



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE CICLOPROPENOS A PARTIR DEL
TETRAFLUOROBORATO DE CICLOPROPENILIO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
SOLEDAD BETANZOS LARA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

2005

M341805



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado.

Presidente.

M. en C. Fernando León Cedeño.

Vocal.

M. en C. Agustín Palma de la Cruz.

Secretario.

Dr. Marcos Martínez García.

1er. Suplente.

Dr. Bernardo Frontana Uribe.

2do. Suplente.

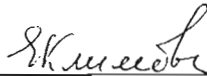
Dr. Daniel Méndez Itrurbide.

Sitio en donde se desarrolló el tema:

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



Asesor
Dr. Marcos Martínez García



Supervisor Técnico
Dra. Elena Klimova



Sustentante
Soledad Betanzos Lara

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Marcos Martínez García** por darme la oportunidad de laborar y colaborar en su grupo de investigación, por ser un gran asesor y un muy buen amigo.

A la **Dra. Elena Klimova** por la asistencia técnica ofrecida.

A la planta de **técnicos académicos** del Instituto de Química por su enorme apoyo brindado:

- Eréndira García.
- Simón Hernández.
- María del Rocío Patiño.
- Javier Pérez.
- Héctor Ríos.
- Alfredo Toscano.
- Luis Velasco.
- María de las Nieves Zavala.

A la **DGPA** por el apoyo brindado a este Proyecto de Investigación con clave IN226503.

DEDICATORIAS

A mi Mamá por haberme dado la vida una vez y devolvérmela en muchas otras (sabes a qué me refiero). Gracias por ser mi mejor amiga, mi compañerita y mi apoyo.....mi guía y mi ejemplo. Gracias por ayudarme a convertirme en la persona que soy y permitirme llegar tan lejos. Eres muy importante y te amo profundamente. Sin ti (...y sin Lucas) sabemos que no estaría yo aquí.

A mis hermanas [en estricto orden alfabético]:

Paula porque juntas nos hemos dado cuenta que: *“La vida es aquello que te va sucediendo mientras tú te empeñas en hacer otros planes”*ⁱ. Gracias por dejarme compartir contigo todo lo fabuloso que has conquistado en la vida. Sólo espero que ojalá algún día yo consiga también algo similar para mí. Te quiero mucho. Además creo que ya va siendo tiempo de devolverte tu “basurita del ombligo”.

Rosaura porque a través de ti entendí que: *“El éxito es fácil de obtener. Lo difícil es merecerlo”*ⁱⁱ y tú eres de esas pocas personas que todo lo que ha conseguido se lo ha ganado a pulso. ¿Sabes?, nuestros ocasionales (y lamentables) distanciamientos me hacen darme cuenta que a pesar de todo, me siento muy orgullosa de que seas mi hermana y te agradezco todo lo que has hecho por mí y nuestra familia. Te quiero mucho. Siempre seremos “las hermanas globito”.

A **Augusto** y a **Julieta** por ayudarme a ver que: *“El mundo está lleno de pequeñas alegrías; el arte está en saber distinguirlas”*.ⁱⁱⁱ Ustedes dos son mi mayor alegría y no saben cuánto lamento haberme perdido algunos momentos felices. Les prometo que me esforzaré de verdad para que no ocurra nunca más. Los quiero muchísimo.

A mi **Papá** porque injustamente y sin planearlo me enseñaste que: *“Morir a tiempo es lo más difícil de la vida”*.^{iv} Me haces mucha falta justo ahora.

A **Jacob** por mostrarme abiertamente que: *“Un amigo es uno que lo sabe todo de ti y a pesar de ello te quiere”*.^v Creo que no hace falta decir más, ni siquiera cuánto te quiero, porque eso ya lo sabes.

A **Ricardo** y a **Pancho** por demostrarme en reiteradas ocasiones que: *“La prosperidad hace amistades y la adversidad las prueba”*.^{vi} Gracias por darme la mano cuando más la necesité. Los quiero mucho.

ⁱ John Lennon.

ⁱⁱ Albert Camus.

ⁱⁱⁱ Li Tai-po.

^{iv} Jesús Silva Herzog.

^v Elbert Hubbard.

A mis entrañables amigos del laboratorio 6 del Instituto de Química:

Jorge (alias Gregorio, Gregory, Górgoro, Goyo). Gracias por tu sincera y desinteresada amistad como pocas, gracias por los chistes después de la hora de la comida y los consejos -sobre todo en la cuestión amorosa-. ¡Te quiero mucho compañero! .

Poncho. Jugaste un papel muy importante en la elaboración de esta tesis, no sólo con el préstamo de tu compu sino con los momentos que me tocó compartir junto a ti en nuestra mesa de trabajo. Y no importa que al final acabaras invadiendo mi lugar, igual te quiero mucho. (Cuida mucho a Casiopea cuando yo ya no esté).

Manuel. Al principio nos costó un poco de trabajo romper el hielo, pero al final la gran calidad humana que te caracteriza salió a flote y nos permitió estrechar lazos en una muy bonita amistad. Gracias por compartir conmigo tus consejos (toda clase de ellos). ¡Arriba Whyspilucan!.

Violeta. Debo aprender mucho de tu suspicacia y de ese método de contestar a todo lo que te dicen teniendo la última palabra; sé que seguiremos en continuo contacto cuando entremos a la Maestría. Gracias por compartir conmigo tu alegría y buen humor. Debemos celebrar con un buen whyspi.

Daniel (gracias por iniciarme en el clan del Lab. 6-C), **Chalini** y **Raúl** porque durante el tiempo que conviví con ustedes caí en la cuenta de que: *“En el fondo son las relaciones con las personas lo que da valor a la vida”*.^{vii} Sepan que los quiero mucho.

A Los Huleros y amigos de primer semestre, a los integrantes de El Congreso (Prepa 9) y a todos aquellos con los que me relacioné durante mi estancia en la Facultad y el Instituto de Química, por hacerme ver que: *“La mejor manera de mantener tus amigos es no deberles ni prestarles nada”*.^{viii}

Marzo del 2005.

^{vi} Anónimo.

^{vii} William von Humboldt.

^{viii} Paul de Kock.

CONTENIDO

ABREVIATURAS	5
INTRODUCCIÓN.....	6
1. ANTECEDENTES	7
1.1. Ferroceno	7
1.1.1. Síntesis del Ferroceno.....	9
1.1.2. Propiedades Físicas y Químicas del Ferroceno	10
1.1.3. Aplicaciones del Ferroceno	12
1.2. Ciclopropenonas	15
1.2.1. Síntesis de las Ciclopropenonas.....	18
1.2.2. Propiedades Químicas de las Ciclopropenonas	21
1.2.3. Aplicaciones de las Ciclopropenonas	27
1.3. Cationes Ciclopropenilios.....	29
1.3.1. Síntesis de los Cationes Ciclopropenilios	30
1.3.2. Propiedades Físicas y Químicas de los Cationes Ciclopropenilios...31	
1.4. Ciclopropenos.....	34
1.4.1. Síntesis de los Ciclopropenos.....	35
1.4.2. Propiedades Físicas y Químicas de los Ciclopropenos	38
1.4.3. Aplicaciones de los Ciclopropenos	41
OBJETIVOS	42
2. EXPERIMENTAL	43
2.1. Equipos	43
2.2. Reactivos y Disolventes.....	44
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	45
3.1. Síntesis de la 2,3-diferrocenilciclopropenona	45

3.2. Reacción de la 2,3-diferrocenilciclopropenona con tetrafluoroborato de trietiloxonio	46
3.3. Reacción del tetrafluoroborato de 2,3-diferrocenil-1-etoxiciclopropenilio con reactivos de alquil litio.....	47
3.3.1. Metil litio	47
3.3.2. <i>n</i> -Butil litio	48
3.3.3. <i>sec</i> -Butil litio	49
3.3.4. <i>ter</i> -Butil litio.....	50
3.4. Síntesis de la 2,3-bis-(4-metoxifenil)ciclopropenona	52
3.5. Reacción de la 2,3-bis-(4-metoxifenil)ciclopropenona con tetrafluoroborato de trietiloxonio.	53
3.6. Reacción del tetrafluoroborato de 2,3-bis-(4-metoxifenil)-1-etoxiciclopropenilio con reactivos de alquil litio	53
3.6.1. Metil litio	53
3.6.2. <i>n</i> -Butil litio	54
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	56
5. CONCLUSIONES.....	78
6. REFERENCIAS.....	79
7. ANEXOS.....	83

ABREVIATURAS

Å	Ángstrom
bs	Señal ancha
c	Cuadruplete
°C	Grados Centígrados
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
Cp	Ciclopentadienilo
d	Doblete
EM EI+	Espectrometría de Masas por impacto electrónico
Fc	Ferroceno
Fe	Hierro
Hz	Hertz
FTIR	Infrarrojo de Transformada de Fourier
J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
M+	Ión Molecular
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Masa por unidad de carga
nm	Nanómetro
Ph	Fenilo
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
ppm	Partes por millón
s	Singulete
t	Triplete
UV-vis	Ultravioleta visible
δ	Desplazamiento químico en ppm
λ	Longitud de onda en nm
ν	Número de onda en cm ⁻¹

INTRODUCCIÓN

El ferroceno pertenece a la familia de los compuestos organometálicos y debido a su enorme estabilidad y a los métodos para incorporarlo a sistemas más complejos, se ha convertido en un importante bloque de síntesis y a más de medio siglo de su descubrimiento mantiene su importancia e interés en las diferentes áreas de investigación.

Por otra parte, el ciclopropeno es un compuesto muy reactivo a temperatura ambiente y era necesario, hasta hace algunos años, conservarlo a bajas temperaturas. Para obtener ciclopropenos estables a temperatura ambiente, numerosos grupos de investigación han utilizado diferentes técnicas, como es la introducción de diferentes grupos sustituyentes.

Adicionalmente, la ciclopropenona es un sistema aún más interesante, ya que presenta una doble ligadura exocíclica que le confiere una reactividad diferente a la del ciclopropeno. Una de las estructuras resonantes que aporta mayor contribución a su reactividad es aquella en la que existe una carga negativa localizada sobre el oxígeno. Esta especie, el catión ciclopropenilio, es el miembro más pequeño de los sistemas aromáticos de Hückel y ha sido estudiado teóricamente desde el punto de vista físico, químico y orgánico.

En un intento por unir estos cuatro tipos de sistemas es que en el presente trabajo de investigación se desarrolló la síntesis de ciclopropenos estables a temperatura ambiente, a partir de los cationes ciclopropenilios correspondientes.

La tesis incluye una sección de "Antecedentes" donde se detallan ampliamente las peculiaridades que envuelven al ferroceno, a las ciclopropenonas, a los cationes ciclopropenilios y a los ciclopropenos.

Inmediatamente, dentro de la sección "Experimental", se refieren los reactivos involucrados en el desarrollo de las rutas sintéticas, así como una vasta descripción de las mismas en el apartado marcado como "Desarrollo Experimental".

Finalmente, se presenta la discusión de los resultados obtenidos que nos guían en última instancia hacia el establecimiento de las conclusiones.

1. ANTECEDENTES

1.1. FERROCENO

Los compuestos organometálicos se definen, generalmente, como aquellos que contienen un enlace entre un metal y un átomo de carbono.¹ La interacción del enlace puede ser iónica o covalente, localizada o deslocalizada entre uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico o molécula y un átomo que puede ser un metal de transición, un lantánido, un actínido o algún elemento representativo de la tabla periódica.

A principios de la década de 1950, la química de los compuestos organometálicos tuvo un gran avance cuando se comprendió la estructura del ferroceno (**1**), primer metaloceno descubierto de manera casi simultánea por dos grupos de investigación, Miller² y Pauson.³ El término metaloceno surgió debido a la semejanza entre estos compuestos y el benceno, además de que también participan en reacciones semejantes a las de las moléculas aromáticas.⁴

Asimismo, los complejos en los que se encuentra un átomo metálico entre dos anillos aromáticos paralelos reciben el nombre de compuestos sándwich; algunos de ellos se muestran en la figura 1.

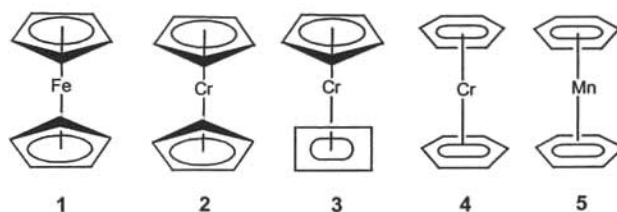


Figura 1

Los metallocenos pueden presentar ligandos donadores en diferentes hapticidades; así el ciclopentadienilo puede ser donador incluso de cinco electrones por lo que es posible tener enlaces hasta η^5 .

La estructura del ferroceno propuesta inicialmente por Pauson (**1a-1b**) se muestra en la figura 2:

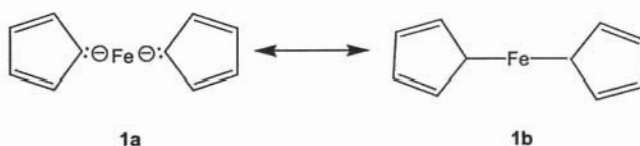


Figura 2

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, más tarde en 1952, su estructura tipo sándwich fue identificada por Wilkinson⁵ y por Pfab,⁶ quienes encontraron que el enlace entre el átomo metálico y el par de ciclopentadienilos ocurre de tal manera que todos los carbonos de los ciclos participan en la interacción con el átomo metálico.

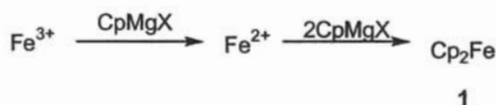
El estudio de la molécula de ferroceno (**1**) implicó un gran avance en la química de los compuestos organometálicos, ya que al proponerse una nueva interacción entre el metal y el ligando, tanto el modelo de enlace covalente como el del enlace coordinado fueron reemplazados. Para esta reciente interacción era posible establecer enlaces entre los orbitales del metal y los orbitales π del ligando; en el caso del ferroceno (**1**), el átomo metálico de Fe interacciona con los electrones de los orbitales π de los ciclopentadienilos que se localizan por arriba y por debajo.

A partir de este momento el interés en los metallocenos (o compuestos tipo sándwich) se extendió de igual manera tanto hacia los químicos teóricos como hacia los experimentales. Fue así que Dunitz, Orgel y Rich⁷ determinaron que la estructura del ferroceno (**1**) en el estado sólido tiene una configuración alternada mientras que Bohn y Haaland⁸ en 1966, encontraron que en fase gaseosa presenta una configuración

eclipsada y una barrera de rotación igual a 0.9 ± 0.3 Kcal/mol, concluyendo de esta manera que los anillos de los ciclopentadienilos se encuentran en principio libres para girar y la conformación adoptada en el cristal es entonces susceptible de variar por la acción de fuerzas de empaquetamiento.⁹

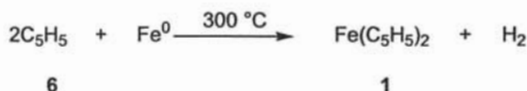
1.1.1. SÍNTESIS DEL FERROCENO

En un primer intento, la síntesis de fulvaleno a través de la oxidación del ciclopentadienilo no tuvo éxito, sin embargo permitió aislar un compuesto estable de color anaranjado, llamado posteriormente ferroceno (**1**);¹⁰ siguiendo la metodología que se muestra en el esquema 1.



Esquema 1

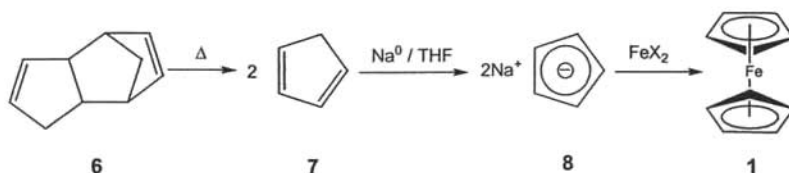
El ferroceno (**1**) es el más estable de los metallocenos y puede sintetizarse por métodos que no se pueden emplear para la síntesis de otros metallocenos. Por ejemplo, Miller logró hacer reaccionar los vapores de dicitopentadieno (**6**) con hierro reducido a una temperatura de 300 °C, de acuerdo a la reacción mostrada en el esquema 2.¹¹



Esquema 2

Otra ruta alternativa para sintetizar el ferroceno fue publicada por Wilkinson, quien partió del dicitopentadieno (**6**) para obtener el ciclopentadieno (**7**) por medio de la ruptura térmica; un tratamiento posterior del ciclopentadieno (**7**) con sodio formó

el ión respectivo (**8**), el cual finalmente se hizo reaccionar con la sal anhidra del catión metálico, Fe, como se muestra en el esquema 3.¹²



Esquema 3

El ión ciclopentadienilo (**8**) es inestable frente a la hidrólisis, así que es difícil su purificación. Una solución a este problema se logró implementando el uso de sales hidratadas de hierro en medio básico para generar el ciclopentadienuro (**8**) *in situ*.

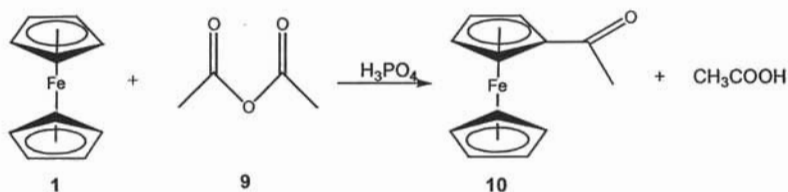
1.1.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL FERROCENO

El ferroceno (**1**) es un sólido de color rojo con punto de fusión de 173 °C, sublima a 100 °C, es soluble en alcohol, éter etílico y benceno; es insoluble en agua y es oxidado con ácido sulfúrico.

Las distancias interatómicas entre C-C son de 1.41 Å, la distancia interatómica entre el Fe y el ciclo del ciclopentadienilo es de 1.65 Å¹³ y la distancia interatómica Fe-C es de 2.04 Å.¹⁴

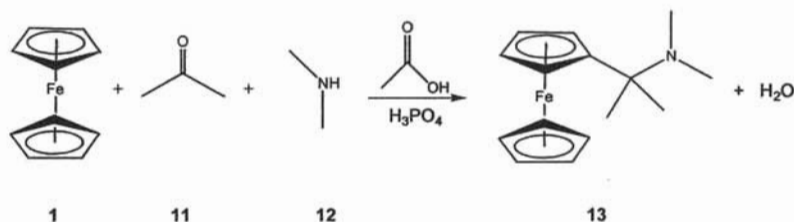
Es posible comparar la aromaticidad de los metallocenos con moléculas familiares como lo son el benceno y el fenol. En general, se encuentra que los metallocenos son más activos hacia los compuestos electrofílicos que el benceno, lo cual indica que los electrones en los metallocenos se encuentran más disponibles.

Asimismo, los anillos ciclopentadienilos en el ferroceno tienen carácter aromático. Un ejemplo de esta elevada reactividad es la reacción de acilación, cuya velocidad de formación es 10⁶ veces más rápida que la del benceno. Esta reacción se efectúa mediante el tratamiento de ferroceno (**1**) con anhídrido acético (**9**) utilizando ácido fosfórico como catalizador, para obtener el acetil ferroceno (**10**), como se muestra en el esquema 4.



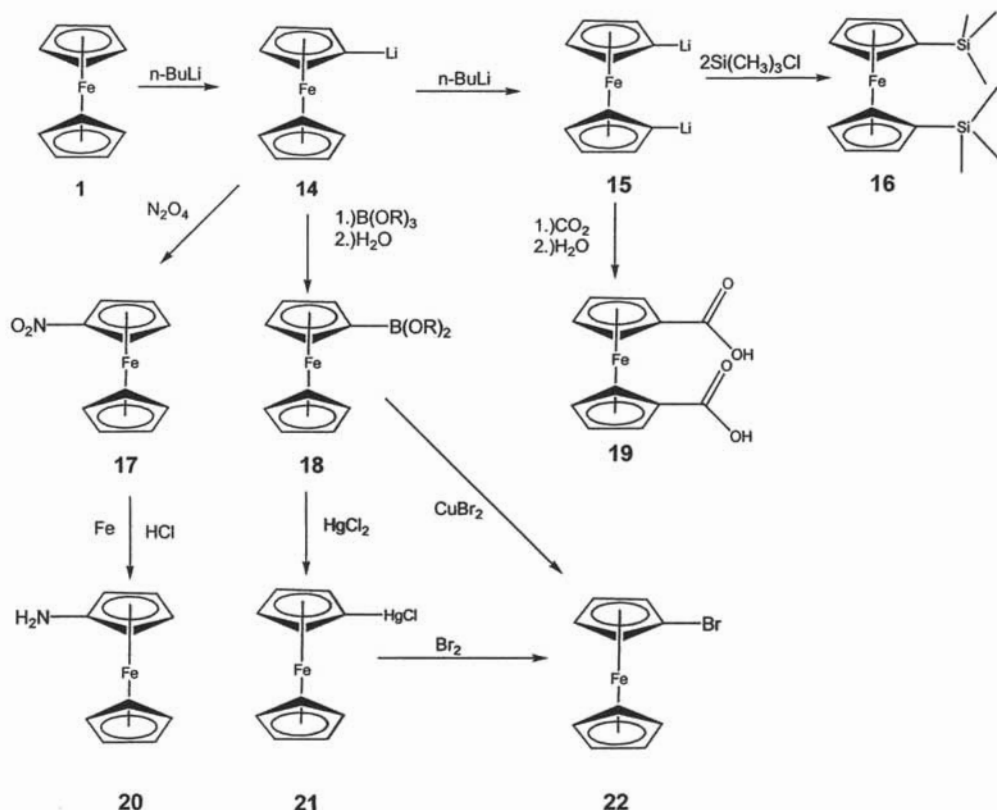
Esquema 4

Se puede decir también que el ferroceno (**1**) es más parecido al tiofeno o al fenol. Así se encuentra que es posible llevar a cabo la condensación de Mannich empleando la reacción del ferroceno (**1**) con dimetilcetona (**11**) y una amina secundaria (**12**) en una mezcla de ácidos acético y fosfórico, para obtener el derivado (**13**), como se ilustra en el esquema 5.



Esquema 5

El átomo de hierro en la molécula de ferroceno (**1**) se encuentra con un estado de oxidación 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 necesariamente que dichos derivados no puedan ser obtenidos bajo condiciones distintas. Con la finalidad de modificar dichas condiciones se han desarrollado metodologías alternas; un ejemplo de ello consiste en el uso del ferroceno litiado (**14**) que puede ser obtenido utilizando *n*-butil litio en éter, y a partir de él obtener una gran cantidad de derivados ferrocenilicos (**15-22**); en el esquema 6 se presentan algunos de ellos.



Esquema 6

1.1.3. APLICACIONES DEL FERROCENO

Debido a su enorme estabilidad y a los métodos para incorporarlo a sistemas más complejos, el ferroceno (**1**) se ha convertido en un importante bloque de síntesis y a más de medio siglo de su descubrimiento mantiene su importancia e interés en las diferentes áreas de investigación. Esta molécula ha sido ampliamente utilizada en catálisis asimétrica,¹⁵ ciencia de materiales y recientemente en la síntesis de compuestos con actividad biológica.¹⁶

Asimismo, los derivados ferrocénicos han sido también empleados como plataformas para la síntesis de una gran variedad de ligandos en complejos utilizados para transformaciones catalíticas. Un ejemplo es el complejo ferrocénico **(23)** mostrado en la figura 3, el cual es empleado como inductor quiral en catálisis asimétrica¹⁷ debido a que contiene una excelente combinación de quiralidad central y planar. Es conocido que el éxito de éste y otros sistemas análogos es atribuido al impedimento estérico que presenta el grupo ferrocénico aunado a la direccionalidad bastante limitada de los vectores quelato impuestos por la relativa rigidez del metaloceno.

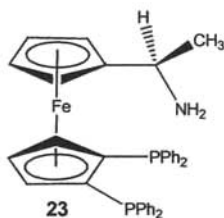
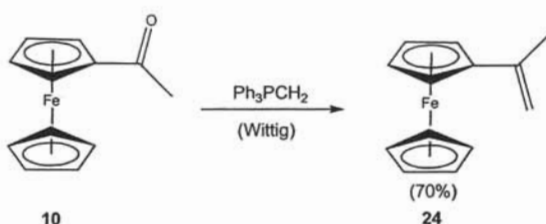


Figura 3

Por otra parte, también existe un interés creciente de la comunidad científica por el diseño y la síntesis de moléculas orgánicas que contengan centros metálicos y cadenas conjugadas.¹⁸ Se ha demostrado que tanto las cadenas moleculares que constan de fragmentos bimetalicos con diferentes valencias, como los bloques de compuestos organometálicos con propiedades óxido reductoras unidas por cadenas de carbono, pueden ser utilizadas en electrónica molecular y en dispositivos optoelectrónicos.

De igual manera, se ha reportado el exitoso empleo de alquenos y dienos ferrocénicos como sustratos para la síntesis de copolímeros y homopolímeros que son utilizados como materiales de recubrimiento para aeronaves espaciales, ya que incrementan su resistencia a la fotodegradación.¹⁹ Un ejemplo es el compuesto ferrocénico **(24)**, que puede ser obtenido a partir del acetil ferroceno **(10)** empleando condiciones de una reacción de Wittig. La ruta sintética se muestra en el esquema 7.



Esquema 7

Adicionalmente, el ferroceno (**1**) se comporta de manera semejante a un compuesto fenólico con una alta densidad electrónica, lo que lo convierte en un precursor útil en la síntesis de diferentes éteres corona. Además han sido sintetizados y caracterizados una gran variedad de macrociclos, criptofanos y cavitandos que contienen ferroceno (**1**) en su estructura.²⁰

Durante mucho tiempo la medicina y otras áreas biológicas han centrado su atención en el uso de complejos con metales de transición y entre ellos los complejos de platino con ferroceno (**1**) han demostrado ser potentes agentes antitumorales; por ejemplo se generó el complejo diferrocenílico (**25**) por medio de la adición de hidróxido de 1-ferroceniletilamina a K_2PtCl_4 . Por otra parte, el ligante en el compuesto de coordinación (**26**) fue sintetizado a partir de una condensación del formil ferroceno con 1,2-diaminoetano seguida de una reducción del producto con hidruro doble de litio y aluminio; el complejo se obtuvo con la posterior adición de la sal K_2PtCl_4 . Las estructuras de ambos compuestos se muestran en la figura 4.

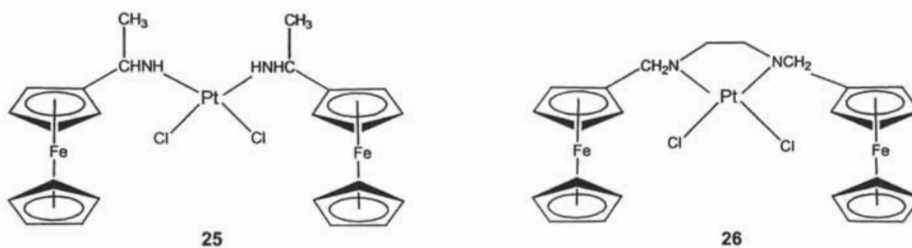


Figura 4

Con frecuencia la incorporación del grupo ferrocenílico a un sistema orgánico genera propiedades biológicas inesperadas, lo que se adjudica a su permeabilidad en las membranas y a su metabolismo anormal,²¹ además su estabilidad y su carácter inocuo son de particular importancia al originar drogas altamente compatibles. Por ejemplo, la glucosa oxidasa y el ferrocencarboxilato pueden ser inmovilizados en una película de polipirrol conductor, que es empleado como un biosensor simple para medir glucosa. Otro ejemplo de inclusión del grupo ferrocenílico en sistemas bioorgánicos se encuentra en la S-ferrocenilmetil-L-cisteína, la cual fue obtenida por Drey y Stewart, a partir del ferrocenilmetanol y de la L-cisteína en presencia de ácido trifluoroacético,²² figura 5. Es conocido que el grupo ferrocenilmetil protege al aminoácido en la síntesis de glutatona.

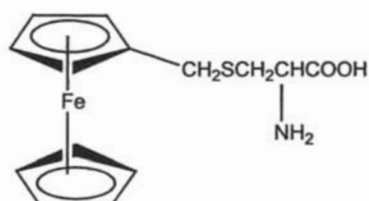
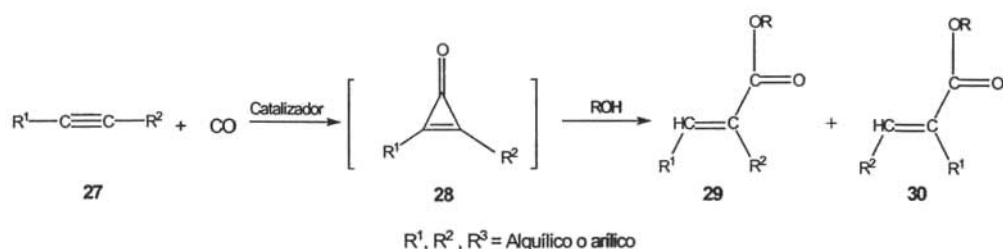


Figura 5

1.2. CICLOPROPENONAS

La primera ciclopropenona fue descrita sólo después de la síntesis de su sal ciclopropenónica. Sin embargo, las ciclopropenonas habían sido previamente postuladas como intermediarias de reacción, pero sin evidencias contundentes; particularmente en la reacción de carbonilación catalítica de acetileno (**27**). La ciclopropenona intermediaria (**28**) en presencia de agua o alcohol, reaccionaba para dar lugar a los ácidos acrílicos o acrilatos (**29-30**) como se muestra en el esquema 8.²³

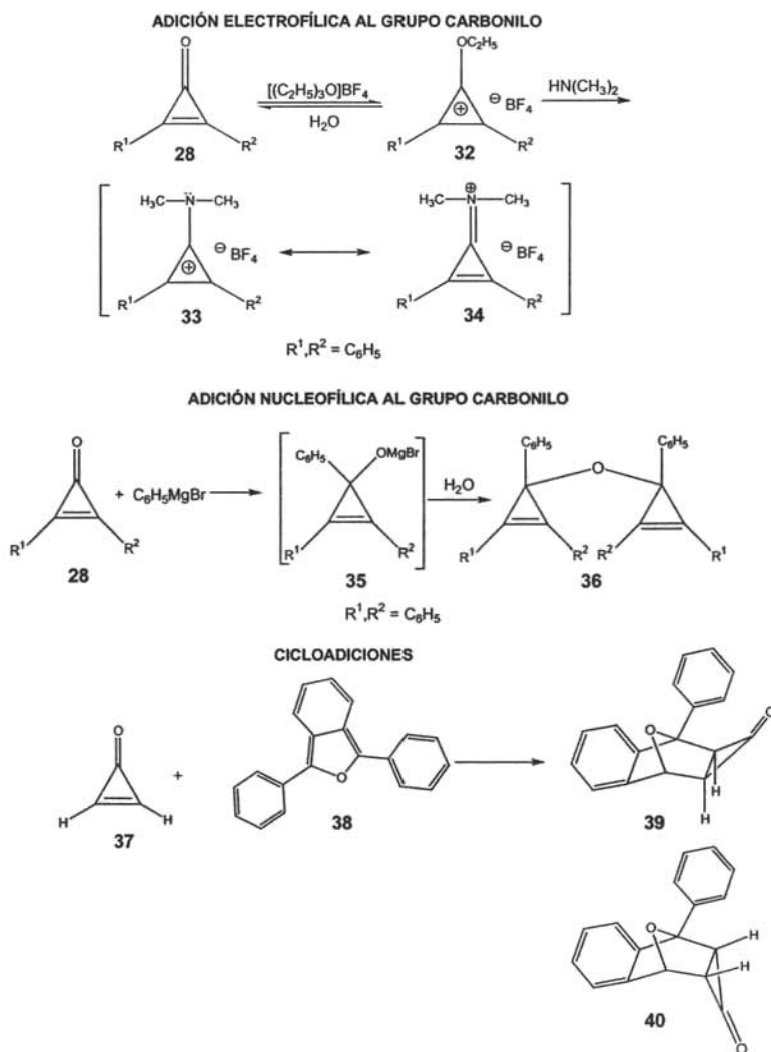
**Esquema 8**

Actualmente se ha encontrado que el comportamiento químico de las ciclopropenonas está ampliamente afectado por su naturaleza polarizada. Una de las estructuras resonantes que permite explicar su reactividad es aquella en la que existe una carga negativa localizada sobre el oxígeno (**31**), como se muestra en la figura 6, lo que le confiere una nucleofilicidad mayor a la de un compuesto carbonílico ordinario²⁴. Adicionalmente se encuentra que la ciclopropenona (**28**) es un sistema aromático y puede ser representado como un sistema resonante (**28a-28c**) cuyas estructuras son todas equivalentes a la estructura (**31**) también mostrada en la figura 6.

