

7  
25



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores  
CUAUTITLAN

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL  
4 - FENIL - 1 - ( 1,3 - DITIOLAN - 2 - ILIDEN )  
- 3E - BUTEN - 2 - ONA, FRENTE AL  
NONACARBONILHIERRO

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

FERNANDO ORTEGA JIMENEZ

Asesor: DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx. 1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

279527



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.



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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
 PRESENTE

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

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

Estudio de la Reactividad del 4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-  
-3E-buten-2-ona, Frente al nonacarbonilhierro.

que presenta el pasante: Ortega Jiménez Fernando  
 con número de cuenta: 9108194-2 para obtener el TITULO de:  
Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 15 de Marzo de 199 99

- PRESIDENTE Dr. Cecilio Alvarez Toledano
- VOCAL Q. Rafael García Barrera
- SECRETARIO M. en C. J. Guillermo Penieres Carrillo
- PRIMER SUPLENTE Q. José Gilberto González Villantueva
- SEGUNDO SUPLENTE Q. Ma. Verence Tapia Sánchez

## **Agradecimientos**

---

---

### **Agradecimientos**

#### **A Dios**

*Por darme la vida y brindarme  
la oportunidad de alcanzar una de mis  
grandes metas*

#### **A mis Padres**

*Por todo su amor, cariño, comprensión y  
apoyo que me brindaron durante mis  
estudios,  
los quiero mucho*

#### **Al Dr. Cecilio**

*Por haber aceptado ser mi asesor, por su  
confianza, por todas sus enseñanzas y sobre  
todo por ser una gran persona*

#### **A la Mtra. Viky, a la Mtra. Elia y al Mtro. Rafa**

*Por ser más que maestros, grandes amigos, por  
todas sus palabras de aliento y por todas las  
enseñanzas que me brindaron*

#### **A la XXI generación de Química, especialmente a Manuel, Arturo, Luis y Bernardino**

*Por todos los momentos que pasamos en la  
Facultad y sobre todo por ser mis amigos*

#### **A Carmen y a José**

*Por su apoyo buenos consejos y sobre todo por  
brindarme su amistad,  
los aprecio mucho*

#### **A los profesores Guillermo P., Gilberto G. y Verence T. Por sus buenas observaciones a este trabajo**

## ***Dedicatorias***

---

### ***Dedicatorias***

#### ***A mi Padre***

*Por ser un gran hombre, y enseñarme que el  
trabajo diario demuestra la grandeza del  
hombre*

#### ***A mi Madre***

*Por que con su amor y ejemplo aprendí a  
realizar mis tareas diarias*

#### ***A mis hermanos,***

***Adela, Rosa, Concepción, Isabel, Carlos, Angel, Maricela y  
Santiago***

*Por regalarme la dicha de tener una gran familia, por estar conmigo en los momentos que  
siempre los necesite y ser mis mejores amigos,  
les dedico este trabajo*

#### ***A mi amigo Gilberto***

*Por que siempre has estado conmigo en las  
buenas y las malas, quiero que sientas este  
trabajo tan tuyo como mío*

#### ***A mi amigo Mario***

*Por haber compartido conmigo una gran parte  
de mi vida*

---

Esta tesis se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Química  
Inorgánica 4, del Instituto de Química de la UNAM

Bajo la dirección y asesoría de:

**Dr. Cecilio Alvarez Toledano**

---

---

## ÍNDICE

### CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN	2
--------------	---

### CAPÍTULO II

#### GENERALIDADES

II.1.	La regla de los 18 electrones	6
II.2.	Preparación de complejos carbonilhierro de cetonas $\alpha,\beta$ -insaturadas	13
II.3.	Preparación de complejos carbonilhierro de ligantes organosulfurados	18

---

---

## CAPÍTULO III

### PARTE EXPERIMENTAL

III.1.	Reactivos y equipo	25
III.2.	Preparación del 1-(1,3-Ditiolan-2-iliden) acetona y del 4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona	26
III.2.1.	Preparación del 1-(1,3-Ditiolan-2-iliden) acetona	26
III.2.2.	Preparación del 4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)- -3E-buten-2-ona	28
III.3.	Reacción del 4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten- -2-ona con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	29

**CAPÍTULO IV**

DISCUSIÓN DE RESULTADOS	34
-------------------------	----

**CAPÍTULO V**

CONCLUSIONES	52
--------------	----

**CAPÍTULO VI**

REFERENCIAS	55
-------------	----

APÉNDICE CRISTALOGRÁFICO	59
--------------------------	----

APÉNDICE ESPECTROSCÓPICO	68
--------------------------	----

# **CAPÍTULO I**

## ***Introducción***

---

## INTRODUCCIÓN

La química organometálica es una de las áreas más importantes e interesantes de la química contemporánea. Al incluir en su ámbito de estudio a todos los compuestos en los que un metal se une a una especie orgánica, la química organometálica es extraordinariamente amplia y necesariamente interdisciplinaria <sup>1</sup>. Su comienzo está dado con el primer compuesto identificado como organometálico, el metilarsénico preparado por Cadet de Gassicourt en 1760 (Cadest's Fuming Arsenical liquid) e investigado en detalle por Bunsen. En 1849, Edward Frankland preparó y aisló el dietil zinc  $(C_2H_5)_2Zn$ ; este líquido volátil e inflamable fue el primer compuesto organometálico utilizado como reactivo, y abrió una nueva fase en el desarrollo de la química organometálica<sup>2</sup>.

Hacia 1890, Ludwing Mond reportó el tetracarbonilníquel  $Ni(CO)_4$ , primer carbonilo metálico aislado. Así, el siglo XX abrió con un descubrimiento que traería un enorme efecto en química orgánica y organometálica, Víctor Grignard reportó la preparación y el uso en síntesis orgánica de soluciones de haluros de alquilmagnesio.

Una de las áreas más importantes de la química organometálica, es la que se realiza con metales de transición, y un claro ejemplo es la química del hierro, ya que este metal puede formar complejos muy estables con una gran variedad de ligantes orgánicos; por ejemplo la preparación y la determinación en 1951 de ferroceno  $(C_5H_5)_2Fe$  abrió las puertas a la investigación de una gran variedad de compuestos con este metal.

Otro ejemplo, es la formación de complejos de hierro (0) de ligantes  $\alpha,\beta$ -insaturados, los cuales fueron sintetizados por primera vez hace más de 20 años <sup>3</sup>; así la chalcona que al ser tratada con  $Fe_2(CO)_9$ , produce el complejo  $\eta^4$ ; igualmente, se han reportado complejos con un ligante que posee un doble sistema  $\alpha,\beta$ -conjugado al grupo carbonilo, C. Cano <sup>4</sup>, encontró que la dibencilidénacetona al reaccionar con  $Fe_2(CO)_9$  produce los complejos  $\eta^2\eta^2$ ,  $\eta^4$  y  $\eta^2$ .

Un resultado directamente involucrado al trabajo desarrollado en esta tesis es, el estudio de la reactividad de un ligante carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado disustituido en posición  $\beta$  por un heteroátomo [ ac. 2(metoxibenzoil)ditioacético] frente al  $Fe_2(CO)_9$ , habiéndose obtenido nuevos complejos dinucleares 1- $[\mu$ -ditio-bis-(tricarbonilhierro)]-2-(metoxibenzoil)etano<sup>5</sup>.

---

Por lo anterior, este trabajo tiene como objetivos; la síntesis y el estudio de la reactividad del 4-Fenil-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3E-buten-2-ona, frente al nonacarbonilhierro, ya dicho compuesto posee por un lado un sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado carbono-carbono disustituido en posición  $\beta$  por un heteroátomo (azufre) y por otro lado un sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado carbono-carbono sustituido en posición  $\beta$  por un fenilo; con la finalidad de conocer el comportamiento químico que presentan los dos sistemas antes mencionados en una misma molécula; así como enriquecer la investigación que se viene realizando con este tipo de compuesto, con el propósito de conocer y establecer la química del hierro frente a sistemas  $\alpha,\beta$ -insaturado sustituidos en posición  $\beta$  por heteroátomos.

## **CAPÍTULO II**

### *Generalidades*

---

---

## GENERALIDADES

### II.1. La 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 a través de uno o más de sus átomos de carbono, el cual generalmente tiene una polaridad  $M^+—C^-$ , que es una característica que distingue a los compuestos organometálicos.

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 suficientes para alcanzar la configuración del gas noble siguiente. Esto significa que el número de electrones de valencia del metal, más el número de electrones que donan los ligantes circundantes deben sumar 18 electrones; cuando esto sucede se dice que obedece la regla de los 18 electrones.

Muchos metales de transición se coordinan con una gran variedad de ligantes, lo que los lleva a cumplir y obedecer dicha regla, no así algunos metales tales como Ti, Zr, Ni, Pd y Pt, los cuales al tener un orbital con energía insuficiente para formar enlaces con un ligante, alcanzan su estabilidad con 16 electrones.

La aplicación de la regla es simple, si un metal acomoda seis pares de electrones de enlace de los ligantes y cumple la regla, el metal deberá poseer tres pares de electrones, es decir, el átomo o ión metálico deberá poseer una configuración  $d^6$  y la estructura de tales complejos debe esperarse que sea octaédrica. Los metales con cuatro pares de electrones de valencia, requerirán cinco pares de electrones de los ligantes y presentaran estructuras basadas en una pirámide 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 (Figural).

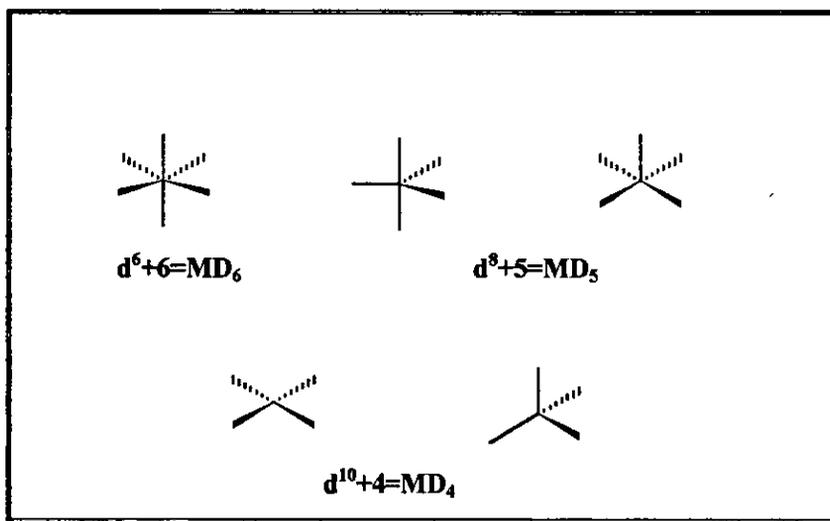
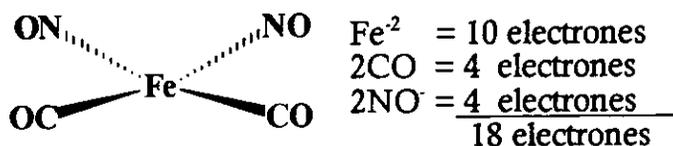
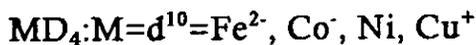
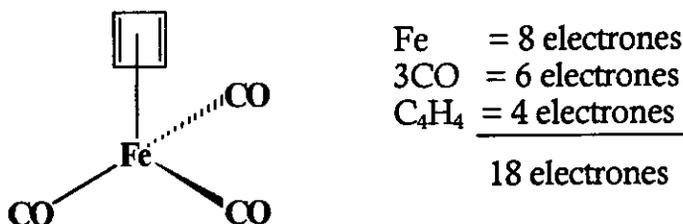
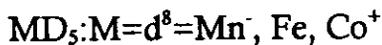
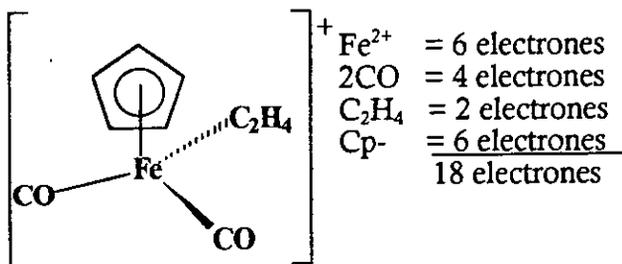


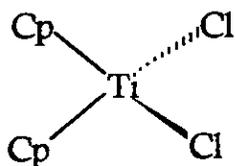
Figura 1. Geometría de los complejos según su configuración.

A continuación, se ilustra con algunos ejemplos la regla de los 18 electrones:



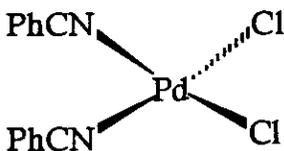
Ejemplos de compuestos organometálicos estables que poseen 16 electrones:

MD<sub>4</sub>: M=d<sup>8</sup> = Rh<sup>+</sup>, Ir<sup>+</sup>, Ti



$$\begin{array}{r}
 \text{Ti} = 4 \text{ electrones} \\
 2\text{Cp} = 10 \text{ electrones} \\
 2\text{Cl} = 2 \text{ electrones} \\
 \hline
 16 \text{ electrones}
 \end{array}$$

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



$$\begin{array}{r}
 \text{Pd} = 10 \text{ electrones} \\
 2\text{Cl} = 2 \text{ electrones} \\
 2\text{PhCN} = 4 \text{ electrones} \\
 \hline
 16 \text{ electrones}
 \end{array}$$

Para contar los electrones, los complejos se consideran como aductos donador-aceptor, interpretando cada ligante como 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  $\eta$  que indica el número de átomos de carbono enlazados al metal, tabla 1.

Tabla 1. Ligantes hidrocarbonados.

Ligando	Pares cedidos	Carga
$\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$	2e-	0
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$	4e-	-1
$\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$	4e-	0
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	6e-	-1
$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$	6e-	0

Hay otro método para contar los electrones <sup>6</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 átomos de carbono que se encuentran enlazados al metal. Cuando el número hapticidad es no los ligantes se clasifican como radicales, tabla 2.

Tabla2. Clasificación de los ligantes según su número hapto.

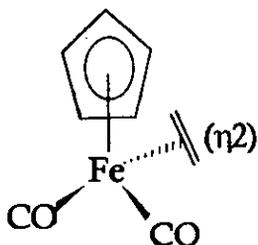
Número $\eta$	Radical
$\eta 1$ (1e-)	alquilo, arilo, $\sigma$ -alilo
$\eta 2$ (2e-)	olefinas, carbenos
$\eta 3$ (3e-)	$\pi$ -alilo
$\eta 4$ (4e-)	dienos conjugados
$\eta 5$ (5e-)	dienilo, ciclopentadienilo
$\eta 6$ (6e-)	trienos y arenos

Es importante considerar solo el número de átomos de carbono unidos al metal.

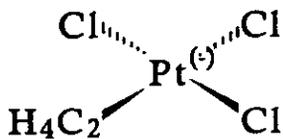
Los ligantes no hidrocarbonados se clasifican de acuerdo al número de electrones que contribuyen al metal.

- 0 electrones.      Ácidos. de Lewis:  $AlX_3$ ,  $BX_3$
- 1 electrón        -X, -H (X= halogenuros)
- 2 electrones      Base de Lewis: CO,  $PR_3RCN$ ,  $P(OR)_3$  (R= alquilo o arilo)
- 3 electrones NO

Ejemplos de este método.



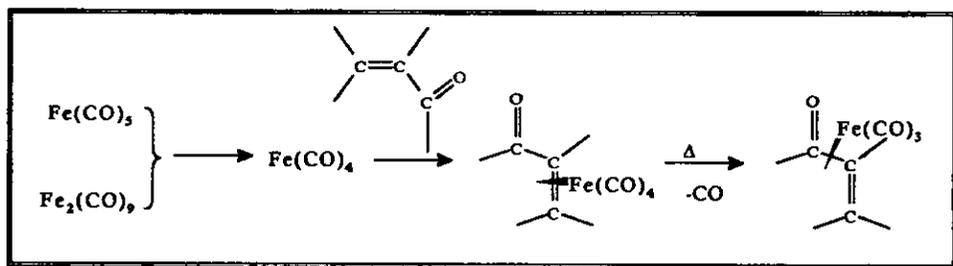
$$\begin{array}{r}
 \text{Fe} = 8 \text{ electrones} \\
 \text{C}_2\text{H}_4 = 2 \text{ electrones} \\
 2\text{CO} = 4 \text{ electrones} \\
 \text{Cp} = 5 \text{ electrones} \\
 \hline
 - 1 \text{ electron} \\
 \hline
 18 \text{ electrones}
 \end{array}$$



$$\begin{array}{r}
 \text{Pt} = 10 \text{ electrones} \\
 3\text{Cl} = 3 \text{ electrones} \\
 \text{C}_2\text{H}_4 = 2 \text{ electrones} \\
 \hline
 + 1 \text{ electron} \\
 \hline
 16 \text{ electrones}
 \end{array}$$

## II.2. Preparación de complejos carbonilhierro de cetonas $\alpha,\beta$ -insaturadas

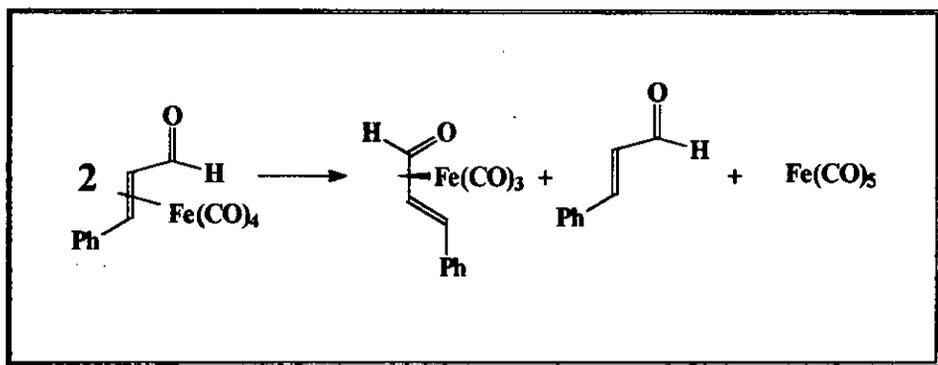
Las cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, por lo general, se pueden coordinar a unidades de carbonilhierro de dos maneras;  $\eta^2$  ó  $\eta^4$ . Los carbonilos de hierro  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ó  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  reaccionan con cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, bajo condiciones suaves, para formar los correspondientes complejos  $\eta^2$ -tetracarbonilhierro y  $\eta^4$ -tricarbonilhierro, por el desplazamiento por etapas de los grupos carbonílicos (Esquema 1). Muchos de estos complejos son obtenidos como sólidos cristalinos y, además son relativamente estables al calor, en ausencia de luz y al aire.



Esquema 1.

