



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE NUEVOS COMPLEJOS DINUCLEARES DE
HIERRO (0) A PARTIR DE UN AZO-COMPUUESTO
ALIFÁTICO".

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C A
P R E S E N T A :
OLGA ALCÁNTARA CERÓN



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

2005

m. 34 32 87



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Armando Cabrera Ortiz
Vocal	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Secretario	Dra. Ma. Del Carmen V. Ortega Alfaro
1er. Suplente	Dr. David Morales Morales
2do. Suplente	Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

Sitios donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química Inorgánica 4, Instituto de Química.

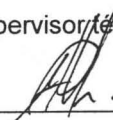
Laboratorio de Química Experimental Aplicada 4D Edificio A, Facultad de Química.

Asesor del tema



Dra. Ma. Del Carmen V. Ortega Alfaro

Supervisor técnico



Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Sustentante



Olga Alcántara Cerón

Agradecimientos

Al Dr. Cecilio Álvarez

Por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

Al Dr. José G. López

Por brindarme la ayuda necesaria para la realización de este trabajo

A la Dra. Ma. Del Carmen V. Ortega

Por su tiempo, por su gran apoyo y sobre todo por la confianza que me brindo en el desarrollo de este trabajo.

A mis padres
Juan y Lidia

A mis hermanos
Liliana, Edith, Juan y José A.

A mis amigos
Paola, Cristina, Diana, Noé, Cefe, Mario, Abraham, Salvador, Miguel, Sergio,
Erick, Diego y Jéssica.

A mi equipo de trabajo
Blanca, Luis, Lupe, Pablo, Jesús, Ulises, Iván, Fernando, Eugenia, Armando y
Adrián.

ÍNDICE

CONTENIDO	PÁGINA
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	
2.1 EL GRUPO CARBONILO	2
2.2 ADICIÓN DE AMONIACO Y DERIVADOS	4
2.3 OBTENCIÓN DE CETENAS-DITIOACETALES	7
2.4 CARBONILOS DE HIERRO	
2.4.1 ESTRUCTURA	8
2.4.2 REACTIVIDAD Y APLICACIONES	9
3. PARTE EXPERIMENTAL	
3.1 REACTIVOS Y APARATOS	17
3.2 METODOLOGÍA GENERAL	19
3.3 RESUMEN ESPECTROSCÓPICO	21
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	27
5. CONCLUSIONES	47
6. BIBLIOGRAFÍA	48
7. APÉNDICE ESPECTROSCÓPICO	51

1. INTRODUCCIÓN

Los complejos organometálicos han recibido especial atención, debido a que el enlace metal-carbono que poseen, influye fuertemente en la reactividad química del ligante,¹ dando lugar a reacciones diferentes a las que presenta la molécula orgánica libre. Estos complejos son utilizados para realizar un importante número de reacciones orgánicas con grandes aplicaciones tecnológicas, como la polimerización de Ziegler-Natta,² el proceso Wacker³ y la síntesis de Fischer-Tropsch, entre otras.

A partir de la síntesis del ferroceno⁴ y de catalizadores homogéneos del tipo del compuesto de Vaska⁵ se ha impulsado el desarrollo de este campo de la química. El rápido avance de esta área se debe a nuevos métodos de determinación estructural especialmente a la espectroscopía de resonancia magnética nuclear y a la difracción de rayos X.⁶

Entre los complejos organometálicos más importantes se encuentran los carbonilos de hierro, los cuales pueden reaccionar térmicamente con compuestos carbonílicos α,β -insaturados para formar complejos η^2 -[Fe(CO)₄] ó η^4 -[Fe(CO)₃].⁷ Sin embargo, la presencia de heteroátomos en las posiciones alfa y beta en este tipo de sistemas, genera complejos con patrones de coordinación diferentes a los tradicionales.⁸

En la literatura se encuentran descritos varios trabajos acerca de la reactividad de los carbonilos de hierro frente a ligantes α,β -insaturados, sin embargo, la investigación de la reactividad del nonacarbonil de hierro [Fe₂(CO)₉] frente a sistemas α,β -insaturados que contienen un grupo azo no ha sido estudiada y es el objetivo de este trabajo.

2. ANTECEDENTES

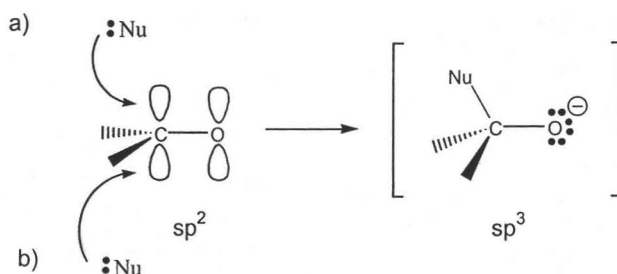
2.1 El grupo carbonilo.

El grupo carbonilo se encuentra presente en una variedad de compuestos entre los que se pueden mencionar a los aldehídos y cetonas.⁹ Este grupo funcional rige su reactividad de dos maneras:

- proporcionando un sitio para la adición nucleofílica y
- aumentando la acidez de los átomos de hidrógeno unidos al carbono alfa.

Estos dos efectos se deben a la capacidad del oxígeno para acomodar una carga negativa sobre él. El grupo carbonilo contiene un doble enlace carbono-oxígeno. Como los electrones π móviles son fuertemente atraídos por el oxígeno, el carbono carbonílico es deficiente de electrones (electrofílico), mientras que el oxígeno es rico en ellos. Este grupo es más susceptible al ataque por reactivos nucleofílicos ricos en electrones, como las bases. Es por ello, que la reacción típica de aldehídos y cetonas es la adición nucleofílica, que es el ataque de un nucleófilo en el doble enlace carbono-oxígeno. El átomo de carbono electrofílico del carbonilo está hibridado sp^2 y es plano, dejándolo relativamente sin impedimento y abierto al ataque desde ambos lados del doble enlace.

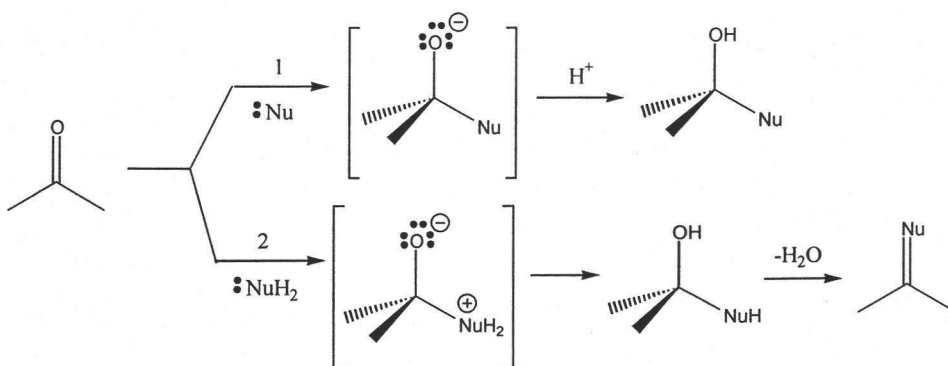
Si un nucleófilo ataca al grupo carbonilo, el átomo de carbono cambia su hibridación de sp^2 a sp^3 , generando un intermediario tetraédrico (esquema 1).



Esquema 1

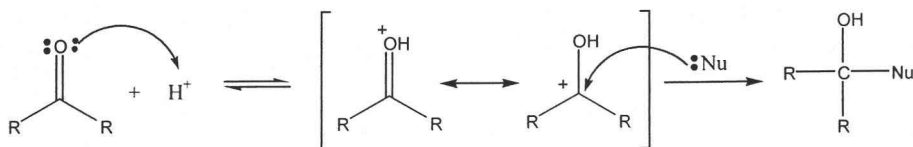
La adición nucleofílica a cetonas y aldehídos tiene dos variantes químicas (esquema 2):

1. El intermediario tetraédrico se puede protonar y de esta manera el producto que se obtiene es el alcohol correspondiente.
2. El alcohol formado anteriormente se puede eliminar, formándose un enlace doble con el nucleófilo.



Esquema 2

Los nucleófilos débiles pueden agregarse a grupos carbonilo activados bajo condiciones ácidas. Un grupo carbonilo es una base débil y se puede protonar en una solución ácida, de esta manera se incrementa su carácter electrofílico y por tanto el ataque de nucleófilos débiles como el agua y los alcoholes se facilita (esquema 3).

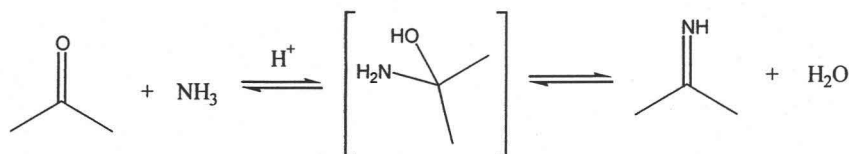


Esquema 3

Las reacciones de adición nucleofílica incluyen reacciones de formación de alcoholes vía reactivo de Grignard, cianohidrinás, acetales, entre otras.

2.2 Adición de amoniaco y derivados.

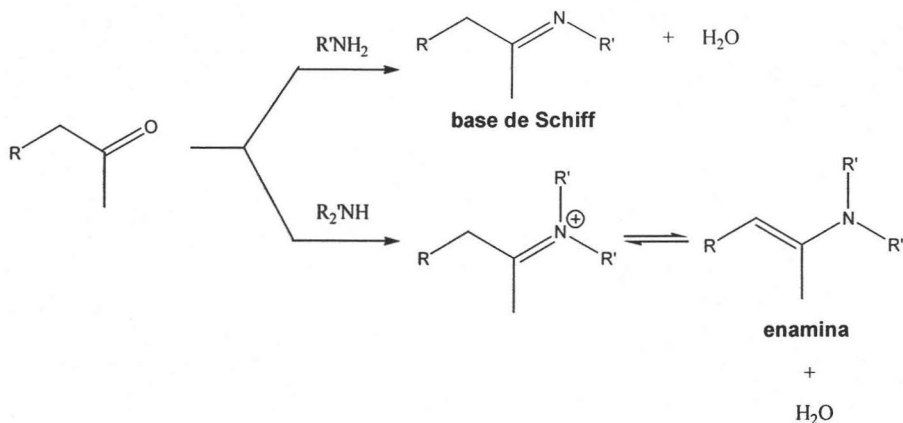
Bajo las condiciones adecuadas, tanto el amoniaco como las aminas primarias reaccionan con los aldehídos o las cetonas para formar *iminas*, éstas son análogos nitrogenados de las cetonas y los aldehídos, con un doble enlace carbono-nitrógeno en lugar del doble enlace C-O. La formación de iminas es un ejemplo de una clase amplia de reacciones denominadas condensaciones, que son reacciones en las que dos compuestos orgánicos o más se unen con la eliminación de agua o de otra molécula pequeña (esquema 4).



