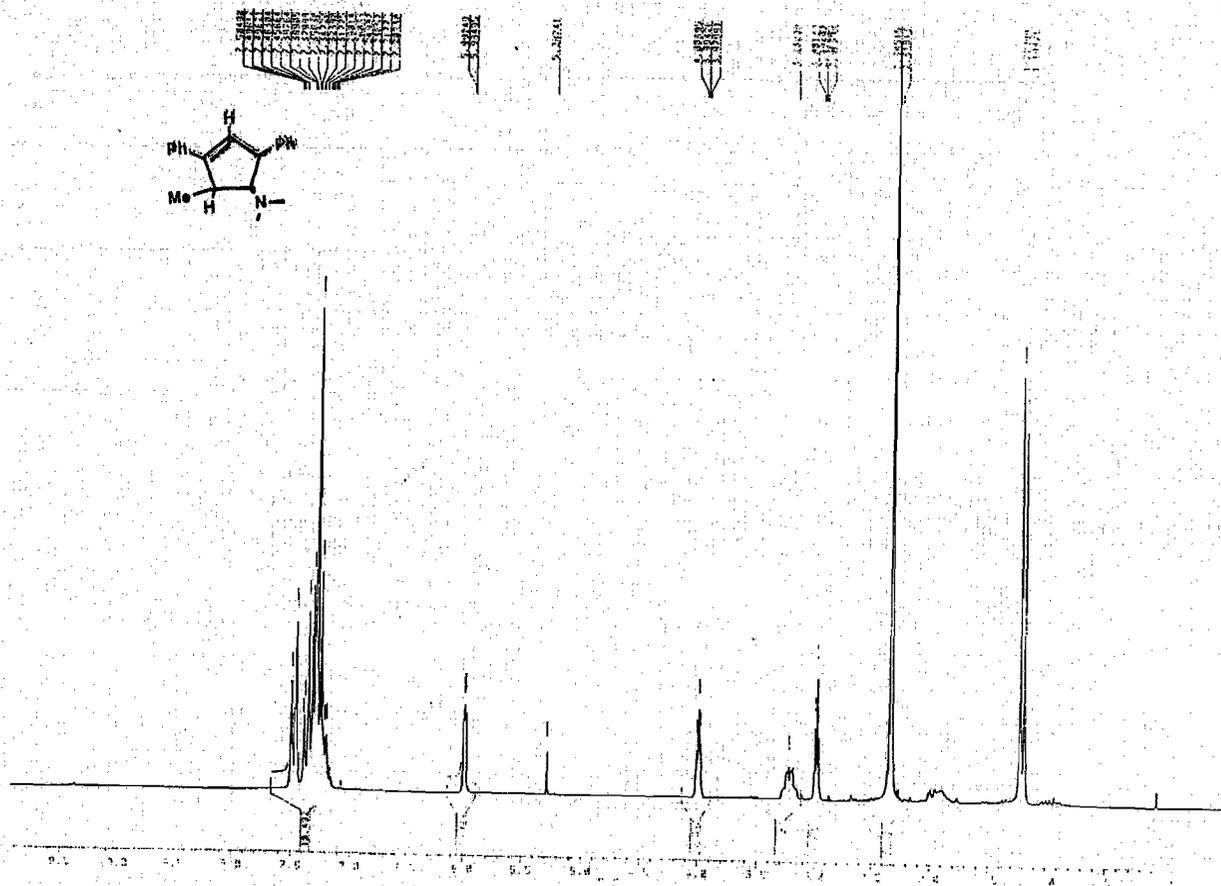
Espectro No. 24. Espectro de Infrarrojo de la amina 1Z



Espectro No. 25. Espectro de RMN¹H de la amina 17

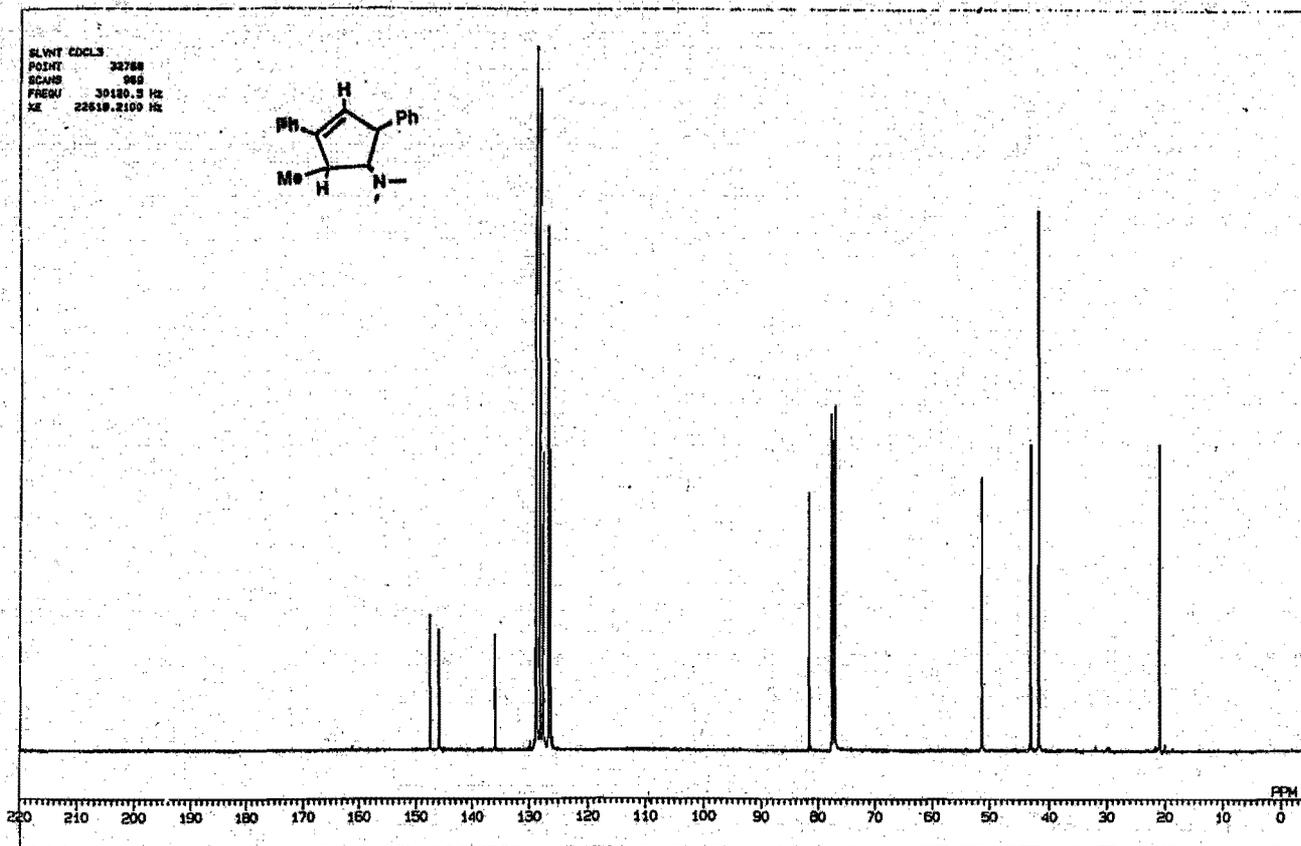
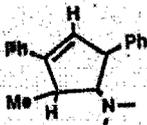


Espectro No. 26. Espectro de RMN¹³C de la amina **17**

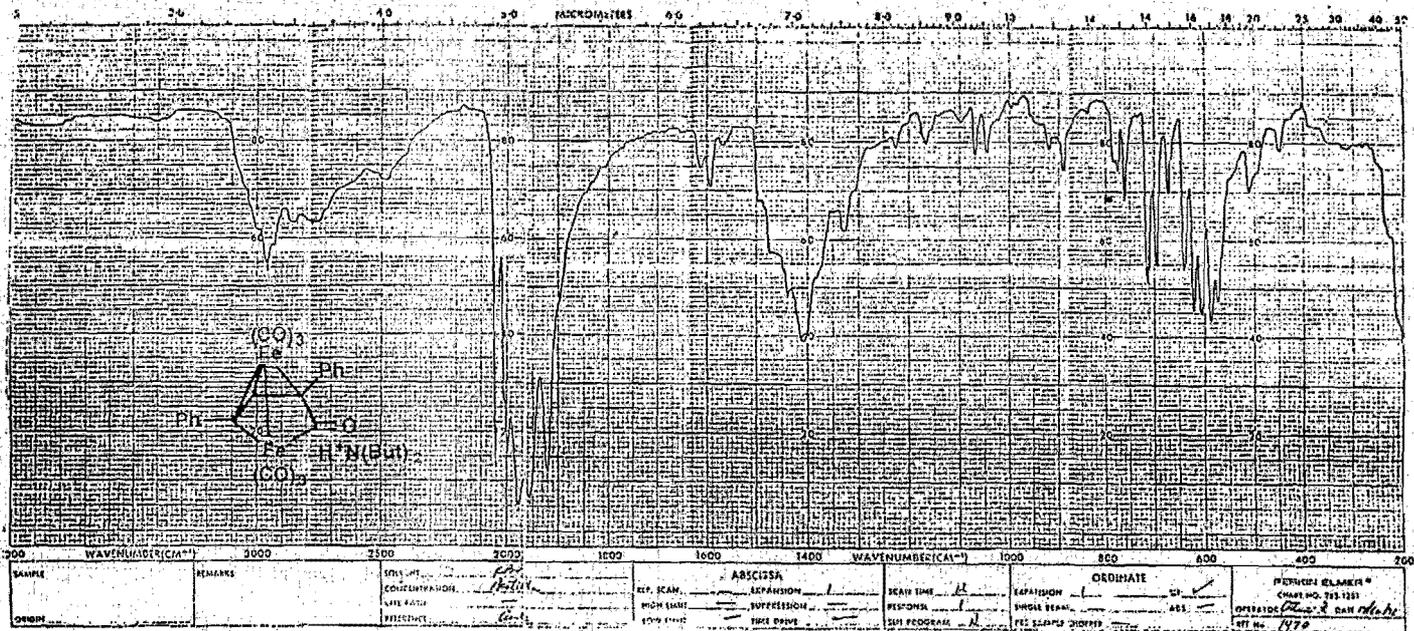


Espectro No. 27. Espectro de RMN¹H de la amina 16

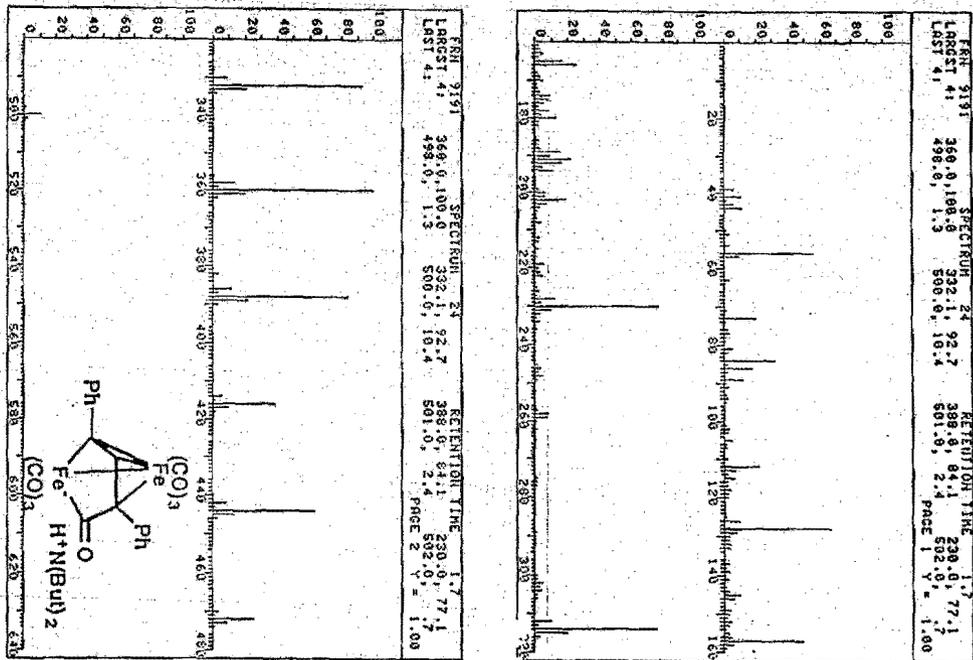
SLANT EDCL3
POINT 32788
SCALE 980
FREQU 30120.5 Hz
XE 22619.2100 Hz