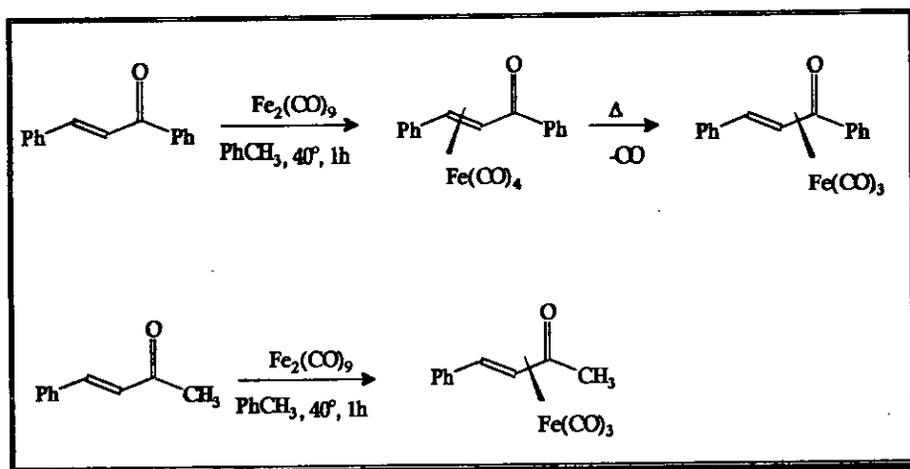
Los complejos de hierro de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados son preparados a partir de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ó  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  los cuales reaccionan con la olefina directamente, o bien bajo la influencia de luz ultravioleta <sup>7</sup>. Debe señalarse que el empleo del  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  es preferible al  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , debido a la elevada toxicidad y volatilidad de este último.

Stark <sup>8</sup> y colaboradores fueron los primeros en preparar un complejo  $\eta^4$  por una reacción de desproporción térmica del complejo  $\eta^2$ -tetracarbonilhierro del cinamaldehído. El rendimiento del  $\eta^4$ -cinamaldehído -  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  puede ser incrementado al calentar la mezcla de reacción por períodos largos y además, se ha observado que este complejo puede sufrir una descomposición térmica para producir el ligante libre (Esquema 2).



Esquema 2.

Un método térmico consiste en utilizar una suspensión de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  en un disolvente inerte como benceno, tolueno o éter anhidro en un intervalo de temperatura entre 20-60°C, obteniéndose por lo general complejos  $\eta^2$ tetracarbonilhierro de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas <sup>3</sup>, los cuales pueden sufrir descomposición y producir el correspondiente complejo  $\eta^4$ -tricarbonilhierro, como ocurre con la chalcona, o un solo producto como se observa con la bencilidenacetona (Esquema 3).

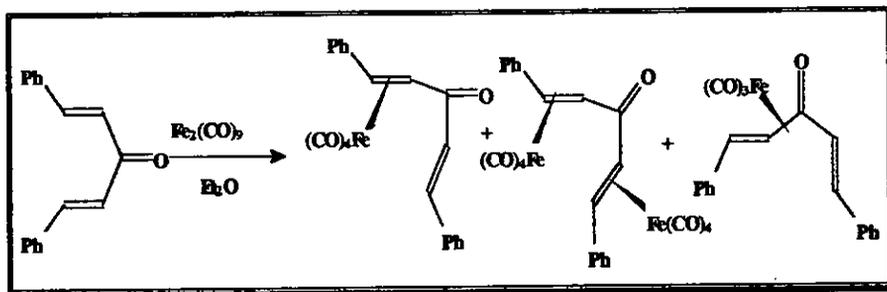


Esquema 3.

Otro método involucra la irradiación directa de una mezcla de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ó  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  con un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado en solución, frecuentemente se conduce a una foto descomposición parcial del complejo  $\pi$ -olefinico. Sin embargo, cuando ciertos compuestos olefina- $\text{Fe}(\text{CO})_4$  son térmicamente inestables, es preferible emplear el procedimiento fotoquímico.

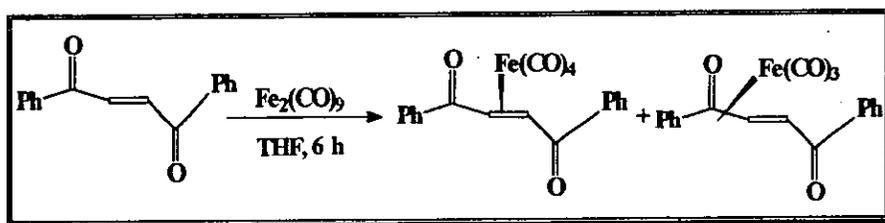
En ambos casos, los complejos de hierro de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas pueden ser almacenados bajo atmósfera de nitrógeno por largos periodos sin descomposición.

Recientemente C. Cano <sup>4</sup>, encontró que cuando la dibencilidenacetona (ligante con un doble sistema  $\alpha,\beta$ -conjugado al carbonilo) es tratada con éter anhidro a temperatura ambiente, con un exceso de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , se obtienen 3 complejos de hierro (Esquema 4).



Esquema 4

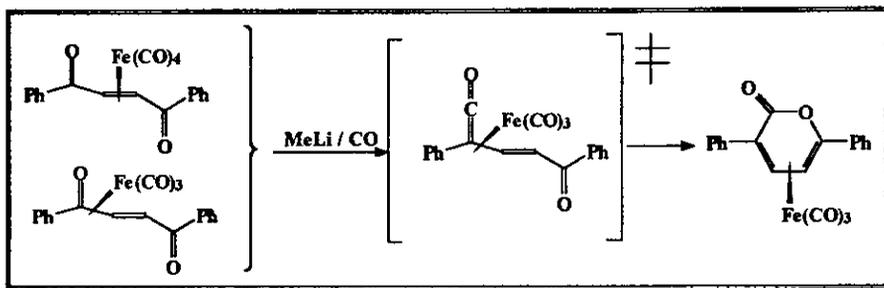
Por otro lado, C. Alvarez <sup>9</sup>, al tratar en THF al *trans*-1,3-dibenzoiletileno, en precedencia de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  obtuvo los complejos,  $\eta^2$ -*trans*-1,2-dibenzoiletileno-tetracarbonilhierro y el  $\eta^4$ -*trans*-1,2-dibenzoiletileno-tricarbonilhierro (Esquema 5).



Esquema 5

La reactividad de esta clase de compuestos queda de manifiesto, cuando son tratados con  $\text{MeLi} / \text{CO}$  para dar la formación de la respectiva  $\eta^4$ -cetena- $\text{Fe}(0)$ , las cuales pueden ser utilizadas como sintones; para otras reacciones.

Así por ejemplo; al tratar al  $\eta^2$ -*trans*-1,2-dibenzoiletileno- $\text{Fe}(\text{CO})_4$  o al  $\eta^4$ -*trans*-1,2-dibenzoiletileno- $\text{Fe}(\text{CO})_3$  con  $\text{MeLi}$  bajo atmósfera de  $\text{CO}$ , conduce a la formación de un  $\eta^4$ - $\alpha$ -piranona- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , vía la formación del complejo  $\eta^4$ -cetena- $\text{Fe}(0)$  (Esquema 6).



Esquema 6.

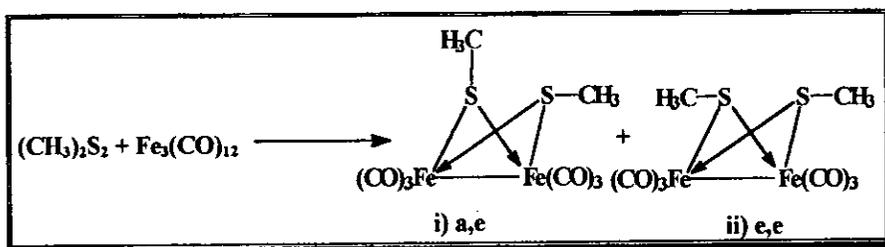
### II.3. Preparación de complejos carbonilhierro de ligantes organosulfurados

El primer complejo carbonílico de hierro con azufre, fue el derivado etilmercapto  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SEt}]_2$  reportado por Reihlen<sup>10</sup> y colaboradores (aunque solo lo pudieron obtener en solución); éste fue preparado a partir de una suspensión alcalina de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  con EtSH y CO. Investigaciones posteriores mostraron que dicho complejo y análogos, de grupos alquilo, ariltio-tricarbonilhierro podrían ser preparados a partir de carbonilos de hierro y mercaptanos, disulfuros o tioéteres<sup>11</sup>.

A partir de entonces, compuestos de la fórmula general  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$  se han venido obteniendo al hacer reaccionar el  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  con dialquilsulfuros, alquimercaptanos y arilsulfuros<sup>12</sup>.

R.B. King <sup>13</sup>, al hacer reaccionar al  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  con disulfuro de metilo obtuvo dos isómeros conformacionales, que se diferencian en la orientación de los grupos metilo:

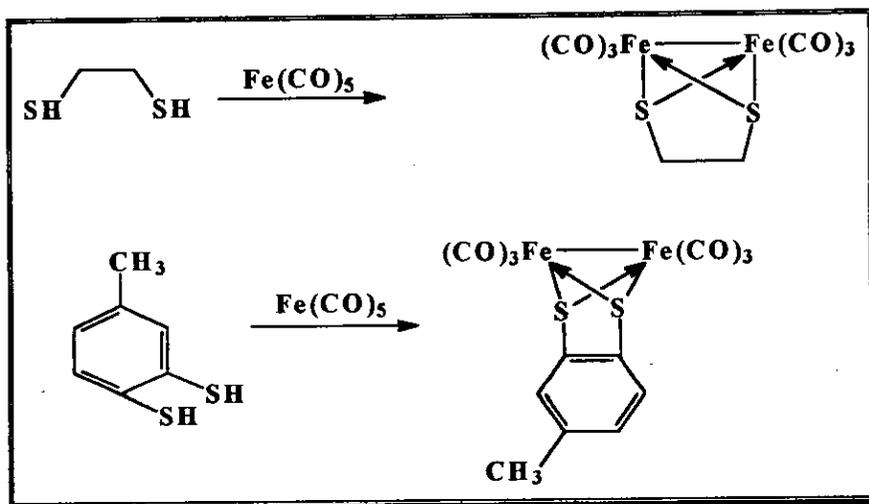
- i) isómero *anti*, con los grupos metilos en posición axial-ecuatorial y
- ii) isómero *sin* con los grupos metilos en posición ecuatorial-ecuatorial (Esquema 7).



Esquema 7.

La estructura de estos compuestos y derivados ha sido determinada por difracción de rayos X <sup>14,15</sup>.

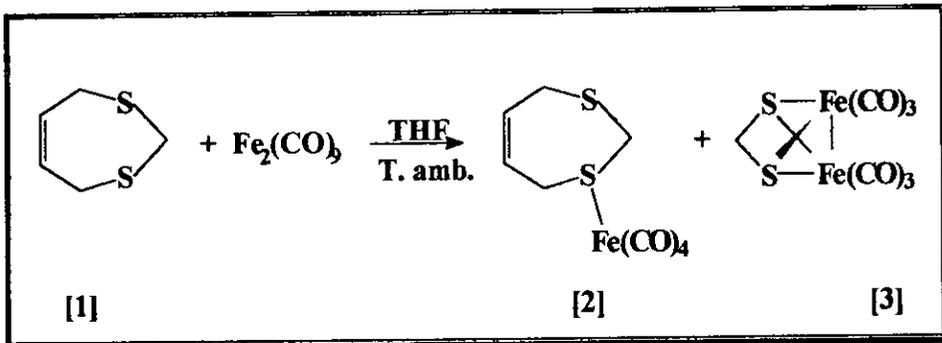
Otro método para la preparación de derivados  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$  es empleando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  con derivados disulfuro. Así pues, el 3,4-Toluenditiol y el 1,2-Etanoditiol, al reaccionar con el pentacarbonilhierro bajo atmósfera de nitrógeno produce los complejos  $\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2\text{Fe}(\text{CO})_6$  y  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{Fe}(\text{CO})_6$  <sup>16</sup> (Esquema 8).



Esquema 8.

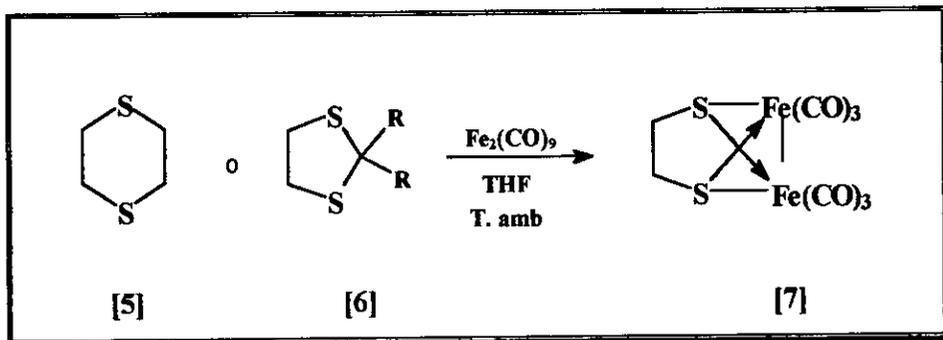
Existe otra manera de preparar complejos tricarbonylhierro con azufre. Durante un estudio en la química de coordinación de compuestos organosulfurados cíclicos, A. Shower y colaboradores<sup>17</sup> descubrieron la reacción de descarbasulfarización. En dicha reacción, las moléculas experimentan un rompimiento en los enlaces C-S, lo que da origen a la formación de fragmentos organosulfurados, los cuales se coordinan a unidades de  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  para formar complejos de fórmula general  $[\text{Fe}(\text{CO})_3 \text{SR}]_2$ .

Así el 1,3-Ditio-5-ciclohepteno, al tener dos sitios para coordinar (la olefina y los átomos de azufre), al reaccionar con  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  en THF a temperatura ambiente, da como resultado dos complejos de hierro (Esquema 9).



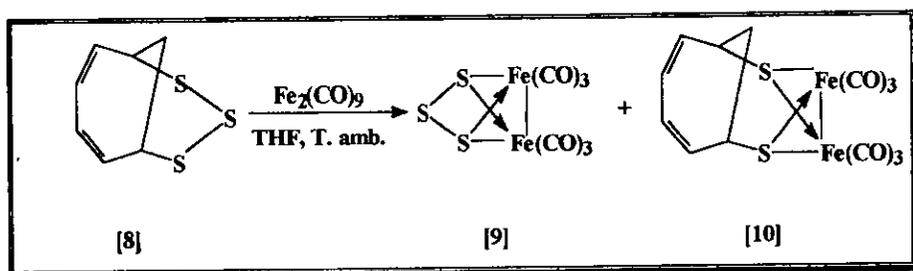
Esquema 9.

Otro ejemplo de esta reacción, es la que sufren los compuestos 5 y 6 en las mismas condiciones de reacción, para dar 7 y en adición productos análogos a 2 (Esquema 10).



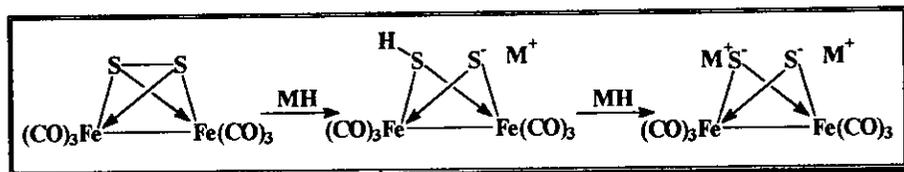
Esquema 10.

Es muy importante señalar que, cuando la molécula contiene tres átomos de azufre como en 8, existe la posibilidad de que ésta sufra rompimiento en los enlaces carbono-azufre o azufre-azufre; así pues, al reaccionar 8 con el  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  se obtienen 9 y 10 (Esquema 11).



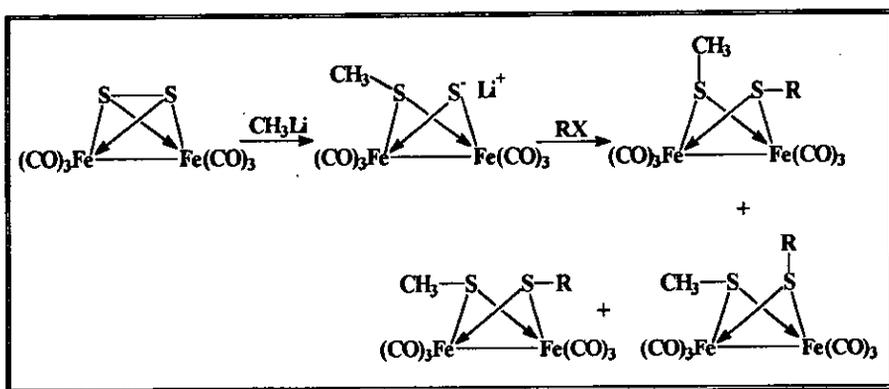
Esquema 11.

La química de estos compuestos se basa en que el  $\mu$ -ditio(tricarbonilhierro), contiene un enlace  $\sigma$  S-S dicho enlace puede ser reducido de tal forma que se forma un dianión, por acción de  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  y otros hidruros,<sup>18</sup> la reacción procede en dos pasos; i) rompimiento nucleofílico del enlace S-S y ii) la desprotonación de la función SH, generada en el primer paso (Esquema 12).



Esquema 12.

Seyferth <sup>19</sup> encontró que cuando una solución de  $\mu$ -ditio(tricarbonilhierro) en THF a  $-78^{\circ}\text{C}$  es tratada bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de MeLi o LiBr en dietil éter, seguida de la adición de un halogenuro de alquilo, se forman isómeros de tipo axial-ecuatorial, ecuatorial-ecuatorial (Esquema 13).



Esquema 13.

# **CAPÍTULO III**

## *Parte Experimental*

---

---

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **III. 1. Reactivos y equipo**

En las reacciones realizadas se emplearon reactivos marca Aldrich, además se utilizó atmósfera de nitrógeno o argón. El disolvente utilizado (éter etílico) fue previamente destilado sobre sodio y benzofenona para obtenerlo totalmente anhidro.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , fueron realizados en un espectrófotometro JEOL de 300 MHz, utilizando como referencia interna tetrametilsilano y cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente, marca Aldrich. Los espectros de infrarrojo se efectuaron en un aparato Perkin Elmer 283B y la Espectrometría de Masas se realizó en un espectrómetro JEOL JMS-AX505, usando la técnica de impacto electrónico.

La separación de la mezcla de reacción se efectuó mediante cromatografía en columna empacada con sílica gel marca Merk (70-230 mallas) eluyendo con un gradiente de hexano/acetato de etilo, previamente destilados.

El nonacarbonilhierro fue preparado de acuerdo al método reportado en la literatura <sup>20</sup>.

La cuantificación del rendimiento de la reacción estudiada se hizo mediante el peso de los productos (peso seco) utilizando una balanza analítica METLER AE100.

### **III.2. Preparación del 1-(1,3-ditiolan-2-iliden) acetona y del 4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona, método de A. Thuiller<sup>21</sup>**

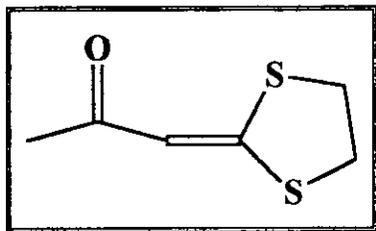
#### **II.2.1. Preparación del 1-(1,3-ditiolan-2-iliden) acetona compuesto [1].**

Se prepara una solución de teramilato de sodio (0.1 N)<sup>21a</sup>, se pone en un baño de hielo y se adicionan 0.1 mol de acetona seguido de 0.1 mol de disulfuro de carbono. Una vez terminada la adición, se deja reposar durante 2 h a temperatura ambiente, se ajusta nuevamente un baño de hielo y se adicionan 0.1 mol de 1,2-dibromoetano, se deja reaccionar durante 4 h a temperatura ambiente. Se elimina el solvente por destilación y el precipitado obtenido se purifica por cromatografía en columna con alúmina neutra, utilizando como eluyente hexano al 100%.