Esquema 4

Adición de aminas.

La reacción de un compuesto carbonílico con **aminas primarias** da origen a un grupo de compuestos con un doble enlace carbono-nitrógeno, conocidos como *iminas sustituidas* ó *bases de Schiff*, mientras que la reacción entre **aminas secundarias** y compuestos carbonílicos genera compuestos con un doble enlace carbono-carbono llamados *enaminas* (esquema 5).



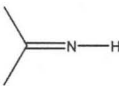
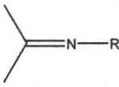
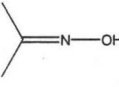
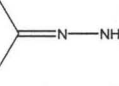
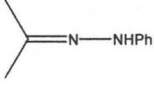
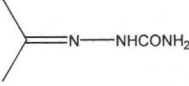
Esquema 5

Adición de derivados del amoniaco.

Las cetonas y aldehídos se condensan con otros derivados de amoniaco, como la hidroxilamina y las hidrazinas sustituidas, para dar productos análogos a las iminas. La hidroxilamina reacciona con las cetonas y los aldehídos para formar *oximas*; los derivados de la hidrazina reaccionan para formar *hidrazonas*; la semicarbazida reacciona para formar *semicarbazonas*.

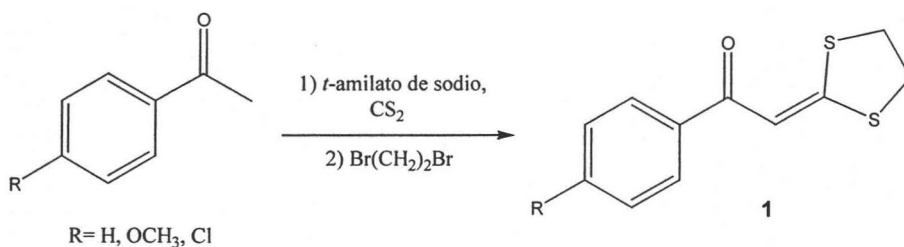
En general, este tipo de reacciones se resumen en la tabla 1, en donde se observa que, los productos contienen un doble enlace carbono-nitrógeno que resulta de la eliminación de una molécula de agua de los productos de adición iniciales. Los productos de estas reacciones son importantes sobre todo para la caracterización e identificación de aldehídos y cetonas.

Tabal 1. Reacciones del grupo carbonilo con derivados del amoniaco.

$\text{R-NH}_2 + \text{C}(\text{R})_2=\text{O} \longrightarrow \text{C}(\text{R})_2=\text{N}^{\text{R}} + \text{H}_2\text{O}$	
R-NH ₂	Producto
-H Amoniac	Imina 
-R Amina primaria	Imina (base de Schiff) 
-OH Hidroxilamina	Oxima 
-NH ₂ Hidrazina	Hidrazona 
-NHPH Fenilhidrazina	Fenilhidrazona 
-NHCONH ₂ Semicarbazida	Semicarbazona 

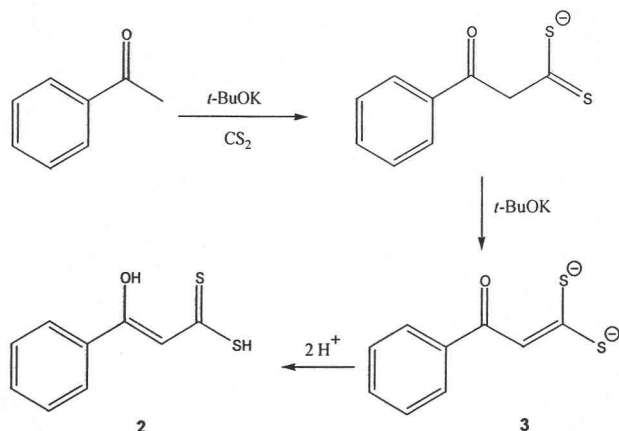
2.3 Obtención de cetenas-ditioacetales.

Como se mencionó anteriormente, la presencia de un grupo carbonilo confiere acidez a los hidrógenos alfa, con base en este principio, A. Thullier y J. Viallé¹⁰ sintetizaron en 1962 algunas cetenas-ditioacetales (**1**) a partir de la reacción entre la acetofenona y el disulfuro de carbono, utilizando como base el *t*-amilato de sodio y dibromoetano como agente alquilante (esquema 6).



Esquema 6

Shahak y Sasson¹¹ propusieron otro método para obtener este tipo de compuestos, sustituyendo la base por hidruro de sodio, el uso de esta metodología permitió reducir los tiempos de reacción. Finalmente, Larsson y Lawesson¹² utilizaron como base *t*-butóxido de potasio en la síntesis de ditioácidos (**2**) (esquema 7). El mecanismo para explicar la formación de este tipo de compuestos sugiere que en presencia de la base, uno de los hidrógenos alfa al grupo carbonilo puede ser extraído, generando un carbanión, el cual ataca nucleofílicamente al disulfuro de carbono formando el dianión **3** que puede ser alquilado, acilado u oxidado.

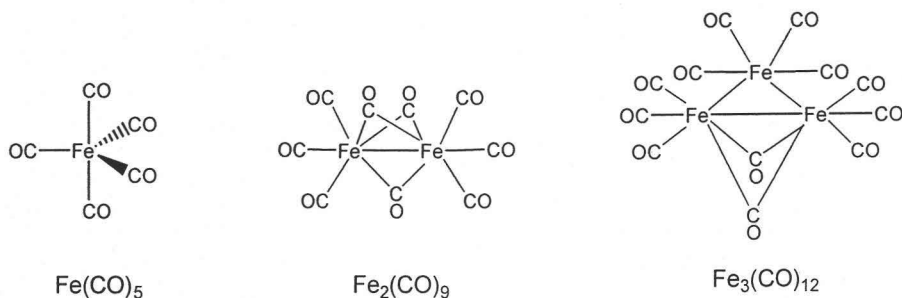


Esquema 7

2.4 Carbonilos de hierro.

2.4.1 Estructura.

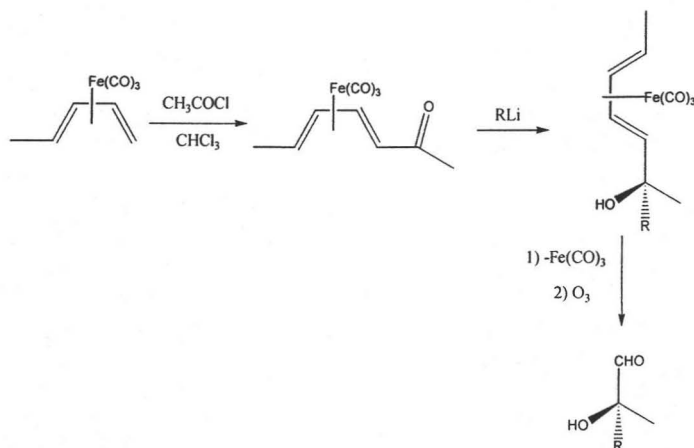
Los carbonilos de hierro son muy importantes para la síntesis de una gran variedad de complejos organometálicos¹³ y de ellos se conocen tres compuestos estables: pentacarbonil de hierro $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, nonacarbonil de hierro $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ y dodecacarbonil de hierro $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (esquema 8). El pentacarbonil de hierro fue preparado en 1891 por Berthelot y Mond¹⁴ y se descompone con lentitud en condiciones normales de temperatura y presión, además es sensible a la luz y al calor.



Esquema 8

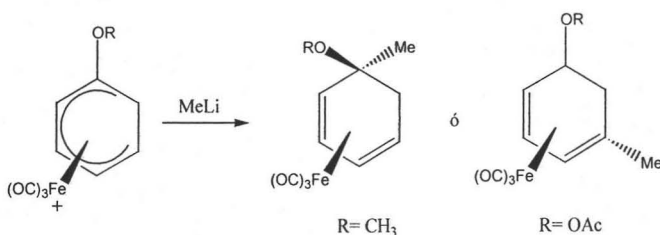
2.4.2 Reactividad y aplicaciones.

Las reacciones de complejación con carbonilos de hierro han sido utilizadas en la protección de dienos de compuestos carbonílicos insaturados con el propósito de llevar a cabo reacciones sobre el grupo carbonilo¹⁵ (esquema 9), manteniéndose intacta la porción de interés.



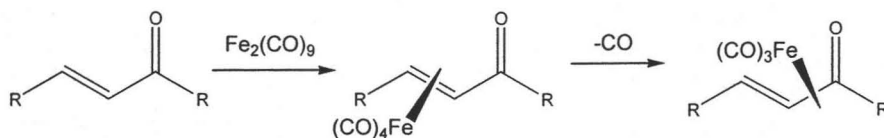
Esquema 9

Las reacciones de nucleófilos con complejos diénicos catiónicos han sido estudiadas extensamente. De esta forma se ha logrado alquilar complejos de ciclohexadienil hierro con diarilzinc y/o metilítio (esquema 10), lo cual ha sido de gran interés en la síntesis de alcaloides de indoles e isoquinolinas.



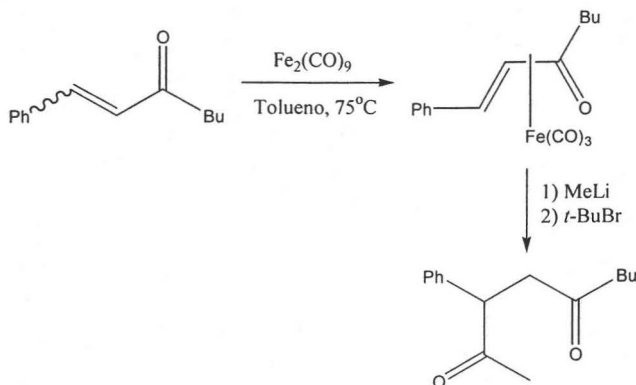
Esquema 10

Los carbonilos de hierro [$\text{Fe}(\text{CO})_5$ ó $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$] pueden reaccionar térmicamente con cetonas α,β -insaturadas, las cuales pueden considerarse como sistemas heterodiénicos, generando complejos η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ó η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ ⁷ por el desplazamiento en etapas de los grupos carbonilo (esquema 11). Muchos de estos complejos son obtenidos como sólidos cristalinos y además, son relativamente estables al calor en ausencia de luz y al aire.



