



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE 2,3-DIFERROCENILCICLOPROPENONA Y
ESTUDIO DE SUS TRANSFORMACIONES QUÍMICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

MARIANA ESQUIVELZETA RABELL



MEXICO, D.F.



EXAMENOS PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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


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

Jurado Asignado:

Presidente	Prof. M. en C. José Manuel Méndez Stivalet.
Vocal	Prof. M. en C. Blas Flores Pérez
Secretario	Prof. Dr. Marcos Martínez García.
1 ^{er} Suplente	Prof. M.en C. Martha Menes Arzate.
2 ^o Suplente	Prof. Q. Elena Guadalupe Ramírez López

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química; Edificio C;
Laboratorio 6.


Asesor: Dr. Marcos Martínez García.


Supervisor Técnico: Dra. Elena Klimova


Sustentante: Mariana Esquivelzeta Rabell.

Agradecimientos

- Al CONACyT por el apoyo brindado al trabajo de investigación con clave de proyecto No 34862-E.
- A la planta de técnicos académicos del Instituto de Química por su apoyo técnico: Simón Hernández , Alejandrina Huerta, María de las Nieves Zavala, María del Rocío Patiño, Luis Velasco y Héctor Ríos.
- Al Dr. Marcos Martínez y a la Dr. Elena Klimova.

Índice

Abreviaturas	2
Introducción	3
1 Antecedentes	4
1.1 Ferroceno.....	4
1.1.1 Síntesis	6
1.1.2 Propiedades Químicas.....	7
1.1.3 Aplicaciones	9
1.2 Ciclopropenos	12
1.2.1 Síntesis	14
1.2.2 Propiedades Químicas.....	19
1.2.3 Aplicaciones.....	21
1.3 Ciclopropenonas.....	22
1.3.1 Síntesis	24
1.3.2 Propiedades Químicas.....	28
1.3.3 Aplicaciones.....	31
2 Experimental	33
2.1 Material	33
2.1.1 Equipos.....	33
2.1.2 Reactivos y Disolventes	34
2.2 Desarrollo Experimental	35
2.2.1 Síntesis de 2,3-Diferrocenilciclopropenona	35
2.2.2 Reacción de 2,3-Diferrocenilciclopropenona con metil litio.....	36
2.2.3 Reacción de 2,3-Diferrocenilciclopropenona con cloruro de etil magnesio.....	37
2.2.4 Reacción de 2,3-Diferrocenilciclopropenona con cloruro de bencil magnesio.	40
3 Discusión de Resultados	42
3.1 Ruta Sintética	42
3.1.1 2,3-diferrocenilciclopropenona.	43
3.1.2 Reacción con metil litio	47
3.1.3 Reacción con cloruro de etilmagnesio	51
3.1.4 Reacción con cloruro de bencilmagnesio.....	58
4 Conclusiones	63
Referencias.....	64
Anexos.....	69

Abreviaturas

BnMgCl	Cloruro de bencilmagnesio
bs	Señal ancha
c	Cuadruplete
° C	Grados Celsius
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
d	Doblete
EM EI ⁺	Espectrometría de masas por impacto electrónico.
EtMgCl	Cloruro de etilmagnesio
Fc	Ferroceno
HCl	Ácido clorhídrico
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
M ⁺	Ion molecular
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Masa por unidad de carga
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetro
Ph	Fenilo
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protones
ppm	Partes por millón
Py	Piridina
s	Singulete
t	Triplete
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta visible
δ	Desplazamiento químico en ppm
λ	Longitud de onda en nm
v	Número de onda en cm ⁻¹

Introducción

El ferroceno es una molécula que desde su descubrimiento ha mantenido su importancia e interés en las diferentes áreas de la ciencia. Debido a su estabilidad y la posibilidad para incorporarlo a sistemas más complejos, el ferroceno se ha convertido en un importante bloque de síntesis. Esta molécula ha sido ampliamente utilizada en catálisis asimétrica, ciencia de materiales y recientemente en la síntesis de compuestos con actividad biológica.

Por otra parte, el ciclo más pequeño que se conoce en química orgánica y por lo tanto el más estudiado teóricamente y con pocos estudios sintéticos, esto debido a su gran reactividad ocasionada por la tensión de la estructura molecular, es el ciclopropeno y de igual importancia son sus derivados. La geometría de éstos es de gran interés; en parte debido a la estructura considerablemente tensionada y al enlace inusual en el pequeño anillo. Las estructuras de este tipo de compuestos han sido estudiadas mediante métodos teóricos y experimentales.

En el presente trabajo de investigación, nosotros unimos a estas dos moléculas obteniéndose a partir de ciclopropenonas los ciclopropenos ferrocenílicos que presentan una alta estabilidad en condiciones normales.

La tesis presenta antecedentes donde se detallan las propiedades e importancia tanto del ferroceno como de los ciclopropenos, también se describen algunas metodologías más representativas de síntesis de los ciclopropenos y ciclopropenonas.

Posteriormente se describe la ruta sintética y las condiciones de reacción empleadas para la síntesis de la ciclopropenona diferrocenílica y de los ciclopropenos.

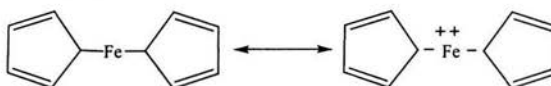
La discusión de resultados sobre la formación de la ciclopropenona y de su reactividad ante metil litio y reactivos de Grignard para la obtención de los ciclopropenos se presenta en el tercer capítulo. Finalmente se presentan las conclusiones del presente trabajo.

1 Antecedentes

1.1 Ferroceno

La química organometálica es un área de la química que ha tenido un gran desarrollo, en especial a partir de los años 50's cuando se descubrieron enlaces covalentes metal-carbono.

En general los compuestos organometálicos son aquellos que presentan un enlace entre el carbono y un metal. A inicios de la década de los 50's, dos grupos de investigación, Miller¹ y Pauson² reportaron de manera casi simultanea la síntesis del primer metaloceno denominado ferroceno,³ el cual fue llamado así por su semejanza con el benceno, la estructura del ferroceno propuesta por Pauson se muestra a continuación.



Esquema 1

En un principio se suponía que los dos grupos ciclopentadienilos se encontraban interaccionando con el átomo de hierro por medio de un enlace σ . Sin embargo posteriormente, su estructura tipo sándwich fue identificada por Wilkinson⁴ y por Pfab⁵ en 1952, donde se encontró que el enlace entre el átomo metálico y los ciclopentadienilos ocurre de tal manera que todos los carbonos de los ciclos participan en la interacción con el átomo metálico.

De esa época en adelante el interés en los metalocenos, compuestos tipo sándwich, creció tanto por los químicos teóricos como por los químicos experimentales. Estudios sobre la estructura de los metalocenos, publicados por Dunitz, Orgel y Rich⁶ demostraron por medio de difracción de rayos X que el ferroceno poseía una estructura cristalina escalonada, más tarde, en 1966 Bohn y Haaland⁷ por medio de difracción electrónica en fase gaseosa encontraron que la molécula libre se encuentra en equilibrio en una configuración eclipsada. Más tarde Haaland y Nilsson⁸ determinaron los parámetros geométricos y la barrera de rotación (0.9 ± 0.3 Kcal/mol).

El estudio de esta molécula llevó a un gran avance en la química de los compuestos organometálicos ya que el modelo de enlace covalente y del enlace coordinado fueron reemplazados al proponerse una nueva interacción entre el metal y el ligando, donde era posible establecer enlaces entre los orbitales del metal y los orbitales π del ligando; en el caso del ferroceno el átomo metálico, Fe, interacciona con los electrones en los orbitales π de los ciclopentadienilos que se localizan por arriba y por debajo del átomo metálico, a éste tipo de compuestos se les denominó metalocenos ya que presentan un comportamiento similar al del benceno (Figura 1).

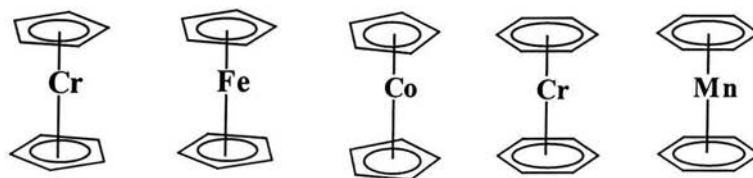
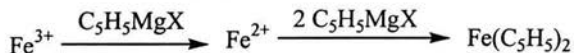


Figura 1. Metalocenos

Los metalocenos pueden presentar ligandos donadores en diferentes grados, el ciclopentadienilo puede ser donador de cinco electrones por lo que es posible tener enlaces hasta η^5 .

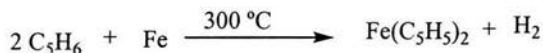
1.1.1 Síntesis

El ferroceno fue descubierto por accidente en el intento de sintetizar el fulvaleno a partir del reactivo de Grignard del ciclopentadieno, oxidando éste con Fe^{3+} ; se aisló un compuesto estable de color naranja, (esquema 2).²



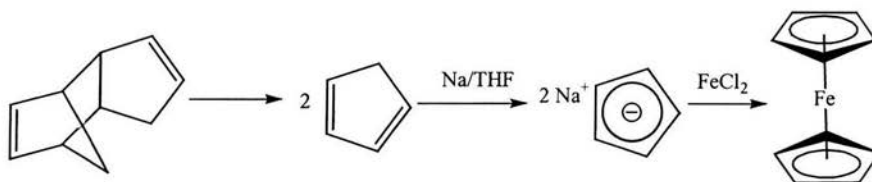
Esquema 2

Por otra parte Miller logró hacer reaccionar los vapores de ciclopentadieno con hierro reducido a una temperatura de 300°C (esquema 3).¹



Esquema 3

Otra opción para sintetizar el ferroceno fue publicada por Wilkinson quien partió de diciclopentadieno para obtener el dieno por medio de la ruptura térmica, el posterior tratamiento del ciclopentadieno con sodio formó el ion respectivo, el cual finalmente se hizo reaccionar con la sal anhidra del catión metálico, hierro, (esquema 4).⁹



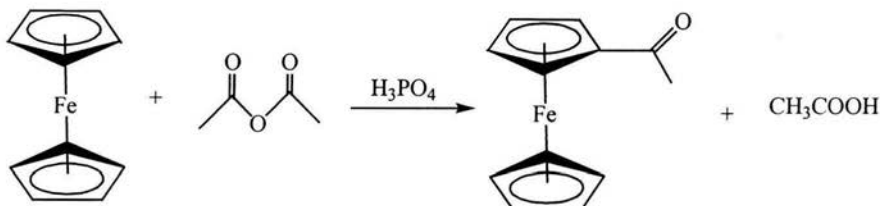
Esquema 4

El ion ciclopentadienilo es inestable frente a la hidrólisis así que es difícil su purificación, una solución a este problema fue implementar el uso de sales hidratadas de hierro en medio básico y generar el ciclopentadienuro *in situ*.

1.1.2 Propiedades Químicas

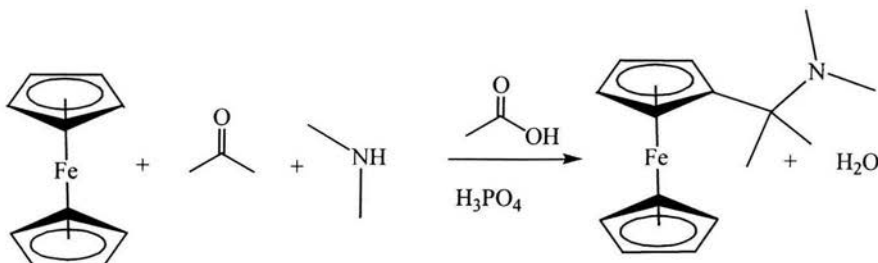
El ferroceno tiene un punto de fusión de 172-173 °C, sublima a 100 °C, es soluble en alcohol, éter y benceno, pero es insoluble en agua, y es reducido con ácido sulfúrico.

Los ciclopentadienilos en el ferroceno tienen carácter aromático; es posible comparar la aromaticidad de los metallocenos con moléculas familiares como lo son el benceno y el fenol; los metallocenos son más reactivos que el benceno frente a los agentes electrofílicos, por ejemplo en la acilación del ferroceno con el anhídrido acético utilizando al ácido fosfórico como catalizador, (esquema 5). Esto indica que los electrones de los ciclopentadienos presentes en el ferroceno se encuentran más disponibles que en el benceno; esto fue confirmado cuando se demostró que la velocidad de acetilación del ferroceno es 10^6 veces más rápida que la del benceno.



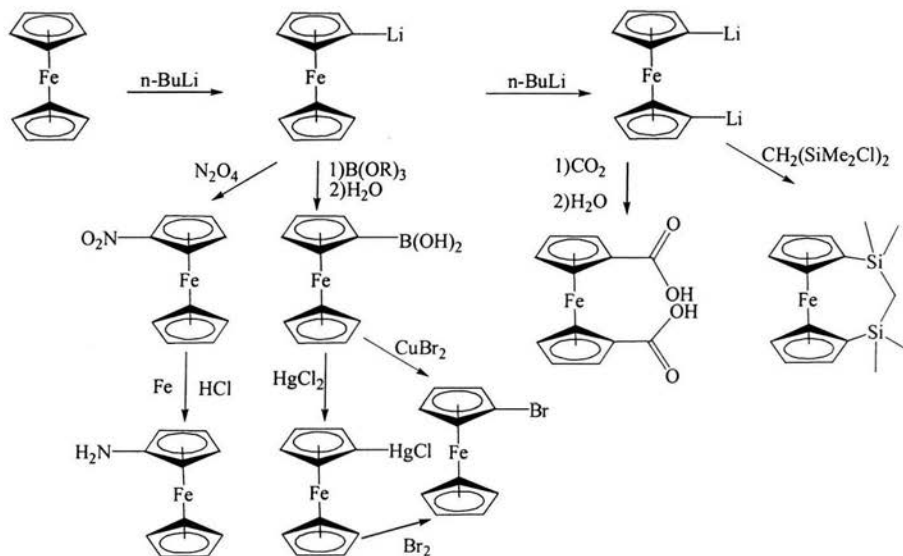
Esquema 5

También es posible llevar a cabo la condensación de Mannich, de modo que se puede decir que el ferroceno es más parecido al tiofeno o al fenol (esquema 6).



Esquema 6

El átomo de hierro en la molécula se encuentra como Fe(II) y puede ser oxidado a Fe (III) en medios ácidos, como los que son requeridos en los métodos convencionales para realizar la bromación y la nitración, pero esto no quiere decir que dichos derivados no puedan ser obtenidos. Con la finalidad de evitar estas condiciones se han desarrollado metodologías alternativas, por ejemplo, mediante el uso del ferroceno litiado, el cual se puede obtener utilizando n-Butil-litio en éter, y a partir de éste se pueden obtener gran cantidad de derivados (esquema 7).



Esquema 7

1.1.3 Aplicaciones

A más de medio siglo de su descubrimiento, el ferroceno aún mantiene su importancia e interés en las diferentes áreas de investigación. Debido a su estabilidad y los métodos para incorporarlo a sistemas más complejos, el ferroceno se ha convertido en un importante bloque de síntesis.

Esta molécula ha sido ampliamente utilizada en catálisis asimétrica,¹⁰ ciencia de materiales y recientemente en la síntesis de compuestos con actividad biológica.¹¹

Los derivados ferrocenílicos han sido utilizados como plataformas para una gran variedad de ligandos en complejos utilizados para transformaciones catalíticas¹² como inductor quiral en catálisis asimétrica (Figura 2). El éxito de estos sistemas es atribuido al impedimento estérico que presenta el grupo ferrocenílico y la direccionalidad bastante limitada de los vectores quelato impuestos por la rigidez relativa del metaloceno. Muchos ligandos ferrocenílicos contienen una combinación de quiralidad central y plana lo que los hace útiles en catálisis asimétrica.

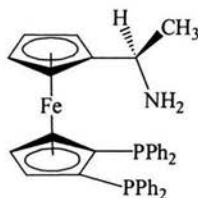
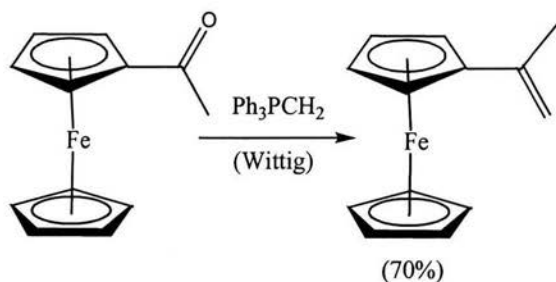


Figura 2

Existe un interés creciente de la comunidad científica en el diseño y la síntesis de moléculas orgánicas que contengan centros metálicos y cadenas conjugadas.¹³ Ha sido demostrado que cadenas moleculares que constan de fragmentos bimetálicos con diferentes valencias o bloques de compuestos organometálicos con propiedades oxido reductoras unidas por cadenas de carbono pueden ser utilizadas en electrónica molecular, dispositivos optoelectrónicos. Se ha reportado la importancia de los alquenos y dienos ferrocenílicos como sustratos para la síntesis de copolímeros y homopolímeros los cuales son utilizados como materiales para recubrir aeronaves espaciales y así incrementar su resistencia a la fotodegradación (Esquema 8).¹⁴



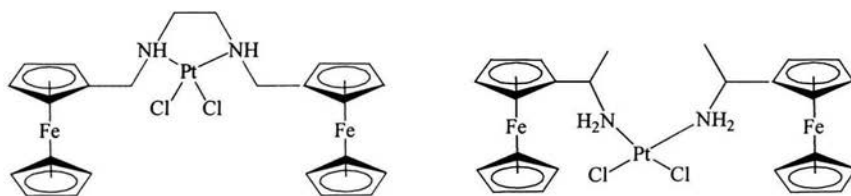
Esquema 8

Como se mencionó anteriormente, el ferroceno actúa como un compuesto fenólico con una densidad electrónica alta, lo que lo ha hecho útil como precursor en la síntesis de diferentes éteres corona. Además han sido sintetizados y caracterizados una gran variedad de macrociclos, criptofanos, y cavitandos que contienen un ferroceno en su estructura.¹⁵

Durante mucho tiempo la medicina y otras áreas biológicas han centrado su atención en el uso de complejos de metales de transición; un ejemplo exitoso es el uso de complejos de platino como agentes antitumorales (Figura 3). La incorporación del grupo ferrocénico a un sistema orgánico, con frecuencia genera propiedades biológicas inesperadas lo que se adjudica a su permeabilidad en las membranas y a su metabolismo anormal,¹⁶ además su estabilidad y su carácter inocuo es de particular importancia al proveer drogas compatibles.

Una de las aplicaciones más recientes de los derivados ferrocénicos es la inmovilización en una película de poli pirrol conductor, de la glucosa oxidasa y el ferrocencarboxilato, esto fue realizado para formar un biosensor simple usado para medir glucosa. Drey y Stewart a partir del ferrocenilmetanol y la L-cisteína en presencia de ácido trifluoroacético sintetizaron el compuesto S-ferrocenilmetil-L-cisteína.¹⁷

A partir de la N,N-diferrocenilmetiletendiamina y el hidróxido de 1-ferroceniletilamina K_2PtCl_4 se obtuvieron los compuestos **a** y **b** de la figura 3, posibles agentes antitumorales.



a

b

Figura 3

1.2 Ciclopropenos

Uno de los compuestos más estudiados teóricamente y con pocos estudios sintéticos, ésto debido a su gran reactividad ocasionada por la tensión de la estructura molecular, es el ciclopropeno y sus derivados.

La geometría de éstos es de gran interés; en parte debido a la estructura considerablemente tensionada y al enlace inusual en el pequeño anillo. Las estructuras de este tipo de compuestos han sido estudiadas mediante una gran cantidad de métodos teóricos y experimentales, en la figura 4 se muestran los valores calculados de los ángulos de enlace del propeno y el ciclopropeno.^{18,19}

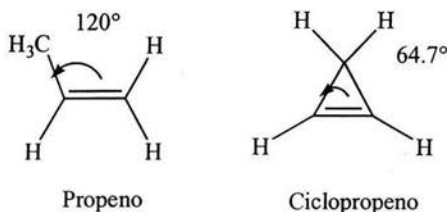


Figura 4

Freundler fue uno de los primeros en reportar la síntesis del ciclopropeno por pirólisis del furoato de bario,²⁰

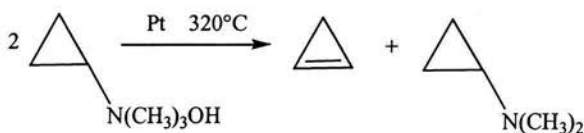
Se sabe que la introducción de un grupo ferrocénflico como sustituyente en el anillo de los ciclopropenos cambia marcadamente sus propiedades. Esto es más evidente en el caso de los 3-ferrocenilciclopropenos²¹. Así el 3-ferrocenil-3-isopropilciclopropeno que sufre una transposición a 3-ferrocenil-4-metilpenta-1,3-dieno en soluciones a condiciones atmosféricas $20^\circ C$.

La apertura del anillo en 3,3-diferrocenilciclopropeno a $20^\circ C$ da como resultado el 3-ferrocenil-1H-ciclopentaferroceno. De manera similar el 3-aryl-1,2,3-triferrocenilciclopropenos llevan a cabo transposiciones en condiciones suaves ($50^\circ C$ cloroformo) a productos de alquilación de los sustituyentes arilo y ferrocenilo. La alquilación estereoselectiva intramolecular de los sustituyentes arilo solo ocurre en transformaciones de 3-fenil y 3-naftil-3-ferrocenilciclopropenos a los correspondientes

ferrocenilidenos en altas temperaturas (condiciones atmosféricas, 80°C). los datos sobre las propiedades de cicloproenos que contienen sustituyentes ferrocenílicos solo en las posiciones 1 y 2 del anillo, son muy escasos; solamente 2-ferrocenil-1,3-difenil-²² y 1-ferrocenil-1,3-difenilcicloproenos²³ han sido descritos hasta ahora, el último ha sido utilizado en la síntesis del catión 1-ferrocenilciclopropílico²⁴ y para examinar la habilidad del ferroceno para estabilizar el centro catiónico en el anillo^{25,26}.