El producto es caracterizado por espectroscopía de IR, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y espectrometría de masas.(espectros 1-4).

## Compuesto [1]

## 1-(1,3-ditiolan-2-iliden) acetona



Fórmula molecular:  $C_6H_8OS_2$

Peso molecular: 160 g/mol

Punto de fusión: 67°C

IR ( $CH_3Cl$ )  $cm^{-1}$ : 1632.7 (CO); 14498 (C=C)

RMN  $^1H$  ( $CD_3Cl$ ) ppm: 2.18 (s, 3H,  $CH_3$ ); 3.42 (t, 2H,  $J=6.3$  Hz,  $CH_2CH_2$ );

3.31 (t, 2H,  $J=6.3$  Hz,  $CH_2CH_2$ ); 6.63 (s, 1H,  $CHC_{SS}$ )

RMN  $^{13}C$  ( $CD_3Cl$ ) ppm: 29.72 ( $CH_3$ ); 35.4 ( $CH_2CH_2$ ); 38.93 ( $CH_2CH_2$ )

112.03 ( $CHC_{SS}$ ); 165.11 ( $CHC_{SS}$ ); 193.21 (CO)

E.M. (i.e.) m/z: 160 [ $M^+$ ]; 145 [ $M^+-CH_3$ ]; 132 [ $M^+-CH_2CH_2$ ]

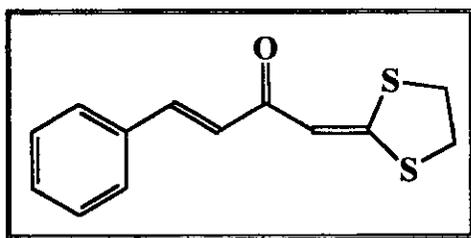
### III.2.2. Preparación del 4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona compuesto [2].

Se disuelven 0.1 mmol de 1-(1,3-ditiolan-2-iliden) acetona en 60 ml de etanol. Se pone en un baño de hielo y se adicionan 5 g de hidróxido de sodio en una solución hidroalcohólica, después gota a gota se adiciona un exceso de benzaldehído (0.11 mmol). Al terminar la adición se mantiene la reacción durante 3-4 h.

El precipitado que se forma se filtra y se recristaliza con etanol, (85% de rendimiento). El compuesto es caracterizado por espectroscopia de IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y espectrometría de masas (espectros 5-8).

#### Compuesto [2].

#### 4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona.



Fórmula molecular:  $C_{13}H_{12}OS_2$

Peso molecular: 248.35 g/mol

Punto de fusión: 115°C

IR ( $CH_2Cl$ )  $cm^{-1}$ : 1591 (CO); 1497 (C=C).

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 3.46 (t,  $J=6$  Hz,  $CH_2CH_2$ ); 3.36 (t,  $J=6$  Hz,  $CH_2CH_2$ ); 6.75 (s, 1H,  $CHCS_2C_2H_4$ ); 6.85 (d, 1H,  $J=15$  Hz  $CHCO$ ); 7.60 (d, 1H,  $J=15$  Hz,  $CHCHCO$ ); 7.36 (Aromático).

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ) ppm: 185.3 ( $CO$ ); 167.9 ( $CS_2CH_2CH_2$ ); 141.5 ( $CHCHCO$ ); 135.25, 130.04, 128.92, 128.23 (Aromático); 126.9 ( $CHCHCO$ ); 111.9 ( $CHCS_2CH_2CH_2$ ); 39.08 ( $S_2CH_2-CH_2$ ); 35.5 ( $S_2CH_2CH_2$ );

E.M. (i.e) m/z: 248 [ $M^+$ ]; 220 [ $M^+ - (CH_2CH_2)$ ]; 131 [ $M^+ - (C_4H_6S_2)$ ]

### III. 3. Reacción del 4-Fenil-1(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona, con $Fe_2(CO)_9$ .

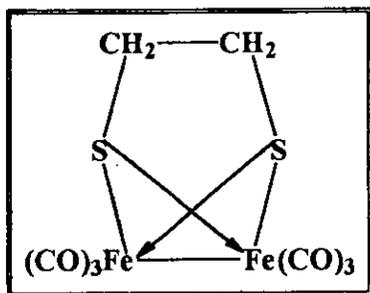
Se hace reaccionar 0.38g (15.3 mmol) de [2] en 150 ml de éter anhidro en presencia de  $Fe_2(CO)_9$  bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 h. La mezcla de reacción se filtra a través de alúmina neutra y el disolvente se evapora a vacío. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna de sílica gel eluyendo con hexano al 100% obteniendo el complejo [3], posteriormente se sigue eluyendo con una mezcla de hexano/acetato de etilo 98:2, obteniendo los complejos [4] y [5].

Cada uno de los complejos es caracterizado por espectroscopia de IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , espectrometría de masa (espectro 9-20) y difracción de rayos X.

Del complejo [5] se proponen tentativamente las estructuras [5a] y [5b], debido a que no fue posible elucidar una estructura definitiva según los datos espectroscopicos.

**Complejo [3]**

**( $\mu$ -Etanoditiolato)bis(tricarbonilhierro)**



Fórmula molecular:  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Fe}_2$ .

Peso molecular: 372 g/mol

Punto de fusión:  $72^\circ\text{C}$

IR ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ : 2076, 2036, 2004, 1995 (MCO).

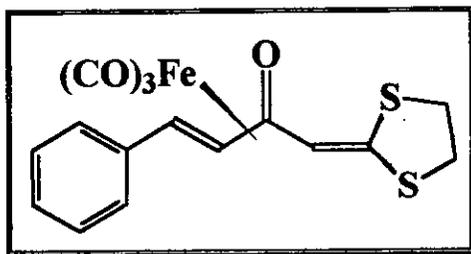
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 2.38 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ); 2.98 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 36.5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ); 29.77 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

E.M. (i.e) m/z: 344 [ $\text{M}^+\text{-CO}$ ]; 316 [ $\text{M}^+\text{-2(CO)}$ ]; 288 [ $\text{M}^+\text{-3(CO)}$ ]; 260 [ $\text{M}^+\text{-4(CO)}$ ]; 232 [ $\text{M}^+\text{-5(CO)}$ ]; 204 [ $\text{M}^+\text{-6(CO)}$ ]; 176 [ $\text{M}^+\text{-(C}_3\text{H}_2\text{S}_2\text{Fe)}$ ].

## Complejo [4].

*$\eta^4$ [4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona.]*  
 tricarbonilhierro



Fórmula molecular: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>FeS<sub>2</sub>.

Peso molecular: 388 g/mol.

Punto de fusión: 105°C<sub>des</sub>.

IR (CH<sub>3</sub>Cl) cm<sup>-1</sup>: 2062, 2004, 1985 (MCO); 1601 (CO); 1496 (C=C).

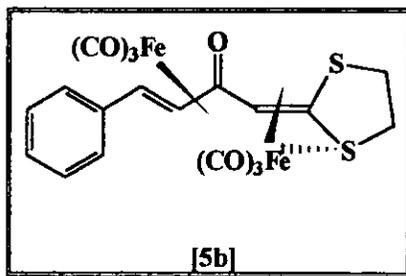
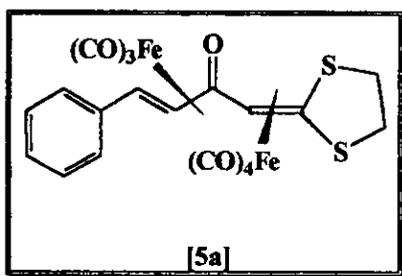
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) ppm: 7.54 (d, 1H, J=7.41 Hz, CHCHCO); 7.25 (Aromático); 6.74 (s, 1H, CHCSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 5.94 (d, 1H, J= 7.41, CHCO); 3.42 (d, 4H, SSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) ppm: 211.6 (M-CO); 165.69 (CO); 154.31 (CSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 140.5, 139.4, 128.8, 126.8, (Aromático); 105.7 (COCH); 74.85 (CHCO); 61.23 (CHCHCO); 39.40 (SSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 35.80 (SSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

E.M. (i.e) m/z: 360 [M<sup>+</sup>-CO]; 332 [M<sup>+</sup>- 2(CO)]; 304 [M<sup>+</sup>- 3(CO)]; 248 [M<sup>+</sup>- Fe(CO)<sub>3</sub>].

**Complejo [5]**

**Estructuras propuestas**



Fórmula molecular [5a]:  $C_{20}H_{12}O_8Fe_2S_2$ .

Fórmula molecular [5b]:  $C_{19}H_{12}O_7Fe_2S_2$ .

Peso molecular [5a]: 556.8 g/mol.

Peso molecular [5b]: 528.8 g/mol.

Punto de fusión: 82 °C.

IR(CH<sub>3</sub>Cl)  $cm^{-1}$ : 2060.5, 2020.7, 1953 (M-CO).

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>Cl) ppm: 7.45, 6.84, 7.3, 3.4, 3.16, 2.15.

RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>Cl) ppm: 213 (M-CO); 162(CO); 124.1, [122.7, 136.4, 135.4, 128.7, 127.3] (Ar); 65.4, 36.2, 31.06, 15.34

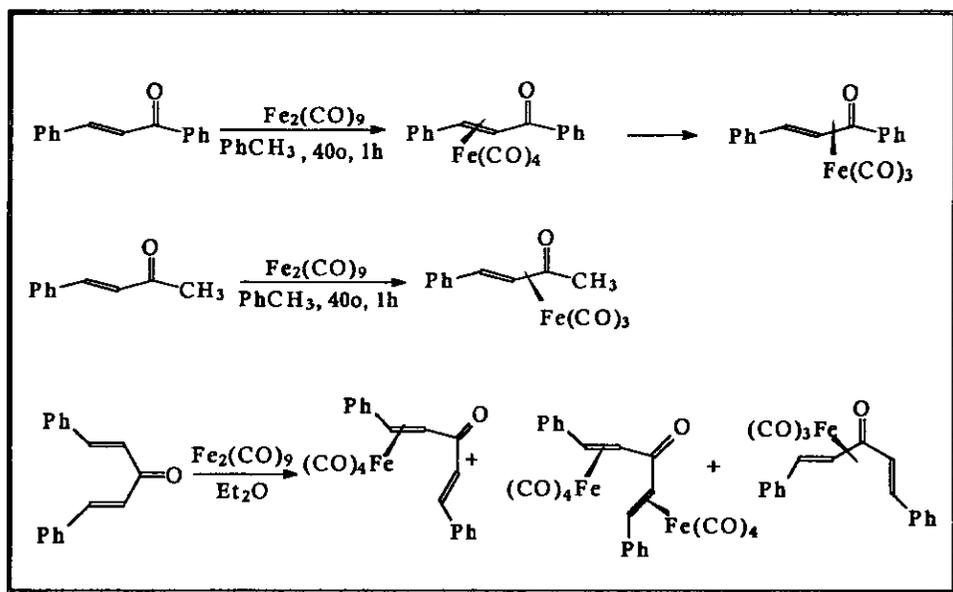
EM. (i.e) m/z: 500; 472; 444; 416; 388; 360; 248.

## **CAPÍTULO IV**

### ***Discusión de Resultados***

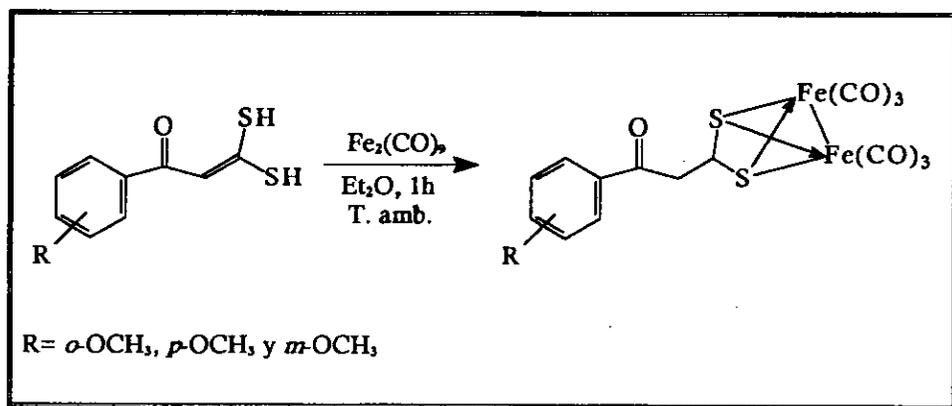
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En nuestro laboratorio se ha venido estudiando el comportamiento químico que presentan diversos sistemas carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados frente al nonacarbonilhierro habiéndose obtenido complejos de hierro (0),  $\eta^2,\eta^2$  y  $\eta^4$  y  $\eta^2$  (Esquema 14).



Esquema 14.

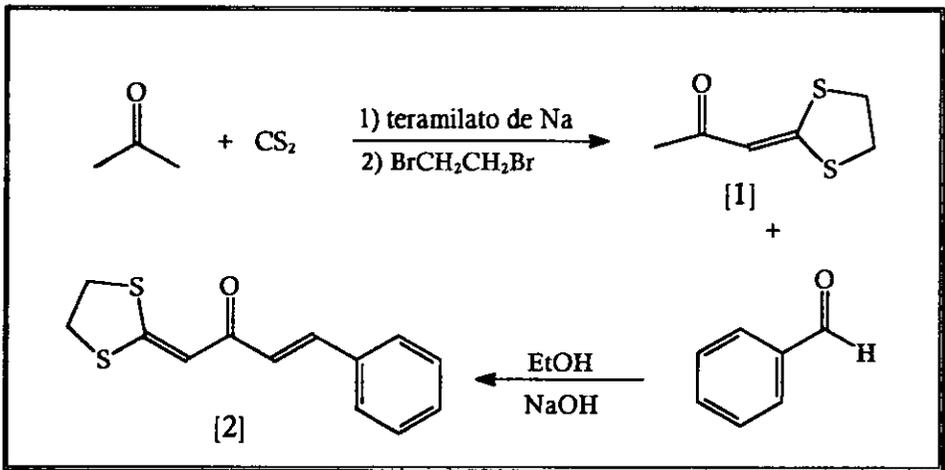
Asimismo, con la finalidad de conocer el comportamiento de ligantes carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados disustituídos en posición  $\beta$  por un heteroátomo (azufre). Se llevó a cabo la reacción de los isómeros *orto*, *meta* y *para* del ácido 2-(metoxibenzoil) ditionoacético frente al  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , habiéndose obtenido sorpresivamente en lugar de los complejos  $\eta^2$  y /o  $\eta^4$  esperados, nuevos complejos dinucleares <sup>5</sup> (Esquema 15).



Esquema 15.

Teniendo como base los anterior, nos parecía de gran interés estudiar el comportamiento químico del 4-Fenil-1-(1,3-ditilonan-2-iliden)-3E-buten-2-ona, ligante que posee por un lado un sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado carbono-carbono disustituído en posición  $\beta$  por un heteroátomo (azufre), y por otro lado un sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado carbono-carbono sustituido en posición  $\beta$  por un fenilo, con la finalidad de estudiar la reactividad que presentan los dos sistemas en una misma molécula, frente al nonacarbonilhierro.

De la revisión bibliográfica que se realizó, se encontró un método para la síntesis de [2], realizado en 1962 por A. Tullier <sup>21</sup>. En dicho método el uso de teramilato de sodio permite fácilmente la condensación de una molécula de acetona y una molécula de disulfuro de carbono, seguida de una alquilación con el correspondiente derivado dihalogenado y se obtiene el 1-(1,3-ditiolan-2-iliden) acetona compuesto [1], el cual mediante una condensación en medio básico con benzaldehído da origen al 4-Fenil-1-(1,3-ditilonan-2-iliden)-3E-buten-2-ona, compuesto [2] (Esquema. 16).



Esquema 16.

Los compuestos [1] y [2], a diferencia de Thuiller que los caracterizó por análisis elemental e IR, en este caso fueron caracterizados por espectroscopía IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y espectrometría de masas.

El compuesto [1] se obtuvo como un sólido blanco que funde a  $67^\circ\text{C}$  en un rendimiento del 70%. En su espectro de IR se observa una banda alta intensidad en  $1632.7\text{ cm}^{-1}$ , asignada al grupo carbonilo, en  $1498\text{ cm}^{-1}$  una banda que corresponde a  $\text{C}=\text{C}$  (espectro 1).

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  de [1] (espectro 2) presenta una señal simple en 2.18 ppm que integra para 3H, que pertenece los hidrógenos del grupo metilo; en 3.31 ppm, se observa una señal triple que integra para 2H ( $J=6.3\text{ Hz}$ ) y que se encuentra acoplada a otra señal triple en 3.42 ppm que integra para 2H ( $J=6.3\text{ Hz}$ ), las cuales corresponden a los hidrógenos de los grupos metileno; en 6.63 ppm aparece una señal simple, asignada al hidrógeno vinílico.

En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de [1] (espectro 3), se observa una señal en 29.72 ppm, la cual se asigna al carbono del grupo metilo; en 35.34 y 38.13 ppm dos señales que corresponden a los metilenos, en 112.03 y 165 ppm las señales asignadas a los carbonos elofinicos; y en 193.21 ppm la señal del carbono del grupo carbonilo.

En el espectro de masas de [1] (espectro 4) se puede apreciar un pico en 160 m/z que corresponde al peso molecular del compuesto y un pico base en 145 m/z que corresponde al fragmento  $[M^+-15]$ .

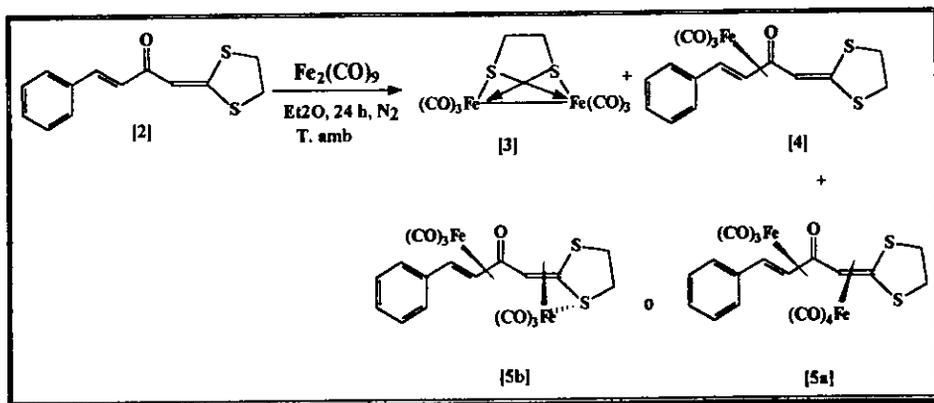
El compuesto [2] fue obtenido como un sólido amarillo que funde a 115°C, en un rendimiento del 85%. En su espectro de IR, se observa una banda de intensidad media en 1592  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al grupo carbonilo, una banda en 1497  $\text{cm}^{-1}$  que pertenecen a las vibraciones de los enlaces C=C, (espectro 5).

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  de [2] (espectro 6), presenta una señal triple en 3.46 ppm que integra para 2H ( $J=6$  Hz) y que se encuentra acoplada a una señal en 3.36 ppm que integra para 2H ( $J=6$  Hz), asignadas a los metilenos unidos a los átomos de azufre, una señal simple en 6.75 ppm, que integra para 1H que corresponde al hidrógeno de la olefina unida a los átomos de azufre; en 6.85 ppm se observa una señal triple ( $J=15$  Hz) que integra para 1H y que se encuentra acoplada a una señal triple en 7.60 ppm ( $J=15$  Hz) que integra para 1H pertenecientes a los hidrógenos vinílicos de la olefina unida al grupo fenilo; y en 7.36 ppm una señal que integra para 5 H característico de un sistema aromático.