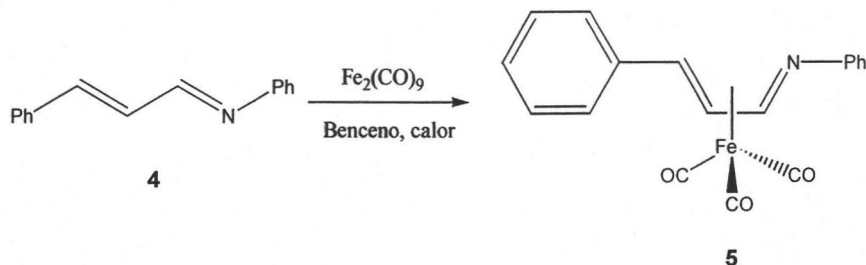
Esquema 11

Los complejos de hierro de cetonas son preparados a partir del $\text{Fe}(\text{CO})_5$, el cual reacciona directamente bajo la influencia de luz ultravioleta,¹⁶ ó bien en presencia de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.¹⁷ El empleo del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ es preferible al del $\text{Fe}(\text{CO})_5$, debido a la elevada toxicidad y volatilidad de éste último. En la coordinación de cetonas α,β -insaturadas con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, Howell y colaboradores¹⁸ obtuvieron complejos estables del tipo η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, los cuales pueden ser convertidos en 1,4-dicetonas por reacción con reactivos de Grignard, organolitados u organocupratos¹⁹ (esquema 12).



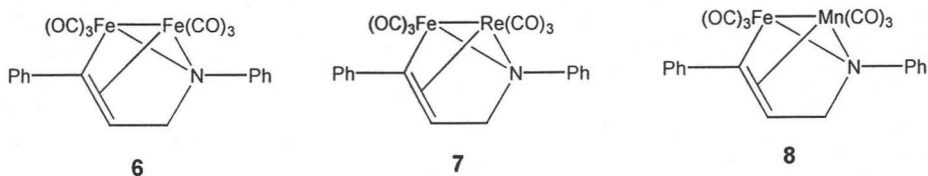
Esquema 12

Por otro lado cuando los compuestos 1-azabuta-1,3-dienos²⁰ (**4**) reaccionan térmicamente con nonacarbonil de hierro o dodecacarbonil de hierro, se obtienen los complejos η^4 -tricarbonil hierro (**5**) (esquema 13). De manera similar, las iminas α,β -insaturadas, presentan el mismo comportamiento cuando reaccionan con nonacarbonil de hierro generando complejos η^4 -tricarbonil hierro.²¹



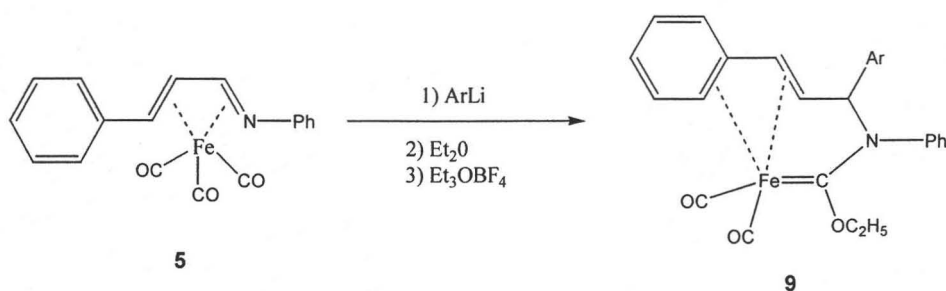
Esquema 13

Sin embargo, si se prolonga el calentamiento de **4** con un exceso de nonacarbonil de hierro, se generan clusters dinucleares de hierro (**6**).²² Asimismo, se ha encontrado que la reactividad de los complejos η^4 hacia otros carbonilos metálicos puede utilizarse en la síntesis de clusters heterobimetálicos como **7** y **8**, los cuales son preparados por reacción de **5** con $\text{Re}(\text{CO})_5\text{BF}_4$ o $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ respectivamente (esquema 14).



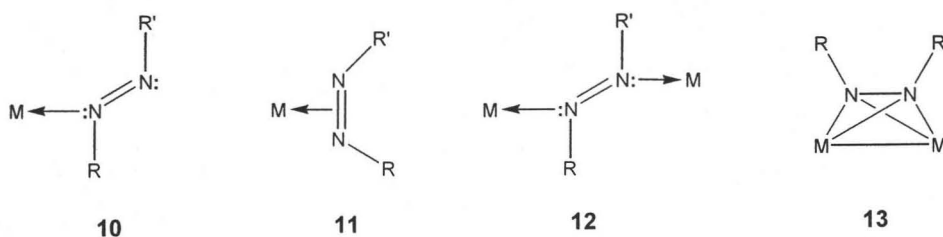
Esquema 14

Al tratarse **5** con un compuesto organolitado bajo las condiciones del esquema 15, ocurre una reacción muy interesante, ya que se forma un complejo carbénico (**9**). Reacciones de complejos η^4 generados a partir de otros azadienos con agentes organolitados han sido reportados además por Yin,²³ Thomas y colaboradores.²⁴



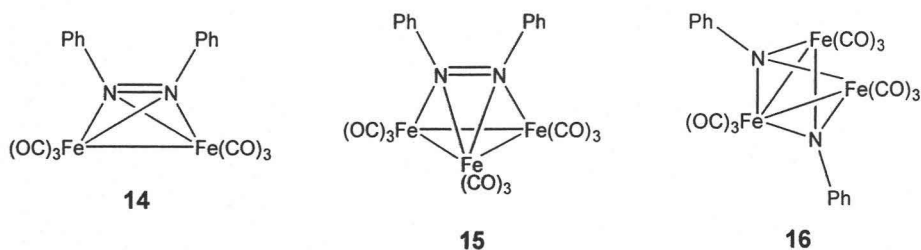
Esquema 15

Asimismo, la química de coordinación del grupo azo es de gran interés, ya que este grupo puede adquirir diferentes modos de coordinación.²⁵ Con metales de transición, puede coordinarse a través del par de electrones de uno de los átomos de nitrógeno (**10**), por coordinación π (**11**) o generando estructuras de la forma (**12**) ó (**13**) (esquema 16).



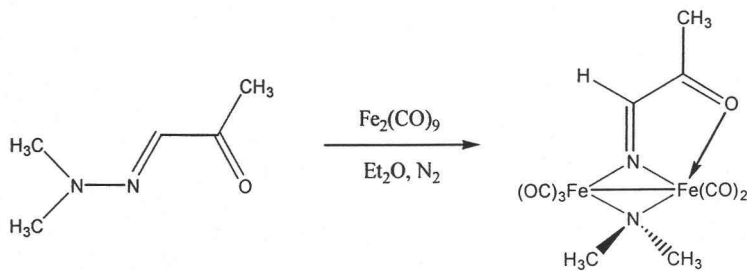
Esquema 16

Se ha informado la estructura **13** para el compuesto $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_2\text{N}_2)]$ (**14**),²⁶ en condiciones de reflujo utilizando hexano como disolvente **14** presenta una expansión para generar el cumulo $\mu_3\text{-}\eta^2\text{ Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{Ph}_2)$ (**15**), el cual en solución de hexano se convierte en el cluster bis- $\mu_3\text{ Fe}_3(\text{CO})_9(\text{NPh})_2$ (**16**) por ruptura del enlace N-N (esquema 17).

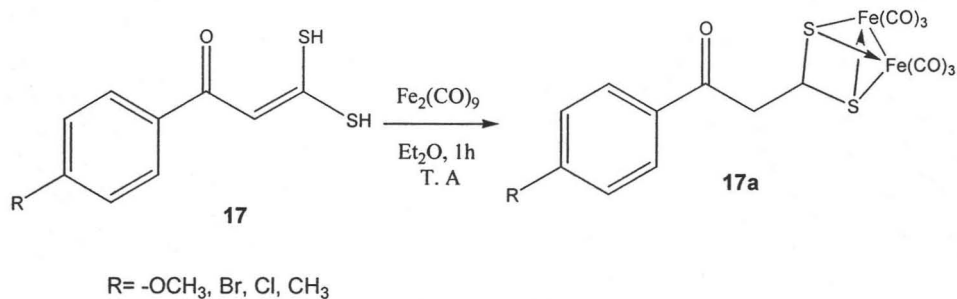


Esquema 17

Al estudiar la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ frente a diferentes hidrazonas del piruváldo, Álvarez y colaboradores²⁷ observaron la formación de complejos dinucleares por fragmentación del enlace nitrógeno-nitrógeno (esquema 18).

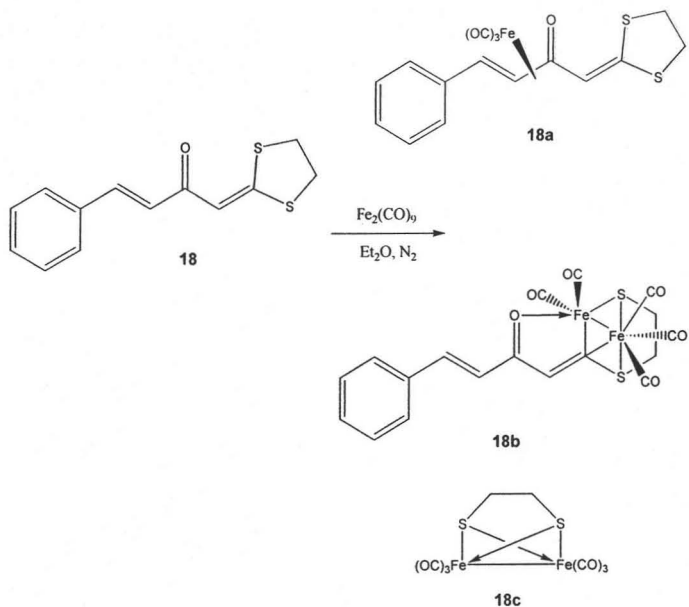


Álvarez y colaboradores²⁸ encontraron también que los derivados de los isómeros *orto*, *meta* y *para* del ácido 2-(metoxibenzoil)ditioacético (**17**) reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ generando complejos tipo μ (**17a**), este tipo de complejos presentan una coordinación σ -S, en lugar de las esperadas η^2 ó η^4 (esquema 19).