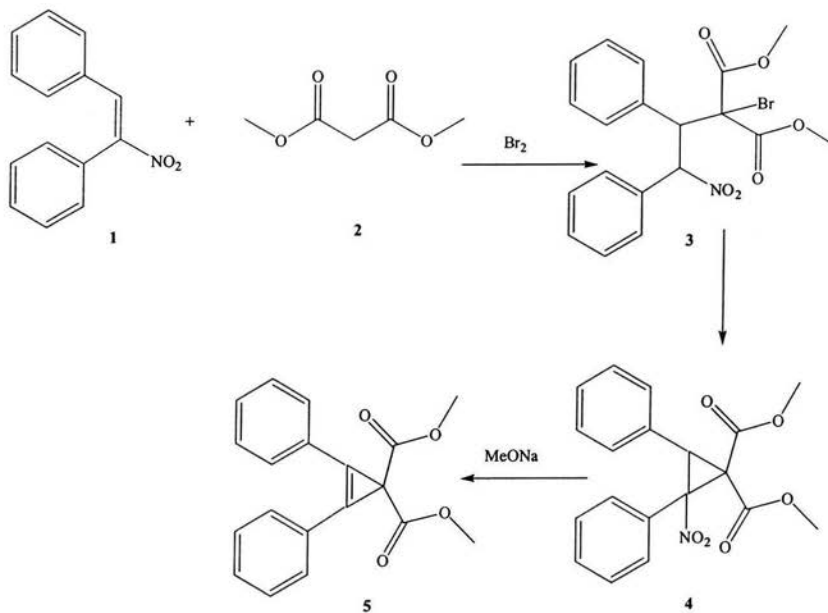
1.2.1 Síntesis

En 1922 Dejanov y Doyarenko²⁷ reportaron la síntesis del ciclopropeno por medio de la degradación térmica a 320°C del hidróxido de ciclopropiltrimetil amonio utilizando como catalizador al platino.



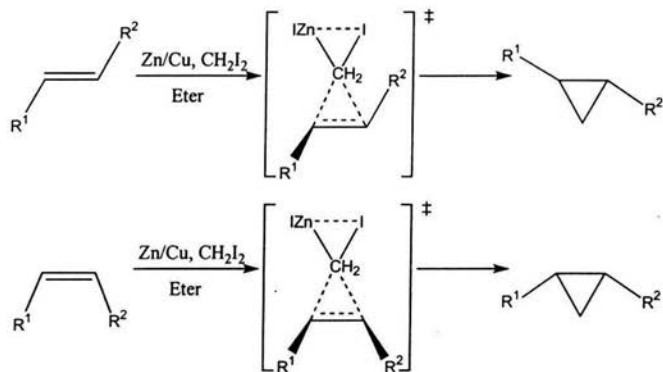
Esquema 9

En 1930, Kohler y Darling²⁸ mostraron que el ciclopropeno puede ser obtenido por eliminación de ácido nitroso de los derivados del nitrociclopropano, el cual fue preparado por adición tipo Michael del malonato de dietilo sobre el nitroeteno (1) en presencia de un exceso de bromo, obteniéndose el ester bromobenzalmalónico (3). La sustitución intramolecular del bromo conduce al nitrociclopropano (4), el cual fue tratado con metóxido de sodio para formar el ciclopropeno (5),²⁹ de acuerdo al esquema siguiente:



Esquema 10

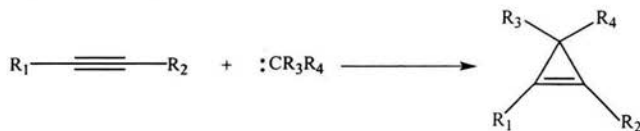
Los polihalometanos han sido ampliamente utilizados en reacciones de adición³⁰ y para reacciones de ciclopropanación³¹ con olefinas. La fotólisis con rayos UV de diiodometano en presencia de olefinas produce compuestos ciclopropanados en buenos rendimientos y la reacción es estereoespecífica,³² la falta de reacciones de inserción C-H y que sean estereoespecíficas indica que las especies carbenoides no están libres, el diiodometano reacciona en un paso con etileno para formar el ciclopropano y una molécula de yodo como grupo saliente. En 1929 Emschwiler³³ publicó que la reacción de diiodometano con Zinc generaba especies iodometilzinc, treinta años después Simmons³⁴ utilizó este reactivo (IZnCH_2I) en la reacción de ciclopropanación de olefinas, ésta reacción es estereoespecífica³⁵ (Esquema 11).



Esquema 11

Algunos catalizadores utilizados en la ciclopropanación de olefinas también han servido en las reacciones de ciclopropanación de alquinos. Por ejemplo, el complejo homoescorpionato³⁶ borato de hidrottris(3,5-dimetilpirazol-1-il)-Cu (C₂H₄) y el borato de hidrottris(3,5-dimetilpirazol-1-il)-Cu pueden ser utilizados para sintetizar compuestos ciclopropanados. En trabajos recientes se ha informado que el uso de catalizadores de Cu(I) que contienen boratos de trispirazoil como ligandos conduce a buenos resultados en la obtención de ciclopropenos.³⁷

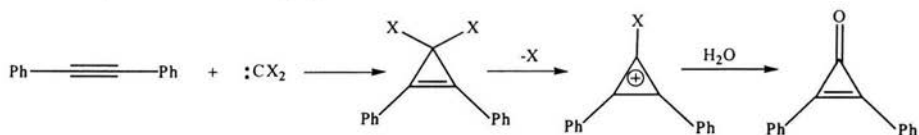
Un método ampliamente utilizado en la síntesis de ciclopropenos es la adición de carbenos o carbenoides a un alquino, en este método la naturaleza del alquino representa una limitante importante, esquema 12.



Esquema 12

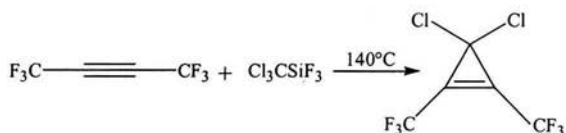
Es posible sintetizar dihalociclopropenos y halociclopropenos si se hace reaccionar de este modo el clorocarbeno o bromocarbeno,³⁸ el dihalocarbeno generado térmicamente o fotoquímicamente se adiciona al alquino, conduciendo al ciclopropeno, el cual se aísla fácilmente y se obtiene en rendimientos satisfactorios, éste tipo de compuestos fácilmente

eliminan el halógeno para producir un catión ciclopropenílico, el cual por medio de una hidrólisis produce una ciclopropenona.



Esquema 13

Birchal publicó la obtención del 3,3-dicloro-1,2-bis(trifluorometilciclopropeno) por medio de la pirolisis del triclorometil trifluorosilano a 140 °C en presencia de perfluoro-2-butino,³⁹ con un rendimiento del 93 %. Se muestra en el esquema 14.

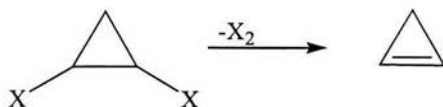


Esquema 14

La descomposición térmica de diaziridinas produce carbenos los cuales reaccionan con alquinos no terminales para producir ciclopropenos.⁴⁰

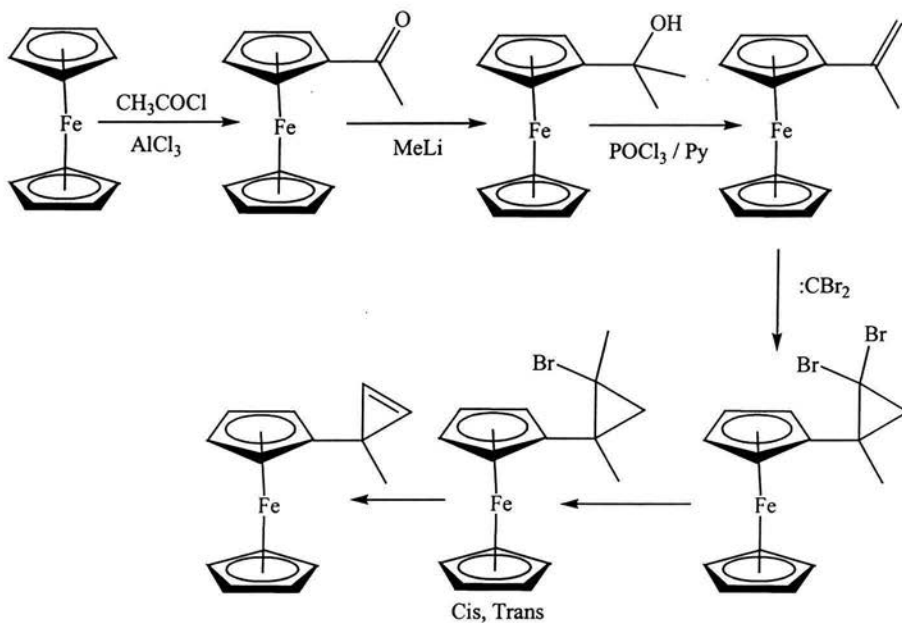
Otra fuente de ciclopropenos son las especies que pueden producir carbenos α,β -insaturados por ejemplo los compuestos diazoalílicos.⁴¹

Una ruta de síntesis muy empleada para este tipo de moléculas es la eliminación de ciclopropanos dihalogenados como se muestra en el esquema 15,⁴² en general esta reacción se lleva a cabo en disolventes apróticos como el THF y el DMSO.



Esquema 15

En nuestro grupo de investigación se ha realizado la síntesis de cicloproenos ferrocénicos 3,3 sustituidos, la cual involucra un gran número de etapas como se muestra en el esquema siguiente:

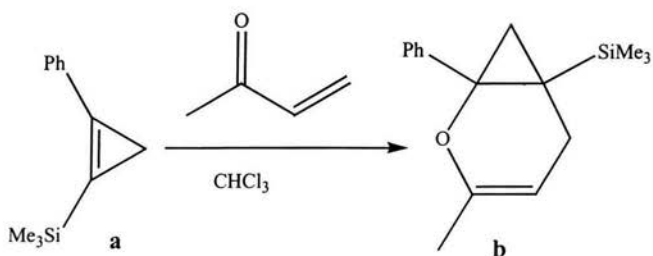


En los últimos años se han desarrollado nuevas metodologías que constan de un número menor de etapas. En el presente trabajo de investigación se estudiarán nuevas rutas para la obtención de cicloproenos.

1.2.2 Propiedades Químicas

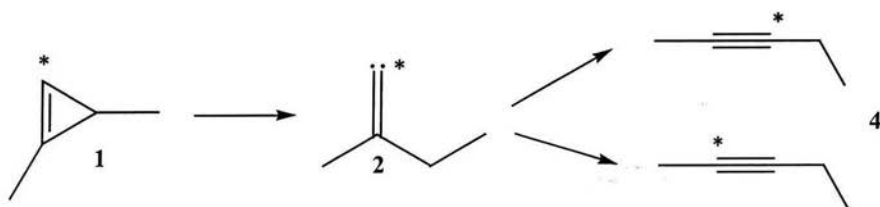
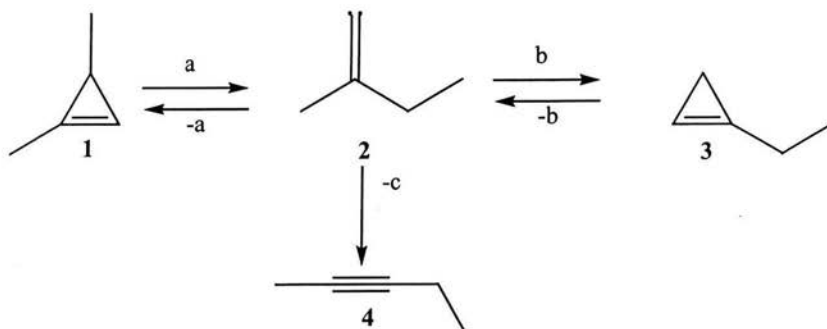
Existen pocos informes sobre la reactividad de los ciclopropenos, las más estudiadas son las reacciones de cicloadición y los procesos fotoquímicos y térmicos.

Debido a la presencia de una doble ligadura en el pequeño ciclo éste tipo de compuestos pueden comportarse como dienófilos y participar en reacciones de cicloadición, por ejemplo el ciclopropeno **a** en la figura siguiente (Esquema 16), puede ser tratado con un exceso de metilvinilcetona en cloroformo por 4 horas a 20 °C para obtener el aducto **b**, con un rendimiento del 87%.⁴³



Esquema 16

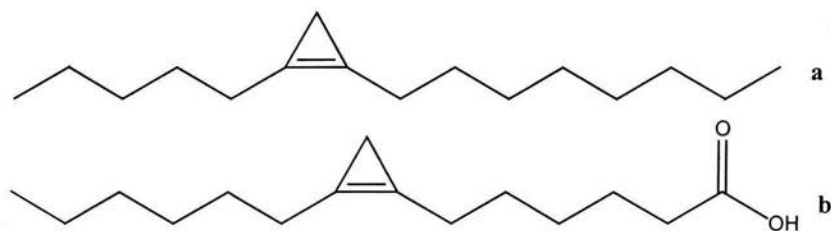
En general los ciclopropenos sufren isomerización térmica bajo condiciones suaves para convertirse en acetilenos. Jones⁴⁴ publicó la evidencia que respalda la hipótesis sobre el vinilideno. Él indicó que la interconversión del 1,3-dimetilciclopropeno al 1-etilciclopropeno, necesariamente era vía el 1-etil-1-metilvinilideno, (estructuras **1**, **3**, y **2** respectivamente, del Esquema 16); Jones observó que la formación de los productos estables por inserción C-H, el 1,3-dimetilciclopropeno y el 1-etilciclopropeno, sufrían una migración de un grupo alquilo para producir 2-pentino (compuesto **4** del Esquema 17), ya sea por migración de un grupo metilo o etilo.⁴⁵



Esquema 17

1.2.3 Aplicaciones ciclopropenos

Entre las aplicaciones de los ciclopropenos se encuentra reportada la actividad biológica de los ácidos grasos que contienen en su estructura un anillo ciclopropenílico, dos ejemplos de este tipo de biomoléculas son el ácido malvático y el estercúlico, ambos son potentes inhibidores de la desnaturalización Δ^9 de ácido esteárico a oleico y son capaces de inhibir la desnaturalización Δ^9 de diferentes ácidos alifáticos C₁₂ a C₂₀. Fogerty ⁴⁶ reportó varios ácidos sintéticos de éste tipo y encontraron que solamente aquellos con el anillo en los carbonos C-9 o en C-10, muestran actividad biológica, esquema 18



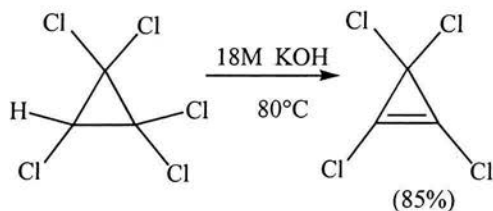
Esquema 18

En 1998 Müller e Imogai reportaron la ciclopropenación de aminas y haluros propargílicos, así como la síntesis enantioméricamente pura de ciclopropenos y ciclopropanos análogos a los ácidos γ -aminobutíricos (GABA); estos análogos son importantes inhibidores de neurotransmisores en los mamíferos, el interés surge de la incapacidad del GABA para alcanzar el tejido blanco.⁴⁷

1.3 Ciclopropenonas

La primera ciclopropenona reportada fue la difenil ciclopropenona en 1959 por Breslow et. al.⁴⁸ y Vol'pin et. al.⁴⁹

Los ciclopropenos halogenados representan casi en su totalidad la fuente más importante de derivados ciclopropenílicos. Tobey y West,⁵⁰ reportaron la síntesis del tetraclorociclopropeno, el cual se obtuvo por dehidrocloración del pentaclorociclopropano,⁵¹ éste último se hace reaccionar con hidróxido de potasio acuoso manteniendo una temperatura de 80-85°C, la emulsión es enfriada, y posteriormente se hace reaccionar con HCl concentrado hasta obtener un pH de 2 y así romper la emulsión; la fase orgánica es separada y destilada para obtener el ciclopropeno tetrahalogenado (85%) el cual es un líquido incoloro, lacrimógeno, con un punto de ebullición de 130 °C (Esquema 19).



Esquema 19

El catión ciclopropenílico es el miembro más pequeño de los sistemas aromáticos. Desde la primera síntesis del perclorato de trifenilciclopropenilo por Breslow⁵² numerosas investigaciones se han desarrollado en torno a este tipo de cationes⁵³. A pesar de la gran tensión en esta molécula, la cual posee dos electrones π sobre tres orbitales 2p, se sabe que tiene una estabilidad termodinámica apreciable debido a su aromaticidad. Un parámetro empírico utilizado para medir la estabilidad termodinámica de los carbocationes es el valor de pK_{R^+} que corresponde al valor de pH de la solución donde la mitad del carbocatión presente ha sido neutralizado; el intervalo para el catión ciclopropenílico con diferentes sustituyentes es desde -0.67 a 10.0.⁵⁴

El estudio de los cationes ciclopropenílicos ha sido desarrollado en gran parte con intereses teóricos desde el punto de vista de la fisicoquímica orgánica. También se ha

vuelto importante en síntesis; por lo tanto no solo se han sintetizado derivados, también se han llevado a cabo reacciones novedosas con este tipo de moléculas. Desde hace una o dos décadas se ha venido desarrollando la química organometálica alrededor de éstas.

El comportamiento químico de las ciclopropenonas es afectado por su naturaleza polarizada, la contribución de las estructuras resonantes, en una de las cuales una carga negativa es localizada sobre el oxígeno. Esto produce una nucleofilicidad mayor a la de un grupo carbonílico normal, Figura 5.⁵⁵

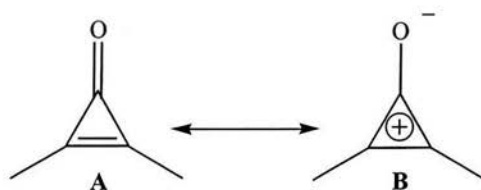


Figura 5

La reactividad de las ciclopropenonas se puede explicar en general debido a que la tensión del anillo es liberada en la mayoría de las reacciones. Aún es tema de debate el balance existente entre la característica aromática y la tensión del anillo, y cual controla la estabilización.⁵⁶

Las ciclopropenonas son de naturaleza anfifílica, reaccionan fácilmente con reactivos nucleofílicos y electrofílicos., con reactivos dipolares y compuestos con sistemas π reactivos.

La 2,3-difenilciclopropenona fue sintetizada como un producto secundario (7%) en 1979 por Agranat I. y su grupo de trabajo⁵⁷

1.3.1 Síntesis

La síntesis directa de los cationes ciclopropenílicos es, de manera resumida, la combinación de sistemas C_1 y C_2 , por ejemplo como ya lo había mencionado la adición de un carbeno o carbenoide a una triple ligadura y una ionización del ciclopropeno al catión. Una alternativa es la dehidrohalogenación de halociclopropanos, o utilizando reactivos organometálicos en las ciclopropenonas. Una de las reacciones utilizadas incluye el uso de una reacción tipo Friedel-Crafts del catión triclorociclopropenilo (Figura 6), el cual fue descubierto por R. West.⁵⁸

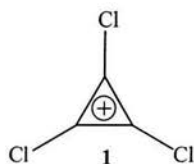
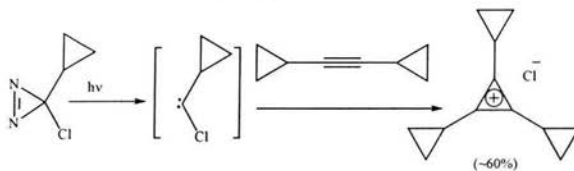


Figura 6

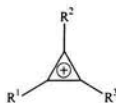
Este método puede producir una gran variedad de derivados con sistemas π -conjugados. Otro ejemplo de una combinación de sistemas C_1 y C_2 es la síntesis del cloruro de triciclopropilciclopropenilo a partir del ciclopropilclorocarbeno generado in situ, el cual reacciona con el diciticlopropilacetileno, Esquema 20.⁵⁹



Esquema 20

Comparando los valores de pK_{R+} de una serie de cationes de ciclopropenilo, con una secuencia en los sustituyentes de un grupo fenilo a uno ciclopropilo, (Tabla I), cada sustitución de fenilo por ciclopropenilo estabiliza el catión.

Tabla 1

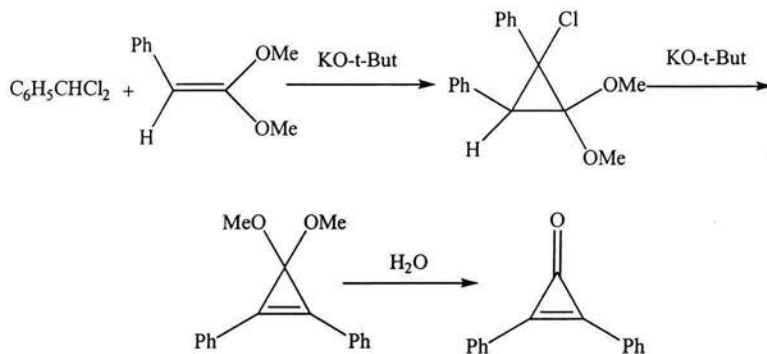


R ¹	R ²	R ³	anión	pK _{R+}	Ref.
Ph	Ph	Ph	Br ⁻	3.1	60
Ph	Ph	Ph	BF ₄ ⁻	3.4	61
	Ph	Ph	BF ₄ ⁻	5.04	49
		Ph	BF ₄ ⁻	7.09	62
			Cl ⁻	9.4	63,50
			BF ₄ ⁻	10.0	47

Determinado por titulación potenciométrica en H₂O-MeCN (1:1)

Existen cuatro rutas sintéticas principales para obtener ciclopropenonas, y tres involucran la hidrólisis de ciclopropenos 3,3-disustituídos, los sustituyentes pueden ser halógenos o grupos alcoxi; la cuarta y la más general es una reacción de Favorskii modificada que involucra la ciclización de una α,α' -dibromocetona.

La difenilciclopropenona fue sintetizada por primera vez por adición del fenilclorocarbena al acetal de la fenilcetona, un procedimiento que produce el ciclopropeno como primer producto. Una base adicional convierte este último en su cetal por una β eliminación de HCl seguida por una hidrólisis para obtener el producto final, esquema 21.



Esquema 21

Esta reacción ha sido ampliamente utilizada en la síntesis de arilfenilciclopropenonas utilizando el cloruro de arilideno apropiado.⁶⁴

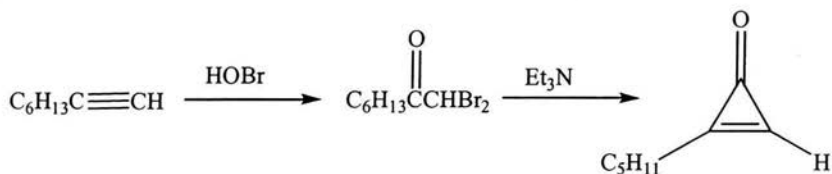
Una ruta más de síntesis es la inserción de un carbeno o carbenoide a un acetileno, utilizando un halocarbeno reproduce el intermediario 3,3-dihalociclopropeno⁴⁴ que normalmente no es aislado y sufre una hidrólisis para dar la ciclopropenona. Por ejemplo, Vol'pin sintetizó la difenilciclopropenona por medio de la reacción de difenilacetileno con bromoformo en presencia de *tert*-butóxido de potasio⁴⁵. También fue posible obtenerla a partir de difenilacetileno, metiltricloroacetato y metóxido de sodio⁶⁵

La reacción del tetracloroaluminato de triclorociclopropeno con derivados de benceno por medio de una reacción tipo Friedel-Crafts genera arilclorociclopropenos o *gem*-diclorodiarilciclopropenos. Éstos últimos pueden ser convertidos en diarilciclopropenonas.⁶⁶ La sustitución electrofílica sobre el anillo aromático genera productos de mono o disustitución para los hidrocarburos aromáticos que contienen sustituyentes activadores débiles. Con sustituyentes activadores fuertes la ciclopropenona no se forma, la reacción sigue hasta obtener el producto de trisustitución

La bis(triclorovinil)ciclopropenona puede ser obtenida por medio de la reacción de 1,1,2-tricloroetileno, cloruro de aluminio y tetraclorociclopropeno; la reacción con *cis*- o *trans*-1,2-dicloroetileno genera la bis(1,2-diclorovinil)ciclopropenona.

