



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

26  
2E

SINTESIS, CARACTERIZACION Y REACTI-  
VIDAD DEL NUEVO COMPLEJO  $n^2$ -  
DIBENCILIDENACETONA  $Fe(CO)_4$



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S  
Que para obtener el Título de  
Q U I M I C A  
p r e s e n t a

CLAUDIA LORENA JIMENEZ MELO



México, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

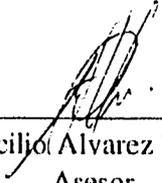
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

## JURADO ASIGNADO

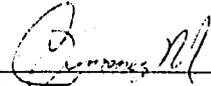
Presidente	Dr. Cecilio Alvarez Toledano.
Vocal	Dr. Armando Cabrera Ortiz.
Secretario	M. en C. José Manuel Mendez Stivalet.
1er. suplente	Q. Fernando Leon Cedeño.
2do. suplente	M. en C. Jorge Morgado Moreno.

Sitio donde se desarrollo el tema  
Instituto de Química.  
Circuito Exterior, Cd. Universitaria



---

Dr. Cecilio Alvarez Toledano  
Asesor



---

Claudia Lorena Jiménez Melo  
Sustentante

☺ Al Dr. Cecilio Alvarez con respeto y sincero agradecimiento por su colaboración, modelo de mis aspiraciones profesionales, apoyo incondicional, amistad y sus valiosas enseñanzas durante mi formación. ❧

## AGRADECIMIENTOS ESPECIALES

- Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Armando Cabrera y al M.en C. José Manuel Méndez Stivalet quienes amablemente aportaron algunas sugerencias para la realización de esta tesis.
- Al Dr. Carlos Cano por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.
- A Olivia Gracia M. por haberme brindado desinteresadamente su ayuda.
- A la Maestra Adelina Pasos G. quien me ha dado tan generosamente parte de su tiempo, experiencia, conocimientos en esta ciencia que es la Química y sobre todo por su amistad

## CONTENIDO

<b>I. INTRODUCCION</b>	1
<b>II. OBJETIVOS</b>	3
<b>III. ASPECTOS TEORICOS</b>	5
3.1 REGLA DE LOS 18 ELECTRONES	5
3.2 ENLACE METAL OLEFINA	9
3.3 METODOS DE SINTESIS DE COMPLEJOS CON OLEFINAS DE HIERRO	10
3.4 REACTIVIDAD DE COMPLEJOS $\eta^2$ -OLEFINAS	13
<b>IV. RESULTADOS</b>	15
4.1 ANTECEDENTES	15
4.2 DISCUSION DE RESULTADOS	20
4.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
4.4 CONCLUSIONES	28
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	29
<b>ANEXOS</b>	31

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

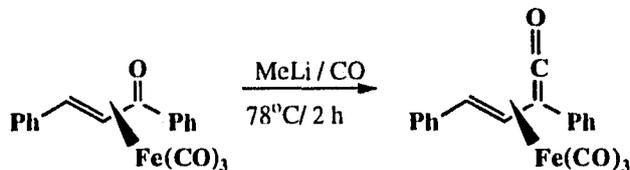
Uno de los campos más importantes de la química es la química organometálica. Su comienzo esta dado con el primer compuesto identificado como organometálico: el metilarsenico, preparado por Cadet de Gassicourt en 1760 (Cadest's Fuming Arsenical Liquid) e investigado en detalle por Bunsen. El compuesto por ser tan reactivo se pensó que era un radical libre aislado y recibió el nombre de "Cacodilo" por su olor, más tarde se conoció su estequiometria,  $(\text{CH}_3)_4\text{As}_2$ . Por este tiempo, Zeise, aisló y reportó un compuesto de platino<sup>2</sup> (sal de Zeise,  $\text{KC}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3$ ), siendo el primer compuesto aislado con una molécula orgánica insaturada enlazada a un metal. En 1849 Edward Frankland preparó y aisló el dietilzinc  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ , este líquido volátil e inflamable fué el primer compuesto organometálico utilizado como reactivo, y abrió una nueva fase en el desarrollo de la química organometálica!

La reactividad del dietil y dimetilzinc dió lugar a la síntesis de derivados alquilo de muchos otros metales y metaloides. En 1870 Mendeleev, utilizando las propiedades conocidas del tetraetilsilano y tetraetilestaño, predijo casi en forma exacta las propiedades de los derivados del Germanio y en 1890 Ludwig Mond reportó el tetracarbonilníquel  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , primer carbonilo metálico aislado.

El siglo XX abrió con un gran descubrimiento, que traería un enorme efecto en química orgánica y organometálica. Victor Grignard reportó la preparación y usos sintéticos de soluciones de haluros de alquilmagnesio en éter. El reactivo de Grignard desplazó rápidamente a los dialquilzinc en sus reacciones preparativas, ya que es más fácil de preparar y manejar.

La preparación de ferroceno en 1951  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  y la determinación de su estructura, abrió las puertas a la investigación a una gran variedad de compuestos organometálicos .

Recientemente Thomas en 1991 encontró que el tratamiento de diversos complejos de tricarbonil( $\eta^4$ -vinilcetonas) de hierro (0), con reactivos organolitados bajo atmósfera de monóxido de carbono conduce a la formación de los complejos de tricarbonil( $\eta^4$ -vinilcetenas) de hierro (0)<sup>2</sup>. (Esquema 1).



Esquema 1

El trabajo de Thomas resultó de gran interés debido a que las cetenas  $\alpha,\beta$ -insaturadas están catalogadas como una clase importante de reactivos, por sus propiedades químicas versátiles, así como por su gran utilidad sintética.

## CAPITULO II

### OBJETIVOS

Para tratar de contribuir a la química organometálica de las cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas se formulan los siguientes objetivos.

1.- Sintetizar nuevos complejos de hierro(0) con ligantes que tienen una función cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada.

2.- A partir del método de Thomas, sintetizar complejos de hierro(0) con ligantes que tienen una función cetona.

El uso de este tipo de complejo de hierro ofrece un vasto potencial en la síntesis orgánica para la construcción no convencional de sintones, particularmente en la síntesis de compuestos heterocíclicos y en la preparación de una gran variedad de otros precursores organometálicos. Estos compuestos ceténicos son, en realidad, capaces de mostrar un comportamiento versátil, dando como resultado, al menos, cinco tipos de reacciones a saber:

a) Decarbonilación. Existen varias reacciones reportadas en las cuales un ligante coordinado sufre una decarbonilación antes de formar otros productos organometálicos u orgánicos como resultado de su descomposición.

b) Ataque nucleofílico. Se espera un ataque intramolecular originado por la bien conocida reactividad de los nucleófilos frente al átomo de carbono central de la función ceténica.

c) Adición electrofílica. Mientras que el enlace (C=O) en las cetonas coordinadas no parece ser susceptible al ataque nucleofílico, sí presentan adición electrofílica, ya sea en el oxígeno del carbonilo ceténico, ó en el centro nucleofílico en el caso de la reacción intermolecular.

d) Reacciones de cicloadición. Una característica de las cetenas libres es que sufren reacciones de cicloadición con sustratos orgánicos insaturados. Sorprendentemente, hasta donde sabemos, existe solamente un reporte en la literatura de una reacción similar con una cetena coordinada.

e) Reacciones de inserción. Estas reacciones son útiles debido a que proveen una forma de incorporar el sintón cetena en diversos sustratos con el objeto de sintetizar diversos productos orgánicos deseados.

## CAPITULO III

### ASPECTOS TEORICOS

#### 3.1 REGLA DE LOS 18 ELECTRONES

Los complejos organometálicos tienen una estructura notable, debido a la naturaleza de interacción entre un átomo metálico y un compuesto orgánico (ligante), a través de uno ó más de sus átomos de carbono, el cual generalmente tiene una polaridad  $M^+—C^-$  que es una característica que distingue a los compuestos organometálicos.

El conocimiento del número de electrones es un punto de partida para sistematizar las estructuras de los compuestos organometálicos<sup>3</sup>. La regla de los 18 electrones, conocida también como regla del número atómico efectivo (NAE), define que el átomo metálico central en un complejo, se rodea con un número de ligantes suficiente para alcanzar la configuración electrónica del gas noble que le precede. Esto significa que el número de electrones de valencia del átomo del metal central, más el número de electrones que donan los ligantes circundantes deben sumar 18 electrones, cuando sucede esto se dice que obedece a la regla de los 18 electrones.

La aplicación es muy simple, si un metal acomoda seis pares de electrones de enlace de los ligantes y cumple la regla de los 18 electrones, el metal debe poseer tres pares de electrones, es decir, el átomo o ión metálico debe poseer una configuración  $d^6$  y las estructuras de tales complejos deben esperarse que sean octaédricas. Los metales con cuatro pares de electrones de valencia, requieren cinco pares de electrones de los ligantes y presentarán estructuras basadas en una bipirámide trigonal o una pirámide de base cuadrada y, aquellos con cinco pares de electrones de valencia deben adoptar estructuras tetraédricas o cuadrado plano, por adquisición de cuatro pares de electrones de los ligantes. (Fig. 1).

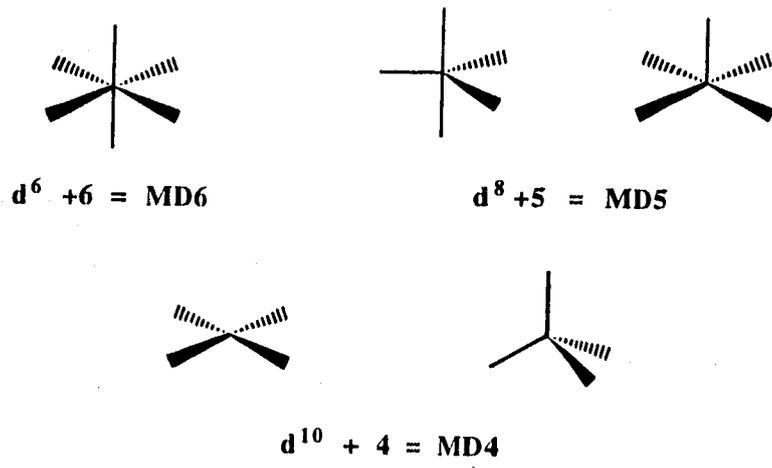
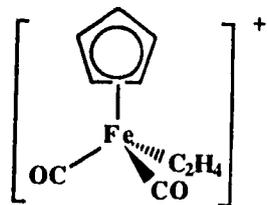


Figura 1

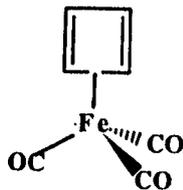
A continuación se dan ejemplos que ilustran la regla de los 18 electrones.

$MD_6$ :  $M=d^6 = V^-, Cr, Mn^+, Fe^{2+}$



$Fe^{2+}$	=	6 electrones
2 CO	=	4 electrones
$C_2H_4$	=	2 electrones
$Cp^-$	=	6 electrones
		<hr/>
		18 electrones

$MD_5$ :  $M=d^8 = Mn^-, Fe, Co^+$



Fe	=	8 electrones
3 CO	=	6 electrones
$C_4H_4$	=	4 electrones
		<hr/>
		18 electrones

**MD<sub>4</sub>: M=d<sup>10</sup> = Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>+</sup>, Ni, Cu<sup>+</sup>**



Fe <sup>2+</sup>	=	10 electrones
2 CO	=	4 electrones
2 NO <sup>+</sup>	=	4 electrones
		<hr/>
		18 electrones

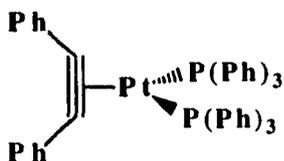
Sin embargo, existen numerosos compuestos organometálicos estables que poseen 16 electrones de valencia en torno al metal. Tales complejos se basan invariablemente en iones metálicos d<sup>8</sup> y son cuadrados planos (cuatro pares de enlace de los ligantes) o bien se basan en átomos metálicos d<sup>10</sup>, con tres ligantes (tres pares de enlace de los ligantes) y son trigonales. Se dan algunos ejemplos;

**MD<sub>4</sub>: M=d<sup>8</sup> = Rh<sup>+</sup>, Ir<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>**



Ir <sup>+</sup>	=	8 electrones
CO	=	2 electrones
Cl <sup>-</sup>	=	2 electrones
2 P(Ph) <sub>3</sub>	=	4 electrones
		<hr/>
		16 electrones

**MD<sub>3</sub>: M=d<sup>10</sup>: Pd, Pt**



Pt	=	10 electrones
2P(Ph) <sub>3</sub>	=	4 electrones
Ph <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	=	2 electrones
		<hr/>
		16 electrones

Para contar los electrones, los complejos se consideran como aductos dador-aceptor, interpretando cada ligante como un dador de un par electrónico y el metal como un aceptor de pares de electrones.