Espectro No. 28. Espectro de RMN ^{13}C de la amina 16



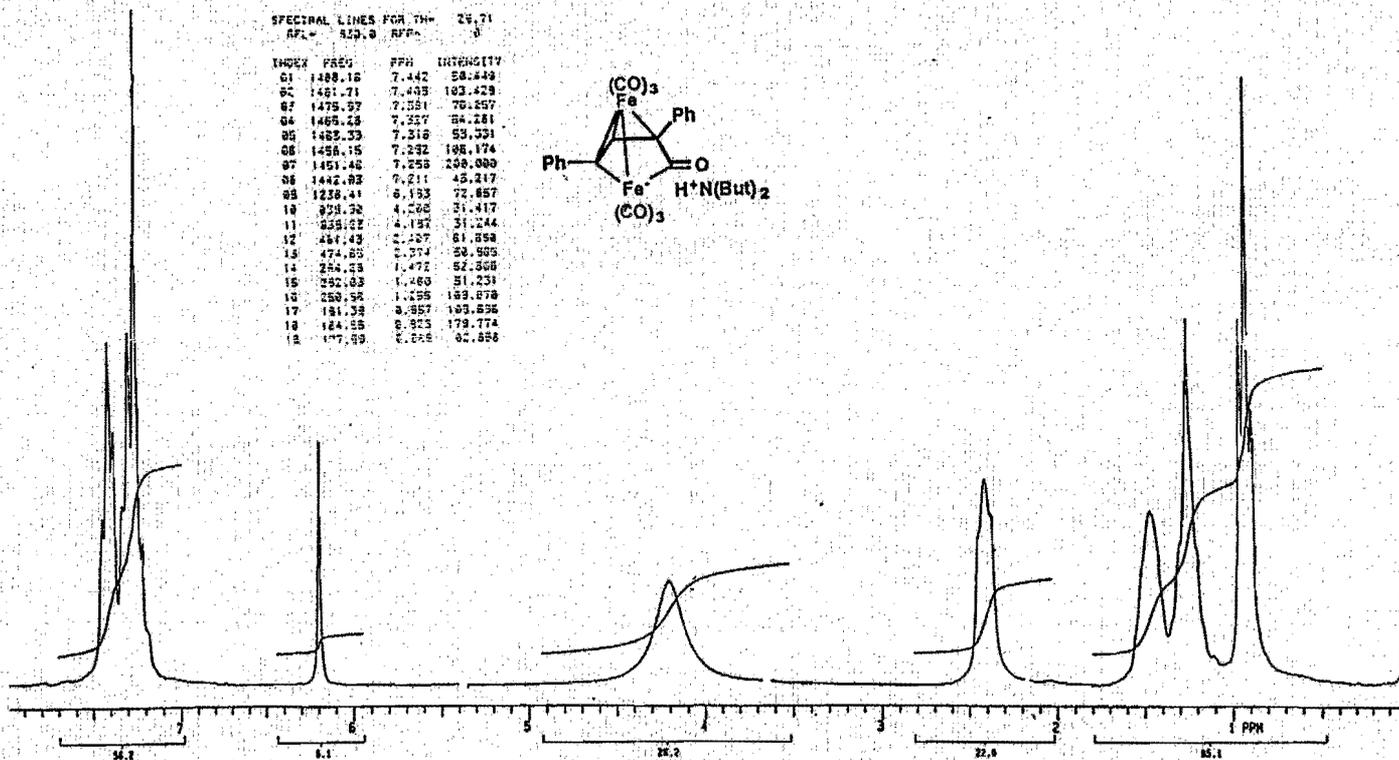
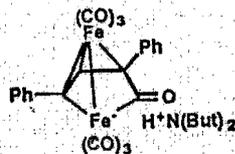
Spectro No. 29. Espectro de Infrarrojo del complejo 20



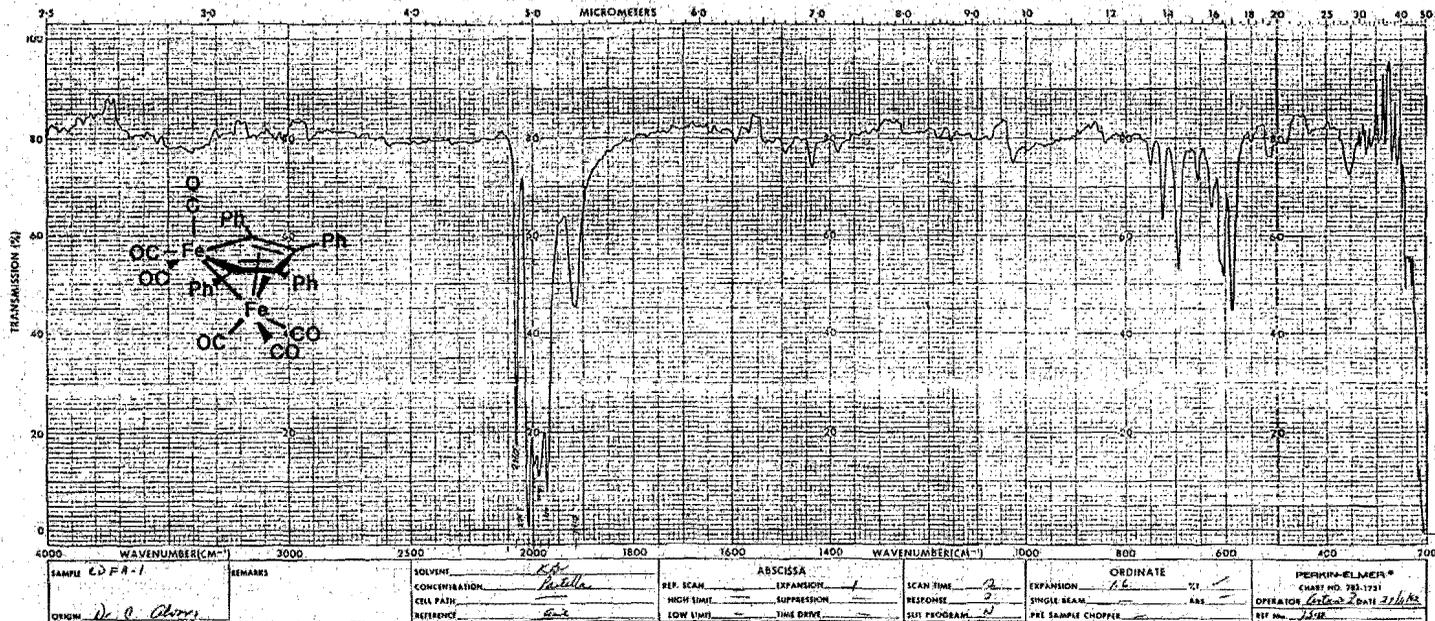
Espectro No. 30. Espectro de Masas del complejo 20

SPECTRAL LINES FOR THE 29.71
 APL = 529.8 RFP = 0

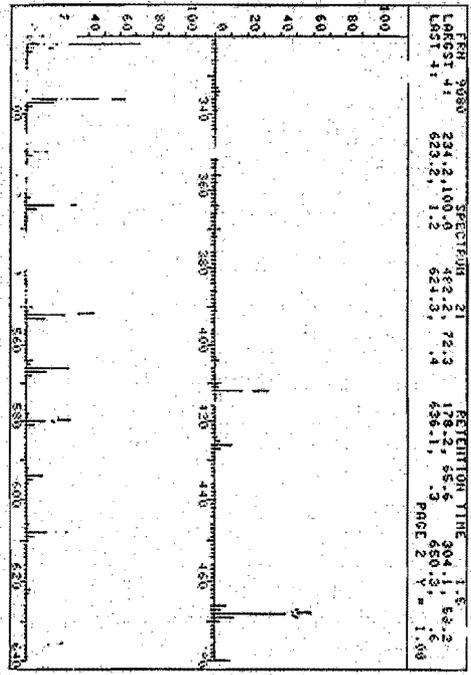
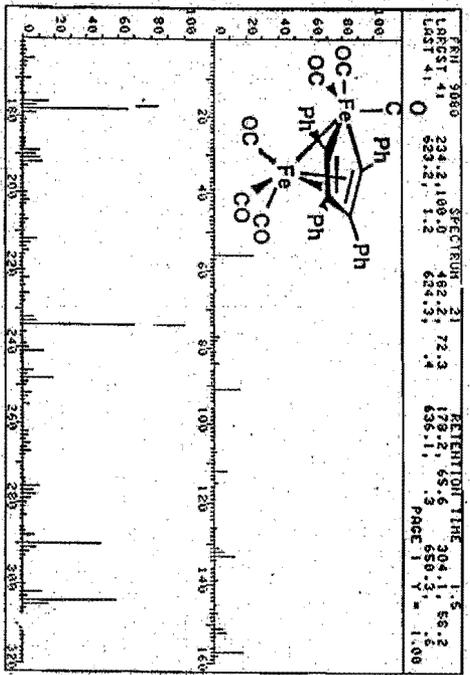
INDEX	FREQ	FFH	INTENSITY
01	1488.16	7.442	58.549
02	1481.71	7.435	103.529
03	1475.57	7.531	70.257
04	1465.23	7.327	84.281
05	1455.33	7.316	53.331
06	1456.15	7.232	198.174
07	1451.46	7.255	298.080
08	1442.83	7.211	45.217
09	1236.41	6.133	72.857
10	928.36	4.296	31.417
11	856.02	4.137	31.244
12	481.43	2.137	61.854
13	474.85	2.374	50.925
14	264.55	1.472	52.368
15	252.83	1.460	51.231
16	250.56	1.255	163.678
17	181.38	0.957	163.856
18	184.55	0.925	179.774
19	177.89	0.855	62.856



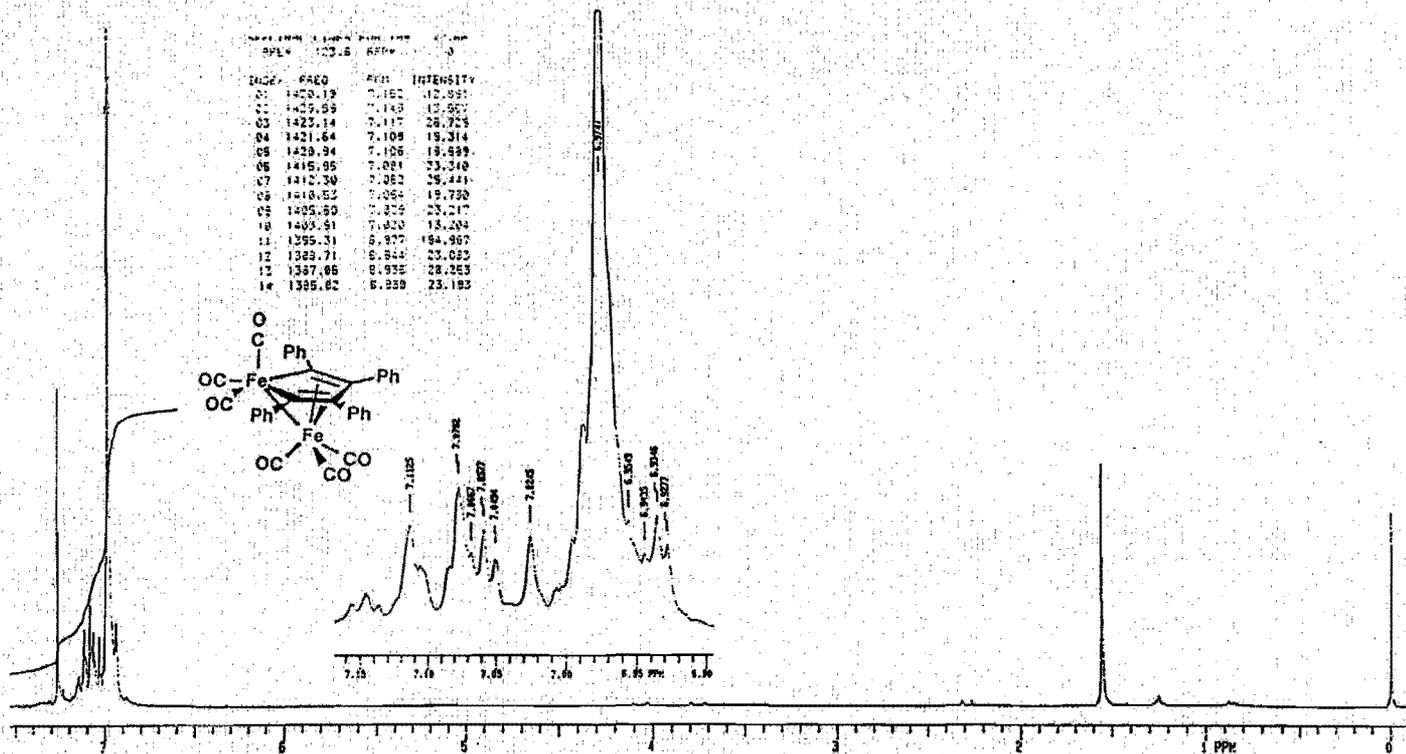
Espectro No. 31. Espectro de RMN¹H del complejo 20