**Figura 6**

Otro factor que determina las propiedades de las ciclopropenonas es la gran tensión anular que existe en el pequeño anillo de tres miembros, ya que ésta es liberada en la mayoría de las reacciones. La naturaleza anfífila de las ciclopropenonas se comprueba al hacerlas reaccionar fácilmente tanto con agentes

electrofílicos como nucleofílicos, así como también con reactivos bipolares y con compuestos que presentan sistemas π reactivos, algunos ejemplos se muestran en el esquema 9.²⁵



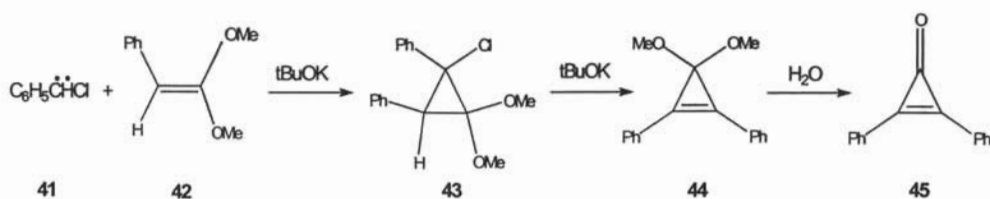
Esquema 9

El patrón de reactividad es en ocasiones complejo, pero recientes y exhaustivas investigaciones han establecido su utilidad como bloques de construcción de moléculas más grandes.

1.2.1. SÍNTESIS DE LAS CICLOPROPENONAS

Existen en general, dos principales rutas sintéticas para la obtención de ciclopropenonas, de las cuales una involucra la hidrólisis de ciclopropenos 3,3-disustituídos, donde los sustituyentes pueden ser halógenos o grupos alcoxi. La segunda y la más general es una reacción de Favorskii modificada que involucra la ciclización de una α,α' -dibromocetona.

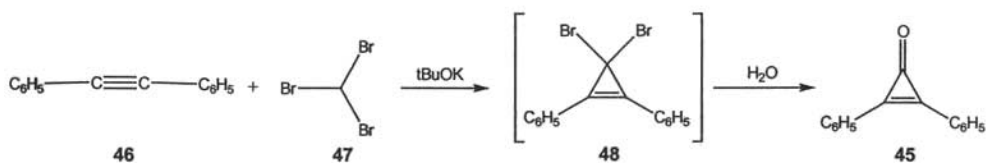
Como un ejemplo de la primera ruta sintética para la obtención de ciclopropenonas, la difenilciclopropenona (**45**) fue sintetizada inicialmente por medio de la adición del fenilclorocarbeno (**41**) al dimetil acetal de la fenilcetona (**42**) en presencia de una base como *ter*-butóxido de potasio. Ésta reacción produce el ciclopropano (**43**) como primer producto y con la adición de una base adicional se convierte este último en el ciclopropeno (**44**). El mecanismo involucra la abstracción del único protón presente en la molécula por parte de la base, seguido de la β eliminación del átomo de cloro en forma de cloruro. Finalmente la hidrólisis del ciclopropeno (**44**) da lugar al producto final, la difenilciclopropenona (**45**) que se muestra en el esquema 10.



Esquema 10

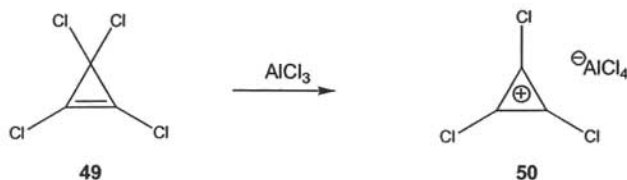
Esta reacción ha sido ampliamente utilizada también en la síntesis de arilfenilciclopropenonas, empleando el cloruro de arilideno apropiado.²⁶

Una ruta más general de síntesis consiste en la inserción de un halocarbeno o carbenoide a un acetileno para dar lugar a un intermediario 3,3-dihalociclopropeno,²⁷ que normalmente no es aislado y sufre una hidrólisis para formar la ciclopropenona. Por ejemplo, Vol'pin sintetizó también la difenilciclopropenona (**45**) por medio de la reacción del difenilacetileno (**46**) con bromoformo (**47**) en presencia de *ter*-butóxido de potasio, generándose en una primera etapa el ciclopropeno dihalogenado (**48**). A continuación, con la adición de agua se obtuvo la difenilciclopropenona (**45**)²⁸ de acuerdo al esquema 11.



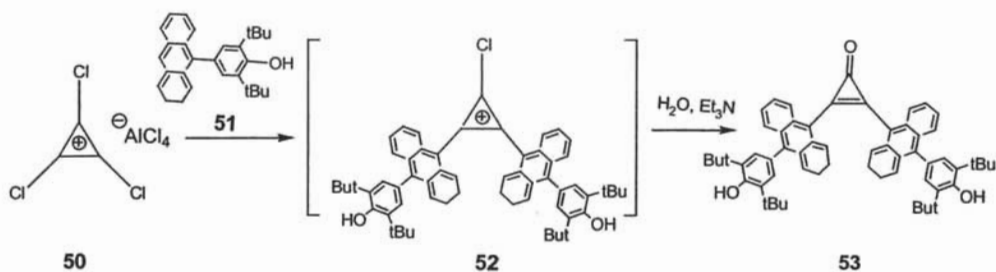
Esquema 11

Por otra parte, también se ha encontrado que los ciclopropenos halogenados representan prácticamente en su totalidad la materia prima más importante para la obtención de ciclopropenonas.²⁹ Por ejemplo, al hacer reaccionar al tetraclorociclopropeno (**49**) con tricloruro de aluminio como catalizador, se obtiene con elevados rendimientos la sal tetracloroaluminato de triclorociclopropenilio (**50**), como se muestra en el esquema 12.



Esquema 12

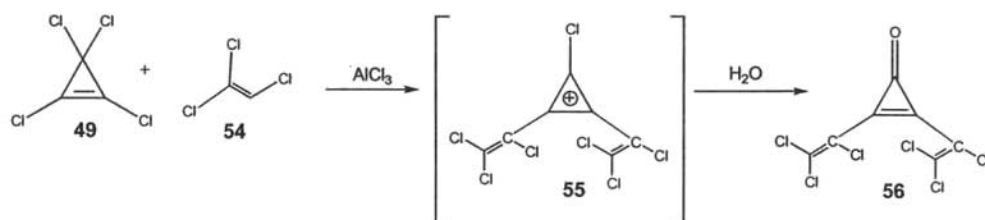
Posteriormente la reacción de esta sal (**50**) con derivados de benceno como el 2,6-di-*ter*-butil-4-(2,3-dihidro-9-antracencil)-fenol (**51**) por medio de una reacción tipo Friedel-Crafts, genera el arilclorociclopropeno (**52**). Posteriormente, este último puede ser convertido en la diarilciclopropenona (**53**) al tratarse con trietilamina en medio acuoso³⁰ como se muestra en el esquema 13.



Esquema 13

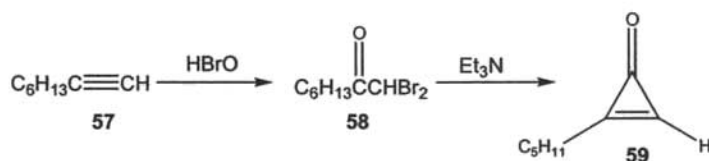
Se ha reportado que en el caso de hidrocarburos aromáticos que contengan sustituyentes activadores débiles, la sustitución electrofílica sobre el anillo aromático genera productos de mono o disustitución, mientras que con sustituyentes activadores fuertes la ciclopropenona no se forma y en su lugar la reacción continúa hasta obtener el producto de trisustitución.

Un ejemplo más de la síntesis de ciclopropenonas empleando ciclopropenos halogenados, es la síntesis de la bis-(triclórovinil)ciclopropenona (**56**), la cual puede ser obtenida por medio de la reacción del tetraclorociclopropeno (**49**) y el 1,1,2-tricloroetileno (**54**) empleando tricloruro de aluminio como catalizador. Esta primera etapa genera el intermediario (**55**) que al sufrir una hidrólisis da lugar a la ciclopropenona (**56**) según la reacción mostrada en el esquema 14.



Esquema 14

Adicionalmente, uno de los métodos con mejores rendimientos en la síntesis de ciclopropenonas consiste en emplear una reacción modificada de Favorskii. Esta reacción en términos generales, involucra la eliminación de HBr de una α,α' -dihalocetona para formar la ciclopropenona. La reacción se ha aplicado además en la síntesis de di-alkilciclopropenonas como la dibutil,³¹ la dipropil³² y la di-ter-butil ciclopropenona.³³ De igual manera, empleando este método, se han sintetizado ciclopropenonas monosustituidas.³⁴ Por ejemplo, mediante el tratamiento con HBrO se logra la conversión primaria de 1-octino (**57**) en la α,α' -dibromooctanona (**58**) que al tratarse con trietilamina genera la *n*-pentilciclopropenona (**59**) mostrada en el esquema 15.



Esquema 15

1.2.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LAS CICLOPROPENONAS

Las ciclopropenonas son más básicas que las cetonas α,β -insaturadas y dentro de éstas, las dialkilciclopropenonas son las de mayor basicidad. La introducción de sustituyentes olefínicos 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, la *trans*-2-fenil-3-estirilciclopropenona (**60**) fue extraída en un 40% con HCl concentrado, pero la *trans*-2-fenil-3-(1-cloroestiril)ciclopropenona (**61**) sólo se extrajo en un 10% bajo las mismas condiciones.³⁵ Ambos compuestos se muestran en la figura 7.

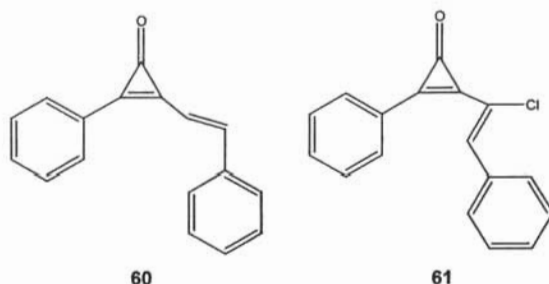


Figura 7

Este hecho experimental muestra que tanto la conjugación con el anillo de la ciclopropenona como la sustitución de un agente atractor de densidad electrónica, desestabilizan la carga positiva en la sal resultante.

La alta basicidad de estas moléculas también se refleja en su conversión en sales de hidroxipropilo.³⁶ Los altos valores de momento dipolar (μ) para algunas de las ciclopropenonas son una evidencia a favor de la polarización del grupo carbonílico, figura 8.³⁷

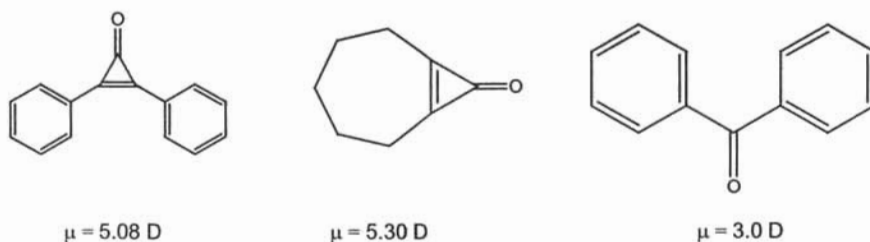


Figura 8

En años recientes la importancia de las cicloproponas en la química orgánica ha sido demostrada por sus amplias aplicaciones en una gran variedad de reacciones orgánicas. Se encuentra que 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 ó 3 del núcleo de la ciclopropona. Estas reacciones van acompañadas de 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 pueden reflejarse en las estructuras que contribuyen a la estructura canónica (**62-67**) mostradas en la figura 9.

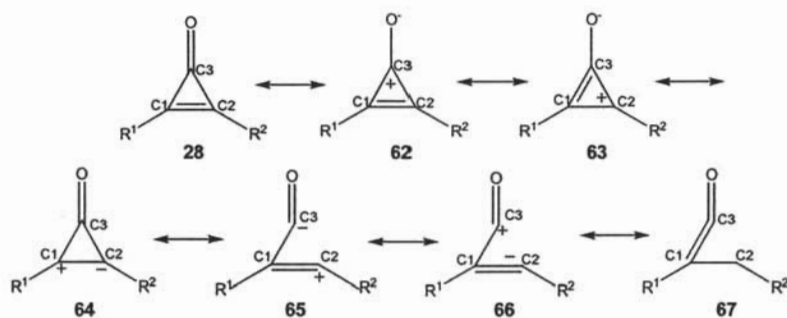
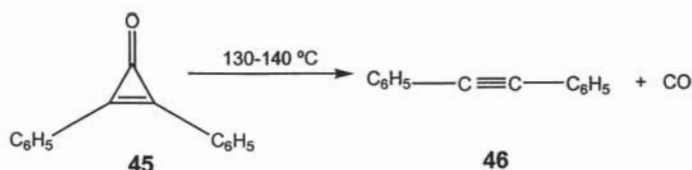


Figura 9

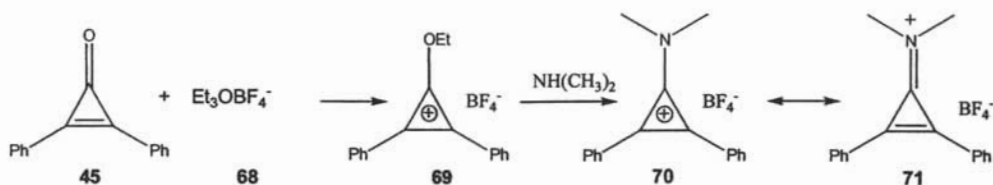
Se ha reportado también que las cicloproponas pueden ser descarboxiladas por pirólisis,³⁸ fotólisis,³⁹ o por descarboxilación catalítica.⁴⁰ Por ejemplo la difenilciclopropona (**45**) pierde monóxido de carbono a 130-140 °C, identificándose en el residuo de difenilacetileno (**46**), esquema 16. Esta conversión es mejor a temperaturas mayores, en especial para las dialquilcicloproponas. Esto no quiere decir que exista una mayor estabilidad para el sustituyente alquilo que para el arilo, sino simplemente que el grupo fenilo debe estabilizar en mayor grado la estructura del estado de transición durante la descomposición.



Esquema 16

De igual modo, se ha reportado que las reacciones de adición en las ciclopropenonas son muy variadas. Los reactivos electrofílicos atacan el grupo carbonílico rico en electrones mientras que los reactivos nucleofílicos atacan a los carbonos del anillo, probablemente como consecuencia de la deslocalización de la carga positiva en él.

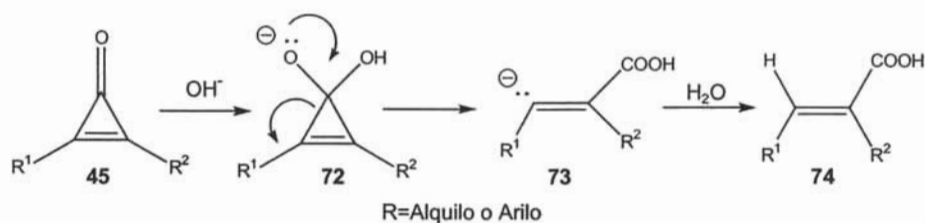
Un ejemplo reportado de adición electrofílica en el grupo carbonilo es la alquilación de la difenilciclopropenona (45) con el ácido tetrafluoroborato de trietiloxonio (68) para producir el tetrafluoroborato de 1-etoxi-2,3-difenilciclopropenilio (69), el cual reacciona a su vez con dimetilamina para dar el fluoroborato de 1,2-difenil-3-dimetilaminociclopropenilio (70), cuya estructura de resonancia (71) también se muestra en el esquema 17.



Esquema 17

Por otro lado, un ejemplo de adición nucleofílica sobre el grupo carbonilo es, en general, la hidrólisis de las ciclopropenonas con hidróxido de sodio o potasio; esta reacción genera ácidos α,β -insaturados (74). La reacción inicia con la adición del ión hidróxido al grupo carbonilo (72) seguido de un reacomodo de cargas que provoca la apertura del pequeño ciclo, obteniéndose así el carbanión (73) que en medio acuoso

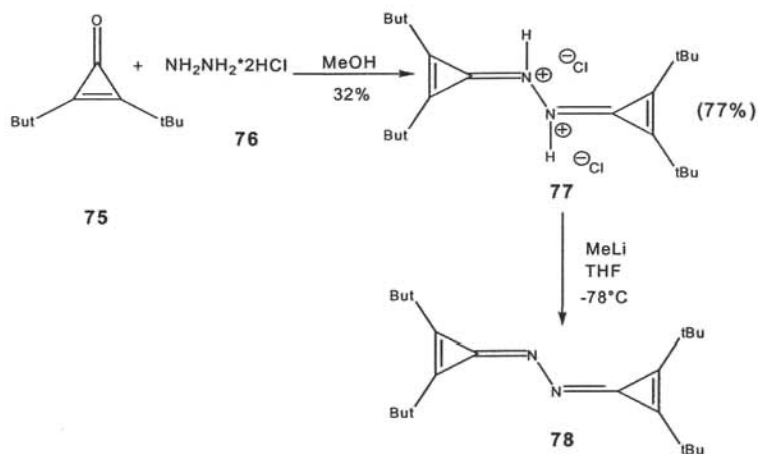
se protona fácilmente para formar el compuesto carbonílico (**74**) de acuerdo al esquema 18.



Esquema 18

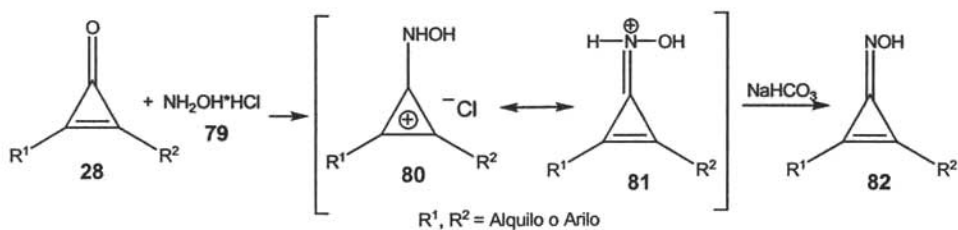
En este respecto se ha encontrado que las dialquilciclopropenonas son más estables frente a bases que las diarilciclopropenonas, este mismo fenómeno puede extenderse a su estabilidad térmica.

De igual manera, se ha reportado que las ciclopropenonas pueden ser convertidas en las hidrazonas correspondientes empleando para ello hidracinas. Por ejemplo, la reacción en metanol al 32% de la di-*ter*-butilciclopropenona (**75**) con la hidracina NH_2NH_2 (**76**), ocurre a través del ataque nucleofílico de los dos átomos de nitrógeno sobre el grupo carbonilo de dos moléculas de la di-*ter*-butilciclopropenona (**75**), generando la sal protonada intermedia (**77**) que frente a la acción de una base apropiada como metil litio da lugar a la 1,2-bis-(2,3-di-*ter*-butilcicloalil)hidracina (**78**), como se muestra en el esquema 19.



Esquema 19

Se ha reportado también que las ciclopropenonas pueden convertirse en oximas (**81**) cuando se tratan con la hidroxilamina NH_2OH (**79**). Esta reacción genera el catión ciclopropenililo (**80**) que al tratarse posteriormente con una base apropiada forma la oxima correspondiente (**82**), siguiendo la ruta sintética mostrada en el esquema 20.



Esquema 20

1.2.3. APLICACIONES DE LAS CICLOPROPENONAS

La identificación del antibiótico *Penitricina* como hidroximetilciclopropenona⁴¹ y la preparación del derivado de un aminoácido que contiene una ciclopropenona que resultó ser activo como inhibidor de una proteasa,⁴² son algunos de los recientes empleos que han presentado este tipo de moléculas, ambas estructuras se muestran en la figura 10.

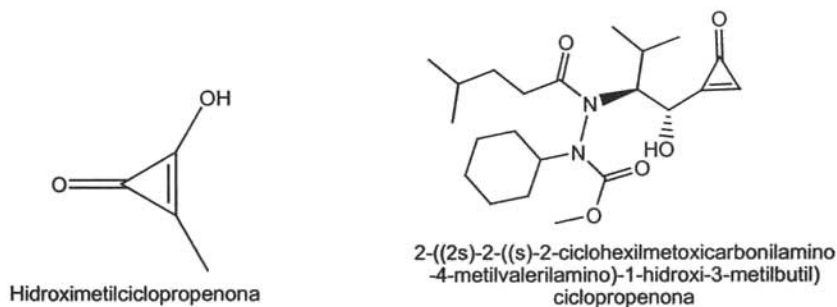
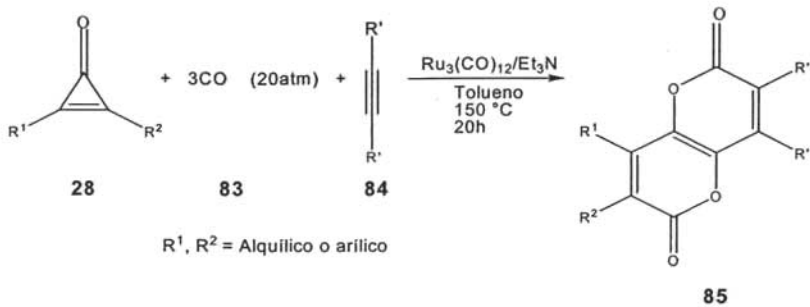


Figura 10

También han sido reportadas diferentes reacciones estequiométricas de ciclopropenonas con complejos de metales de transición para dar metalociclobutenonas, así como complejos mono y dinucleares con metales de transición vía activación del enlace C-C,⁴³ además de reacciones catalizadas por metales de transición utilizando igualmente ciclopropenonas.⁴⁴ Por ejemplo, se ha desarrollado la síntesis de piranopirandionas (**85**) por medio de una reacción catalizada por complejos de rutenio en medio básico, llevándose a cabo una carbonilación reconstructiva de ciclopropenonas en presencia de monóxido de carbono (**83**) y un derivado acetilénico (**84**) según el esquema 21.

Estas novedosas moléculas prometen ser buenos monómeros funcionales debido a sus propiedades fisicoquímicas.⁴⁵



Esquema 21

Por otra parte, los ácidos alutacénicos, **(86)** y **(87)** derivados de ciclopropanonas monosustituidas con sustituyentes alifáticos (figura 11) fueron aislados de *Eupenicillium alutaceum*, encontrándose que son potentes inhibidores específicos del factor XIIIa, el cual es una transglutaminasa que actúa en el paso final de la cascada de coagulación de la sangre. En contraste con todas las proteasas de serina involucradas en este proceso, la transglutaminasa es una tiol-enzima activada por el factor XIIIa por efecto de trombina en presencia de iones Ca²⁺. Los inhibidores específicos de este factor son posibles agentes terapéuticos en el tratamiento de trombosis, arteriosclerosis y enfermedades coronarias.⁴⁶

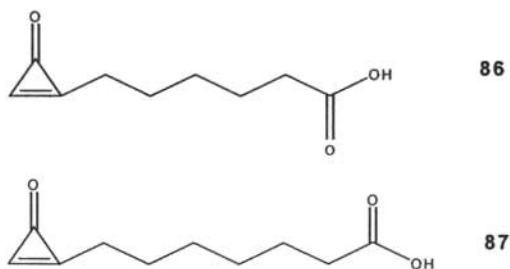


Figura 11

1.3. CATIONES CICLOPROPENILIOS

Desde el descubrimiento del benceno por Faraday en 1825, la teoría de los sistemas cíclicos insaturados ha resultado de gran interés para los químicos orgánicos. La formulación de la regla de Hückel, $(4n+2)\pi$, puede ser expresada como sigue: "los sistemas planos monocíclicos con átomos trigonalmente hibridados que contengan $(4n+2)\pi$ electrones, poseen una estabilidad electrónica característica."⁴⁷

De esta manera, el catión ciclopropenilio (**31**) es el miembro más pequeño de los sistemas aromáticos de Hückel y desde su descubrimiento ha sido objeto de numerosos estudios a nivel internacional, figura 12.

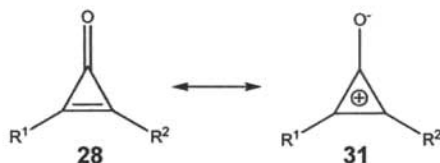


Figura 12

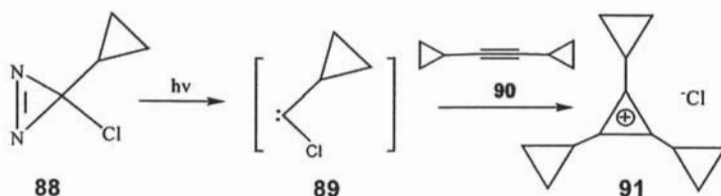
A pesar de la inherente tensión anular en un anillo tan pequeño que posee dos electrones π deslocalizados sobre tres orbitales 2p, es conocido que este tipo de cationes poseen una estabilidad termodinámica apreciable debida a su aromaticidad.

La estabilidad predicha para el anillo catiónico de tres miembros, conlleva naturalmente a una comparación con la del catión tropilio, $C_7H_7^+$. De hecho, el desarrollo de la química de los cationes ciclopropenilios fue completamente análogo a la de los tropílicos. La energía de tensión anular del catión ciclopropenilio (que puede ser estimada a partir de la del ciclopropeno) y la tensión adicional proveniente del cambio de hibridación es alrededor de 74 Kcal/mol; en comparación con las 7 Kcal/mol para el ión tropilio.⁴⁸ 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. Se encuentra que el intervalo para el catión ciclopropenilio con diferentes sustituyentes va de -0.67 a 10.0.⁴⁹

1.3.1. SÍNTESIS DE LOS CATIONES CICLOPROPENILIOS

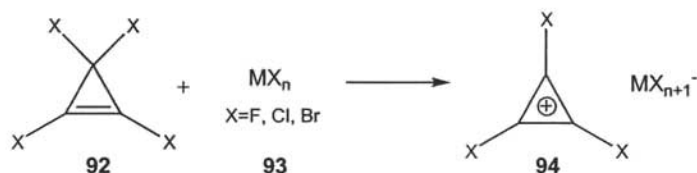
La síntesis directa de los cationes ciclopropenilios consiste en la combinación de sistemas C_1 y C_2 , por ejemplo, la adición de un carbeno o carbenoide a una triple ligadura y una posterior ionización del ciclopropeno al catión. Otra ruta alternativa para la obtención de cationes ciclopropenilios es mediante la deshidrogenación de halociclopropanos. De igual manera se ha reportado su preparación utilizando reactivos organometálicos y el empleo de las ciclopropenonas como materia prima.

Un ejemplo de una combinación de sistemas C_1 y C_2 para la obtención de cationes ciclopropenilios es la síntesis del cloruro de tri-ciclopropilciclopropenilio (**91**) a partir del ciclopropilclorocarbeno (**89**) generado *in situ* a partir de la 3-cloro-3-ciclopropil-3H-diaziridina (**88**). Este clorocarbeno (**88**) reacciona con el dicitlopropilacetileno (**90**), como se muestra en el esquema 22.⁵⁰



Esquema 22

Como ejemplo del empleo de compuestos halogenados en la preparación de cationes ciclopropenilios, se ha demostrado que una de las reacciones más utilizadas en la síntesis de las sales tricloro-, tribromo y trifluoro- de los cationes ciclopropenilios (**94**) incluye el uso de una reacción tipo Friedel-Crafts. La reacción involucra la abstracción de haluro del correspondiente tetrahalociclopropeno (**92**) empleando el apropiado ácido de Lewis (**93**), siguiendo la ruta reportada por primera vez por West,⁵¹ como se muestra en el esquema 23.



Esquema 23

Es conocido que las ciclopropenonas son precursoras versátiles para sintetizar cationes ciclopropenilios; por ejemplo, por medio del tratamiento con una cantidad equimolar de sales de tetrafluoroborato de trietiloxonio, las ciclopropenonas son convertidas en las correspondientes sales de fluoroborato de alcociclopropenilio (**95**), y éstas a su vez cuando son tratadas con anhídrido trifluorometanosulfónico son convertidas al dicación bis-(ciclopropenil)éter (**96**), cuyas estructuras se muestran en la figura 13.

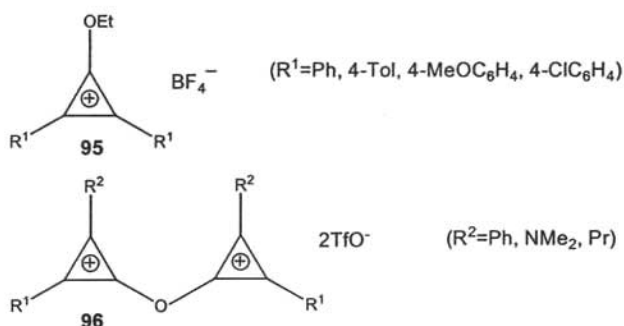


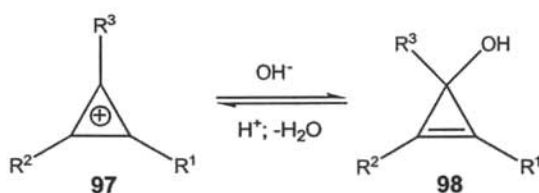
Figura 13

1.3.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS CATIONES CICLOPROPENILIOS

Todos los cationes ciclopropenilios, tanto los aromáticos como los alifáticos, son solubles únicamente en disolventes altamente polares como alcoholes, acetonitrilo, dimetilformamida o ácidos acuosos; pero son insolubles en éter, cloroformo o benceno.⁵²

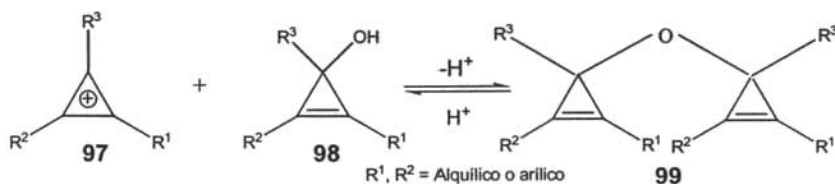
Debido a su carga positiva, los cationes ciclopropenilios reaccionan fácilmente con agentes nucleofílicos. Estas reacciones usualmente constituyen la primera etapa de un rearrreglo estructural que da lugar a los derivados etilénicos o a los derivados cíclicos menos tensionados de cinco o seis miembros.