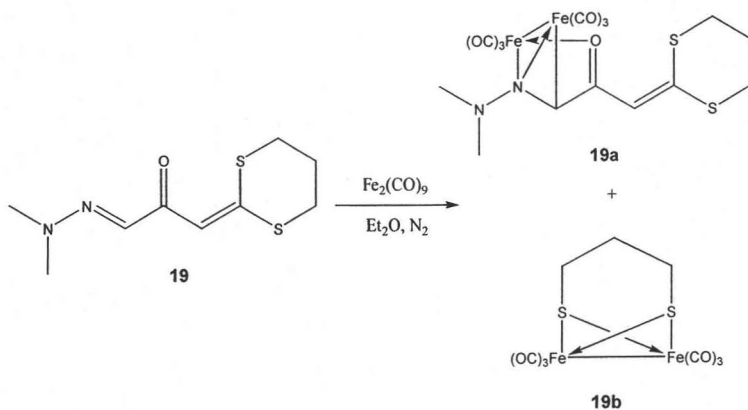
Esquema 19

Por otro lado, al realizar el estudio de la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ con el derivado de la benzilidenacetofenona (**18**),²⁹ se observa la formación de tres productos, el primero de ellos (**18a**) es un complejo η^4 , el segundo (**18b**) es un complejo dinuclear formado por la ruptura de uno de los enlaces carbono-azufre, el cual se propone como intermediario en la formación del tercer producto (**18c**) (esquema 20).



Esquema 20

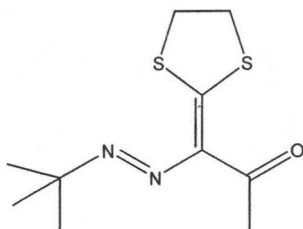
También se ha descrito que cuando se cambia el sistema benciliden por una hidrazona conjugada al grupo carbonilo (**19**),³⁰ ésta reacciona con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ obteniéndose los compuestos (**19a**) y (**19b**), los cuales exhiben patrones de coordinación diferentes a las mencionados anteriormente (esquema 21), sin presentarse fragmentación del enlace N-N.



Esquema 21

Como se ha podido constatar, la presencia de heteroátomos en las posiciones alfa y beta de un compuesto carbonílico α,β -insaturado modifican la reactividad del sistema diénico hacia el nonacarbonil de hierro.

El presente trabajo tiene como propósito presentar los resultados obtenidos de la reacción de complejación de un azo-compuesto alifático (**20**) en el cual la competencia entre dos sitios de coordinación se hace patente hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, asimismo, se realizan reacciones de condensación para extender la conjugación de este ligante, manteniéndose intacto el grupo azo, con el objetivo de tener otro sistema en competencia frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.



20

1-N-*t*-Butilazo-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)propan-2-ona

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y aparatos.

Los reactivos utilizados en las reacciones son productos marca Aldrich Chemical Company, excepto el nonacarbonil de hierro $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, el cual se sintetizó de acuerdo al método informado en la literatura³¹ almacenándose a 6 °C.

El THF y éter etílico fueron secados con sodio metálico, utilizando benzofenona como indicador. El metanol utilizado en las reacciones de condensación se utilizó sin ningún tratamiento.

La purificación de los compuestos se realizó mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice (malla 70-230) como fase estacionaria y como fase móvil se utilizaron mezclas de hexano/acetato de etilo.

Los espectros de RMN ^1H Y ^{13}C se realizaron en un equipo Jeol Eclipse +300 a 300 MHz, utilizando cloroformo deuterado $[\text{CDCl}_3]$ como disolvente y tetrametilsilano $[\text{TMS}]$ como referencia interna. Los desplazamientos químicos (δ) se encuentran en partes por millón y las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz). Las señales obtenidas en los espectros de RMN ^1H se encuentran indicadas como señal simple (s), señal doble (d) y señal múltiple (m).

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer 283 B. Para la determinación de los puntos de fusión se emplearon capilares abiertos en un aparato Mel-Temp II y no están corregidos.

Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro JEOL JMS-AX505 HA utilizando la técnica de impacto electrónico a un potencial de ionización de 70 eV.

Los espectros obtenidos por la técnica de FAB⁺ fueron realizados en un espectrómetro de masas JEOL JMS-SX102A y los valores de las señales se expresan en unidades de masa/carga (m/z) seguido de la intensidad relativa con respecto al 100% del pico base.

Las estructuras de rayos X se obtuvieron con un difractómetro SIEMENS P4/PC a temperatura ambiente con un monocromador de grafito, los datos colectados se corrigieron por efectos de polarización-Lorenz. Las estructuras se resolvieron por métodos directos³² y los diferentes átomos de hidrógeno se refinaron por mínimos cuadrados usando el programa SHELXL-97. Las distancias interatómicas se expresan en Angstroms (Å) y los ángulos en grados (°).³³

3.2 Metodología general

a) Síntesis del compuesto 20.

A una suspensión de *t*-butóxido de potasio 6.3 g (51.4 mmol) en 80 mL de THF anhidro contenida en un matraz bola de 100 mL a 0° C y provista de agitación magnética, se adicionó lentamente una mezcla de la hidrazona del piruvaldehído 3.6 g (25.3 mmol) y disulfuro de carbono 3.1 mL (51.4 mmol). Al terminar la adición se deja reposar la mezcla de reacción durante 45 minutos, tiempo suficiente para llevar al sistema hasta temperatura ambiente. Después de este tiempo, se adicionan 4.4 mL (51.4 mmol) de 1,2-dibromoetano, manteniéndose en agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno durante 16 horas.

Al finalizar este tiempo se agrega agua a la mezcla de reacción para eliminar la base y se realizan extracciones con diclorometano (2 X 50 mL) con el fin de recuperar la fase orgánica, la cual se seca con sulfato de sodio anhidro y el disolvente se elimina por destilación a presión reducida. La purificación de este compuesto se realizó mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil mezclas de hexano/acetato de etilo.

b) Reacciones de complejación.

En un matraz bola de 100 mL provisto de agitación magnética, se disuelven 0.2 g (0.82 mmol) del compuesto 20 en 30 mL de éter anhidro, posteriormente, se adicionan 0.9 g (2.46 mmol) de nonacarbonil de hierro. La mezcla de reacción se deja en agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno durante 19 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtra a través de una columna de alúmina neutra utilizando como eluyente éter, el cual se elimina por destilación a presión reducida.

La purificación y aislamiento de los complejos formados se realiza mediante cromatografía en columna, utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil mezclas de hexano/acetato de etilo.

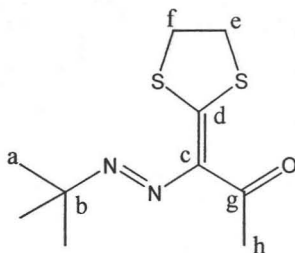
c) Síntesis del compuesto 21.

En un matraz bola de 100 mL provisto de agitación magnética se colocan 0.25 g (1.02 mmol) del compuesto **20** en 15 mL de metanol a 0 °C, se adicionan 10 mL de una solución alcohólica de hidróxido de sodio (2.05 mmol) y posteriormente se adicionan 0.14 g (1.02 mmol) de *p*-clorobenzaldehído disuelto en 5 mL de metanol, al finalizar las adiciones, se retira el enfriamiento y la mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 19 horas. Posteriormente, se agregan 15 mL de agua y se neutraliza la mezcla de reacción con ácido clorhídrico al 10%, se realizan extracciones con diclorometano (2 x 25 mL), se recupera la fase orgánica y se seca con sulfato de sodio anhidro para su posterior purificación mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil mezclas de hexano/acetato de etilo.

d) Síntesis del compuesto 22.

La síntesis de este compuesto se realizó de manera similar al compuesto **21**, utilizándose 0.25 g (1.02 mmol) del compuesto **20**, 2.05 mmol de hidróxido de sodio y 0.1 mL (0.86 mmol) de *p*-anisalaldehído.

3.3 Resumen espectroscópico



Compuesto 20

1-N-t-Butilazo-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)propan-2-ona

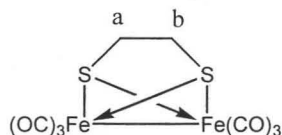
Fórmula mínima: $C_{10}H_{16}N_2OS_2$

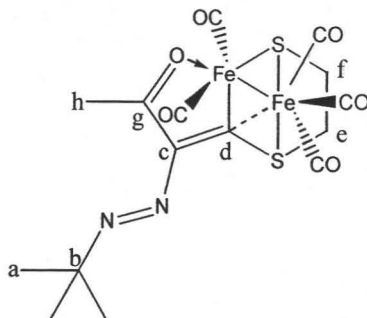
Peso molecular: 244.37 g/mol

Punto de fusión: 91-93 °C

Color: naranja

IR ($CHCl_3$)_{max}(cm^{-1}): 2980 (C-H), 1649 (C=O), 1416 (C=C).EM-FAB m/z (%): 244[M⁺] (100), 187 (83), 57(100).RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz; ppm): 1.35 (s, 9H, H_a); 2.55 (s, 3H, H_h); 3.18 (m, 4H, H_e , H_f).RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 300 MHz; ppm): 27.25 (C_h); 28.07 (C_a); 36.37 y 36.62 (C_e , C_f); 67.24 (C_b); 139.86 (C_c); 158.13 (C_d); 195.5 (C_g).

**Compuesto 20a****(μ-Etanoditolano)-bis(tricarbonilhierro)****Fórmula mínima: C₈H₄Fe₂O₆S₂****Peso molecular: 371.94 g/mol****Punto de fusión: 165 °C****Color: naranja**IR (CHCl₃)_νmax(cm⁻¹): 2002.94, 2036.72, 2076.32 (M-CO).EM-EI m/z (%): 372 [M⁺] (67), 232 (73), 176 (100).RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; ppm): 2.38 (s, 2H, H_a), 1.25 (s, 2H, H_b).RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz; ppm): 29.77 (C_a); 36.35 (C_b), 208.47 (M-CO).



Compuesto 20b

8-Metil-6, 6,10,10,10-pentacarbonil-9-ter-butildiazono-6, 10-dihierro-7-oxa-2, 5-ditiopentaciclo [4.3.0.1^{2,5}.0^{1,10}.0^{6,10}]deca-7,9-dieno

Fórmula mínima: C₁₅H₁₆Fe₂N₂O₆S₂

Peso molecular: 496.12 g/mol

Punto de fusión: 108 °C

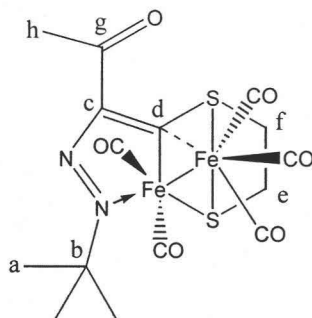
Color: negro

IR (CHCl₃)_νmax(cm⁻¹): 1948.17, 1966.71, 2017.06, 2062.38 (M-CO).