Los ligantes hidrocarbonados se clasifican de acuerdo a su hapticidad  $\eta^n$  que indica el número de átomos de carbonos enlazados al metal (Tabla 1).

Tabla 1

Ligando	Pares cedidos
$\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$	(2e)
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$	(4e)
$\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$	(4e)
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	(6e)
$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$	(6e)

Existe otro método para contar los electrones<sup>4</sup> en el cual se toma al metal en su estado de oxidación basal y los ligantes se clasifican en hidrocarbonados y no hidrocarbonados.

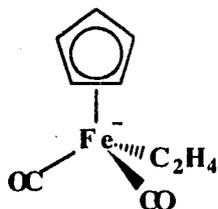
Los ligantes hidrocarbonados se clasifican de acuerdo a su número hapticidad  $\eta^n$ , n es el número de carbonos que se encuentra enlazado al metal, cuando el número hapticidad es no los ligantes se clasifican como radicales:

- $\eta_1$  (1e) alquilo, arilo alilo
- $\eta^2$  (2e) olefinas, carbenos
- $\eta^3$  (3e) alilo
- $\eta^4$  (4e) dieno conjugado
- $\eta^5$  (5e) dienilo, ciclopentadienilo

Los ligantes no hidrocarbonados se clasifican de acuerdo al número de electrones que contribuyen al metal:

- 0e Ac. de Lewis ( $\text{AlX}_3$ ,  $\text{BX}_3$ )
- 1e -X, -H
- 2e Bases de Lewis ( $\text{CO}$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{RCN}$ ,  $\text{P(OR)}_3$ )
- 3e NO

Ejemplos de este método son;



Fe	= 8 electrones
2 CO	= 4 electrones
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	= 2 electrones
Cp	= 5 electrones
	-1 electron
<hr/>	
	18 electrones



Pt	= 10 electrones
3 Cl	= 3 electrones
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	= 2 electrones
	+ 1 electron
<hr/>	
	16 electrones

### 3.2 ENLACE METAL-OLEFINA.

La estabilidad y reactividad de complejos organometálicos hidrocarbonados se atribuyen a efectos de enlace. De acuerdo al modelo de Chatt<sup>5</sup>-Dewar<sup>6</sup>-Duncanson<sup>5</sup>, hay dos tipos de enlace entre una olefina y un metal de transición:

a) El hidrocarburo insaturado dona electrones de su orbital  $\pi$  lleno a un orbital  $d$  vacío del metal.

b) El metal dona electrones  $d$  de un orbital lleno al orbital antienlace  $\pi^*$  vacío de la olefina (retrodonación).

El efecto total es la reducción de la densidad electrónica en el orbital  $\pi$  y un incremento en la densidad en el orbital  $\pi^*$  antienlace. (Fig. 2).

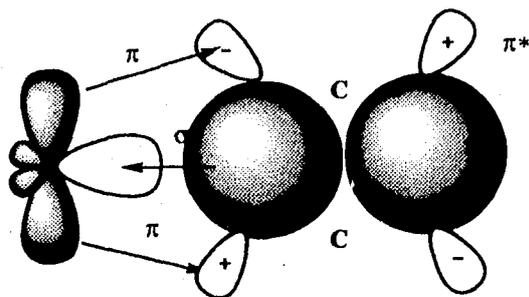


Figura 2

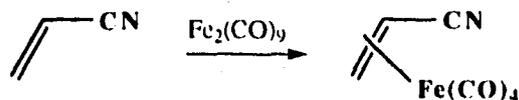
### Complejos de hierro con sustratos insaturados

Dentro de los complejos de hierro con sustratos insaturados, son de gran interés aquellos que tienen la fórmula general  $(\eta^2\text{-olefina})\text{Fe}(\text{CO})_4$  que son el resultado de la sustitución de un ligante en el pentacarbonil hierro por una olefina en uno de los carbonilos ecuatoriales<sup>7</sup>. Los complejos  $(\eta^2\text{-olefina})\text{Fe}(\text{CO})_4$  son conocidos principalmente con hidrocarburos insaturados e hidrocarburos insaturados sustituidos con grupos más electronegativos que el hidrógeno. Estos complejos juegan un papel muy importante en procesos tales como hidrogenación, polimerización, ciclización, hidroformilación, isomerización, y oxidación.

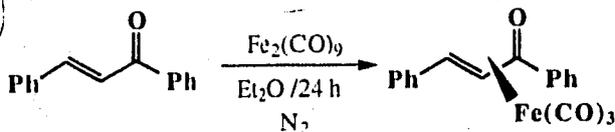
### 3.3 METODOS DE SINTESIS DE COMPLEJOS CON OLEFINAS DE HIERRO

a) A partir de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

El primer complejo  $(\eta^2\text{-olefina})\text{Fe}(\text{CO})_4$  preparado fué el  $(\eta^2\text{-acrylonitrilo})\text{Fe}(\text{CO})_4$  el cual se obtuvo al hacer reaccionar a reflujo el acrilonitrilo en presencia de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

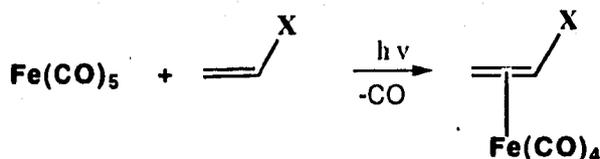


Por el mismo método se han obtenido otros complejos<sup>2</sup>.



b) A partir de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

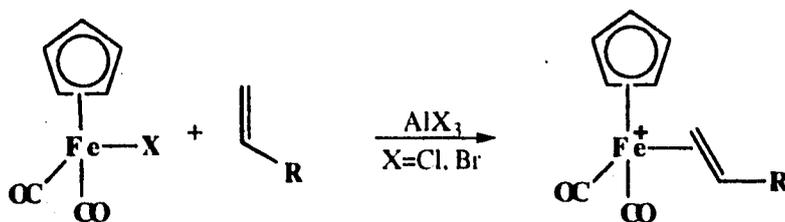
En presencia de irradiación con luz ultravioleta, el  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  forma una especie excitada a 16 electrones al eliminar un CO, produciendo un fragmento  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  el cual coordina un ligante  $\text{C}_2\text{H}_4$ , es decir hay una sustitución de un ligante CO por la olefina<sup>1</sup>.



$\text{X} = \text{CO}_2\text{H}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CHO}, \text{CN}, \text{etc}$

c) Intercambio

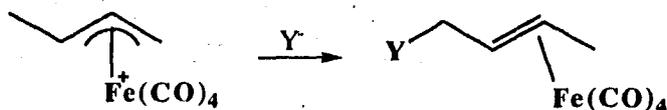
El intercambio de un halógeno por una olefina se ha utilizado para preparar complejos con metales de transición<sup>9</sup> por lo general la reacción se lleva a cabo en presencia de un ácido de Lewis como el  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{AlBr}_3$ .



En este método, el haluro sustraído se incorpora a un anión tetrahaloaluminato. El efecto de substituir un ligante cargado ( $\text{X}^-$ ) por un ligante neutro como  $\text{C}_2\text{H}_4$  da lugar a complejos iónicos<sup>3</sup>.

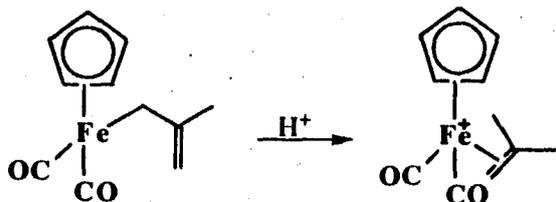
d) Adición nucleofílica a compuestos  $\eta^3$ -alilo

La adición nucleofílica al carbono terminal de un catión  $\eta^3$ -alilo, da lugar a la formación del complejo  $\eta^2$  neutro<sup>10</sup>.



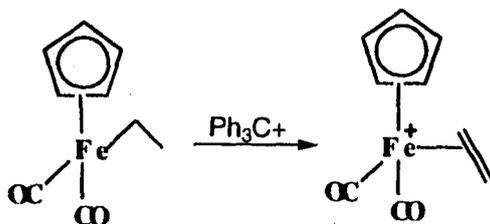
e) Protonación

La protonación de complejos  $\eta^1$ -alquil es otro método para la formación de complejos  $\eta^2$ .<sup>4</sup>



f) Sustracción

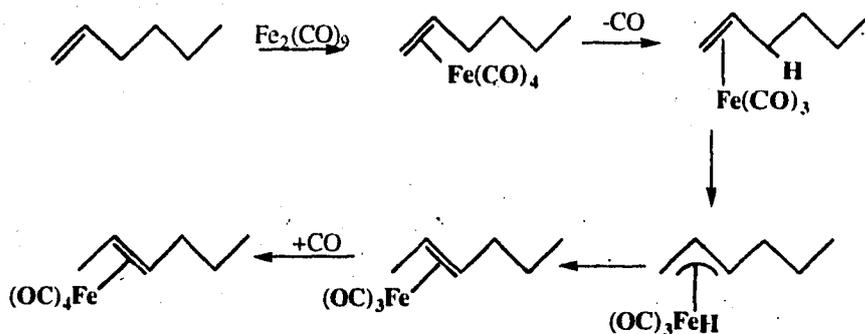
Finalmente, entre los métodos existentes, la sustracción de un hidruro de un  $\eta^1$ -alquil con  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  da complejos  $\eta^2$ -cationicos<sup>11</sup>.



### 3.4 REACTIVIDAD DE COMPLEJOS $\eta^2$ -OLEFINAS.

#### a) Isomerización

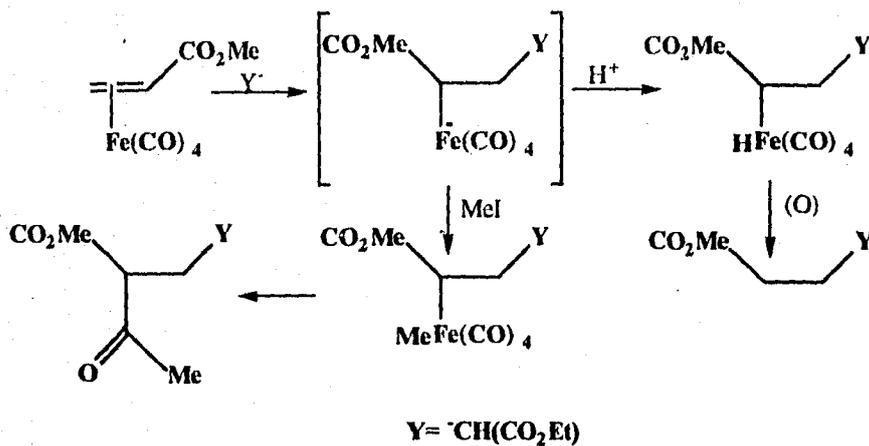
Las olefinas pueden isomerizarse a la especie termodinámicamente más estable, por ejemplo, el 1-hexeno es isomerizado catalíticamente a una mezcla de 2-hexeno y 3-hexeno por el  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .<sup>15</sup> El mecanismo para explicar esta reacción consiste en la pérdida inicial de un ligante CO, lo cual permite que haya una adición oxidativa intramolecular de un hidrógeno alílico que se transfiere al metal, dando un intermediario hidroalílico que por una reacción inversa produce la olefina isomerizada.