Es conocido también que en soluciones acuosas o alcohol-acuosas se establece un equilibrio entre el catión ciclopropenilio (**97**) y los carbinoles covalentes (**98**) mostrados en el esquema 24. El desplazamiento del equilibrio dependerá de los sustituyentes del catión así como del pH de la solución.



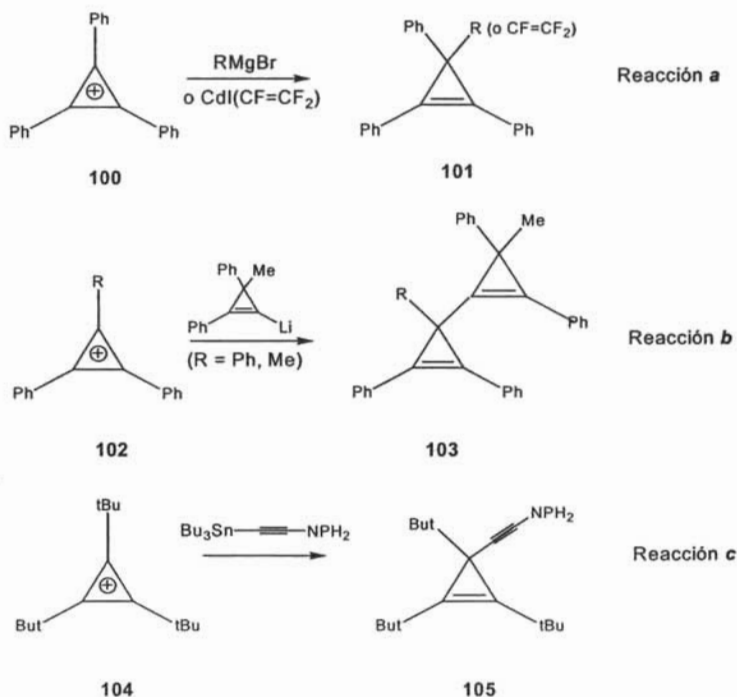
Esquema 24

Sin embargo, los carbinoles (**98**) una vez formados pueden comportarse también como bases y reaccionar con un catión ciclopropenilio adicional (**97**) para formar los éteres (**99**) de acuerdo con el esquema 25. No obstante, los carbinoles a diferencia de los éteres, no han podido ser aislados.



Esquema 25

Adicionalmente, una de las reacciones típicas de los cationes ciclopropenilios es la de combinación catión-anión. Sin embargo, se encuentra que las reacciones con diferentes nucleófilos dan lugar a los correspondientes ciclopropenos 3-sustituídos en buen rendimiento. Por ejemplo, con agentes organometálicos como los reactivos de Grignard, el catión trifenilciclopropenilio (**100**) da lugar al ciclopropeno 1,2-difenil-3,3-disustituído (**101**), correspondiente a la reacción **a** mostrada en el esquema 25. De igual forma se encuentra que el catión 1,2-difenil-3-R-ciclopropenilio (**102**) en presencia de un reactivo organolitado da lugar al correspondiente ciclopropeno (**103**) como principal producto de sustitución, reacción **b** en el esquema 25. Finalmente, también se ha reportado la reacción de cationes ciclopropenilios como el tri-*tert*-butilciclopropenilio (**104**) con reactivos organocadmio u organoestaño para obtener el ciclopropeno (**105**), como muestra la reacción **c** en el esquema 26.



Esquema 26

1.4. CICLOPROPENOS

A pesar de su enorme reactividad, de su estructura considerablemente tensionada y de su enlace inusual para un anillo de tres miembros tan pequeño, los ciclopropenos son una materia prima muy importante en síntesis orgánica y se han convertido en uno de los compuestos más estudiados teóricamente que cuentan con pocas rutas sintéticas. En la figura 14 se muestran los valores calculados de los ángulos de enlace para el propeno (**106**) y para el ciclopropeno (**107**).

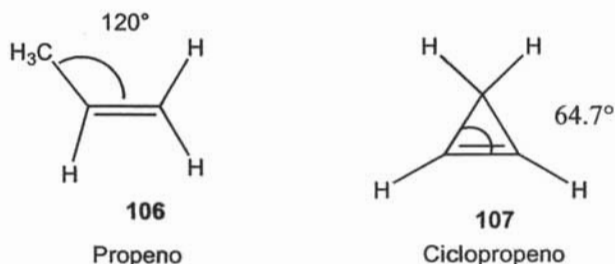


Figura 14

Por otro lado, es conocido que la introducción de un grupo ferrocénico como sustituyente en el anillo de los ciclopropenos cambia marcadamente sus propiedades. Este fenómeno es muy evidente en el caso de los 3-ferrocenilciclopropenos.⁵³ Los datos sobre las propiedades de los ciclopropenos que contienen sustituyentes ferrocénicos sólo en las posiciones 1 y 2 del anillo, son muy escasos; únicamente el 2-ferrocenil-1,3-difenil⁵⁴ y el 1-ferrocenil-1,3-difenilciclopropenos⁵⁵ han sido descritos hasta ahora. Cabe mencionar que el último ha sido utilizado en la síntesis del catión 1-ferrocenilciclopropenilio⁵⁶ y en el análisis de la capacidad del ferroceno para estabilizar el centro catiónico en el anillo.⁵⁷

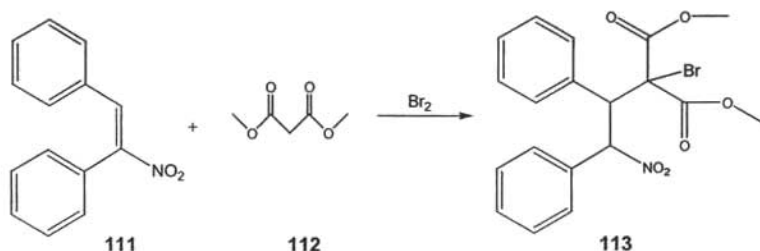
1.4.1. SÍNTESIS DE LOS CICLOPROPENOS

Freunder fue uno de los primeros en sugerir la existencia del ciclopropeno (**109**). Sin embargo, el primer reporte confirmado de su síntesis fue en 1922, a cargo de Dejanov y Doyarenko⁵⁸ quienes lo obtuvieron por medio de la descomposición térmica del hidróxido de ciclopropiltrimetil amonio (**108**) empleando platino como catalizador. La temperatura óptima de formación del ciclopropeno (**109**) resultó ser 320 °C obteniéndose también la ciclopropildimetilamina (**110**) como subproducto (esquema 27).



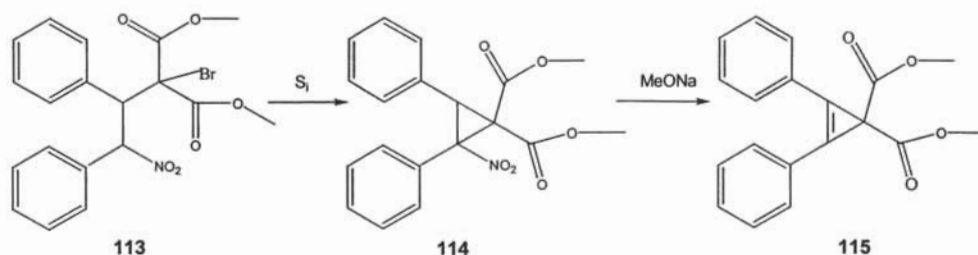
Esquema 27

En 1930, Kohler y Darling⁵⁹ mostraron que los ciclopropenos pueden ser obtenidos también por la eliminación de ácido nitroso de los derivados del nitrociclopropano (**114**, esquema 29), el cual fue preparado por adición tipo Michael del malonato de dietilo (**112**) sobre el nitroeteno (**111**) en presencia de un exceso de bromo, obteniéndose el éster bromobenzalmalónico (**113**), de acuerdo al esquema 28.



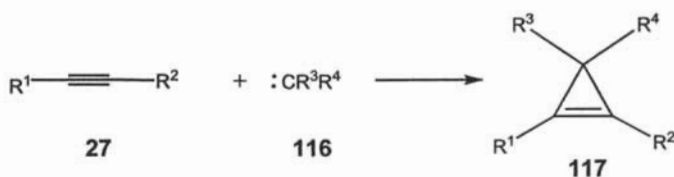
Esquema 28

La posterior sustitución intramolecular del bromo en el compuesto (**113**), previa formación del carbanión, conduce al nitrociclopropano (**114**), el cual al ser tratado con metóxido de sodio forma el ciclopropeno (**115**)⁶⁰ según el esquema 29.



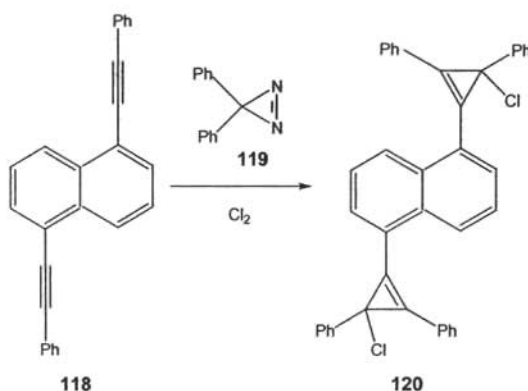
Esquema 29

Por otro lado, la síntesis de ciclopropenos (**117**) también se ha logrado por medio de la adición de un carbeno o carbenoide (**116**) a un alquino (**117**); sin embargo la naturaleza del alquino resulta ser una limitante de este procedimiento (esquema 30).



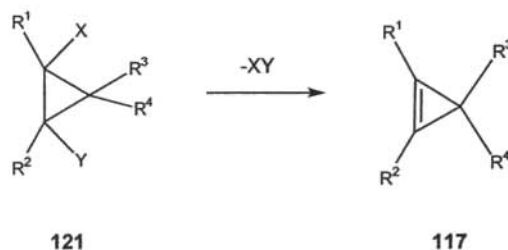
Esquema 30

Adicionalmente, se ha reportado como otra fuente alternativa de carbenos a la descomposición fotoquímica de diazirinas. Por ejemplo, al hacer reaccionar a la 3,3-difenil-3H-diazirina (**119**) con el alquino (**118**) en presencia de cloro molecular, se obtiene el ciclopropeno (**120**) con un rendimiento del 67%, como se muestra en el esquema 31.



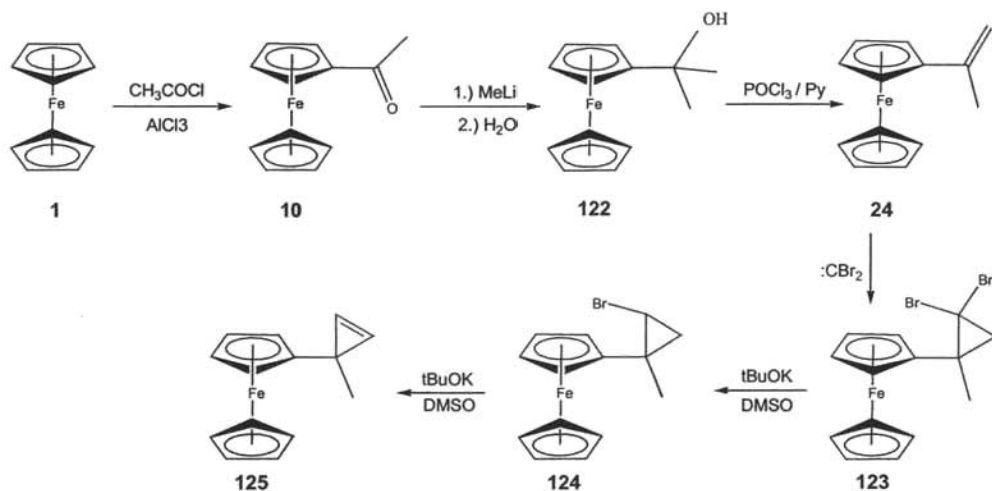
Esquema 31

Sin embargo, uno de los métodos probablemente más usados para la formación de cicloproenos (**117**), es vía la eliminación de halogenuro en ciclopropanos dihalogenados (**121**) como la reacción mostrada en el esquema 32. En general, se ha encontrado que es mejor efectuar la eliminación empleando disolventes apróticos tales como el tetrahidrofurano (THF) o el dimetilsulfóxido (DMSO).



Esquema 32

Es de particular relevancia mencionar que en nuestro grupo de trabajo se ha realizado la síntesis de cicloproenos 3,3-sustituídos que incluyen ferroceno en su estructura (**125**). Sin embargo, su síntesis involucra un gran número de etapas; por ejemplo a través de la secuencia sintética mostrada en el esquema 33.



Esquema 33

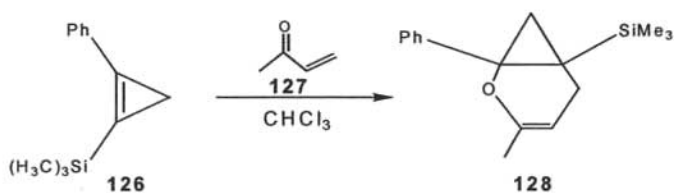
Es por esta razón que en los últimos años se han venido desarrollando nuevas metodologías que involucren un menor número de pasos para la síntesis de ciclopropenos 1,2,3-trisustituidos. Particularmente en este proyecto de investigación se ha logrado la exitosa obtención de variados ciclopropenos 1,2,3-sustituidos estables a temperatura ambiente empleando una ruta que implica un menor número de etapas sintéticas.

1.4.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS CICLOPROPENOS

En fechas recientes, las propiedades del ciclopropeno han resultado ser sumamente interesantes tanto para los investigadores teóricos como para los experimentales. Éstos últimos se han dado a la tarea particular de estudiar el efecto de los sustituyentes en el anillo tan pequeño sobre la formación del ángulo de enlace en donde se encuentra la doble ligadura.⁶¹ Sin embargo, existen pocos informes sobre la

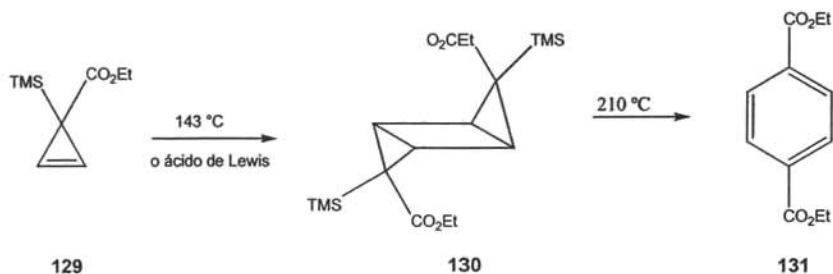
reactividad de los cicloproenos, siendo las más estudiadas las reacciones de cicloadición y los procesos fotoquímicos y térmicos.

Debido a la presencia de la doble ligadura en el pequeño ciclo, éstos compuestos pueden comportarse como dienófilos y participar en reacciones de cicloadición. Por ejemplo, el trimetil-(2-fenil-1-ciclopropenil)silano (**126**) puede ser tratado con un exceso de metilvinilcetona (**127**) en cloroformo por 4 horas a 20 °C para obtener el aducto (**128**) con un buen rendimiento (87%); esquema 34.



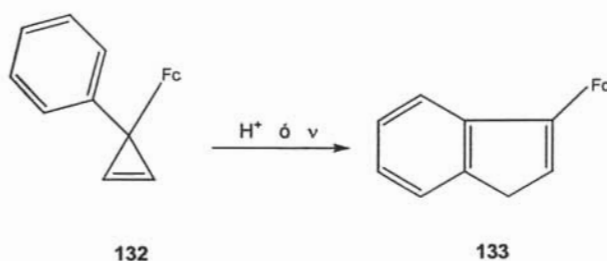
Esquema 34

Se ha reportado también que durante la termólisis del cicloproeno (**129**) en xileno a 143 °C se obtiene el triciclohexano (**130**) y que en presencia de ácidos de Lewis, como el trimetilaluminio, ésta dimerización es más rápida. Sin embargo, cuando el compuesto cíclico (**130**) es calentado a 210 °C, se obtiene el teraftalato de dietilo (**131**), esquema 35.



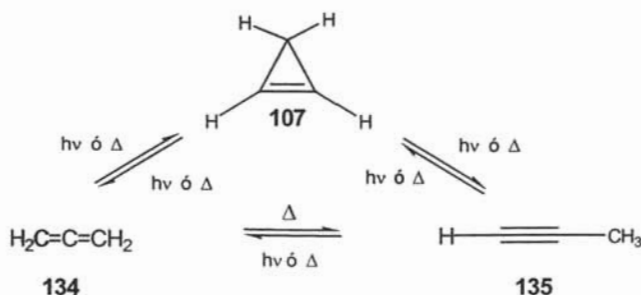
Esquema 35

Por otro lado, es conocido que la introducción de sustituyentes ferrocenílicos en la posición 3 del ciclopropeno cambia las propiedades de este último de manera muy significativa. Por ejemplo, se favorece la ruptura del ciclo del 3-ferrocenil-3-fenilciclopropeno (**132**) empleando medio ácido o calentamiento y por medio de un reacomodo estructural se obtiene finalmente el 3-ferrocenilideno (**133**), como puede observarse en el esquema 36.⁶²



Esquema 36

También se ha reportado el empleo de la fotólisis con luz UV de onda corta de 185 nm en solución; los ciclopropenos generalmente sufren rupturas para dar lugar a sistemas insaturados, como son: alquenos, alenos y alquinos.⁶³ Los primeros estudios tanto teóricos como experimentales se concentraron en la interconversión del ciclopropeno (**107**) al aleno (**134**) y al alquino (**135**) como se muestra en el esquema 37.



Esquema 37

1.4.3. APLICACIONES DE LOS CICLOPROPENOS

Existen algunos reportes sobre la actividad biológica de ciclopropenos con ácidos grasos (CPAG), de los cuales dos operan en la naturaleza: los ácidos estercúlico y el malválico. Ambos son potentes inhibidores de la desnaturalización Δ^9 de ácido esteárico a oleico y son capaces de inhibir este tipo de desnaturalización en ácidos alifáticos de C_{12} a C_{20} .

Algunos productos marinos muestran estructuras que resultan pocas comunes en productos terrestres. Por ejemplo, los caliesteroles son esteroides inusuales que tienen incorporados dentro de su estructura a los ciclopropenos. El primer compuesto de éste grupo caliesteroles, fue aislado de la esponja *Calyx niceaensis* en el Mar Mediterráneo en 1975.

Se han descubierto, desde entonces, otras variedades de esponjas que contienen compuestos isoméricos del caliesteroles, los cuales poseen la particularidad de contener al ciclopropeno en diferentes posiciones. Por ejemplo, se han aislado dos diastereoméricos 23H-isocaliesteroles (**136**) 23R de *Calyx niceaensis* y (**137**) 23S obtenida de *Cáliz podatypa* en el Mar Caribe, ambos mostrados en la figura 15.

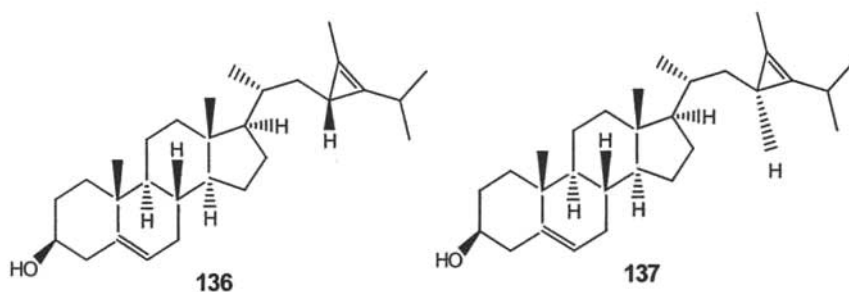


Figura 15

Con base en lo mencionado anteriormente sobre las propiedades fisicoquímicas del ferroceno, sobre las propiedades fisicoquímicas particulares de las ciclopropenonas que resultan ser diferentes a las de los ciclopropenos debido a la

presencia de la doble ligadura exocíclica, es que nosotros nos propusimos los siguientes objetivos para el presente trabajo de investigación:

OBJETIVOS

- Realizar la síntesis de la ciclopropenona diferrocénica.
- Realizar la síntesis de la ciclopropenona diarílica.
- Obtener los cationes ciclopropenilio diferrocénicos y diarílicos.
- Determinar la reactividad de estos cationes frente a reactivos alquil litados tales como: metil litio, *sec*-butil litio, *n*-butil litio y *ter*-butil litio; aplicados en la síntesis de ciclopropenos 1,2,3-sustituídos estables a temperatura ambiente.

2. EXPERIMENTAL

2.1. EQUIPOS

- Resonancia Magnética Nuclear

Broker Avance	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C
Varian Unity	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C
Arx	400 MHz ^1H y 100 MHz ^{13}C
Referencias	^1H Tetrametilsilano (Me_4Si , 0.00 ppm)
	^{13}C Cloroformo deuterado (CDCl_3 , 77.00 ppm)

- Espectrofotometría de UV-Vis

Espectrofotómetro SHIMADZU UV 160 U

- Espectrofotometría de IR

Espectrofotómetro FT-IR Magna 700

- Espectrometría de Masas

Espectrómetro de Masas JEOL JMS AX505 HA

- Difracción de Rayos-X

Difractómetro Siemens P/4

- Puntos de Fusión

Büchi Melting Point B-540

2.2. REACTIVOS Y DISOLVENTES

Acetato de etilo

Acetona

Alúmina neutra (Aldrich)

Anisol 99% (Aldrich)

Benceno anhidro

n-Butil litio 2.5 M solución en hexano (Aldrich)

sec-Butil litio 1.4 M solución en ciclohexano (Aldrich)

ter-Butil litio 1.7 M solución en pentano (Aldrich)

Diclorometano

Éter etílico anhidro(Aldrich)

Ferroceno 98% (Aldrich)

Hexano

Metil litio 1.6 M solución en dietil éter (Aldrich)

Tetraclorociclopropeno 98% (Aldrich)

Tricloruro de aluminio 99.99% (Aldrich)

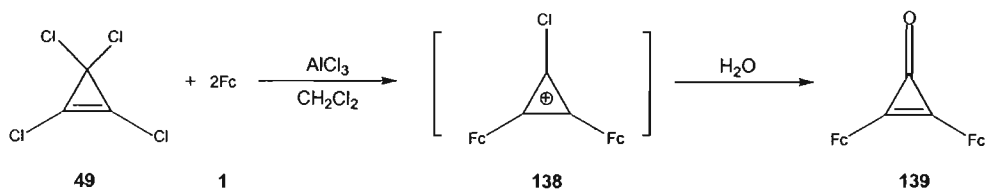
Tetrafluoroborato de trietiloxonio 1.0 M en diclorometano (Aldrich)

NOTA. Los disolventes que no fueron adquiridos en Aldrich: acetato de etilo, acetona, diclorometano y hexano, fueron purificados por medio de destilación simple empleando además lentejas de hidróxido de sodio (o de potasio) o cloruro de calcio para eliminar el agua residual. El benceno se utilizó después de ser destilado y haber permanecido inmerso en malla molecular.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE LA 2,3-DIFERROCENILCICLOPROPENONA

A una solución de ferroceno (**1**) (5.6 g, 30.0 mmol) y tetraclorociclopropeno (**49**) (2.3 mL, 20.0 mmol) en diclorometano seco (200 mL) con agitación constante, se adicionó por fracciones tricloruro de aluminio (0.67 g, 5.0 mmol) durante 30 min. La mezcla reaccionante se agitó por una hora a temperatura ambiente, monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, la reacción se paró por adición de agua (200 mL). Posteriormente, las fases se separaron y la fase acuosa fue lavada de nueva cuenta con diclorometano (2x50 mL) para extraer el producto. El disolvente orgánico fue evaporado al vacío y el producto fue purificado por cromatografía en columna (Al_2O_3 , hexano-acetato de etilo, 3:1) obteniéndose la 2,3-diferrocenilciclopropenona (**139**) como cristales anaranjados con p.f. 182-183 °C (5.8 g, 92% de rendimiento), esquema 38.



Esquema 38

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 4.25 (s, 10H, $2\text{C}_5\text{H}_5$), 4.58 (m, 4H, C_5H_4), 4.84 (m, 4H, C_5H_4).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ_{C} ppm: 65.16 ($2\text{C}_{\text{ipso Fc}}$), 70.00 ($2\text{C}_{5\text{H}_5}$), 70.89, 71.93 ($2\text{C}_{5\text{H}_4}$), 144.85 (2C), 152.31 ($\text{C}=\text{O}$).

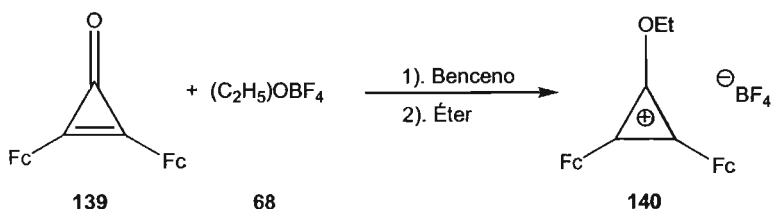
FTIR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 729, 821, 850, 887, 1100, 1474, 1614, 1848, 2924, 3093.

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

EM: m/z 423 [M^+]

3.2. REACCIÓN DE LA 2,3-DIFERROCENILCICLOPROPENONA CON TETRAFLUOROBORATO DE TRIETILOXONIO

A una solución de 2,3-diferrocenilciclopropenona (**139**) (1 g, 2.0 mmol) en benceno (50 mL), se adicionó tetrafluoroborato de trietiloxonio (**68**) (2.2 g, 4.0 mmol) con agitación constante. La mezcla reaccionante se agitó por tres horas a temperatura ambiente, monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, la reacción se paró por adición de éter anhidro (100 mL). Posteriormente, se filtró el precipitado formado y se lavó con porciones de éter seco. A continuación se secó empleando una bomba de vacío para obtener el tetrafluoroborato de 1,2-diferrocenil-3-etoxiciclopropenilio (**140**) como un polvo microcristalino violeta oscuro con un p.f. de 178-180 °C (1.17 g, 92.12% de rendimiento), esquema 39.



Esquema 39

RMN 1H (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_H ppm: 2.96 (3H, t, $J = 7.0$, CH_3), 6.12 (10H, s, C_5H_5), 6.48 (2H, q, $J = 3.0$, CH_2), 6.62 (4H, s, C_5H_4), 6.83 (4H, s, C_5H_4).

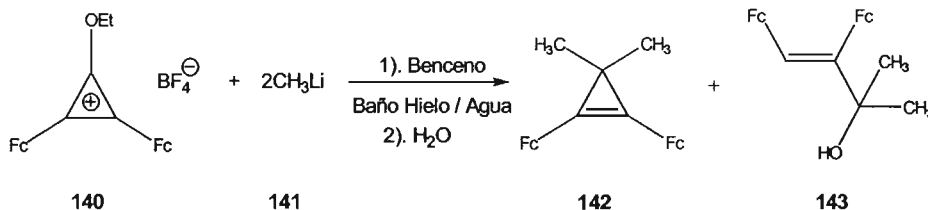
FTIR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 870, 1149, 1390, 1503, 1523, 1896, 2855, 2927.

UV-Vis λ_{max} nm: 236, 297, 358, 497.

3.3. REACCIÓN DEL TETRAFLUOROBORATO DE 2,3-DIFERROCENIL-1-ETOXICICLOPROPENILIO CON REACTIVOS DE ALQUIL LITIO

3.3.1. METIL LITIO

Se adicionó una solución 1.6 M de metil litio en dietil éter (**141**) (7.4 mL, 12 mmol) a una solución del tetrafluoroborato de 1,2-diferrocenil-3-etoxiciclopropenilio (**140**) (1.00 g, 1.85 mmol) con agitación constante en atmósfera inerte en benceno seco (200 mL) en un baño de hielo/agua. La mezcla reaccionante se agitó por tres horas monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, la reacción se paró por adición de agua (200 mL). Posteriormente, las fases se separaron y la fase acuosa fue lavada con diclorometano (2x50 mL) para extraer el producto. El disolvente orgánico fue evaporado al vacío y el producto fue purificado por cromatografía en columna (Al_2O_3 , hexano-éter 9:1). Se aislaron como productos puros el 3,3-dimetil-1,2-diferrocenil ciclopropeno (**142**) en forma de cristales anaranjados con p.f. 132-133 °C (0.520 g, 64% de rendimiento); así como el 2-metil-3,4-diferrocenil-but-3-en-2-ol (**143**) como un aceite rojizo (0.125 g, 15% de rendimiento), esquema 40.



Esquema 40

3,3-dimetil-1,2-diferrocenilciclopropeno (142).

RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) δ_{H} ppm: 1.33 (6H, s, CH_3), 4.17 (10H, s, C_5H_5), 4.41 (4H, s, C_5H_4) 4.50 (4H, s, C_5H_4).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ_{C} ppm: 28.24 (C), 29.65 (CH_3), 67.99 (C_5H_4), 69.70 (C_5H_4), 69.81 ($2\text{C}_5\text{H}_5$), 76.06 ($2\text{C}_{\text{ipso}}\text{Fc}$), 110.9 (C=), 119.65 (C=).

FTIR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 756, 817, 1001, 1105, 1218, 1373, 1411, 1449, 1640, 1711, 2852, 2922, 3093.

UV-Vis λ_{max} nm: 236, 456.

EM: m/z 436 [M^+]

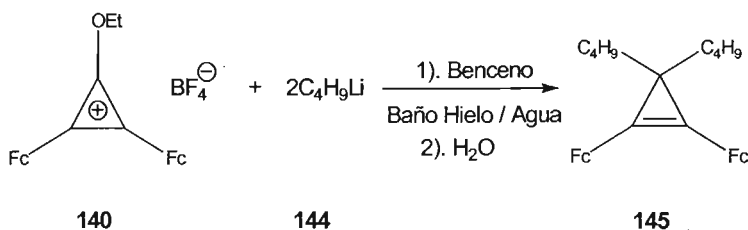
2-metil-3,4-diferrocenil-but-3-en-2-ol (143).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} ppm: 1.63 (s, 6H, 2CH_3), 3.66 (m, 2H, C_5H_4), 3.97 (s, 5H, C_5H_5), 4.00 (m, 2H, C_5H_4), 4.07 (m, 2H, C_5H_4), 4.25 (s, 5H, C_5H_5), 4.42 (m, 2H, C_5H_4), 5.03 (br, 1H, OH), 6.27 (s, 1 H, CH).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ_{C} ppm: 30.18 (2CH_3), 68.24, 68.46, 69.50, 71.53 ($2\text{C}_5\text{H}_4$), 68.97, 69.40 ($2\text{C}_5\text{H}_5$), 72.47 (C), 81.74, 83.75 ($2\text{C}_{\text{ipso}}\text{Fc}$), 125.52 (CH), 138.32 (C).