EM-EI m/z (%): 496 [M⁺] (10), 328 (100), 243 (64).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; ppm): 1.31 (s, 9H, H_a); 1.68, 2.20 y 2.88 (m, 4H, H_e, H_{e'}, H_f); 2.44 (s, 3H, H_h).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz; ppm): 28.18 (C_h); 29.76 (C_a); 34.49 y 37.09 (C_e, C_f); 65.68 (C_b); 146.94 (C_c); 174.80 (C_d); 195.91 (C_g); 209.65 y 213.15 (M-CO).



Compuesto 20 c

8-Acetil-6, 6, 10, 10, 10-pentacarbonil-7, 8-diaza-6, 10-dihierro-2, 5-ditiopentaciclo[4.3.0.1^{2,5}.0^{1,10}.0^{6,10}]deca-7, 9-dieno

Fórmula mínima: C₁₅H₁₆Fe₂N₂O₆S₂

Peso molecular: 496.12

Punto de fusión: 126 °C

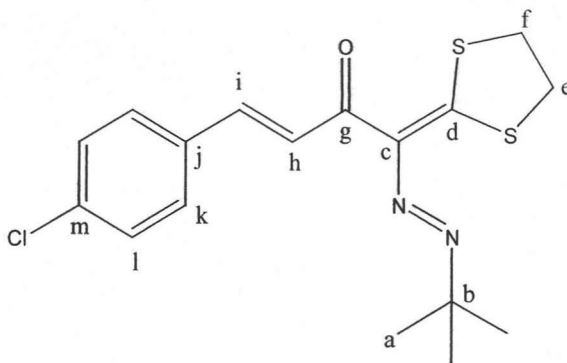
Color: negro

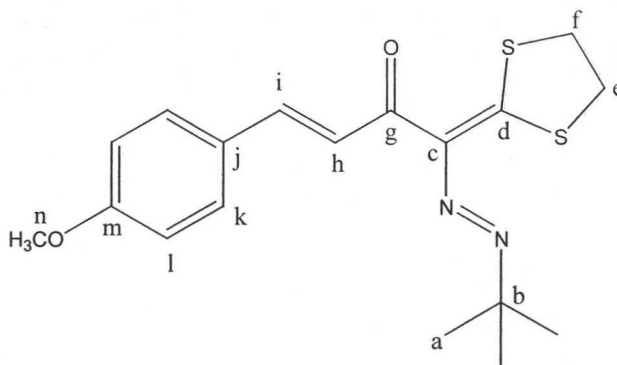
IR (CHCl₃)_{νmax} (cm⁻¹): 1944.79, 2004.74, 2067.98 (M-CO).

EM-FAB m/z (%): 497 [M+1] (30), 440 (100), 57 (81).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; ppm): 1.68 (m, 9H, H_a); 2.22 y 3.14 (m, 4H, H_e, H_f); 2.56 (s, 3H, H_h).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz; ppm): 28.14 (C_h); 31.8 (C_a); 32.49 y 37.28 (C_e, C_f); 71.22 (C_b); 153.68 (C_c); 167.87 (C_d); 189.37 (C_g); 201.63, 205.66, 209.66, 211.20 y 211.83 (M-CO).

**Compuesto 21****1-*t*-Butilazo-4-(4-cloro-fenil)-1-[1, 3]ditiolan-2-iliden-but-3-en-2-ona****Fórmula mínima: C₁₇H₁₉ClN₂OS₂****Peso molecular: 366.91 g/mol****Punto de fusión: 187-188 °C****Color: naranja**IR (CHCl₃)_{max} (cm⁻¹): 2973.3 (C-H), 1645.2 (C=O), 1411.5 (C=C).EM-IE m/z (%): 366 [M⁺] (83), 281 (35), 165 (42), 57 (54).RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; ppm): 1.42 (s, 9H, H_a); 3.18 y 3.29 (m, 4H, H_e, H_f); 7.78 y 7.98 (sistema AB, 2H, J =17.14Hz, H_h, H_i); 7.35 y 7.53 (sistema AA'BB', 4H, J=8.6Hz, H_k, H_l).RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz; ppm): 28.25 (C_a); 36.64 y 36.99 (C_e, C_f); 67.57 (C_b); 123.67 (C_i); 129.13 (C_j); 129.47 (C_k); 134.37 (C_m); 135.64 (C_l); 139.99 (C_c); 140.68 (C_h); 161.07 (C_d); 185.09 (C_g).



Compuesto 22

1-*t*-Butilazo-4-(4-metoxi-fenil)-1-[1, 3]ditiolan-2-iliden-but-3-en-2-ona

Fórmula mínima: C₁₈H₂₂N₂O₂S₂

Peso molecular: 362.54 g/mol

Punto de fusión: 157-158 °C

Color: naranja

IR (CHCl₃)_νmax (cm⁻¹): 2969.5 (C-H), 1641.8 (C=O), 1405.23 (C=C).

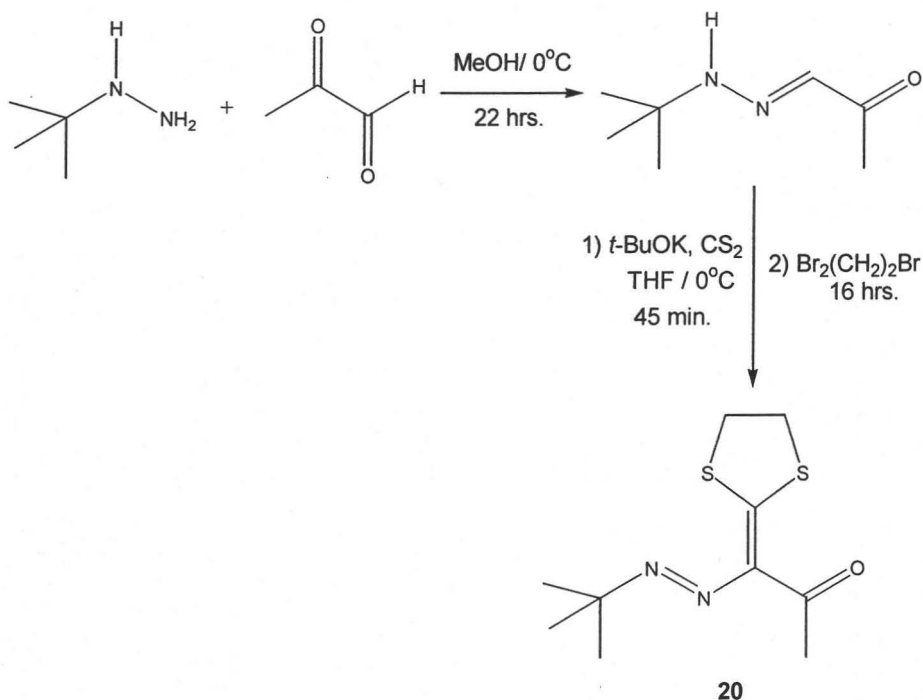
EM-IE m/z (%): 362 [M⁺] (30), 161 (16), 57 (22), 18 (100).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; ppm): 1.43 (s, 9H, H_a); 3.14 y 3.25 (m, 4H, H_e, H_f); 3.81 (s, 3H, H_n); 6.9 y 7.56 (sistema AA'BB', 4H, J = 8.57 Hz, H_h, H_i); 7.81 y 7.91 (sistema AB, 2H, J = 15.96 Hz, H_k, H_l).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz; ppm): 28.23 (C_a); 36.61 y 36.89 (C_e, C_i); 55.39 (C_n); 67.47 (C_b); 120.8 (C_h); 114.36 (C_l); 128.63 (C_j); 129.99 (C_k); 140.05 (C_c); 142.15 (C_l); 160.34 (C_m); 161.19 (C_d); 185.44 (C_g).

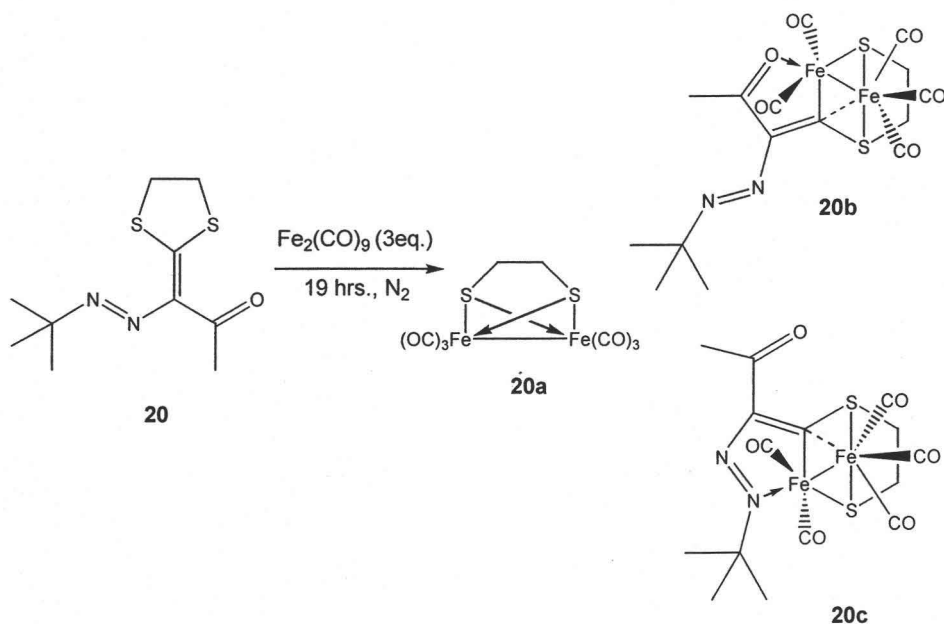
4. DISCUSION DE RESULTADOS

Con el propósito de extender el estudio de la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ hacia nuevos sistemas α,β - insaturados sustituidos por heteroátomos en las posiciones alfa y beta, se sintetizó el compuesto **20** con un rendimiento de 54% bajo las condiciones de reacción del esquema 22.