Spectro No. 33. Espectro de Infrarrojo del complejo 21



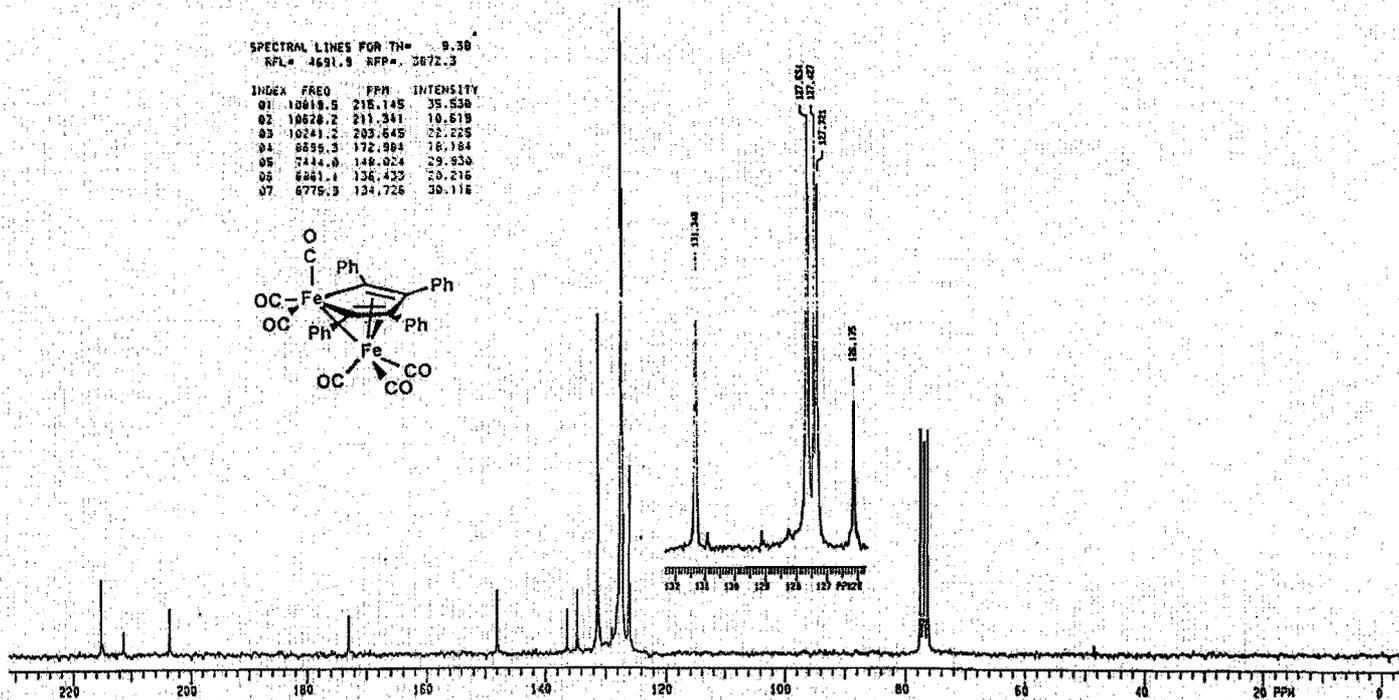
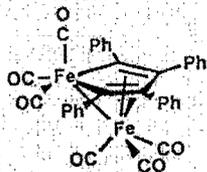
Espectro No. 34. Espectro de Masas del complejo 21



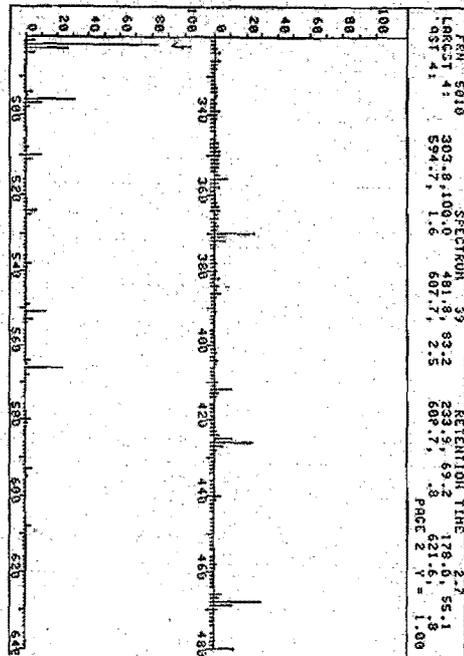
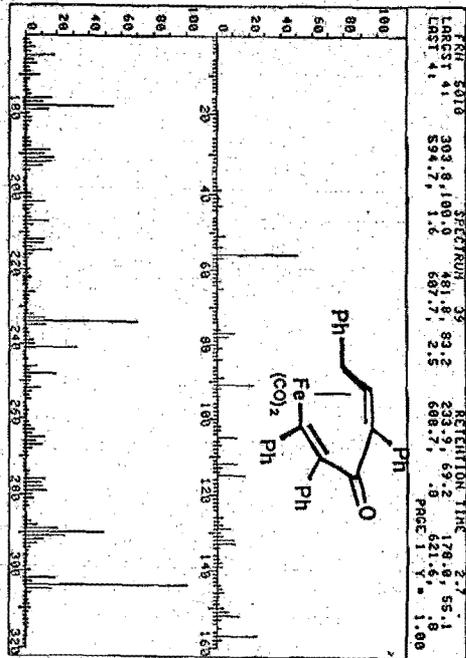
Espectro No. 35. Espectro de RMN¹H del complejo 21

SPECTRAL LINES FOR TN= 9.30
 RFL= 4691.9 RFP= 3672.3

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	10619.5	215.145	35.530
02	10628.2	211.341	10.619
03	10241.2	203.645	22.225
04	8695.3	172.994	18.184
05	7444.0	148.024	29.350
06	6961.1	136.422	7.5215
07	6775.9	134.726	30.116

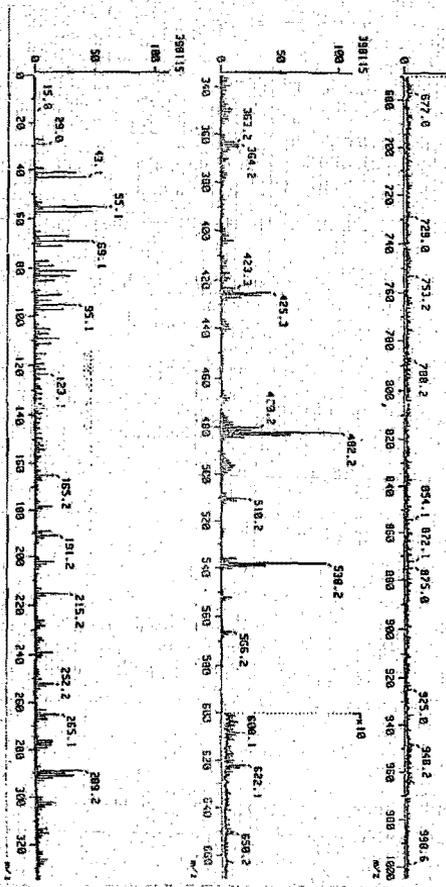
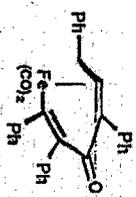


Espectro No. 36. Espectro de RMN¹³C del complejo 21



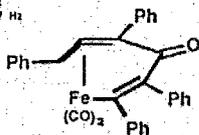
Espectro No. 38. Espectro de Masas del complejo 22

Date: 19-03-1993
 Run: 19-03-1993
 Inlet: Direct
 Note: NMR matrix
 Ion Mode: FISH
 Spectrum Type: Regular (F-Clean)
 Ret: 8.75 min
 Scan: (1,4)
 BP: w/z 482.1005
 Int.: 8,49
 Output m/z range: 8.0000 to 1000.9900
 Cut Level: 8.00 %
 Temp: 53.7 deg.C

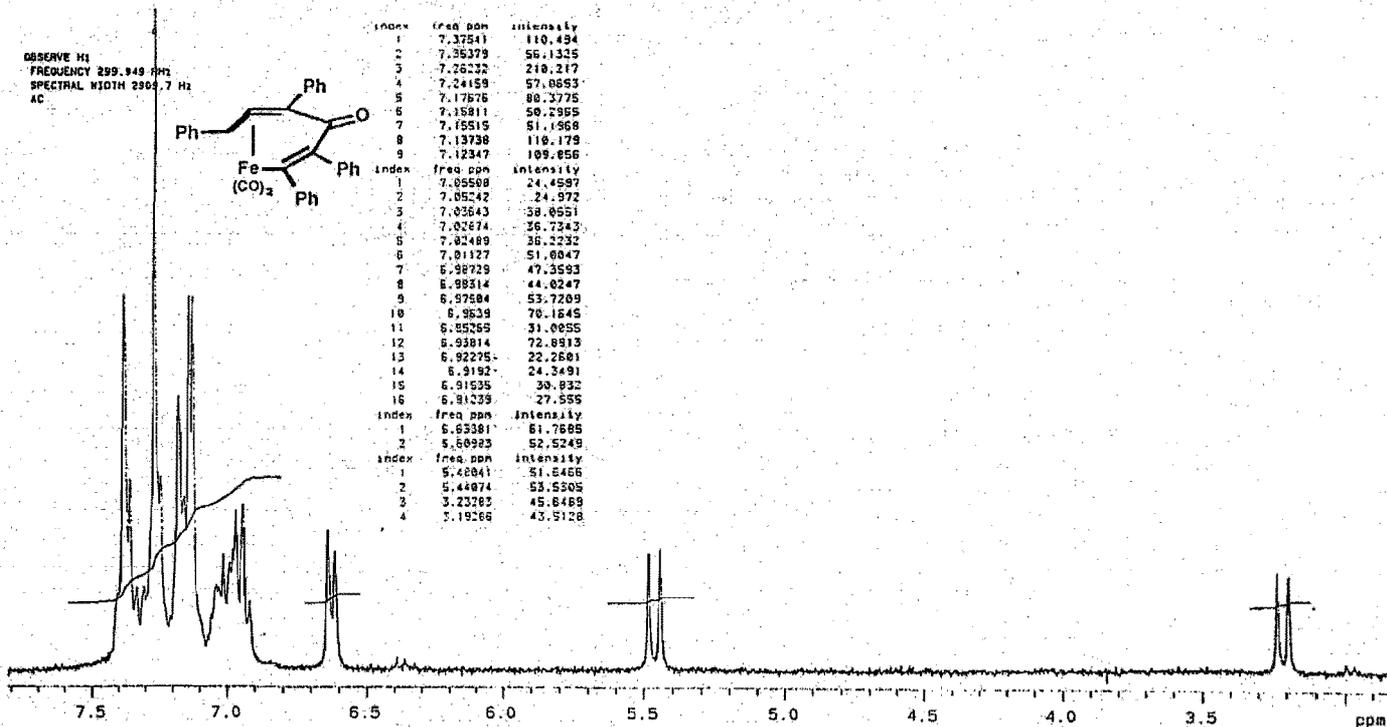


Espectro No. 39. Espectro de Masas (FAB positivo) del complejo 22

OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.849 MHz
 SPECTRAL WIDTH 2900.7 Hz
 AC