La síntesis utilizando una reacción modificada de Favorskii, por medio de la eliminación de HBr de una α,α' -dihalocetona, es uno de los métodos con mejores rendimientos en la síntesis de ciclopropenonas. Por ejemplo, el tratamiento de di(α -

bromobenzil)cetona con trietilamina causa la eliminación de HBr produciendo difenilciclopropenona con un rendimiento del 45%. La reacción se ha aplicado en la síntesis de di-alkil-ciclopropenonas como dibutil-⁶⁷, dipropil-⁵⁰, y ditert-butil-ciclopropenona⁶⁸. Se han sintetizado ciclopropenonas monosustituidas por medio de una modificación al procedimiento anterior⁶⁹, por ejemplo, la conversión de 1-octino en n-pentilciclopropenona, esquema 22.



Esquema 22

1.3.2 Propiedades Químicas

Las ciclopropenonas son más básicas que las cetonas α,β -insaturadas y dentro de éstas las dialquilociclopropenonas son las más fuertes. La introducción de sustituyentes olefinicos o aromáticos que presentan conjugación con el anillo disminuye la basicidad relativa; un efecto similar se observó al sustituir por cloro algunos hidrógenos olefinicos de los sustituyentes; por ejemplo, *trans*-2-fenil-3-estirilciclopropenona fue extraída en un 40% con HCl concentrado, pero la *trans*-2-fenil-3-(1-cloroestiril)-ciclopropenona solo se extrajo un 10% bajo las mismas condiciones. Ésto muestra como la conjugación con el anillo de la ciclopropenona, o la sustitución de un agente atractor de densidad electrónica, desestabilizan la carga positiva en la sal resultante⁷⁰

La alta basicidad de estas moléculas también se refleja en su conversión en sales de hidroxipropilo.^{45,71} Los altos valores de momento dipolar para algunas de las ciclopropenonas son una evidencia a favor de la polarización del grupo carbonílico.

En años recientes la importancia de las ciclopropenonas en la química orgánica ha sido demostrada por sus amplias aplicaciones en una gran variedad de reacciones orgánicas.

Las reacciones de adición son de especial importancia ya que los sitios de reacción son en el grupo carbonilo, sobre la doble ligadura o a los carbonos 2 y 3 del núcleo de la ciclopropenona. Estas reacciones son acompañadas por transposiciones, que normalmente involucran la apertura del anillo ya sea de manera concertada o en etapas. La variedad de las reacciones para un sistema tan simple puede reflejarse en la contribución de la estructura canónica, figura 7.

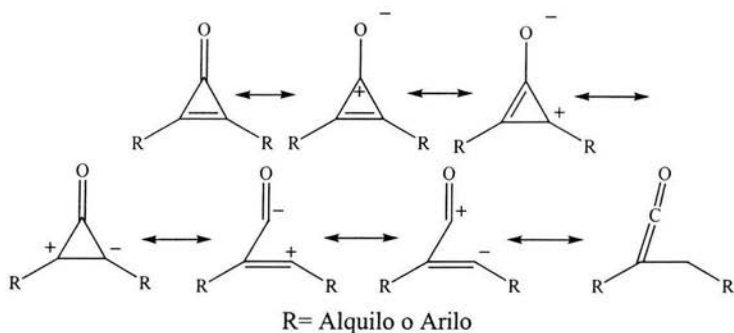
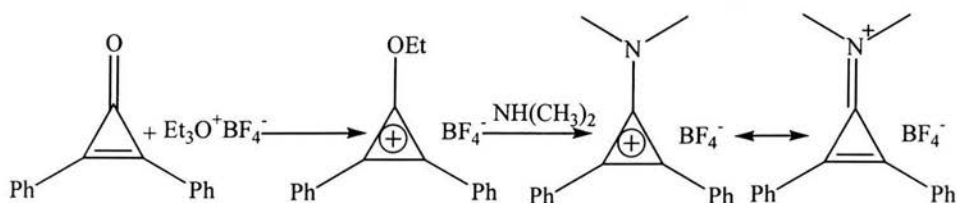


Figura 7

Las cicloproponas pueden ser descarboxiladas por pirólisis⁷², fotólisis⁷³, o por descarboxilación catalítica⁷⁴. La difenilciclopropona pierde monóxido de carbono a 130-140°C, identificándose en el residuo el difenilacetileno. A temperaturas más altas la conversión es mejor, en especial para las dialquilcicloproponas, esto no quiere decir que exista una mayor estabilidad para el sustituyente alquilo que para el arilo, sino que el grupo fenilo debe estabilizar en mayor grado la estructura del estado de transición durante la descomposición.

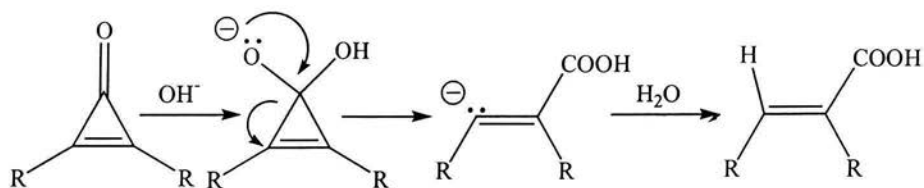
Las reacciones de adición de las cicloproponas son muy variadas. Los reactivos electrofílicos atacan al grupo carbonílico rico en electrones y los reactivos nucleofílicos atacan a los carbonos del anillo, una consecuencia de la deslocalización de la carga positiva en el anillo.

Una adición electrofílica en el grupo carbonilo es la alquilación de la difenilciclopropona con fluoroborato de trietiloxonio para producir fluoroborato de etoxidifenilciclopropenilo, el cual reacciona a su vez con dimetilamina para dar el fluoroborato de 1,2-difenil-3-dimetilaminociclopropenilo, esquema 23.



Esquema 23

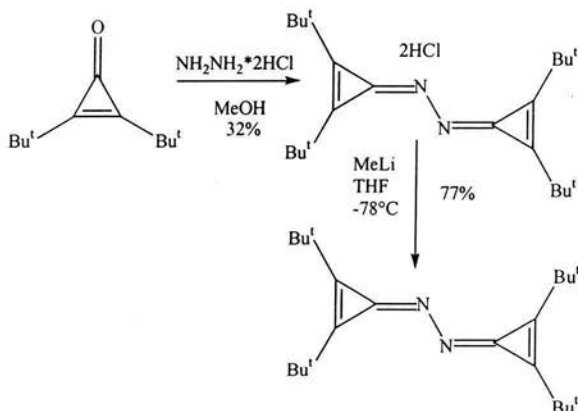
La hidrólisis de la ciclopropona con hidróxido de sodio o potasio es una adición nucleofílica sobre el grupo carbonilo y genera ácidos α,β -insaturados. La reacción inicia con la adición de ion hidróxido al grupo carbonilo, y de manera similar a la reacción de Favorskii se obtiene el anión el cual se protona para obtener el producto final, esquema 24.



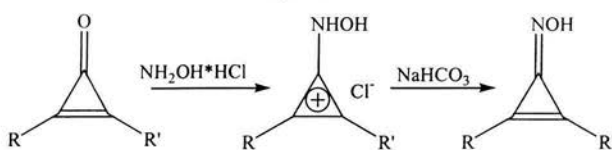
Esquema 24

Las dialquilociclopropenonas son más estables frente a bases que las diarilciclopropenonas, de manera análoga a su estabilidad térmica.

Con hidracinas las ciclopropenonas pueden ser convertidas en las hidrazonas correspondientes. La reacción con la hidracina no sustituida, NH_2NH_2 , ocurre en los dos átomos de nitrógeno, obteniéndose la ciclopropenonacina, esquema 25.⁷⁵ De modo similar, las ciclopropenonas pueden convertirse en oximas por tratamiento con NH_2OH y la neutralización subsiguiente del HCl, esquema 26.⁷⁶



Esquema 25



R y R'= alquilo o arilo

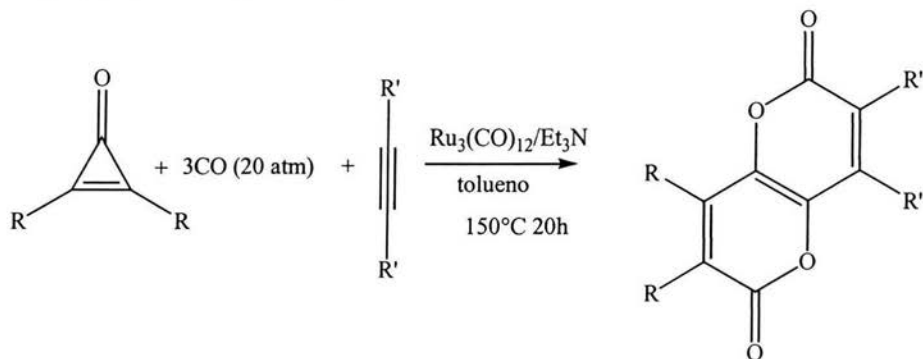
Esquema 26

1.3.3 Aplicaciones

La identificación del antibiótico penitricina como hidroximetilciclopropenona,⁷⁷ la preparación del derivado de un aminoácido que contiene ciclopropenona, el cual fue activo como inhibidor de una proteasa,⁷⁸ son algunas de las nuevas utilidades que han presentado este tipo de moléculas, además de su importancia en síntesis orgánica.

Diferentes reacciones estequiométricas de ciclopropenonas con complejos de metales de transición, para dar metalociclobutenonas y complejos mono y dinucleares con metales de transición, vía activación del enlace C-C⁷⁹, han sido reportadas además de reacciones catalizadas por metales de transición utilizando también ciclopropenonas⁸⁰,

Por ejemplo, se ha desarrollado la síntesis de piranopirandionas por medio de una reacción catalizada por rutenio, por carbonilación reconstructiva de ciclopropenonas, esquema 27, estas nuevas moléculas prometen ser buenos monómeros funcionales debido a sus propiedades fisicoquímicas características⁸¹.



Esquema 27

Los ácidos alutacenólicos **a** y **b** en la figura siguiente, fueron aislados de *Eupenicillium alutaceum* y se encontró que son potentes inhibidores específicos del factor XIIIa, ambos derivados de ciclopropenonas monosustituídas con sustituyentes alifáticos. El factor XIIIa es una transglutaminasa que actúa en el paso final de la cascada de coagulación de la sangre. En contraste con todas las demás enzimas involucradas en este proceso no es una proteasa de serina, es una tiol-enzima y es activada por el factor XIIIa por trombina en presencia de Ca²⁺. Los inhibidores específicos de éste factor son posibles agentes

terapéuticos en el tratamiento de trombosis, arterioesclerosis y enfermedades coronarias del corazón⁸²

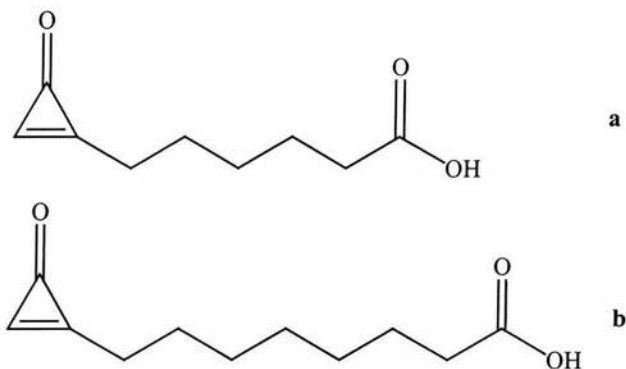


Figura 8

La síntesis de arilciclopropenonas así como los estudios de su reactividad y su uso en síntesis orgánica, ha sido el tema de publicaciones. Existe un interés en estas moléculas, que surge de su geometría plana, la tensión que presenta, y su pseudo aromaticidad.

Son muy pocos los estudios sobre análogos ferrocénicos de las arilciclopropenonas. El análisis de los efectos de los fragmentos ferrocénicos en la estabilidad de la ciclopropenona pseudo aromática así como la regioselectividad y estereoselectividad de las transformaciones químicas, son de gran interés. Ya que esto es posible, los derivados de este tipo de moléculas pueden ser de gran utilidad en la síntesis de compuestos ferrocénicos.

En base a lo mencionado anteriormente el objetivo del presente trabajo de investigación fue unir al ferroceno y a la ciclopropenona para obtener la diferrocenilciclopropenona y a partir de ésta realizar estudios de reactividad ante nucleófilos para la obtención de ciclopropenos.

2 Experimental

2.1 Material

2.1.1 Equipos

Resonancia Magnética Nuclear

Bruker Avance 300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C

Varian Unity 300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C

Referencia

TMS 0.000 ppm ^1H

CDCl_3 77 ppm. ^{13}C

Espectroscopía de Infra Rojo

Espectrofotómetro de Transformada de Fourier

Magna-IR Spectrometer 750

Espectroscopía de Ultravioleta Visible

UV 160U Shimadzu.

Espectrómetro de Masas

JEOL JMS-5 102 A

Hewlett Parckard 5985-b.

2.1.2 Reactivos y Disolventes

Acetato de Etilo

Acetona

Alúmina neutra

Cloruro de Bencil Magnesio 2.0M solución en éter etílico (Aldrich)

Cloruro de Etilmagnesio 2.0M solución en éter etílico (Aldrich)

n-Butil-litio (Aldrich)

Diclorometano

Éter Etílico

Eterato de ácido tetrafluorobórico.50-52% (Alfa AESAR)

Fenil-litio

Ferroceno 98% (Aldrich)

Hexano

Metil-litio 1.6M solución en éter etílico (Aldrich)

Sílica gel

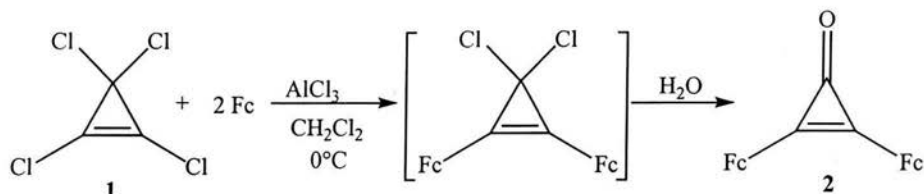
Triclorociclopropeno 98% (Aldrich)

Tricloruro de aluminio 99.99% (Aldrich)

2.2 Desarrollo Experimental

2.2.1 Síntesis de 2,3-Diferrocenilciclopropenona

La diferrocenilciclopropenona **2** fue obtenida de acuerdo al siguiente procedimiento:



Esquema 28

A una solución de ferroceno (5.6 g, 0.03 mol) y tetraclorociclopropeno **1** (3.6 g, 0.02 mol) en diclorometano seco (200mL) con agitación constante, se agregó por fracciones cloruro de aluminio (0.67 g, 0.005 mol) durante 30min. La mezcla fue agitada por una hora a 20 °C y se paró por adición de agua (200mL). Las fases se separaron y la fase orgánica fue lavada con agua (2×50mL) y secada con MgSO₄. El disolvente fue evaporado al vacío y el residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al₂O₃, hexano-acetato de etilo, 3:1) para dar el compuesto **2**, 5.8 g (92%), cristales anaranjados, p.f. 182-183 °C (p.f. 181 °C⁸³).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_H 4.25 (s, 10H, 2 C₅H₅), 4.58 (m, 4H, C₅H₄), 4.84 (m, 4H, C₅H₄) ppm.

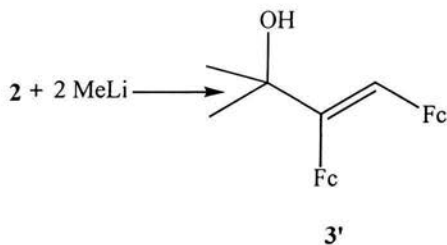
RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ_C 65.16 (2C_{ipso}Fc), 70.00 (2C₅H₅), 70.89, 71.93 (2C₅H₄), 144.85 (2C), 152.31 (C=O) ppm.

IR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 729, 821, 850, 887, 1100, 1474, 1614, 1848, 2924, 3093.

UV λ_{max} 472, 409, 306, 263, 212 nm.

EM: m/z 423 [M]⁺.

2.2.2 Reacción de 2,3-Diferrocenilciclopropenona con metil litio.



Esquema 29

Una solución de metil litio en éter etílico (0.140g, 0.0064mol) fue agregada a una solución de **2** (1.3g, 0.003mol) en benceno seco (100mL). La mezcla fue agitada bajo atmósfera inerte a 20°C por 3h, toda vez que la reacción había terminado se agregó a la mezcla agua (100mL). La fase orgánica fue separada y lavada con agua (2×20mL), el disolvente se evaporó al vacío y el residuo fue purificado pro cromatografía en columna (Al₂O₃, hexano-éter etílico, 2:1), obteniéndose el alcohol **3'**, como cristales naranjas, con un punto de fusión de 132-133°C, con un rendimiento de 62%.

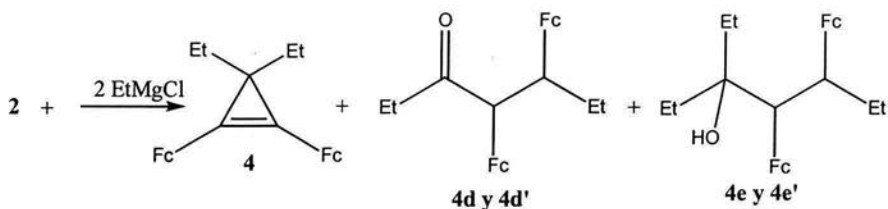
RMN¹H (300 MHz, CDCl₃): δ_H 1.64 (s, 6H, 2CH₃), 3.98 (s, 5H, C₅H₅), 4.26 (s, 5H, C₅H₅), 3.67 (m, 2H, C₅H₄), 4.00 (m, 2H, C₅H₄), 4.08 (m, 2H, C₅H₄), 4.43 (m, 2H, C₅H₄), 5.04 (bs, 1H, OH), 6.28 (s, 1H, CH=) ppm.

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ_C 30.18 (2CH₃), 68.24, 68.46, 69.50, 71.53 (2C₅H₄), 68.97, 69.40 (2C₅H₅), 72.47 (C), 81.74, 83.75 (2C_{ipso}Fc), 125.52 (CH=), 138.32 (C) ppm.

IR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹ 815, 997, 1102, 1175, 1357, 1637, 2858, 2920, 2968, 3094, 3423.

UV λ_{max} 250, 269, 277, 298, 322 nm.

2.2.3 Reacción de 2,3-Diferrocenilciclopropenona con cloruro de etil magnesio.



Esquema 30

Una solución 2M de cloruro de etilmagnesio en éter etílico (1g, 0.008mol) fue agregada a una solución del compuesto **2** (0.42 g, 1 mmol) en benceno seco (100mL). La mezcla se agitó bajo atmósfera inerte por 3h a 20°C, concluido el tiempo de reacción se añadió a la mezcla agua (100mL). Las fases se separaron y la orgánica fue lavada con agua (2×20mL) y el disolvente fue evaporado al vacío, el residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al_2O_3 hexano-éter etílico, 3:1) para dar el 3,3-dietil-1,2-diferrocenilciclopropeno **4** como cristales naranjas, con un rendimiento de 22%, y p.f. 168-169° y el 4,5-diferrocenilheptan-3-ona, **4d y 4d'**, rendimiento del 58%, y el 3-etil-4,5-diferrocenilheptan-3-ol, **4e y 4e'**, rendimiento del 10%.

EM: m/z 463 $[\text{M}]^+$.

IR_{vmax} (KBr)/ cm^{-1} : 814, 1012, 1101, 1117, 1376, 1451, 1639, 2868, 2922, 3094.

UV λ_{max} 251, 282, 326 nm.

RMN^1H δ_{H} (300 MHz, CDCl_3): 0.98 (6H, t, $J = 7.5$, 2CH_3), 1.70 (4H, c, $J = 7.5$, 2CH_2), 4.15 (10H, s, $2\text{C}_5\text{H}_5$), 4.33 (4H, m, C_5H_4), 4.46 (4H, m, C_5H_4).

RMN^{13}C δ_{C} (75 MHz, CDCl_3): 12.46 (2CH_3); 29.46 (2CH_2); 32.16 (C); 68.61, 68.94 ($2\text{C}_5\text{H}_4$); 69.28 ($2\text{C}_5\text{H}_5$); 75.19 ($2\text{C}_{\text{ipso}}\text{Fc}$); 117.03 (2C)ppm.

Compuestos **4d y 4d'**, aceite anaranjado, representa una mezcla de isómeros 3:1 (RMN^1H). Los isómeros fueron separados por cromatografía en capa fina (hexano-éter etílico 4:1).

EM: m/z 482 $[\text{M}]^+$.

UV λ_{max} 252 nm.

IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 678, 815, 1104, 1370, 1453, 1707, 2936, 3091.

Compuesto **4d**, 0.17 g (38%), cristales anaranjados, p.f.176-177°C.

RMN ^1H δ_{H} (300 MHz, CDCl_3): 0.75 (3H, t, $J = 7.5$, CH_3), 0.92 (3H, t, $J = 7.2$, CH_3), 1.80 (2H, m, CH_2), 2.41 (2H, c, $J = 7.2$, CH_2), 2.46 (1H, m, CH), 3.22 (1H, d, $J = 9.0$, CH), 3.99 (5H, s, C_5H_5), 4.08 (5H, s, C_5H_5), 3.85 (1H, m, C_5H_4), 3.92 (2H, m, C_5H_4), 4.02 (1H, m, C_5H_4), 4.09 (2H, m, C_5H_4), 4.16 (1H, m, C_5H_4), 4.36 (1H, m, C_5H_4).

RMN ^{13}C δ_{C} (75 MHz, CDCl_3): 6.88, 12.46 (2 CH_3); 26.45, 38.32 (2 CH_2); 45.99, 58.36 (2CH); 66.25, 66.56, 66.86, 67.52, 68.27, 68.56, 69.34, 69.66 (2 C_5H_4); 68.35, 68.44 (2 C_5H_5); 84.12, 93.49 (2 $\text{C}_{\text{ipso}}\text{Fc}$); 210.95 (C=O)ppm.

Compuesto **4d'**, 0.05 g (10%), cristales anaranjados, p.f.164-165°C.

IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 768, 824, 1100, 1125, 1231, 1425, 1512, 1689, 2919, 3086.

RMN ^1H δ_{H} (300 MHz, CDCl_3): 0.94 (3H, t, $J = 7.3$, CH_3), 1.05 (3H, t, $J = 7.5$, CH_3), 1.88 (2H, m, CH_2), 2.45 (2H, c, $J = 7.5$, CH_2), 2.49 (1H, m, CH), 3.56 (1H, d, $J = 5.1$, CH), 3.97 (5H, s, C_5H_5), 4.04 (5H, s, C_5H_5), 3.67 (1H, m, C_5H_4), 3.76 (1H, m, C_5H_4), 3.79 (1H, m, C_5H_4), 3.94 (1H, m, C_5H_4), 4.03 (2H, m, C_5H_4), 4.08 (2H, m, C_5H_4).