Esquema 22

Los datos de RMN ^1H y ^{13}C se encuentran en el resumen espectroscópico y están de acuerdo con lo descrito previamente.³⁴ Una vez sintetizado y caracterizado totalmente este compuesto, se procedió a evaluar su reactividad frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, observándose la formación de tres productos (**20a**, **20b** y **20c**) (esquema 23).



Esquema 23

El complejo **20a** se obtuvo como un sólido anaranjado. En su espectro de infrarrojo (espectro 1) se observan bandas en 2076, 2036 y 2002 cm^{-1} características de las vibraciones de los carbonilos metálicos.

En el espectro de masas (espectro 2), se distingue el ion molecular en 372 m/z que corresponde al peso molecular esperado para este complejo, también se observan seis pérdidas consecutivas de 28 m/z , correspondientes a los carbonilos metálicos. En 176 m/z se localiza el pico base, el cual corresponde al fragmento S_2Fe_2 . Este complejo se encuentra descrito en la literatura³⁵ y ha sido sintetizado por otros métodos.³⁶ En particular, éste se ha obtenido como un subproducto de la reacción de coordinación del compuesto **18** (esquema 20) bajo condiciones de reacción muy semejantes a las empleadas en este trabajo, además, la confirmación de su estructura por estudios de difracción de rayos X de monocristal obtenida por Álvarez y colaboradores muestra un grupo espacial diferente a lo informado en estudios anteriores. Los espectros de RMN 1H y ^{13}C de este complejo se compararon con los informados en la literatura y por esta razón no se consideró importante describirlos en este trabajo.

El complejo **20b** se obtuvo como un sólido cristalino de color negro. En el espectro de infrarrojo (espectro 3) se observan cuatro bandas en 1948, 1966, 2017 y 2062 cm^{-1} características de las vibraciones de los carbonilos metálicos.

En el espectro de masas (espectro 4) se puede apreciar un pico en 496 m/z que corresponde al ion molecular y peso esperados para este complejo, además, se observan cinco pérdidas sucesivas de 28 m/z correspondientes a la pérdida de los carbonilos metálicos. El pico base se encuentra en 328 m/z y corresponde al fragmento $C_8Fe_2H_{12}N_2S_2O$. Para el ion molecular se determinó su composición y masa exacta, la cual corresponde al fragmento esperado ($C_{15}H_{16}Fe_2N_2O_6S_2$ Exp.: 496.9234, Calc.: 496.9227). Asimismo, se determinó la masa exacta del fragmento $[M^+-2CO]$ ($C_{13}H_{16}Fe_2N_2O_4S_2$ Exp.: 439.9250, Calc.: 439.9245).

En el espectro de RMN ^1H (espectro 5) se distingue una señal simple en 1.31 ppm que corresponde a los átomos de hidrógeno de los metilos del grupo *t*-butilo, hacia campo alto se observan tres señales múltiples en 1.68 y 2.20 y 2.88 ppm que pertenecen a los metilenos, asimismo, en 2.44 ppm se localiza un singulete, el cual corresponde a los átomos de hidrógenos del grupo metilo de la cetona. La formación del complejo dinuclear cambia el ambiente para los átomos de hidrógeno de los metilenos, desplazándolos a campo alto con respecto a lo observado en el compuesto **20**.

En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 6) se distingue una señal en 28.18 ppm correspondiente al metilo unido al grupo carbonilo, en 29.76 ppm se localiza la señal de los metilos del grupo *t*-butilo, en 34.49 y 37.09 ppm se encuentran las señales de los metilenos, estas dos últimas señales correlacionan con las señales observadas en 1.68, 2.20 y 2.28 ppm del espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H , lo cual se confirmó con un experimento tipo HETCOR. La señal del carbono cuaternario del grupo *t*-butilo se localiza en 65.67 ppm, en 146.94 ppm se sitúa la señal del átomo de carbono alfa al grupo azo y en 174.8 ppm se encuentra la señal para el átomo de carbono unido a un átomo de azufre y un átomo de hierro. Este último presenta un desplazamiento a campo alto con respecto al observado en el compuesto **20**, ya que después de la activación del enlace C-S que ocurre para dar lugar a la formación del complejo dinuclear, el ambiente químico para este átomo de carbono cambia afectando su desplazamiento. En 195.91 ppm se encuentra la señal del carbonilo de la cetona. Adicionalmente, se observan dos señales en 209.66 y 213.15 ppm, asignadas a los carbonilos metálicos.

Para este complejo, se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X, la estructura molecular y la celda unitaria se presentan en las figuras 1 y 2. Las distancias y ángulos selectos para esta estructura se encuentran en la tabla 2 y los datos cristalográficos están resumidos en la tabla 3. Como se puede observar, el complejo presenta la estructura dinuclear esperada, así como la formación de un anillo de seis miembros por la inserción de un átomo de hierro en uno de los enlaces C-S.

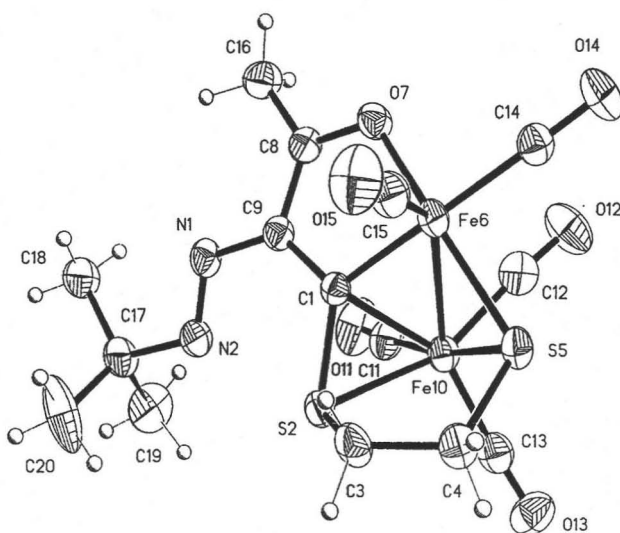


Figura 1. Proyección tipo ORTEP del complejo 20b.

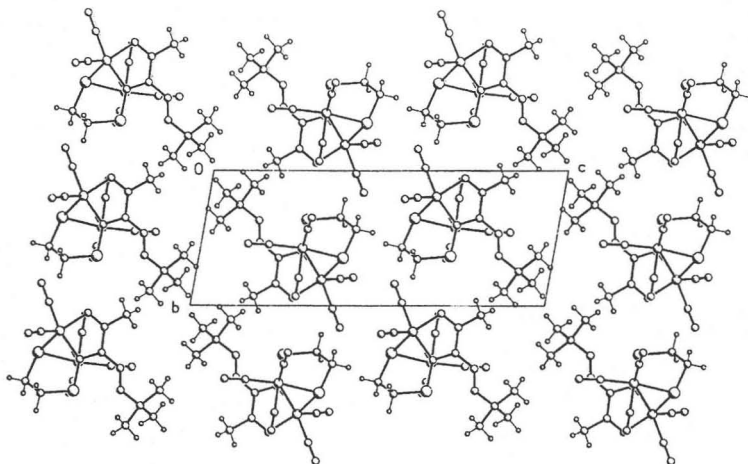


Figura 2. Celda unitaria de **20b**. El complejo cristaliza en un sistema triclinico con los siguientes parámetros de celda $a = 7.5190(5)\text{Å}$, $b = 7.9180(6)\text{Å}$ y $c = 19.177(1)\text{Å}$.

La distancia de enlace Fe-Fe [$2.6222(7)\text{ Å}$] está de acuerdo a lo informado en la literatura³⁷ y se puede ver que uno de los átomos de hierro (Fe6) se encuentra enlazado a dos grupos carbonilo terminales mientras que el otro átomo de hierro (Fe10) se encuentra enlazado a tres carbonilos. Lo más interesante de la estructura son los puentes $\mu\text{-C1}$ y $\mu\text{-S5}$ al fragmento dinuclear de hierro como resultado de la apertura del anillo 1,3-ditiolano.

El átomo S5 forma un puente casi simétrico entre los dos átomos de hierro [Fe6-S5: $2.2098(10)$, Fe10-S5: $2.2615(10)\text{ Å}$], mientras que el puente formado por el átomo de carbono C1 presenta distancias diferentes, enlazándose más fuertemente al átomo de hierro (Fe6), [Fe6-C1: $1.923(3)$, Fe10-C1: $2.185(3)\text{ Å}$]. El Fe6 completa su esfera de coordinación por el enlace $\sigma\text{-O}$ del átomo de oxígeno de la cetona (O7) y por un enlace $\sigma\text{-S}$ (S5) del anillo del ditiolano abierto.

Tabla 2. Distancias y ángulos selectos de **20b**.