En la espectroscopia RMN  $^{13}\text{C}$  (espectro 7), se observa una señal en 185.3 ppm que corresponde al átomo de carbono del grupo carbonilo, dos señales una en 167.9 ppm y 111.9 ppm asignadas a los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  de la olefina unida a los átomos de azufre, dos señales en 141.5 ppm y en 126.9 ppm, que pertenecen a los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  de la olefina unida al grupo fenilo, en 135.2, 128.2, 128.9 y 130 ppm las señales del sistema aromático, dos últimas señales en 39.08 y 35.5 ppm correspondientes a los grupos metileno unidos a los átomos de azufre.

En su espectro de masas (espectro 8), se observa un pico base en 248 m/z, que corresponde al peso molecular del compuesto esperado.

Una vez sintetizado y caracterizado el compuesto [2], se hizo reaccionar con el  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  en éter anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. Al ser purificado por cromatografía en columna el bruto reaccional, se obtienen tres complejo de hierro [3], [4] y [5] (Esquema 17).



Esquema 17.

El complejo dinuclear ( $\mu$ -Etanoditiolato)bis(tricarbonilhierro) [3], fue obtenido como un sólido rojo que funde a los 72°C, en un 9% de rendimiento. Su espectro de IR (espectro 9), muestra bandas a frecuencia de 2076, 2036, 2004 y 1995  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de los carbonilos metálicos, característico para esta clase de compuestos.

En la espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$  (espectro 10) se observan dos señales simples en 1.25 ppm y 2.38 ppm en que integran para 2H, respectivamente, las cuales se asignan a los grupos metileno unidos a los átomos de azufre.

En su espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (espectro 11) se observa en 208 ppm una señal que corresponde a los carbonilos metálicos y a 26.5 y 29.7 ppm las señales asignadas a los metilenos del compuesto.

En la espectrometría de masas para [3] (espectro 12) se observa un pico en 372 m/z que corresponde el peso molecular del complejo, observándose posteriormente la pérdida sucesiva de seis unidades de CO, en m/z= 344, 316, 288, 260, 232 y 204, lo cual es característico para complejos de esta clase; por último se observa un pico base con una m/z de 176, el cual corresponde al fragmento  $[\text{M}^+ - \text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ . La masa exacta observada para  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Fe}_2$  fue de 371.8150 m/z con una masa estimada de 371.8148 m/z, con un error de +0.5 y un grado de insaturación de 10.0, y que corresponde al ión molecular.

Cabe mencionar que este complejo y análogos ya han sido sintetizado por otros métodos; en 1963 R. King<sup>16</sup>, al tratar al 1,2-Etanotiol con  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en metilciclohexano y calor, obtiene [3] con un rendimiento del 0.27%; más tarde en 1986 D. L. Hughes<sup>15</sup>, al tratar el 1,2,5,6-tetratiociclooctano en presencia de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  en tolueno a  $90^\circ\text{C}$ , obtiene [3] con un rendimiento del 13%, caracterizando éste por difracción de rayos X.

Es importante mencionar, que en dichos métodos la espectroscopía del compuesto [3] varía un poco respecto a la obtenida en este trabajo, ya que R. King reporta en RMN  $^1\text{H}$  una señal en 2.38 ppm y D. L. Hughes en RMN  $^{13}\text{C}$  dos señales en 37.0 y 28.9 ppm, y nada respecto a la RMN de protón.

Al obtener un monocristal del complejo [3] su caracterización fue completa por difracción de rayos X. La vista ORTEP se muestra en la fig. 2 y los datos del cristal, las distancias de enlace Å y los ángulos de enlace ( $^\circ$ ) se presentan en las tablas 3, 4 y 5 (apéndice cristalográfico) y que corresponden a lo reportado<sup>14</sup>.

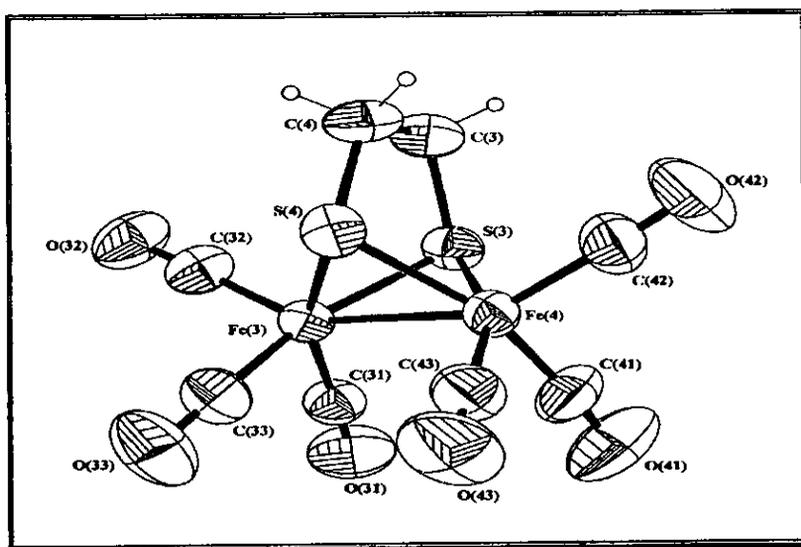


Figura 2. Estructura de rayos X del complejo [3].

La estructura molecular muestra una simetría  $C_{2v}$ . Cada uno de los átomos de hierro presentan una geometría octaédrica distorsionada.

La distancia Fe(1)-Fe(2) es de 2.495(1) Å, la cual está dentro de los valores de un enlace hierro-hierro para este tipo de compuestos <sup>15,17</sup>. Las longitudes de enlace Fe(1)-S(2) y Fe(2)-S(2) de 2.251(2) y 2.49(2) respectivamente, son muy semejantes a las de los enlaces Fe(1)-S(1) y Fe(2)-S(1), 2.253(2) y 2.245(2), y están de acuerdo a las distancias informadas para este compuesto <sup>15</sup>. El ángulo de enlace Fe-S-Fe es en promedio de 67.66° lo que nos indica que el triángulo Fe-S-Fe es relativamente rígido <sup>15</sup>. La distancia C(3)-C(4) es de 1.506 Å, lo que nos indica que presenta un enlace sencillo carbono-carbono.

Como se puede observar, en estado sólido (estructura de rayos X) los grupos metílenos de la molécula son totalmente equivalentes, por otro lado en la espectroscopía de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C a diferencia de lo reportado <sup>15,16</sup>, se observan dos señales, esto se cree que se debe a que en solución, probablemente el complejo [3] sufra una distorsión entre los enlace S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S debido a la coordinación con el hierro, de tal manera que tanto los átomos de H como los átomo de C son no equivalentes.

En cuanto a la reacción que sufre [2], si observamos los esquemas 15 y 17, a diferencia del ácido. 2-(metoxibenzoil) ditiocético, el cual sufre la pérdida de los átomos de H de la función SH y la reducción del doble enlace, y dado la similitud de [2] con los compuestos orgasulfurados cíclicos estudiados por A. Shower en 1979 <sup>17</sup> y que sufren la reacción de descarbazulfarización, en este caso se observa el rompimiento del enlace C-S, para formar un fragmento organodisulfuro, el cual se coordina a dos unidades de  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ .

Cabe mencionar que a pesar de los esfuerzos empleados en el método de purificación, no se pudo obtener la otra parte de la molécula de la reacción que da origen a [3], probablemente debido a que en el método de purificación se descomponga dicha parte de la molécula o quede adsorbida en la sílice.

Al complejo [4] que fue obtenido como un sólido rojo que descompone a  $115^\circ\text{C}$  en un 25% de rendimiento le fue asignada la estructura correspondiente al  $\eta^4$ -[4-Fenil-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3E-buten-2-ona] tricarbonilhierro.

En su espectro de IR (espectro 13) se observan tres bandas de alta intensidad con vibraciones en 2062, 2004 y  $1985\text{ cm}^{-1}$ , pertenecientes a los carbonilos metálicos, una banda en  $1601\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al carbonilo orgánico y a menor frecuencia en  $1496\text{ cm}^{-1}$  una banda que es característica de una insaturación coordinada al átomo de hierro <sup>4</sup>.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (espectro 14) se observa una señal doble en 3.4 ppm que integra para 4H, los cuales corresponden a los metilenos unidos a los átomos azufre; una señal doble en 7.5 ppm ( $J=7.41$  Hz) que integra para 1H y, que se encuentra acoplada a una señal doble en 5.9 ppm ( $J=7.41$  Hz) que integra para 1H, y que pertenecen a los hidrógenos vinílicos  $\alpha,\beta$  al carbonilo de la olefina coordinada al  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ; estos protones están desplazados a campos alto con respecto a los del ligante libre (7.64 y 6.85 ppm,  $J= 15$  Hz, respectivamente) debido a la coordinación con el hierro; entre 7.18 y 7.3 ppm se presenta una señal múltiple del sistema aromático, y en 6.7 ppm una señal simple que integra para 1H, que se asigna al hidrógeno vinílico  $\alpha,\beta$  al grupo carbonilo de la olefina no coordinada.

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (espectro 15), se observa en 211 ppm una señal correspondiente a los carbonilos metálicos, a 165.6 una señal que pertenece al carbono del grupo carbonilo orgánico, en 140.4 ppm la señal de carbono *ipso*, en 139.4 126.8, 128.8 y ppm las señales correspondientes a los carbonos *orto*, *meta* y *para*, respectivamente del anillo aromático; a 105.95 y 154.3 ppm dos señales que corresponden a los carbonos del doble enlace libre, en 61.2 y 74.8 ppm las señales pertenecientes a los carbonos vinílicos de la olefina coordinada, se observa que estas señales están desplazadas a campo alto con respecto a las señales del ligante libre (141.5 y 128.2 ppm respectivamente) esto es debido a que el hierro tiene una influencia por parte de los carbonilos metálicos,

permitiendo que se lleve a cabo una mayor transferencia de carga por parte del metal hacia el ligante, además de que el ligante al coordinarse al metal pierde parcialmente su carácter de doble enlace. En 39.4 y 35.9 ppm las señales de los metilenos unidos a los átomos de azufre

En la espectrometría de masas (espectro 16) se observa un pico en 360 m/z que corresponde al fragmento  $[M^+ - 28]$ , posteriormente la pérdida de dos unidades de CO,  $[M^+ - 2(CO)]$ ;  $[M^+ - 3(CO)]$ ; en 332, 304 m/z, respectivamente, característico para esta clase de compuestos, y un pico base en 248 m/z  $[M^+ - Fe(CO)_3]$ , que corresponde al peso molecular del ligante libre, lo que indica que el compuesto [2] se encuentra coordinado con una unidad de  $Fe(CO)_3$ .

Dada la electronegatividad del azufre, el sitio más rico en electrones para [2] sería la olefina adyacente a estos átomos, por lo cual se pensaría que la coordinación con el hierro se llevaría a cabo en esta parte de la molécula, pero si observamos la espectroscopía esto no sucede ya que las señales de los hidrógenos y carbonos de la otra olefina son los que se encuentran desplazados hacia campo alto.

Si bien en la espectrometría de masas no se observa el pico correspondiente al ión molecular para un compuesto  $\eta^4$ , los datos espectroscópicos están de acuerdo con esta estructura, la cual fue confirmada por difracción de rayos de X. La proyección ORTEP de [4] se muestra en la figura 3, los datos del cristal, longitudes de enlace y ángulos de enlace se muestran en la tablas 6,7 y 8 (apéndice cristalográfico).

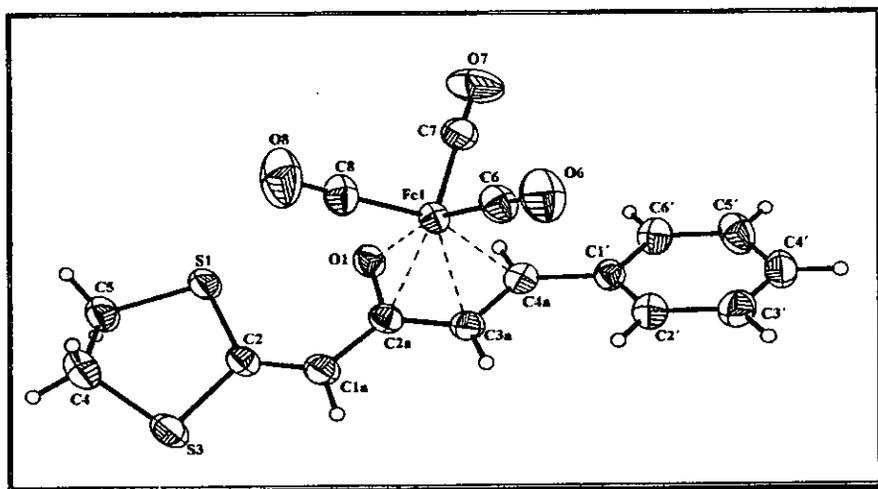


Figura 3. Estructura de rayos X, del complejo [4].

Cada uno de los enlaces C(4a)-C(3a), C(2a)-O(1) adopta un sólo sitio de coordinación, el átomo de hierro está coordinado en cinco sitios con una geometría bipiramide trigonal distorsionada. Los átomos C(6) y O(1) están en posición opical con un ángulo alrededor del centro metálico de  $164.3(2)^\circ$ .

La geometría observada es consistente con una coordinación de tipo  $\eta^4$  por parte de O(4)-C(2a)-C(3a)-C(4a) del compuesto [4] al fragmento  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ; tal hecho está de acuerdo con lo observado en compuesto relacionados, como el complejo  $\eta^4$ -dibencilidenacetona-tricarbonilhierro <sup>7</sup>.

Además, se observa que la distancia O(1)-C(2a), de 1.318(6) Å, se ha incrementado debido a la coordinación con el metal, así como la insaturación coordinada al metal (C3a)-C(4a) de 1.414(6) Å comparada con el doble enlace carbono-carbono libre C(2)-C(1a) de 1.340(8) Å.

El complejo [5] fue obtenido como un sólido negro que funde a 82°C en un rendimiento del 8%, al cual se le proponen tentativamente, las estructuras de tipo [5a] y [5b], (Esquema 17).

En su espectro de IR (espectro 17) se observan bandas en 2060, 2020, 1953  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los carbonilos metálicos.

En la espectrometría de masas (espectro 18) la masa exacta para  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Fe}_2\text{S}_2$ , se encontró de 500.8847 siendo la calculada de 500.8852  $m/z$ , con un error de -1.1, un grado de insaturación de 15.5 y que podría corresponde al fragmento  $[\text{M}^+-2(\text{CO})]$ . El espectro de masas de impacto electrónico muestra la pérdida sucesiva de 7 unidades de CO; en 500, 472, 444, 416, 388 y 360  $m/z$ , respectivamente, de aquí la propuesta de la estructura [5a]; o bien, si la masa exacta correspondiera al fragmento  $[\text{M}^+$

CO], el espectro de masas de impacto electrónico mostraría la pérdida de 6 unidades de CO en 500, 472, 444, 416, 388 y 360 m/z, respectivamente, lo cual explicaría la propuesta para la estructura [5b]; y en ambos casos se observaría un pico en 248 [ $M^+ - Fe_2(CO)_7$ ], que pertenece al peso molecular del ligante libre, y a partir de este pico el mismo patrón de fragmentación del compuesto [2] (espectro 8).

Su espectro de RMN  $^1H$  (espectro 19), presenta señales múltiples en 2.15 ppm, 3.16 ppm, 3.48 ppm, 6.85 ppm, 7.5 ppm, 7.32 y 7.28 ppm, las cuales no pudieron ser establecidas, dado que el espectro no tiene una buena definición, a pesar que la cromatografía en capa fina nos dice que el complejo [5] está totalmente puro.

El espectro RMN  $^{13}C$  (espectro 20) muestra en 213 y 2120 ppm dos señales que corresponden a los carbonilos metálicos, en 189.06 ppm una señal que pertenece al carbono del grupo carbonilo orgánico, en 128.7, 127.3, 124.1 y 1222.7 ppm se observan las señales que pertenecen al sistema aromático. Pero sorprendentemente, sólo se observan dos señales hacia campo alto en 65.9 y 15.34 ppm, dado que si se tienen dos hierros coordinados respectivamente en cada doble enlace de acuerdo al espectro de masas, ya sea  $\eta^2$  ó  $\eta^4$  deberíamos observar cuatro señales a campo alto. Por último se observan las señales de los grupos metileno unidos a los átomos de azufre en 36.2 y 31.06 ppm.

---

Por lo anterior, la estructura de este complejo hasta el momento no se puede establecer definitivamente, y se proponen dos estructuras tentativamente de tipo [5a] y [5b] para el complejo [5], (Esquema 17).

Se encontró que la proporción de los complejos obtenidos [3], [4] y [5], en las condiciones de reacción empleadas, son del 9, 25, 8 % respectivamente.

Debe remarcarse que en el presente trabajo, se aislaron dos nuevos complejos de hierro, i) un complejo mononuclear de [2], el cual presenta una coordinación de tipo  $\eta^4$  y que fue caracterizado totalmente por espectroscopía y difracción de rayos X y ii) un complejo dinuclear de [2], del cual se proponen tentativamente hasta el momento, dos estructuras del tipo [5a] y [5b].

# **CAPÍTULO V**

## ***Conclusiones***

---

---

## CONCLUSIONES

- ✓ Se realizó la síntesis del 4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona ligante orgánico, el cual posee por un lado un sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado disustituido en posición  $\beta$  por un heteroátomo (azufre), y por otro lado un sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado carbono-carbono sustituido en posición  $\beta$  por un fenilo según datos previos de la literatura.
  
- ✓ La reactividad química del ligante 4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona, frente al nonarcarbonilhierro, da como resultado la síntesis de tres complejos de hierro i) (Etanoditolato)bis(tricarbonilhierro) complejo [3],  $\eta^4$  [4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona tricarbonilhierro complejo [4] y el complejo [5] del cual se proponen dos estructuras de tipo dinucler (Esquema 17).
  
- ✓ Se observó que el ligante 4-Fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona, dado su similitud con compuestos orgasulfurados cíclicos experimenta un comportamiento químico similar a los compuestos estudiados por A. Shaver.

- 
- ✓ Se encontró que el compuesto [3], es conocido en la literatura, pero no había sido sintetizado a partir del método empleado en este trabajo.
  
  - ✓ Se reporta la síntesis de un nuevo complejo mononuclear de hierro(0), el  $\eta^4$ -[4-Fenil-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3E-buten-2-ona] tricarbonilhierro, compuesto [4], el cual fue identificado plenamente por espectroscopía y confirmado su estructura por difracción de rayos X.
  
  - ✓ Según los datos de la espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , no fue posible hasta el momento establecer definitivamente la estructura de [5] por lo cual, de acuerdo a los datos de la espectrometría de masas se proponen tentativamente dos estructuras del tipo dinuclear [5a] y [5b] (Esquema 17).
  
  - ✓ Por ultimo se propone la continuidad en el trabajo realizado con el objetivo de establecer claramente la estructura del complejo [5].