3.3.2. *n*-BUTIL LITIO

Se adicionó a una solución del tetrafluoroborato de 1,2-diferrocenil-3-etoxiciclopropenilio (**140**) (1.00 g, 1.85 mmol) una solución 2.5 M de *n*-butil litio en hexano (**144**) (5.0 mL, 12.0 mmol) con agitación constante en atmósfera inerte en benceno seco (200 mL) en un baño de hielo/agua. La mezcla reaccionante se agitó por tres horas monitoreándose por cromatografía en placa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, la reacción se paró por adición de agua (200 mL). Posteriormente, las fases se separaron y la fase acuosa fue lavada con diclorometano (2x50 mL) para extraer el producto. El disolvente orgánico fue evaporado al vacío y el producto fue purificado por cromatografía en columna (Al_2O_3 , hexano-éter 9:1). Se aisló como producto puro el 3,3-di-*n*-butil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**145**) en forma de cristales anaranjados con p.f. 113-114 °C (0.832 g, 86% de rendimiento), esquema 41.



Esquema 41

3,3-di-*n*-butil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**145**).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ_H ppm: 0.916 (s, 3H, CH₃), 1.35 (bs, 2H, CH₂), 1.62 (bs, 2H, CH₂), 4.03 (bs, 5H, C₅H₅), 4.35 (s, 4H, C₅H₄), 4.40 (s, 4H, C₅H₄).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ_C ppm: 14.03 (CH₃), 14.29 (CH₃), 22.73 (CH₂), 23.06 (CH₂), 23.58 (CH₂), 25.03 (CH₂), 29.94 (CH₂), 30.58 (CH₂), 37.5 (C), 68.23 (C₅H₄), 68.55 (C₅H₄), 68.76 (C₅H₄), 69.10 (C₅H₄), 69.06 (C₅H₅), 69.23 (C₅H₅), 73.59 (C_{ipso} Fc), 75.08 (C_{ipso} Fc), 112.13 (C=), 133.59 (C=).

FTIR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 816, 1001, 1024, 1105, 1378, 1461, 1643, 1709, 2869, 2926, 2956, 3094.

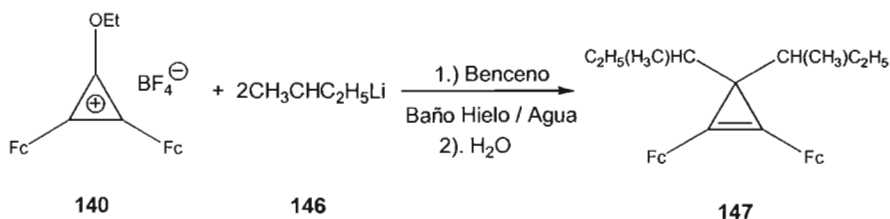
UV-Vis λ_{max} nm: 246, 279, 321, 455.

EM: m/z 520 [M⁺]

3.3.3. *sec*-BUTIL LITIO

Se agregó una solución 1.4 M de *sec*-butil litio en ciclohexano (**144**) (12.0 mL, 17.0 mmol) a una solución del tetrafluoroborato de 1,2-diferrocenil-3-etoxiciclopropenilio (**140**) (1.00 g, 1.85 mmol) con agitación constante en atmósfera inerte en benceno seco (200 mL) en un baño de hielo/agua. La mezcla reaccionante se agitó por tres horas monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, la reacción se paró por adición de agua (200 mL). Posteriormente, las fases se separaron y la fase acuosa fue lavada con diclorometano (2x50 mL) para extraer el producto. El disolvente orgánico fue evaporado al vacío y el producto fue purificado por cromatografía en columna (Al₂O₃, hexano-éter 9:1). Se aisló como producto puro el 3,3-di-*sec*-butil-1,2-

diferrocenilciclopropeno (**147**) como un aceite rojizo (0.430 g, 44% de rendimiento), esquema 42.



Esquema 42

3-di-sec-butyl-1,2-diferrocenilciclopropeno (**147**).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ_H ppm: 0.86-0.92 (m, 6H, CH₃), 1.00-1.04 (m, 6H, CH₃), 1.25-1.39 (m, 2H, CH₂), 1.54-1.73 (m, 2H, CH₂), 1.88 (bs, 2H, CH), 4.15 (s, 10H, C₅H₅), 4.33 (s, 4H, C₅H₄), 4.49 (s, 2H, C₅H₅), 4.54 (s, 4H, C₅H₄).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ_C ppm: 11.97 (CH₃), 12.78 (CH₃), 17.94 (CH₂), 18.96 (CH₂), 28.57 (CH), 29.94 (CH), 40.59 (C), 68.59 (C₅H₄), 68.78 (C₅H₄), 68.81 (C₅H₅), 68.98 (C₅H₅), 75.25 (C_{ipso} Fc), 111.66 (C=), 134.53 (C=).

FTIR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 816, 1001, 1024, 1105, 1378, 1461, 1643, 1709, 2869, 2926, 2956, 3094.

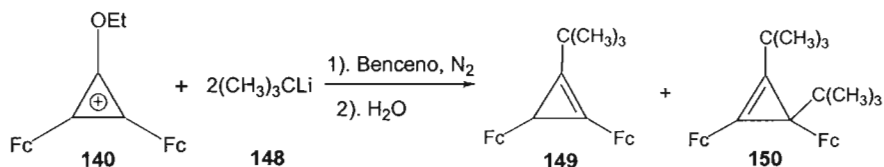
UV-Vis λ_{max} nm: 247, 280, 327, 461.

EM: m/z 520 [M⁺]

3.3.4. *ter*-BUTIL LITIO

Se agregó a una solución del tetrafluoroborato de 1,2-diferrocenil-3-etoxiciclopropenilio (**140**) (1.00 g, 1.85 mmol) una solución 1.7 M de *ter*-butil litio en pentano (**148**) (5.0 mL, 8.5 mmol) con agitación constante en atmósfera inerte en benceno seco (200 mL) en un baño de hielo/agua. La mezcla reaccionante se agitó por tres horas monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, la reacción se paró por adición de agua (200 mL). Posteriormente, las fases se separaron y la fase acuosa fue lavada con diclorometano (2x50 mL) para extraer el producto. El disolvente orgánico fue evaporado al vacío y el producto fue purificado por cromatografía en columna (Al₂O₃,

hexano-éter 9:1). Se aislaron como productos puros el 2-*ter*-butil-1,3-diferrocenilciclopropeno (**149**) como cristales anaranjados con p.f. 147-148 °C (0.654 g, 76% rendimiento) y el 1,3-di-*ter*-butil-2,3-diferrocenilciclopropeno (**150**) como cristales anaranjados con p.f. 135-136 °C (0.231 g, 24 %), esquema 43.



2-*ter*-butil-1,3-diferrocenilciclopropeno (149**).**

RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂) δ_H ppm: 1.28 (s, 9H, CH₃), 2.44 (s, 1H, CH), 4.04 (s, 10H, C₅H₅), 4.27 (s, 4H, C₅H₄), 4.41 (s, 4H, C₅H₄).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ_C ppm: 20.36 (CH), 29.65 (CH₃), 31.68 (C), 67.09 (C₅H₄), 69.13 (C₅H₅), 69.27 (C₅H₅), 73.11 (2 C_{ipso} Fc), 109.3 (C=), 120.9 (C=).

FTIR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 815, 1001, 1105, 1359, 1411, 1556, 1649, 1717, 1850, 2863, 2899, 2925, 2960, 3093.

UV-Vis λ_{max} nm: 236, 278, 447.

EM: m/z 464 [M⁺]

1,3-di-*ter*-butil-2,3-diferrocenilciclopropeno (150**).**

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ_H ppm: 0.93 (s, 9H, CH₃), 1.29 (s, 9H, CH₃), 4.02 (s, 10H, C₅H₅), 4.07 (s, 4H, C₅H₄), 4.18 (s, 10H, C₅H₅), 4.23 (s, 4H, C₅H₄), 4.32-4.58 (m, 8H, C₅H₄).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ_C ppm: 29.314 (CH₃), 29.34 (CH₃), 30.67 (2C), 35.11 (C), 68.84 (C₅H₄), 68.94 (C₅H₅), 69.04 (C₅H₄), 69.19 (C₅H₅), 69.39 (C₅H₄), 73.12 (2C_{ipso} Fc), 111.4 (C=); 121.1 (C=)

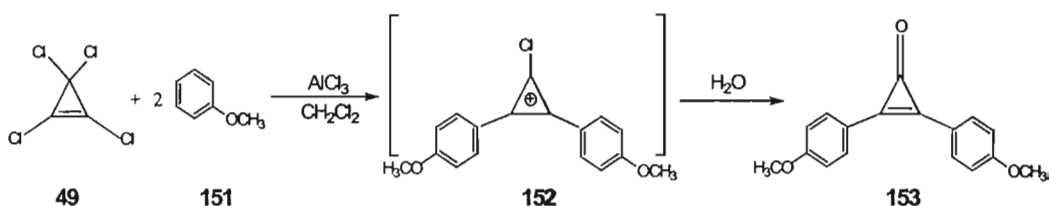
FTIR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 818, 1001, 1027, 1105, 1219, 1361, 1389, 1477, 1647, 2865, 2927, 2957, 3094.

UV-Vis λ_{max} nm: 236, 278, 447.

EM: m/z 520 [M⁺]

3.4. SÍNTESIS DE LA 2,3-BIS-(4-METOXIFENIL)CICLOPROPENONA

A una solución de metoxibenceno [anisol] (**151**) (5.02 mL, 46.0 mmol) y tetraclorociclopropeno (**49**) (5.3 mL, 46.0 mmol) en diclorometano seco (200 mL) con agitación constante, se adicionó por fracciones tricloruro de aluminio (0.67 g, 5.0 mmol) durante 30 min. La mezcla reaccionante se agitó por una hora a temperatura ambiente, monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, la reacción se paró por adición de agua (200 mL). Posteriormente, las fases se separaron y la fase acuosa fue lavada de nueva cuenta con diclorometano (2x50 mL) para extraer el producto. El disolvente orgánico fue evaporado al vacío y el producto fue purificado lavándose con varias porciones de acetona para dar el compuesto (**153**) como cristales blancos con p.f. 153-156 °C (10.58 g, 86 % de rendimiento), esquema 44.



RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ_H ppm: 3.91 (s, 6H, 2OCH₃), 7.04-7.07 (d, 4H, 2C₆H₄), 7.912-7.941 (d, 4H, 2C₆H₄).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ_C ppm: 55.56 (2CH₃), 114.76 (4C, 2C₆H₅), 116.86 (C_{ipso}), 133.64 (4C, 2C₆H₅), 155.26 (C=C), 162.87 (C=O).

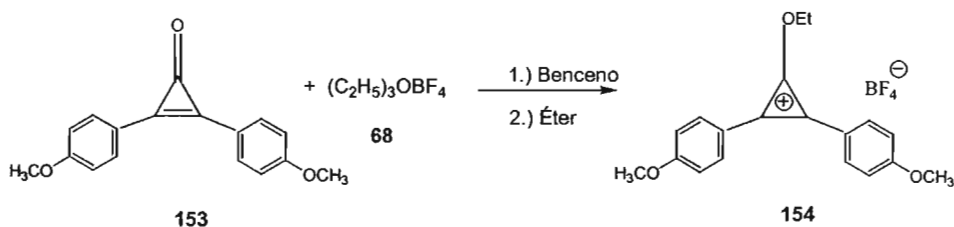
FTIR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 511, 754, 830, 1017, 1168, 1256, 1510, 1602, 1846.

UV λ_{max} nm: 255, 271, 323, 334, 342.

EM: m/z 267 [M]⁺

3.5. REACCIÓN DE LA 2,3-BIS-(4-METOXIFENIL) CICLOPROPENONA CON TETRAFLUOROBORATO DE TRIETILOXONIO

Se mantuvo en agitación constante y a temperatura ambiente una solución de tetrafluoroborato de trietiloxonio (**68**) (5.14 mL, 5.0 mmol) y 2,3-bis-(4-metoxi-fenil) ciclopropenona (**153**) (1.36 g, 5.0 mmol) en benceno (200 mL). Posteriormente, se adicionó éter anhidro (100 mL) y se filtró el precipitado formado lavándolo con porciones de éter seco. A continuación se secó empleando una bomba de vacío para dar el tetrafluoroborato de 2,3-bis-(4-metoxibencen)-1-etoxiciclopropenilio (**154**) como un polvo microcristalino blanco (1.371 g, 91% de rendimiento) según el esquema 45.



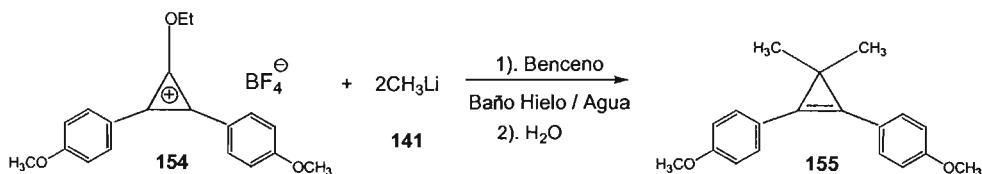
Esquema 45

3.6. REACCIÓN DEL TETRAFLUOROBORATO DE 2,3-BIS-(4-METOXIFENIL)-1-ETOXICICLOPROPENILIO CON REACTIVOS DE ALQUIL LITIO

3.6.1. METIL LITIO

Se adicionó una solución 1.6 M de metil litio en dietil éter (**141**) (4.5 mL, 7.2 mmol) a una solución del tetrafluoroborato de 2,3-bis-(4-metoxifenil)-1-etoxiciclopropenilio (**154**) (0.27 g, 0.75 mmol) con agitación constante en atmósfera inerte en benceno seco (200 mL) en un baño de hielo/agua. La mezcla reaccionante se agitó por tres horas monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, la reacción se paró por adición de agua (200 mL). Posteriormente, las fases se separaron y la fase acuosa fue lavada con diclorometano (2x50 mL) para extraer el producto. El disolvente orgánico fue

evaporado al vacío y el producto fue purificado por cromatografía en columna (Al_2O_3 , hexano-éter 9:1). Se aisló como producto puro el 3,3-dimetil-1,2-bis-(4-metoxifenil)ciclopropeno (**155**) en forma de cristales blancos con p.f. 122-124 °C (0.042 g, 21.24 % de rendimiento), esquema 46.



Esquema 46

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ_H ppm: 3.62 (s, 6H, CH₃), 3.85 (s, 6H, OCH₃), 6.95-6.98 (d, 4H, 2C₆H₄), 7.52-7.55 (d, 4H, 2C₆H₄).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ_C ppm: 24.64 (2CH₃), 55.38 (2OCH₃), 114.32 (4C, 2C₆H₅), 130.30 (4C, 2C₆H₅), 130.76 (C_{ipso}), 131.07 (C=C).

FTIR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 1033, 1219, 1510, 1604, 2961.

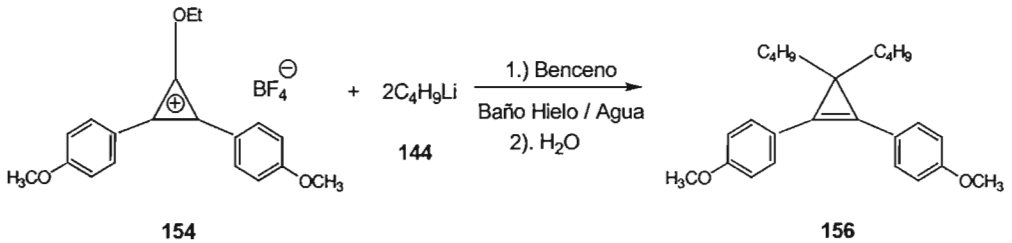
UV λ_{max} nm: 240, 264, 332, 345, 351.

EM: m/z 280 [M⁺]

3.6.2. *n*-BUTIL LITIO

Se adicionó una solución 2.5 M de *n*-butil litio en hexano (**144**) (8.0 mL, 20 mmol) a una solución del tetrafluoroborato de 2,3-bis-(4-metoxifenil)-1-etoxiciclopropenilio (**154**) (1.37 g, 5.0 mmol) con agitación constante en atmósfera inerte en benceno seco (200 mL) en un baño de hielo/agua. La mezcla reaccionante se agitó por tres horas monitoreándose por cromatografía en capa fina. Cuando se observó la desaparición de uno de los reactivos, la reacción se paró por adición de agua (200 mL). Posteriormente, las fases se separaron y la fase acuosa fue lavada con diclorometano (2x50 mL) para extraer el producto. El disolvente orgánico fue evaporado al vacío y el producto fue purificado por cromatografía en columna (Al_2O_3 , hexano-éter 9:1). Se

aisló como producto puro el 3,3-di-*n*-butil-1,2-bis-(4-metoxifenil)ciclopropeno (**156**) en forma de cristales blancos con p.f. 48-49 °C (1.56 g, 83 % de rendimiento), esquema 47.



Esquema 47

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ_H ppm: 0.795 (m, 6H, 2CH₃), 1.19 [m, 8H, 2C₆H₉], 1.81 (m, 4H, 2C₆H₉), 3.84 (s, 3H, 2OCH₃), 6.94-6.97 (d, 4H, 2C₆H₄), 7.53-7.56 (d, 4H, 2C₆H₄).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ_C ppm: 14.12 (2CH₃), 23.28 (2CH₂), 29.17 (C), 29.96 (2CH₂), 36.72 (2CH₂), 55.31 (2C, OCH₃), 114.18 (4C, 2C₆H₅), 118.42 (2C_{ipso}, 2C₆H₅), 124.20 (C=C), 130.29 (4C, 2C₆H₅), 159.10 (2C_{ipso}, 2C₆H₅).

FTIR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹: 820, 1030, 1246, 1509, 1603, 2921.

UV λ_{max} nm: 240, 265, 335, 348, 354.

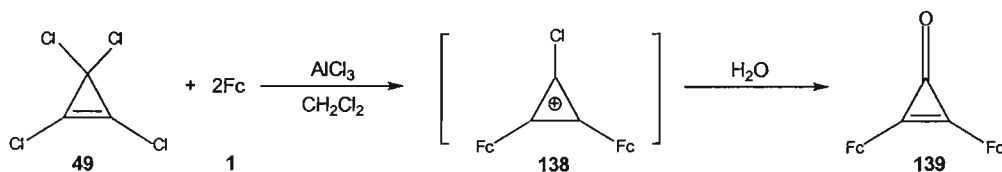
EM: m/z 364 [M⁺]

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. SÍNTESIS DE LA 2,3-DIFERROCENILCICLOPROPENONA

La obtención de ciclopropenonas a partir de ciclopropenos tetrahalogenados empleando ácidos de Lewis, se ha convertido en un importante procedimiento para la síntesis de un gran número de derivados ciclopropenílicos. Sin embargo, el número de publicaciones relacionadas con la preparación de ciclopropenonas que incluyan grupos ferrocenílicos dentro de su estructura, así como con estudios sobre su reactividad, son escasos.

El presente trabajo de investigación se inició con la síntesis de la 2,3-diferrocenilciclopropenona (**139**), la cual fue obtenida con un rendimiento del 92% de acuerdo a la metodología descrita en el esquema 48.



Esquema 48

La ciclopropenona (**139**) fue purificada por cromatografía en columna, empleando como fase estacionaria alúmina (Al_2O_3) y como fase móvil una mezcla de eluyentes hexano-acetato de etilo 3:1.

Una vez purificada la 2,3-diferrocenilciclopropenona (**139**) resultó ser un compuesto cristalino de color anaranjado que funde entre los 182-183 °C, lo cual es un indicativo de su enorme estabilidad a temperatura ambiente.

Inicialmente, el compuesto (**139**) fue caracterizado por medio de RMN ^1H en cuyo espectro se observó un singulete a 4.25 ppm asignado al grupo C_5H_5 del

fragmento ferrocenílico, así como un par de señales a 4.58 y 4.84 ppm para los grupos C_5H_4 del ferroceno, anexo 7.1.1.

Afortunadamente se lograron crecer cristales de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristal, con lo que se consiguió confirmar la estructura propuesta.

En la figura 16 se muestran la estructura cristalina **(a)** y la celda unitaria **(b)** de la 2,3-diferrocenilciclopropenona **(139)**.

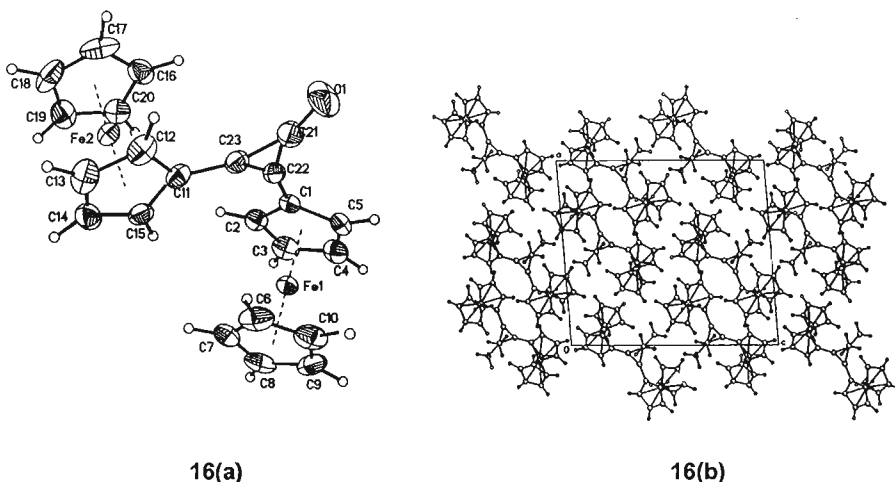


Figura 16. Estructura cristalina **(a)** y celda unitaria **(b)** del compuesto **(139)**.

Longitudes de enlace seleccionadas [Å]: $C(21)-C(22)=1.409$, $C(21)-C(23)=1.412$, $C(23)-C(22)=1.358$, $O(1)-C(21)=1.215$, $C(23)-C(11)=1.440$. Ángulos de enlace seleccionados (°): $C(22)-C(21)-C(23)=57.54$, $C(23)-C(22)-C(21)=61.33$, $C(22)-C(23)-C(21)=61.13$.

Como puede observarse de la estructura cristalina **16(a)**, los anillos ciclopentadienilos pertenecientes a las moléculas ferrocenlicas se encuentran dispuestos coplanarmente entre sí. Por otro lado, se aprecia también que una de las moléculas de ferroceno se encuentra orientada en el plano perpendicular respecto al anillo de la ciclopropenona mientras que la otra comparte su mismo plano.

Asimismo, se encontró que la distancia interatómica entre los carbonos $C(22)$ y $C(23)$ es de 1.3 Å, asignándose a una interacción de doble enlace. La distancia entre el $C(21)$ y el átomo de $O(1)$ del grupo carbonilo es de 1.21 Å. Los ángulos internos del

anillo formado por los carbonos C(21), C(22) y C(23) corresponden a 61°, 61° y 57° por lo que puede afirmarse que la 2,3-diferrocenilciclopropenona (**139**) posee una estructura de triángulo isósceles.

4.2. REACCIÓN DE LA 2,3-DIFERROCENILCICLOPROPENONA CON TETRAFLUOROBORATO DE TRIETILOXONIO

Por medio del tratamiento de la 2,3-diferrocenilciclopropenona (**139**) con tetrafluoroborato de trietiloxonio (**68**) en benceno y la posterior adición de dietil éter, se obtuvo el tetrafluoroborato de 2,3-diferrocenilciclopropenilio (**140**), esquema 49.



Esquema 49

Este catión ciclopropenilio (**140**) es un sólido cristalino que mostró una alta estabilidad a temperatura ambiente y un p.f. de 178-180 °C, lo que permitió que pudiera ser conservado por un largo periodo de tiempo y ser caracterizado por espectroscopía de RMN 1H en $CDCl_3$, observándose en el espectro un triplete a 2.96 ppm ($J = 7.0$ Hz) asignado al grupo CH_3 , un cuadruplete a 6.48 ppm ($J = 3.0$ Hz) atribuido al grupo CH_2 ; ambos pertenecientes al sustituyente etoxi en la posición 1, esquema 49.

Si realizamos una comparación de los espectros de RMN 1H tanto de la 2,3-diferrocenilciclopropenona (**139**) como de su catión ciclopropenilio (**140**), podemos observar que para los sustituyentes ferrocenilicos, el grupo C_5H_5 en la ciclopropenona (**139**) aparece a 4.25 ppm mientras que en el catión esta señal aparece a 6.12 ppm. En el caso del grupo C_5H_4 , en la ciclopropenona se observa la aparición de dos señales a 4.58 y 4.84 ppm, mientras que en el catión éstas aparecen a 6.62 y 6.83 ppm (anexos 7.1.1. y 7.1.2., respectivamente).

Este hecho nos permite concluir que no sólo se obtuvo la sal tetrafluoroborato del catión ciclopropenilio (**140**) sino que el ambiente magnético de toda la molécula se ve fuertemente afectado por la deslocalización de la carga y aún más por la presencia del anión tetrafluoroborato (BF₄⁻).

En el espectro de absorción IR se pueden observar señales a 1503 y 1523 cm⁻¹, características de las vibraciones de los compuestos aromáticos.

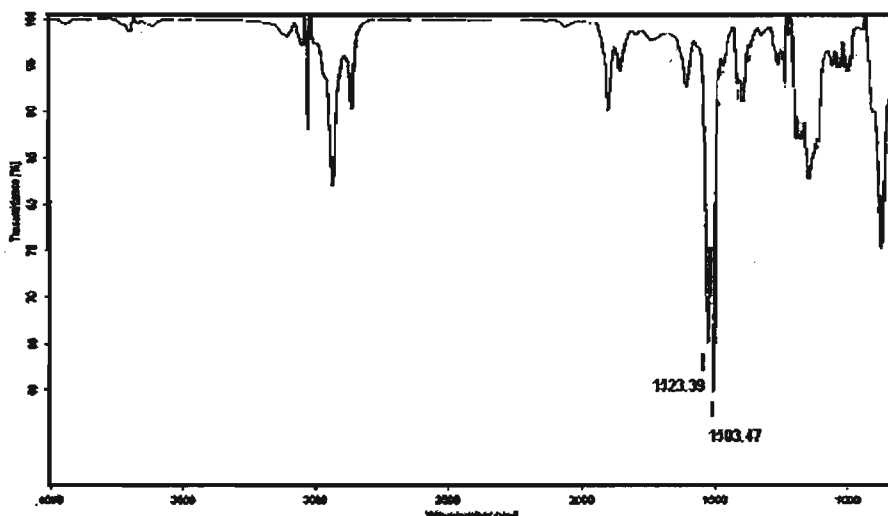


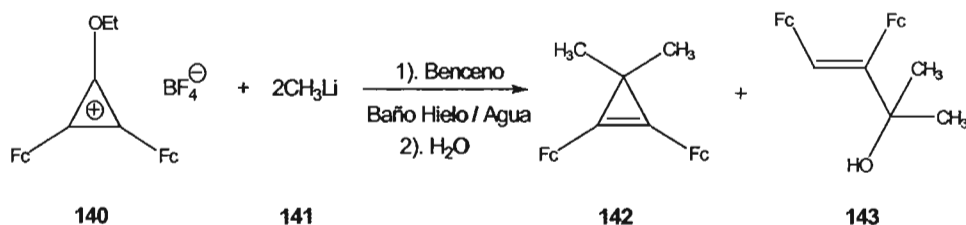
Figura 17. Espectro de absorción FTIR del tetrafluoroborato de 2,3-diferrocenil-1-etoxiciclopropenilio (**140**).

4.3. REACCIÓN DEL TETRAFLUOROBORATO DE 2,3-DIFERROCENIL-1-ETOXICICLOPROPENILIO CON REACTIVOS DE ALQUIL LITIO

Una vez purificado y caracterizado el catión 2,3-diferrocenilciclopropenilio (**140**), se efectuaron las reacciones para la obtención de los correspondientes ciclopropenos 1,2,3-sustituídos.

4.3.1. REACCIÓN CON METIL LITIO

Inicialmente se llevó a cabo una reacción de alquilación por medio del tratamiento del catión ciclopropenilio (**140**) con metil litio (**141**) empleando benceno como disolvente bajo atmósfera de nitrógeno en un baño hielo/agua con agitación constante durante tres horas. Posteriormente, cuando se observó por cromatografía en capa fina la desaparición de uno de los reactivos, se adicionaron 200 mL de agua. A continuación, se separaron las fases y la fase acuosa fue lavada con diclorometano (2x50 mL) para extraer el producto. El disolvente orgánico fue evaporado al vacío y el producto fue purificado por cromatografía en columna (Al_2O_3 , hexano-éter 9:1), obteniéndose dos productos puros (**142** y **143**), esquema 50.



Esquema 50

La estructura del 3,3-dimetil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**142**) fue establecida en base a los resultados de espectroscopia de RMN ^1H . En el espectro puede observarse a 1.33 ppm un singulete asignado a los grupos CH_3 , para los fragmentos ferrocenilicos se observan tres singuletes: uno a 4.17 ppm atribuido al C_5H_5 y dos más a 4.41 y 4.50 ppm asignados al C_5H_4 , anexo 7.3.1.

Afortunadamente fue posible obtener cristales apropiados para realizar estudios de difracción de rayos-X de monocristal, lo que permitió confirmar la estructura propuesta.

En la figura 18 se muestran la estructura cristalina (**a**) y la celda unitaria (**b**) del compuesto (**142**).

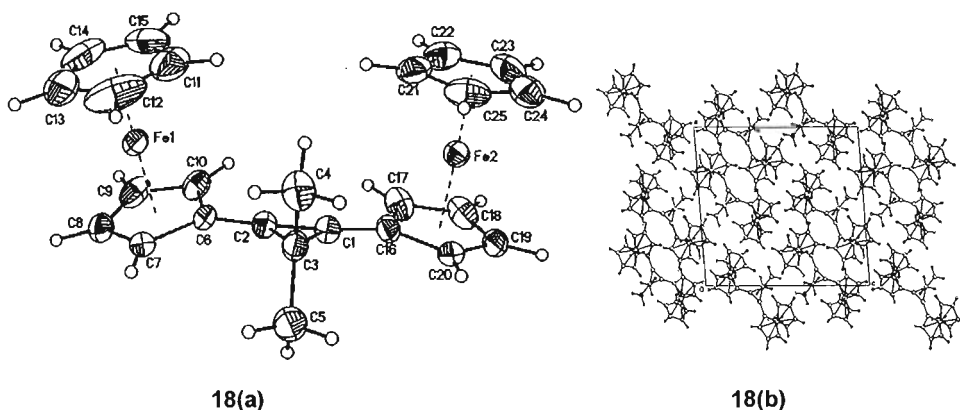


Figura 18. Estructura cristalina (a) y celda unitaria (b) del compuesto (142).