<i>Distancias de enlace (Å)</i>					
C(1)-C(9)	1.441(4)	O(7)-C(8)	1.288(3)	C(13)-O(13)	1.150(4)
C(1)-S(2)	1.747(3)	C(8)-C(9)	1.384(4)	C(14)-O(14)	1.159(4)
S(2)-C(3)	1.806(3)	C(8)-C(16)	1.494(4)	C(15)-O(15)	1.161(4)
S(2)-Fe(10)	2.3369(10)	C(9)-N(1)	1.414(4)	N(1)-N(2)	1.250(3)
C(3)-C(4)	1.502(4)	Fe(10)-C(12)	1.762(4)	N(2)-C(17)	1.488(4)
C(4)-S(5)	1.819(3)	Fe(10)-C(13)	1.778(4)	C(17)-C(20)	1.488(12)
Fe(6)-C(15)	1.722(4)	Fe(10)-C(11)	1.812(4)	C(17)-C(18)	1.545(8)
Fe(6)-C(14)	1.793(4)	C(11)-O(11)	1.135(4)	C(17)-C(19)	1.504(19)
Fe(6)-O(7)	1.962(2)	C(12)-O(12)	1.155(4)		
<i>Ángulos de enlace (°)</i>					
C(9)-C(1)-S(2)	121.0(2)	O(7)-Fe(6)-S(5)	158.10(7)	C(12)-Fe(10)-S(2)	156.06(14)
C(9)-C(1)-Fe(6)	113.0(2)	C(15)-Fe(6)-Fe(10)	138.42(13)	C(13)-Fe(10)-S(2)	103.21(12)
S(2)-C(1)-Fe(6)	126.04(18)	C(14)-Fe(6)-Fe(10)	115.54(12)	C(11)-Fe(10)-S(2)	92.23(12)
C(9)-C(1)-Fe(10)	122.5(2)	C(1)-Fe(6)-Fe(10)	54.89(9)	C(1)-Fe(10)-S(2)	45.29(8)
S(2)-C(1)-Fe(10)	71.96(11)	O(7)-Fe(6)-Fe(10)	105.66(7)	S(5)-Fe(10)-S(2)	87.72(4)
Fe(6)-C(1)-Fe(10)	79.06(11)	S(5)-Fe(6)-Fe(10)	55.02(3)	C(12)-Fe(10)-Fe(6)	75.73(13)
C(1)-S(2)-C(3)	103.37(16)	C(8)-O(7)-Fe(6)	115.4(2)	C(13)-Fe(10)-Fe(6)	146.97(13)
C(1)-S(2)-Fe(10)	62.74(10)	O(7)-C(8)-C(9)	117.2(3)	C(11)-Fe(10)-Fe(6)	117.07(12)
C(3)-S(2)-Fe(10)	104.54(11)	O(7)-C(8)-C(16)	119.0(3)	C(1)-Fe(10)-Fe(6)	46.05(8)
C(4)-C(3)-S(2)	115.7(2)	C(9)-C(8)-C(16)	123.7(3)	S(5)-Fe(10)-Fe(6)	53.18(3)
C(3)-C(4)-S(5)	113.7(2)	C(8)-C(9)-N(1)	117.9(3)	S(2)-Fe(10)-Fe(6)	82.33(3)
C(4)-S(5)-Fe(6)	113.26(12)	C(8)-C(9)-C(1)	112.6(3)	O(11)-C(11)-Fe(10)	176.1(4)
C(4)-S(5)-Fe(10)	102.39(12)	N(1)-C(9)-C(1)	129.5(3)	O(12)-C(12)-Fe(10)	173.3(4)
Fe(6)-S(5)-Fe(10)	71.80(3)	C(12)-Fe(10)-C(13)	100.40(18)	O(13)-C(13)-Fe(10)	176.9(4)
C(15)-Fe(6)-C(14)	96.71(17)	C(12)-Fe(10)-C(11)	89.36(17)	O(14)-C(14)-Fe(6)	178.5(4)
C(15)-Fe(6)-C(1)	98.24(15)	C(13)-Fe(10)-C(11)	95.44(18)	O(15)-C(15)-Fe(6)	178.5(4)
C(14)-Fe(6)-C(1)	163.72(15)	C(12)-Fe(10)-C(1)	110.94(15)	N(2)-N(1)-C(9)	116.2(3)
C(15)-Fe(6)-O(7)	99.78(15)	C(12)-Fe(10)-S(5)	86.74(13)	N(1)-N(2)-C(17)	113.4(3)
C(14)-Fe(6)-O(7)	89.59(13)	C(13)-Fe(10)-S(5)	94.13(13)	N(2)-C(17)-C(20)	103.8(4)
C(1)-Fe(6)-O(7)	81.57(11)	C(11)-Fe(10)-S(5)	170.17(13)	N(2)-C(17)-C(18)	114.2(4)
C(1)-Fe(6)-S(5)	92.60(10)	C(1)-Fe(10)-S(5)	84.64(9)	N(2)-C(17)-C(19)	104.6(7)

Tabla 3. Datos cristalográficos de los complejos **20b** y **20c**.

Compuesto	20b	20c
Fórmula	C ₁₅ H ₁₆ Fe ₂ N ₂ O ₆ S ₂	C ₁₅ H ₁₆ Fe ₂ N ₂ O ₆ S ₂
Peso molecular (g/mol)	496.12	496.12
Descripción	Láminas rojo intenso	Prisma rojo intenso
Tamaño del cristal (mm)	0.186 x 0.168 x 0.024	0.302 x 0.132 x 0.074
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2 ₁ /c
Parámetros de celda	a=7.5190(5) α=97.179(2) b=7.9180(6) β=94.098(2) c=19.177(1) γ=113.176	a=10.926(1) α=90 b=7.197(1) β=98.153(1) c=26.184(2) γ=90
Volumen (Å ³)	1032.2(1)	2038.2(4)
Z	2	4
D _{calc.} (Mg/m ³)	1.596	1.617
No. Reflex. Colect.	20248	27365
No. Reflex. Ind.	7324	7378
Dato/parámetros	7324/ 264	7378/ 248
R _{int}	0.0640	0.0616
R1, wR2 [I > 2 σ(I)]	0.075/ 0.0539	0.0520/ 0.0541
R1, wR2 [todos los datos]	0.1633/ 0.0607	0.1399/ 0.0615
GOOF en F ²	0.977	0.957

El complejo **20c** también se obtuvo como un sólido cristalino de color negro. El espectro de infrarrojo (espectro 7) de este complejo es muy similar al espectro de **20b**, mostrando tres bandas en 1944, 2004 y 2067 cm⁻¹ características de las vibraciones de los carbonilos metálicos.

En el espectro de masas (espectro 8) se localiza un pico en 497 *m/z* correspondiente al ion molecular más una unidad, lo que es común cuando se utiliza la técnica FAB⁺. La composición y masa exacta determinada para este fragmento corresponde a lo esperado (C₁₅H₁₆Fe₂N₂O₆S₂ Exp.: 496.9227, Calc.: 496.9233). A partir del ion molecular, se observan cinco pérdidas sucesivas de 28 *m/z* correspondientes a los carbonilos metálicos, el pico que representa estas pérdidas se localiza en 356 *m/z*, la composición y masa exacta corresponden con lo esperado para este fragmento (C₁₀H₁₆Fe₂N₂OS₂ Exp.: 356.9481, Calc.:

356.9480). En 440 m/z se aprecia el pico base y de igual forma fue posible determinar su composición y masa exacta ($C_{13}H_{16}Fe_2N_2O_4S_2$ Exp.: 439.9258, Calc.: 439.9250).

En el espectro de RMN 1H (espectro 9) se encuentra un singulete en 1.68 ppm que corresponde a los átomos de hidrógeno de los metilos del grupo *t*-butilo, en 2.22 y 3.14 ppm se observan señales múltiples que pertenecen a los metilenos y en 2.56 ppm se localiza una señal simple, que pertenece a los átomos de hidrógeno del metilo de la cetona. Las señales de los hidrógenos de los metilos del grupo *t*-butilo así como las señales de los metilenos, se encuentran desplazadas a campo bajo con respecto a las señales en el compuesto **20**. Este comportamiento se atribuye a la coordinación del hierro y a la activación de uno de los enlaces C-S.

En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 10) se distinguen las señales correspondientes para cada uno de los átomos de carbono presentes en la molécula. En la región alifática, se localiza una señal muy intensa en 28.14 ppm que corresponde a los metilos del grupo *t*-butilo y en 71.23 ppm se ubica la señal del átomo de carbono cuaternario de este grupo. En 32.49 y 37.28 se sitúan las señales de los metilenos, todas las señales mencionadas anteriormente, no varían significativamente con las señales obtenidas para el compuesto **20**. Sin embargo, la señal del carbono alfa al grupo azo se ve desplazada hacia campo bajo $\Delta\delta=13.82$ ppm con respecto a lo observado en el compuesto **20**. Lo anterior indica el cambio de ambiente en la molécula originado por la activación del enlace C-S o bien por la participación del grupo azo para estabilizar la unidad dinuclear. Lo más sorprendente de este espectro, son las cinco señales que se observan por arriba de 200 ppm, señales características de los carbonilos metálicos que se diferencian una de otra, lo cual no es muy común en este tipo de complejos.

Para confirmar la estructura de este complejo se llevó a cabo su estudio por difracción de rayos X de monocristal, la estructura molecular y celda unitaria se presentan en las figuras 3 y 4. Las distancias y ángulos selectos para esta estructura se encuentran en la tabla 4 y los datos cristalográficos están resumidos en la tabla 3. Al igual que **20b**, el complejo **20c** presenta la formación de un anillo de seis miembros por la inserción de un átomo de hierro en uno de los enlaces C-S. Además, la estructura presenta un anillo de cinco miembros formado por el grupo azo y el átomo de hierro (Fe2) fusionado al anillo de seis miembros.

Para este complejo la distancia del enlace Fe-Fe [2.6477(6) Å] concuerda con lo informado en la literatura.³⁷ El átomo de hierro (Fe1) se encuentra enlazado a tres grupos carbonilo terminales mientras que el átomo de Fe2 sólo se encuentra enlazado a dos carbonilos y completa su esfera de coordinación por el enlace σ -N de uno de los átomos de nitrógeno (N1) del grupo azo y por un enlace σ -S (S2) del anillo del ditiolano abierto.

Nuevamente se presenta la activación de uno de los enlaces C-S originada por la inserción del fragmento dinuclear de hierro y de manera semejante a **20b**, se observan dos puentes μ -C9 y μ -S2 al fragmento dinuclear de hierro. El primero de ellos presenta distancias de enlace diferentes [Fe2-C9: 1.917(2), Fe1-C9: 2.169(2) Å], lo que indica que el átomo de carbono C9 está enlazado más fuertemente al átomo de hierro (Fe2). En el caso del puente μ -S2 no existe una diferencia entre las longitudes de enlace con los átomos de hierro [Fe2-S2: 2.2352(8), Fe1-S2: 2.2520(8) Å], lo que muestra que este puente es casi simétrico.

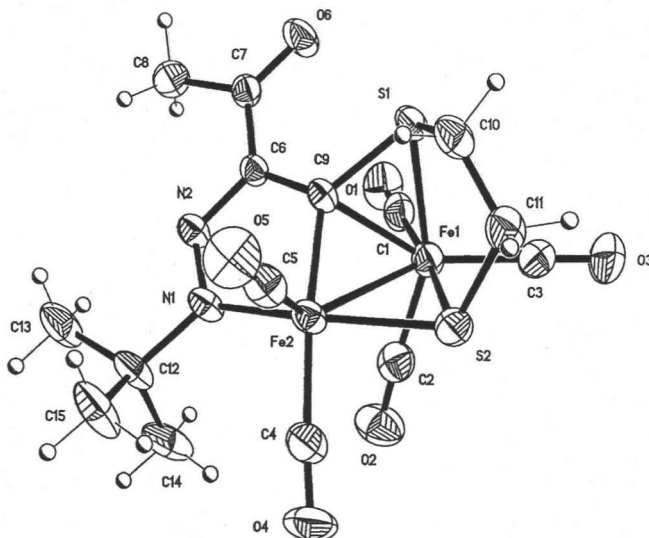


Figura 3. Proyección tipo ORTEP del complejo **20c**.