#### b) Reacción del complejo $\eta^2$ con nucleófilos.

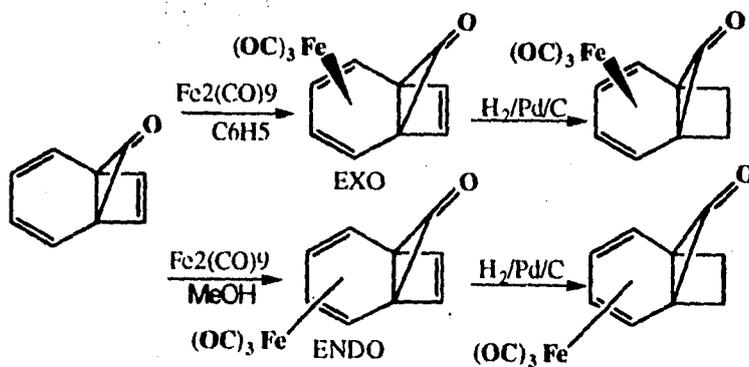
Los hidrocarburos insaturados tales como etileno, butadieno o benceno por lo general no sufren adición nucleofílica o reacciones de sustitución, pero cuando estas olefinas se encuentran coordinadas a un metal de transición generalmente son atacadas por una gran variedad de nucleófilos como  $\text{H}^-$ ,  $\text{R}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{MeO}^-$  etc.

La coordinación de la olefina al  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  la activa para sufrir ataques nucleofílicos por carbaniones estabilizados,<sup>16</sup> el ión intermediario no puede ser aislado pero la protonación ó la alquilación seguida de una reacción de inserción de CO permite el aislamiento de los correspondientes productos.

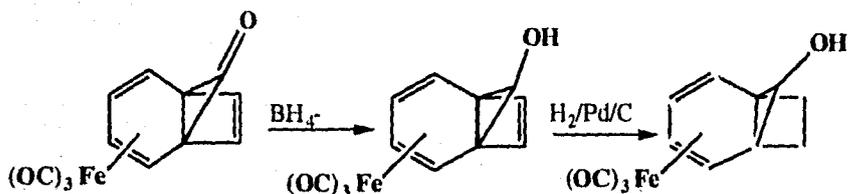


### c) Protección de olefinas

La coordinación de un metal de transición a una doble ligadura modifica profundamente su densidad electrónica y su reactividad. Esta modificación puede hacerla inerte a ciertos reactivos bajo condiciones en las cuales la olefina sin coordinar es activa. La coordinación de una olefina puede ser utilizada entonces, como grupo protector, de tal forma que el doble enlace no coordinado puede ser reducido ( $\text{H}_2/\text{Pd}$  en C)<sup>13</sup>, bromado, ó acetoximercurado, mientras que la doble ligadura coordinada no se ve afectada.

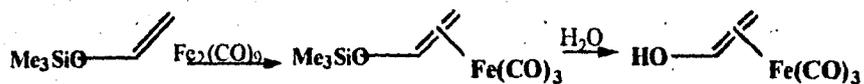


El grupo  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  en el isómero exo sirve como un grupo protector contra la reducción del grupo carbonilo con borohidruro de sodio, posiblemente por impedimento estérico. Su isómero endo se reduce en condiciones suaves.



d) Estabilización de tautómeros

El alcohol vinílico es menos estable que su tautómero acetaldehído, lo que no permite aislarlo como molécula libre, pero su existencia ha sido comprobada por la formación de su complejo  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , a partir del trimetilsililéter



El cambio de reactividad observada en los ligantes orgánicos insaturados coordinados a un metal de transición, permite estabilizar especies muy reactivas que en su estado libre tendrían tiempos de vida muy cortos.

## CAPITULO IV

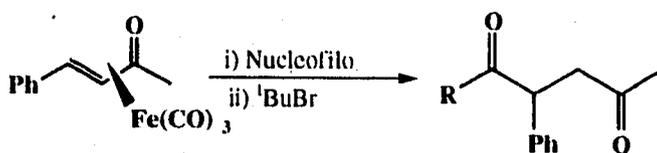
### RESULTADOS

#### 4.1 ANTECEDENTES

Aunque es bien sabido que aldehídos y cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas reaccionan térmicamente con  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  para dar complejos tri y tetracarbonilo. Existen reportadas en la literatura pocas estructuras de estos complejos de hierro, lo cual es sorprendente, ya que los compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados juegan un papel muy importante en síntesis orgánica<sup>2</sup>.

La unidad tricarbonil o tetracarbonilhierro en los complejos ejercen un alto control estereoquímico en las reacciones del ligante vinilcetona; así mismo, los compuestos tricarbonilhierro han mostrado ser útiles en la síntesis de derivados de dienos  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , ya que además ofrecen ventajas con respecto a los métodos convencionales<sup>16</sup>.

Recientemente se reportaron los primeros ejemplos del ataque nucleofílico en estos complejos<sup>22</sup>, mostrando que la reacción de la cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  con reactivos de Grignard y organolitios, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , producen 1,4-dicetonas, vía el ataque nucleofílico a un ligante CO metálico (Esquema 1).

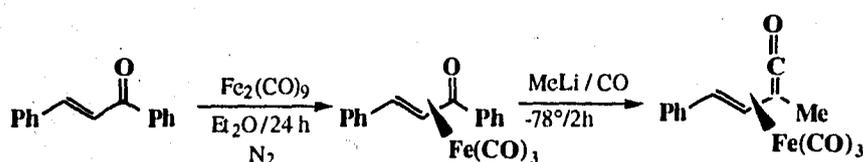


R = Bu- (Nucleofilo = Bu Li)

R = Me- (Nucleofilo = MeMgBr, MeLi, Me<sub>2</sub>CuLi)

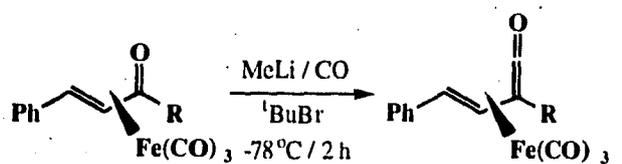
Esquema 1

Sin embargo, la reacción de estos complejos con RLi, bajo atmósfera de CO, sigue una ruta diferente<sup>19</sup> y da lugar a la formación de complejos (vinilcetena)Fe(CO)<sub>3</sub>. El complejo de tricarbonil(η<sup>4</sup>-bencilidenacetona) de hierro, fue preparado por Thomas a partir de la bencilidenacetona y nonacarbonildihierro mediante calentamiento en éter y bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 h, posteriormente una solución del complejo en tetrahidrofurano a -78 °C bajo atmósfera de monóxido de carbono y tratada con 1.1 eq. de metil litio dió un producto amarillo estable al aire, el cual fue identificado como un novedoso complejo de tricarbonil (η<sup>4</sup>-vinilcetena) de hierro.(Esquema 2)



Esquema 2

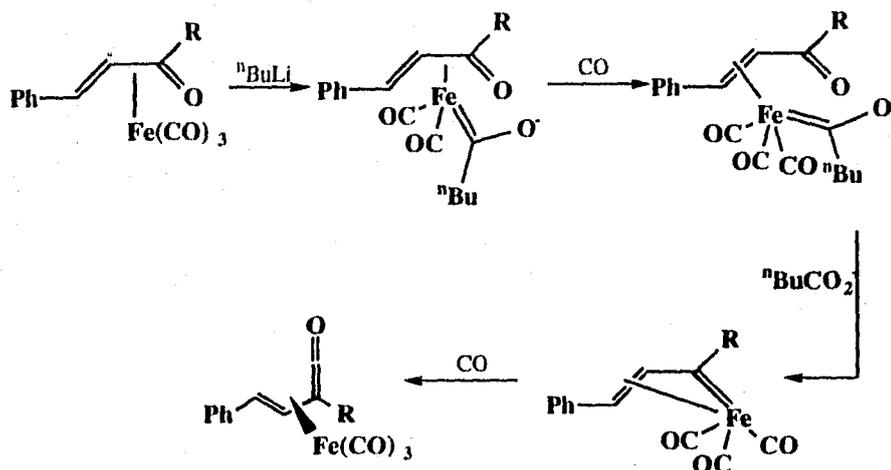
Thomas encontró que el tratamiento de diversos complejos tricarbonil (η<sup>4</sup>-vinilcetonas) de hierro (0) con reactivos organolitados bajo atmósfera de monóxido de carbono conduce a la formación de complejos tricarbonil-vinilcetonas de hierro (0). (Esquema 3)



2	R = Me	3	(35%)
4	<sup>n</sup> Bu	5	(48%)
6	<sup>t</sup> Bu	7	(83%)
8	Ph	9	(36%)

Esquema 3

La formación de complejos vinilcetena, es el resultado del ataque inicial del organolitio en un ligante CO del metal<sup>16</sup>. (Esquema 4)



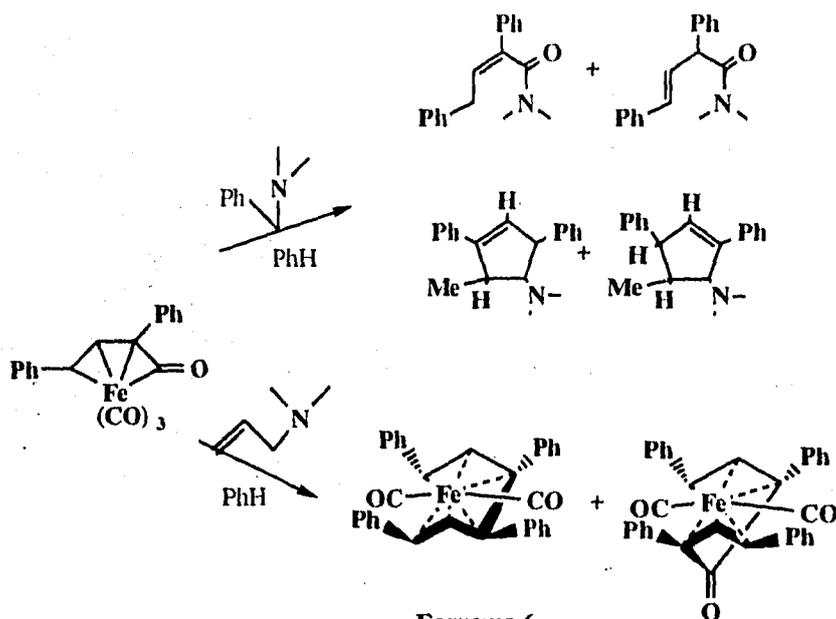
Esquema 4

Las investigaciones de Thomas<sup>18</sup> sobre la reactividad de las cetenas  $\alpha,\beta$ -insaturadas han revelado que, al hacerlas reaccionar con *t*-butilisonitrilo a 80°, el ligante vinilcetena se transforma a la correspondiente vinilcetenimina. (Esquema 5)

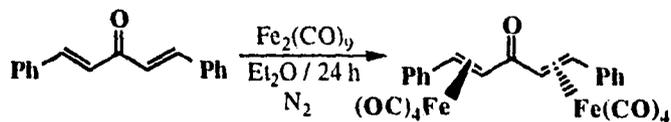


Esquema 5

Nuestro equipo de trabajo ha venido estudiando nuevas reacciones del complejo tricarbonylfenil(2-feniletetil)cetena de hierro, frente a aminas terciarias de las cuales se han obtenido<sup>20</sup> nuevos complejos de hierro y compuestos orgánicos. (Esquema 6)



Así mismo, nuestro equipo de trabajo efectuó un estudio con la dibencilidenacetona, donde ésta se hizo reaccionar con nonacarbonildihierro mediante calentamiento en éter y bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 h, de la reacción se aisló un nuevo complejo dinuclear  $\eta^2, \eta^2$ -dibencilidenacetona  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ <sup>21</sup> (Esquema 7)

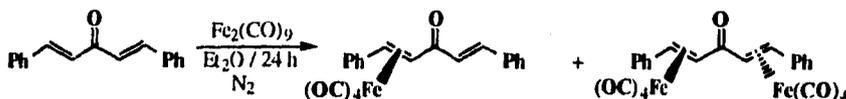


En base a los resultados anteriores, se realizó una investigación más detallada de la reacción de la dibencilidenacetona y el nonacarbonildihierro, efectuando la reacción a temperatura ambiente, observándose la formación del complejo dinuclear, más otro nuevo complejo. Estos resultados se describen a continuación.

## 4.2 DISCUSION RESULTADOS

### COMPLEJO TETRACARBONIL $\eta^2$ -DIBENCILIDENACETONA DE HIERRO (0)

En la reacción entre la dibencilidenacetona y nonacarbonildihierro en dietiléter, a temperatura ambiente bajo atmósfera de monóxido de carbono, al término de 12 hrs., se obtuvo un precipitado de color amarillo el cual tiene la estructura correspondiente al complejo  $\eta^2, \eta^2$ -dibencilidenacetona (1), el filtrado se concentró y se purificó por cromatografía obteniéndose además del  $\eta^2, \eta^2$  anteriormente reportado, el nuevo complejo  $\eta^2$ , al cual se le asignó la estructura (2), (esquema 8), en base a sus datos espectroscópicos que se discuten a continuación.