Longitudes de enlace seleccionadas (Å): C(1)-C(2)=1.291; C(1)-C(3)=1.504, C(2)-C(3)=1.499, C(2)-C(6)=1.438, C(3)-C(4)=1.502, C(3)-C(5)=1.511. Ángulos de enlace seleccionados [°]: C(2)-C(1)-C(3)=64.32, C(2)-C(3)-C(1)=50.90, C(3)-C(1)-C(2)=64.78.

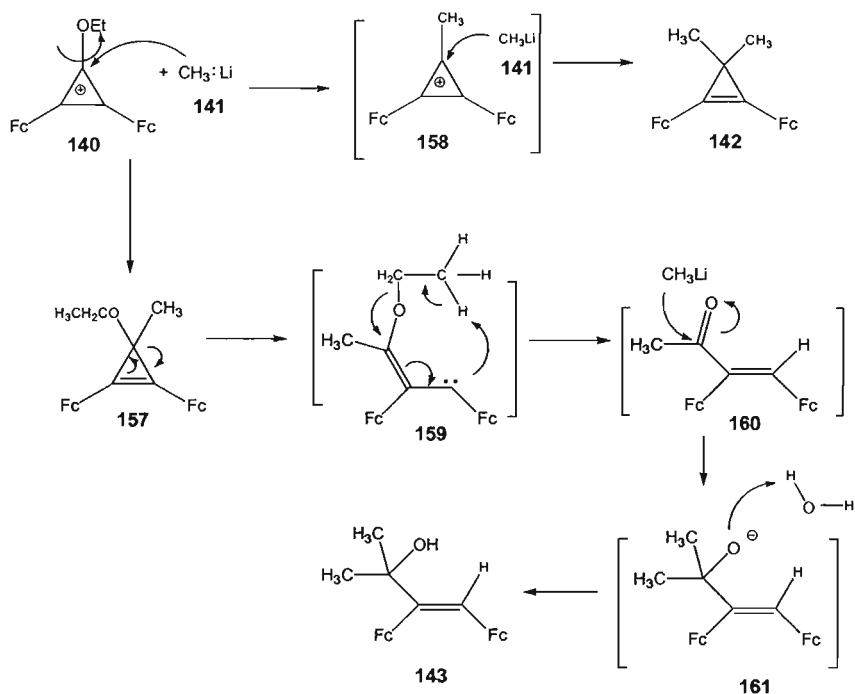
Adicionalmente, se obtuvo el 2-metil-3,4-diferrocenil-but-3-en-2-ol (**143**) como producto resultante de la apertura de ciclo en la reacción del catión 2,3-diferrocenil-1-etoxiciclopropenilio (**140**) con metil litio (**141**).

En el espectro de RMN ^{13}C del compuesto (**143**) puede observarse a 30.18 ppm la señal atribuida a los dos grupos CH_3 , a 68.24, 68.46, 69.50 y 71.53 ppm se aprecian las señales para los carbonos de los C_5H_4 , mientras que a 68.97 y 69.40 ppm aparecen las señales asignadas a los dos grupos C_5H_5 .

Por otra parte, a 72.47 ppm se observa la señal de un carbono cuaternario, a 81.74 y 83.75 ppm las señales de los dos C_{ipso} a ferroceno, a 125.52 ppm la señal asignada al CH y finalmente a 138.32 ppm aparece el otro carbono de la doble ligadura, anexo 7.4.2.

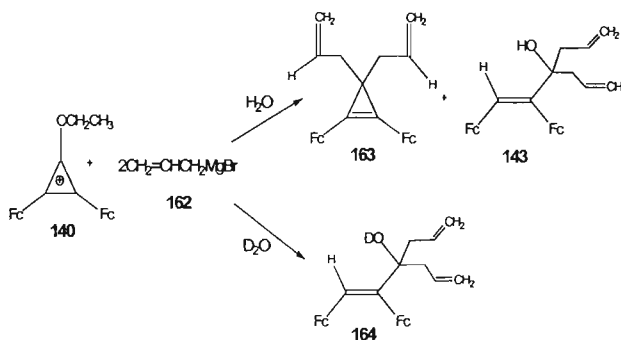
Para explicar la formación del compuesto (**143**) se propuso el siguiente mecanismo de reacción: inicialmente el carbono unido al grupo etoxi sufre el ataque del metil litio (**141**) para formar el intermediario (**157**) el cual pierde el grupo etoxi para generar el catión (**158**) que con otro ataque de metil litio forma el ciclopropeno (**142**); o bien sufre una ruptura de ciclo con el reacomodo de la doble ligadura para formar el carbeno (**159**). Posteriormente este carbeno sufre una protonación intramolecular con

la correspondiente pérdida de un alqueno dando lugar a la formación de la cetona (**160**), la cual en presencia de otra molécula de metil litio (**141**) sufre una alquilación al carbonilo, que con la posterior adición de agua genera el carbinol (**143**), esquema 51.



Esquema 51

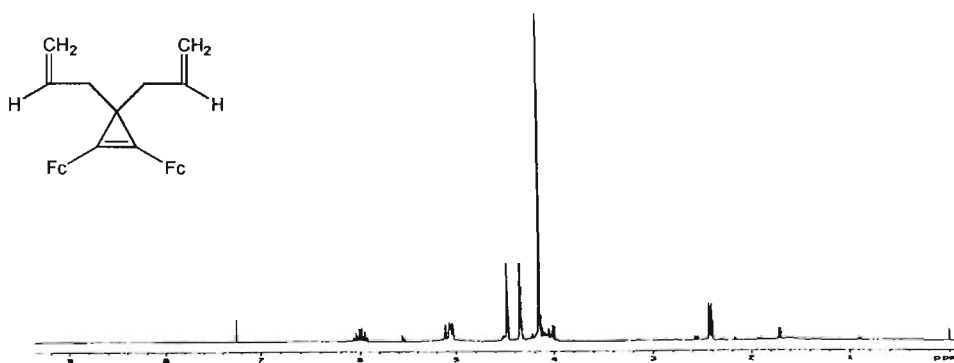
El mecanismo de reacción propuesto pudo confirmarse en nuestro grupo de investigación por medio de la síntesis del 3,3-dialil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**163**) empleando agua deuterada (D_2O) al término de la reacción de alquilación con reactivos de Grignard, de acuerdo al esquema 52.



Esquema 52

La adición de agua deuterada (D_2O) al término de la reacción se llevó a cabo con la finalidad de determinar si el protón que toma el carbeno (**159**) provenía del agua adicionada para detener la reacción; de tal manera que en el espectro de RMN ^1H del compuesto (**164**) la señal asignada al protón del carbono de la doble ligadura desapareciera.

Los productos de ambas reacciones fueron purificados por cromatografía en columna (Al_2O_3) y luego caracterizados por RMN ^1H y en las figuras 19 y 20 se muestran los espectros de los compuestos 3,3-dialil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**163**) y los dos carbinolos obtenidos como subproductos de la reacción (**143** y **164**), uno con H_2O y el otro con D_2O .

Figura 19. Espectro de RMN ^1H del 3,3-dialil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**163**).

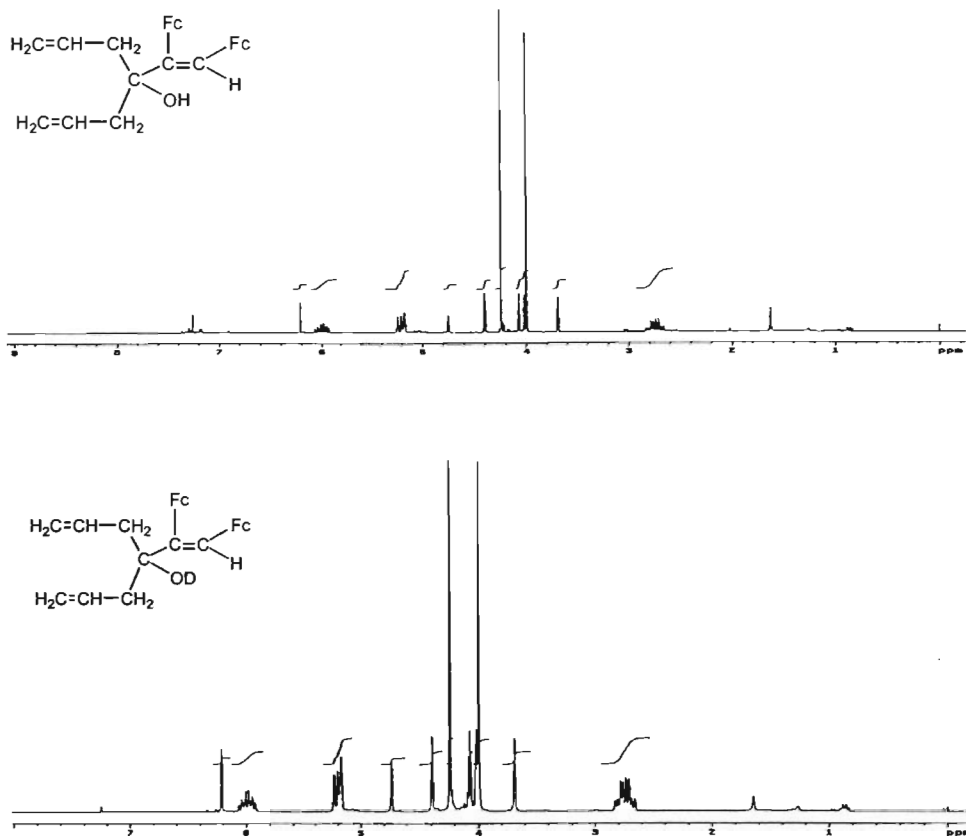


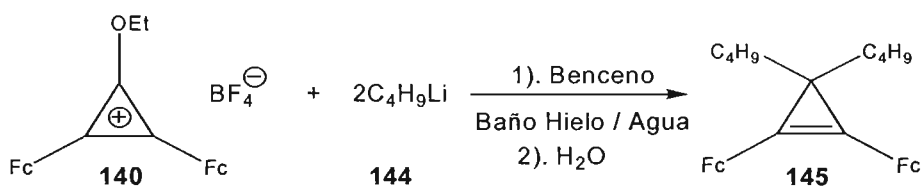
Figura 20. Espectros de RMN ^1H de los carbinoles (143) y (169).

La señal que se encuentra a 6.2 ppm, como se puede observar en los espectros de RMN ^1H (figura 20), corresponde al protón presente en los carbinoles (143) y (164), que proviene de la protonación intramolecular a partir del grupo etoxi y no del agua, esquema 52.

Es decir, a partir de los datos obtenidos de la RMN ^1H se pudo confirmar el mecanismo de reacción propuesto.

4.3.2. REACCIÓN CON *n*-BUTIL LITIO

El tratamiento del fluoroborato de 2,3-diferrocenil-1-etoxiciclopropenilio (**140**) con *n*-butil litio (**144**) procediendo bajo las condiciones de síntesis mostradas en el esquema 53, se logró obtener en forma cristalina al 3,3-di-*n*-butil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**145**), el cual resultó ser altamente estable a temperatura ambiente con un p.f. de 113-114 °C.



Esquema 53

Inicialmente, el ciclopropeno (**145**) fue caracterizado por medio de RMN ¹H en cuyo espectro se observan señales anchas, a pesar de tratarse de un compuesto puro, figura 21. Esta apariencia es atribuida al fenómeno de Anisotropía del Desplazamiento Químico*; no obstante, tanto las integraciones como los desplazamientos químicos para cada uno de los protones coinciden con lo esperado para la molécula (**145**).

* Dependiendo de la simetría local en un núcleo dado, la magnitud del desplazamiento químico varía como función de la orientación de la molécula con respecto al campo magnético externo. Es decir, el ancho de las señales de resonancia depende del ordenamiento molecular, observándose que para muestras no orientadas (donde todas las orientaciones están presentes) el espectro resultante es una sobreposición de todas las frecuencias.

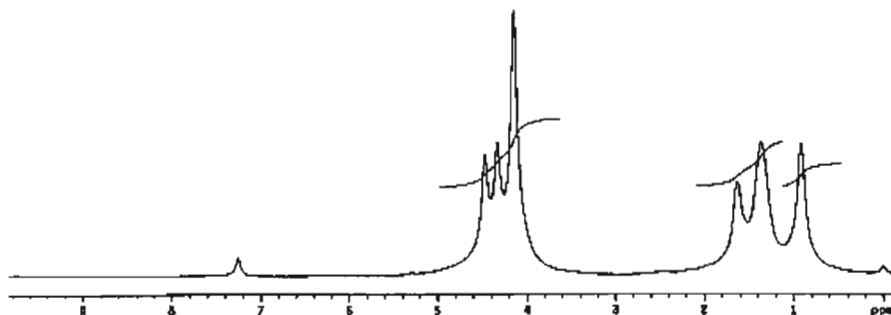


Figura 21. Espectro de RMN ^1H del 3,3-di-n-butil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**145**).

En el espectro puede observarse una señal a 0.92 ppm asignada a los grupos CH_3 , dos señales anchas a 1.35 y 1.62 ppm correspondientes a los grupos CH_2 , una señal a 4.03 correspondiente al grupo C_5H_5 del fragmento ferrocenilico y finalmente se observan dos singletes 4.35 y 4.40 ppm, anexo 7.5.1.

Afortunadamente se obtuvieron cristales apropiados del ciclopropeno (**145**) para efectuar estudios de difracción de rayos-X, confirmándose la estructura propuesta inicialmente.

En la figura 22 se muestran la estructura cristalina (**a**) y la celda unitaria (**b**) del compuesto (**145**).

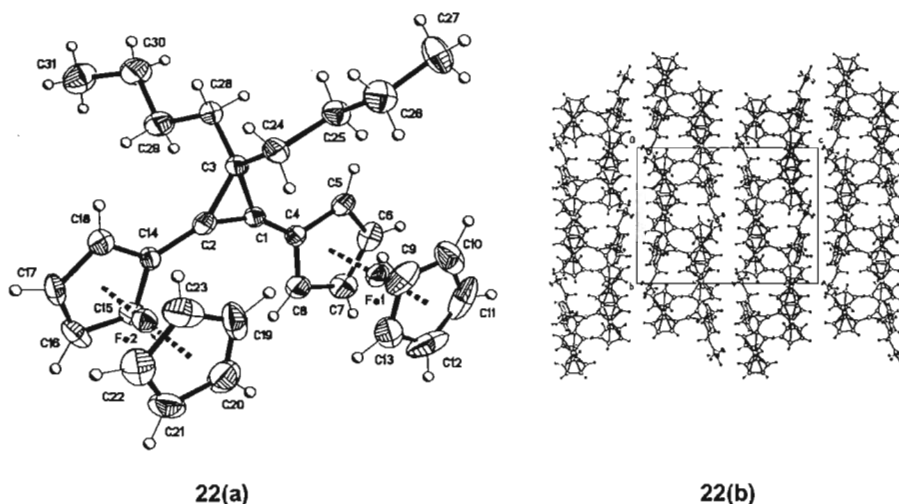
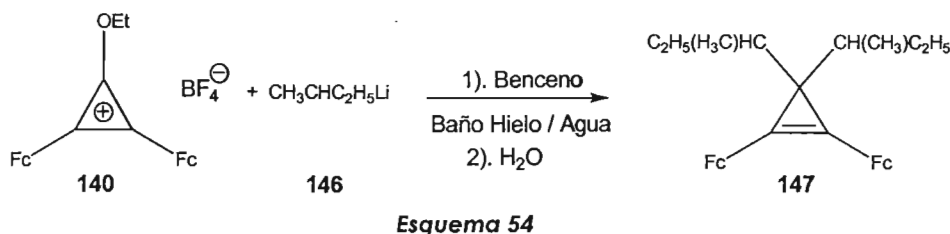


Figura 22. Estructura cristalina (a) y celda unitaria (b) del compuesto (145).
 Longitudes de enlace seleccionadas [Å]: C(1)-C(2)=1.313, C(1)-C(3)=1.503, C(2)-C(3)=1.500,
 C(1)-C(4)=1.420, C(3)-C(24)=1.530, C(3)-C(28)=1.513, C(2)-C(14)=1.444. Ángulos de enlace
 seleccionados (°): C(2)-C(1)-C(3)=64.0, C(1)-C(2)-C(3)=64.2, C(2)-C(3)-C(1)=51.8.

En ambos casos, en las estructuras cristalinas tanto del 3,3-dimetil- como del 3,3-di-*n*-butil-1,2-diferrocenilciclopropenos (**142** y **145**, respectivamente) se observa que los sustituyentes ferrocenilicos ocupan posiciones no simétricas relativas al plano del pequeño ciclo. Sin embargo, para el 3,3-dimetil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**142**) los grupos ferrocenilicos están orientados hacia el carbono tres C(3) del anillo ciclopropenilico mientras que en el 3,3-di-*n*-butil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**145**) estos grupos están dispuestos perpendicularmente al plano del triciclo.

4.3.3. REACCIÓN CON *sec*-BUTIL LITIO

El tetrafluoroborato de 2,3-diferrocenilciclopropenilio (**140**) al ser tratado con *sec*-butil litio (**146**) da lugar a la formación del 3,3-*sec*-butil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**147**) el cual es un aceite rojizo, esquema 54.



En el espectro de RMN de ^{13}C del ciclopropeno (**147**) se observan a 11.97 y 12.78 ppm las señales asignadas a los grupos CH_3 , a 17.94 y 18.96 ppm aparecen las señales pertenecientes a los CH_2 y a 28.57 y a 29.94 ppm se observan las señales de los CH alquílicos.

La señal perteneciente al carbono cuaternario alquil-sustituido del ciclopropeno se observa a 40.59 ppm. A 68.59 y a 68.78 ppm se observan las señales para los grupos C_5H_4 del fragmento ferrocénico, mientras que a 68.81 y a 68.98 ppm se observan las señales de los grupos C_5H_5 .

Se observa también a 75.25 ppm la señal del C_{ipso} a ferroceno y finalmente a 111.66 y a 134.53 ppm aparecen las señales de los carbonos que conforman la doble ligadura del ciclopropeno (**147**), figura 23.

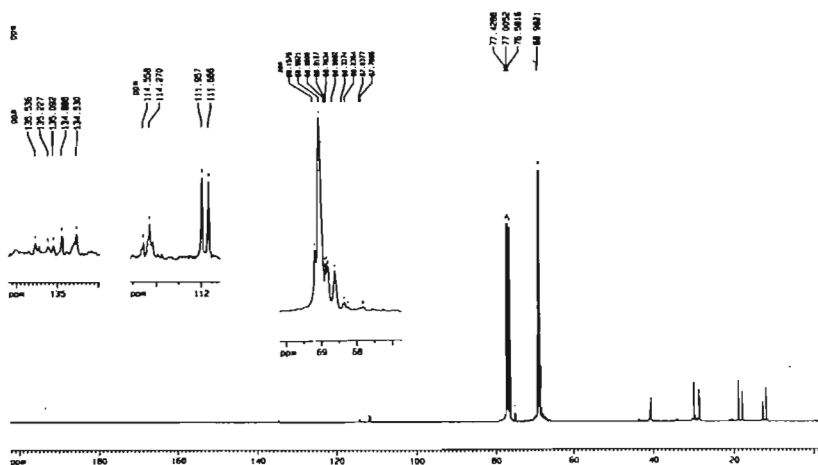
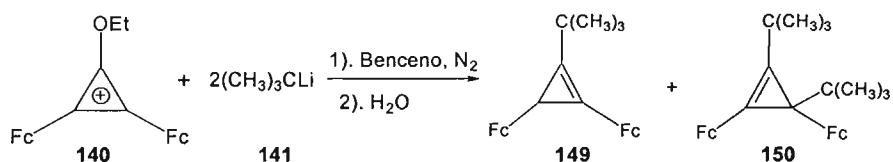


Figura 23. Espectro de RMN ^{13}C del 3,3-di-sec-butil-1,2-diferrocenilciclopropeno (**147**).

4.3.4. REACCIÓN CON *ter*-BUTIL LITIO

El tratamiento del catión 2,3-diferrocenilciclopropenilio (**140**) con *ter*-butil litio (**141**) da lugar a la formación del 2-*ter*-butil-1,3-diferrocenilciclopropeno (**149**) en forma cristalina y adicionalmente se observó la formación del 2,3-di-*ter*-butil-1,3-diferrocenilciclopropeno (**150**), producto de la segunda adición del grupo *ter*-butilo pero ahora en la posición 3, esquema 55.



Esquema 55

En el espectro de RMN ^1H del compuesto de diadición (**150**) pueden observarse dos singuletes a 0.93 y 1.29 ppm asignados a los grupos *ter*-butilo, dos señales a 4.02 y a 4.18 ppm correspondiente al grupo C_5H_5 , y para el C_5H_4 se observan señales a 4.07, 4.23 y a 4.32-4.58 ppm, figura 24.

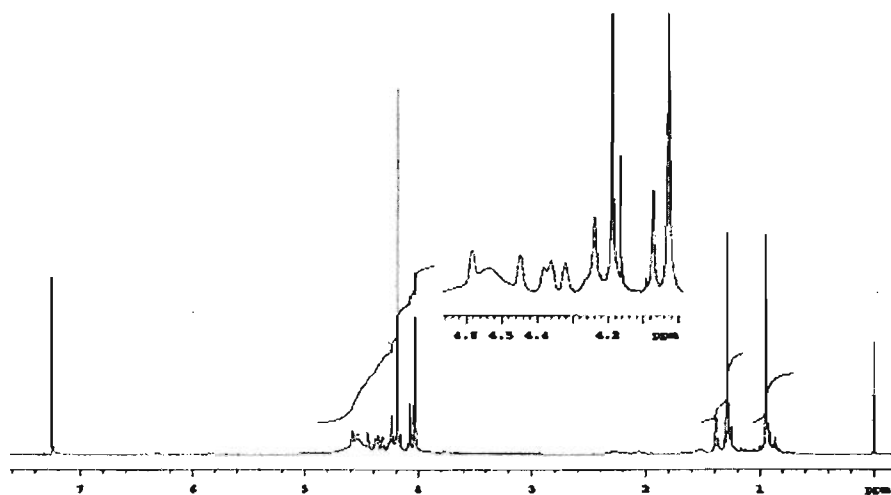


Figura 24. Espectro de RMN ^1H del 2,3-di-*ter*-butil-1,3-diferrocenilciclopropeno (**150**).

En el caso del 2-*ter*-butil-1,3-diferrocenilciclopropeno (**149**) afortunadamente se lograron obtener cristales y la estructura fue confirmada por medio de un análisis de difracción de rayos-X.

En la figura 25 se muestran la estructura cristalina **(a)** y la celda unitaria **(b)** del compuesto (**149**).

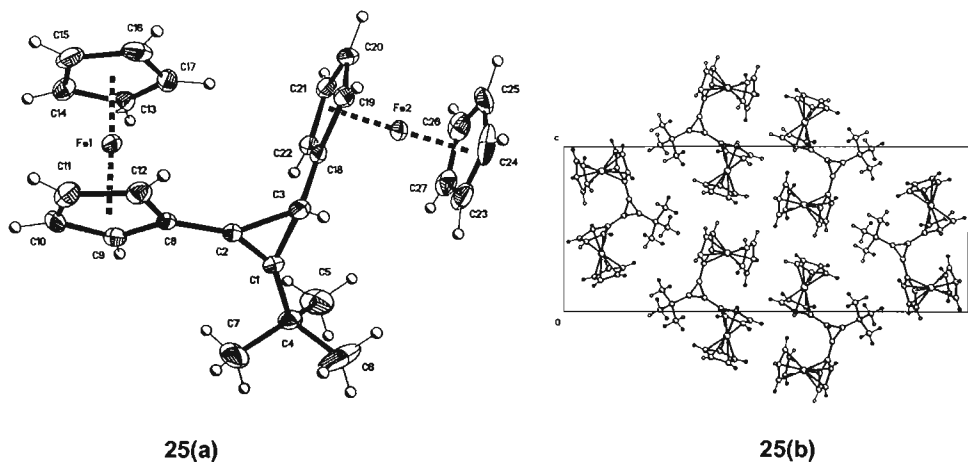


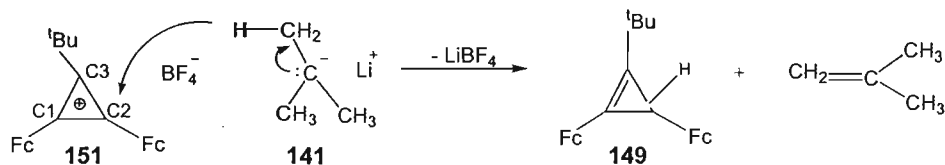
Figura 25. Estructura cristalina **(a)** y celda unitaria **(b)** del compuesto (**149**).

Longitudes de enlace seleccionadas [Å]: C(1)-C(2)=1.279, C(1)-C(3)=1.489, C(2)-C(3)=1.511,

C(2)-C(8)=1.43, C(1)-C(4)=1.496, C(3)-C(18)=1.485. Ángulos de enlace seleccionados (°):

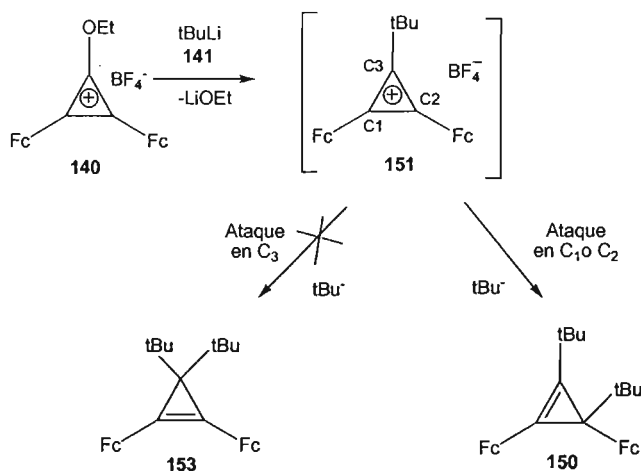
C(2)-C(1)-C(3)=65.6, C(1)-C(2)-C(3)=63.9, C(1)-C(3)-C(2)=50.5.

La formación del ciclopropeno (**149**) puede ser explicada considerando que el ataque del anión hidruro [derivado de una β eliminación dentro del grupo *ter*-butilo en el compuesto litiado (**141**)] ocurre en el carbono C(2), esquema 56.



Esquema 56

Por otra parte, la formación del ciclopropeno (**150**) puede ser explicado en base al impedimento estérico ejercido por el primer grupo *ter*-butilo adicionado (**151**), de tal modo que la segunda adición más estable ocurre en el carbono C(1) o en el carbono C(2) (**150**), esquema 57.



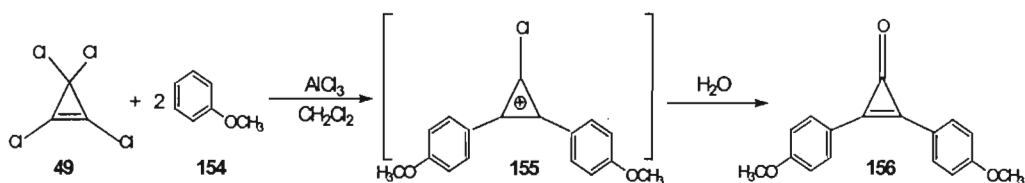
Esquema 57

Con base en los resultados obtenidos sobre la síntesis de ciclopropenos diferrocénlicos a partir de su catión etoxiciclopropenilio (**140**), se concluye que dicho catión presenta una alta estabilidad a temperatura ambiente y que al hacerlo reaccionar con reactivos alquil litados se obtienen los ciclopropenos deseados.

Sin embargo, durante el desarrollo del presente proyecto de investigación resultó necesario contar con un elemento adicional para comparar la estabilidad y la reactividad del tetrafluoroborato de 2,3-diferrocenilciclopropenilio (**140**), razón por la cual que se decidió obtener una ciclopropenona y su respectivo catión empleando un sistema homólogo al ferroceno, eligiendo para ello al anisol.

4.4. SÍNTESIS DE LA 2,3-BIS-(4-METOXIFENIL)CICLOPROPENONA

Continuando con nuestras investigaciones respecto de la estabilidad relativa de los cationes ciclopropenilios, se obtuvo la 2,3-bis-(4-metoxifenil)ciclopropenona (**156**) de acuerdo con el esquema de reacción 58.



Esquema 58

Inicialmente, la 2,3-bis-(4-metoxifenil)ciclopropenona (**156**) fue caracterizada por medio de RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN ^{13}C se observa a 55.56 ppm la señal asignada a los dos grupos $\text{O}-\text{CH}_3$ y a 114.76 ppm se encuentra la señal para los carbonos aromáticos en posición *-orto* al sustituyente metoxi.

A 116.86 ppm aparece el C_{ipso} y a 133.64 ppm los carbonos aromáticos en posición *-meta* al sustituyente metoxi. Por otro lado, a 155.26 ppm se observa la señal para los carbonos que forman la doble ligadura y finalmente a 162.87 ppm aparece la señal para el carbono del carbonilo, anexo 7.9.2.

Afortunadamente se lograron crecer en hexano cristales de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos-X lo que ayudó a confirmar la estructura propuesta.

En la figura 26 se muestran la estructura cristalina (**a**) y la celda unitaria (**b**) del compuesto (**143**).

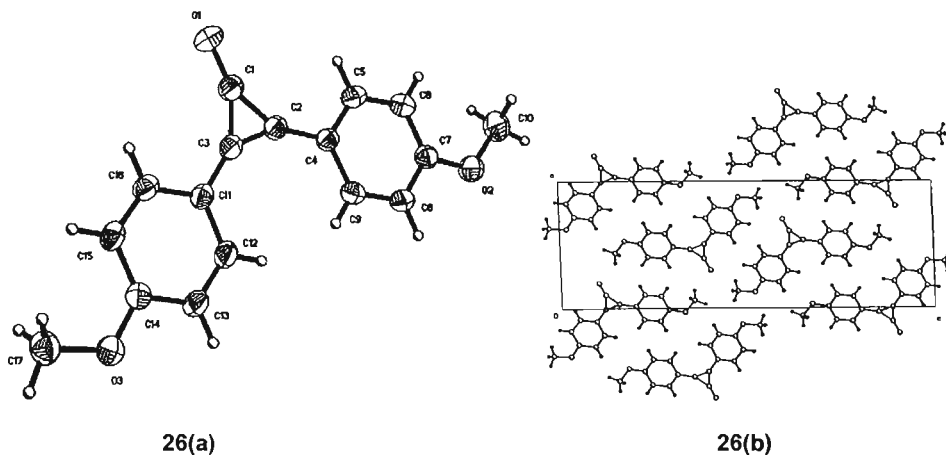


Figura 26. Estructura cristalina (a) y celda unitaria (b) del compuesto (143).

Longitudes de enlace seleccionados [Å]: C(1)-C(2)=1.412, C(1)-C(3)=1.408, C(2)-C(3)=1.356, C(1)-O(1)=1.223. Ángulos de enlace seleccionados (°): C(3)-C(1)-C(2)=57.48, C(3)-C(2)-C(1)=61.11, C(2)-C(3)-C(1)=61.41.