RMN ^{13}C δ_{C} (75 MHz, CDCl_3): 8.39, 13.61 (2 CH_3); 24.73, 37.33 (2 CH_2); 46.10, 56.56 (2CH); 66.68, 67.03, 68.00, 68.74 (2C), 68.92, 69.57, 69.72 (2 C_5H_4); 68.40, 68.46 (2 C_5H_5); 91.32, 94.00 (2 $\text{C}_{\text{ipso}}\text{Fc}$); 210.12 (C=O) ppm.

Los compuesto **4e** y **4e'**, 0.052 g (10%), aceite anaranjado, representa la mezcla 3:1 de los isómeros (^1H RMN).

EM: m/z 512 [M] $^+$.

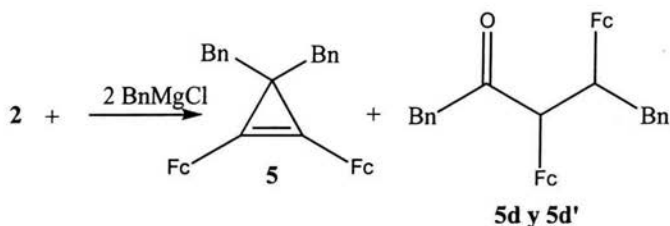
IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 745, 830, 1026, 1116, 1260, 1470, 1505, 1536, 2934, 3091, 3396-3464.

Compuesto **4e**.

RMN ^1H δ_{H} (300 MHz, CDCl_3): 0.85 (3 H, t, $J = 7.5$, CH_3), 1.02 (3H, t, $J = 7.2$, CH_3), 1.26 (3H, t, $J = 7.2$, CH_3), 1.58 (2H, m, CH_2), 2.36 (2H, c, $J = 7.2$, CH_2), 2.40 (2H, c, $J = 7.5$, CH_2), 3.16 (1H, m, CH), 3.96 (1H, d, $J = 8.2$, CH), 4.03 (5H, s, C_5H_5), 4.07 (5H, s, C_5H_5), 3.92 (2H, m, C_5H_4), 3.94 (2H, m, C_5H_4), 4.10 (2H, m, C_5H_4), 4.28 (2H, m, C_5H_4), 4.65 (1H, bs, OH)ppm.

Compuesto **4e'**, RMN¹H δ_{H} (300 MHz, CDCl₃): 0.88 (3H, t, $J = 7.5$, CH₃), 1.27 (3H, t, $J = 7.1$, CH₃), 1.31 (3H, t, $J = 7.5$, CH₃), 1.52 (2H, m, CH₂), 2.43 (2H, c, $J = 7.2$, CH₂), 2.72 (2H, c, $J = 7.5$, CH₂), 3.10 (1H, m, CH), 3.952 (1H, d, $J = 7.8$, CH), 4.12 (5H, s, C₅H₅), 4.17 (5H, s, C₅H₅), 4.02 (2H, m, C₅H₄), 4.05 (2H, m, C₅H₄), 4.08 (2H, m, C₅H₄), 4.22 (2H, m, C₅H₄), 4.80 (1H, bs, OH) ppm.

2.2.4 Reacción de 2,3-Diferrocenilciclopropenona con cloruro de bencil magnesio.



Esquema 31

Esta reacción se llevó a cabo de manera análoga a la reacción anterior utilizando la ciclopropenona **2** (0.42 g, 1 mmol) y cloruro de bencilmagnesio (solución 1M en éter etílico, 6mL). La reacción se agito bajo atmósfera inerte por 3h a 20 °C y toda vez que transcurrió este tiempo se agregó agua (100mL) a la mezcla de reacción. Las fases se separaron y la orgánica fue lavada con agua (2×20mL) y el disolvente fue evaporado al vacío, el residuo fue purificado por cromatografía en columna (Al_2O_3 hexano-éter etílico, 2:1) para dar el 3,3-dibencil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**5**) como cristales naranjas con un rendimiento del 20%, p.f.112-113 °C y la 3,4-diferrocenil-1,5-difenilpentano-2-ona **5d** y **5d'**, con un rendimiento del 55%.

IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 696, 812, 1005, 1102, 1492, 1601, 1630, 2887, 2931, 3090.

UV λ_{max} 300, 324 y 253 nm

RMN ^1H δ_{H} (300 MHz, CDCl_3): 2.96 (4H, s, 2CH_2), 4.10 (10H, s, $2\text{C}_5\text{H}_5$), 4.33 (4H, m, C_5H_4), 4.39 (4H, m, C_5H_4), 7.15 - 7.29 (10H, m, $2\text{C}_6\text{H}_5$).

RMN ^{13}C δ_{C} (75 MHz, CDCl_3): 33.31 (C); 43.85 (2CH_2); 68.85, 69.03 ($2\text{C}_5\text{H}_4$); 69.34 ($2\text{C}_5\text{H}_5$); 74.37 ($2\text{C}_{\text{ipso}}\text{Fc}$); 117.69 (2C); 125.66, 127.90, 129.91 ($2\text{C}_6\text{H}_5$); 140.90 (2C_{ipso})ppm.

Compuestos **5d** y **5d'**, 0.33 g (55%), polvo anaranjado, p.f. 183-188°C, representa una mezcla 3:1 de isómeros (RMN ^1H).

EM: m/z 606 $[\text{M}]^+$.

IR ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 701, 759, 820, 1026, 1103, 1233, 1445, 1486, 1667, 2956, 1710, 2921, 3089, 3417.

UV λ_{\max} 251 nm.

Compuesto 5d

RMN ^1H δ_{H} (300 MHz, CDCl_3): 2.61 (1H, m, CH), 3.15 (2H, d, $J = 6.3$, CH_2), 3.23 (2H, s, CH_2), 3.54 (1H, d, $J = 8.4$, CH), 4.09 (5H, s, C_5H_5), 4.14 (5H, s, C_5H_5), 4.05 (1H, m, C_5H_4), 4.12 (2H, m, C_5H_4), 4.15 (1H, m, C_5H_4), 4.18 (2H, m, C_5H_4), 4.21 (1H, m, C_5H_4), 4.46 (1H, m, C_5H_4), 6.89 – 7.54 (10H, m, 2 C_6H_5)ppm.

Compuesto 5d'

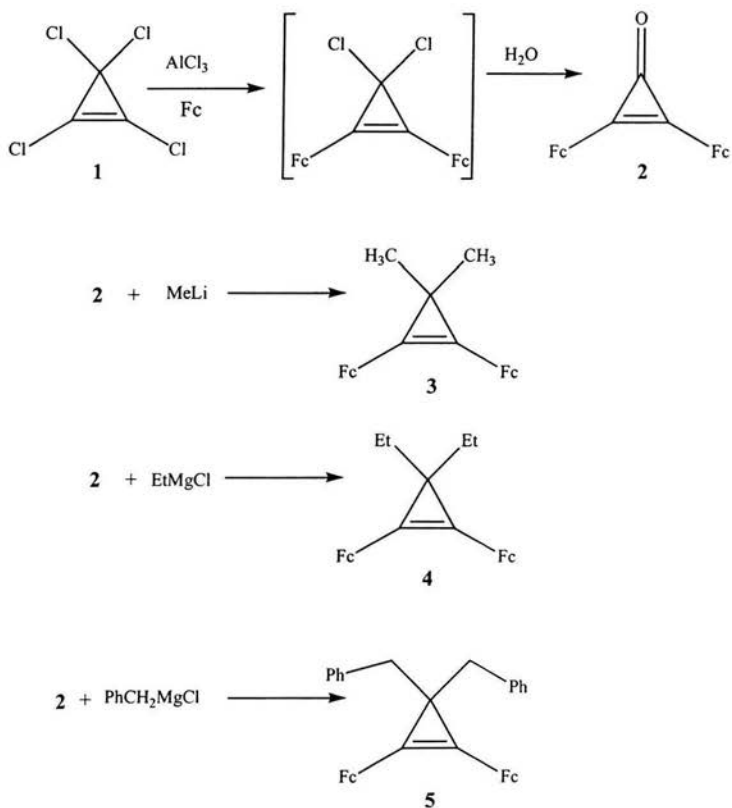
RMN ^1H δ_{H} (300 MHz, CDCl_3): 2.68 (1H, m, CH), 3.10 (2H, d, $J = 6.6$, CH_2), 3.30 (2H, s, CH_2), 3.41 (1H, d, $J = 8.7$, CH), 4.00 (5H, s, C_5H_5), 4.10 (5H, s, C_5H_5), 3.95 (1H, m, C_5H_4), 4.02 (2H, m, C_5H_4), 4.13 (1H, m, C_5H_4), 4.15 (2H, m, C_5H_4), 4.17 (1H, m, C_5H_4), 4.32 (1H, m, C_5H_4), 7.04 – 7.63 (10H, m, 2 C_6H_5)ppm.

3 Discusión de Resultados

3.1 Ruta Sintética

A continuación se muestra la ruta sintética propuesta para la obtención de ciclopropenonas ferrocénicas.

Partiendo del tetraclorociclopropeno **1** comercialmente disponible, se obtiene gracias a una reacción de Friedel Crafts con el ferroceno y una hidrólisis posterior, la ciclopropenona diferrocénica **2** la cual puede reaccionar con moléculas nucleofílicas tales como metil-litio, cloruro de etilmagnesio, y bromuro de bencilmagnesio. Esquema 24.



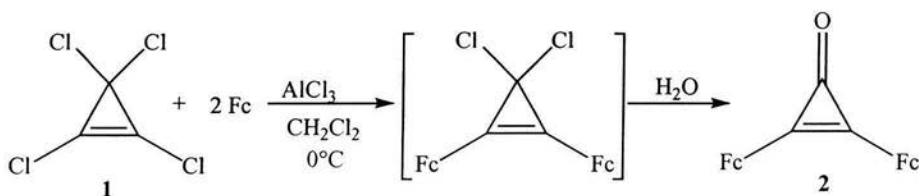
Esquema 32

3.1.1 2,3-diferrocenilciclopropenona 2.

Como se mencionó anteriormente, en los últimos años se han realizado intensas investigaciones para encontrar nuevas rutas sintéticas que involucren menos etapas en la síntesis de ciclopropenos. En nuestro grupo de trabajo se desarrolló la síntesis de ciclopropenos a partir de alquenos, la cual involucró el uso de carbenos dihalogenados y su subsiguiente dehidrohalogenación.

El presente trabajo de investigación se inició con la síntesis de la 2,3-diferrocenilciclopropenona **2**, ésta es formada suavemente por alquilación convencional del ferroceno con tetraclorociclopropeno en presencia de AlCl_3 a temperatura ambiente. Se partió del tetraclorociclopropeno como materia prima, producto comercialmente disponible por la compañía aldrich, éste compuesto es empleado en la síntesis de ciclopropenonas estables.

La ciclopropenona **2** fue sintetizada a partir de una solución de ferroceno y tetraclorociclopropeno **1** en diclorometano; la mezcla de reacción se agitó vigorosamente hasta lograr una disolución total del ferroceno y posteriormente se adicionó tricloruro de aluminio por espacio de 30 min. La mezcla se agitó constante por una hora y fue monitoreada por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes a la mezcla de reacción se le adicionó lentamente agua. Se separaron las fases y el disolvente fue evaporado al vacío. El producto fue purificado empleando alúmina como fase estacionaria y una mezcla de hexano: acetato de etilo 3:1 como eluyente, obteniéndose un rendimiento del 92%.



Esquema 33

Una vez purificada la 2,3 diferrocenilciclopropenona **2** resultó ser un compuesto cristalino naranja y estable. Su estructura fue establecida a partir de la resonancia magnética

nuclear de protones (Anexo 1), en donde se observó un singlete a 4.25 ppm asignado a los protones de los grupos C_5H_5 de los ferrocenos, un par de multipletes a 4.58 y 4.84 ppm que corresponden a los grupos C_5H_4 de los dos ferrocenos. En el espectro de RMN de ^{13}C (figura 9) se observan las señales características del ferroceno a 65.16 ppm los carbonos C_{ipso} a 70.00 ppm los carbonos de los grupos C_5H_5 , a 70.89 y 71.93 ppm los carbonos de los grupos C_5H_4 , además de una señal a 144.85 ppm que corresponde a los carbonos unidos a los ferrocenos y final mente una señal a 152.31 ppm correspondiente al carbon del carbonilo.

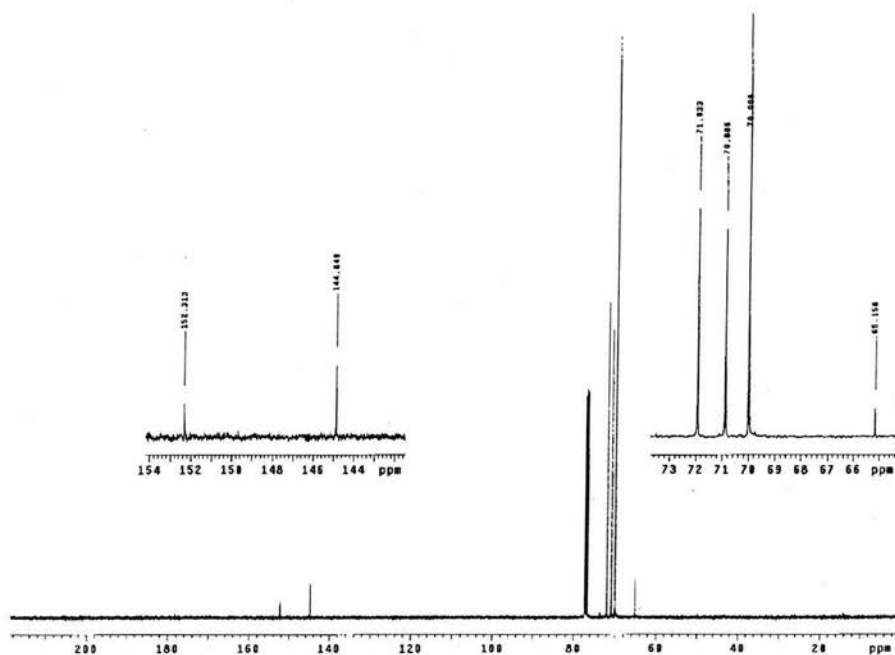


Figura 9 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 2

La estructura de la diferrocenilciclopropanona **2** fue confirmada por difracción de rayos-X, la vista general de la molécula **2** se muestra en la figura 10 y el empaquetamiento de las moléculas en el arreglo cristalino se muestra en la figura 11. Como se puede observar los ciclopentadienilos sustituidos son coplanares entre sí, y los ferrocenos se encuentran orientados en direcciones opuestas con respecto al anillo central. Como se puede observar

la distancia interatómica entre el carbono C22 y C23 es de 1.3 Å que corresponde a una doble ligadura, de igual manera se puede observar que la distancia interatómica entre el carbono C21 y O es de 1.21 Å. Los ángulos internos del ciclopropeno entre los carbonos C23,C22 y C21 son de 57, 61, y 61° por lo que podemos deducir triángulo isósceles.

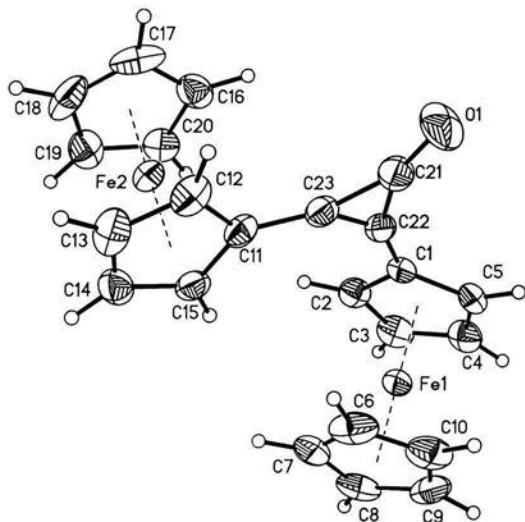


Figura 10 Estructura cristalina de **2**

Longitudes de enlace seleccionadas (Å): C(21)–C(22)= 1.409(3), C(21)–C(23)= 1.412(3), C(23)–C(22) = 1.358(3), O(1)–C(21)= 1.215(3). Ángulos de enlace seleccionados(°): C(22)–C(21)–C(23)= 57.54(15), C(23)–C(22)–C(21)= 61.33(16), C(22)–C(23)–C(21)= 61.13(17), O(1)–C(21)–C(22)= 151.4(3), O(1)–C(21)–C(23) = 151.0(3).

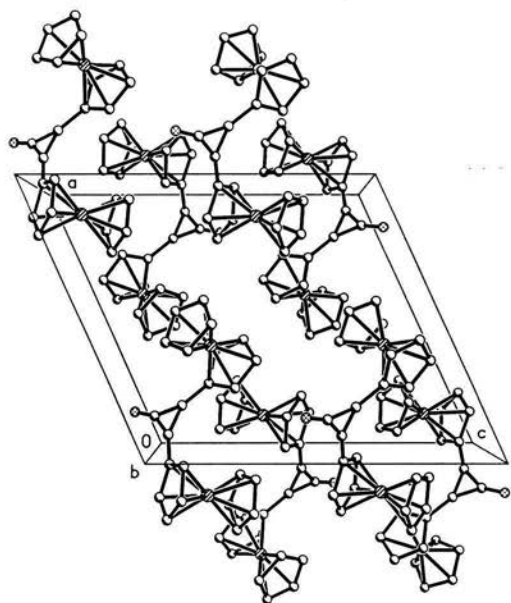
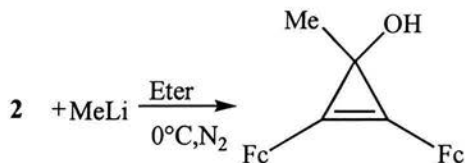


Figura 11 Empaquetamiento cristalino de 2

3.1.2 Reacción con metil litio

Una vez purificada y caracterizada la diferrocenilciclopropenona **2**, se efectuaron las reacciones de funcionalización con diferentes reactivos para obtener los ciclopropenos.

Inicialmente se llevó a cabo una reacción de adición con metil litio en éter etílico anhidro para obtener el carbinol del ciclopropeno.



Esquema 34

Para lo cual una disolución de la ciclopropenona **2** en benceno se hizo reaccionar con dos equivalentes de metil litio en éter etílico; la mezcla de reacción se agitó bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente. La mezcla se agitó constante por tres horas y fue monitoreada por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes a la mezcla de reacción se le adicionó lentamente agua. Se separaron las fases y el disolvente fue evaporado al vacío. El producto fue purificado empleando alúmina como fase estacionaria y una mezcla de hexano-éter etílico 2:1 como eluyente, se obtuvo un rendimiento del 62%, observándose la formación mayoritaria de un producto.

Una vez purificado el producto crudo, se obtuvo un compuesto cristalino color naranja y estable **3'**. Su estructura fue establecida a partir de los datos por espectroscopía de RMN de ¹H (figura 12) en donde se observó un singulete a 1.64 ppm asignado para seis protones de dos grupos metilo, un par de singuletes a 3.98 ppm y 4.26 ppm que corresponden a los protones, C₅H₅, de los ferrocenos; multipletes a 3.67 ppm, 4.00 ppm, 4.08 ppm y 4.43 ppm asignados a los protones de los grupos C₃H₄ de los ferrocenos, a 5.04 ppm se observó la señal asignada al grupo alcohol y a 6.28 ppm un singulete correspondiente a un protón del doble enlace.

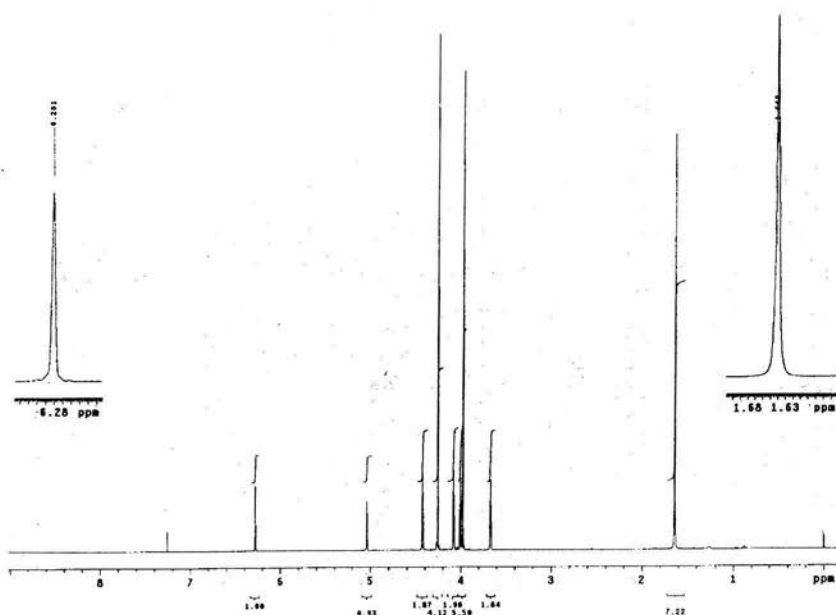


Figura 12 Espectro de RMN de ¹H del compuesto 3'

En el espectro de RMN de ¹³C (Anexo 8) se observó a 30.18 ppm los carbonos de los metilos, en 72.47 ppm el carbono ferrocenos sustituidos, en 81.74 y 83.75 ppm los carbonos *ipso* de los ferrocenos, a 125.52 ppm el carbono del metino, y en 138.32 ppm el carbono unido a oxígeno.

La reacción de 2 con metil litio generó otros productos que no fueron caracterizados.

A partir de los datos de resonancia magnética nuclear tanto de ¹H como de ¹³C en donde se observaban señales que no correspondían a la estructura esperada así como de los datos de espectrometría de masas en donde se esperaba encontrar un ion molecular de m/z 438 pero el ion molecular obtenido fue de 454 m/z, se determinó que no se había obtenido el ciclopropeno esperado.

Afortunadamente se lograron crecer cristales de la calidad necesaria para llevar a cabo estudios de difracción de rayos-X, lo que nos ayudo a determinar la estructura del carbinol 3'.

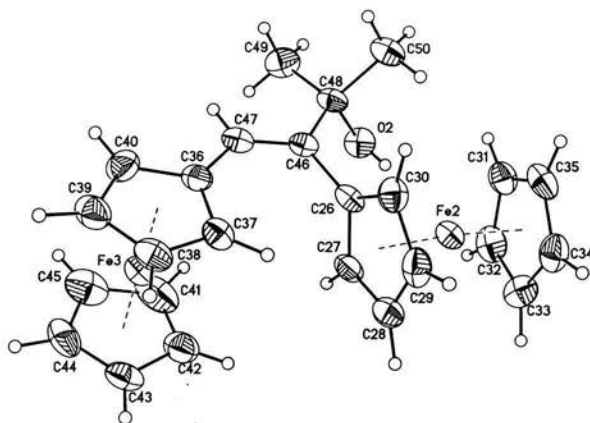


Figura 13 Estructura cristalina de 3'

Longitudes de enlace seleccionadas (Å): O(1) – C(1) = 1.342(3), O(2) – C(1) = 1.205(3), C(1) – C(2) = 1.481(3), C(2) – C(3) = 1.333(3), C(3) – C(4) = 1.462(3), C(2) – C(14) = 1.473(3). Ángulos de enlace seleccionados(°): C(1) – C(2) – C(3) = 117.1(2), C(14) – C(2) – C(3) = 124.0(2), C(14) – C(2) – C(1) = 118.9(2), C(2) – C(3) – C(4) = 125.8(2), O(1) – C(1) – C(2) = 113.1(2), O(2) – C(1) – O(1) = 122.3(2).