Esquema 8

El complejo (2) es un sólido amarillo con punto de fusión de  $98^\circ\text{C}$ , el cual muestra, en su espectro de IR ( $\text{CHCl}_3$ ), bandas a frecuencias de 2093, 2016 y  $1986\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los carbonilos metálicos y, a  $1663\text{ cm}^{-1}$ , que pertenece al carbonilo orgánico  $\alpha, \beta$ -insaturado. (Espectro 1)

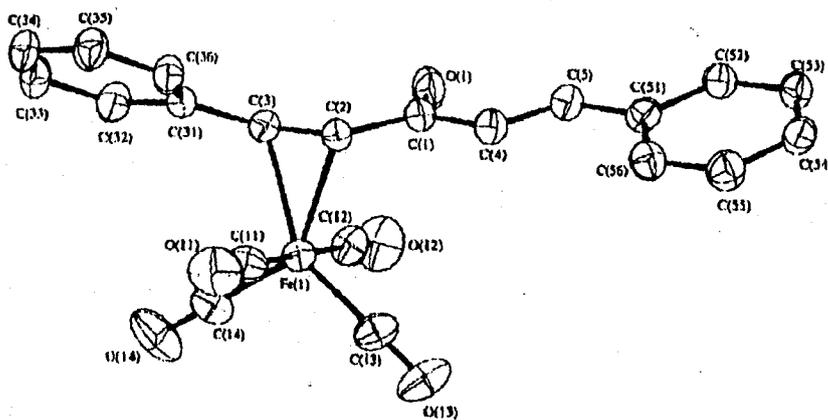
La espectroscopía de  $\text{RMN}^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) presenta una señal doble a 5.33 ppm, que integra para 1 H ( $J = 11.4\text{ Hz}$ ), y se encuentra acoplada a una señal doble en 4.59 ppm ( $J = 11.4\text{ Hz}$ , 1 H) las cuales corresponden a los hidrógenos vinílicos  $\alpha$  y  $\beta$  al carbonilo de la olefina coordinada al  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , entre 7.15 y 7.7 ppm presenta una señal múltiple del sistema aromático; en 7.8 ppm y 7.1 ppm ( $J = 15.7\text{ Hz}$ ) se observan dos señales dobles acopladas que integran cada una para 1 H, las cuales son asignadas a los hidrógenos vinílico  $\alpha$  y  $\beta$  al grupo carbonilo de la olefina no coordinada respectivamente (Espectro 2).

El espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), muestra en 207 ppm una señal correspondiente a los carbonilos metálicos, a 193.6 ppm una señal que se asigna al carbonilo orgánico; en 141.9 y 125.7 ppm las señales

correspondientes a los carbonos vinílicos del doble enlace libre y en 53.3 y 57.7 ppm las señales pertenecientes a los carbonos vinílicos de la olefina coordinada al metal, si comparamos estos desplazamientos químicos con los carbonos vinílicos no coordinados (141.9 y 125.5 ppm), observamos que las señales se desplazan hacia campo alto (Espectro 3).

En la espectrometría de masas del complejo (2) se observa un pico con una  $m/z$  de 318, el cual corresponde al fragmento  $M^+ - 3CO$ . (Espectro 4)

Este complejo fué caracterizado completamente por difracción de rayos X de monocristal, el cual en una vista ORTEP (fig. 1, tabla I, II, III), muestra una coordinación  $\eta^2$  de la dibencilidena cetona a  $Fe(CO)_4$ , en donde se exhibe un alargamiento del doble enlace coordinado C(2)-C(3), 1.409 Å comparado con el doble enlace libre C(4)-C(5) 1.313 Å.



RESUMEN DE LA DETERMINACION ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO 2

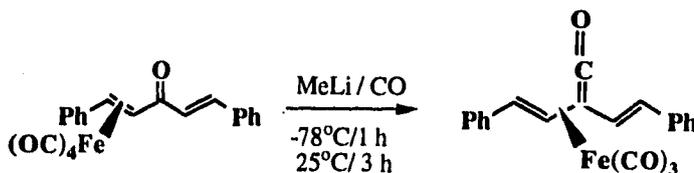
Fomula empírica	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> Fe O <sub>5</sub>
Peso Formula	402.2
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
Dimensión de la celda	a= 6.326(A)
	b=14.567(A)
	c=20.504(A)
	β=96.1940 deg
Volumen	1875(2) A <sup>3</sup>
Z	4
Densidad	1.42 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	8.28 cm <sup>-1</sup>

Fe(1)-C(2)	2.105(2)	C(13)-O(13)	1.138(4)
Fe(1)-C(3)	2.138(2)	C(14)-O(14)	1.133(4)
Fe(1)-C(11)	1.808(3)	C(31)-C(32)	1.388(4)
Fe(1)-C(12)	1.827(3)	C(31)-C(36)	1.386(4)
Fe(1)-C(13)	1.803(3)	C(32)-C(33)	1.379(4)
Fe(1)-C(14)	1.794(3)	C(33)-C(34)	1.365(4)
C(1)-C(2)	1.472(3)	C(34)-C(35)	1.373(4)
C(1)-C(4)	1.484(4)	C(35)-C(36)	1.380(4)
C(1)-O(1)	1.227(3)	C(51)-C(52)	1.384(4)
C(2)-C(3)	1.409(3)	C(51)-C(56)	1.408(4)
C(3)-C(31)	1.482(3)	C(52)-C(53)	1.371(4)
C(4)-C(5)	1.313(4)	C(53)-C(54)	1.367(4)
C(5)-C(51)	1.464(3)	C(54)-C(55)	1.382(4)
C(11)-O(11)	1.129(3)	C(55)-C(56)	1.373(4)
C(12)-O(12)	1.120(3)		

TABLA III			
ANGULOS DE ENLACE (A)			
C(2)-Fe(1)-C(3)	38.80(9)	C(2)-C(3)-C(31)	125.5(2)
C(2)-Fe(1)-C(11)	86.08(1)	C(1)-C(4)-C(05)	121.2(3)
C(3)-Fe(1)-C(11)	91.03(1)	C(4)-C(5)-C(51)	127.8(3)
C(2)-Fe(1)-C(12)	93.04(1)	Fe(1)-C(11)-C(11)	178.8(3)
C(3)-Fe(1)-C(12)	88.07(1)	Fe(1)-C(12)-C(12)	176.6(3)
C(11)-Fe(1)-C(12)	179.06(1)	Fe(1)-C(12)-C(13)	179.5(3)
C(2)-Fe(1)-C(13)	109.00(1)	Fe(1)-C(14)-C(14)	178.2(3)
C(3)-Fe(1)-C(13)	147.05(1)	C(3)-C(31)-C(32)	119.3(2)
C(11)-Fe(1)-C(13)	90.04(1)	C(3)-C(31)-C(36)	122.8(2)
C(12)-Fe(1)-C(13)	89.08(1)	C(32)-C(31)-C(36)	117.8(2)
C(2)-Fe(1)-C(14)	139.05(1)	C(31)-C(32)-C(33)	120.9(3)
C(3)-Fe(1)-C(14)	101.01(1)	C(32)-C(33)-C(34)	120.4(3)
C(11)-Fe(1)-C(14)	90.01(1)	C(33)-C(34)-C(35)	119.8(3)
C(12)-Fe(1)-C(14)	89.05(1)	C(34)-C(35)-C(36)	120.1(3)
C(13)-Fe(1)-C(14)	111.40(1)	C(31)-C(36)-C(35)	121.0(2)
C(2)-C(1)-C(4)	116.40(2)	C(5)-C(51)-C(52)	118.9(2)
C(2)-C(1)-O(1)	121.20(2)	C(5)-C(51)-C(56)	123.3(2)
C(4)-C(1)-O(1)	122.50(2)	C(52)-C(51)-C(56)	117.8(2)
Fe(1)-C(2)-C(1)	110.07(2)	C(51)-C(52)-C(53)	122.0(3)
Fe(1)-C(2)-C(3)	71.09(1)	C(52)-C(53)-C(54)	119.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	121.09(2)	C(53)-C(54)-C(55)	120.1(3)
Fe(1)-C(3)-C(31)	117.60(2)	C(51)-C(56)-C(55)	119.9(3)
Fe(1)-C(3)-C(2)	69.03(1)	C(54)-C(55)-C(56)	120.7(3)

### Complejo tricarbonil dibencilidencetena de hierro (0)

Se decidió estudiar la reactividad del complejo  $\eta^2$  vinilcetona frente a un nucleófilo (MeLi) en atmósfera de CO y dietiléter, después de 4 hrs se evaporó a vacío, y se obtuvo un producto amarillo, el cual se caracterizó por espectroscopia y se le asignó la estructura (3) correspondiente a la cetena, (Esquema 9)



Esquema 9

El complejo (3), de color amarillo naranja con un punto de fusión de 143°C (desc.), en su espectro de IR (KBr) muestra dos bandas intensas a 2062 y 2002  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales pertenecen a los carbonilos metálicos, además se observa otra banda de intensidad media en 1766  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la función cetena. (Espectro 5).

El espectro de RMN<sup>1</sup>H de (3) (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del complejo presenta entre 7.47-7.25 ppm una señal múltiple que integra para 10 H, asignada a los hidrógenos del sistema aromático, en 7.14 ppm muestra una señal doble que integra para 1 H con ( $J = 16$  Hz) y pertenece al hidrógeno vinílico del C $\delta$  al grupo ceténico, la cual se encuentra acoplada a una señal doble que integra para 1 H a 6.47 ppm que corresponde al hidrógeno vinílico del C $\epsilon$  al grupo cetena; ambos hidrógenos pertenecen a la olefina no coordinada, además a campo alto en 6.52 y 3.48 ppm se presentan dos señales que integran cada una para 1 H, las cuales se encuentran acopladas con una constante de ( $J=9.5$  Hz) que corresponden a los hidrógenos vinílicos de la olefina coordinada a la unidad Fe(CO)<sub>3</sub> (Espectro 6).

La espectroscopía de RMN<sup>13</sup>C de (3) (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) corrobora la presencia del grupo funcional cetena debido a la aparición de la señal característica a 233.7 ppm; en 208 ppm se presenta la señal perteneciente a los carbonilos metálicos. A 92.9 y 60.5 ppm se presentan dos señales, asignadas a los C $\delta$  y C $\epsilon$  de tipo vinílicos que se encuentran coordinados al metal y en 48.96 se presenta la señal del C $\beta$  del grupo cetena (Espectro 7).

La espectrometría de masas de este complejo nos muestra la presencia del fragmento M<sup>+</sup>-CO en m/z 358. además la masa exacta encontrada fué de 358.0292. (Espectro 8)

### **4.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **METODOS GENERALES.**

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno ó CO. Los disolventes, THF y éter, se destilaron de sodio/benzofenona. Las columnas de cromatografía se empacaron con silica gel Merck malla (70-230).

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se determinaron en un aparato Varian FT 200 y 300, los desplazamientos químicos están dados en p.p.m., tomando como referencia el TMS, y empleando como disolvente  $\text{CDCl}_3$ .

Los espectros de IR se determinaron en un aparato Perkin-Elmer 283 B y un aparato Nicolet FT 55 X. Los espectros de masas en un equipo Hewlett Packard 5958B, por impacto electrónico a 70eV. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Mel-Temp II y no están corregidos.

El nonacarbonildihierro se preparó de acuerdo al método reportado en la literatura <sup>23</sup> y se conservó a  $-4^\circ\text{C}$ .