# **CAPÍTULO VI**

## *Referencias*

**REFERENCIAS**

1. J. Chamizo y J. Morgano. "Química Organometálica". UNAM, México D.F., 1996. Pp 1-6.
2. J. S. Thayer. "Organometallic Chemistry", VCH, New York, 1987. Pp 1-3, 7-9.
3. J. A. . S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty and J. Lewis, *J. Organomet. Chem*, **1972**, *39*, 329.
4. Sylvain Bernès, Ruben A. Toscano, Andrés C. Cano, Olivia García Mellado, Cecilio Alvarez-Toledano, Henri Rudler and Jean-Clau Doran, *J. Organomet. Chem*, **1995**, *498*, 15.
5. C. Alvarez, S. Hernández, S. Bernes, R. Gutierrez, O. Garcia, *J. Organomet. Chem*, **1999**, (en prensa)
6. G. Stephen. "Organotransition Metal Chemistry Application to Organic Synthesis", Pergamon, Oxford, 1982. Pp 2-4, 53-61.
7. A.N. Nemyanov, L. V. Rybin, M. I. Ribinskaya, Y. A. Ustynyvil, *J. Organomet. Chem*, **1967**, *10*, 121.

- 
8. K. Stark, J. E. Lancaster, H. D. Weiss. *Z. Naturforsch.* **1964**, B19, 284
  9. Cecilo Alvarez-Toledano, Simóm Hernández-Ortega. Sylvain Bernès, Rene Gutiérrez-Peréz, Olivia García Mellado, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 549, 49.
  10. Reihlen, H, Friedalsheim, A, Oswald, W, *Leigig. Ann. Chem.* **1928**, 465, 72.
  11. R. B. King, "The Organic Chemistry of Iron", Academic Press, New York, 1978.
  12. W. Hieber and P. Spaw, *Z. anorg. Chem.* **1937**, 233, 353; W. Hieber and W. Beck, *Z. anorg. Chem.* **1960**, 305, 265.
  13. R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2460.
  14. F. Dahl and C. H. H. Suan, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1.
  15. D. L. Hughes, G. L. Leigh and D. Paulson, *Inorg. Chem. Acta*, **1986** 120, 191.
  16. R. B. King, *J. Am. Chem. So.* **1963**, 85, 1584.
  17. A. Shower, P. J. Fitzpatrick, K. Steliow, I. S. Butter, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1313.

- 
- 
18. D. Seyferth, R. S. Henderson, L. C. Song, *Organomet*, **1982**, *1*, 125.
19. D. Seyferth, R. S. Henderson, L. C. Song, *J. Organomet. Chem*, **1985**, *292*, 9.
20. E. H. Brage, W. Hubel, *Inorg. Synth*, **1966**, *8*, 178.
21. a) A. Thullier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr*, **1959**, 1398. b) A. Thullier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr*, **1962**, 2182.

# **APÉNDICE**

## *Cristalográfico*

**Tabla 3. Datos del cristal. Complejo [3]**

Fórmula empírica	$C_{16}H_8Fe_4O_{12}S_4$
Sistema Cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P1
Dimensión de la celda	$a = 8.966 (2) \text{ \AA}$
	$b = 9.288 (2) \text{ \AA}$
	$c = 16.033 (4) \text{ \AA}$
	$\alpha = 86.12 (2)^\circ$
	$\beta = 85.22 (2)^\circ$
	$\gamma = 88.46 (2)^\circ$
Volumen	$1327.3 (5) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad	$1.861 \text{ mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$2.512 \text{ mm}^{-1}$

**Tabla 4. Longitudes de enlace Å. Complejo [3]**

Fe(1)-Fe(2)	2.495 (1)	Fe(1)-S(1)	2.253 (2)
Fe(1)-S(2)	2.251 (2)	Fe(1)-C(11)	1.791(6)
Fe(1)-C(12)	1.790 (6)	Fe(1)-C(13)	1.802 (7)
Fe(2)-S(1)	2.245 (2)	Fe(2)-S(2)	2.249 (2)
Fe(2)-C(21)	1.802 (7)	Fe(2)-C(22)	1.782 (8)
Fe(2)-C(23)	1.819 (6)	S(1)-C(1)	1.809 (7)
S(2)-C(2)	1.837 (8)	C(1)-C(2)	1.506 (10)
C(11)-O(11)	1.137 (8)	C(12)-O(12)	1.135 (8)
C(13)-O(13)	1.132 (9)	C(21)-O(21)	1.130 (9)
C(22)-O(22)	1.126 (11)	C(23)-O(23)	1.107 (8)
Fe(3)-Fe(4)	2.503 (1)	Fe(3)-S(3)	2.249 (2)
Fe(3)-S(4)	2.242 (2)	Fe(3)-C(31)	1.797 (7)
Fe(3)-C(32)	1.791 (7)	Fe(3)-C(33)	1.786 (8)
Fe(4)-S(3)	2.244 (2)	Fe(4)-S(4)	2.234 (2)
Fe(4)-C(41)	1.789 (9)	Fe(4)-C(42)	1.795 (8)
Fe(4)-C(43)	1.797 (8)	S(3)-C(3)	1.824 (7)
S(4)-C(4)	1.823 (8)	C(3)-C(4)	1.506 (11)
C(31)-O(31)	1.134 (10)	C(32)-O(32)	1.143 (10)
C(32)-O(33)	1.132 (11)	C(41)-O(41)	1.144(13)
C(42)-O(42)	1.133 (10)	C(43)-O(43)	1.130 (11)

**Tabla 5. Angulos de enlace (°). Complejo [3]**

Fe(2)-Fe(1)-S(1)	56.2(1)	Fe(2)-Fe(1)-S(2)	56.3(1)
S(1)-Fe(1)-S(2)	80.1(1)	Fe(2)-Fe(1)-C(11)	100.6(2)
S(1)-Fe(1)-C(11)	90.6(2)	S(2)-Fe(1)-C(11)	156.5(2)
Fe(2)-Fe(1)-C(12)	101.8(2)	S(1)-Fe(1)-C(12)	157.5(29)
S(2)-Fe(1)-C(12)	91.1(2)	C(11)-Fe(1)-C(12)	89.4(3)
Fe(2)-Fe(1)-C(13)	152.7(2)	S(1)-Fe(1)-C(13)	104.0(2)
S(2)-Fe(1)-C(13)	105.3(2)	C(11)-Fe(1)-C(13)	97.8(3)
C(12)-Fe(1)-C(13)	98.3(3)	Fe(1)-Fe(2)-S(1)	56.5(1)
Fe(1)-Fe(2)-S(2)	56.4(1)	S(1)-Fe(2)-S(2)	80.3(1)
Fe(1)-Fe(2)-C(21)	101.6(2)	S(1)-Fe(2)-C(21)	88.0(2)
S(2)-Fe(2)-C(21)	157.9(2)	Fe(1)-Fe(2)-C(22)	101.0(3)
S(1)-Fe(2)-C(22)	157.1(3)	S(2)-Fe(2)-C(22)	90.8(3)
C(21)-Fe(2)-C(22)	92.9(3)	Fe(1)-Fe(2)-C(23)	150.5(2)
S(1)-Fe(2)-C(23)	104.5(2)	S(2)-Fe(2)-C(23)	101.2(2)
C(21)-Fe(2)-C(23)	99.8(3)	C(22)-Fe(2)-C(23)	97.9(3)
Fe(1)-S(1)-Fe(2)	67.4(1)	Fe(1)-S(1)-C(1)	104.5(2)
Fe(2)-S(1)-C(1)	104.1(3)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	67.3(1)
Fe(1)-S(2)-C(2)	104.0(2)	Fe(2)-S(2)-C(2)	103.1(2)
S(1)-C(1)-C(2)	112.6(5)	S(2)-C(2)-C(1)	112.3(5)
Fe(1)-C(11)-O(11)	176.5(6)	Fe(2)-C(12)-O(12)	177.1(5)
Fe(1)-C(13)-O(13)	176.6(5)	Fe(2)-C(21)-O(21)	177.9(7)
Fe(2)-C(22)-O(22)	178.7(8)	Fe(2)-C(23)-O(23)	177.7(7)
Fe(4)-Fe(3)-S(3)	56.0(1)	Fe(4)-Fe(3)-S(4)	55.8(1)
S(3)-Fe(3)-S(4)	80.2(1)	Fe(4)-Fe(3)-C(31)	102.0(2)
S(3)-Fe(3)-C(31)	91.3(2)	S(4)-Fe(3)-C(31)	157.3(2)
Fe(4)-Fe(3)-C(32)	150.0(2)	S(3)-Fe(3)-C(32)	103.2(2)
S(4)-Fe(3)-C(32)	102.7(2)	C(31)-Fe(3)-C(32)	99.8(3)
Fe(4)-Fe(3)-C(33)	103.7(3)	S(3)-Fe(3)-C(33)	159.6(3)
S(4)-Fe(3)-C(33)	89.8(3)	C(31)-Fe(3)-C(33)	91.3(3)
C(32)-Fe(3)-C(33)	96.2(3)	Fe(3)-Fe(4)-S(3)	56.2(1)

Tabla 5 (continuación).

Fe(3)-Fe(4)-S(4)	56.2(1)	S(3)-Fe(4)-S(4)	80.5(1)
Fe(3)-Fe(4)-C(41)	101.3(3)	S(3)-Fe(4)-C(41)	88.8(3)
S(4)-Fe(4)-C(41)	157.2(3)	Fe(3)-Fe(4)-C(42)	149.2(3)
S(3)-Fe(4)-C(42)	103.0(3)	S(4)-Fe(4)-C(42)	101.3(3)
C(41)-Fe(4)-C(42)	100.6(4)	Fe(3)-Fe(4)-C(43)	101.7(2)
S(3)-Fe(4)-C(43)	157.8(2)	S(4)-Fe(4)-C(43)	89.0(3)
C(41)-Fe(4)-C(43)	93.6(4)	C(42)-Fe(4)-C(43)	98.2(4)
Fe(3)-S(3)-Fe(4)	67.7(1)	Fe(3)-S(3)-C(3)	104.1(3)
Fe(4)-S(3)-C(3)	103.1(3)	Fe(3)-S(4)-Fe(4)	68.0(1)
Fe(3)-S(4)-C(4)	103.8(3)	Fe(4)-S(4)-C(4)	103.8(3)
S(3)-C(3)-C(4)	112.3(5)	S(4)-C(4)-C(3)	112.4(5)
Fe(3)-C(31)-O(31)	178.3(7)	Fe(3)-C(32)-O(32)	177.0(7)
Fe(3)-C(33)-O(33)	178.9(7)	Fe(4)-C(41)-O(41)	178.0(9)
Fe(4)-C(42)-O(42)	178.4(8)	Fe(4)-C(43)-O(43)	179.0(7)

**Tabla 6. Datos del cristal. Complejo [4]**

Fórmula empírica	$C_{16}H_{12}FeO_4S_2$
Sistema Cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P1
Dimensión de la celda	$a = 7.416 (2) \text{ \AA}$
	$b = 10.182 (3) \text{ \AA}$
	$c = 11.486 (4) \text{ \AA}$
	$\alpha = 75.62 (2)^\circ$
	$\beta = 87.70 (2)^\circ$
	$\gamma = 80.13(2)^\circ$
Volumen	$827.8 (6) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad	$1.558 \text{ mg/m}^3$
Coefficiente de absorción	$1.178 \text{ mm}^{-1}$

Tabla 7. Longitudes de enlace Å. Complejo [4]

Fe(1)-C(6)	1.778 (6)	Fe(1)-C(7)	1.817 (5)
Fe(1)-C(8)	1.827 (5)	Fe(1)-O(1)	2.019 (4)
Fe(1)-C(2a)	2.137(4)	Fe(1)-C(3a)	2.066 (5)
Fe(1)-C(4a)	2.124 (5)	O(6)-C(6)	1.139 (8)
O(7)-C(7)	1.135 (6)	O(8)-C(8)	1.119 (7)
S(1)-C(2)	1.753 (5)	S(1)-C(5)	1.815 (6)
C(2)-S(3)	1.751 (4)	C(2)-C(1a)	1.340 (8)
S(3)-C(4)	1.806 (6)	C(4)-C(5)	1.509 (7)
O(1)-C(2a)	1.318 (6)	C(1a)-C(2a)	1.463 (6)
C(2a)-C(3a)	1.412 (7)	C(3a)-C(4a)	1.414 (6)
C(4a)-C(1')	1.490 (7)	C(1')-C(2')	1.394 (8)
C(1')-C(6')	1.396 (6)	C(2')-C(3')	1.381 (9)
C(3')-C(4')	1.374 (8)	C(4')-C(5')	1.386 (10)
C(5')-C(6')	1.380 (8)		

**Tabla 8 ángulos de enlace (°). Complejo [4].**

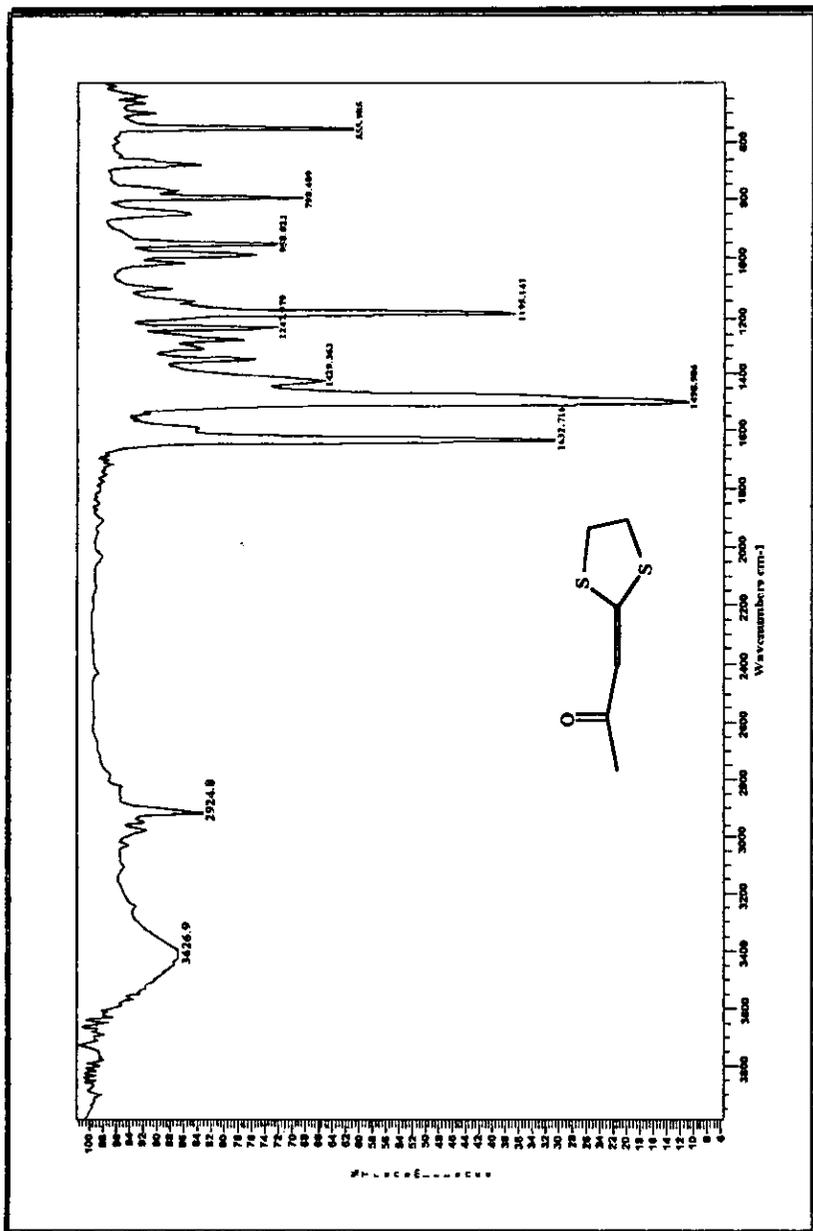
C(6)-Fe(1)-C(7)	97.8 (2)	C(6)-Fe(1)-C(8)	89.1 (3)
C(7)-Fe(1)-C(8)	104.5 (2)	C(6)-Fe(1)-O(1)	164.3 (2)
C(7)-Fe(1)-O(1)	97.2 (2)	C(8)-Fe(1)-O(1)	91.9 (2)
C(6)-Fe(1)-C(2a)	127.4 (2)	C(7)-Fe(1)-C(2a)	131.6 (2)
C(8)-Fe(1)-C(2a)	93.7 (2)	O(1)-Fe(1)-C(2a)	36.8 (2)
C(6)-Fe(1)-C(3a)	97.5 (2)	C(7)-Fe(1)-C(3a)	131.2 (2)
C(8)-Fe(1)-C(3a)	121.8 (2)	O(1)-Fe(1)-C(3a)	68.7 (2)
C(2a)-Fe(1)-C(3a)	39.2 (2)	C(6)-Fe(1)-C(4a)	95.5 (2)
C(7)-Fe(1)-C(4a)	93.0 (2)	C(8)-Fe(1)-C(4a)	161.1 (2)
O(1)-Fe(1)-C(4a)	78.7 (2)	C(2a)-Fe(1)-C(4a)	68.9 (2)
C(3a)-Fe(1)-C(4a)	39.4 (2)	Fe(1)-C(6)-O(6)	178.6 (4)
Fe(1)-C(7)-O(7)	176.4 (5)	Fe(1)-C(8)-O(8)	177.4 (5)
C(2)-S(1)-C(5)	96.8 (2)	S(1)-C(2)-C(1a)	113.9 (3)
S(1)-C(2)-C(1a)	125.0 (3)	S(3)-C(2)-C(1a)	121.1 (4)
C(2)-S(3)-C(4)	95.2 (2)	S(3)-C(4)-C(5)	107.9 (4)
S(1)-C(5)-C(4)	108.9 (4)	Fe(1)-O(1)-C(2a)	76.5 (3)
C(2)-C(1a)-C(2a)	124.2 (4)	Fe(1)-C(2a)-C(1a)	66.7 (2)
Fe(1)-C(2a)-C(1a)	133.6 (3)	O(1)-C(2a)-C(1a)	121.1 (5)
Fe(1)-C(2a)-C(3a)	67.7 (2)	O(1)-C(2a)-C(3a)	115.3 (4)
C(1a)-C(2a)-C(3a)	123.6 (4)	Fe(1)-C(3a)-C(2a)	73.1 (3)
Fe(1)-C(3a)-C(4a)	72.5 (3)	C(2a)-C(3a)-C(4a)	117.1 (4)

Tabla 8 (continuación).