4.5. REACCIÓN DE LA 2,3-BIS-(4-METOXIFENIL)CICLOPROPENONA CON TETRAFLUOROBORATO DE TRIETILOXONIO

Continuando con la metodología sintética para la obtención de cationes ciclopropenilios, la 2,3-bis-(4-metoxifenil)ciclopropenona (**156**) fue tratada con el ácido de Lewis tetrafluoroborato de trietiloxonio (**59**) en benceno a temperatura ambiente, obteniéndose el catión ciclopropenilio diaril sustituido (**157**), esquema 59.



Esquema 59

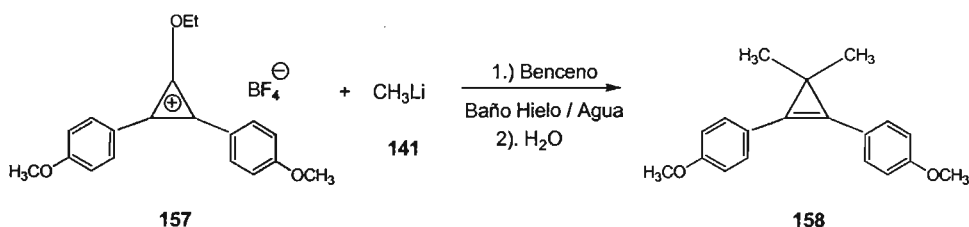
Este catión (**157**) mostró ser inestable a temperatura ambiente así como sensible al aire, esto impidió que pudiera ser almacenado por periodos prolongados de tiempo lo que no permitió llevar a cabo su caracterización.

4.6. REACCIÓN DEL TETRAFLUOROBORATO DE 1-ETOXI-2,3-BIS-(4-METOXIFENIL) CICLOPROPENILIO CON REACTIVOS DE ALQUIL LITIO

El catión 2,3-bis-(4-metoxifenil)-1-etoxiciclopropenilio (**157**) recién obtenido, se empleó para la obtención de los correspondientes ciclopropenos 1,2,3-sustituídos.

4.6.1. REACCIÓN CON METIL LITIO

Inicialmente, el catión diaril ciclopropenilio (**157**) se hizo reaccionar con el reactivo metil litio (**141**), empleando benceno como disolvente bajo atmósfera de nitrógeno obteniéndose el 3,3-dimetil-1,2-bis-(4-metoxifenil)ciclopropeno (**158**) como un compuesto cristalino estable a temperatura ambiente con un punto de fusión de 122-124 °C, esquema 60.



Esquema 60

En el espectro de RMN ¹³C del compuesto (**158**) se observa a 24.64 ppm la señal atribuida a los grupos CH₃, a 55.38 ppm la señal atribuida a los dos grupos O-CH₃. Para los sustituyentes aromáticos, se observa a 114.32 ppm las señales para los carbonos en posición *-orto* al sustituyente metoxi, mientras que a 130.30 ppm se

observan los carbonos en posición *-meta*. Finalmente, a 130.76 ppm aparece el C_{ipso} y a 131.07 ppm los carbonos que forman la doble ligadura, anexo 7.10.2.

Afortunadamente, se lograron hacer crecer cristales en hexano para realizar un estudio del patrón de difracción de rayos-X, lográndose confirmar la estructura propuesta.

En la figura 27 se muestran la estructura cristalina **(a)** y la celda unitaria **(b)** del ciclopropeno **(158)**.

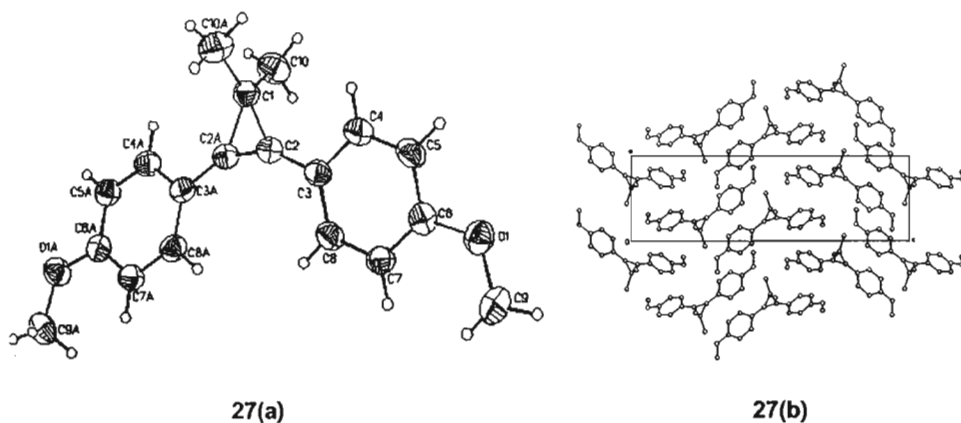


Figura 27. Estructura cristalina **(a)** y celda unitaria **(b)** del compuesto **(158)**.

Longitudes de enlace seleccionadas [Å]: C(1)-C(2A)=1.501, C(1)-C(2)=1.501, C(2)-C(3)=1.446,

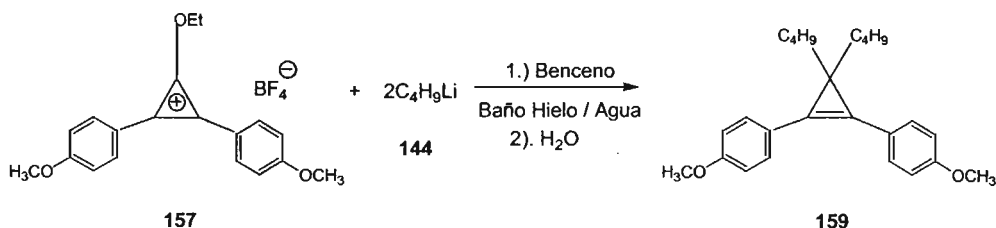
C(2)-C(2A)=1.301, C(1)-C(10A)=1.521. Ángulos de enlace seleccionados (°):

C(2)-C(1)-C(2A) =51.40, C(2A)-C(2)-C(1)=64.30, C(1)-C(2)-C(2A)=64.30.

Un análisis de las longitudes de enlace y los ángulos internos del anillo del 3,3-dimetil-1,2-bis-(4-metoxifenil)ciclopropeno **(158)** mostró que se trata de un triángulo isósceles cuya estructura cuenta con dos lados de igual longitud (1.501 Å) y uno tercero distinto de menor longitud (1.301 Å), perteneciente al doble enlace con los átomos de carbono en hibridación sp^2 . De igual manera, los ángulos internos del anillo son dos ángulos iguales de 64.30° y uno de 51.40°, lo que confirma que se trata de un triángulo isósceles.

4.6.2. REACCIÓN CON *n*-BUTIL LITIO

Por otra parte, se obtuvo también por primera vez el 3,3-di-*n*-butil-1,2-bis-(4-metoxifenil)ciclopropeno (**159**) por medio del tratamiento del catión 2,3-bis-(4-metoxifenil)-1-etoxiciclopropenilio (**157**) con *n*-butil litio (**144**), empleando inicialmente benceno anhidro como disolvente, atmósfera de nitrógeno y un baño de hielo/agua con agitación constante durante tres horas. Posteriormente se adicionó agua, se separaron las fases y la orgánica fue evaporada. El producto (**159**) se purificó por medio de una cromatografía en columna empleando como fase estacionaria alúmina neutra (Al₂O₃) y como fase móvil una mezcla de eluyentes hexano-éter en proporción 9:1, esquema 61.



Esquema 61

En el espectro de Masas del 3,3-di-*n*-butil-1,2-bis-(4-metoxifenil)ciclopropeno (**159**) se observa el ión molecular con una relación de masa carga $m/z = 364$ que corresponde a la masa molecular esperada, figura 28.

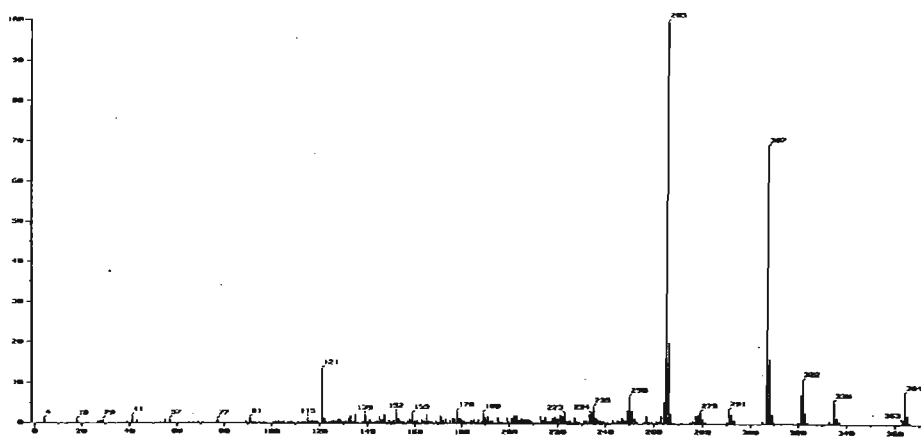
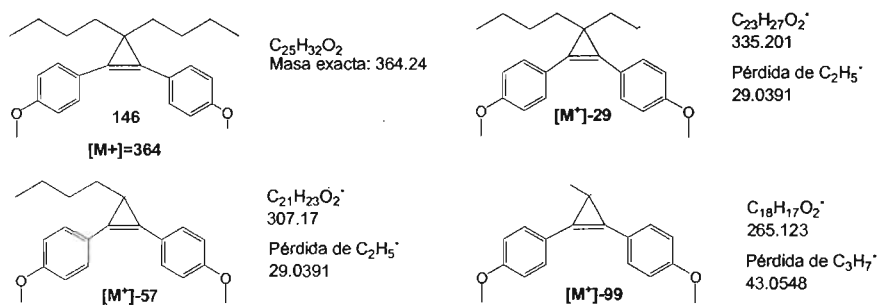


Figura 28. Espectro de Masas del 3,3-di-*n*-butil-1,2-bis-(4-metoxifenil)ciclopropeno (159).

De igual manera se puede observar en el espectro una señal a 335 unidades de masa, correspondiente a la pérdida del fragmento ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) de uno de los grupos *n*-butilo. De la misma manera se observa una señal a 307 unidades de masa, que corresponde a la pérdida del grupo ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) que complementa la pérdida de uno de los sustituyentes *n*-butilo, generando el intermediario $[\text{M}^+]-57$.

Finalmente, podemos observar una señal a 265 unidades de masa, que corresponde al pico base del espectro, es decir, al fragmento más estable, el cual corresponde a la pérdida del fragmento ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) del grupo *n*-butilo restante, dando origen al intermediario $[\text{M}^+]-99$, esquema 62.



Esquema 62

5. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de las cicloproponas a partir del tetraclorociclopropeno y ferroceno o anisol.

Se obtuvieron los correspondientes cationes ciclopropenilio a partir de las cicloproponas diferrocenilica y diarilica, confirmando la estructura del catión diferrocenílico por medio de RMN ¹H.

Se estudió el comportamiento químico de estos sistemas microaromáticos altamente energizados ante los nucleófilos: metil litio, *n*-butil litio, *sec*-butil litio y *ter*-butil litio.

Con metil litio, *n*-butil litio y *sec*-butil litio se obtuvieron por primera vez los ciclopropenos 1,2,3,3-tetrasustituídos a partir del tetrafluoroborato de diferrocenilciclopropenilio.

Con metil litio y *n*-butil litio se obtuvieron por primera vez los ciclopropenos 1,2,,3,3-tetrasustituídos a partir del tetrafluoroborato de diarilciclopropenilio.

Las estructuras de los 3,3-dimetil-1,2-diferrocenil y diaril ciclopropenos, así como la del 3,3-di-*n*-butil-1,2-diferrocenilciclopropeno fueron confirmadas por medio de la difracción de rayos-X de monocristales.

Empleando *ter*-butil litio se observó la formación de dos ciclopropenos diferrocenílicos: el tri- y el tetra-sustituído; esto fue atribuido al impedimento estérico que ejerce este grupo ante la segunda adición del grupo *ter*-butilo. La estructura del diferrocenilciclopropeno que contiene un grupo *ter*-butilo se confirmó por medio de difracción de rayos-X de monocristales.

El estudio cualitativo de estabilidad demostró que el catión diferrocenil ciclopropenilio resultó ser más estable que el catión diarílico.

Se desarrolló una metodología para la obtención de ciclopropenos tetrasustituídos.-

6. REFERENCIAS

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

- [1] McKee, M.L., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2818.
- [2] Miller, A.; Tebboth J.A.; Tremaine, J.F., *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [3] Kealy, T.J.; Pauson, P.L., *Nature*. **1951**, 168, 1029.
- [4] Koch, V.R.; Miller, L.L.; Osteryoung, R.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5277.
- [5] Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M.C.; Woodward, R.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [6] Fischer, E.; Pfab, O., *Naturforsch.* **1952**, B7, 378.
- [7] Dunitz, J.D.; Orgel, L.E.; Rich, A., *Acta Crystallogr.* **1956**, 2, 373.
- [8] Bohn, R.K.; Haaland, A., *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 470.
- [9] Churchill, M.R.; Wormald, J., *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 716. Palenik, G.J., *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2744.
- [10] Koch, V.R.; Miller, L.L.; Osteryoung, R.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5277.
- [11] Kealy, T.J.; Pauson, P.L., *Nature*. **1951**, 168, 1029.
- [12] Wilkinson, G., *Org. Synthesis*. **1956**, 36, 31.
- [13] Cook, B.D., *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 43, 197.
- [14] Séller, P.; Dunitz, J.D.; *Acta Crystall. Sect. B.* **1982**, 38, 1741.
- [15] Pu, L.; Yu, H.B., *Chem. Rev.* **2001**, 101, 757-824.
- [16] Chohan, Z.H.; Praveen, M., *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, 15, 617-625.
- [17] Togni, A.; Hayashi, T. (Eds.), *Ferrocene Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis and Materials Science*, VCH, New York, **1995**.
- [18] Ziessel, R.; Hissler, M.; El-Ghayoury, A.; Harriman, A., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 125, 1178-1180.
- [19] Miller, E.J.; Weigelt, C.A.; Serth, J.A.; Rusyid, R.; Brenner, J.; Luck, L.A.; Godlewski, M.J., *J. Organomet. Chem.* **1992**, 440, 91.
- [20] Séller, P.; Dunitz, J.D., *Acta Crystall. Sect. B.* **1982**, 38, 1741.
- [21] a). Klimova, E.I.; Postnov, V.N.; Meleshonkova, N.N.; Zaks, A.S.; 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.; Martínez, M. M.; Zaks, A.S., *Khim. Farm. Zh.* **1994**, 28, 33.

-
- [22] Iwakura, C.; Kajiya, Y.; Yoneyama, H., *J. Chem. Soc., Chem. Comn.* **1988**, 1019.
- [23] Krebs, A., *Angew. Chem. Internat. Edit.* Vol. 4, **1965**, pág. 16.
- [24] Komatsu, K.; Kitawaga, T., *Chemical Reviews*, **2003**, 103, No. 4, 1371-1427.
- [25] Krebs, A.W.; *Angew. Chem. Internat. Edit.* Vol. 4, **1965**, 1, pág. 18-19.
- [26] Bird, C.W.; Harmer, A.F., *J. Chem. Soc.* **1969**, C, 959.
- [27] Likhotvorik, R.; Brown, D.W.; Jones, M. Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6175.
- [28] Graf von der Schulenburg, W.; Hopo, H.; Walsh, R., *Angew. Chem. internat. Ed.* **1999**, 38, 8, 1128.
- [29] Komatsu, K.; Kitawaga, T., *Chemical Reviews*. **2003**, 103, No. 4, 1403.
- [30] Zeccher, D.C.; West, R., *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, 89, 153.
- [31] Breslow, R.; Posner, J.; Krebs, A., *J. Amer. Chem. Soc.* **1963**, 85, 234.
- [32] Tobey, S.W.; West, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 11, 2481.
- [33] Ciabattoni, J.; Nathan, E.C., *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4766.
- [34] Mc Corkindale, N.J.; Rápale, R.A.; Scout, T.W.; Zwanenburg, B., *Chem. Commun.* **1966**, 133.
- [35] Dehmlow, E.V. *Chem. Ber.* **1968**, 101, 410.
- [36] Graf von der Schulenburg, W.; Hopf, H.; Walsh, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 8, 1128.
- [37] Krebs, A.W.; *Angew. Chem. Internat. Edit.* Vol. 4, **1965**, 1, pág. 18.
- [38] Breslow, R.; Eicher, T.; Krebs, A.; Posner, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1320.
- [39] a) Ammon, H.L., *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 7093. b) Dailey, W.P., *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6737. c) Andraos, J.; Chiang, Y.; Grant, A.S.; X Guo H; Kresge, A.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7411. d) Chiang, Y.; Grant, A.S.; Kresge, A.J.; Paine, S.W., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4366. e) Chiang, Y.; Grant, A.S.; X Guo H; Kresge, A.J.; Paine, S.W., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 62, 5363. f) Sung, K.; Fang, D.; Glenn, D.; Tidwell, T.T., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, **1998**, 2073.
- [40] Bird, C.W.; Briggs, E.M. y Hudec, J. *J. Chem. Soc.* **1967**, 1862.
- [41] Ando, R.; Morinaka, Y.; Tokuyama, H.; Isaka, M.; Nakamura, E., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1174.
- [42] Okuda, T.; Shimma, M.; Furumai, T., *J. Antibiot.* **1984**, 37, 723.
-

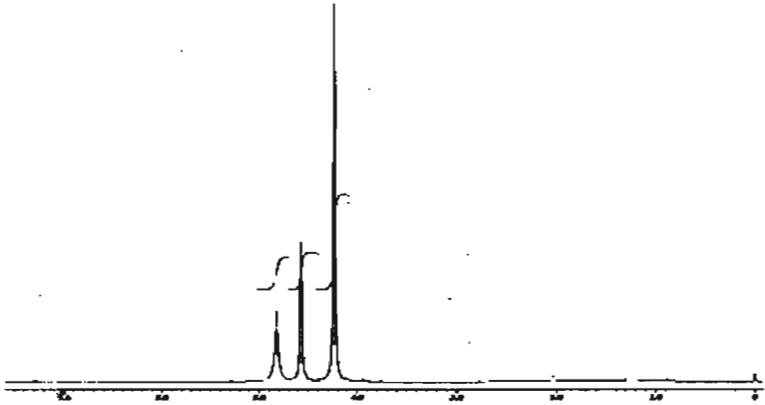
-
- [43] a) Song, L.; Arif, A.M.; Stang, P., *J. Organometallics*. **1990**, 9, 2792. b) Gade, L.H.; Memmler, H.; Kauper, U.; Scheider, A.; Fabre, S.; Bezougli, I.; Lutz, M.; Galka, C.; Scowen, I.J.; McPartlin, M., *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 692.
- [44] a) Noyori, R.; Umeda, I.; Takaya, H., *Chem. 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] Krebs, A., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1965**, Vol. 4, 1.
- [48] Krebs, A., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1965**, Vol. 4, 11.
- [49] Komatsu, K.; Yoshida, Z.; de Meijere, A., *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)* Ed. Thieme, Stuttgart, **1996**, Vol. 17, pp 3079-3192.
- [50] Komatsu, K.; Tomioka, I.; Okamoto, K., *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 947.
- [51] Komatsu, K.; Kitawaga, T., *Chemical Reviews*, **2003**, 103, No. 4, 1376.
- [52] Komatsu, K.; Kitawaga, T., *Chemical Reviews*, **2003**, 103, No. 4, 1376.
- [53] a). Fry, A.J.; Krieger, R.L.; Agranat, I.; 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.; Krug, W.O., *Tetrahedron*. **1979**, 35, 733. d). Klimova E.I.; Klimova, T.; Ruiz, L.; Martínez, M.; Álvarez, C.; Toledano, P.; Espinosa, G.; Toscano, R.A., *J. Organomet. Chem.* **1997**, 191, 545. e). Klimova E.I.; Klimova, T.; Martínez, M.; Álvarez, C.; Toscano, R.A.; Ruiz, L., *J. Organomet. Chem.* **1998**, 175, 566. f). Klimova E.I.; Klimova, T.; Martínez, M.; Álvarez, C.; Toscano, R.A.; Ruiz, L., *J. Organomet. Chem.* **2000**, 254, 598. g). Klimova E.I.; Klimova, T.; Martínez, M.; Méndez, Stivalet J.M.; Hernández, S.; Ruiz, L., *J. Organomet. Chem.* **2002**, 56, 659.
- [54] Fry, A.J.; Jain, P.S.; Krieger, R.L., *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, 381.
- [55] Klimova, T.; Klimova, E.I.; Martínez, M.; Alvarez, C.; Toscano, R.A., *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 23.
-

-
- [56] Allen, F.; Lommerse, P.; Holy, V.; Howard, J.; Desirar, G., *Acta crystallogr. Sect. B. Struct. Sci.* **1996**, 734.
- [57] Olah, M.M., *J. Am. G.A. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1539.
- [58] Binger, P.; Wedemann, P.; Goddard, R.; Brinker, U. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6462.
- [59] Breslow, R.; Winter R.; Battiste, M., *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 415.
- [60] Carter, F., *Chem. Rev.* **1964**, 64, 497.
- [61] Hopt, H.; Schulenburg, W.; Wals, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 381.
- [62] Klimova, E.I.; Álvarez, T.C.; Martínez, G.M.; Gómez, L.J.; Meleshonkova, N.N.; Belesov, I.G., *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 613.
- [63] Padwa, A., *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 310.

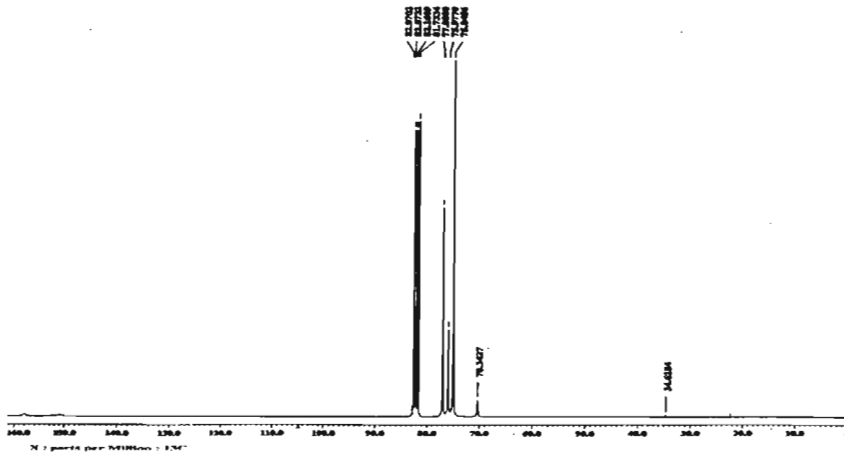
7. ANEXOS

7.1. 2,3-DIFERROCENILCICLOPROPENONA (139)

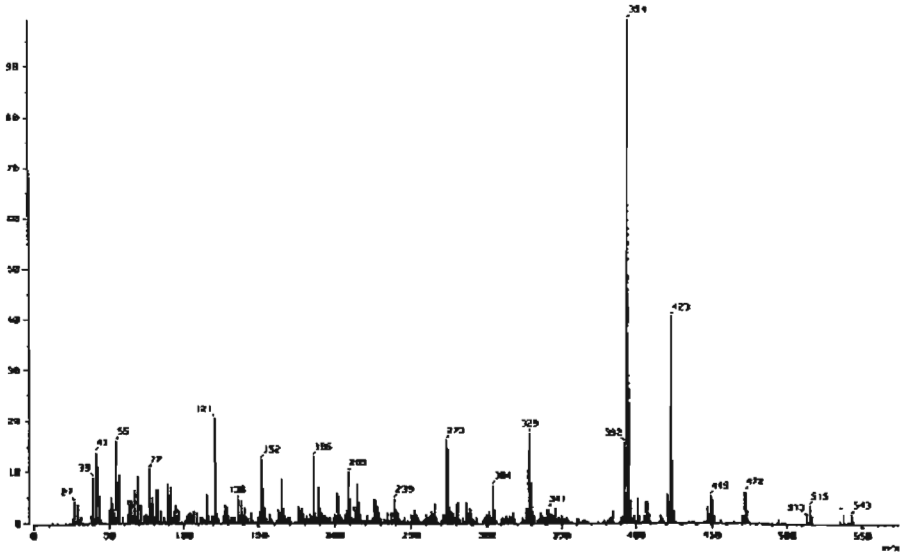
7.1.1. ESPECTRO DE RMN ¹H



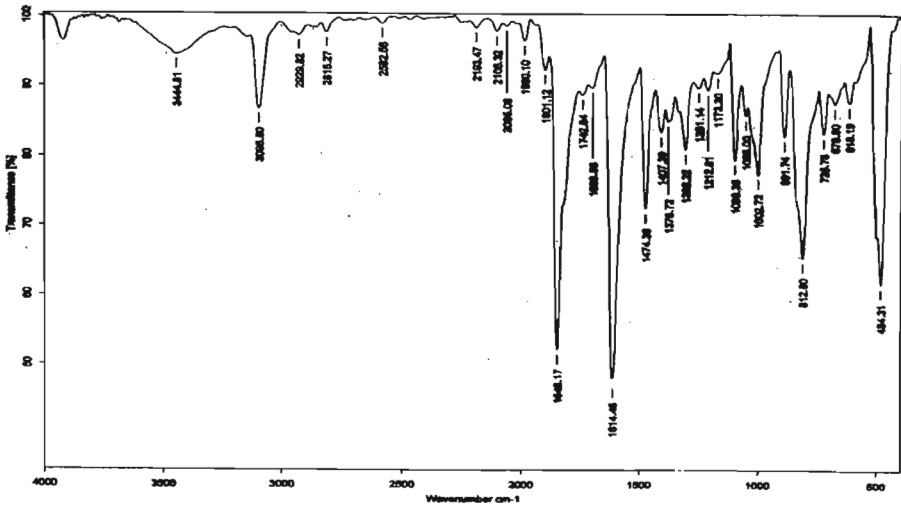
7.1.2. ESPECTRO DE RMN ¹³C



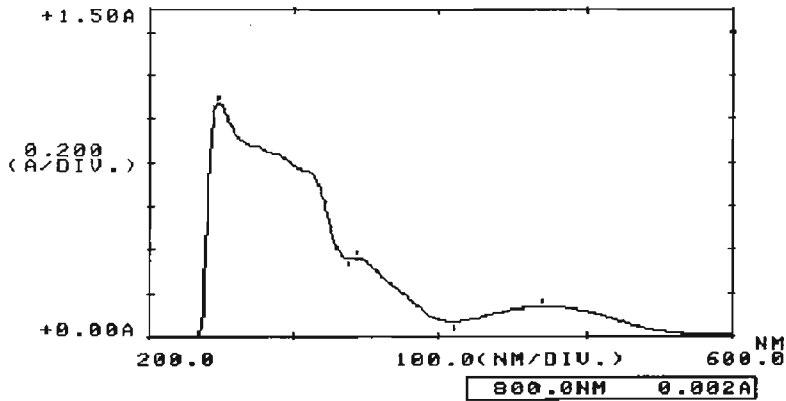
7.1.3. ESPECTRO DE MASAS



7.1.4. ESPECTRO DE FTIR



7.1.5. ESPECTRO DE UV-VIS

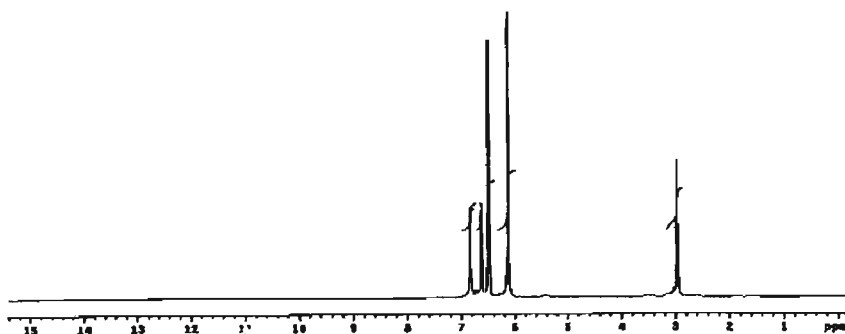


7.1.6. DATOS CRISTALOGRAFICOS

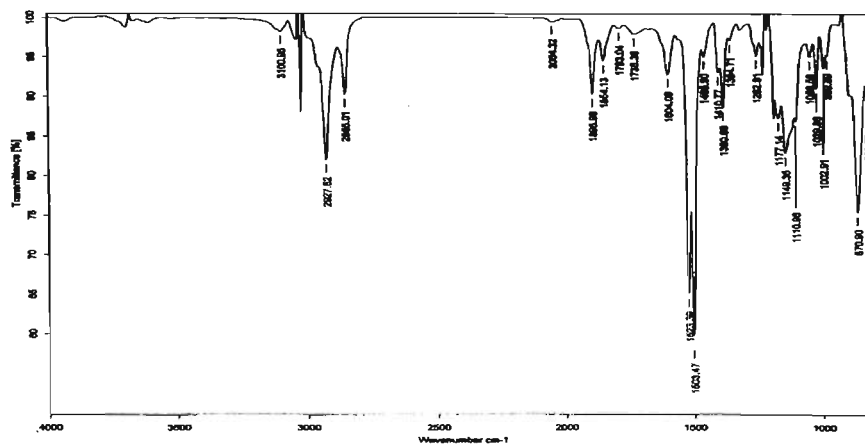
Fórmula empírica	$C_{23}H_{18}Fe_2O$
Peso Molecular	422.07 $g\text{mol}^{-1}$
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Celda unitaria	[Å] $a=12.4586(7)$, $b=10.7003(6)$, $c=14.4277(8)$ [°] $\alpha=90$, $\beta=115.598$, $\gamma=90$
Volumen	1734.58(17) Å ³
Temperatura	291(2) K
Z	4
Densidad calculada (ρ)	1.616 $mg\text{m}^{-3}$
Longitud de onda (λ)	0.71073 Å
F(000)	864
Corrección por absorción	Análítica
Intervalos de índices	$-14 \leq h \leq 14$, $-12 \leq k \leq 12$, $-17 \leq l \leq 17$
Intervalo de scan	$1.81 \leq \theta \leq 25.00^\circ$
Reflexiones independientes	3062 $R_{\text{int}} = 0.0838$
Reflexiones colectadas	13902
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 y -0.369 $e\text{Å}^{-3}$