#### **Reacción de Dibencilidenacetona con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .**

Se sometió a reaccionar 17.1 mmol (4g) de dibencilidenacetona en (150 ml) de éter etílico anhidro en presencia de 18.8 mmol (6.8g) de nonacarbonildihierro por 12 hrs., obteniéndose un precipitado amarillo-naranja, el cual es filtrado al vacío del complejo (1). La solución resultante se filtró a través de celita y el disolvente fue evaporado al vacío. El residuo fue cromatografiado en una columna de silica gel con hexano/acetato de etilo a diferentes concentraciones comenzando en hexano al 100%, de donde se obtuvo el complejo (2) con un rendimiento de 12.29 %, así como un poco más de (1) con un rendimiento de 19.00%. Cada uno de estos complejos fueron caracterizados por espectroscopía de IR, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , EM y por rayos X

## Datos espectroscopicos

### Complejo 1

**IR** (KBr): 630 (CO)  $\text{cm}^{-1}$ , 1972 vs, 1982 vs, 2002 vs, 2022 vs, 2098 s. (M-CO)  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$  200 MHz): 4.78 (d, 2H,  $J=11.2$  Hz,  $\text{PhCH}=\text{CHCO}$ ); 5.3 (d, 2H,  $J=11.2$  Hz,  $\text{PhCH}=\text{CHCO}$ ); 7.17-7.39 (m, 10 H).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$  50 Hz): 52.78 ( $\text{PhCH}=\text{CHCO}$ ); 57.62 ( $\text{PhCH}=\text{CHCO}$ ); 126.16, 126.73, 128.33, 128.88 (C aromaticos); 141.82 (C's ipso); 184.0 (CO); 207.33 (M-CO)

**EM** (70 eV): 571 ( $\text{M}^+$ ), 542 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ); 514 ( $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ); 486 ( $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$ ); 458 ( $\text{M}^+ - 4 \text{CO}$ ); , 430 ( $\text{M}^+ - 5 \text{CO}$ ); 402 ( $\text{M}^+ - 6 \text{CO}$  ó  $\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_5$ ); 374 ( $\text{M}^+ - 7 \text{CO}$  ó  $\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_5$ ), 346 ( $\text{M}^+ - 8 \text{CO}$  ó  $\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_6$ ).

### Complejo 2

**IR** (KBR): 2093 vs, 2016 vs, 1986 vs (M-C); 1663 m (CO)  $\text{cm}^{-1}$

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$  200 MHz): 4.59 (d,  $J=11$  Hz, 1H,  $\text{PhCH}=\text{CH}$ ); 5.33 (d,  $J=11$  Hz, 1H,  $\text{PhCH}=\text{CHCO}$ ); 7.06-7.81 (m, 12 H), 7.1 (d,  $J=15.7$  Hz, 1H, ( $\text{CH}=\text{CHPh}$ ); 7.8 (d,  $J=15.7$  Hz, 1H,  $\text{CH}=\text{CHPh}$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$  50 Hz) 53.2 ( $\text{PhCH}=\text{CHCO}$ ); 125.1, 126.1, 126.7, 128.8, 128.9, 130.3 (C aromaticos ); 134.8, 141.8 (C's ipso); 193.6 (CO); 207.1 (MCO)

**EM** (I.E. 70 eV): 346 ( $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ , 2); 318 ( $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$ , 1); 290 ( $\text{M}^+ - 4 \text{CO}$ , 10); 234 ( $\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_4$ , 40); 77 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 100).

### Reacción del complejo ( $\eta^2$ -dibencilidenacetona)( $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ) con metil litio.

A una solución de (2) ( 3.5 mmol) en (50 ml) de éter, a  $-78$  °C bajo atmósfera de CO se le adicionó lentamente 2.6 ml de una solución de metil litio 1.4M , 3.6 mmol), manteniendo estas condiciones por 1 h, y despues permitiendo que la mezcla de reacció alcanzara la temperatura ambiente durante 3. La solución rojo obscuro se filtro por alumina neutra y el disolvente fue eliminado a vacio. El residuo fue purificado por

cromatografía en columna, eluyendo, con una mezcla de hexano/acetato de etilo partiendo de hexano al 100%, obteniendo una fracción de la cual por evaporación del disolvente se obtuvo un sólido amarillo que corresponde a la cetena (**3**) y que se obtuvo con un rendimiento (22.5%) cuyo punto de fusión es  $p.f=143$ . Este complejo fue caracterizado por espectroscopía de IR, RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$ , EM.

### Complejo 3

**I.R.**(KBr) 1766m (CCO)  $cm^{-1}$ ; 2002 vs, 2062vs (M-CO) $cm^{-1}$ .

**RMN  $^1H$** ( $CDCl_3$ , 200 MHz): 3.48 (d, 1H,  $J=9.5Hz$ , FePhCH $\underline{H}$ CCO); 6.47 (d, 1H,  $J=16 Hz$ , CCOCHCHPh); 6.52 (d, 1H,  $J=9.5 Hz$ , FePhCHCH $\underline{H}$ CCO); 7.14 (d, 1H,  $J=16 hz$ , CCOCHCHPh); 7.47-7.25 (m, 10 H Ar)

**RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 50 Hz) 48.96 (FePhCHCH $\underline{H}$ CCO); 60.51 (FePhCHCH $\underline{H}$ CCO); 92.95 (CCO), 118.2 (CCOCHCHPh); 126.64, 127.74, 128.74, 128.83, 129.2 (C aromático); 135.93 (CCOCHCHPh); 137.97, 135.58 (C's ipso); ; 233.75 (CCO), 208 (M-CO).

#### 4.4 Conclusiones

- 1.- Se reporta la síntesis y caracterización del nuevo complejo  $\eta^2$ -  
(dibencilidenacetona)Fe(CO)<sub>4</sub>.
- 2.- Se sintetizó la cetona correspondiente por medio del método de Thomas,  
por primera vez a partir de un complejo  $\eta^2$ -de una cetona  $\alpha,\beta$ -  
insaturada.

## BIBLIOGRAFIA

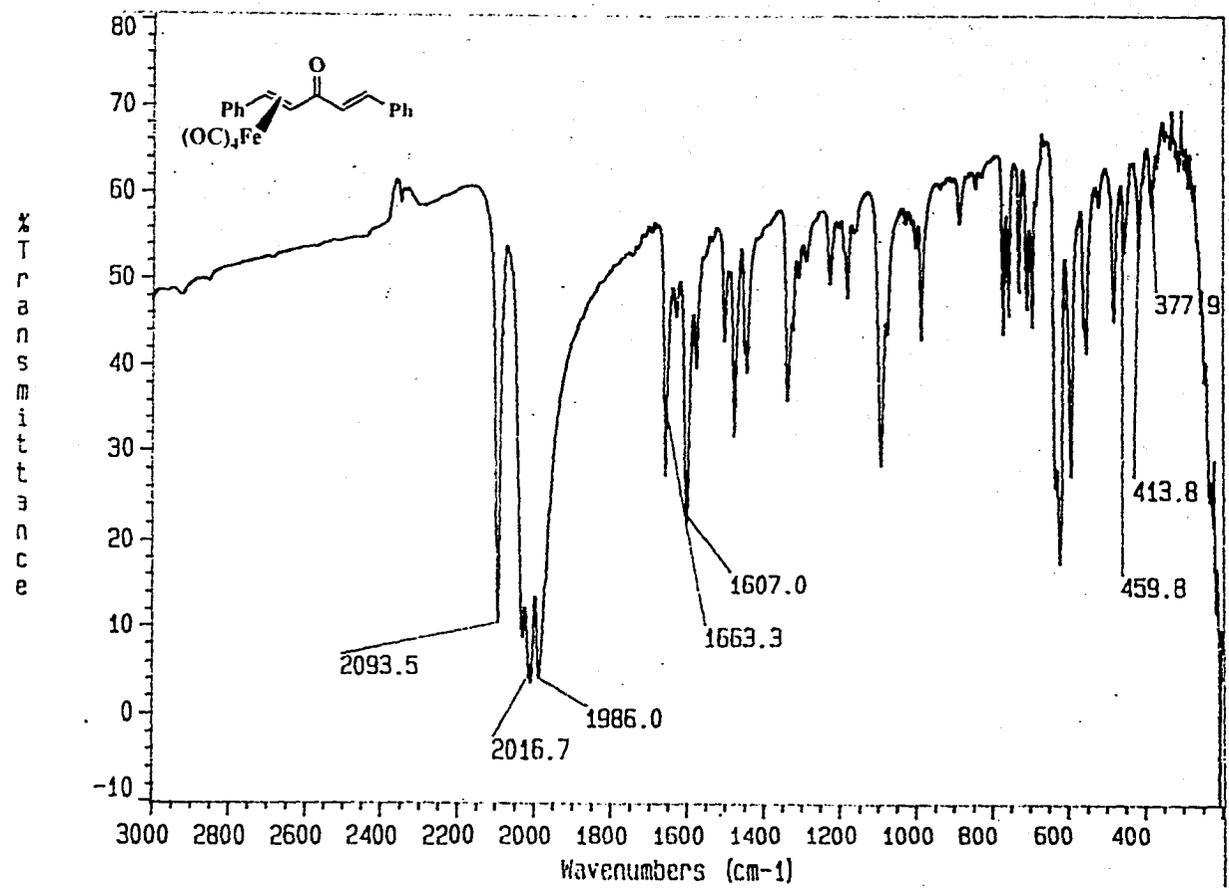
- 1.-Ellschhenbroich Ch., Salzer A; (1989), Organometallics a Concise Introduction
- 2.- N. W. Alcock, T. N. Danks, C. J. Richards and S. Thomas, J. Chem Soc., Chem Commun., 1989,21.
- 3.-Inorganic Chemistry (1977), Keith Purcell, Saunders golden sunburst series.
- 4.-Davies Stephen G., (1982), Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis, Pergamon Press, Oxford.
- 5.-J. Chatt and L.A. Duncanson, J. Chem. Soc., 1959, 551.
- 6.-M.J.S Dewar, Bull. Soc. Chim. France, 1951, C71.
- 7.-Organometallic Chemistry. The organic Chemistry of irion Ed. by Ernest. A. Kocrne etal. Academic Press 1978.
- 8.-M.A. Bennett L. Pratt and G. Wilkinson, J. Chem. Soc, 1961, 2037.
- 9.-E.O. Fisher and E. Moser, J. Organometal. Chem, 1965, 3,16; E.O Fisher and K. Fithel, Chem. Ber., 196, 94, 1200; 1962, 95, 2063
- 10.-T. H. Whitesides, R. W. Arhard and R. W. Slavan. J. Amer. Chem. Soc.,1973, 95, 5792.
- 11.-M.L. Green and P.L. I., Nagy. J. Organometal. Chem., 1963, 2, 58; D.E Laycock, J. Hartgernik and M.C. baird, J. Org. chem., 1980, 45, 291
- 12.-C.F Lochow and R.G Miller, J.Org. Chem., 1976, 41, 3020
- 13.-A. Salezer and W.Von Philipsborn, J. Organometal. Chem, 1979, 170, 63.
- 14.- J.Hills and M. Tsutsui, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 7907.
- 15.-T. Hyret, Angew-Chem. Int. Edn., 1972, 11, 520.
- 16.-N.W. Alcock, C. J. Richards and S. thomas, J, Organometallics, 1991, 10, 231.
- 17.-T. N. Danks, D. Rakshit, and S. Thomas, J. Chem. Soc. Perkins Trans. 1, 1988, 2091.
- 18.-J. Richards and S. Thomas, J. Chem. Soc. Cem. Commmun., 1990, 307.
- 20.- C.Alvarez- Toledano, A.C. Cano, R.A Toscano, A. Parlier and H. Ruddler. Bull. Soc. Chim Fr. 1994.
- 21.- A. C. Cano, N..Zuñiga-Villareal, Cecilio Alvarez T, R. Toscano. M. Cervantes and A. Diaz. J. Organomet. Chem; 464 (1994 C23-C24)

- 22.- S.E. Thomas, J. Chem. Soc., Chem Commun., 1987, 266.  
23.-E.H. Braye, W. Hubel, Inorg. Synth., 8, 178, (1966).