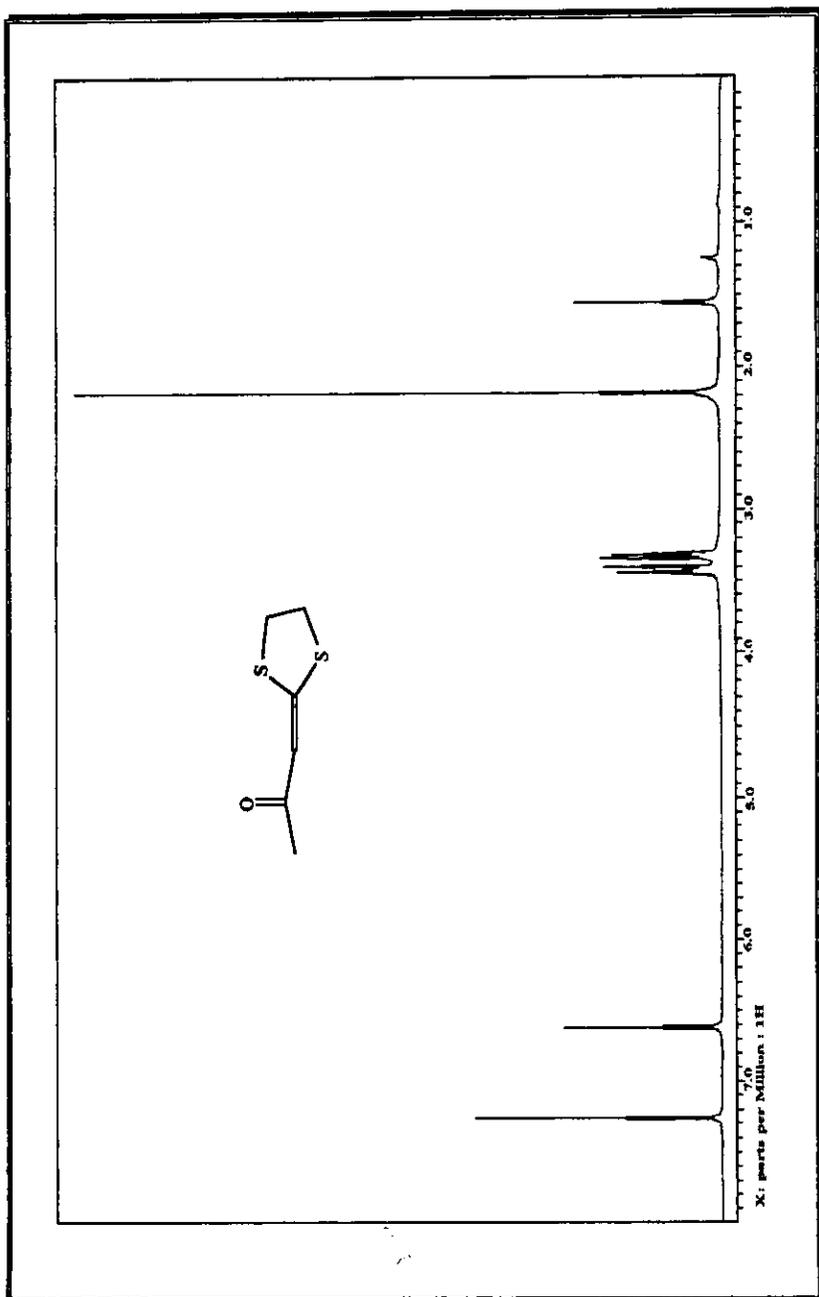
Fe(1)-C(4a)-C(3a)	68.1 (3)	Fe(1)-C(4a)-C(1')	122.4 (3)
C(3a)-C(4a)-C(1')	123.3 (4)	C(4a)-C(1')-C(2')	122.9 (4)
C(4a)-C(1')-C(6')	119.0 (5)	C(2')-C(1')-C(6')	118.1 (5)
C(1')-C(2')-C(3')	120.6 (4)	C(2')-C(1')-C(4')	121.0 (6)
C(3')-C(4')-C(5')	118.9 (6)	C(4')-C(5')-C(6')	120.7 (5))
C(1')-C(6')-C(5')	120.6 (5)		

# **APÉNDICE**

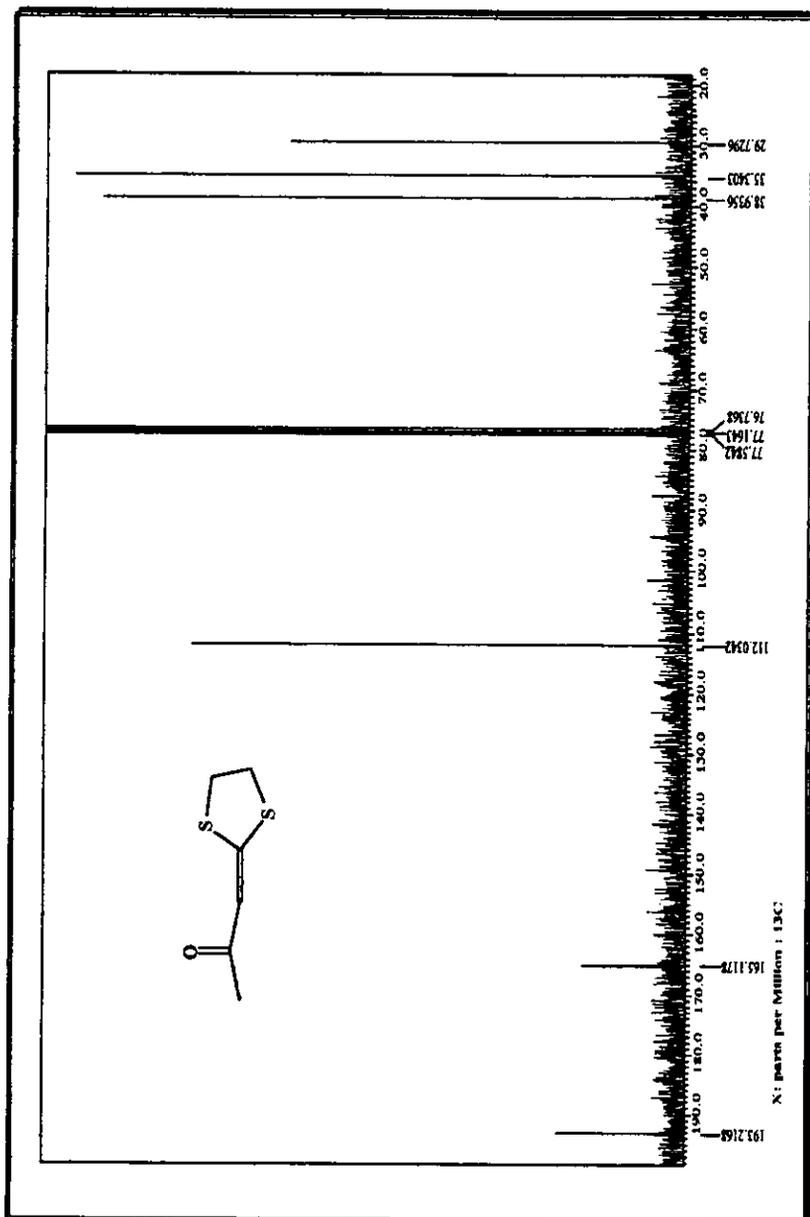
## ***Espectroscópico***

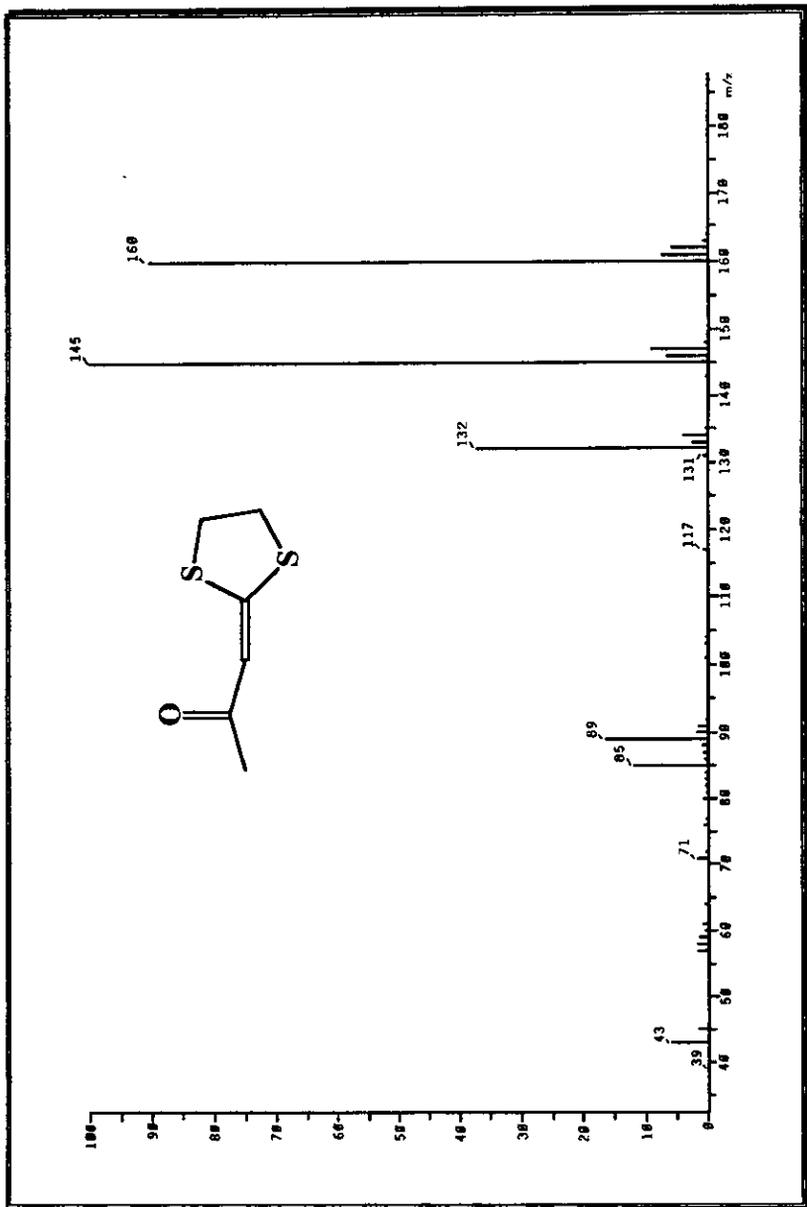


Espectro I. Espectro de infrarrojo (disolución) para el compuesto I.

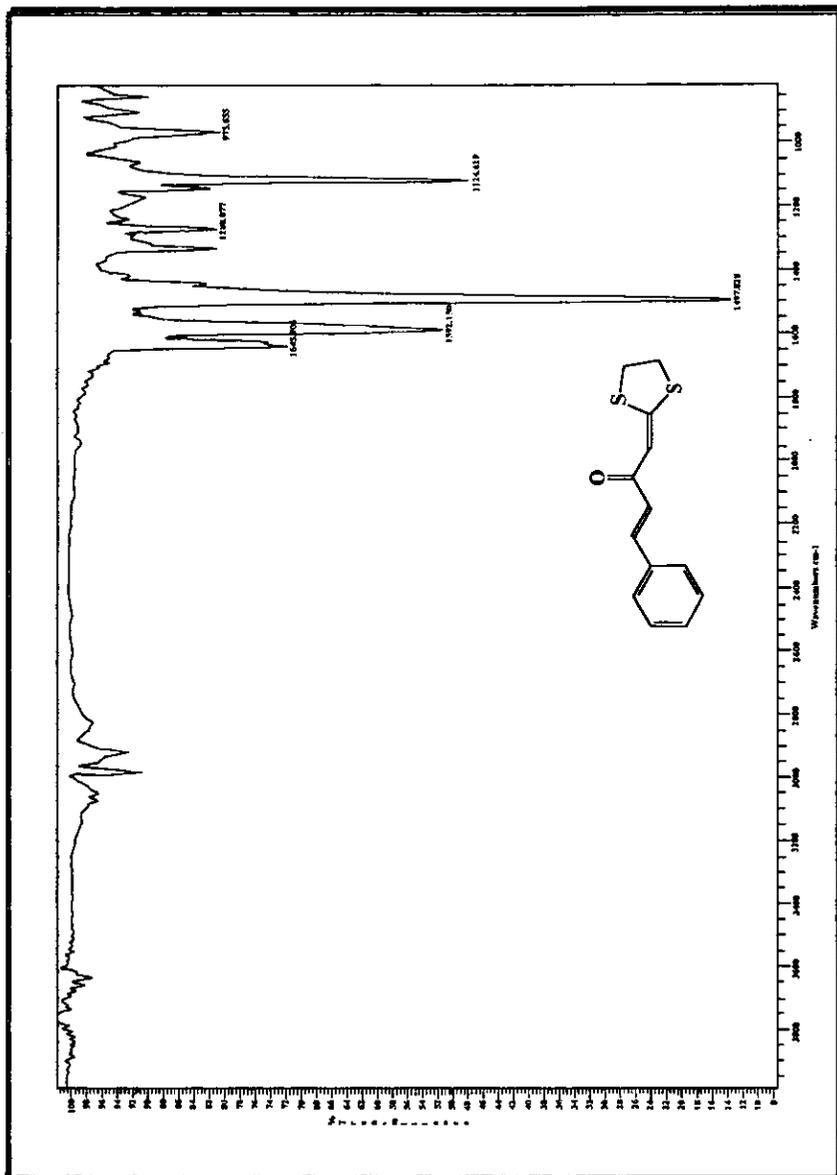


Espectro 2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ) para el compuesto 1.

Espectro 3. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ) para el compuesto 1.

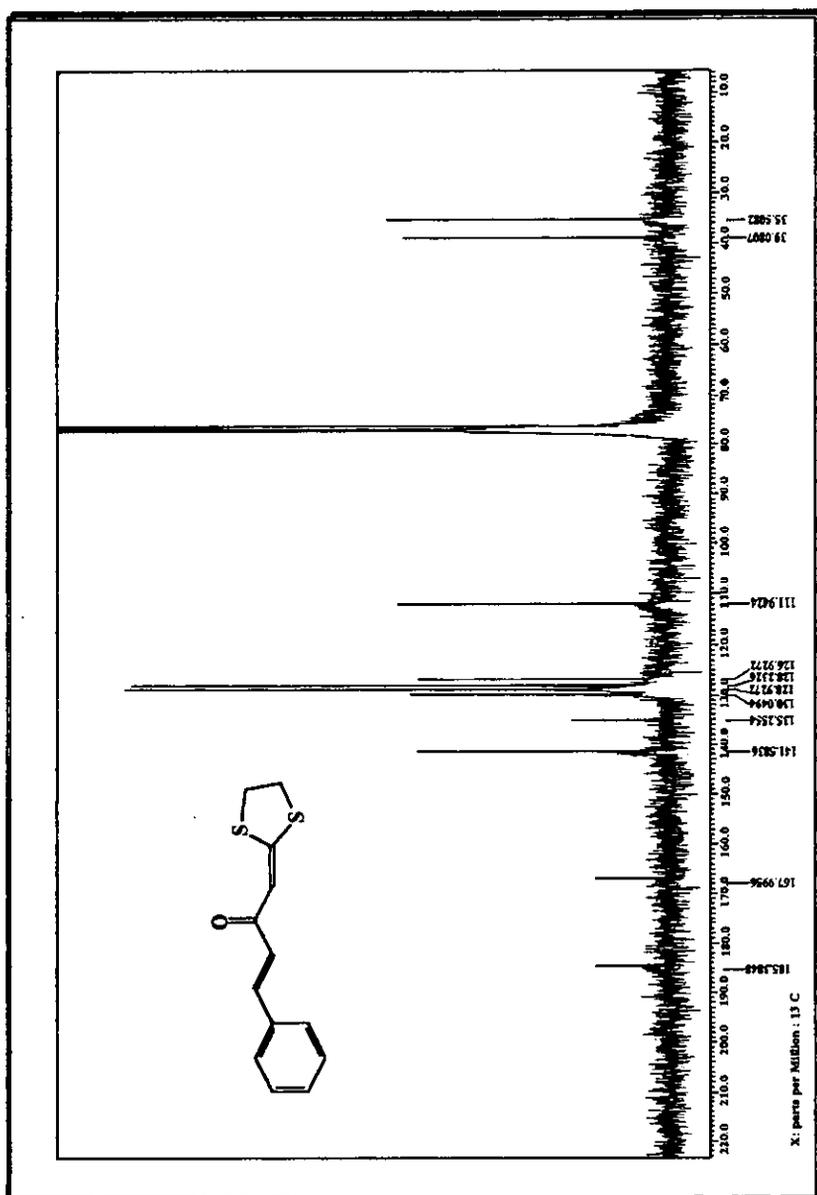


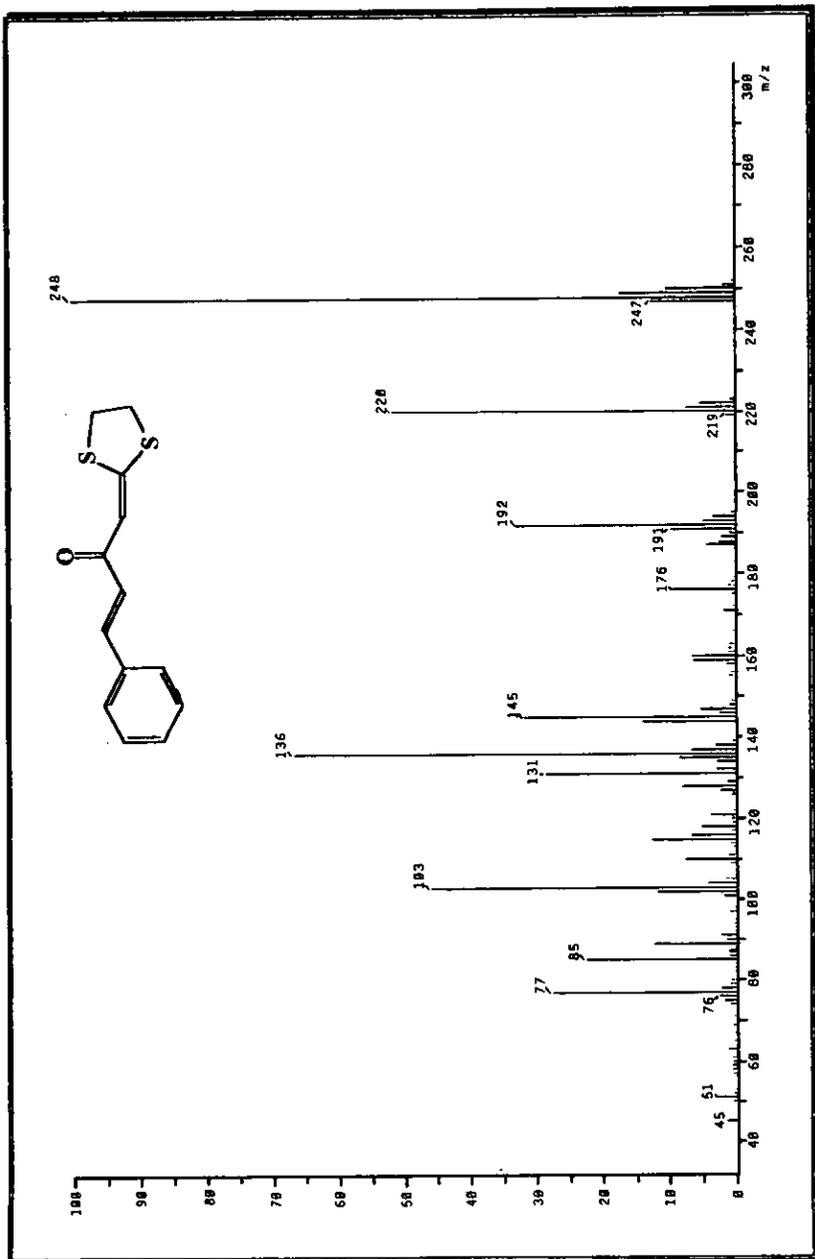
Espectro 4. Espectro de masas (impacto electrónico) para el compuesto 1.