Una característica a destacar en esta estructura, es la presencia de moléculas gemelas con orientación *cis* de los sustituyentes ferrocenílicos en la celda unitaria figura 14

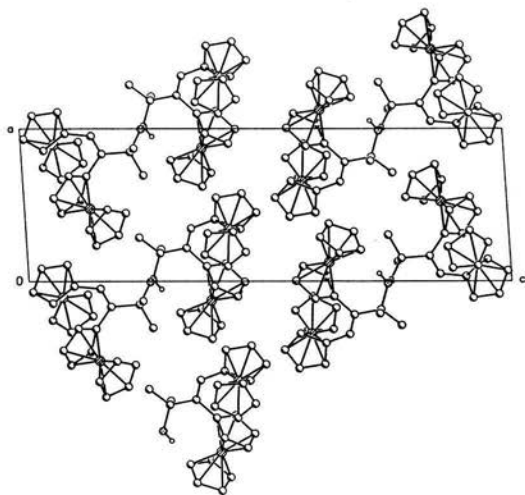
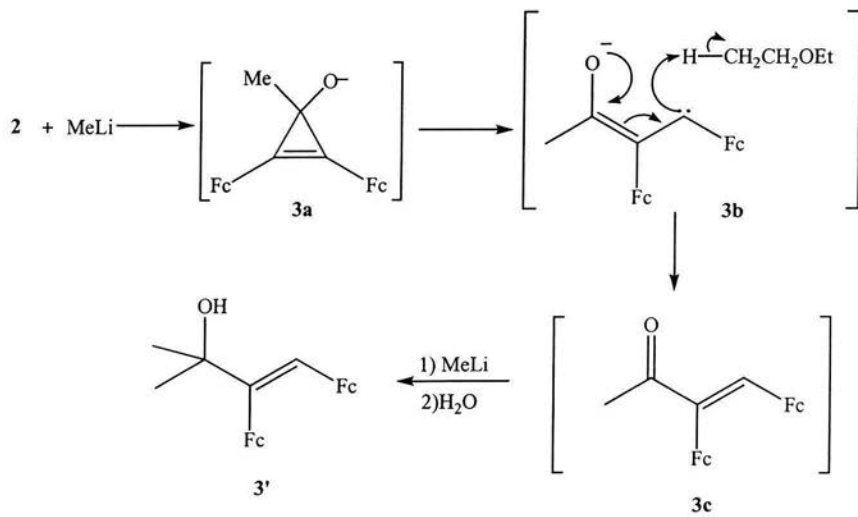


Figura 14 Empaquetamiento cristalino de 3'

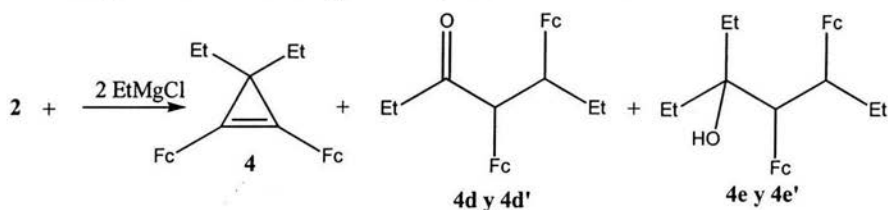
En base al resultado obtenido se propone el mecanismo de reacción para la formación del compuesto 3' se muestra en el esquema 35.



Esquema 35

3.1.3 Reacción con cloruro de etilmagnesio

Después de haber realizado la reacción con metil litio y haber aislado los productos se observó que bajo estas condiciones de reacción ocurría la apertura del ciclo y ya que uno de nuestros objetivos era la obtención de ciclopropenos decidimos cambiar la metodología. La reacción de la ciclopropenona diferrocénica **2** se llevó a cabo entonces con el cloruro de etil magnesio de acuerdo al siguiente esquema de reacción.



Esquema 36

A una solución de cloruro de etilmagnesio en éter etílico se le adicionó una solución del compuesto **2** disuelto en benceno seco. La mezcla se agitó bajo atmósfera inerte por 3 h a 20 °C y se paró la reacción al agregar agua. El producto se extrajo y fue purificado utilizando una columna cromatográfica de alúmina como fase estacionaria y una mezcla hexano-éter etílico, 3:1 como fase móvil; obteniéndose tres compuestos: el 3,3-dietil-1,2-diferrocenilciclopropeno **4**, compuesto cristalino anaranjado, con un rendimiento del 22%, así como la mezcla isomérica del 4,5-diferrocenilheptan-3-ona **4d y 4d'**, un aceite anaranjado, rendimiento 58%, y 3-etil-4,5-diferrocenilheptan-3-ol **4e y 4e'**, rendimiento 10%.

Una vez purificados, los compuestos fueron caracterizados. La estructura del compuesto **4** fue establecida a partir de los datos espectroscópicos, inicialmente por RMN de ^1H (Anexo 12) en donde se observan a 4.15 ppm un singulete asignado a los protones de los dos grupos ferrocénicos C_5H_5 , a 4.33 ppm y a 4.46 ppm se observan dos multipletes asignados a los protones de los grupos C_5H_4 , el triplete a 0.98 ppm asignado a los seis protones de los grupos metilo, un cuadruplete a 1.70 ppm correspondiente a los protones de los grupos metileno.

En el espectro de RMN de ^{13}C (Anexo13) se observan las señales del ferroceno, a 68.61 y 68.94 ppm asignadas a los grupos C_5H_4 ; a 69.28 ppm la señal correspondiente a los grupos C_5H_5 , y en 75.19 ppm aparece una señal correspondiente a los carbonos *ipso* de los ferrocenos; a 12.46 ppm aparece la señal para los metilos; en 29.46 ppm se observan la señal correspondiente al grupo CH_2 ; y en 32.16 ppm el carbono sp^3 del ciclopropeno; y a 117.03 ppm los carbonos sp^2 del ciclopropeno.

Afortunadamente se lograron crecer cristales de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristales, lo que confirmó la estructura propuesta. En la figura 14 se muestra la estructura del compuesto **4**. como se puede observar el anillo ciclopropenílico es un triángulo escaleno extendido en C(3), la longitud de enlace de la doble ligadura es de $1.285(11) \text{ \AA}$, y el ángulo agudo en C(3) $\omega = 50.7(5)^\circ$.

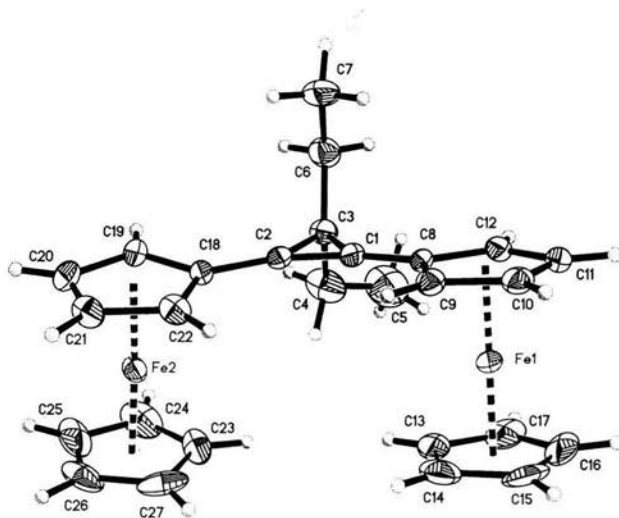


Figura 14 Estructura cristalina de **4**.

Longitudes de enlace seleccionadas (\AA): $\text{C}(1) - \text{C}(2) = 1.285(11)$, $\text{C}(1) - \text{C}(3) = 1.508(12)$, $\text{C}(3) - \text{C}(2) = 1.494(11)$. Ángulos de enlace seleccionados ($^\circ$): $\text{C}(2) - \text{C}(1) - \text{C}(3) = 64.1(6)$, $\text{C}(1) - \text{C}(2) - \text{C}(3) = 65.2(6)$, $\text{C}(2) - \text{C}(3) - \text{C}(1) = 50.7(5)$, $\text{C}(6) - \text{C}(3) - \text{C}(4) = 112.8(9)$, $\text{C}(6) - \text{C}(3) - \text{C}(1) = 121.5(8)$.

En la figura 15 se presenta la celda cristalina del compuesto **4** y éste presenta una característica particular en el arreglo espacial de los ciclopropenos ya que estos se encuentran organizados en pares. De igual manera en esta figura se puede observar que los anillos ciclopentadienílicos sustituidos del ferroceno se encuentran coplanares entre ellos y además que los ferrocenos se encuentran alineados en dirección opuesta con respecto al anillo.

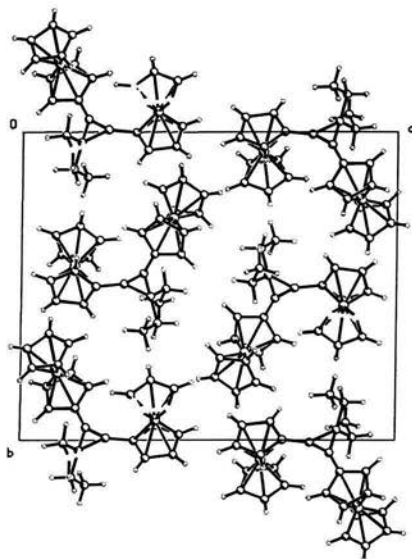


Figura 15 Celda cristalina del compuesto **4**.

Los compuestos **4d** y **4d'** se obtuvieron como una mezcla de isómeros 3:1 (RMN¹H). Los isómeros fueron separados por cromatografía en capa fina (hexano: éter etílico 4:1) En el espectro de masas se observó el ion molecular a m/z 482 [M]⁺. El compuesto **4d** se obtuvo con un rendimiento del 38%.

En el espectro de RMN de ¹H (Anexo18) se observó un triplete a 0.75 ppm con una constante de acoplamiento de $J = 7.5\text{Hz}$ que corresponde a tres protones del CH₃, al igual que en un desplazamiento de 0.92 ppm pero ahora con una constante de acoplamiento de $J = 7.2\text{Hz}$ para el otro grupo CH₃, a 1.80 ppm se observó un multiplete asignado al grupo

CH₂, a 2.41 ppm se observó el un cuádruplete correspondiente al metileno unido al metilo ($J = 7.2\text{Hz}$), a 2.46ppm se observó un multiplete asignado al grupo CH, a 3.22 ppm, un doblete con una constante de acoplamiento de $J = 9.0\text{ Hz}$ que corresponde al grupo CH, a 3.99 y 4.08 ppm se observan dos singuletes asignados a los diez protones de los grupos C₅H₅, a 3.85, 3.92, 4.02, 4.09, 4.16 y 4.36 ppm, correspondientes a los ocho protones de los grupos C₅H₄.

En el espectro de RMN de ¹³C (Anexo 19) se observan las señales de los metilos a 6.88 y 12.46 ppm; las de los metilenos en 26.45 y 38.32 ppm; así como también se pueden observar los metinos a 45.99 y 58.36 ppm, los carbonos de los grupos ciclopentadienilos sustituidos C₅H₄ de los ferrocenos se observan en los siguientes desplazamientos: 66.25, 66.56, 66.86, 67.52, 68.27, 68.56, 69.34 y 69.66 ppm; de igual manera se observan las señales de los carbonos de los grupos C₅H₅ a 68.35 y 68.44 ppm; a 84.12 y 93.49 ppm se observan las señales características de los carbonos *ipso* de los ferrocenos y por último a 210.95 ppm se observó la señal correspondiente al carbono del carbonilo.

Afortunadamente se lograron crecer cristales de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristal lo que confirmó la estructura propuesta. En la figura 16 se muestra la estructura del compuesto 4*R**,5*S**-diferrocenilheptan-3-ona **4d**.

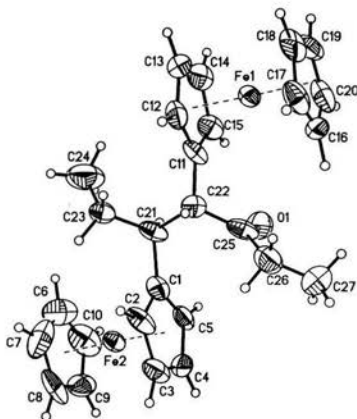


Figura 16. Estructura cristalina de **4d**.

Longitudes de enlace seleccionadas (Å): C(1) – C(21) = 1.570(7), C(21) – C(22) = 1.567(5), C(21) – C(23) = 1.539(8), C(25) – O(1) = 1.191(6), C(25) – C(26) = 1.469(7), C(22) – C(11) = 1.468(7). Ángulos de enlace seleccionados (°): C(22) – C(21) – C(1) = 107.4(4), C(11) – C(22) – C(25) = 112.4(5), C(25) – C(22) – C(21) = 110.5(5), O(1) – C(25) – C(22) = 120.4(5), O(1) – C(25) – C(26) = 120.9(7).

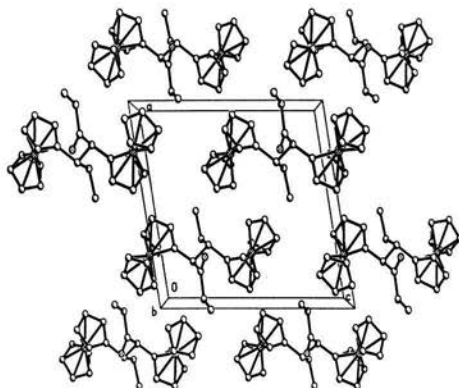


Figura 17. Celda cristalina del compuesto **4d**

El segundo diastereoisómero **4d'** se obtuvo con un rendimiento del 10% y son cristales anaranjados. En el espectro de RMN de ^1H se puede observar el triplete asignado a los protones del metilo a 0.94 ppm con una constante de acoplamiento de $J = 7.3$ Hz, y a 1.05 ppm un triplete asignado a los protones de otro grupo metilo, con una constante de acoplamiento $J = 7.5$ Hz, se observó un multiplete a 1.88 ppm asignado a los protones del metileno, a 2.45 ppm aparece un cuadruplete con una constante de acoplamiento de $J = 7.5$ Hz, asignada al CH_2 , a 2.49 ppm aparece un multiplete correspondiente al metino, una señal a 3.56 ppm es asignada al protón del grupo CH con una constante de acoplamiento $J = 5.1$ Hz, a 3.97 y 4.04 se observan los protones de los grupos C_5H_5 , a 3.67, 3.76, 3.79, 3.94 4.03 y 4.08 ppm aparecen multipletes correspondientes a los protones de los grupos C_5H_4 .

En el espectro de RMN de ^{13}C se observan señales a 8.39 y 13.61 ppm asignadas a los metilos; a 24.73 y 37.33 ppm se observan las señales correspondientes a los metilenos; a 46.10 y 56.56 se observan las señales de los grupos CH; a 66.68, 67.03, 68.00 y 68.74 ppm las señales de los carbonos de la cadena, a 68.92, 69.57 y 69.72 se observan las señales características de los carbonos de los ciclopentadienos; a 68.40 y 68.46 ppm para los grupos

C₅H₅; a 91.32 y 94.00 se observan los carbonos *ipso* de los ferrocenos; finalmente el carbono del carbonilo a 210.12 ppm.

Las diferencias en los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los carbonos 4 y 5 en ambas moléculas **4d** y **4d'** son significativas únicamente en el caso del carbono 5, el cual tiene un desplazamiento de 3.2 ppm en **4d** y de 3.5 ppm en el caso **4d'**; esto nos dice que el entorno químico de éste carbono es diferente en las dos moléculas, de modo que es muy posible que el carbono 4 cambie su configuración de una a otra, por lo tanto, en el caso de la molécula **4d'** es muy posible que se tenga la configuración **4R*,5R***-diferrocenilheptan-3-ona.

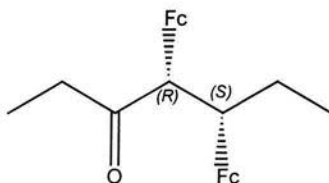


Figura 18

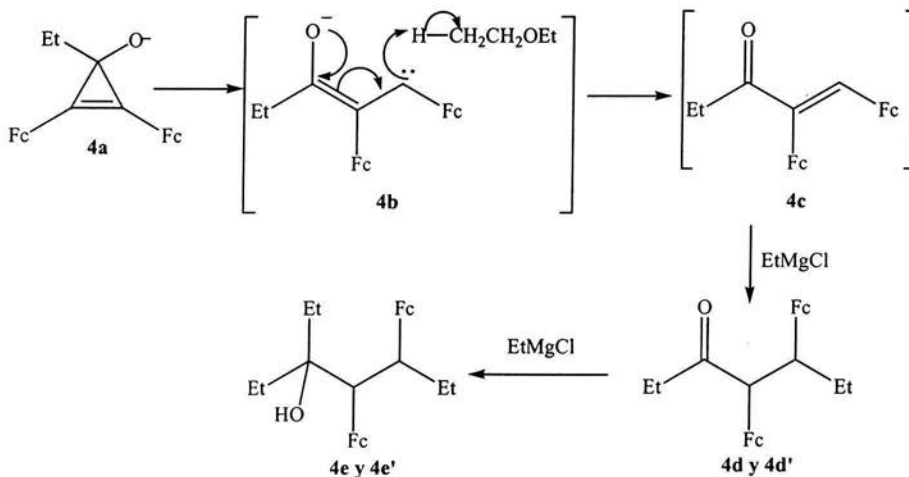
Los compuesto **4e** y **4e'**, se obtuvieron con un rendimiento del 10% como un aceite anaranjado, representan la mezcla 3:1 de los isómeros (¹H RMN). El estudio por espectrometría de masas muestra una relación *m/z* de 512 [M]⁺.

Para el compuesto **4e**, en el espectro de RMN de ¹H se observó a 0.85 ppm un triplete asignado a un metilo con una constante de acoplamiento de *J* = 7.5 Hz. A 1.02 ppm se observó un triplete asignado a un metilo con *J* = 7.2 Hz. A 1.26 ppm fue observado un triplete asignado a un metilo con *J* = 7.2. Se observó a 1.58 ppm un multiplete asignado al metileno, a 2.36 ppm se observó un cuadruplete con una constante de *J* = 7.2 Hz, asignado a los metilenos, a 2.40 y, 3.16 ppm aparecen multipletes asignados a los protones del CH, a 3.96 ppm aparece un doblete del grupo CH (*J* = 8.2 Hz), alrededor de 4.0 ppm se observan las señales características del grupo ferrocénico y en 4.65 ppm aparece una señal amplia asignada al protón del alcohol de la molécula.

El compuesto **4e'** fue purificado y caracterizado por RMN de ¹H en donde se observó a 0.88 ppm un triplete asignado a un grupo metilo (*J* = 7.5 Hz), a 1.27 ppm se observó un triplete asignado a los protones de uno de los metilos (*J* = 7.1 Hz), a 1.31 ppm aparece otro triplete de metilo con una constante de acoplamiento *J* = 7.5 Hz, a 1.52 ppm se

observó un multiplete asignado a un grupo metileno, a 2.43 ppm se observó un cuadruplete correspondiente a un metileno con una constante de acoplamiento de $J = 7.2$ Hz, y a 2.72 ppm con una constante de acoplamiento de $J = 7.5$ Hz, el multiplete a 3.10 ppm es asignado a un grupo metino, al igual que el doblete a 3.952 ppm con una constante de acoplamiento de $J = 7.8$ Hz. Alrededor de 4.0 ppm se observan las señales características del ferroceno, además de una señal ancha correspondiente al protón del alcohol de la molécula.

De acuerdo a los productos obtenidos, es posible proponer un mecanismo de reacción por el cual ocurre la apertura del ciclo con la formación de la cetona y el alcohol, esto es ilustrado en el esquema siguiente (37).



Esquema 37

Utilizando reactivos de Grignard fue posible obtener el ciclopropeno, también se observó la apertura del ciclo con la formación de mezcla de diastereoisómeros de cetonas y alcoholes, logrando separarlas e identificarlas por técnicas espectroscópicas.

3.1.4 Reacción con cloruro de bencilmagnesio

Esta reacción se llevó a cabo de manera análoga a la reacción con cloruro de etil magnesio empleando la ciclopropenona **2** y cloruro de bencilmagnesio. La reacción se realizó bajo atmósfera inerte por 3 h a 20°C con agitación constante, la mezcla de reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de materia prima, a la mezcla de reacción se le adicionó agua, las fases se separaron y el disolvente fue evaporado al vacío, el residuo fue purificado por cromatografía en columna utilizando alúmina como fase estacionaria y una mezcla de hexano-éter etílico, 2:1, como eluyente. Lográndose separar dos compuestos, el menos polar fue el 3,3-dibencil-1,2-diferrocenilciclopropeno **5** con un rendimiento del 20% y la mezcla de los diastereoisómeros del compuesto 3,4-diferrocenil-1,5-difenilpentano-2-ona **5d** y **5d'**, con un rendimiento del 55%.

Una vez separados, inicialmente fueron caracterizados por RMN de ^1H donde para el compuesto **5** figura 19, se puede observar un singulete a 2.96 ppm, asignado a los protones de los metilenos, a 4.10 ppm se observó un singulete asignado a los protones de los grupos C_5H_5 , y a 4.33 y 4.39 ppm se observan dos multipletes asignados a los grupos C_5H_4 , a 7.15 - 7.29 ppm se observan las señales características de los sistemas aromáticos C_6H_5 .