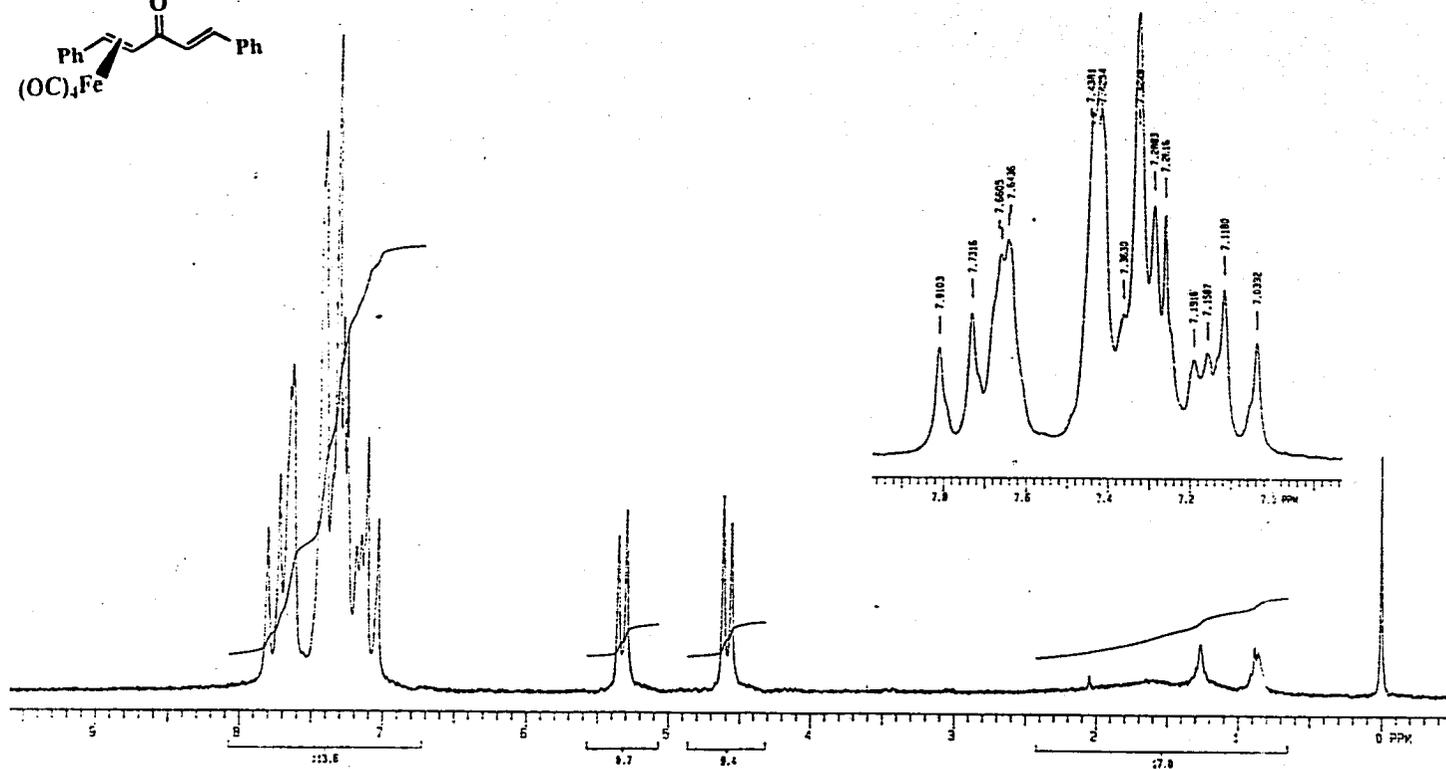
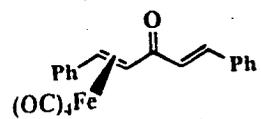
# **ANEXOS**

**TESIS SIN PAGINACION**

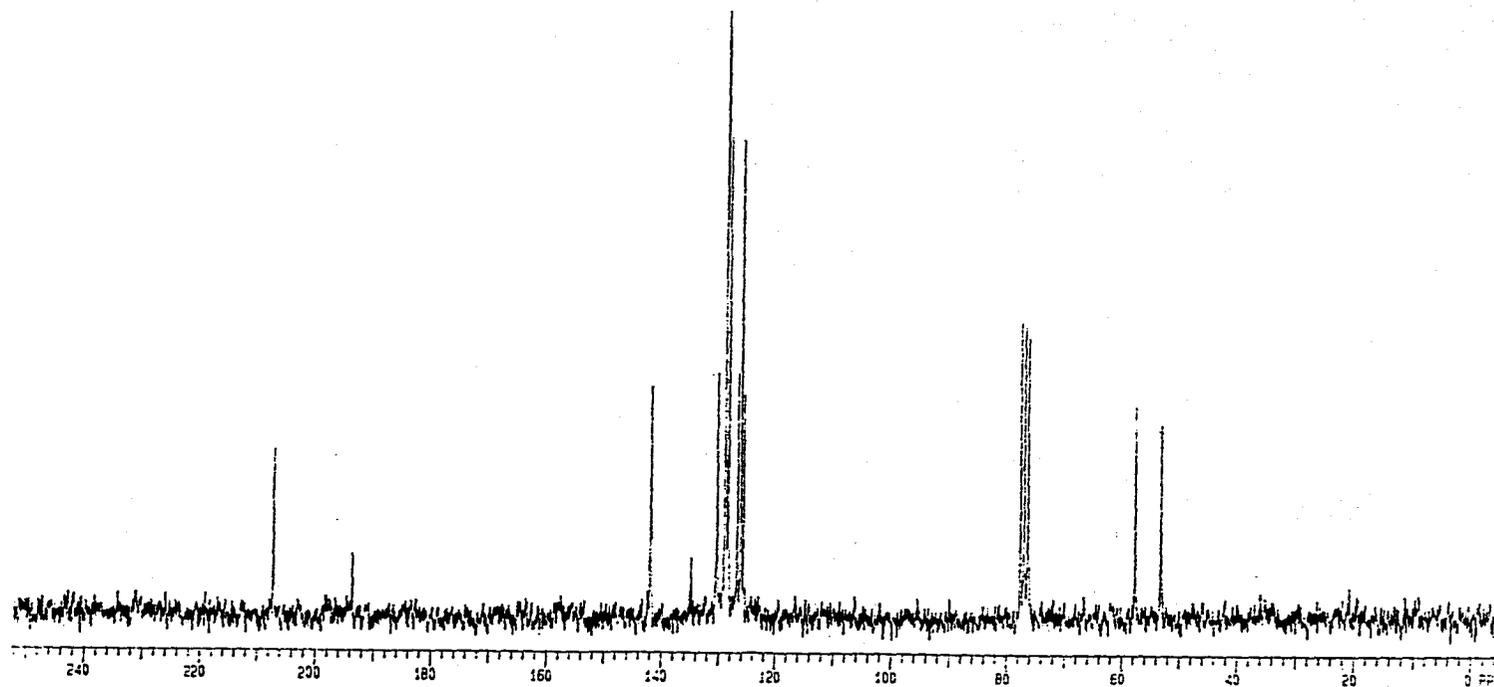
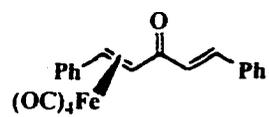
**COMPLETA LA INFORMACION**



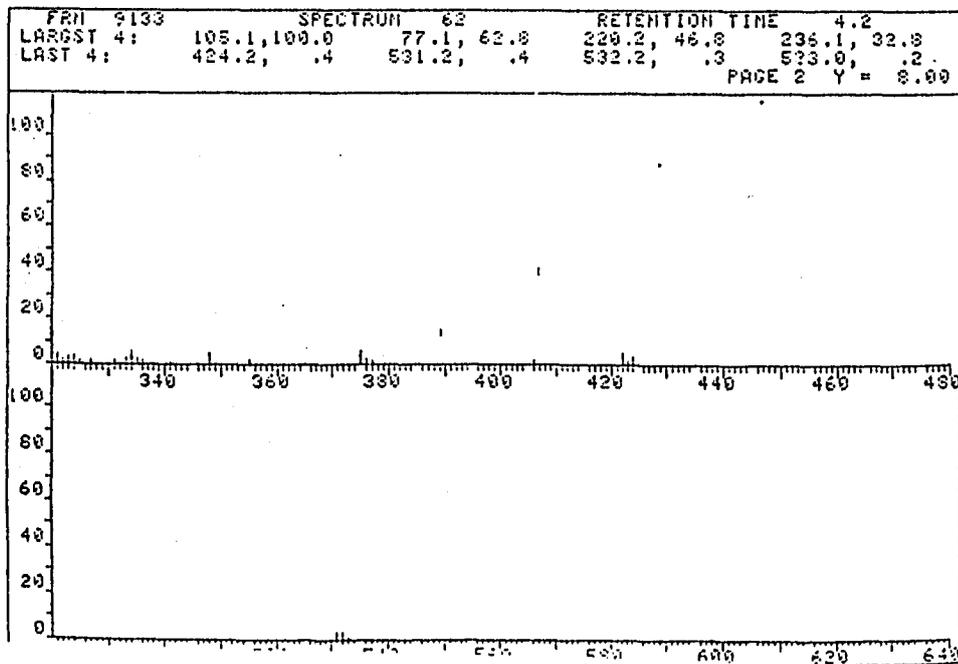
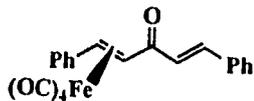
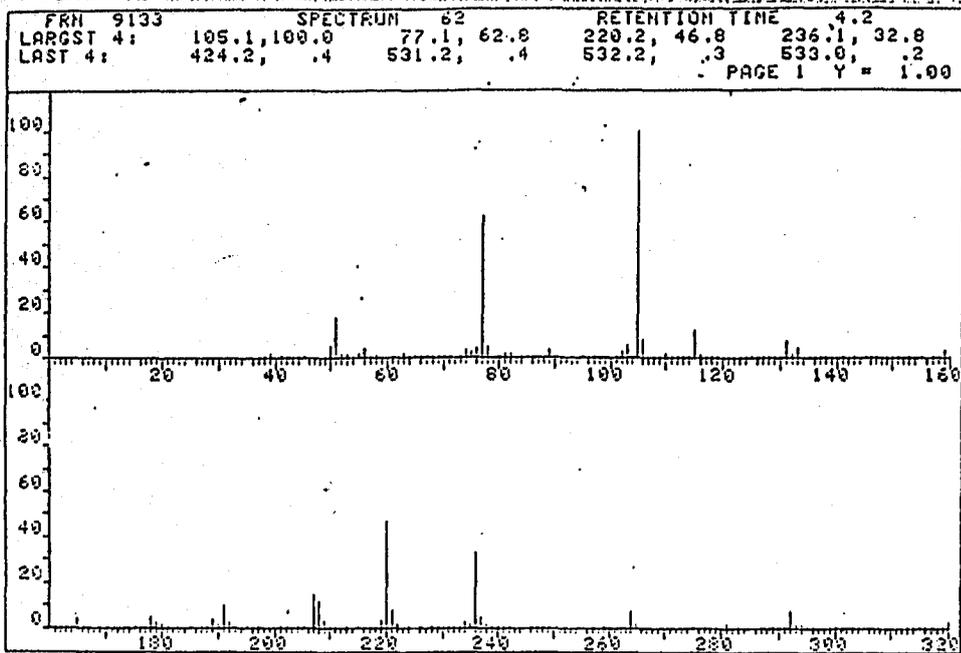
ESPECTRO No 1 IR del complejo 2.



ESPECTRO No 2 RMN <sup>1</sup>H. del complejo 2.