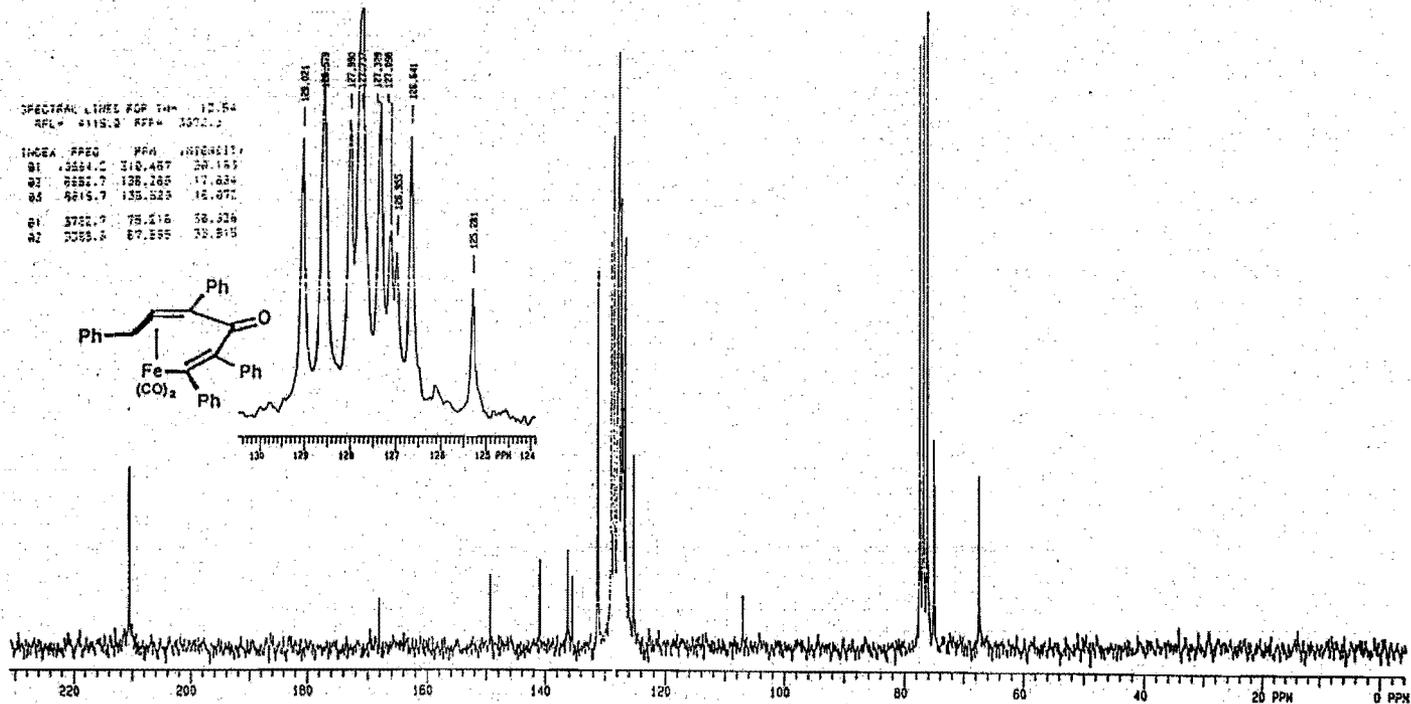
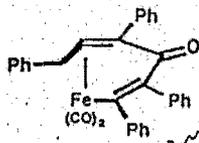
index	freq ppm	intensity
1	7.37541	110.494
2	7.35379	56.1325
3	7.26232	210.217
4	7.24159	57.0553
5	7.17575	80.3775
6	7.15811	50.2955
7	7.15515	51.1968
8	7.13738	110.179
9	7.12347	109.856
index	freq ppm	intensity
1	6.85508	24.4597
2	6.85242	24.972
3	6.83643	38.8951
4	6.83374	36.7343
5	6.82489	36.2232
6	6.81127	51.6047
7	6.80729	47.3583
8	6.80314	44.0247
9	6.87504	53.7209
10	6.8639	70.1645
11	6.85255	31.0055
12	6.83814	72.8913
13	6.82275	22.2681
14	6.8192	24.3491
15	6.81535	30.832
16	6.81239	27.589
index	freq ppm	intensity
1	6.63381	61.7685
2	6.60923	52.5249
index	freq ppm	intensity
1	5.48041	51.5466
2	5.44074	53.5305
3	3.23282	45.8489
4	3.19266	43.5128



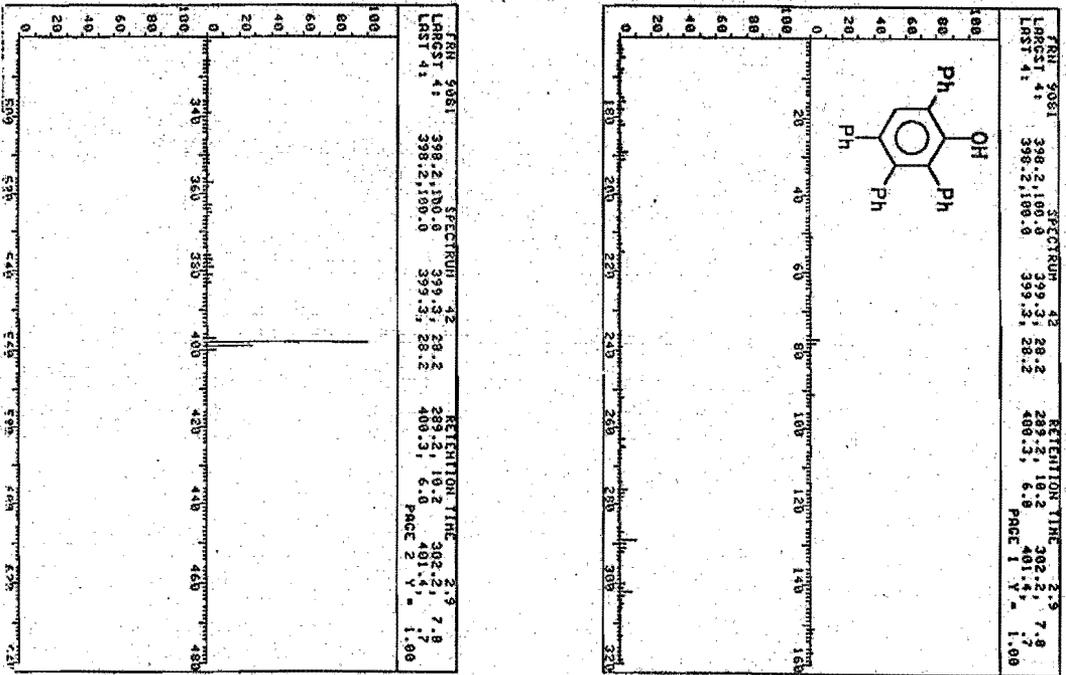
Espectro No. 40. Espectro de RMN¹H del complejo 22

SPECTRAL LINE# FOR T4= 12.54
 RFL# 8119.0 PPF# 3072.2

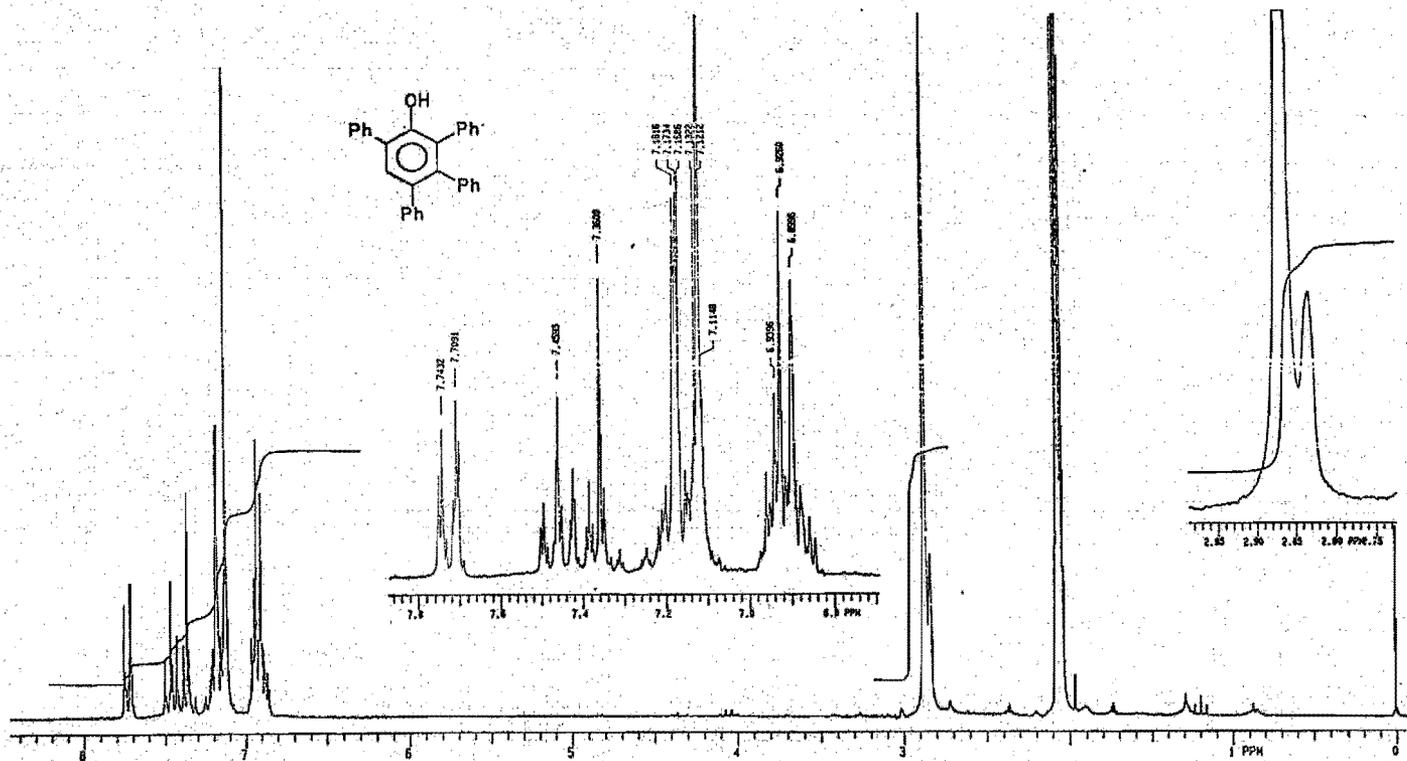
INCEA	PPPM	PPM	INTEGRATION
01	3554.2	110.457	29.153
02	6881.7	138.265	17.634
03	6815.7	135.523	15.071
04	3752.7	75.216	58.929
05	3355.8	67.555	75.815