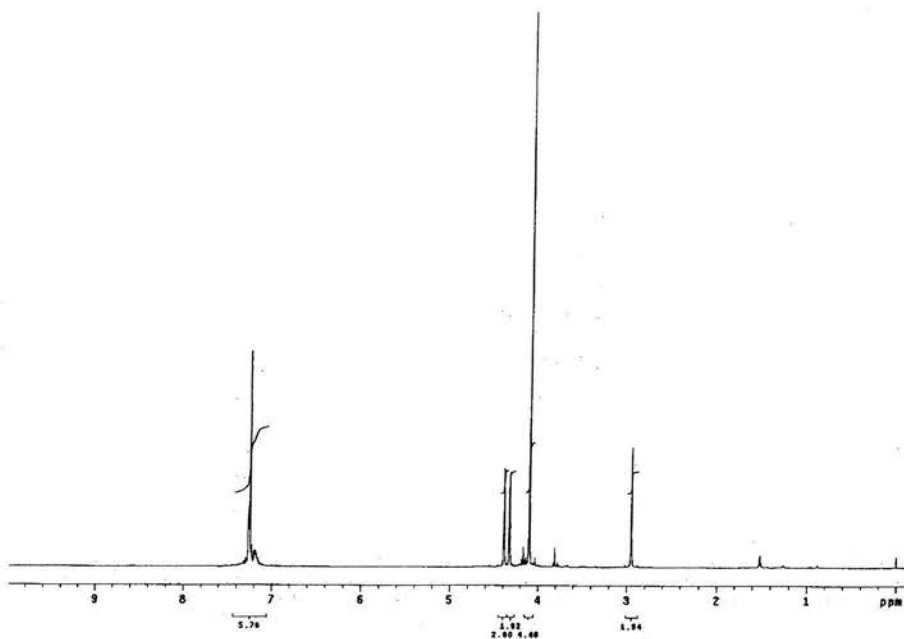


Figura 19 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **5**

En el espectro de RMN de ^{13}C (Anexo25) se observan las siguientes señales, a 33.31 ppm el carbono sp^3 del ciclopropeno; a 43.85 ppm los dos carbonos de metileno; a 68.85 y 69.03 ppm las señales de los grupos C_5H_4 ; a 69.34 ppm la señal asignada a los grupos C_5H_5 ; aparecen en 74.37 ppm los carbonos *ipso* de los ferrocenos; en un desplazamiento de 117.69 ppm los dos carbonos sp^2 del ciclopropeno; las señales a 125.66, 127.90, y 129.91 ppm corresponden a los grupos C_6H_5 ; y aquella en 140.90 ppm es asignada a los carbonos *ipso* de los fenilos.

Afortunadamente se lograron crecer cristales de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristales lo que confirmó la estructura propuesta. La vista general del compuesto **5** se muestra en la figura 19. El anillo ciclopropenílico de **5** es un triángulo escaleno extendido en C(52), la longitud de enlace del enlace doble es de $1.292(3) \text{ \AA}$, y el ángulo agudo en C(52) $\omega = 50.93(15)^\circ$. Los ciclopentadienilos sustituidos C_5H_4 se encuentran coplanares entre ellos y los ferrocenos se encuentran alineados en la

misma dirección con respecto al anillo, una característica es el arreglo en pares de los ciclopropanos.

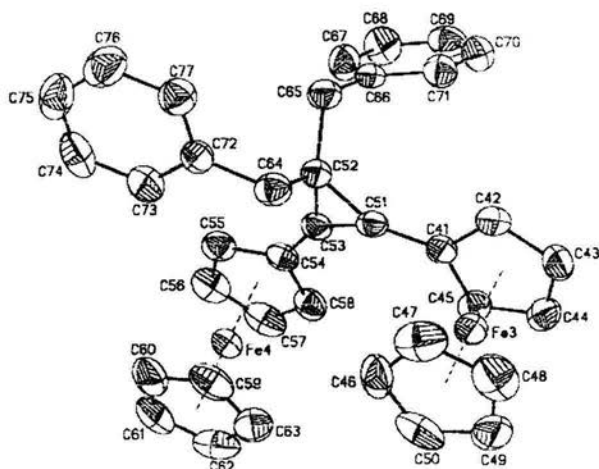


Figura 20. Longitudes de enlace seleccionadas (Å): C(51) – C(53) = 1.292(3), C(51) – C(52) = 1.497(3), C(52) – C(53) = 1.507(3). Ángulos de enlace seleccionados(°): C(53) – C(52) – C(51) = 50.93(3), C(51) – C(53) – C(52) = 64.14(19), C(53) – C(51) – C(52) = 64.94(19).

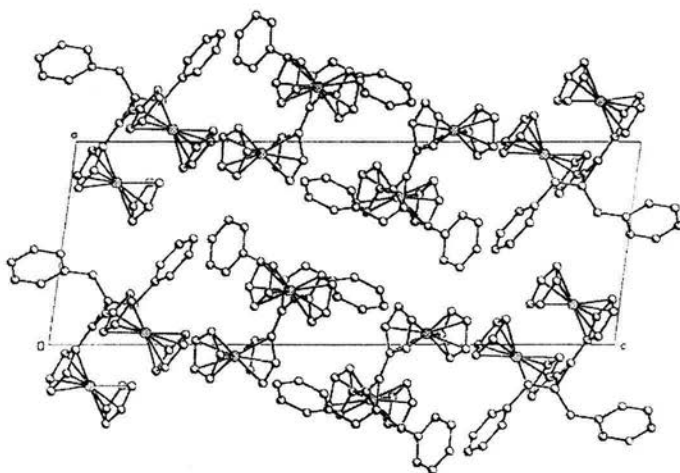


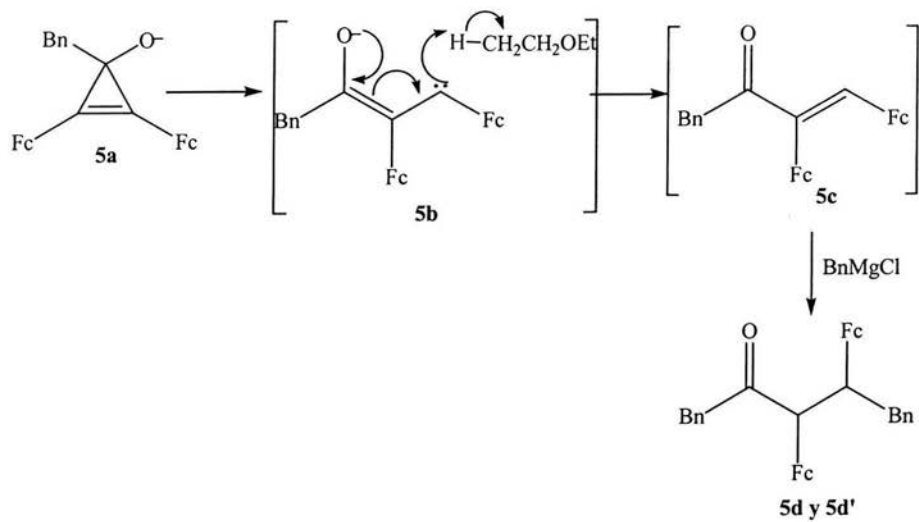
Figura 21 Celda cristalina del compuesto 5

Los compuestos **5d** y **5d'**, se obtuvieron con un rendimiento del 55%, como polvo anaranjado, el producto representa una mezcla 3:1 de isómeros (RMN¹H). El análisis por espectrometría de masas muestra el ion molecular a una relación de m/z 606 [M]⁺.

El análisis del compuesto **5d**, por RMN de ¹H muestra un multiplete a 2.61 ppm el cual corresponde al protón del metino, a 3.15 ppm se observó la señal asignada a los dos protones del metileno como un doblete ($J = 6.3$ Hz), a 3.23 ppm se observó un singulete asignado al grupo CH₂, a 3.54 ppm se observó un doblete ($J = 8.4$ Hz) asignado al metino, alrededor de 4 ppm se observan las señales características de los protones de los ferrocenos, y en 6.89–7.54 ppm se observó el multiplete asignado a los diez protones aromáticos de los fenilos.

El compuesto **5d'**, presenta un espectro de RMN de ¹H en el cual se observó un multiplete a 2.68 ppm que integra para un protón el cual corresponde al protón del grupo CH, a 3.10 ppm se observó un doblete con una constante de acoplamiento de $J = 6.6$ Hz, que corresponde al grupo CH₂, a 3.30 ppm se observó un singulete asignado al metileno, a 3.41 ppm aparece el doblete del metino con una constante de $J = 8.7$ Hz, alrededor de 4.0 ppm aparecen las señales características de los protones de los ferrocenos, a 7.04 – 7.63 se observó el multiplete asignado a los diez protones aromáticos de los fenilos.

De acuerdo a los productos obtenidos, es posible proponer un mecanismo de reacción, similar al propuesto en el caso anterior, por el cual ocurre la apertura del ciclo con la formación de la cetona y el alcohol, esto es ilustrado en el esquema siguiente (38).



Esquema 38

4 Conclusiones

Se realizó por primera vez la síntesis de la 2,3-diferrocenil ciclopropenona, la cual fue caracterizada inicialmente por RNM de ^1H y ^{13}C y su estructura se confirmó por difracción de rayos-X.

Se determinó experimentalmente que la diferrocenilciclopropenona sufre una apertura del ciclo por la acción del metil litio dando como producto principal el *cis*-3,4-Diferrocenyl-2-methylbut-3-en-2-ol. La estructura de este compuesto se confirmó por difracción de rayos-X.

Se realizó por primera vez la síntesis del dietil diferrocenil ciclopropeno y del dibencil diferrocenil ciclopropeno al hacer reaccionar la ciclopropenona con los reactivos de Grignard EtMgCl y BnMgCl respectivamente, confirmando la estructura de los nuevos ciclopropenos por difracción de rayos-X.

Por otra parte se observó que la ciclopropenona bajo la acción de los reactivos de Grignard, EtMgCl y BnMgCl, se obtienen mezclas diastereoisoméricas de cetonas y alcoholes como productos de la apertura del ciclo. La estructura de uno de los isómeros mayoritarios el 4*R**,5*S**-diferrocenilheptan-3-ona fue confirmada por difracción de rayos-X.

Referencias

1. Miller A., Tebboth J.A., Tremaine J.F., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632.
2. Kealy T.J., Pauson P.L., *Nature* **1951**, 168, 1039
3. Woodward, R. B.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C. *J. Am. Chem.Soc.* **1952**, 74, 3458.
4. Wilkinson G.; Rosenblum M.; Whiting M. C.; Woodward R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
5. Fischer E.; Pfab O., *W. Z. Naturforsch.* **1952**, B7, 378.
6. Dunitz, J. D.; Orgel, L. E.; Rich, *Acta Crystallogr. A.* **1956**, 9,373.
7. Bohn R. K.; Haaland A., *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 470.
8. Haaland A.; Nilsson J. E. *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 2653.
9. Wilkinson G., *Org Synthesis* **1956**, 36, 31
10. Pu L, Yu H.B., *Chem Rev.* **2001**, 101, 757-824.
11. Chohan Z.H. , Praveen M., *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, 15, 617-625
12. Togni A., Hayashi T. (Eds.), *Ferrocene-Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis and Materials Science*, VCH, New York, 1995.
13. Ziesel R., Hissler M., El-Ghayoury A., Harriman A., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 125, 1178- 180.
14. Miller E.J., Weigelt C.A., Serth J.A., Rusyd R., Brenner J., Luck L.A., Godlewski M.J, *J. Organomet. Chem.* **1992** 440 91.
15. Togni A., Hayashi T. (Eds.), *Ferrocene-Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis and Materials Science*, VCH, New York, 1995.(idem [12])
16. a) Klimova E.I., Postnov V.N., Meleshonkova N.N., A.S Zaks., Yushkov V.V., *Khim.-Farm. Zh.* **1992**, 26, 69. b) Klimova E.I., Postnov V.N., Meleshonkova N.N., Zaks A.S., Chukichev E.M., *Khim.-Farm. Zh.* **1992**, 26, 34. c) Klimova E.I, Postnov V.N., Meleshonkova N.N., Martinez M.M., Zaks A.S., *Zh. Khim.-Farm.* **1994**, 28, 33.
17. Iwakura C., Kajiyama Y., Yoneyama H., *J.Chem.Soc., Chem Comm.* **1988**, 1019.
18. Allen F., Lommerse P., Holy V., Howard J., Desirar G., *Acta crystallogr. Sect. B. Struct. Sci.* **1996**, 734.
19. Binger P., Wedeman P., Goddard R., Brinker U., *J.Org.Chem*, **1996**, 61, 6462

20. Freundler M., *Bull. Soc. Chim. France*, **1897**, *17*, 609.
21. a) Fry A. J., Krieger R. L., Agranat I. y Aharon-Shalom E., *Tetrahedron Lett.*, **1976**, *52*, 4803. b) Battiste M. A., Halton B., Grubbs R. H., *Commun Chem.*, **1967**, *907*. c) Agranat I., Aharon-Shalom E., Fry A. J., Krieger R. L. y Krug W. O., *Tetrahedron*, **1979**, *35*, 733. d) Klimova E. I., Klimova T., Ruiz L., M. Martinez., Alvarez C, Toledano P. Espinosa G. y Toscano R. A., *J. Organomet. Chem.* **1997**, *191*,545. e) Klimova E., Martinez M., Klimova T., Alvarez C., Toscano R. A., Moreno R. y Ruiz L., *J. Organomet. Chem.* **1998**, *175* 566, f). Klimova E. I., Martinez M., T. Klimova, C. Alvarez., Toscano R. A y Ruiz L., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *254*, 598. g) E. I. Klimova, M. Martines, Klimova T., Mendez Stivalet J. M., Hernandez S., Ruiz L. Ramirez, *J. Organomet. Chem.*, 2002, *56*, 659.
22. Fry A. J., Jain P. S y Krieger R. L., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *214*, 381.
23. Klimova T., Klimova E. I., Martinez M. , Alvarez C. y Toscano R. A., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *665*, 23.
24. Surya Prakash G. K., Buchholz H., Prakash V Reddy, A. Meijere and G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1097.
25. Olah, M. Mayer, *J Am. G. A. Chem. Soc.*,**1975**, *97*, 1539.
26. Young W. G., Sharman S. U., Winstein S., *J. Am. Chem. Soc.*,**1960**, *82*, 1376.
27. Demyanov N. Y., Doyarenko M. N., *Bull. Acad. Sci. Russ.*, **1922**, *16*, 279.
28. Breslow R., Winter R., Battiste M., *J.Org.Chem*, **1959**, *24*, 415.
29. Carter F., *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 497.
30. Pienta, N. J.; Kropp, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 655.
31. Durandetti, S.; Sibille, S.; Pe'richon, J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*,3255.
32. a) Blomstrom D. C.; Herbig, K.; Simmons H. E. *J. Org. Chem* **1965**, *30*, 959. b) Pienta N. J.; Kropp P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 655. c) Kropp P. J.; Pienta N. J.; Sawyer J. A.; Polniaszek R. P. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3229.
33. Emschwiller G., *Compt. Rend.* **1929**, *188*, 1555.
34. a) Simmons H. E.; Smith R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323. b) Simmons H. E.; Smith R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**,*81*, 4256.
35. Simmons H. E., Cairns T. L., Vladuchick S. A., Hoiness C.M. *Org. React.* **1973**, *20*, 1.

36. Díaz-Requijo M. M.; Nicasio M. C.; Pérez P. J. *Organometallics* **1998**, *17*, 3051. b)
Díaz-Requijo M. M.; Belderrain T. R.; Nicasio M. C.; Pérez P., *J. Organometallics*
2000, *19*, 285.
37. Díaz-Requijo M. M.; Pérez P. J., *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 110.
38. Dehmlow E., *Tetrahedron Lett.* **1965**, *27*, 2317. Breslow R., Peterson. R.,
J. Amer. Chem. Soc. **1960**, *82*, 4426.
39. Birchal J., Burger K., Haszaldaine R., Nova S., *J. Chem. Soc. Perkins Trnas.*, **1981**,
2080.
40. Komaysu K., Tomioka I., Okamoto K., *Tetrahedron Lett.*, **1980** 21 947.
41. Zimmerman H., Hovey M., *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 2331.
42. Chan T., Massuda D., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, *39*, 3383.
43. Juma'a R., Dulayymi A., Baird M. S., Hussain H. H., Alhourani B. J., Alhabashna
A. Y., Coles S. J., y Hursthouse M. B. *Tetrahedron Lett.* **2000** 41 4205.
44. Likhovvorik R., Brown D. W, Jones M. Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6175.
45. Graf von der Schulenburg W., Hopf H., Walsh R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*,
8, 1128.
46. Fogerty A.C., Johnson A.R. ,Pearson J.A., Shenstone F.S., Bersten A.M. *Lipids*
1972, *7*, 335.
47. Müller P., Imogaï H. *Tetrahedron Asymetry*, **1998**, *9*, 4419.
48. Breslow, R.; Haynie, R.; Mirra, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 247.
49. Vol'pin, M. E.; Koreshkov, Yu. D.; Kursanov, D. N. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd.*
Khim. Nauk **1959**, 560.
50. Tobey S.W., West R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 11, 2481
51. 64b
52. Breslow R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5318.
53. Billups W. In *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*; Patai, S., Rappoport, A.,
Eds.; Wiley Interscience: New York, 1987.
54. Komatsu K.; Yoshida Z. In *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*; de
Meijere, A., Ed.; Thieme: Stuttgart, 1996; Vol. E17d, pp 3079-3192.
55. K. Komatsu, T. Kitagawa, *Chemical Reviews*, **2003**, *103*, No. 4, 1371-1427

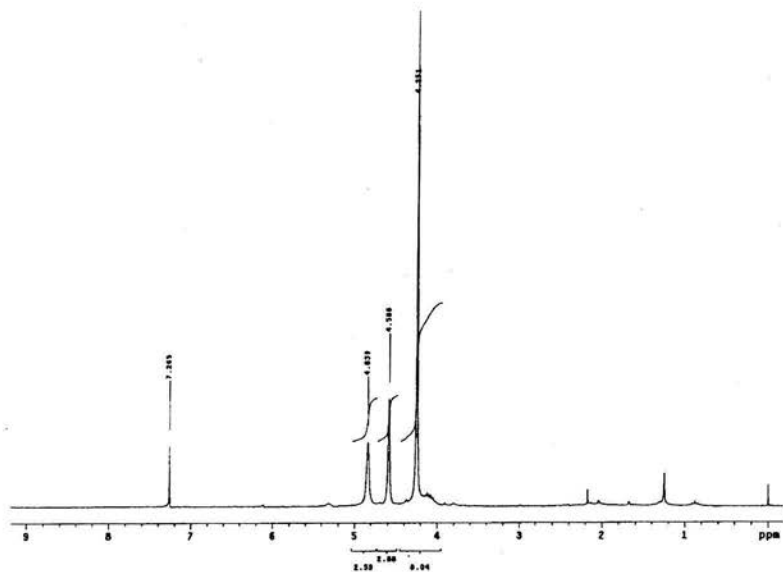
56. Greenberg A.; Tomkins R. P. T.; Dobrovolny M.; Liebman J.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6855.
57. Agranat I., Shalom A., Fry A. J., Krieger R. L., Krug W. O., *Tetrahedron*, **1979**, *35*, 733
58. a) Tobey S. W., West R. J., *Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1459. b) West R., Sado A.; Tobey W., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2488.
59. Komatsu K.; Tomioka I.; Okamoto K. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 947.
60. Breslow R.; Höver H.; Chang H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3168.
61. Kerber R. C.; Hsu C.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3239.
62. Moss R. A.; Shen S.; Krogh-Jespersen K.; Potenza J. A.; Schugar H. J.; Munjal R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 134.
63. Moss R. A.; Munjal R. C. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1221
64. Bird C. W. y Harmer A. F., *J. Chem. Soc.* **1969** C, 959 .
65. Peterson R. A., *Diss. Abstr.*, **1962**, *23*, 1517.
66. Zecher D. C. y West R., *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 153
67. Breslow R., Posner J., y Krebs A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 234.
68. Ciabattoni J. y Nathan E. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4766.
69. Mc Corkindale N. J., Raphael R. A., Scott T W., Zwanenburg B., *Chem. Commun.*, **1966**, 133.
70. Dehmlow E. V., *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 410.
71. Breslow R., Altrnan L. J., Krebs A., Mohacsi E., Murata L., Peterson R. A., Posner J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1326.
72. Breslow R., Eicher T., Krebs A., Peterson R. A. y Posner J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1320.
73. a) Ammon H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 7093; b) W. P. Dailey, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 6737, c) Andraos J., Chiang Y., Grant A. S., -X Guo H. y Kresge A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7411, d) Chiang Y., Grant A. S., Kresge A. J. y Paine S. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4366., e) Chiang Y., Grant A. S., -X Guo H., Kresge A. J. y Paine S. W., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 5363., f) Sung K., Fang D., Glenn D. y Tidwell T. T., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2073.
74. Bird C. W., Briggs E. M., y Hudec J., *J. Chem. Soc.* ,**1967**, 1862

75. Toda T., Yoshida M., Katayama T., Minabe M., *Heterocycles* **1987**, *25*, 79.
76. Maier G.; Reisenauer H. P.; Eckwert J.; Sierakowski C.; Stumpf T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1218.
77. Ando R., Morinaka Y., Tokuyama H., Isaka M., Nakamura E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1174;
78. Okuda T., Shimma N. y Furumai T., *J. Antibiot.*, **1984**, *37*, 723;
79. a) Song L.; Arif A. M.; Stang P. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 2792., b) Gade L. H.; Memmler H.; Kauper U.; Schneider A.; Fabre S.; Bezougli I.; Lutz M.; Galka C.; Scowen I. J.; McPartlin M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 692.
80. a) Noyori R.; Umeda I.; Takaya H. *Chem. Lett.* **1972**, 1189. b) Baba A.; Ohshiro Y.; Agawa T. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 121. c) Chatani N.; Hanafusa T. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4408.
81. Kondo T., Kaneko Y., Taguchi Y., Nakamura A., Okada T, Shiotsuki M., Ura Y., Wada K., Mitsudo T., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6824.
82. Iwata Y., Tago K., Kiho T., Kogen H., Fojioka T., Otsuka N., Suzuki-Konagai K., Ogita T., Miyamoto S., *J. Mol. Graphics. Mod.* , **2000**, *18*, 591.
83. H. Tsukada, H. Shimanouchi, Y. Sasada, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 2455.