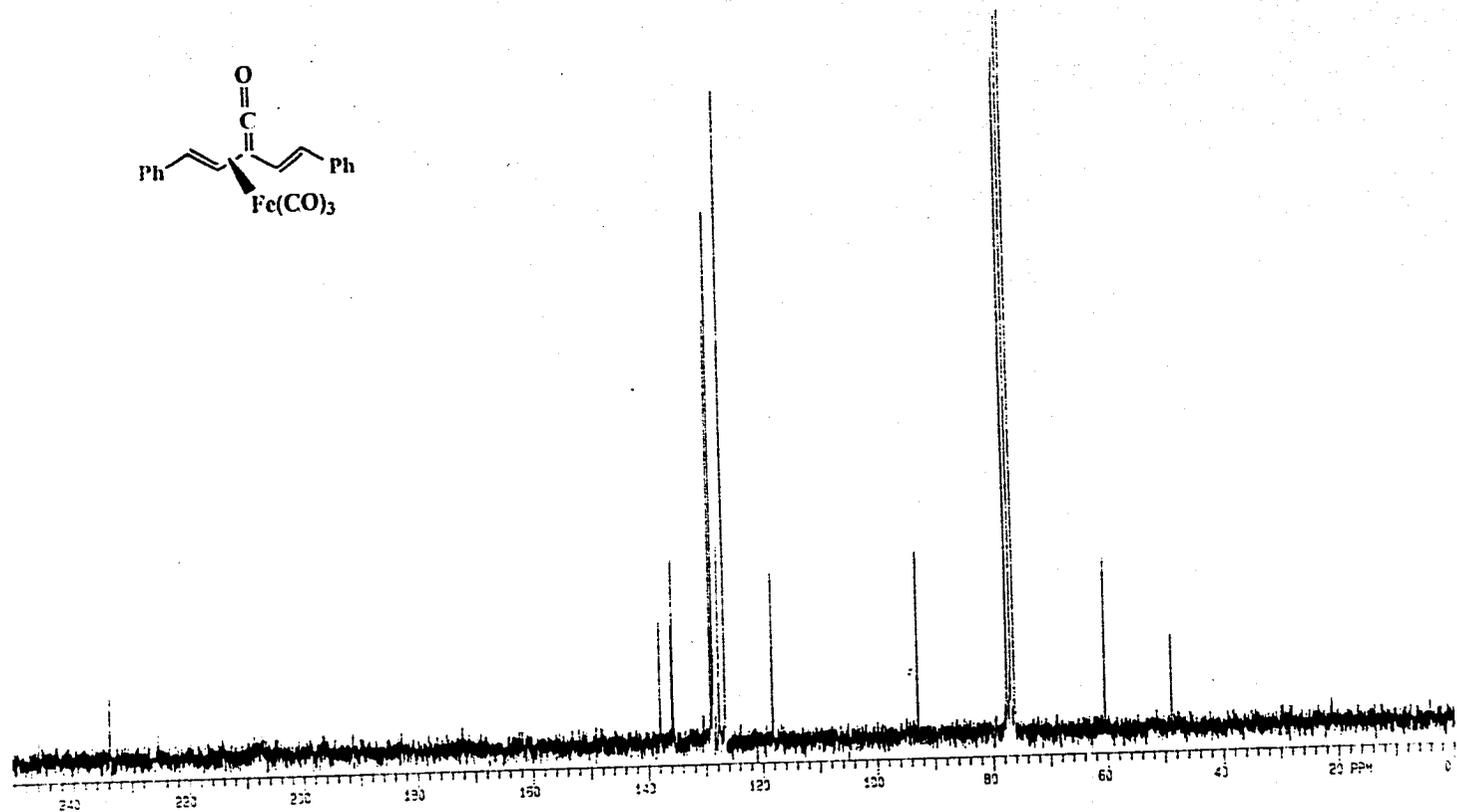
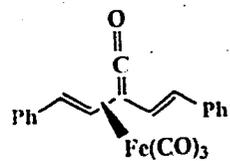
ESPECTRO No 3 RMN  $^{13}\text{C}$ . del complejo 2.



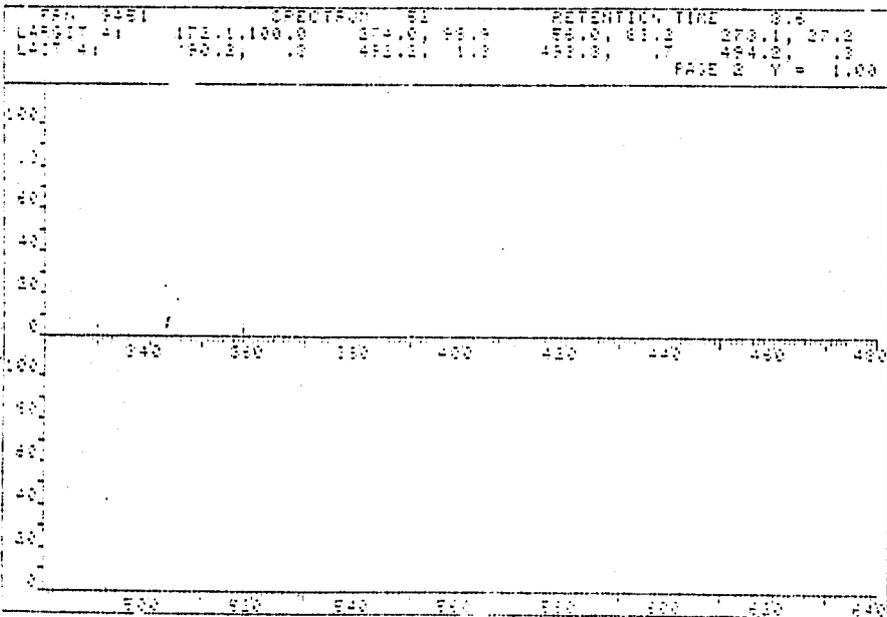
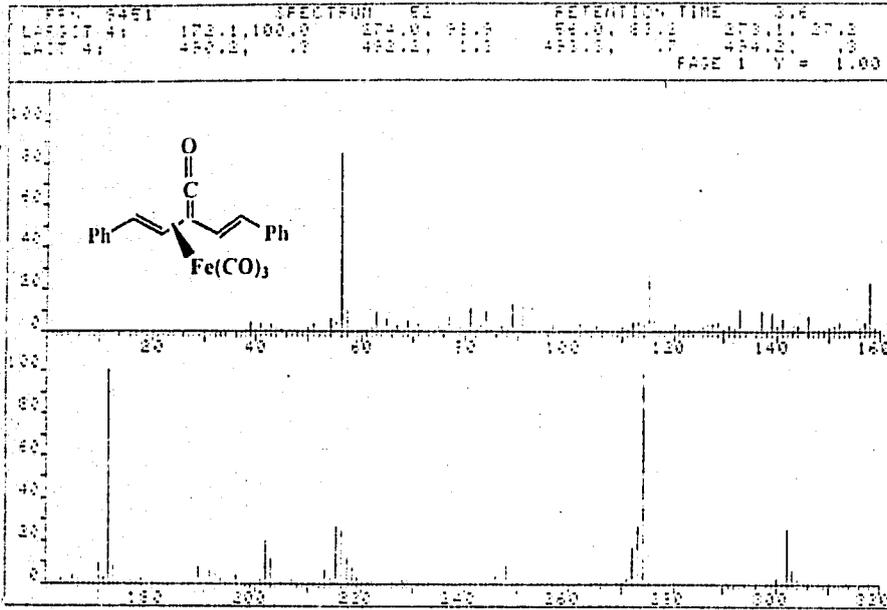
ESPECTRO No 4 EM del complejo 2.







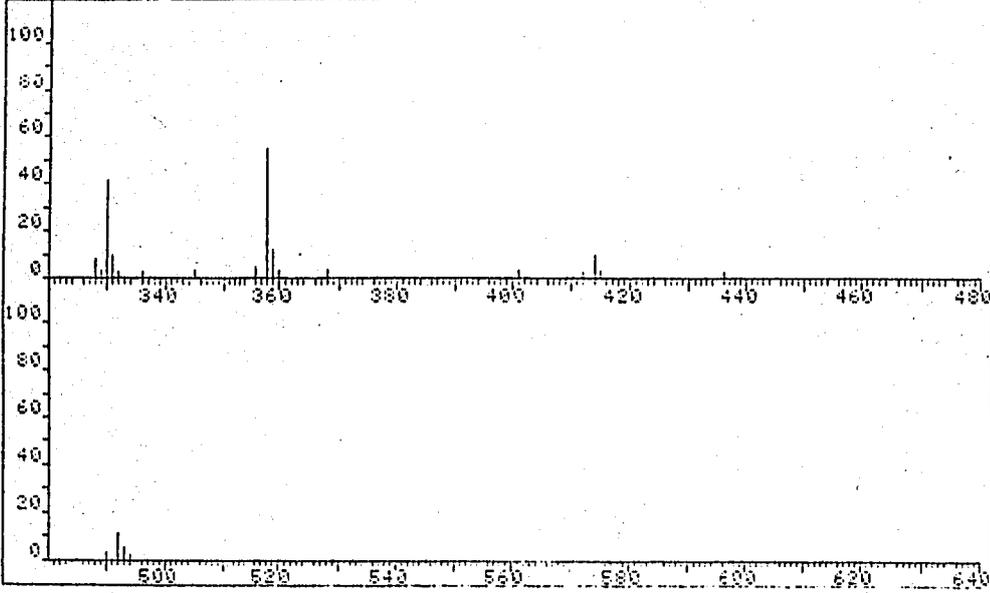
ESPECTRO No 7 RMN <sup>13</sup>C. del complejo 3.



ESPECTRO No 8 EM del complejo 3.

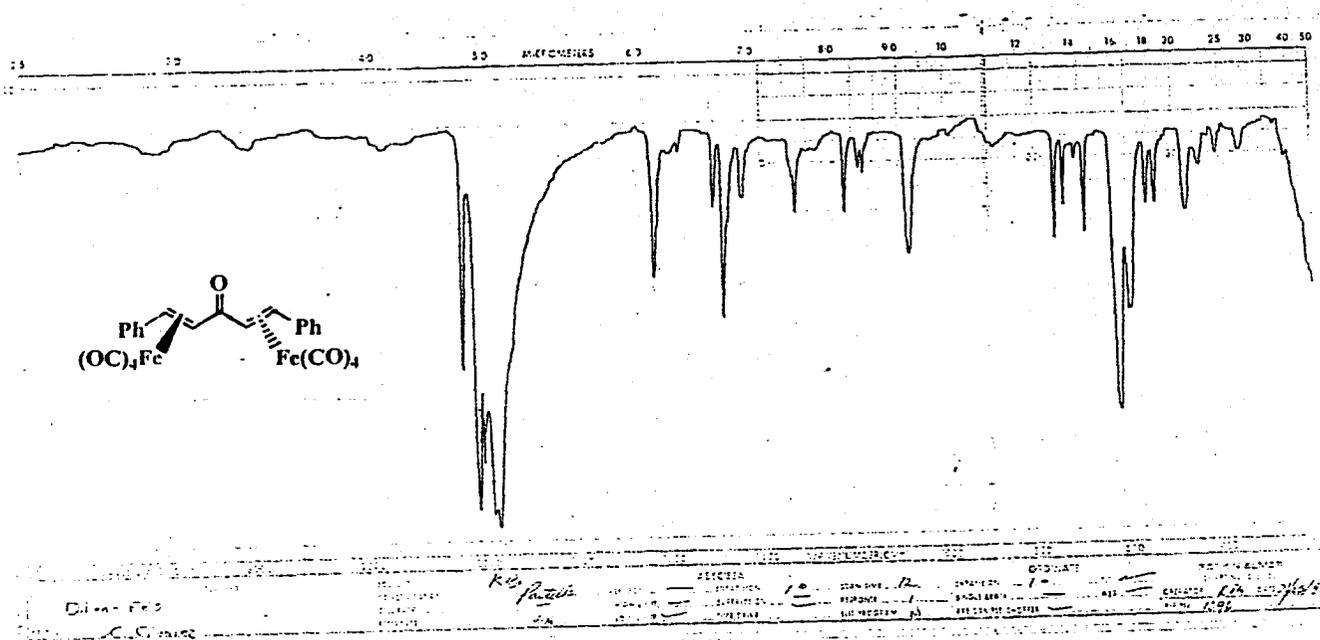
FALLA DE ORIGEN

FN 9451 SPECTRUM 52 RETENTION TIME 3.6  
LARGST 4: 172.1, 100.0 374.0, 98.7 56.0, 83.2 273.1, 27.2  
LAST 4: 490.2, .3 493.2, 1.3 493.3, .7 494.2, .3  
PAGE 2 Y = 8.00