7.2. TETRAFLUOROBORATO DE 2,3-DIFERROCENIL-1-ETOXICICLOPROPENILIO (140)

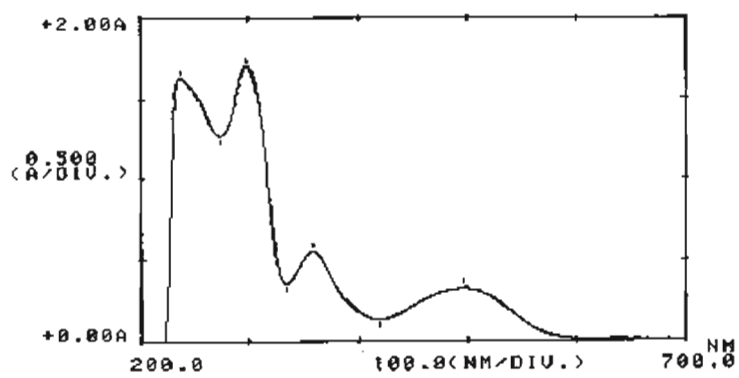
7.2.1. ESPECTRO DE RMN ¹H



7.2.2. ESPECTRO DE FTIR

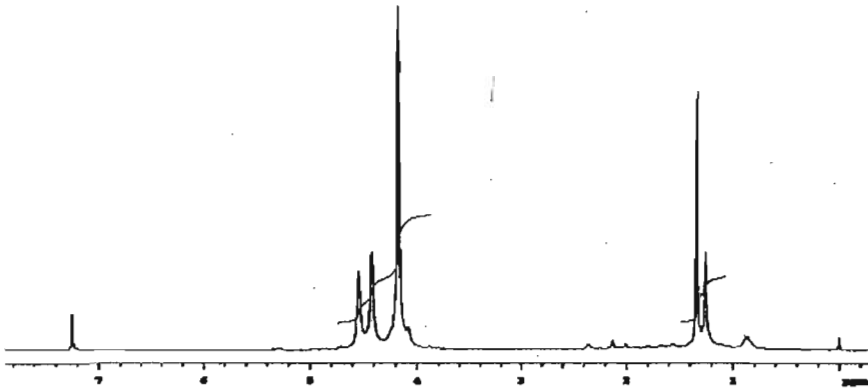


7.2.3. ESPECTRO DE UV-VIS

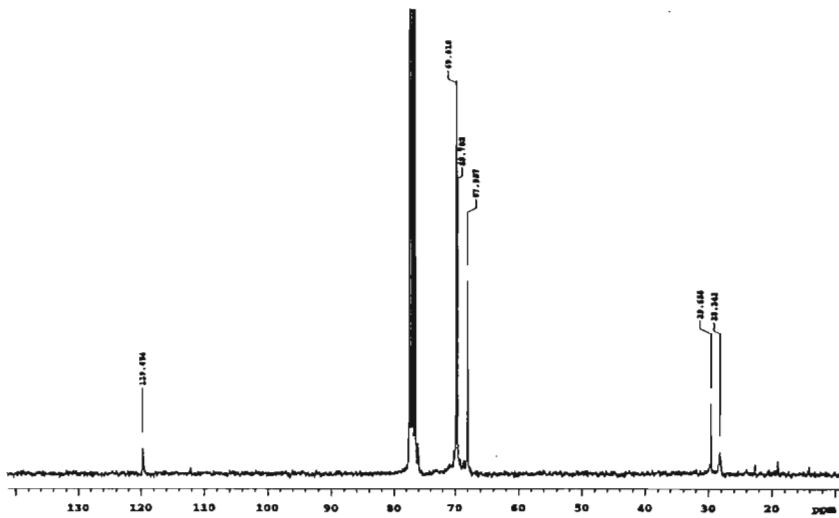


7.3. 3,3-DIMETIL-1,2-DIFERROCENILCICLOPROPENO (142)

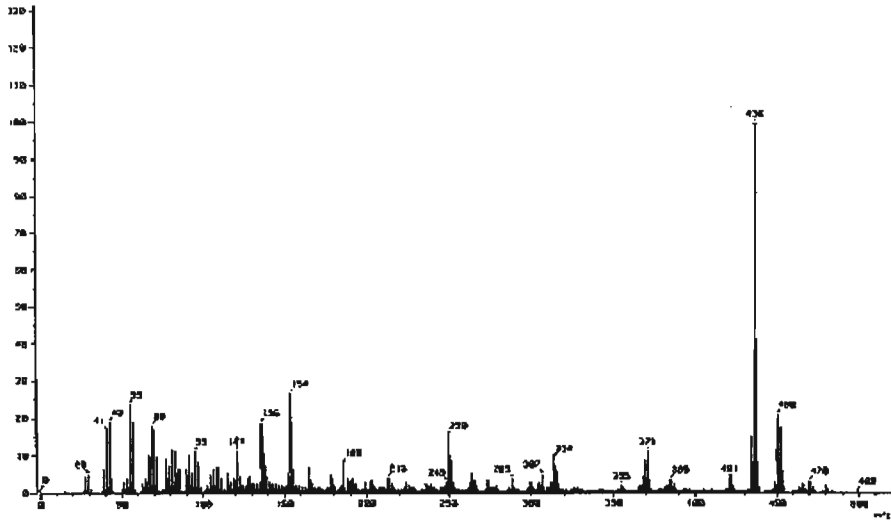
7.3.1. ESPECTRO DE RMN ^1H



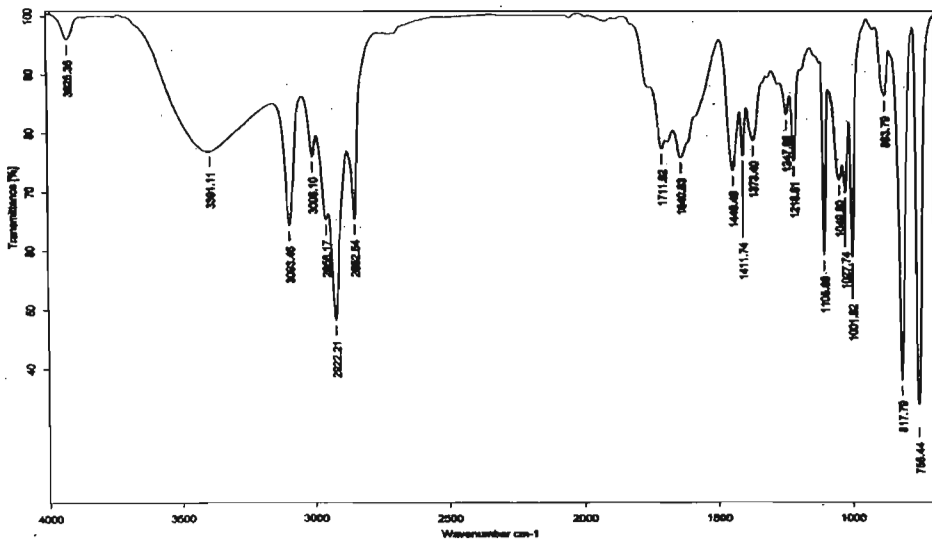
7.3.2. ESPECTRO DE RMN ^{13}C



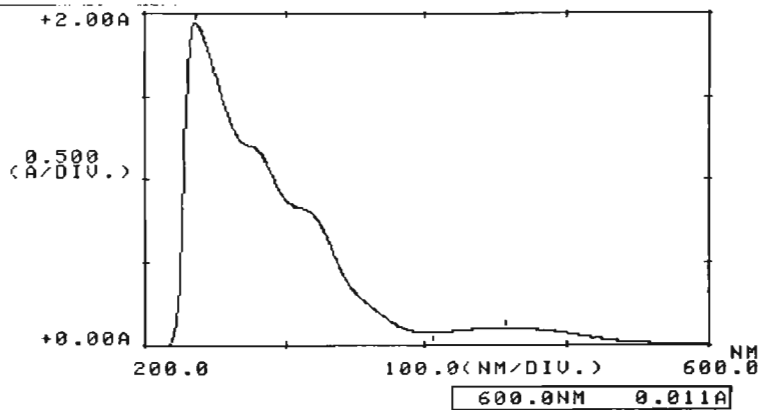
7.3.3. ESPECTRO DE MASAS



7.3.4. ESPECTRO DE FTIR

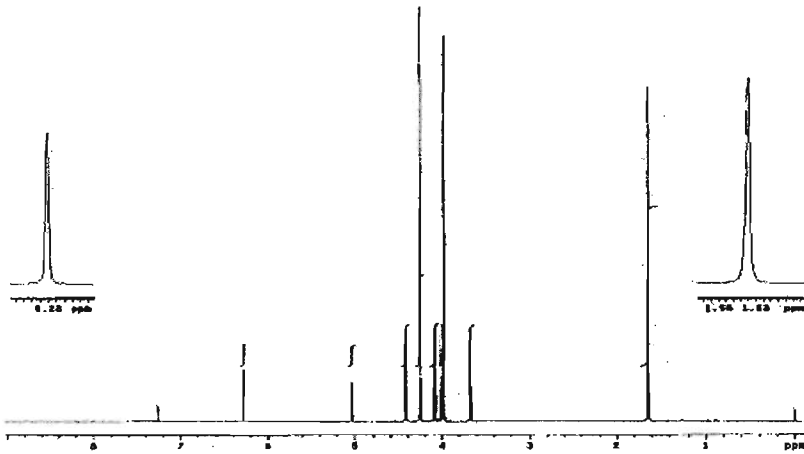
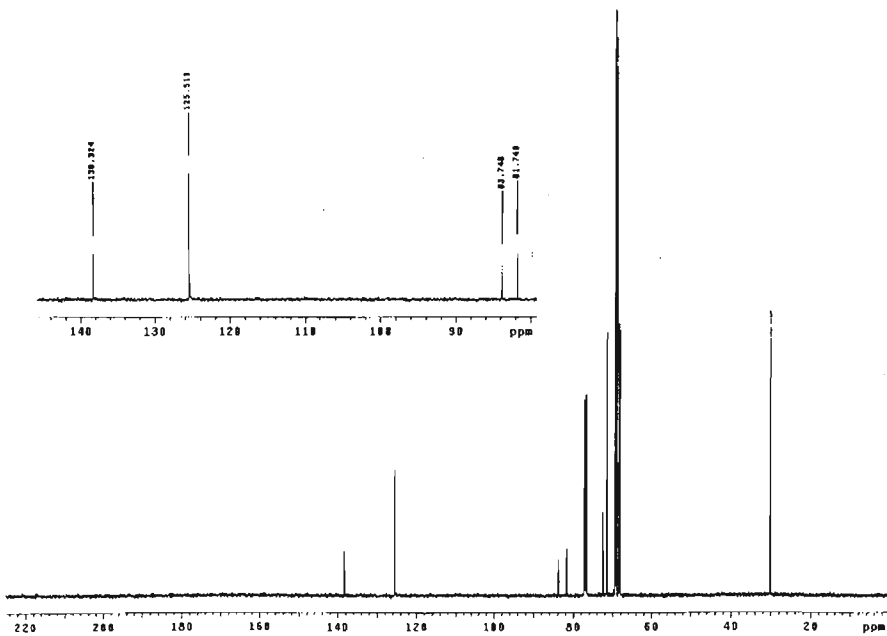


7.3.5. ESPECTRO DE UV-VIS

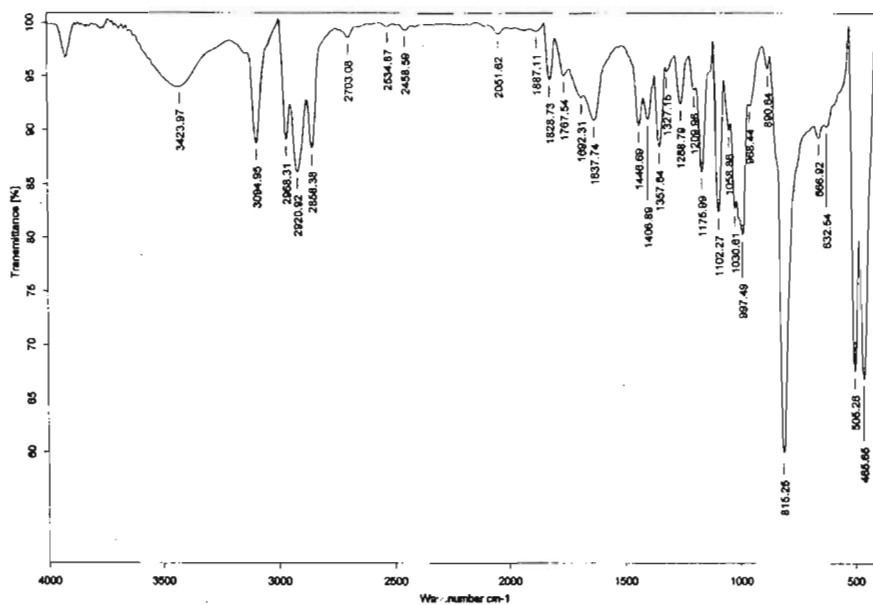


7.3.6. DATOS CRISTALOGRAFICOS

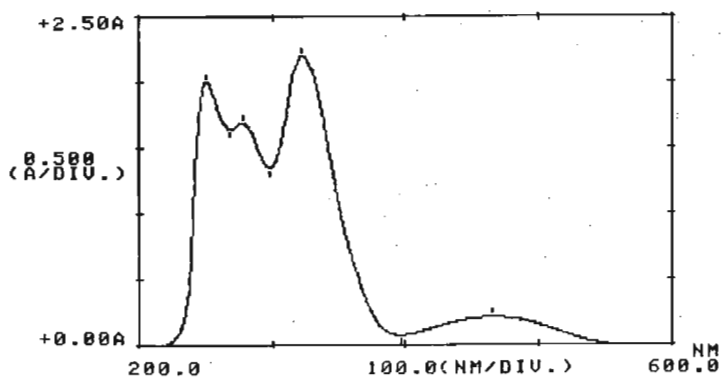
Fórmula empírica	C ₂₅ H ₂₄ Fe ₂
PM	436.14 g mol ⁻¹
Sistema Cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Celda unitaria	[Å] a=14.6262(8), b=7.9589(4), c=17.0144(9) [°] α=90, β=94.965(1), γ=90
Volumen	1973.2(2) Å ³
Temperatura	291(2) K
Z	4
Densidad calculada (ρ)	1.468 g cm ⁻³
Longitud de onda (λ)	0.71073 Å
F(000)	904
Corrección por absorción	Análítica
Intervalos de índices	-17 ≤ h ≤ 17, -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20
Intervalo de scan	1.76 ≤ θ ≤ 25.00°
Reflexiones independientes	3482 [R _{INT} = 0.0402]
Reflexiones colectadas	15624
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0355, wR ₂ = 0.0733
R índices (todos los datos)	R ₁ = 0.0470, wR ₂ = 0.0770
Ajuste F ²	1.000
Diferencia máxima	0.346 y -0.174 e Å ⁻³

7.4. 2-METIL-3,4-DIFERROCENIL-BUT-3-EN-2-OL (143)**7.4.1. ESPECTRO DE RMN ¹H****7.4.2. ESPECTRO DE RMN ¹³C**

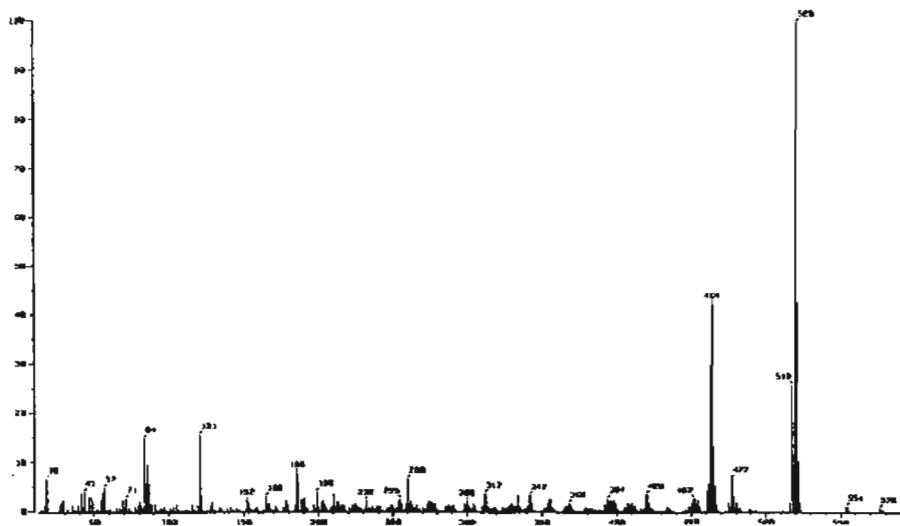
7.4.3. ESPECTRO DE FTIR



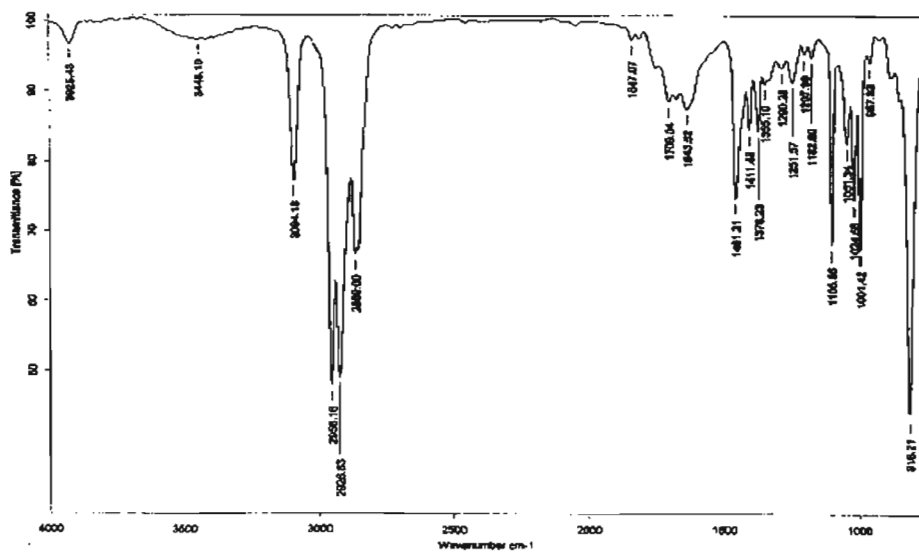
7.4.4. ESPECTRO DE UV-VIS



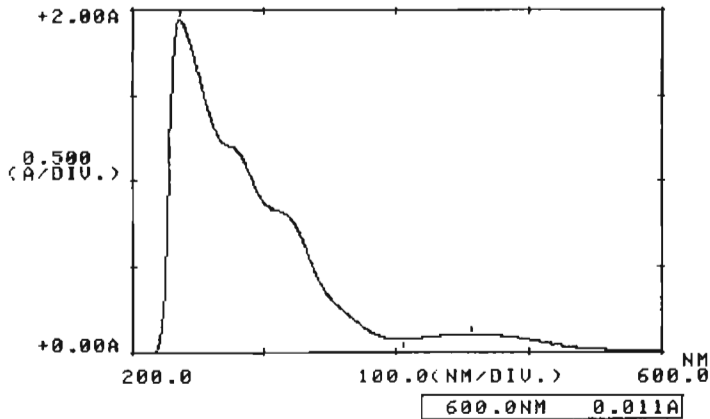
7.5.3. ESPECTRO DE MASAS



7.5.4. ESPECTRO DE FTIR



7.5.5. ESPECTRO DE UV-VIS

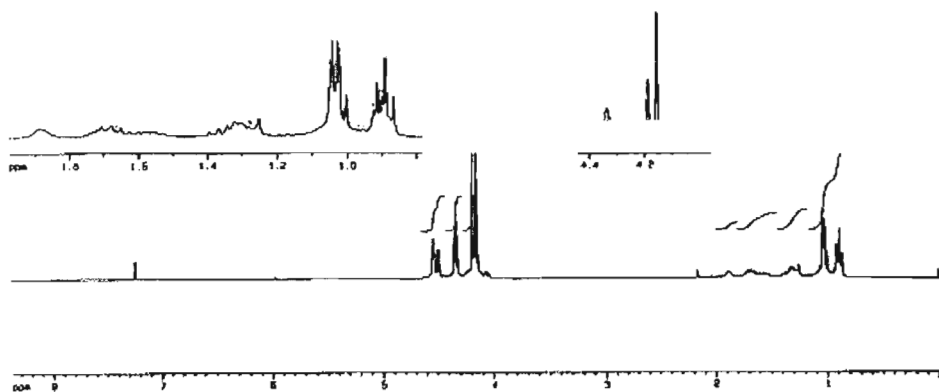


7.5.6. DATOS CRISTALGRÁFICOS

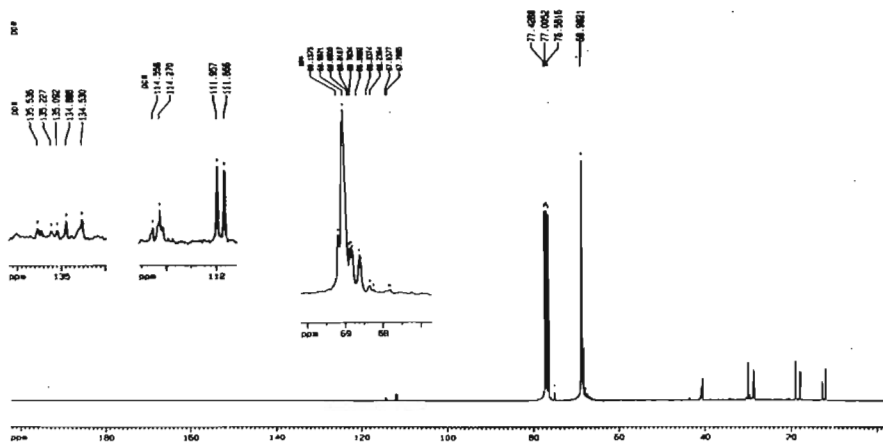
Fórmula empírica	$C_{31}H_{36}Fe_2$
PM	520.30 $g\text{mol}^{-1}$
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
Celda unitaria	[Å] $a=1.5726(6)$, $b=13.0146(7)$, $c=18.709(1)$ [°] $\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=90$
Volumen	2573.58(2) Å ³
Temperatura	293(2) K
Z	4
Densidad calculada (ρ)	1.342 $g\text{cm}^{-3}$
Longitud de onda (λ)	0.71073 Å
F(000)	1096
Corrección por absorción	Análítica índice facial
Intervalos de índices	$-15 \leq h \leq 15$, $-19 \leq k \leq 19$, $-28 \leq l \leq 28$
Intervalo de scan	$1.91 \leq \theta \leq 32.63^\circ$
Reflexiones independientes	9354 [$R_{\text{int}} = 0.0831$]
Reflexiones colectadas	35779
Índices R finales [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0588$, $wR_2 = 0.0551$
R índices (todos los datos)	$R_1 = 0.1870$, $wR_2 = 0.06777$
Ajuste F^2	0.979
Diferencia máxima	0.373 y -0.624 $e\text{Å}^{-3}$

7.6. 3,3-DI-*sec*-BUTIL-1,2-DIFERROCENILCICLOPROPENO (147)

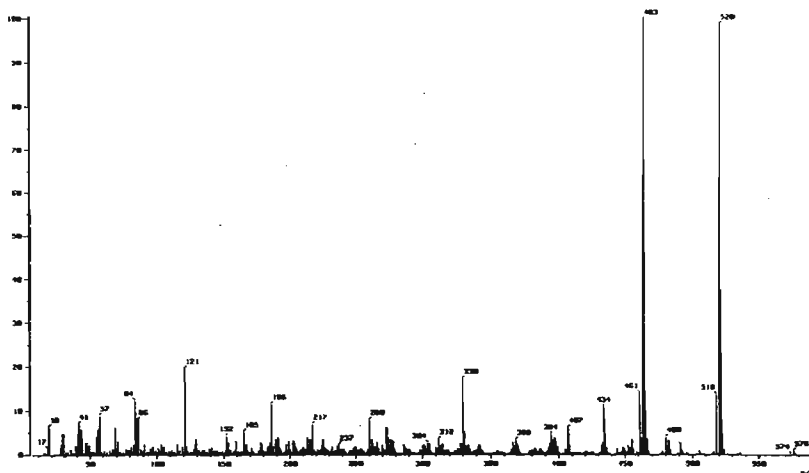
7.6.1. ESPECTRO DE RMN ^1H



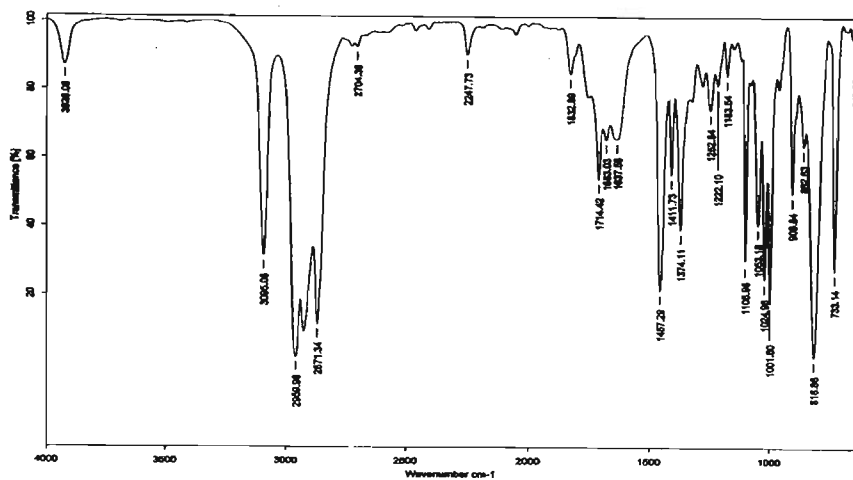
7.6.2. ESPECTRO DE ^{13}C



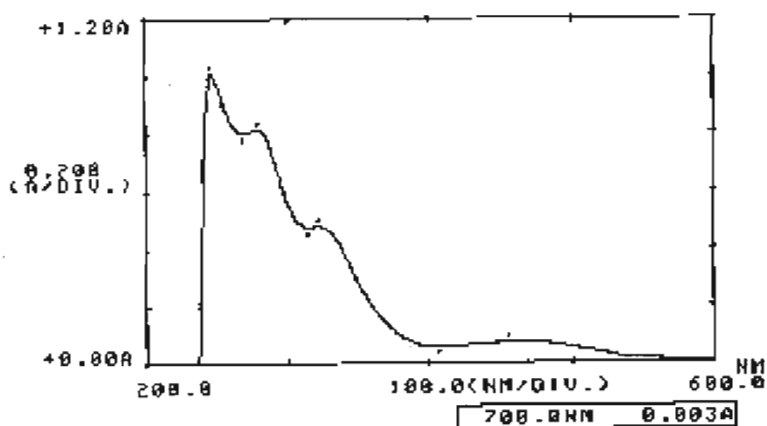
7.6.3. ESPECTRO DE MASAS

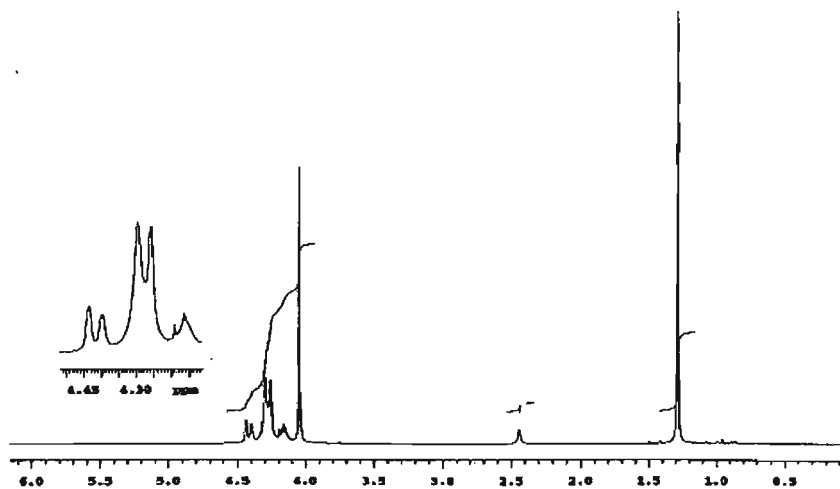
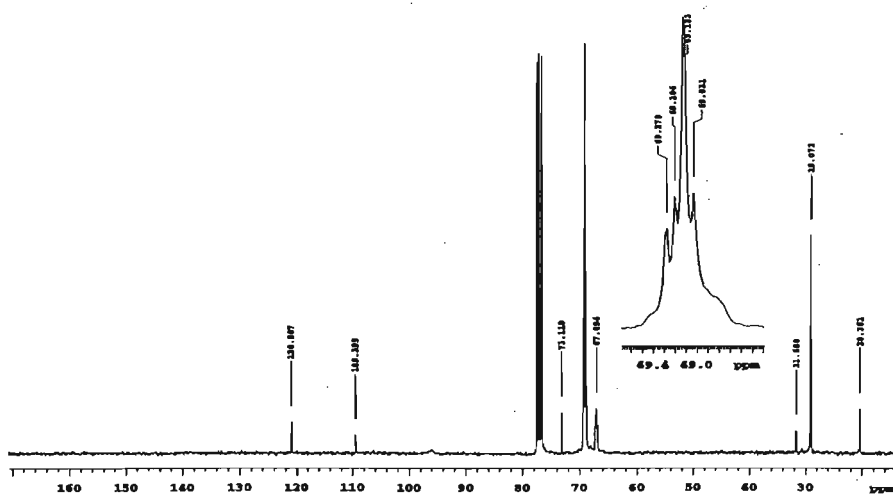