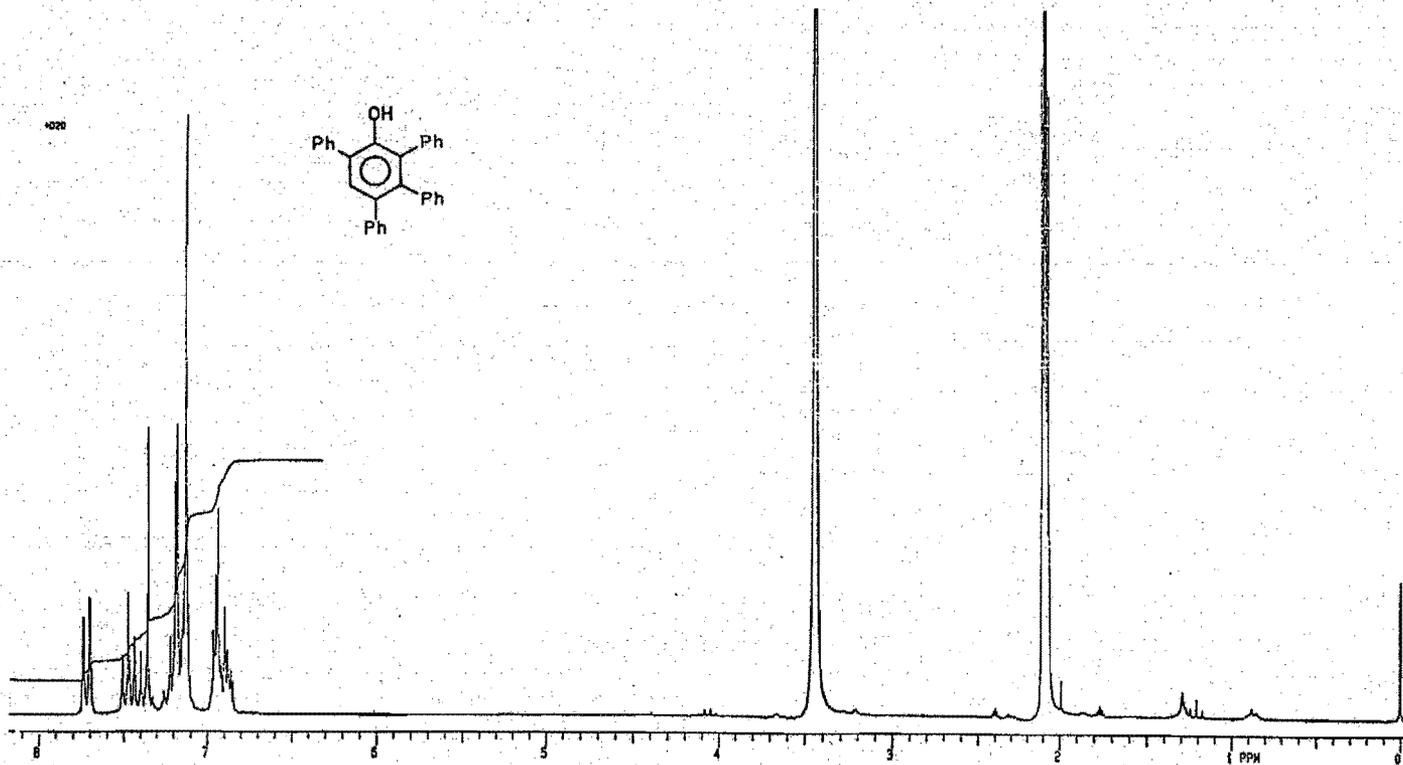
Espectro No. 41. Espectro de RMN¹³C del complejo 22



Espectro No. 43. Espectro de Masas del fenol 24



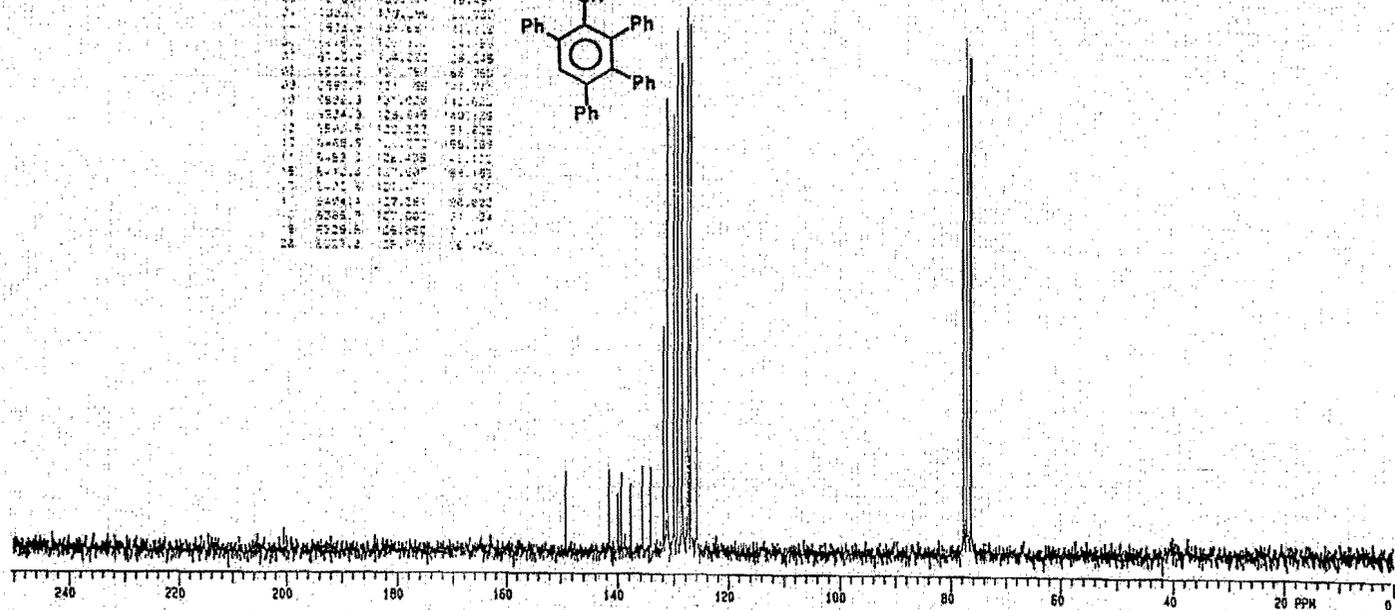
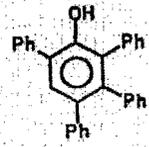
Espectro No. 44. Espectro de RMN^1H del fenol 24



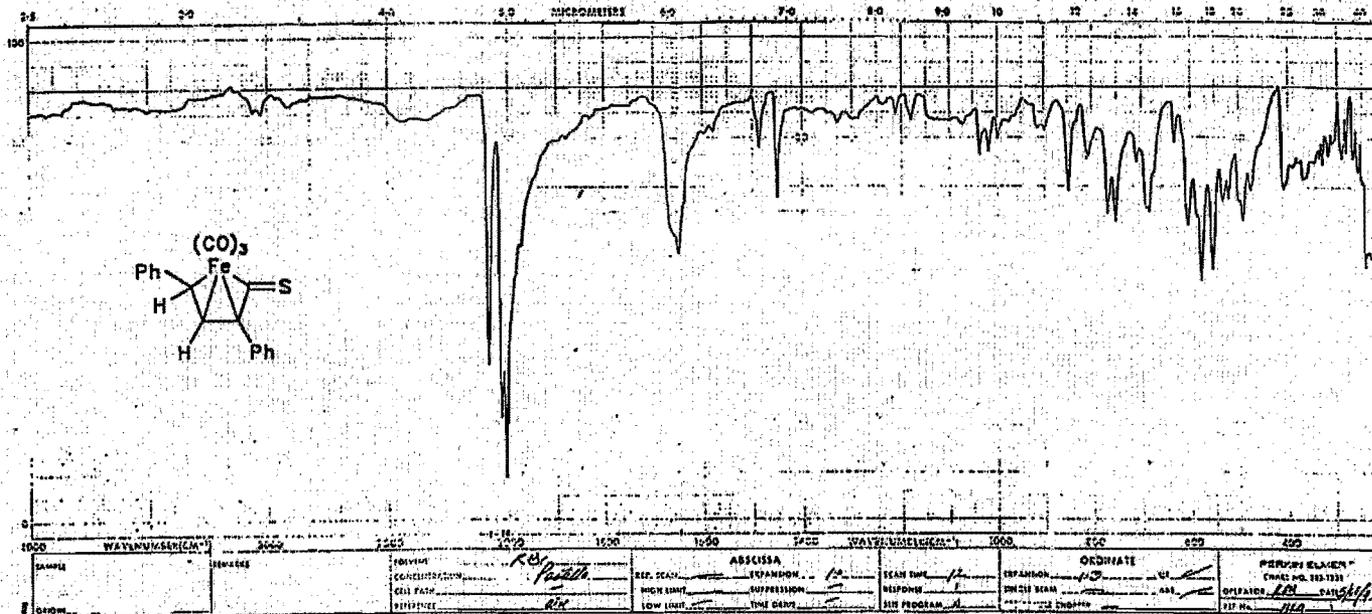
Espectro No. 45. Espectro de RMN¹H (+ D₂O) del fenol 24

SPECTRAL LINES FOR TR 13.19
 REF= 4477.3 REF= 2970.0

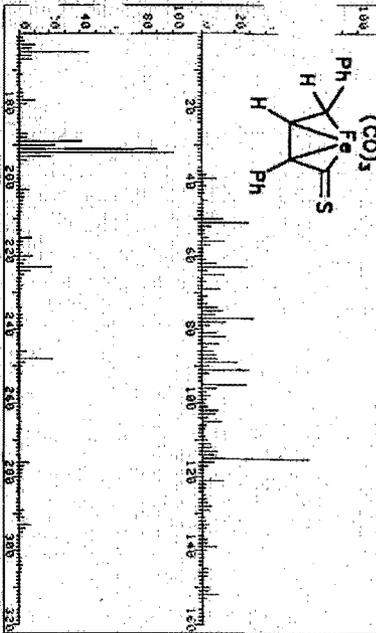
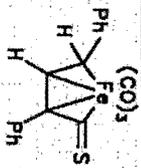
Freq	Chem	Int
151.2	148.200	25.427
141.1	140.450	23.105
138.1	139.500	19.457
134.2	137.600	21.700
131.1	135.700	21.100
128.1	133.800	21.100
125.1	131.900	28.048
122.1	130.000	26.250
119.1	128.100	21.700
116.1	126.200	21.620
113.1	124.300	20.700
110.1	122.400	21.620
107.1	120.500	21.620
104.1	118.600	21.620
101.1	116.700	21.620
98.1	114.800	21.620
95.1	112.900	21.620
92.1	111.000	21.620
89.1	109.100	21.620
86.1	107.200	21.620
83.1	105.300	21.620
80.1	103.400	21.620
77.1	101.500	21.620
74.1	99.600	21.620
71.1	97.700	21.620
68.1	95.800	21.620
65.1	93.900	21.620
62.1	92.000	21.620
59.1	90.100	21.620
56.1	88.200	21.620
53.1	86.300	21.620
50.1	84.400	21.620
47.1	82.500	21.620
44.1	80.600	21.620
41.1	78.700	21.620
38.1	76.800	21.620
35.1	74.900	21.620
32.1	73.000	21.620
29.1	71.100	21.620
26.1	69.200	21.620
23.1	67.300	21.620
20.1	65.400	21.620
17.1	63.500	21.620
14.1	61.600	21.620
11.1	59.700	21.620
8.1	57.800	21.620
5.1	55.900	21.620
2.1	54.000	21.620



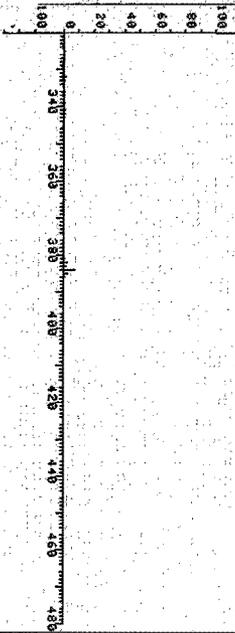
Espectro No. 46. Espectro de RMN¹³C del fenol 24