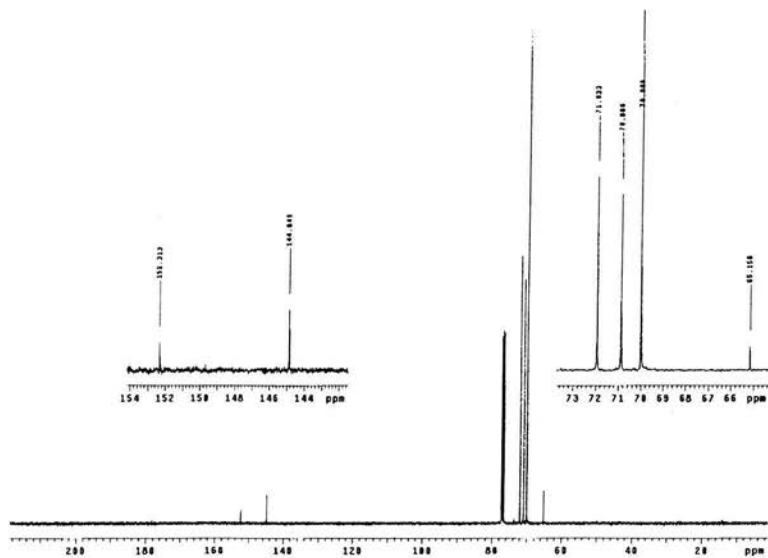
Anexos

2,3-Diferrocenilciclopropeno 2

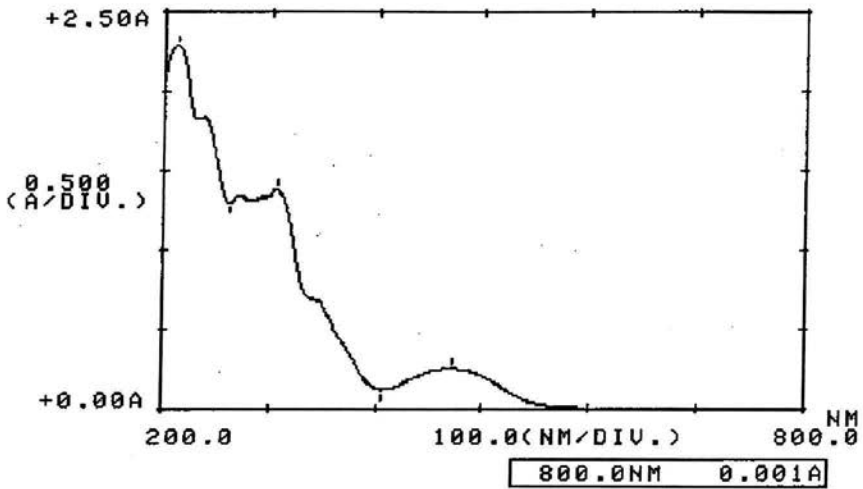
Anexo 1- RMN ^1H



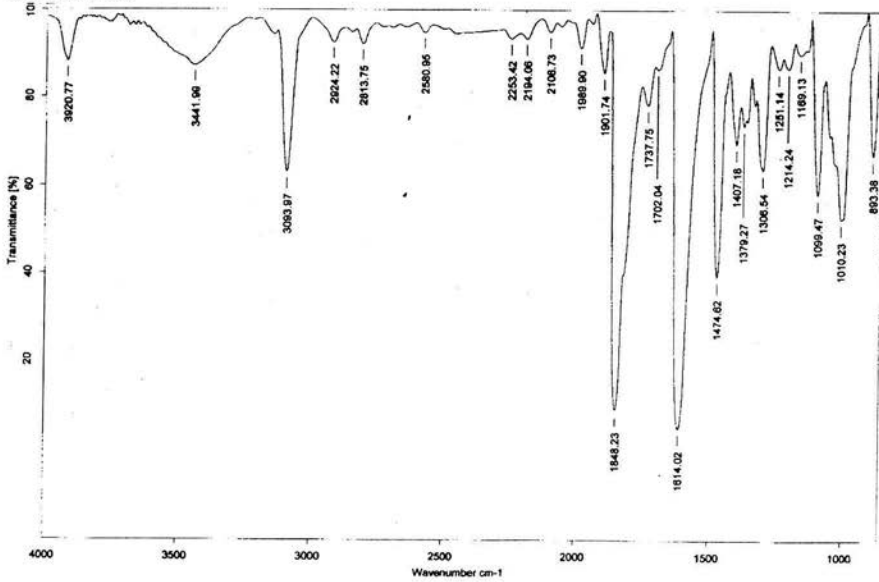
Anexo 2- RMN ^{13}C



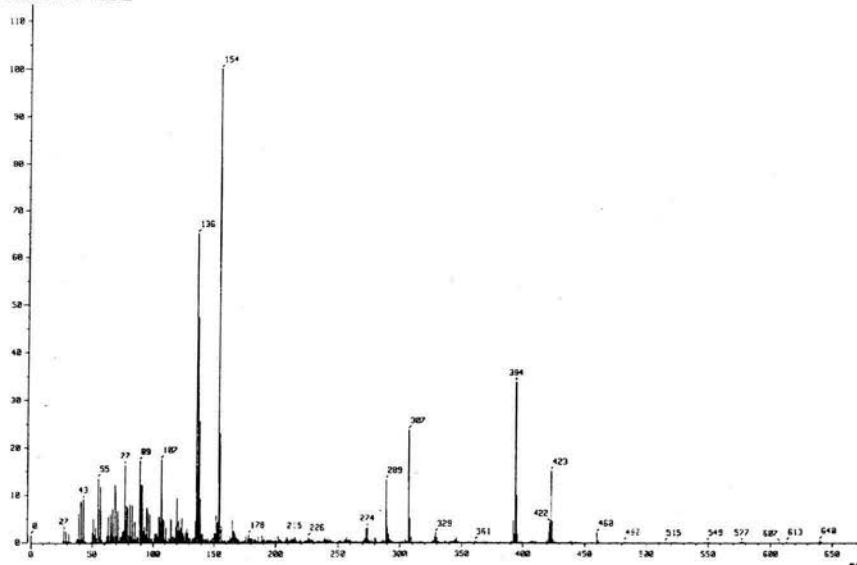
Anexo 3-UV



Anexo 4-IR



Anexo 5-EM

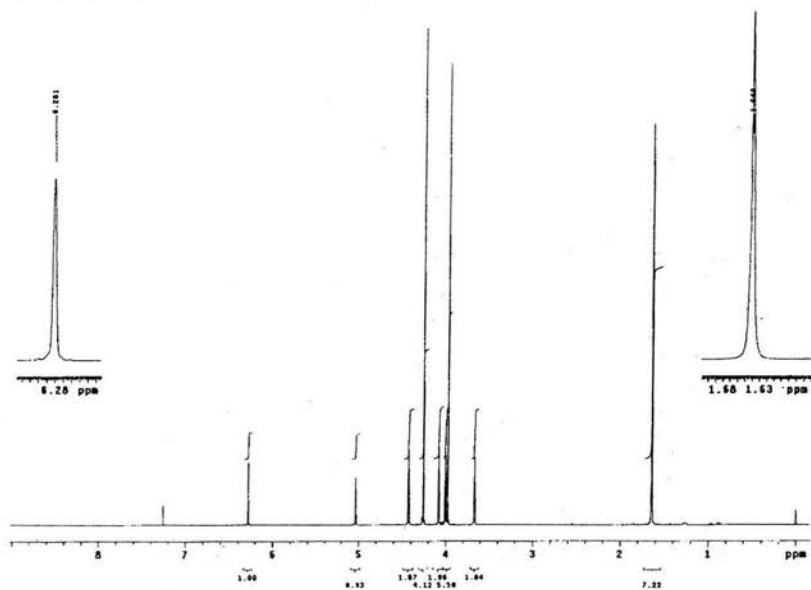


Anexo 6-Difracción de Rayos X

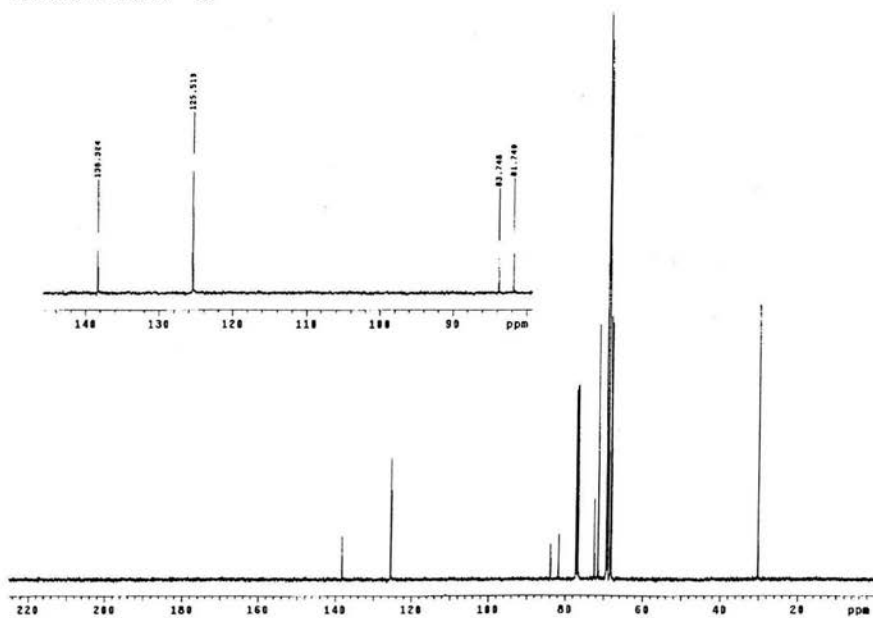
Datos cristalográficos para $C_{23}H_{18}Fe_2O$ (2), $M_r = 422.07 \text{ gmol}^{-1}$, monoclinico $P2_1/c$, $a = 12.4586(7)$, $b = 10.7003(6)$, $c = 14.4277(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 115.598(1)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1734.58(17) \text{ \AA}^3$, $T = 291(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $\rho = 1.616 \text{ mg/m}^3$, $\lambda (\text{Mo} - K\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $F(000) = 864$, corrección por absorción - analítica, intervalos de índices $-14 \leq h \leq 14$, $-12 \leq k \leq 12$, $-17 \leq l \leq 17$, intervalo de scan $1.81 \leq \theta \leq 25.00^\circ$, 3062 reflecciones independientes, $R_{\text{int}} = 0.0838$, 13902 reflecciones totales, 235 parametros refinables, índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0292$, $wR_2 = 0.0668$, R índices (todos los datos) $R_1 = 0.0369$, $wR_2 = 0.0688$, ajuste F^2 0.956, diferencia máxima 0.254/-0.369 $e\text{\AA}^{-3}$.

3,4-diferrocenil-2-metilbut-3-en-2-ol 3'

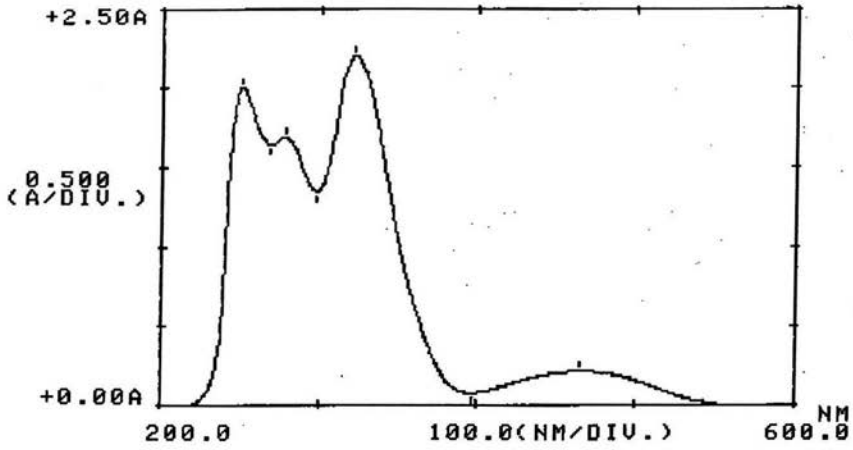
Anexo 7-RMN ^1H



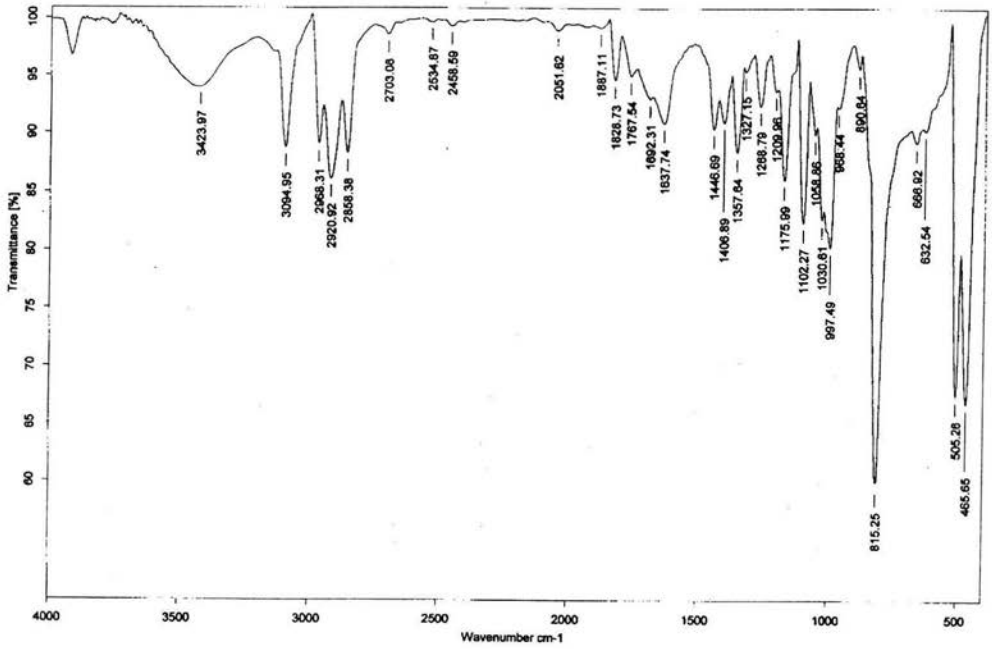
Anexo 8-RMN ^{13}C



Anexo9-UV



Anexo 10-IR

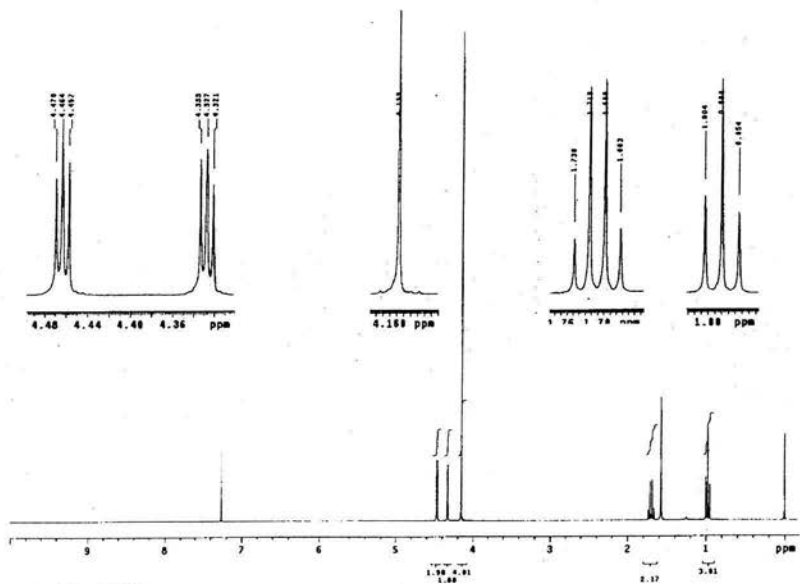


Anexo 11-Difracción de Rayos X

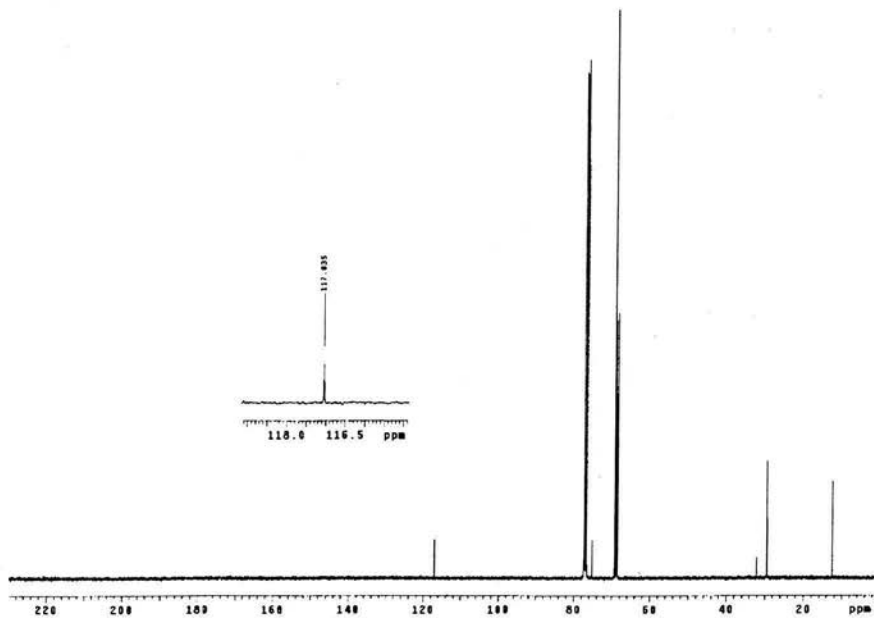
Datos cristalográficos de $2\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{O}$ (**3'**), $M_r = 908.32\text{ g mol}^{-1}$, triclinico P-1, $a = 7.982(2)$, $b = 9.9779(9)$, $c = 25.943(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 100.004(7)$, $\beta = 94.211(12)$, $\gamma = 91.165(11)^\circ$, $V = 2028.1(6)\text{ \AA}^3$, $T = 291(2)\text{ K}$, $Z = 2$, $\rho = 1.487\text{ g/cm}^3$, $\lambda(\text{Mo} - \text{K}\alpha) = 0.71073\text{ \AA}$, $F(000) = 944$, corrección por absorción - integración, intervalos de índices $0 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 11$, $-30 \leq l \leq 30$, intervalo de scan $2.07 \leq \theta \leq 25.00^\circ$, 7137 reflexiones independientes, $R_{\text{int}} = 0.0387$, 7694 reflexión total, 515 parámetros refinables, índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0484$, $wR_2 = 0.0948$, R índices (todos los datos) $R_1 = 0.1007$, $wR_2 = 0.1087$, ajuste F^2 0.843, diferencia máxima 0.509/-0.280 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$.

3,3-dietil-1,2-diferrocenilciclopropeno 4

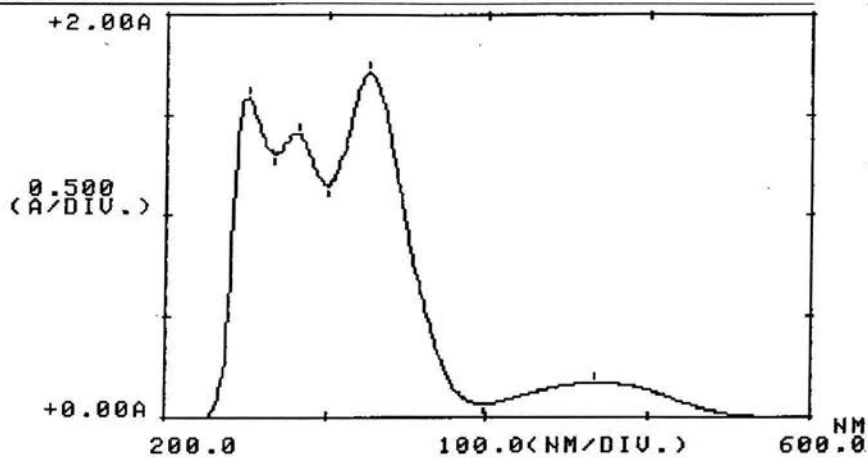
Anexo 12-RMN ¹H



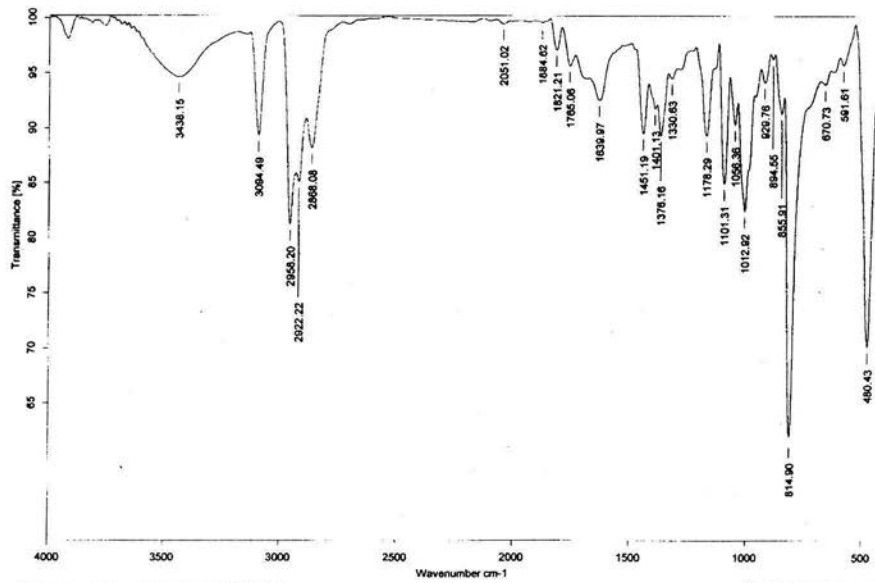
Anexo 13-RMN ¹³C



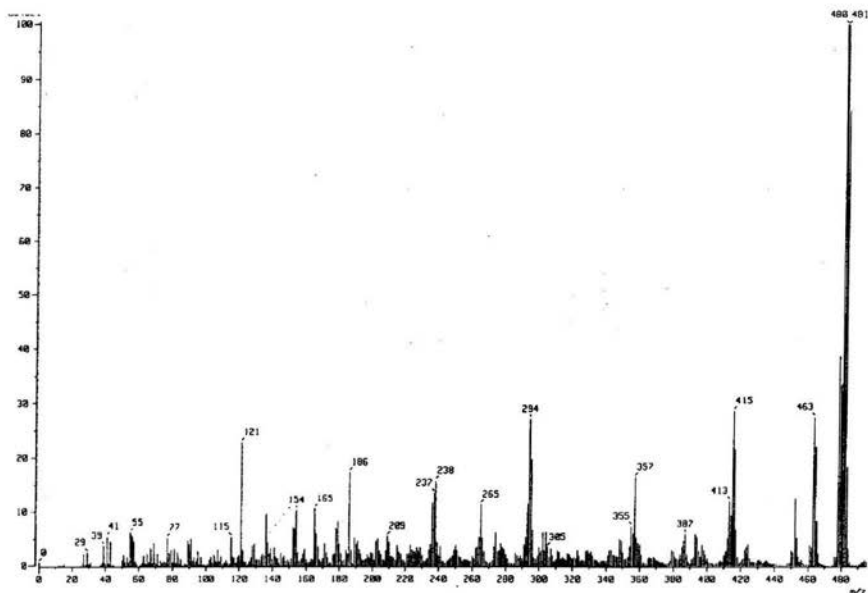
Anexo 14-UV



Anexo 15-IR



Anexo 16-EM

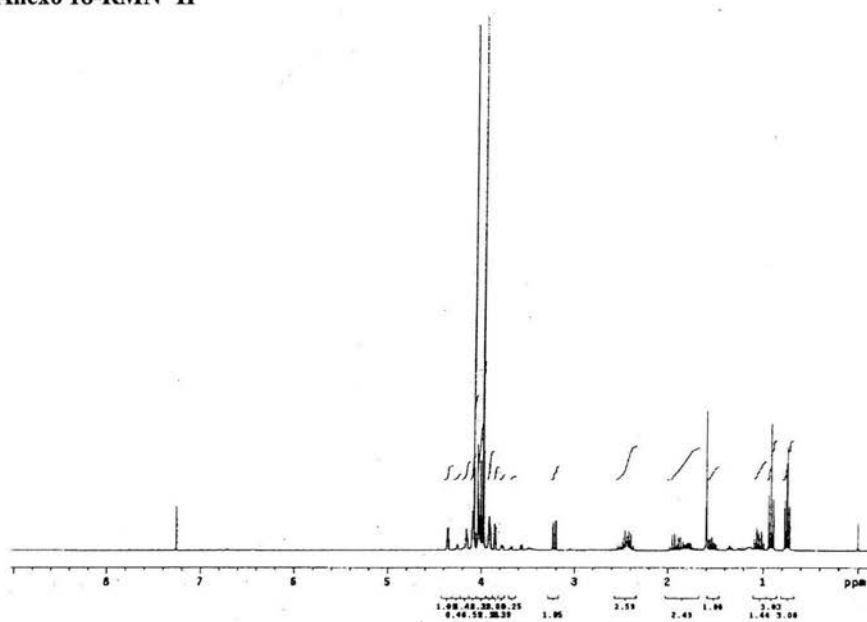


Anexo 17-Rayos X

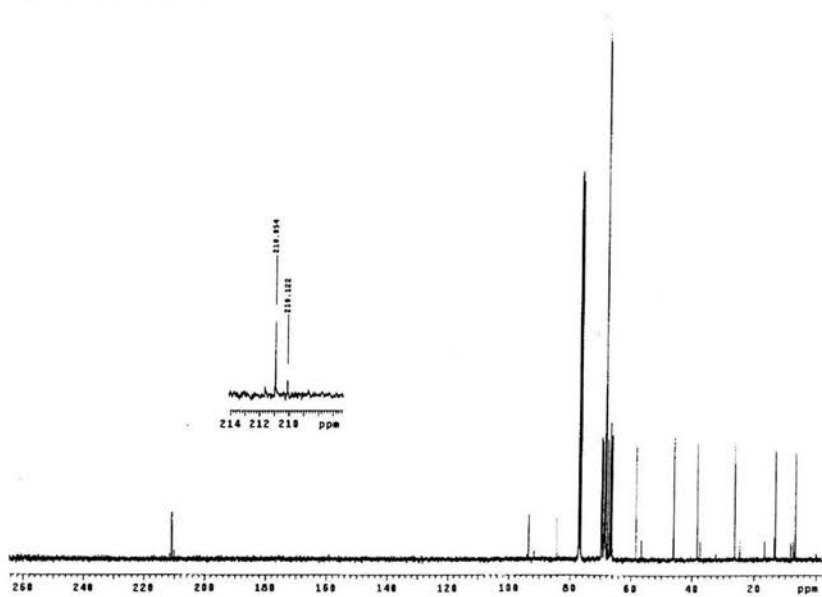
Datos cristalográficos para $C_{27}H_{28}Fe_2$ (5), $M_r = 464.19 \text{ gmol}^{-1}$, monoclinico $P2_1/c$, $a = 7.632(2)$, $b = 15.352(4)$, $c = 18.943(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 94.83(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2211.6(12) \text{ \AA}^3$, $T = 293(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $\rho = 1.394 \text{ Mg/m}^3$, $\lambda (\text{Mo} - K\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $F(000) = 968$, coeficiente de absorción 1.322 mm^{-1} , intervalos de índice $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 22$, intervalo de scan $2.16 \leq \theta \leq 25.01^\circ$, 3884 reflexiones independientes, $R_{\text{int}} = 0.0622$, 4195 reflexiones totales, 264 parámetros refinables, índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0711$, $wR_2 = 0.1517$, R índices (todos los datos) $R_1 = 0.1389$, $wR_2 = 0.1872$, diferencia máxima $0.604/-0.384 \text{ e\AA}^{-3}$.