7.6.4. ESPECTRO DE FTIR

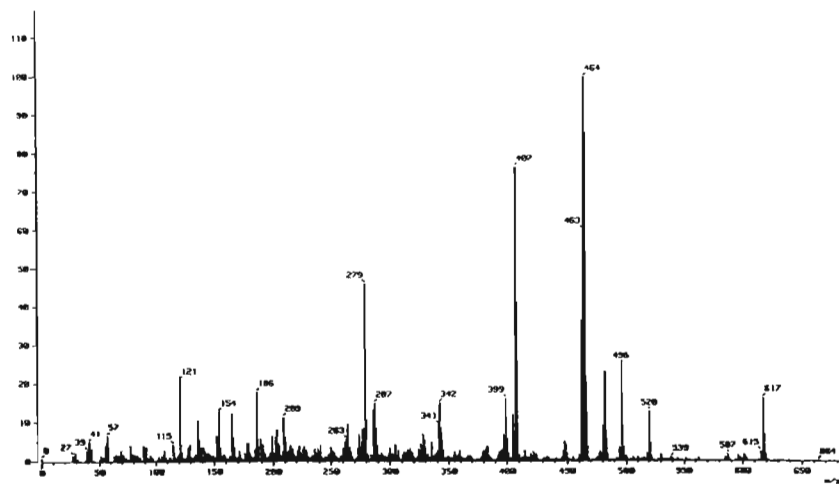


7.6.5. ESPECTRO DE UV-VIS

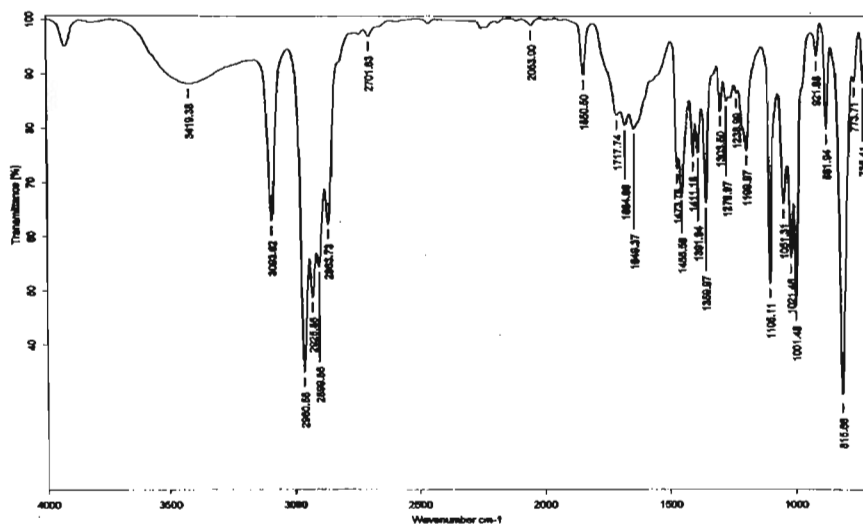


7.7. 2-*ter*-BUTIL-1,3-DIFERROCENILCICLOPROPENO (149)**7.7.1. ESPECTRO DE RMN ¹H****7.7.2. ESPECTRO DE RMN ¹³C**

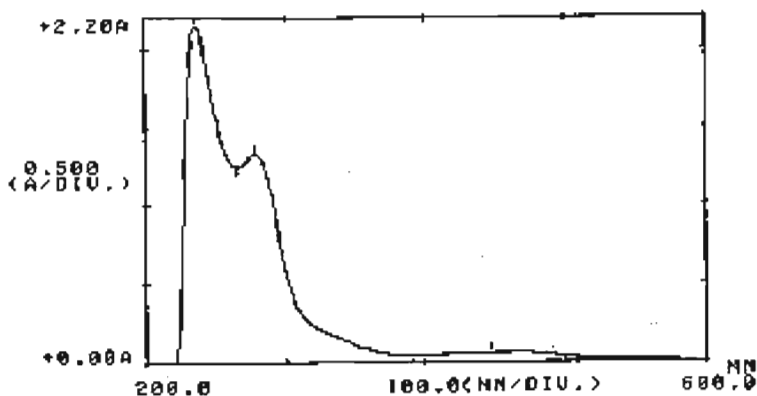
7.7.3. ESPECTRO DE MASAS



7.7.4. ESPECTRO DE FTIR

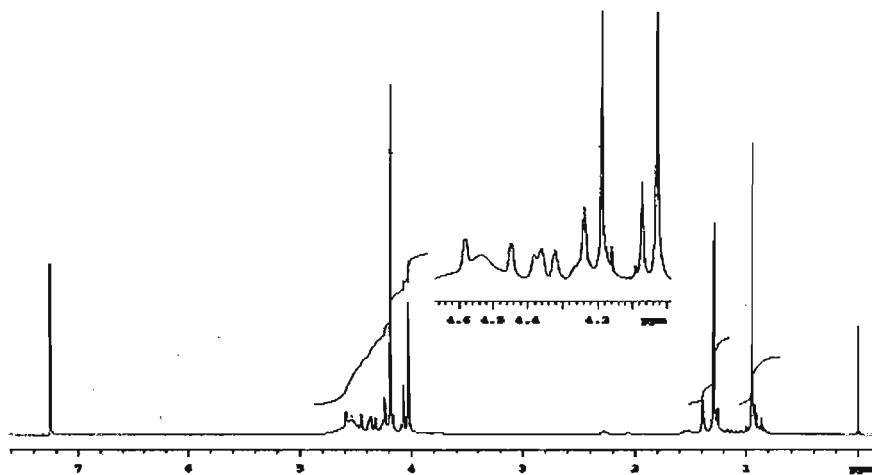
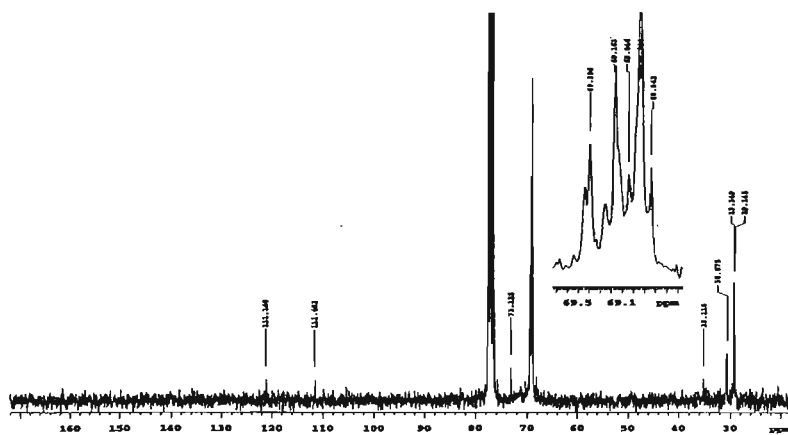


7.7.5. ESPECTRO DE UV-VIS

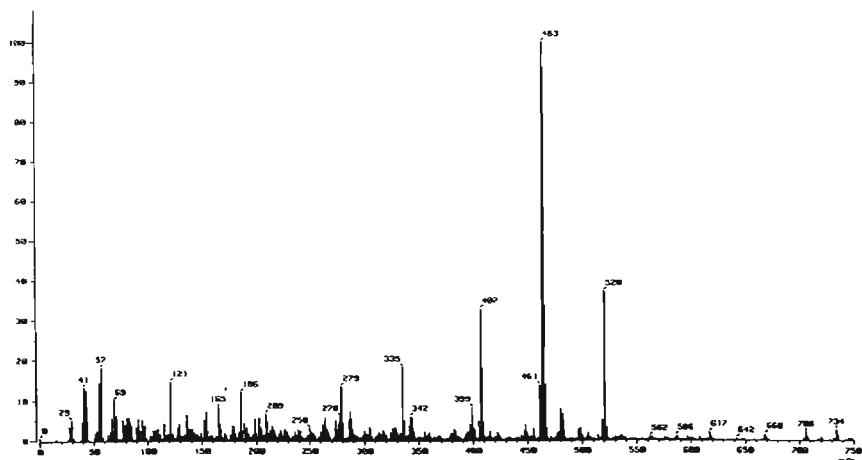


7.7.6. DATOS CRISTALOGRAFICOS

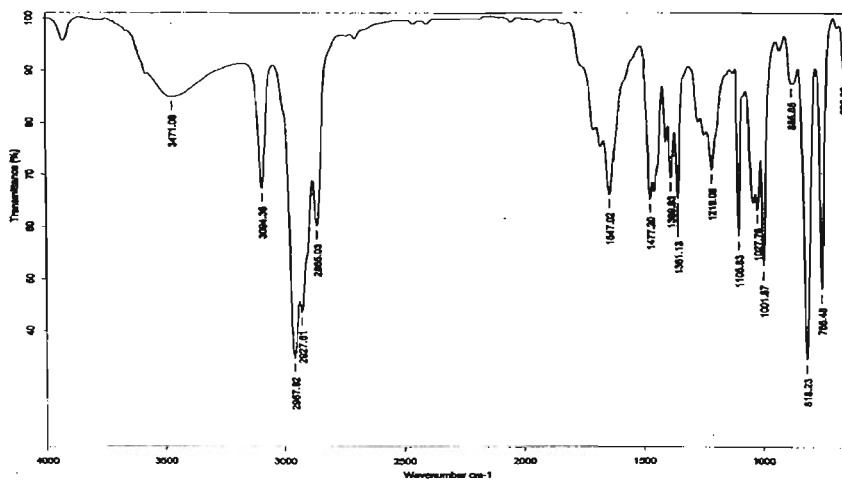
Fórmula empírica	C ₂₇ H ₂₈ Fe ₂
PM	464.19 g mol ⁻¹
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Celda unitaria	[Å] a=5.834(1), b=30.014(4), c=12.410(2) [°] α=90, β=100.886(3), γ=90
Volumen	2133.9(6) Å ³
Temperatura	293(2) K
Z	4
Densidad calculada (ρ)	1.445 mg m ⁻³
λ	0.71073 Å
F(000)	968
Corrección por absorción	Análítico índice facial
Intervalos de índices	-8 ≤ h ≤ 8, -44 ≤ k ≤ 45, -18 ≤ l ≤ 18
Intervalo de scan	1.36 ≤ θ ≤ 32.57°
Reflexiones independientes	7740 [R _{INT} = 0.0991]
Reflexiones colectadas	29388
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0472, wR ₂ = 0.1375
R índices (todos los datos)	R ₁ = 0.1663, wR ₂ = 0.1691
Ajuste F ²	0.993
Diferencia máxima	0.648 y -0.362 e Å ⁻³

7.8. 2,3-DI-*ter*-BUTIL-1,3-DIFERROCENILCICLOPROPENO (150)**7.8.1. ESPECTRO DE RMN ¹H****7.8.2. ESPECTRO DE RMN ¹³C**

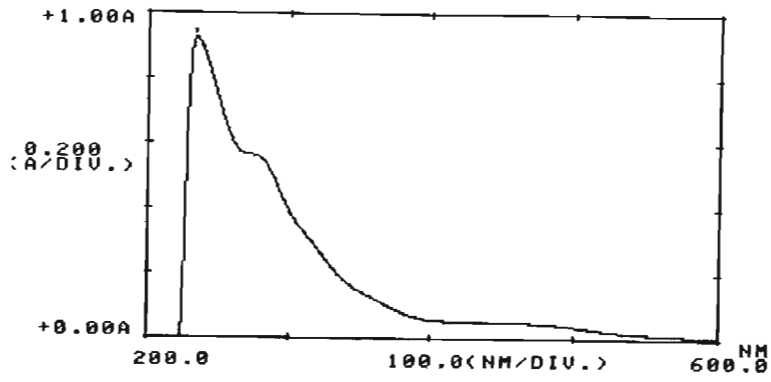
7.8.3. ESPECTRO DE MASAS

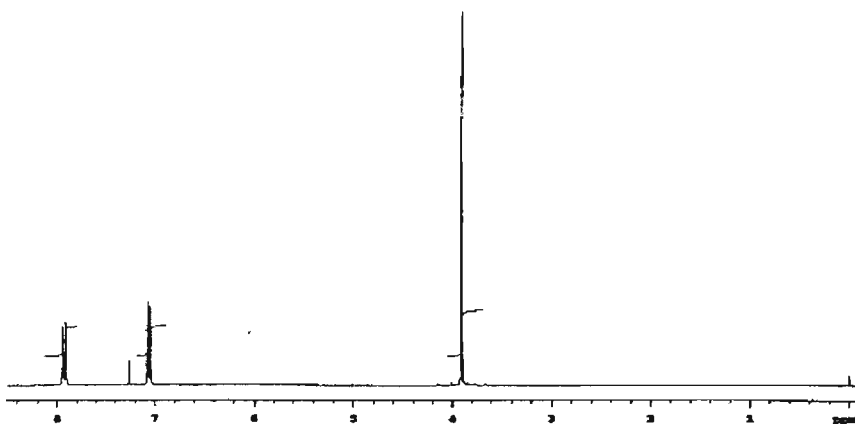
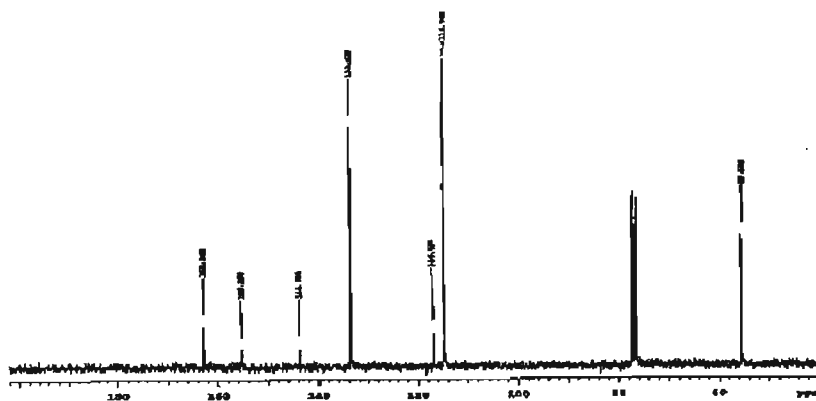


7.8.4. ESPECTRO DE FTIR

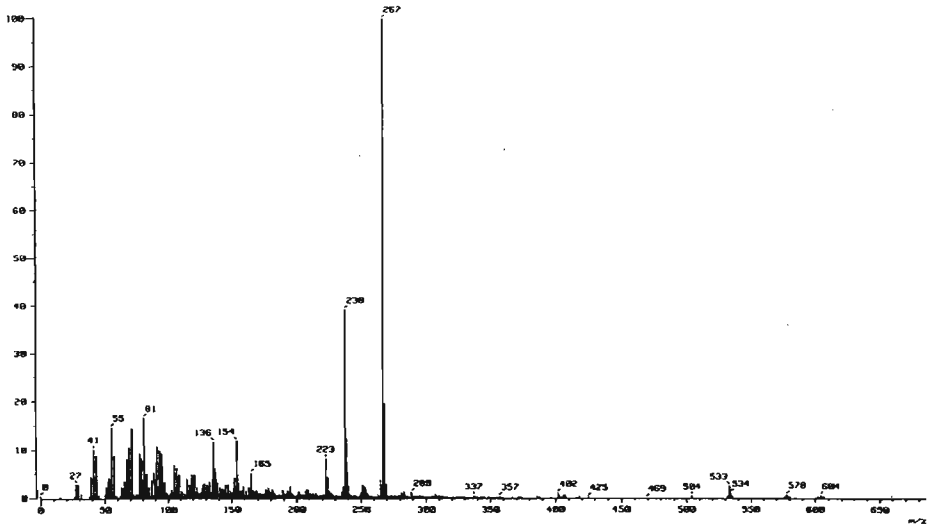


7.8.5. ESPECTRO DE UV-VIS

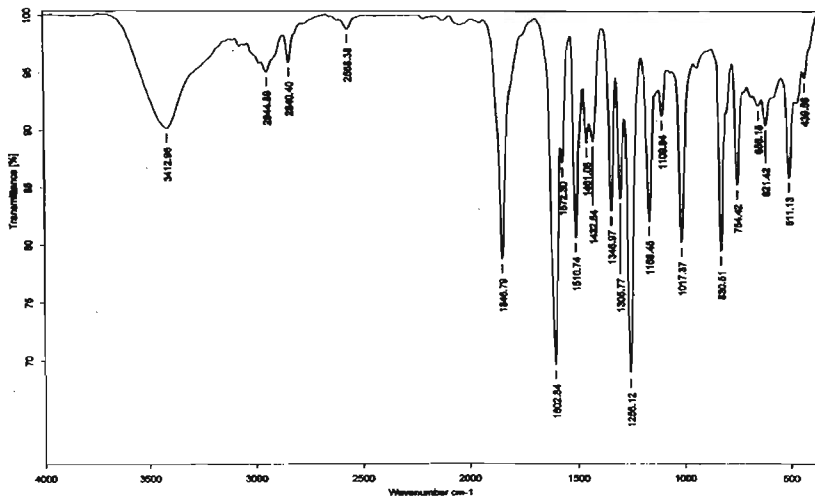


7.9. 2,3-BIS-(4-METOXIFENIL)CICLOPROPENONA (153)**7.9.1. ESPECTRO DE RMN ¹H****7.9.2. ESPECTRO DE RMN ¹³C**

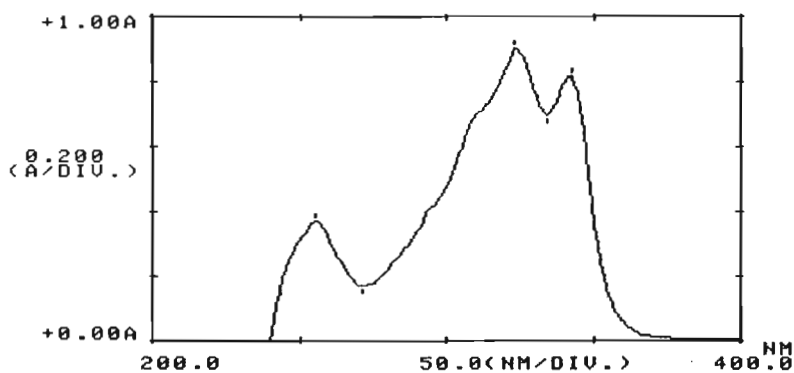
7.9.3. ESPECTRO DE MASAS



7.9.4. ESPECTRO DE FTIR

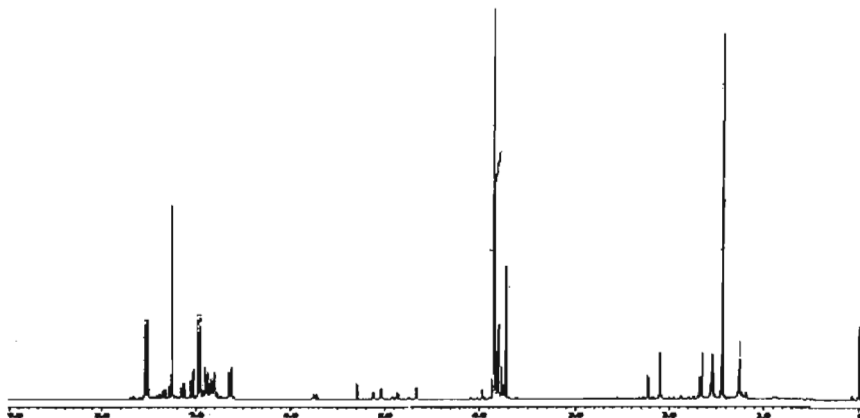
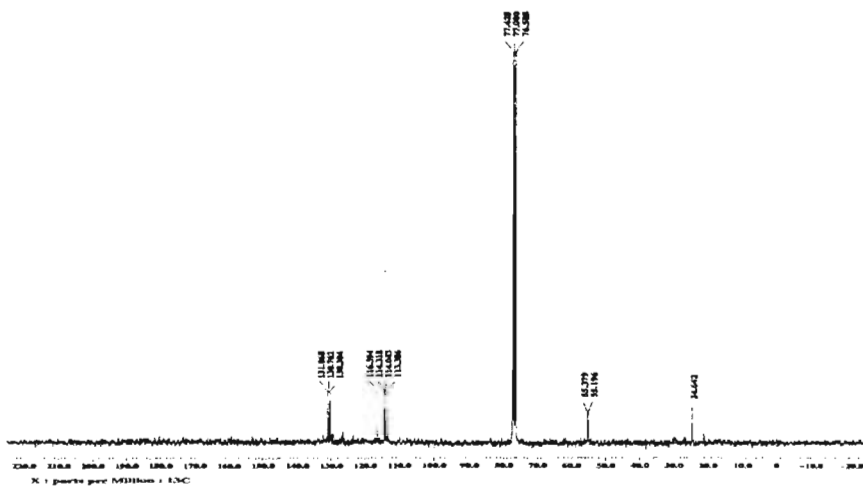


7.9.5. ESPECTRO DE UV-VIS

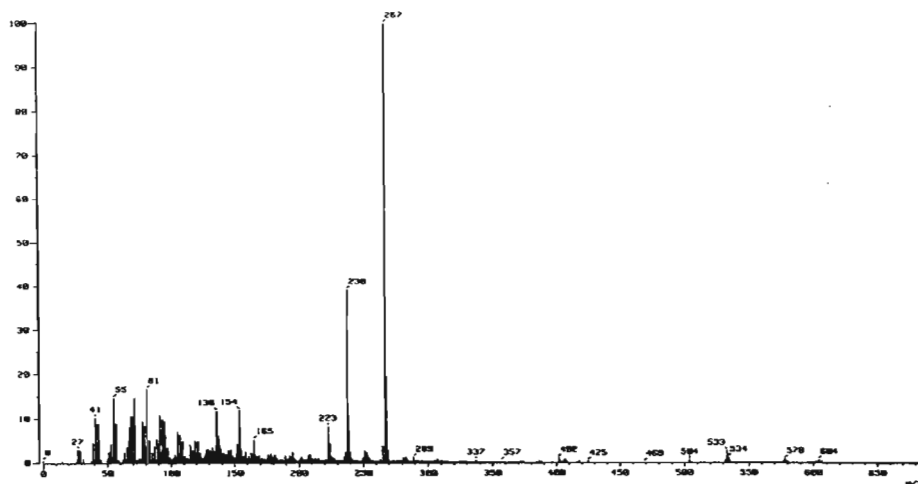


7.9.6. DATOS CRISTALOGRAFICOS

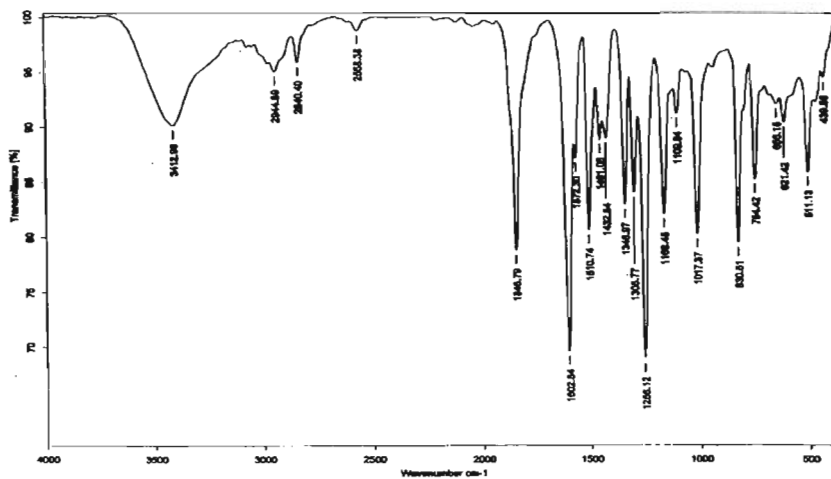
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₁₄ O ₃
PM	266.28 g·mol ⁻¹
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Celda unitaria	[Å] a=10.433(1), b=4.1378(4), c=31.090(3)
	[°] α=90, β=91.948(2), γ=90
Volumen	1341.4(2) Å ³
Temperatura	293(2) K
Z	4
Densidad calculada (ρ)	1.319 mg·m ⁻³
Longitud de onda (λ)	0.71073 Å
F(000)	560
Corrección por absorción	Análítica índice facial
Intervalos de índices	-13 ≤ h ≤ 13, -5 ≤ k ≤ 5, -40 ≤ l ≤ 40
Intervalo de scan	1.31 ≤ θ ≤ 27.52°
Reflexiones independientes	3105 [R _{INT} = 0.0894]
Reflexiones colectadas	12531
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0467, wR ₂ = 0.0727
R índices (todos los datos)	R ₁ = 0.1289, wR ₂ = 0.0880
Ajuste F ²	0.978
Diferencia máxima	0.160 y -0.137 eÅ ⁻³

7.10. 3,3-DIMETIL-1,2-BIS-(4-METOXIFENIL)CICLOPROPENO (155)**7.10.1. ESPECTRO DE RMN ^1H** **7.10.2. ESPECTRO DE RMN ^{13}C** 

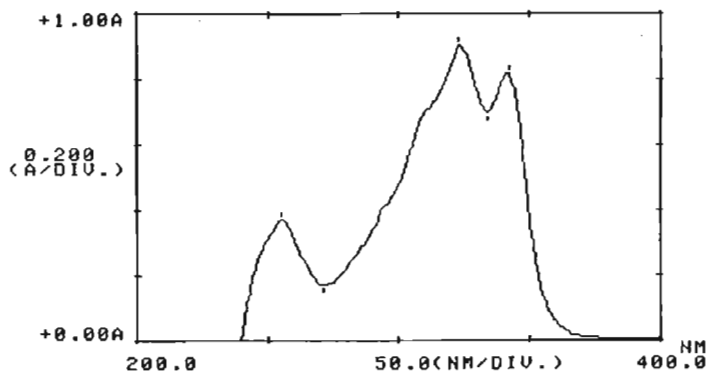
7.10.3. ESPECTRO DE MASAS



7.10.4. ESPECTRO DE FTIR

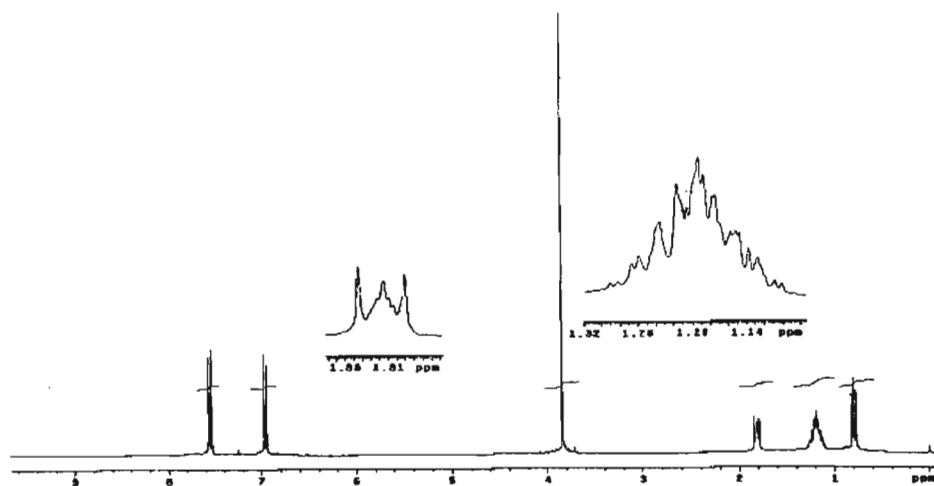
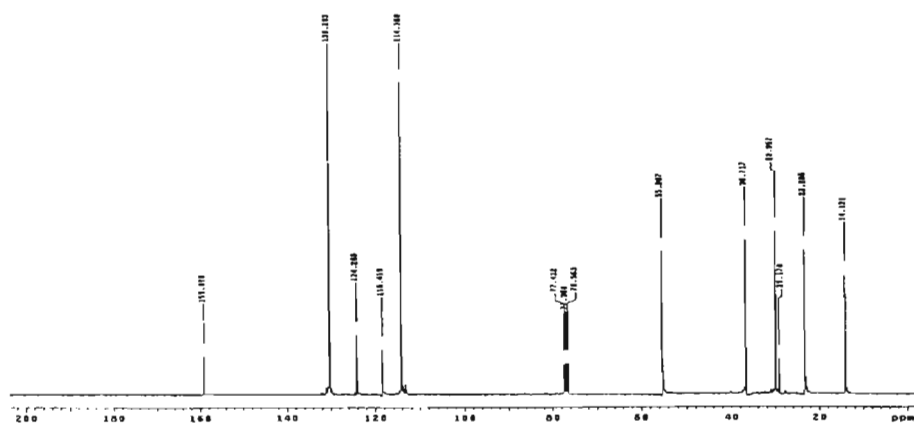


7.10.5. ESPECTRO DE UV-VIS

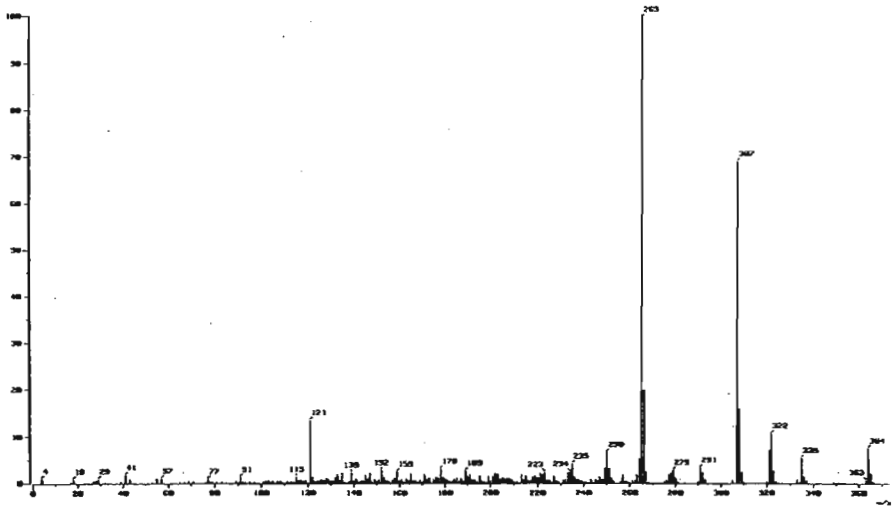


7.10.6. DATOS CRISTALOGRAFICOS

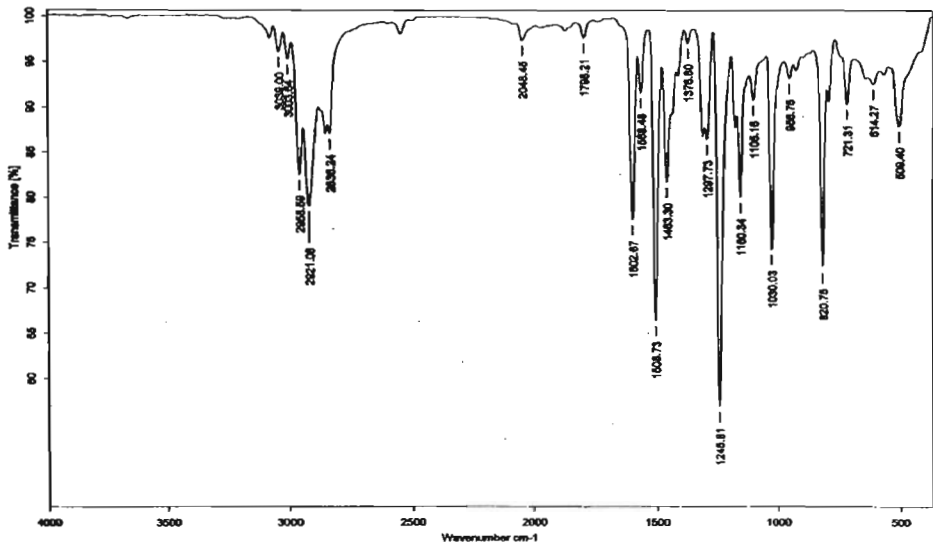
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₂₀ O ₂
PM	280.35 g mol ⁻¹
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	P 4 ₃ 2 ₁ 2
Celda unitaria	[Å] a=7.6980(3), b=7.6980(3), c=27.071(2)
	[°] α=90, β=90, γ=90
Volumen	1604.23(17) Å ³
Temperatura	291(2) K
Z	4
Densidad calculada (ρ)	1.161 g cm ⁻³
Longitud de onda (λ)	Å
F(000)	600
Corrección por absorción	Ninguna
Intervalos de índices	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -32 ≤ l ≤ 32
Intervalo de scan	2.75 ≤ θ ≤ 25.00°
Reflexiones independientes	1410 [R _{INT} = 0.0653]
Reflexiones colectadas	13107
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0444, wR ₂ = 0.0772
R índices (todos los datos)	R ₁ = 0.0717, wR ₂ = 0.0837
Ajuste F ²	0.964
Diferencia máxima	0.131 y -0.087 eÅ ⁻³

7.11. 3,3-DI-*n*-BUTIL-1,2-BIS-(4-METOXIFENIL)-CICLOPROPENO (156)**7.11.1. ESPECTRO DE RMN ¹H****7.11.2. ESPECTRO DE RMN ¹³C**

7.11.3. ESPECTRO DE MASAS



7.11.4. ESPECTRO DE FTIR



7.11.5. ESPECTRO DE UV-VIS