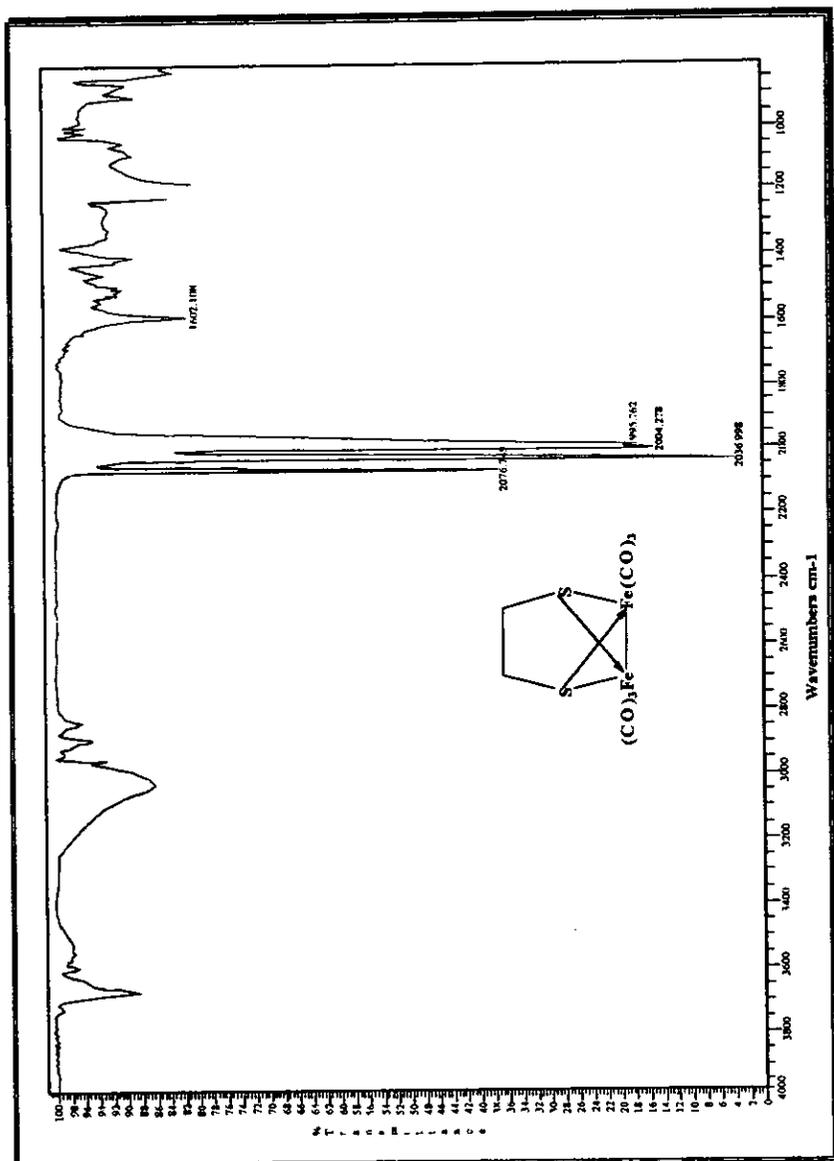
Espectro 5. Espectro de infrarrojo (disolución), para el compuesto 2.



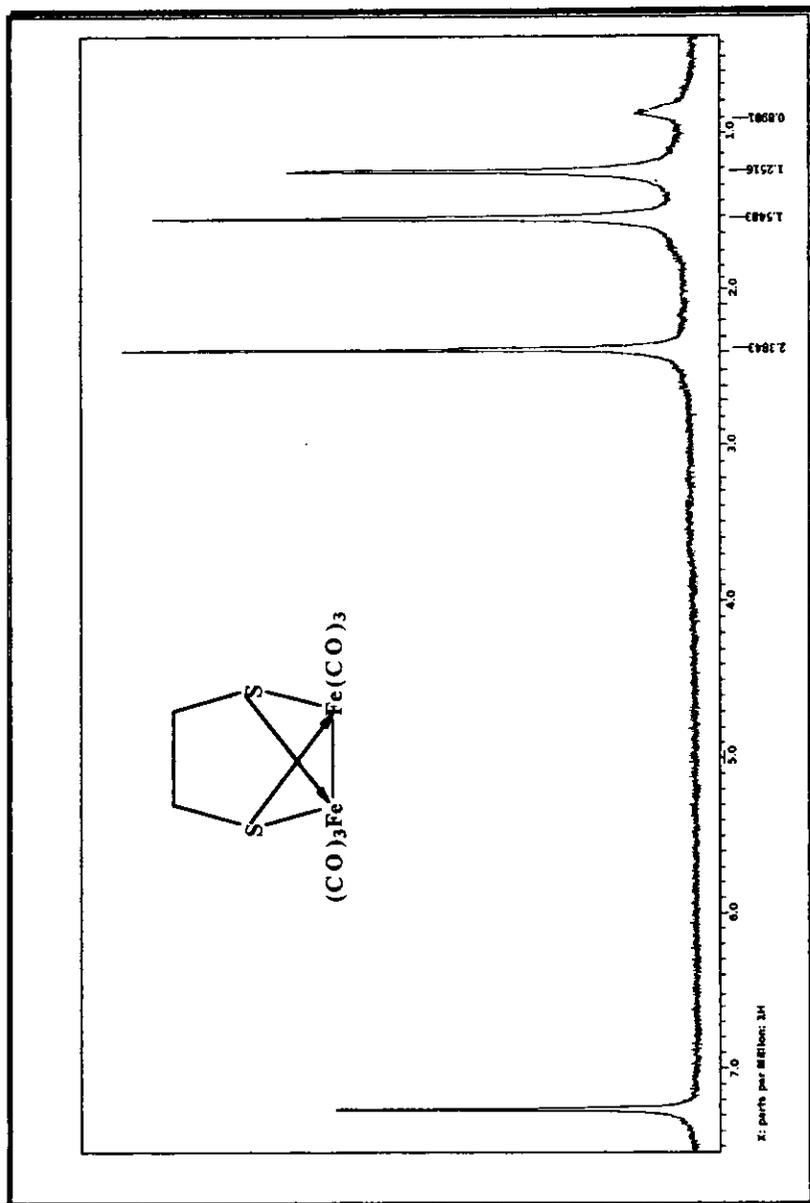
Espectro 7. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ) para el compuesto 2.



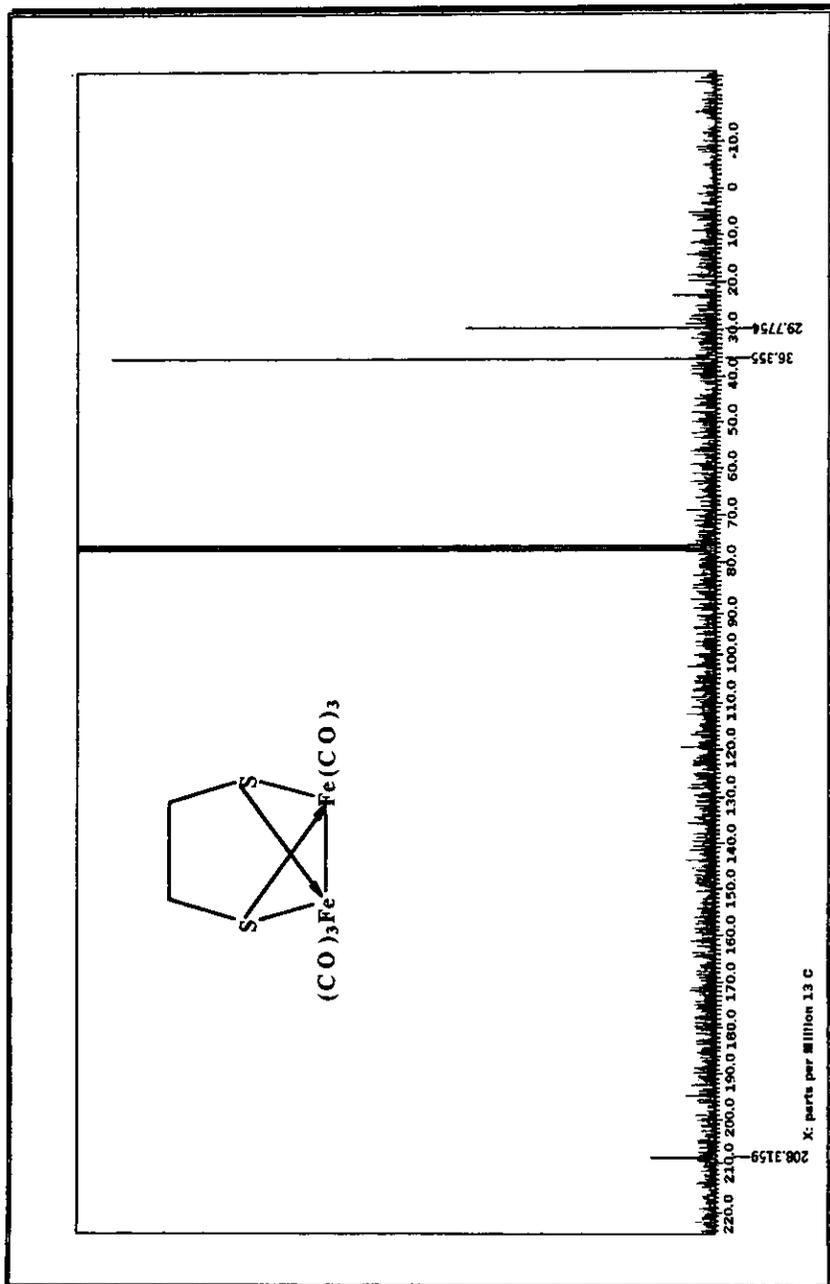
Espectro 8. Espectro de masas (impacto electrónico) para el compuesto 2.

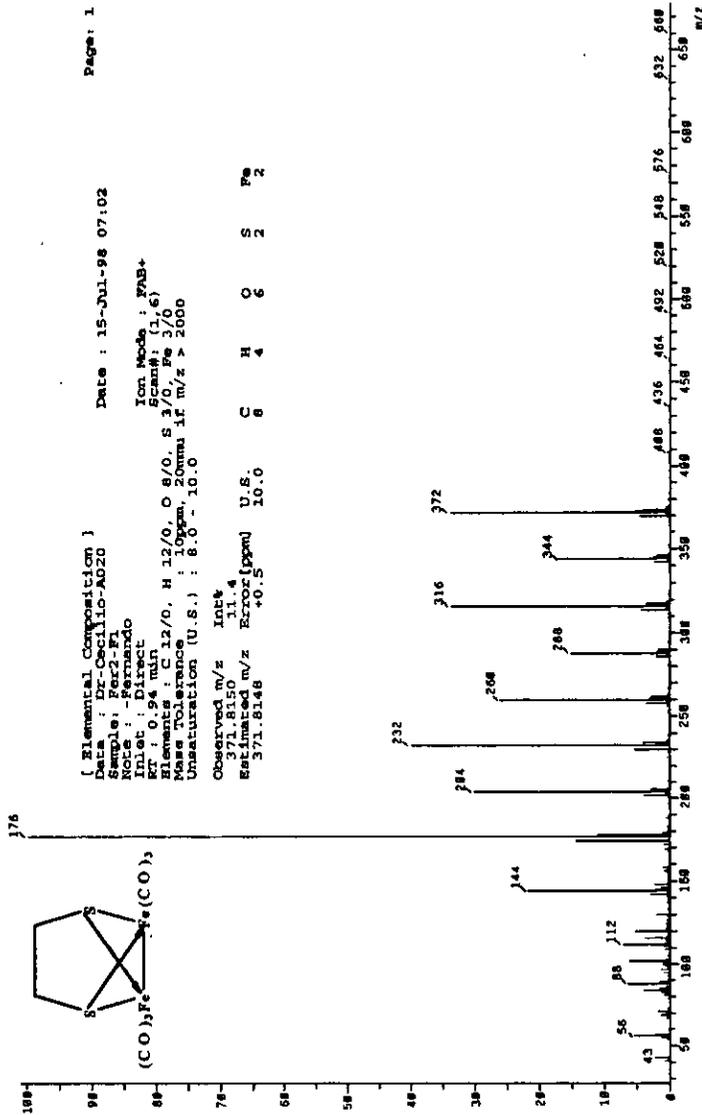


Espectro 9. Espectro de infrarrojo (disolución) para el complejo 3.

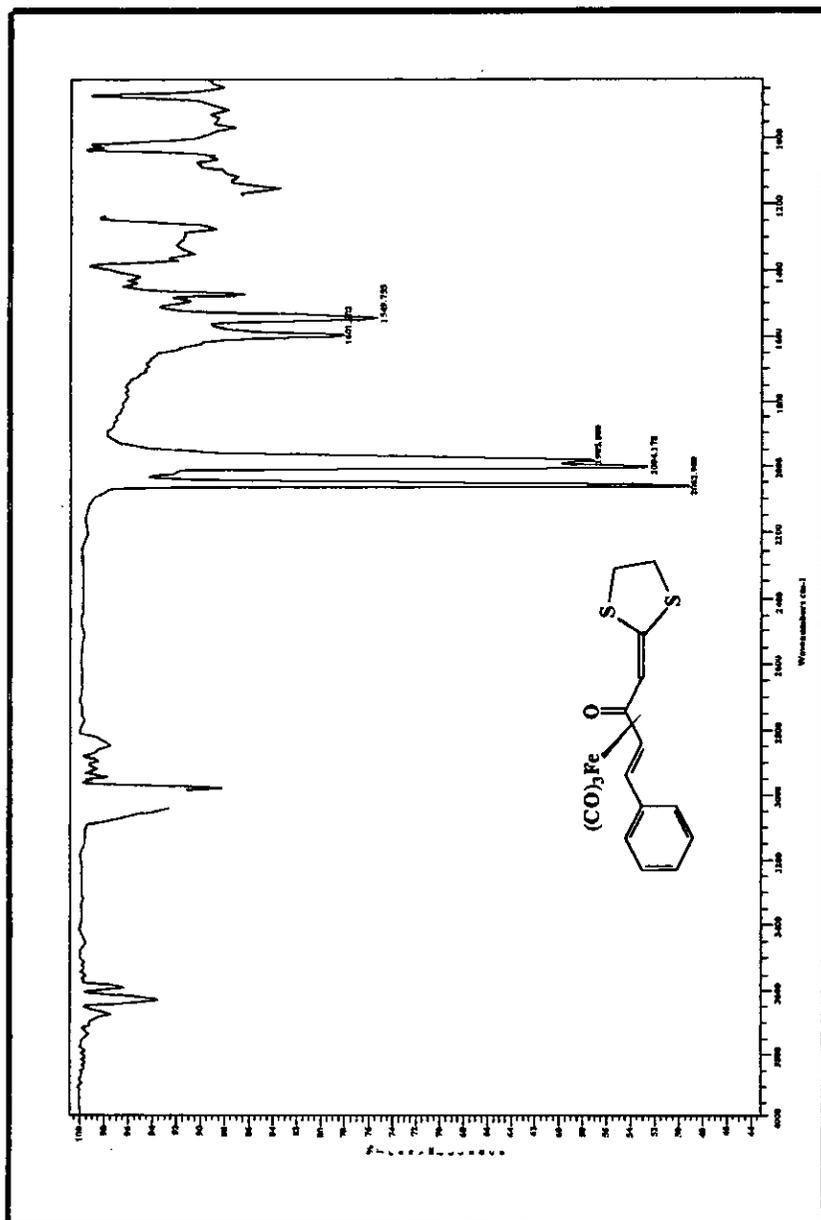


Espectro 10. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ) para el complejo 3.

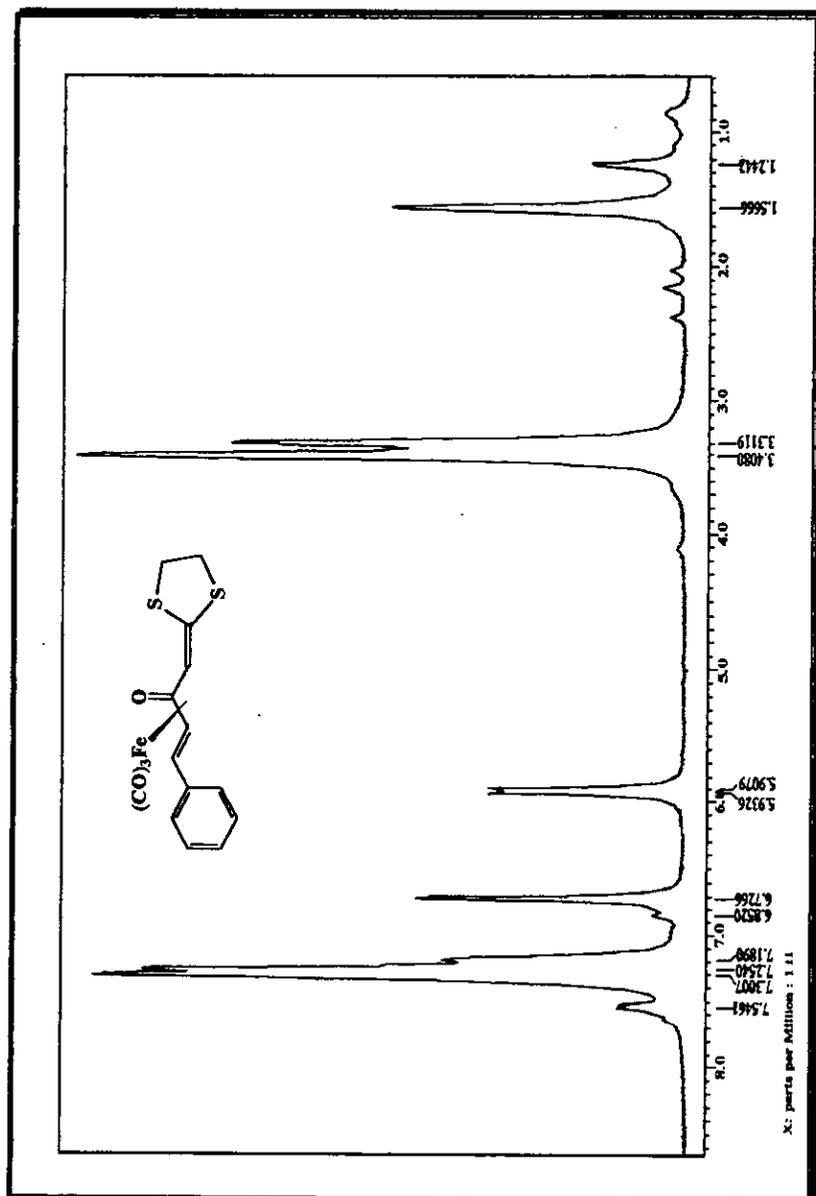
Espectro 11. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ), para el complejo 3.