Espectro No. 47. Espectro de Infrarrojo del complejo 2Z

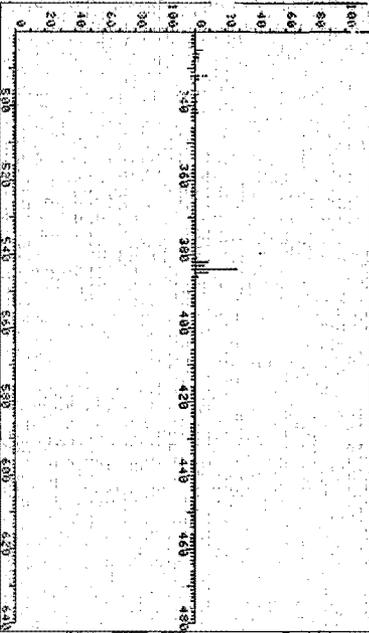


RT	SCAN	ABUNDANCE	RT	SCAN	ABUNDANCE
1.3	399	1.08	2.1	386	2.1
2.4	155	46.3	2.1	385	7.1
4.8	384	1.08	2.1	385	7.1

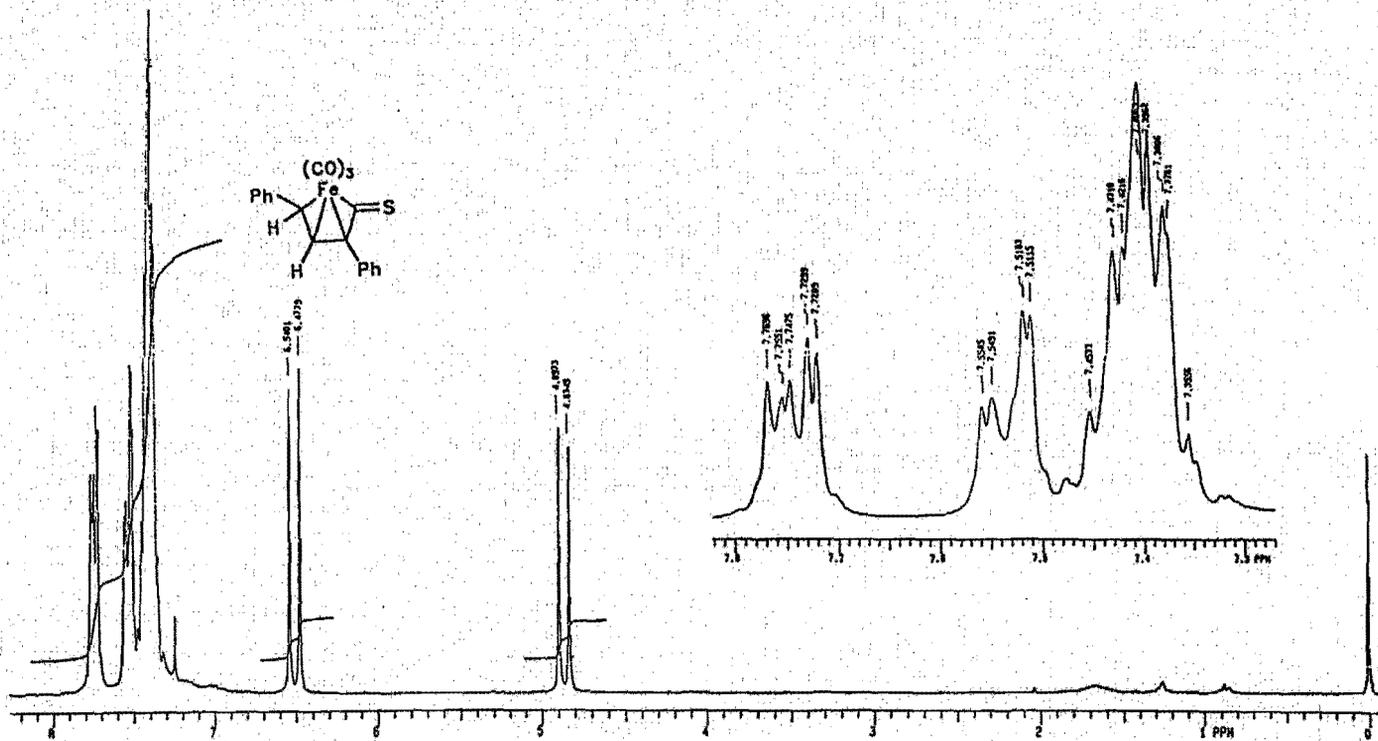


RT	SCAN	ABUNDANCE	RT	SCAN	ABUNDANCE
2.1	385	7.1	2.1	386	2.1
2.1	384	1.08	2.1	385	7.1

RT 9333 SPECTRUM 38
 ACQ 4: 192.2100.0 99.7 115.2, 67.7 185.2, 46.3
 ACQ 4: 384.2, 7.1 385.2, 2.1 386.2, 4.8
 PAGE 2 Y = 4.80



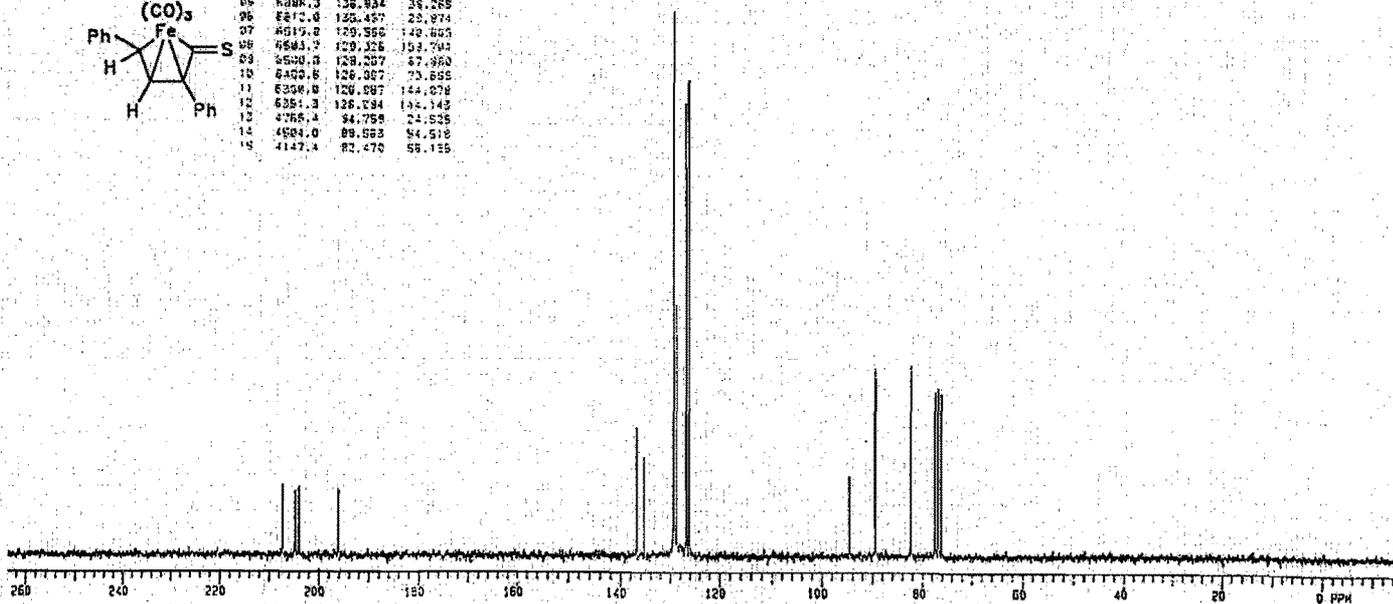
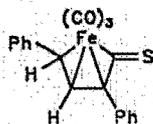
Espectro No. 48. Espectro de Masas del complejo 27



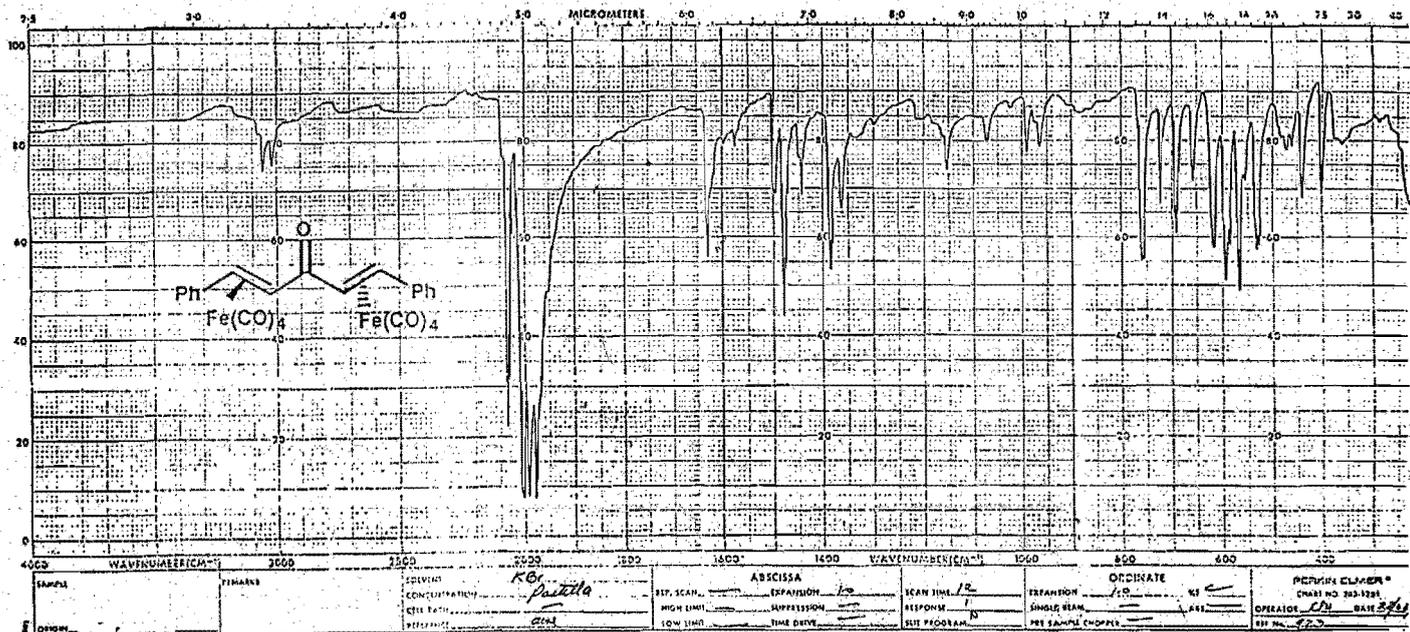
Espectro No. 49. Espectro de RMN ^1H del complejo 22

SPECTRAL LINE# FOR THE
 PPM = 400.7 REF = 400.0

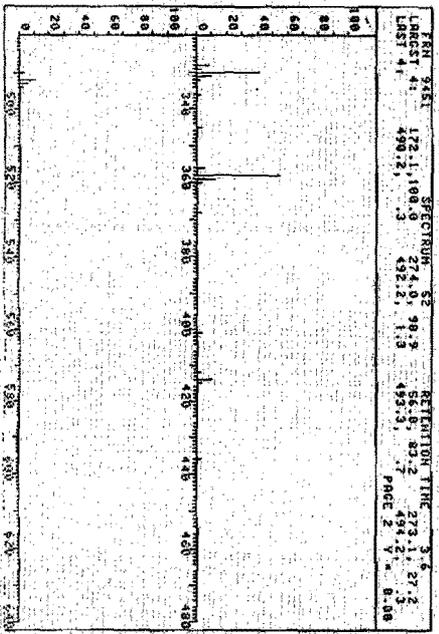
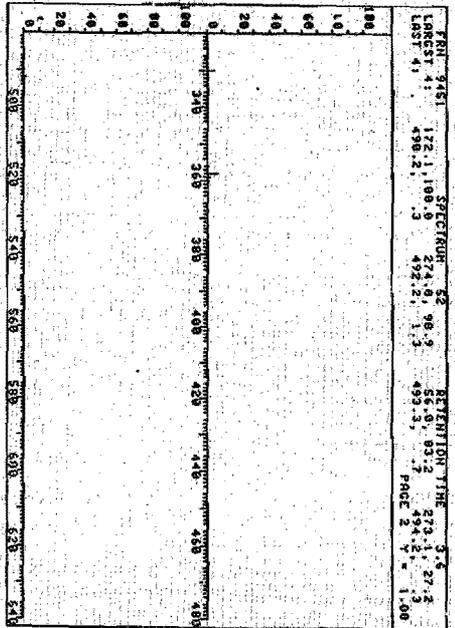
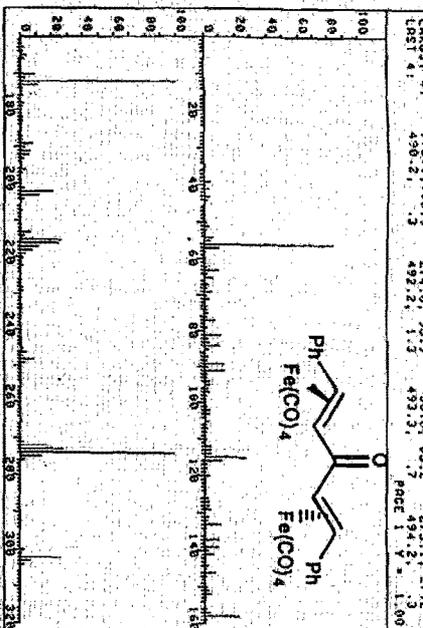
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	19431.2	207.423	21.029
02	19704.8	204.511	20.729
03	19267.7	204.172	20.622
04	2070.1	156.255	10.026
05	6288.3	136.834	36.265
06	8212.0	120.457	23.874
07	8017.8	120.555	140.659
08	8583.9	120.328	103.793
09	8504.8	120.207	87.360
10	8450.8	120.207	73.855
11	8326.8	120.087	144.078
12	6351.3	126.094	154.143
13	4765.4	94.759	24.525
14	4504.0	89.583	94.518
15	4147.4	82.470	56.135