4,5-diferrocenilheptan-3-ona (4d, 4d')

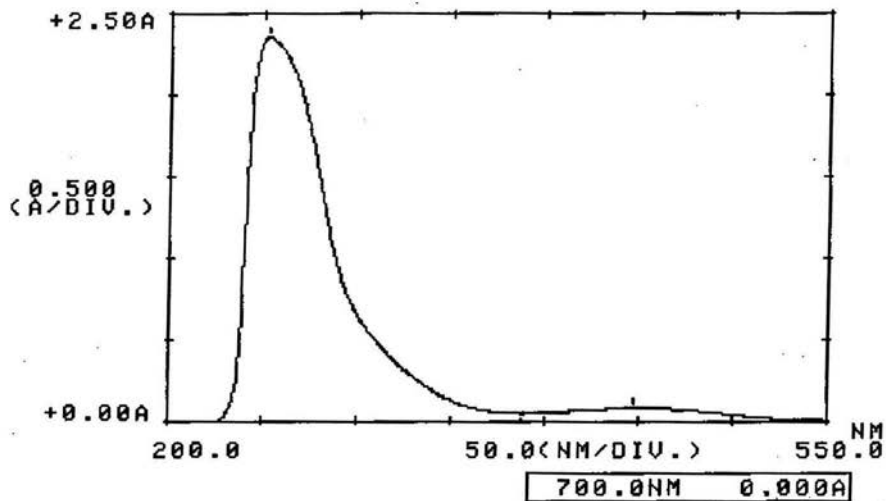
Anexo 18-RMN ^1H



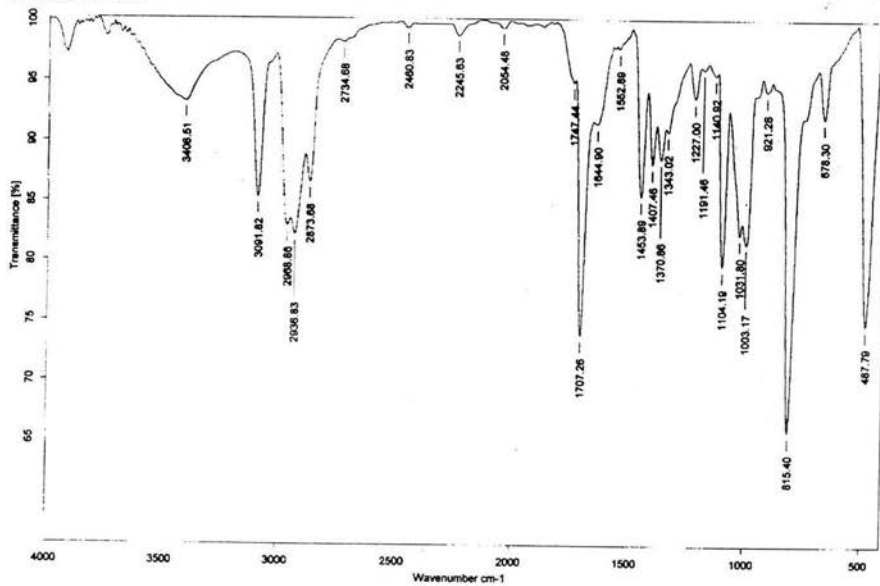
Anexo 19-RMN ^{13}C



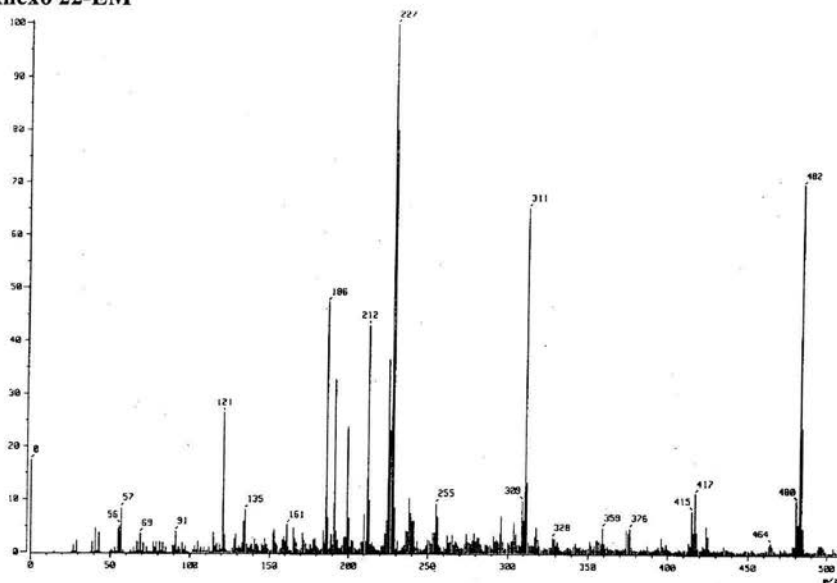
Anexo 20-UV



Anexo 21-IR



Anexo 22-EM

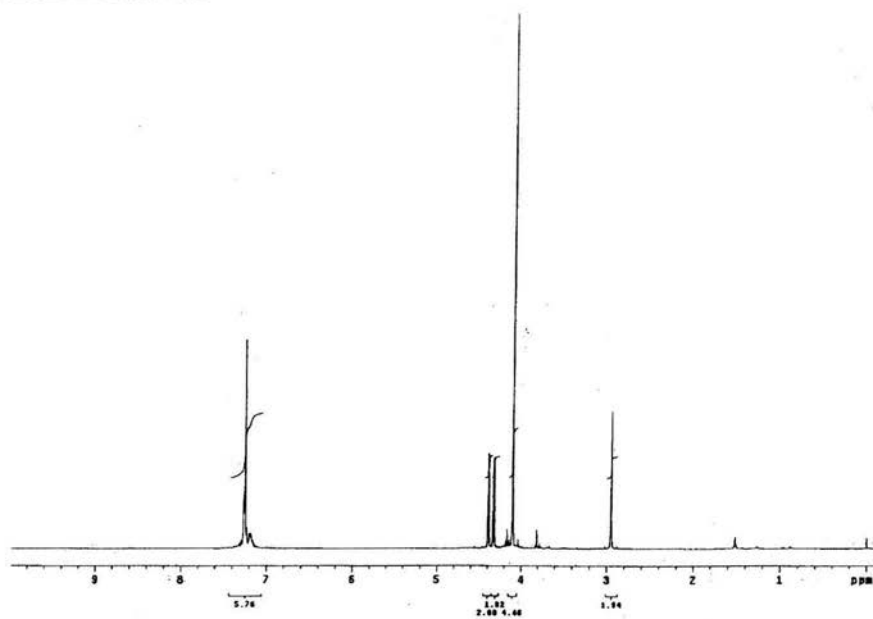


Anexo 23-Rayos X

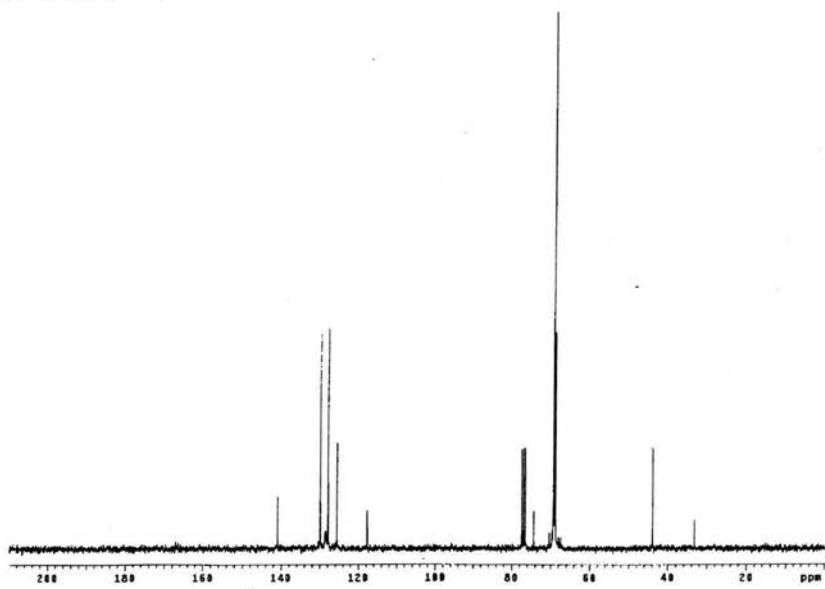
Datos cristalográficos para $C_{27}H_{30}Fe_2O$ (**4d**), $M_r = 482.21 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinico $P2_1$, $a = 11.0169(8)$, $b = 7.8226(5)$, $c = 13.1321(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 90$, $\beta = 102.3290(10)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1105.63(13) \text{ \AA}^3$, $T = 291(2) \text{ K}$, $Z = 2$, $\rho = 1.448 \text{ g/cm}^3$, $\lambda (\text{Mo} - K\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $F(000) = 504$, coeficiente de absorción 1.328 mm^{-1} , intervalo de índice $-13 \leq h \leq 13$, $-9 \leq k \leq 9$, $-15 \leq l \leq 15$, intervalo de scan $1.59 \leq \theta \leq 25.00^\circ$, 3864 reflexiones independientes, $R_{\text{int}} = 0.0351$, 9069 reflexiones totales, 273 parámetros refinables, índices R totales [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0390$, $wR_2 = 0.0749$, R índices (todos los datos) $R_1 = 0.0511$, $wR_2 = 0.0784$, diferencia máxima $0.478/-0.183 \text{ e \AA}^{-3}$

3,3-dibencil-1,2-diferrocenilciclopropeno **5**

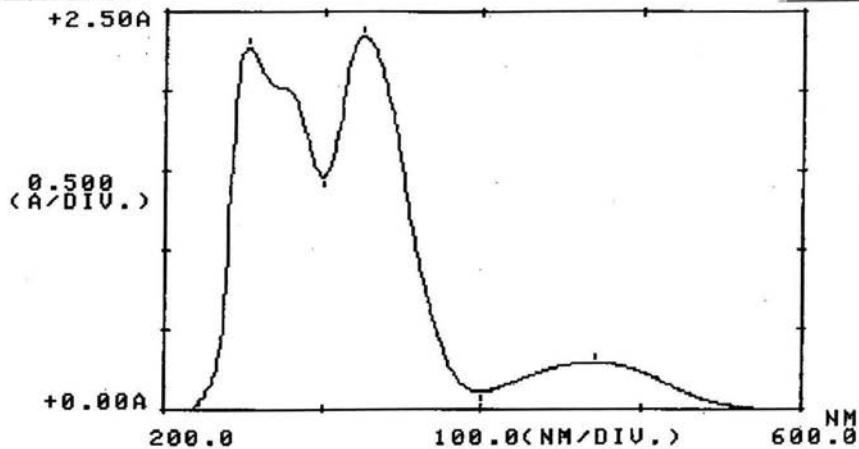
Anexo 24-RMN ^1H



Anexo 25-RMN ^{13}C



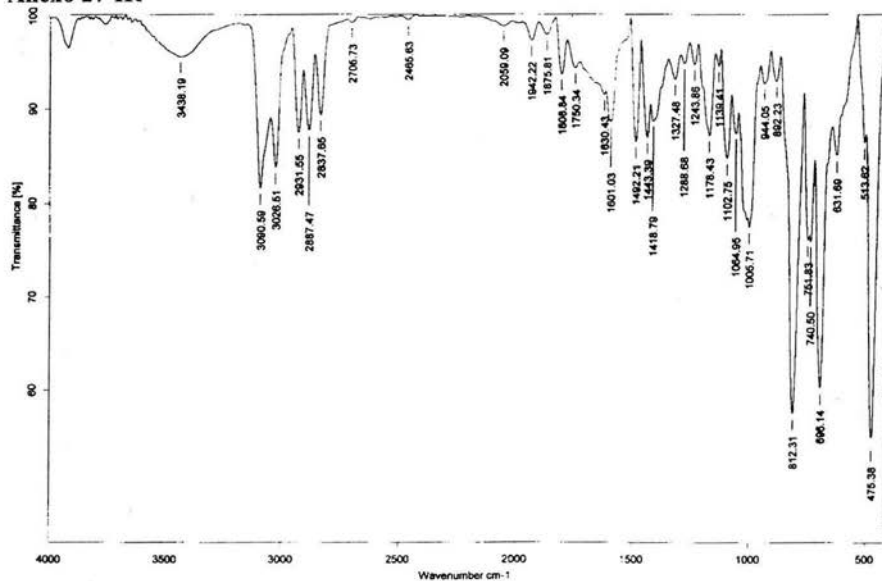
Anexo 26-UV



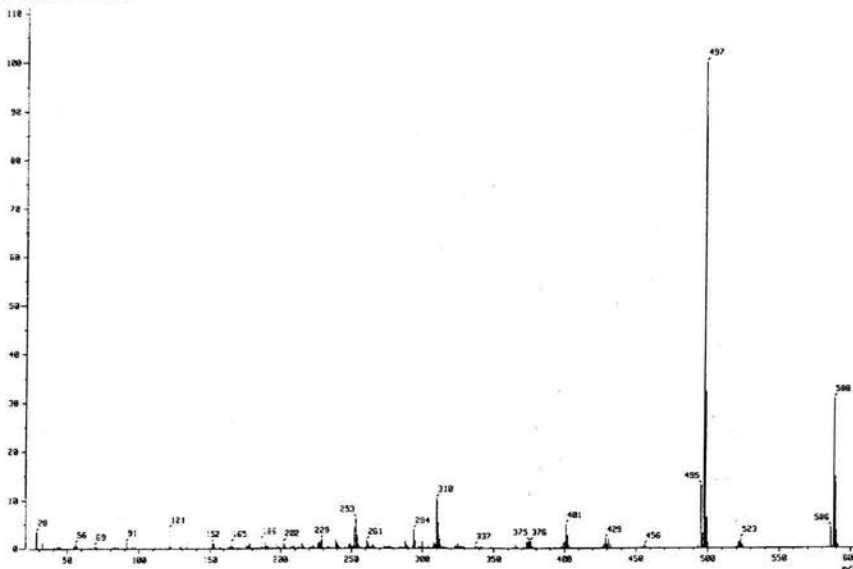
18:23 1/13 '04

800.0NM -0.001A

Anexo 27-IR



Anexo 28-EM

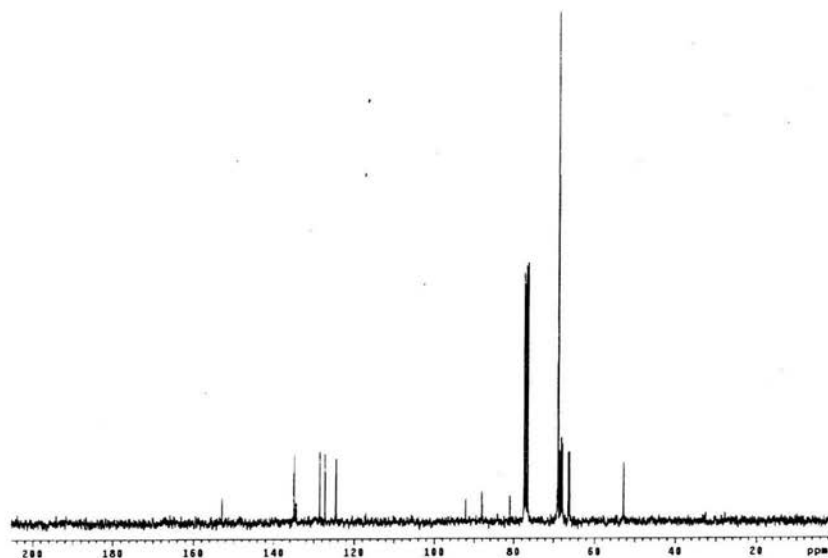


Anexo 29-Rayos-X

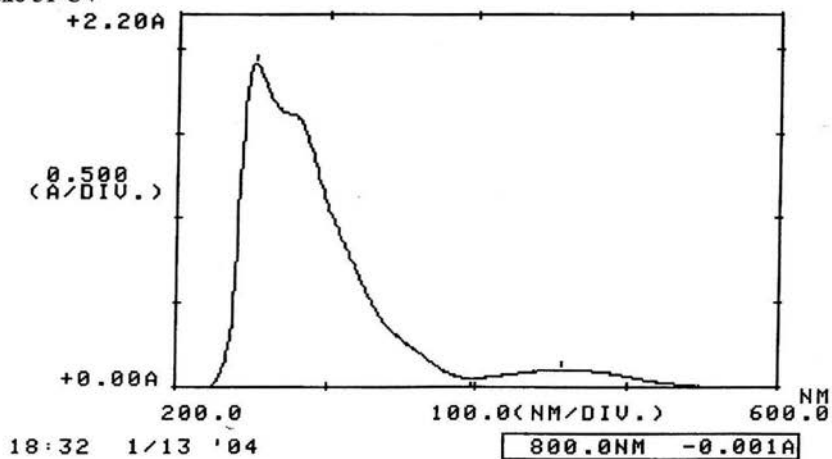
Datos cristalográficos para $C_{37}H_{32}Fe_2$ (**5**), $M_r = 588.3 \text{ g mol}^{-1}$, triclínico P-1, $a = 10.4144(6)$, $b = 10.4124(6)$, $c = 27.457(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.12(1)$, $\beta = 80.692(1)$, $\gamma = 71.093(1)^\circ$, $V = 2763.0(3) \text{ \AA}^3$, $T = 291(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $\rho = 1.414 \text{ g/cm}^3$, $\lambda (\text{Mo} - K\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $F(000) = 1224$, coeficiente de absorción 1.075 mm^{-1} , intervalos índices $-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-32 \leq l \leq 32$, intervalo de scan $2.08 \leq \theta \leq 25.00^\circ$, 3871 reflexiones independientes, $R_{\text{int}} = 0.0425$, 22799 reflexiones totales, 703 parámetros refinables, índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0384$, $wR_2 = 0.0634$, R índices (todos los datos) $R_1 = 0.0622$, $wR_2 = 0.0676$, ajuste de F^2 0.829, diferencia máxima $0.379/-0.226 \text{ e\AA}^{-3}$.

3,4-diferrocenil-1,5-difenilpentano-2-ona 5d y 5d'

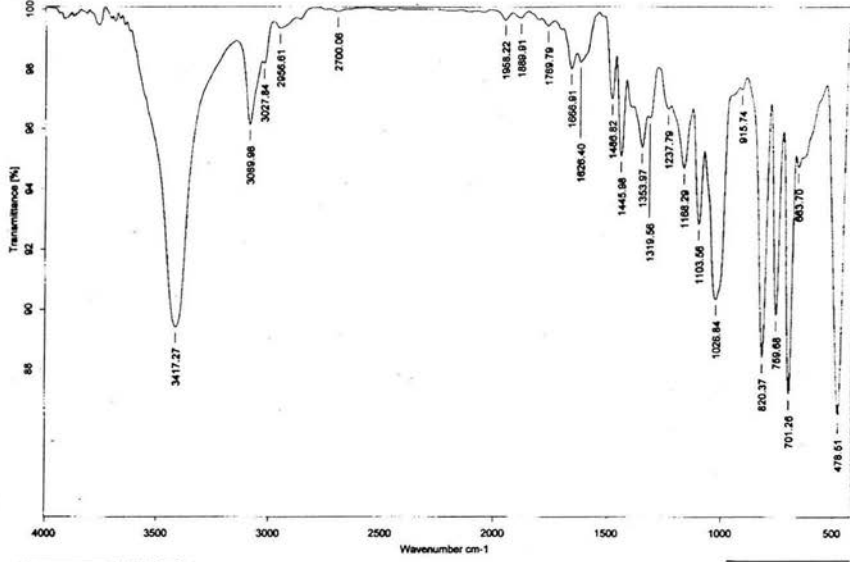
Anexo 30-RMN ^{13}C



Anexo 31-UV



Anexo 32-IR



Anexo 33-EM