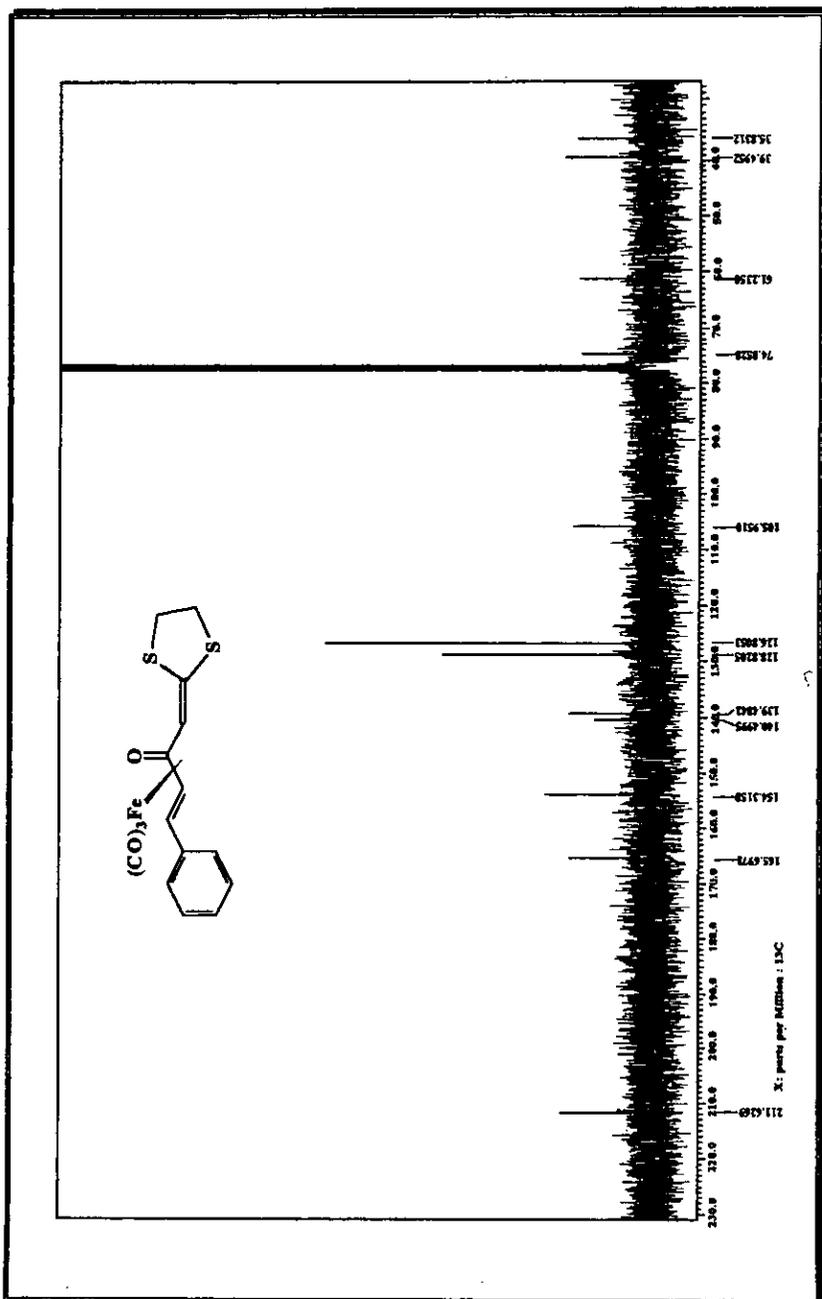


Espectro 12. Espectro de masas (impacto electrónico y masa exacta) para el complejo 3.

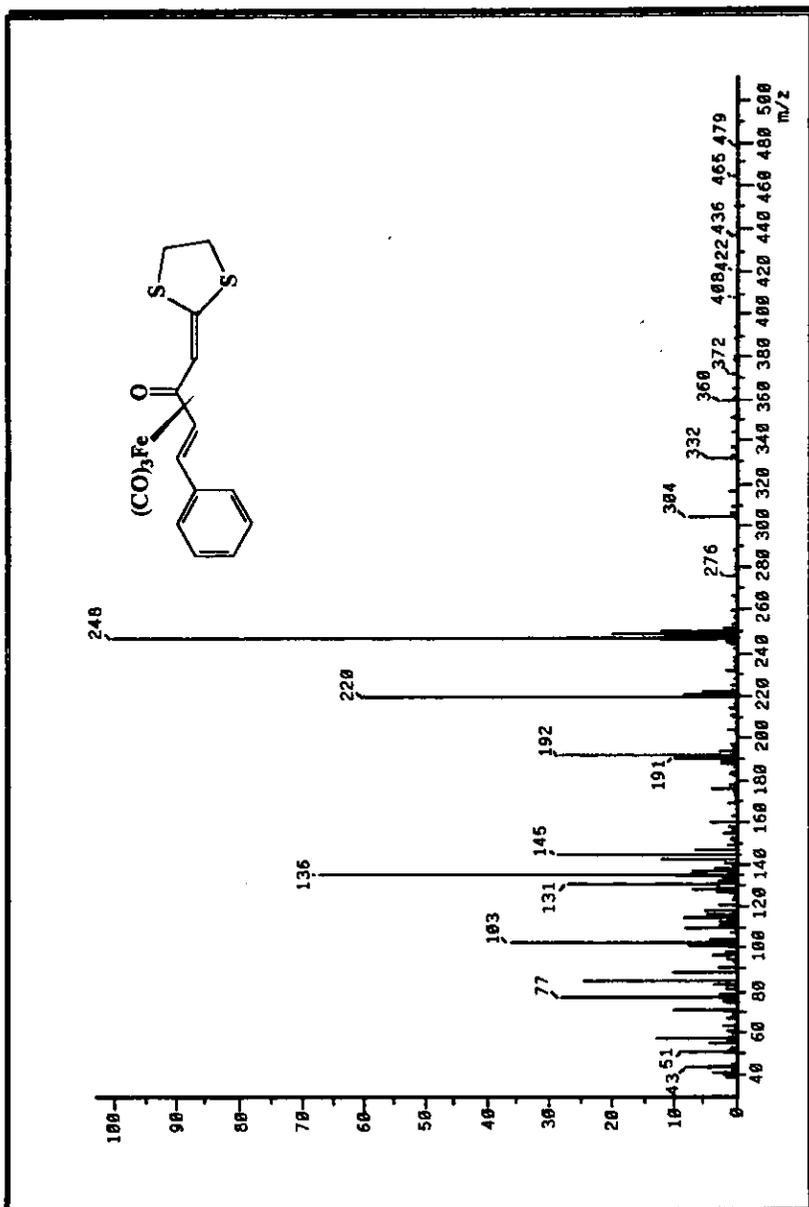


Espectro 13. Espectro de infrarrojo (disolución) para el complejo 4.

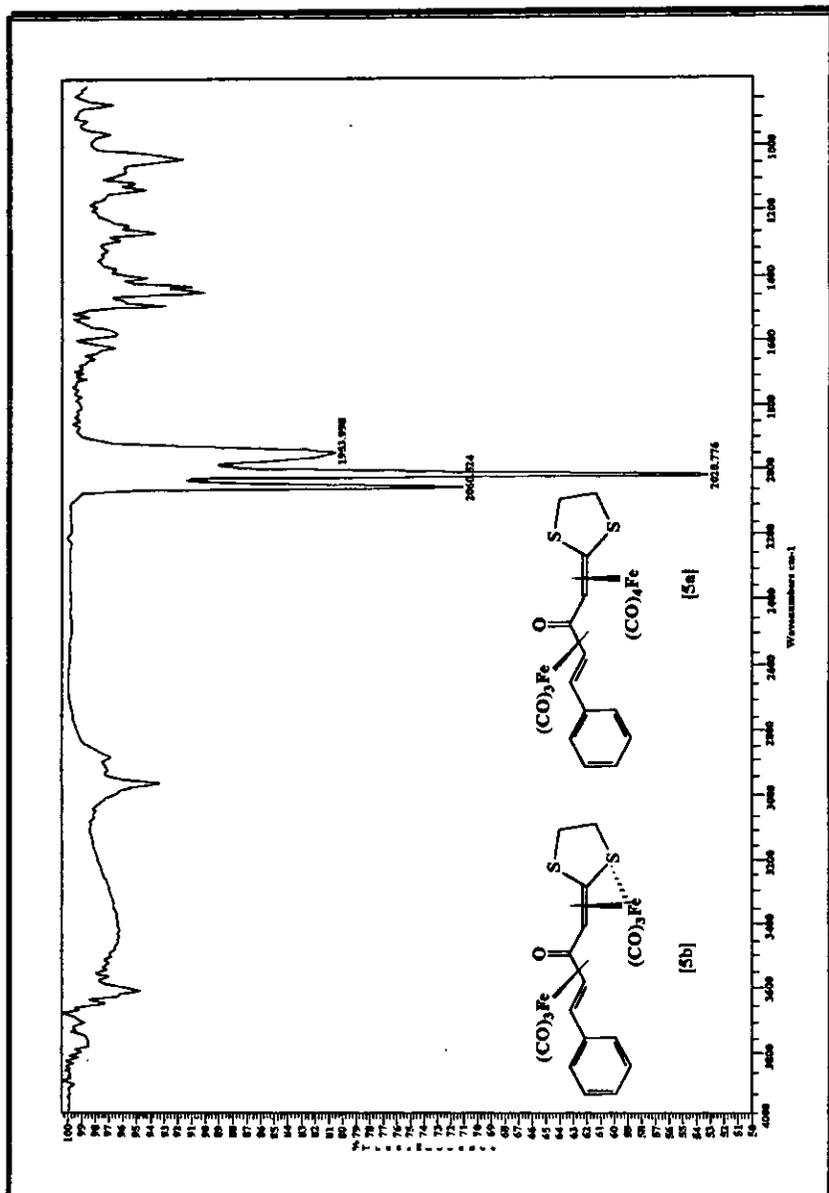
Espectro 14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (CD<sub>3</sub>Cl) para el complejo 4.



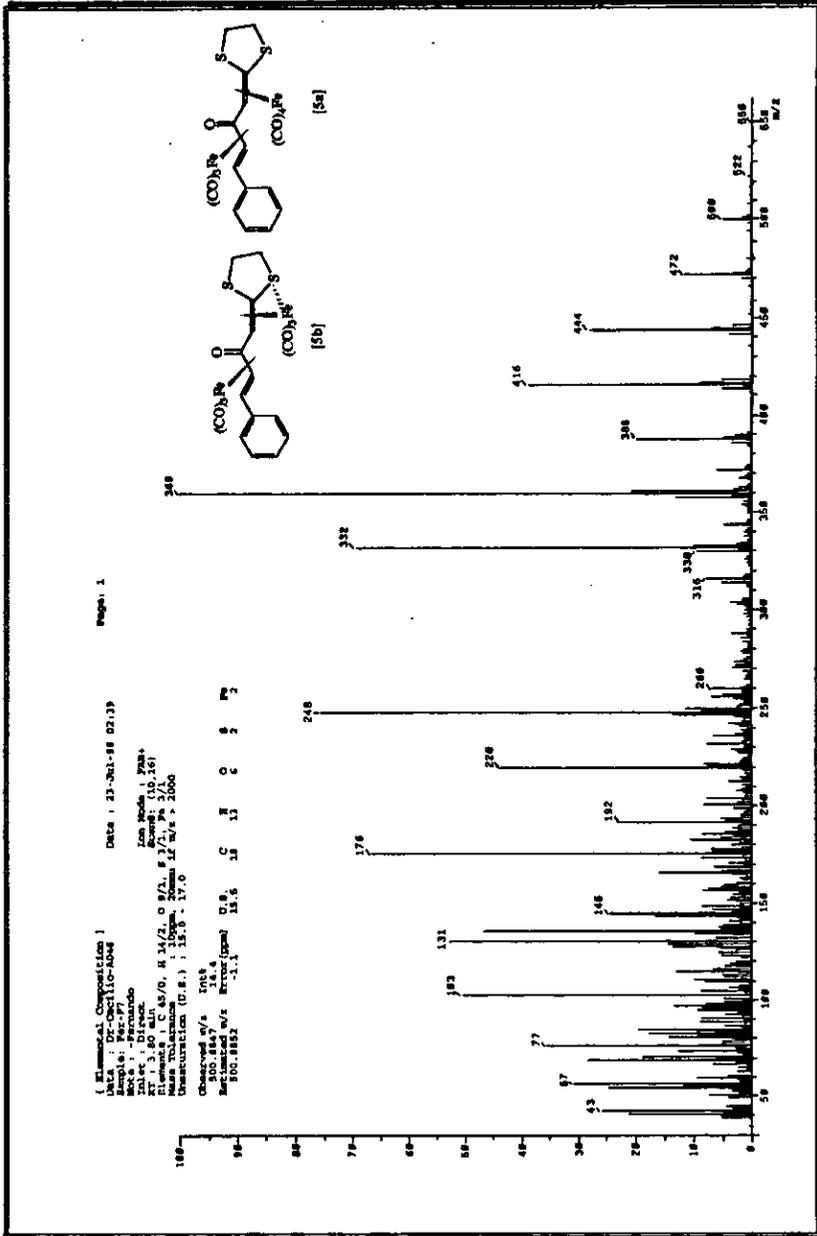
Espectro 15. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ), para el complejo 4.



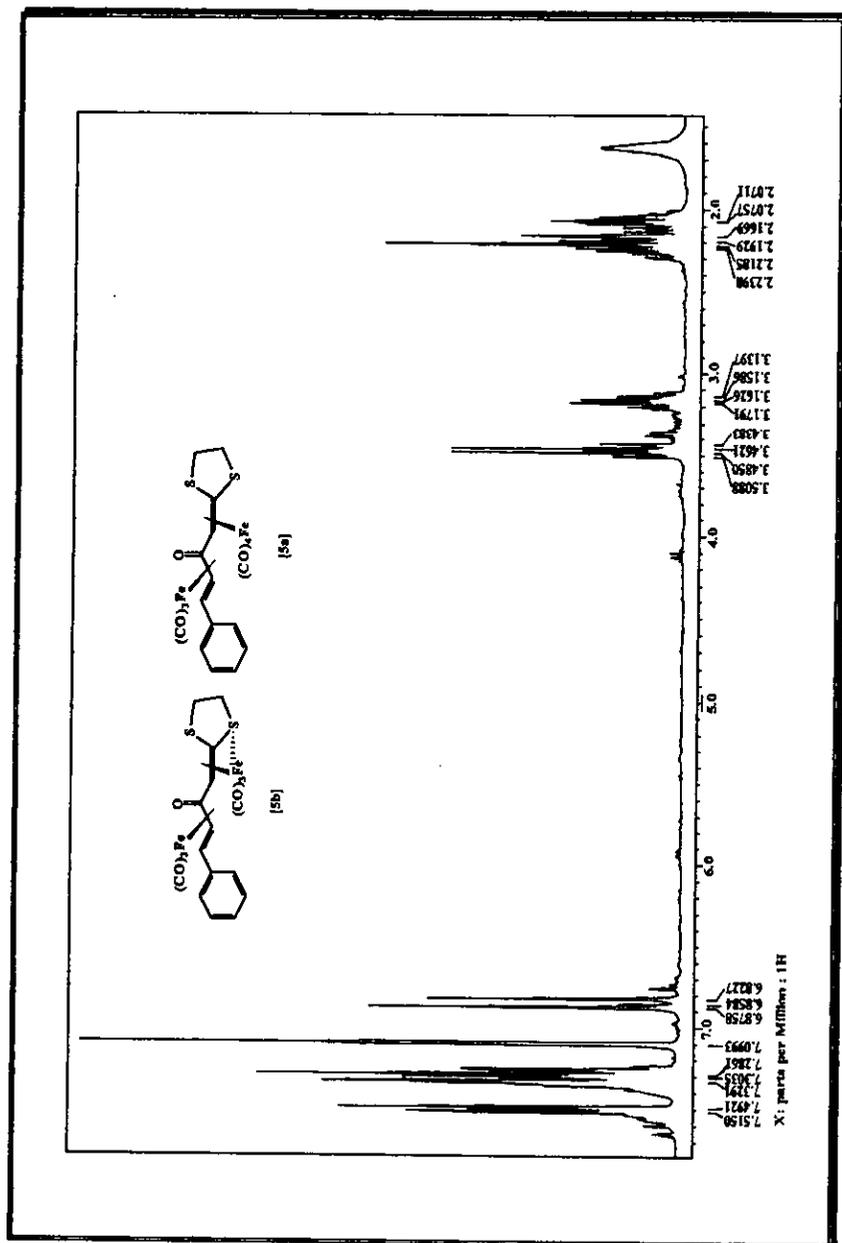
Espectro 16. Espectro de masas (impacto electrónico) para el complejo 4.



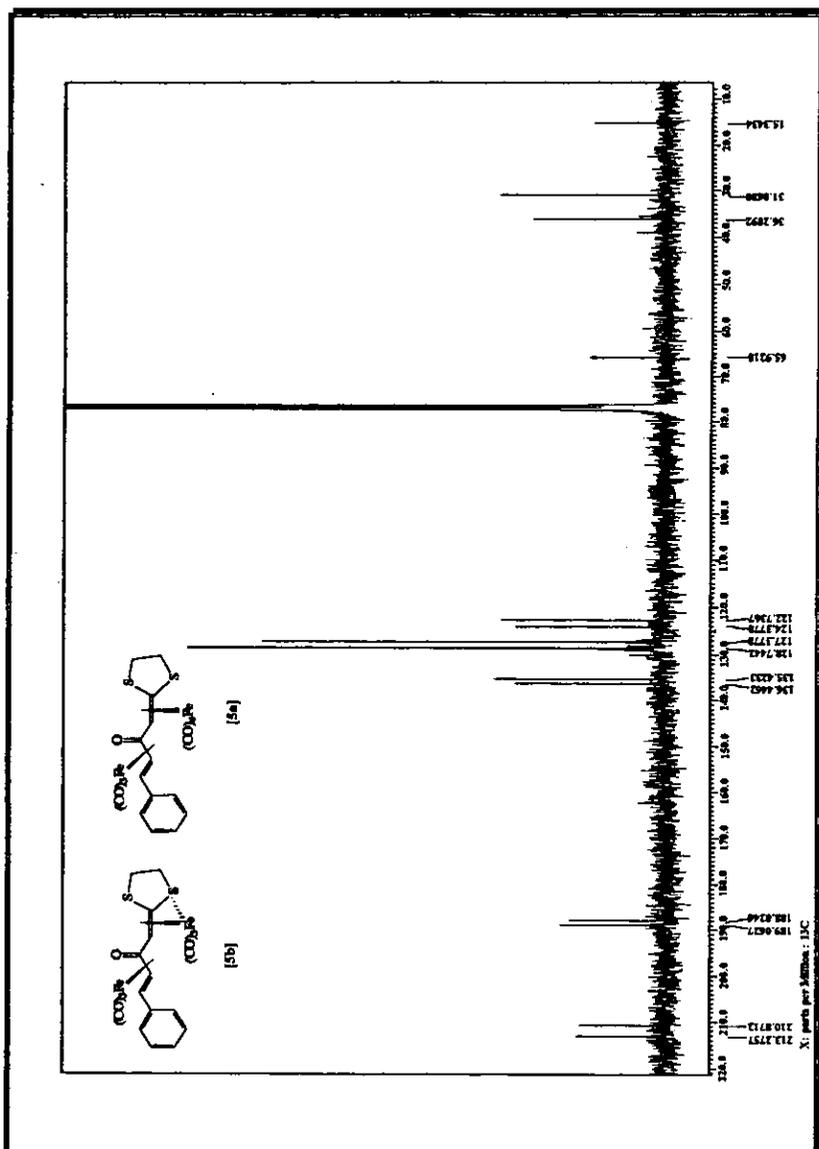
Espectro 17. Espectro de infrarrojo (disolución) para el complejo 5.



Espectro 18. Espectro de masas (impacto electrónico y masa exacta) para el complejo 5.



Espectro 19. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ) para el complejo 5.

Espectro 20. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) para el complejo 5.