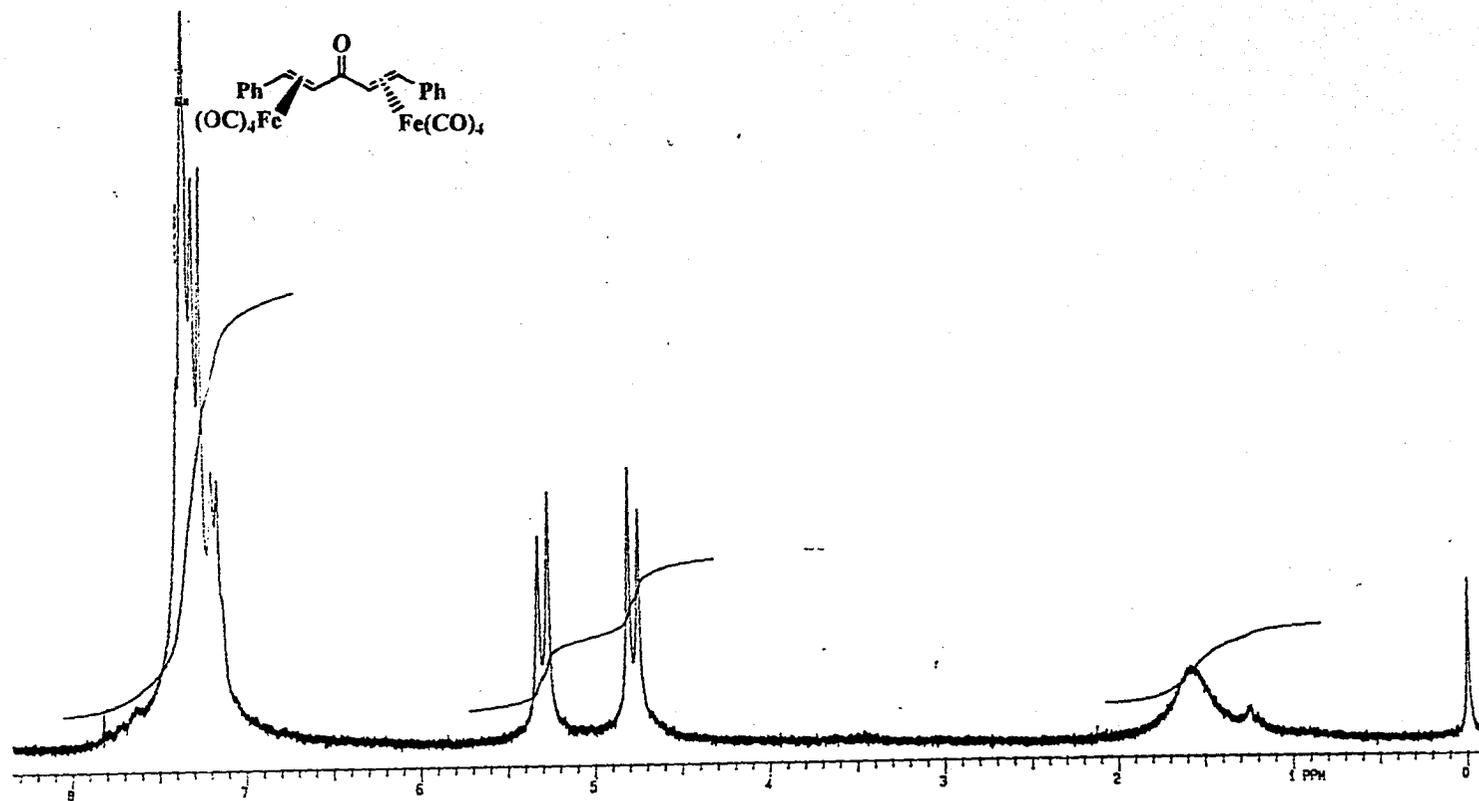


FALLA DE ORIGEN

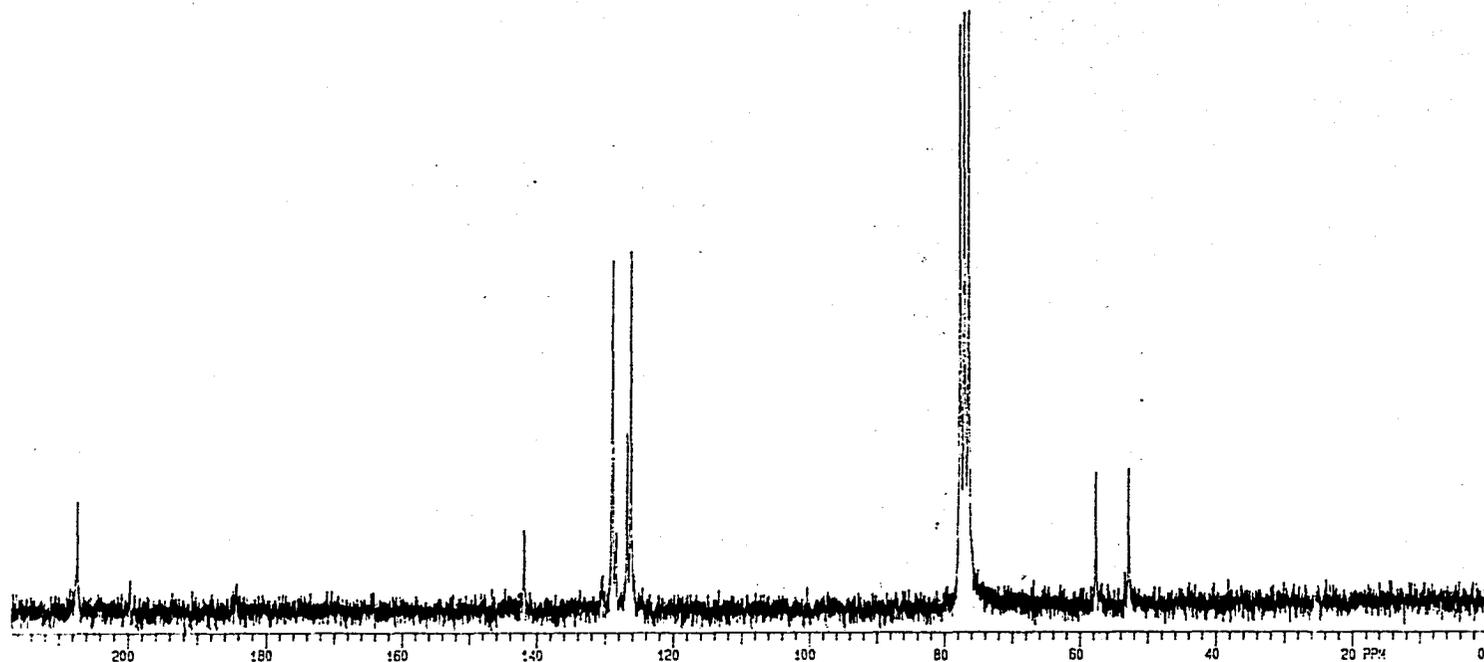
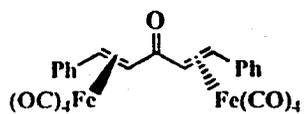
FAJIA DE ORDENI



ESPECTRO No 9 IR del complejo 1.

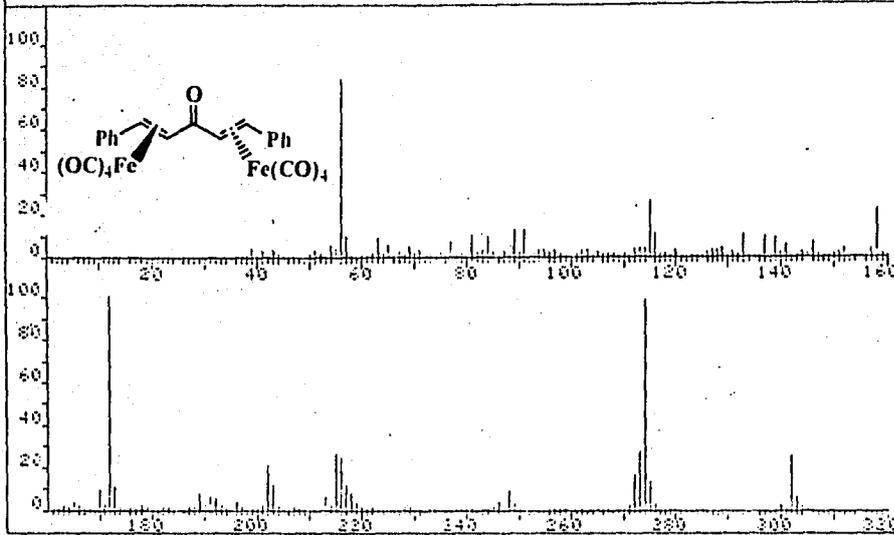


ESPECTRO No 10 RMN <sup>1</sup>H. del complejo 1.

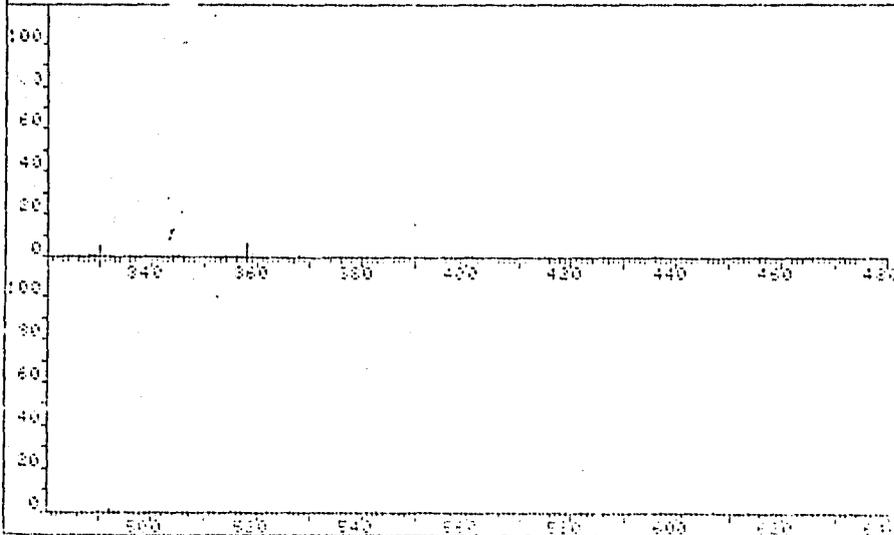


ESPECTRO No 11 RMN  $^{13}C$ . del complejo 1.

FFN 9451	SPECTRUM 52	RETENTION TIME 3.6
LARGEST 4: 172.1, 100.0	274.0, 88.9	58.0, 83.2
LAST 4: 490.2, .3	492.2, 1.3	493.3, .7
		494.2, .3
		PAGE 1 Y = 1.00



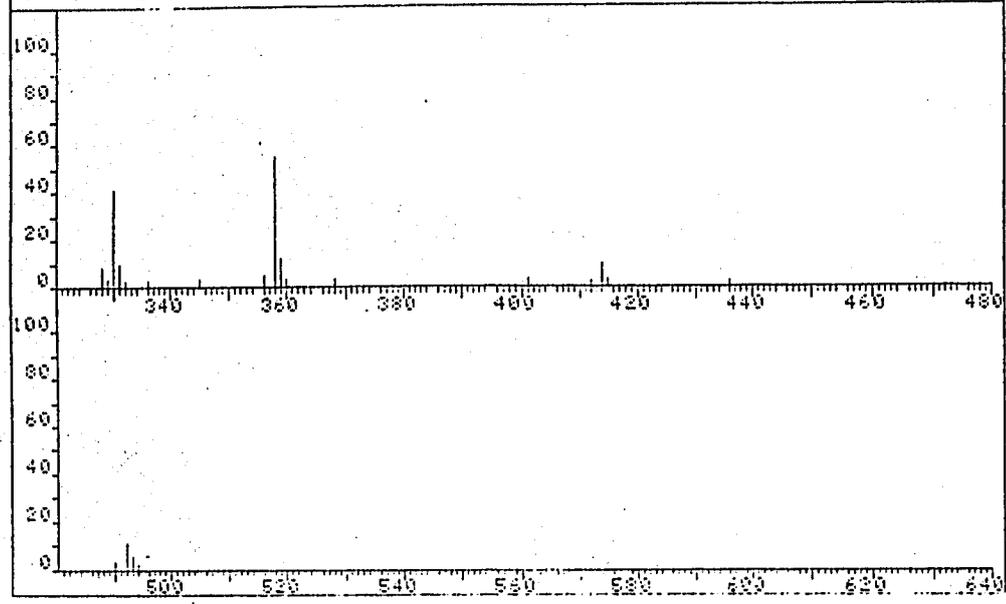
FFN 9451	SPECTRUM 52	RETENTION TIME 3.6
LARGEST 4: 172.1, 100.0	274.0, 88.9	58.0, 83.2
LAST 4: 490.2, .3	492.2, 1.3	493.3, .7
		494.2, .3
		PAGE 2 Y = 1.00



ESPECTRO No 12 EM del complejo 1.

FALLA DE ORIGEN

FRM 9451 SPECTRUM 52 RETENTION TIME 3.2  
LARGST 4: 73.1, 100.0 274.0, 93.7 58.0, 83.2 273.1, 27.2  
LAST 4: 490.2, .3 492.2, 1.3 493.3, .7 494.2, .3  
PAGE 2, Y = 8.00



FALLA DE ORIGEN