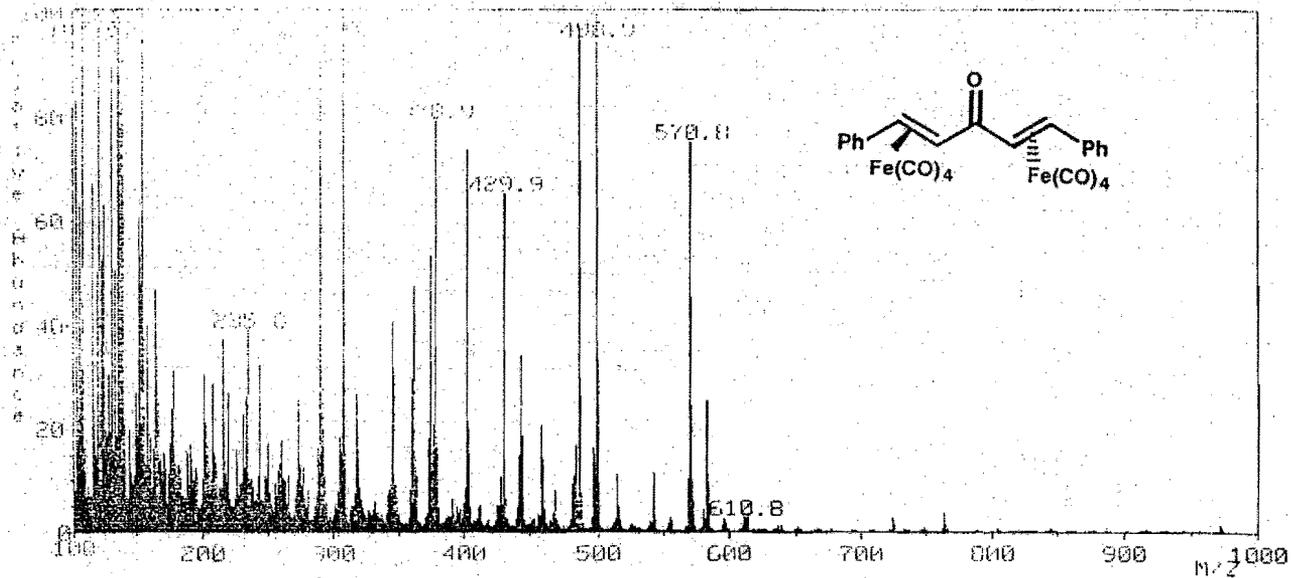
Espectro No. 50. Espectro de RMN¹³C del complejo 2Z



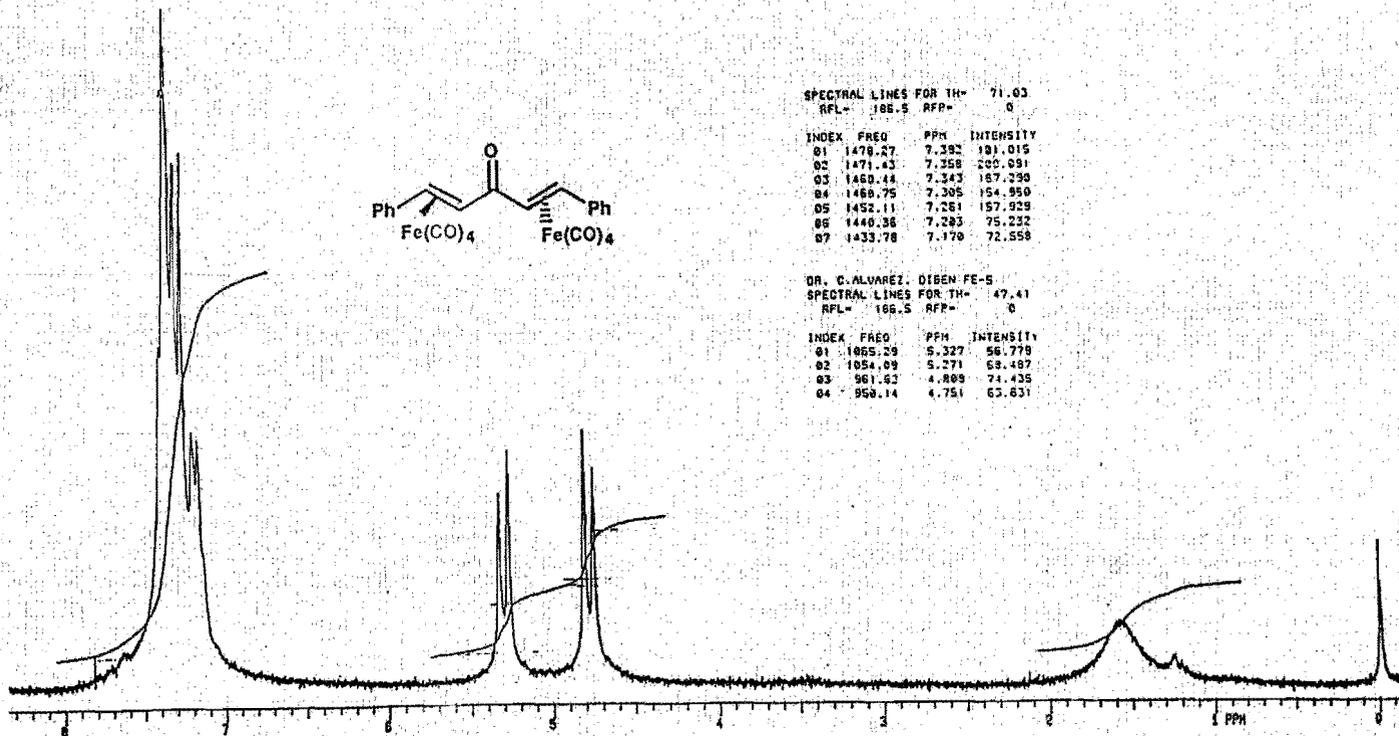
Espectro No. 51. Espectro de Infrarrojo del complejo 31



Espectro No. 52. Espectro de Masas del complejo 31



Espectro No. 53. Espectro de Masas (FAB positivo) del complejo 31



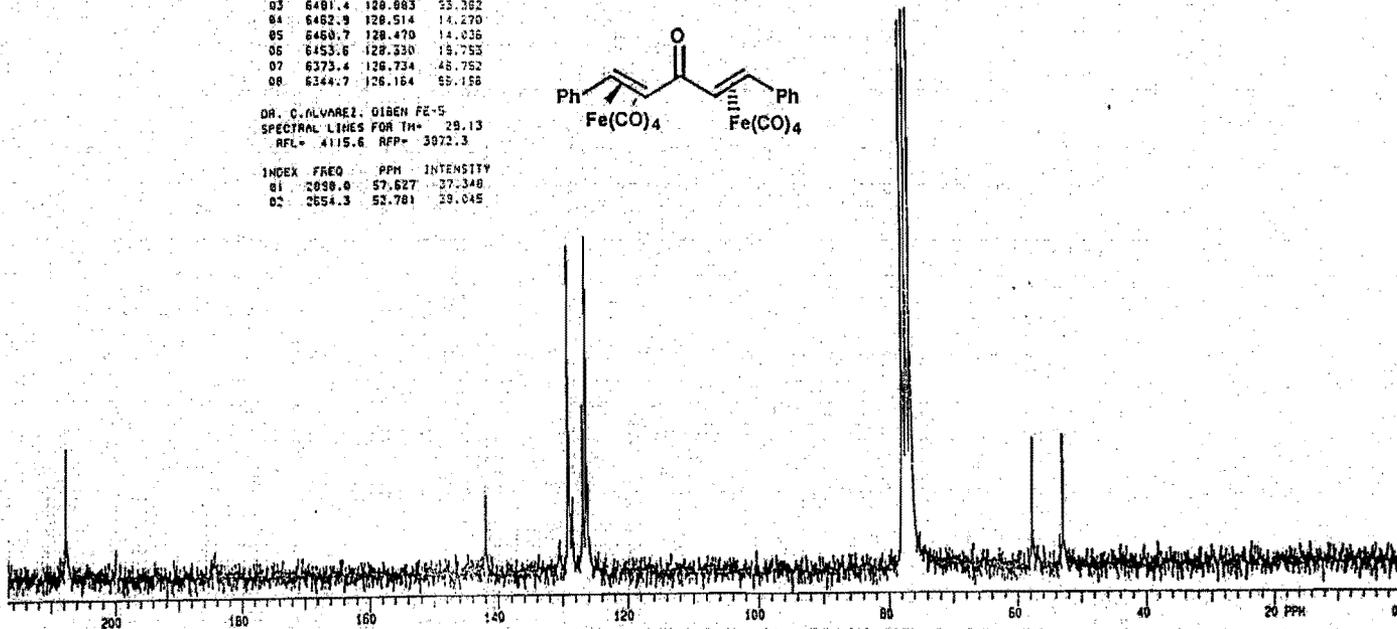
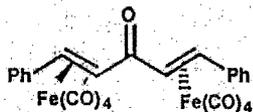
Espectro No. 54. Espectro de RMN¹H del complejo 31

SPECTRAL LINES FOR TH= 13.29
 RFL= 4119.8 RFP= 3972.3

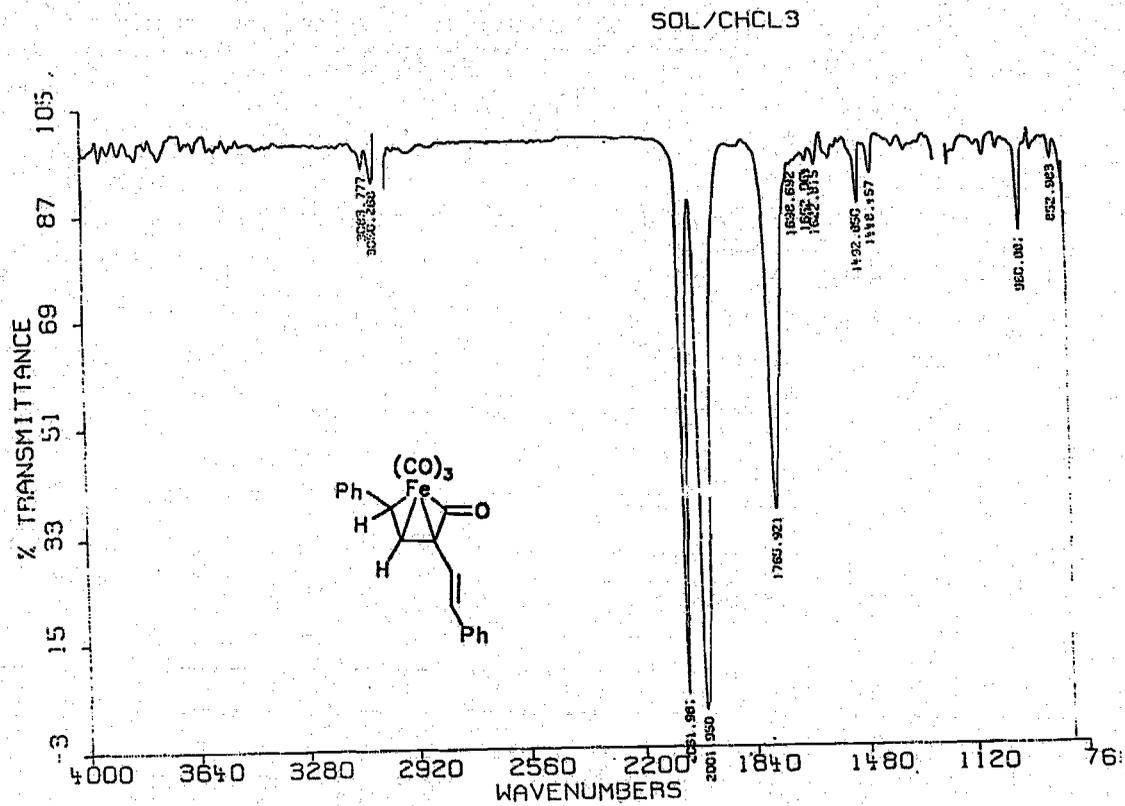
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	14426.4	207.328	25.893
02	7132.2	141.823	20.265
03	6401.4	128.883	23.382
04	6482.9	128.514	14.270
05	6460.7	128.470	14.036
06	6453.6	128.330	19.755
07	6375.4	126.734	48.752
08	6344.7	126.164	55.156

DR. C. ALVAREZ. GIBEN FE-5
 SPECTRAL LINES FOR TH= 29.13
 RFL= 4115.6 RFP= 3972.3

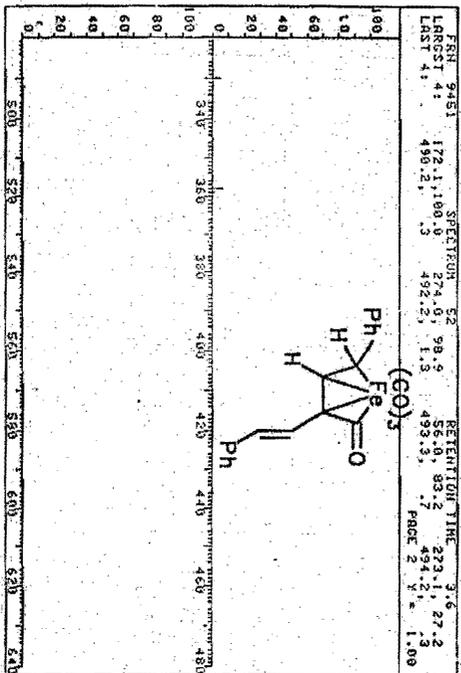
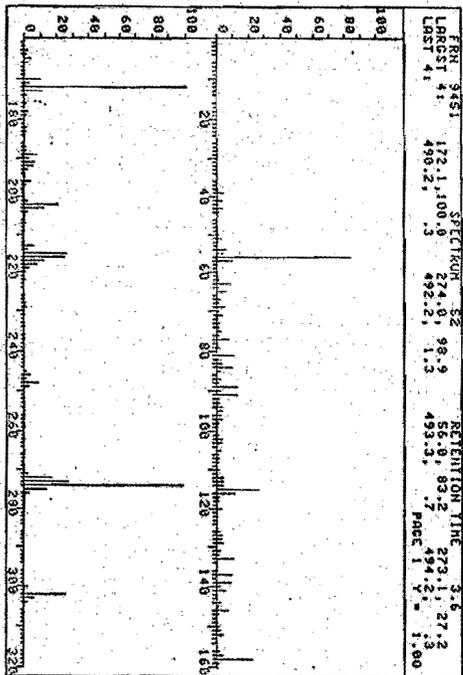
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2099.0	57.627	27.348
02	2654.3	52.781	29.045



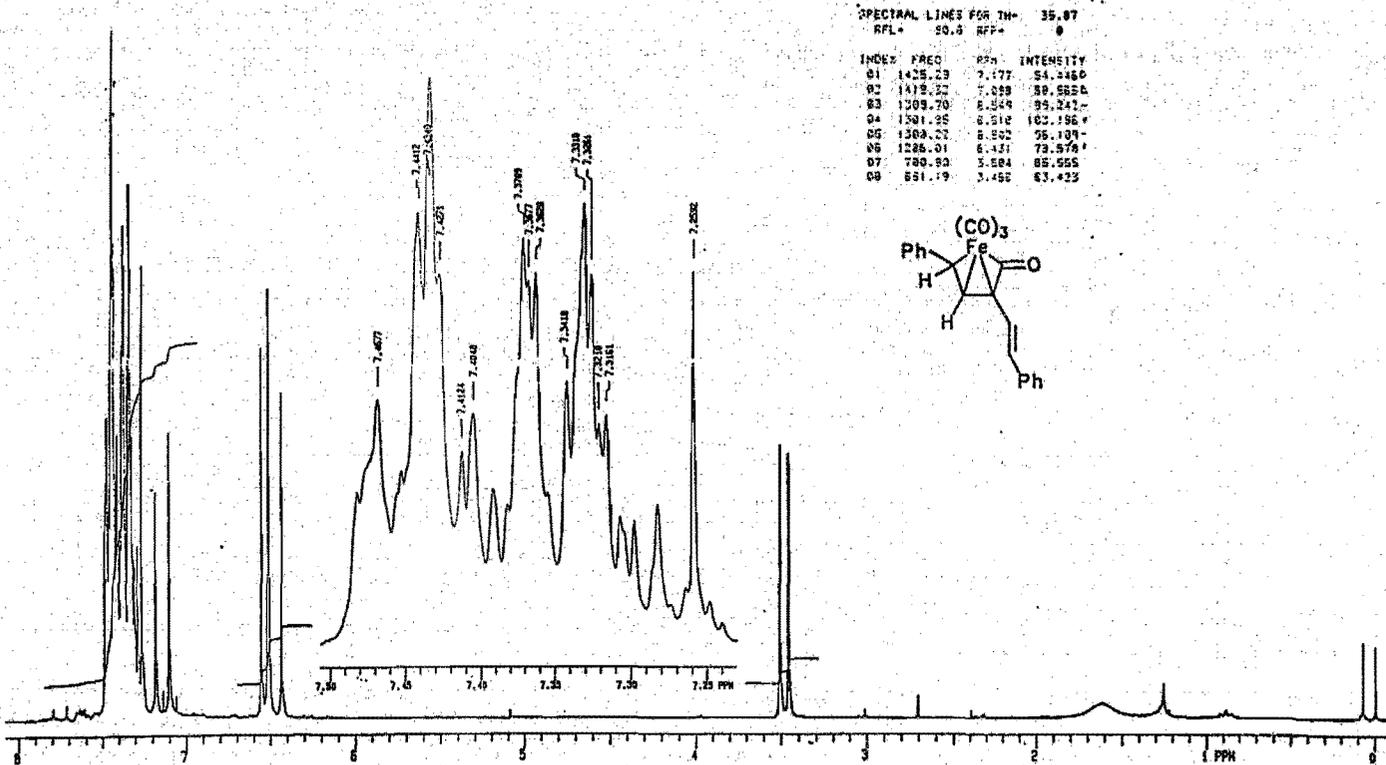
Espectro No. 55. Espectro de RMN¹³C del complejo 31



Espectro No. 56. Espectro de Infrarrojo del complejo 30



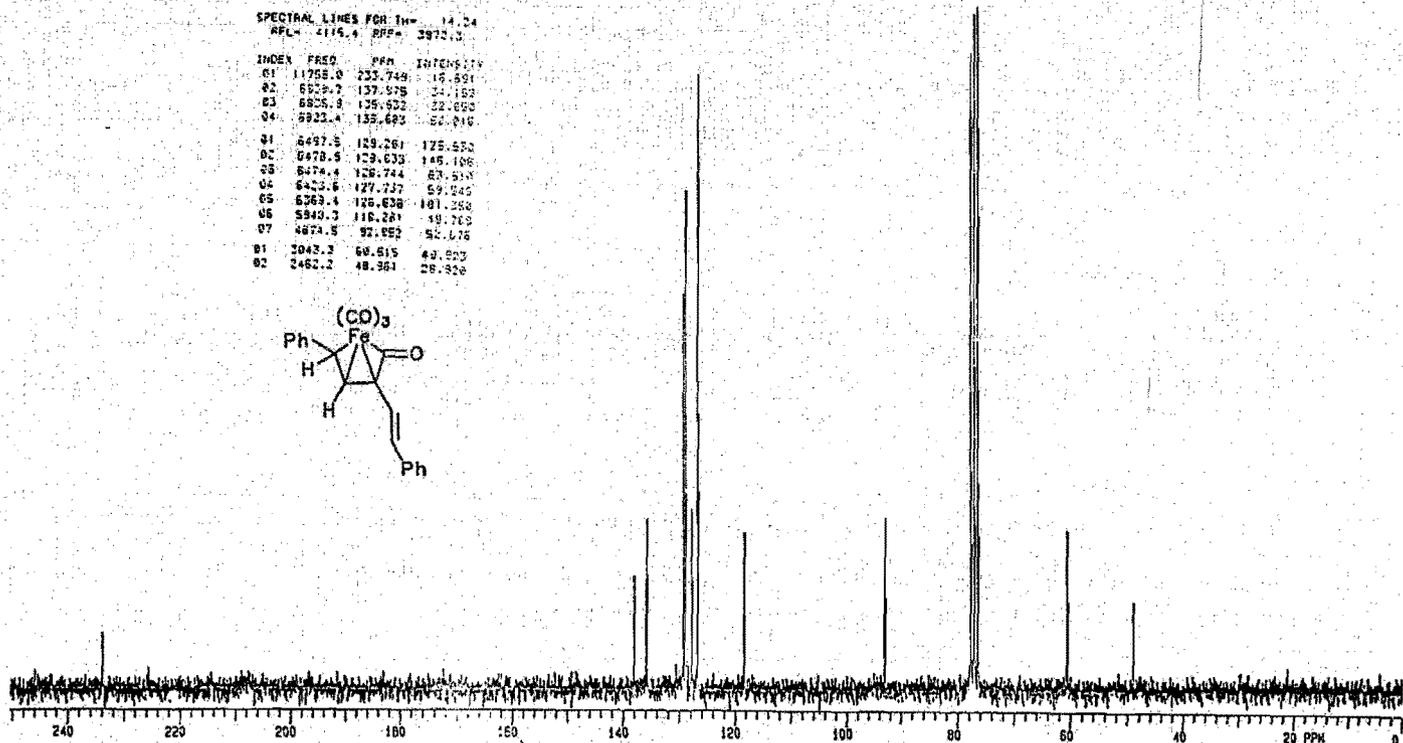
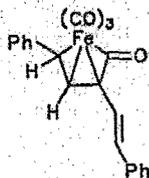
Espectro No. 57. Espectro de Masas del complejo 30



Espectro No. 58. Espectro de RMN¹H del complejo 39

SPECTRAL LINES FOR IN= 14.24
 APL= 2115.4 BPP= 3970.0

INDEX	FREQ	PPM	INTEGRITY
01	11758.0	233.749	10.091
02	6520.7	137.578	34.153
03	6826.8	136.622	32.050
04	5922.4	135.682	60.016
05	6497.5	129.261	175.052
06	6478.6	129.633	145.106
07	6476.4	129.744	63.913
08	6422.6	127.737	59.046
09	6269.4	125.638	101.268
10	5340.3	116.281	19.763
11	4674.5	92.052	50.176
12	2043.2	60.615	40.823
13	2462.2	48.361	26.326



Espectro No. 59. Espectro de RMN¹³C del complejo 30