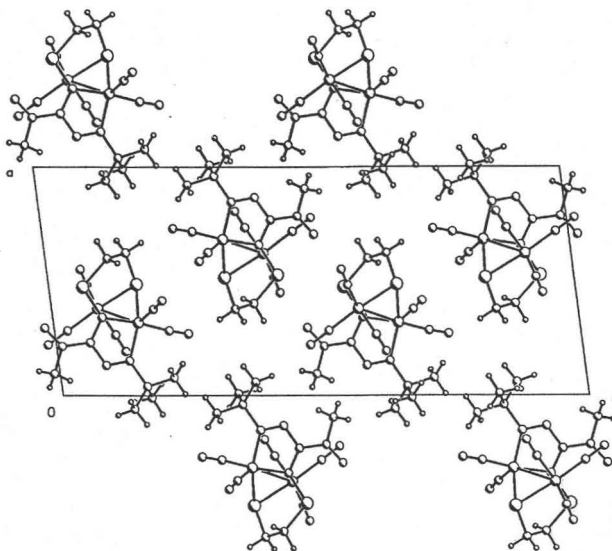


Figura 4. Celda unitaria de **20c**. El complejo cristaliza en un sistema monoclinico con los siguientes parámetros de celda $a = 10.926(1)\text{\AA}$, $b = 7.197(1)\text{\AA}$ y $c = 26.184(2)\text{\AA}$.

En la formación de complejos dinucleares a partir de hidrazonas (esquema 18), se observa, la fragmentación del enlace N-N, lo cual no sucede al utilizar un azo-compuesto alifático (20), pues la fuerza del doble enlace N=N así como las interacciones S...N y S...O³⁴ proporcionan una gran estabilidad y rigidez estructural a este compuesto, evitando así una fragmentación del enlace en el grupo azo.

Tabla 4. Distancias y ángulos selectos de 20c.

<i>Distancias de enlace (Å)</i>							
Fe(1)-C(2)	1.775(3)	S(1)-C(9)	1.738(2)	O(2)-C(2)	1.148(3)	C(6)-C(7)	1.458(3)
Fe(1)-C(3)	1.787(3)	S(1)-C(10)	1.821(2)	O(3)-C(3)	1.137(3)	C(7)-C(8)	1.496(3)
Fe(1)-C(1)	1.795(3)	S(2)-C(11)	1.803(3)	O(5)-C(5)	1.149(3)	C(10)-C(11)	1.489(3)
Fe(1)-S(1)	2.2990(8)	N(1)-N(2)	1.293(2)	O(6)-C(7)	1.221(3)	C(12)-C(13)	1.515(3)
Fe(2)-C(5)	1.727(3)	N(1)-C(12)	1.515(3)	C(6)-C(9)	1.426(3)	C(12)-C(14)	1.510(4)
Fe(2)-C(4)	1.806(3)	N(2)-C(6)	1.344(3)	C(6)-C(7)	1.221(3)	C(12)-C(15)	1.526(3)
Fe(2)-N(1)	1.948(2)	O(1)-C(1)	1.134(3)	C(6)-C(9)	1.426(3)		
<i>Ángulos de enlace (°)</i>							
C(2)-Fe(1)-C(3)	102.27(13)	S(2)-Fe(1)-Fe(2)	53.55(2)	C(9)-S(1)-Fe(1)		63.19(8)	
C(2)-Fe(1)-C(1)	90.72(14)	S(1)-Fe(1)-Fe(2)	82.44(2)	C(10)-S(1)-Fe(1)		104.70(9)	
C(2)-Fe(1)-C(9)	109.29(11)	C(5)-Fe(2)-C(4)	97.01(4)	C(11)-S(2)-Fe(2)		114.07(10)	
C(3)-Fe(1)-C(9)	147.92(11)	C(5)-Fe(2)-C(9)	96.50(12)	Fe(2)-S(2)-Fe(1)		72.32(2)	
C(1)-Fe(1)-C(9)	90.50(11)	C(4)-Fe(2)-C(9)	166.48(13)	N(2)-N(1)-C(12)		111.9(2)	
C(2)-Fe(1)-S(2)	88.01(10)	C(5)-Fe(2)-N(1)	98.24(12)	N(2)-N(1)-Fe(2)		118.46(16)	
C(3)-Fe(1)-S(2)	91.10(10)	C(4)-Fe(2)-N(1)	98.97(11)	N(1)-N(2)-C(6)		113.6(2)	
C(1)-Fe(1)-S(2)	174.13(9)	C(9)-Fe(2)-N(1)	79.56(9)	N(2)-C(6)-C(9)		115.3(2)	
C(9)-Fe(1)-S(2)	84.52(7)	C(9)-Fe(2)-S(2)	91.13(7)	N(2)-C(6)-C(7)		116.8(2)	
C(2)-Fe(1)-S(1)	154.93(10)	N(1)-Fe(2)-S(2)	157.69(7)	C(9)-C(6)-C(7)		127.9(2)	
C(3)-F(1)-S(1)	102.51(10)	C(4)-Fe(2)-Fe(1)	114.43(10)	O(6)-C(7)-C(6)		121.9(2)	
C(1)-Fe(1)-S(1)	90.98(10)	C(9)-Fe(2)-Fe(1)	53.89(7)	O(6)-C(7)-C(8)		119.5(2)	
C(3)-Fe(1)-Fe(2)	144.38(10)	N(1)-Fe(2)-Fe(1)	104.94(6)	C(6)-C(9)-S(1)		120.09(18)	
C(1)-Fe(1)-Fe(2)-	120.60(9)	S(2)-Fe(2)-Fe(1)	54.13(2)	C(6)-C(9)-Fe(2)		113.02(16)	
C(9)-Fe(1)-Fe(2)	45.58(6)	C(9)-S(1)-C(10)	103.12(11)	S(1)-C(9)-Fe(2)		126.82(14)	

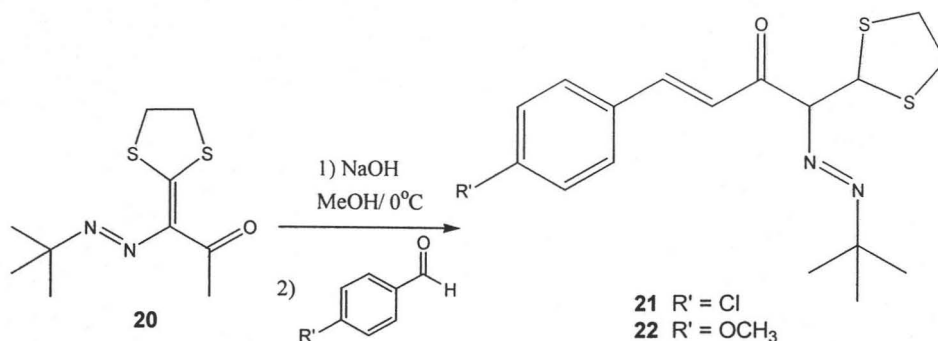
Los rendimientos con los que se obtienen los complejos de la reacción de complejación de **20** varían según el disolvente que se utilice. En la tabla 5 se muestran los rendimientos obtenidos al utilizar THF y éter como disolventes. Como se puede observar, en THF se favorece la formación del complejo **20a**, mientras que en éter se favorece la formación del complejo dinuclear **20c**. En tanto que el rendimiento del complejo dinuclear **20b** no se ve afectado por el cambio de disolvente.

Tabla 5

Complejo	Rendimiento (%)	
	THF	Éter
20a	65.6	4.0
20b	16.4	17.0
20c	1.0	27.5

Estos resultados indican que el THF favorece la activación del segundo enlace C-S para generar el complejo **20a** a expensas del complejo **20c**. Lo que sugiere que éste último es el intermediario en la reacción de activación total de enlaces C-S.

Con el propósito de modificar la reactividad del ligante **20** hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, se llevó a cabo la extensión de la conjugación de este compuesto, para lo cual se sintetizaron los compuesto **21** y **22** mediante una reacción de condensación entre el compuesto **20** y dos diferentes benzaldehídos en presencia de hidróxido de sodio (esquema 24).



Esquema 24

El compuesto **21** se obtuvo como un sólido de color naranja con un 55% de rendimiento. En su espectro de infrarrojo (espectro 11) muestra bandas en 2973 cm^{-1} características de vibraciones carbono-hidrógeno, una banda de intensidad débil en 1645 cm^{-1} asociada a la vibración del carbonilo y una banda en 1411 cm^{-1} asignada al doble enlace carbono-carbono.

En el espectro de masas (espectro 12) se encuentra el ion molecular en 366 m/z que corresponde al peso molecular esperado para este compuesto.

En el espectro de RMN ^1H (espectro 13) se distingue una señal simple en 1.42 ppm, cuya integración, corresponde a los 9 hidrógenos del grupo *t*-butilo, dos señales múltiples en 3.18 y 3.29 ppm que integran para los 4 hidrógenos de los metilenos, en 7.78 y 7.98 ppm se distingue un sistema AB cuya integración coincide con los 2 átomos hidrógeno asignados al doble enlace entre la cetona y el grupo fenilo, además la constante de acoplamiento ($J = 17.14$ Hz) corresponde con la de un sistema *trans*. Finalmente, en 7.35 y 7.53 ppm se aprecia claramente un sistema AA'BB' derivado del sistema aromático, con una integración de 4 hidrógenos y una constante de acoplamiento de 8.6 Hz.

En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 14) destaca una señal en 28.25 ppm correspondiente a los metilos del grupo *t*-butilo, se observan dos señales en 36.6 y 36.9 ppm que pertenecen a los carbonos de los metilenos, la señal del carbono cuaternario del *t*-butilo se observa en 67.57 ppm. En 135.64 aparece la señal del carbono *ipso* al doble enlace; las señales de los carbonos *orto*, *meta* y *para* al carbono *ipso* se localizan en 129.47, 129.13 y 134.37 ppm respectivamente. La señal del carbono alfa al grupo *azo* se encuentra en 139.99 ppm, en tanto que la señal del carbono que está unido a los dos átomos de azufre se sitúa en 161.07 ppm; en 123.67 y 140.68 ppm se localizan las señales del doble enlace entre el grupo carbonilo y el fenilo, finalmente en 185.09 ppm se observa la señal del carbono del carbonilo.

Para el compuesto **21** se obtuvieron cristales adecuados para realizar su estudio de difracción de rayos X de monocristal, la estructura molecular y la celda unitaria se muestran en las figuras 5 y 6. Las distancias y ángulos selectos de la estructura se encuentran en la tabla 6 y los datos cristalográficos están resumidos en la tabla 7.

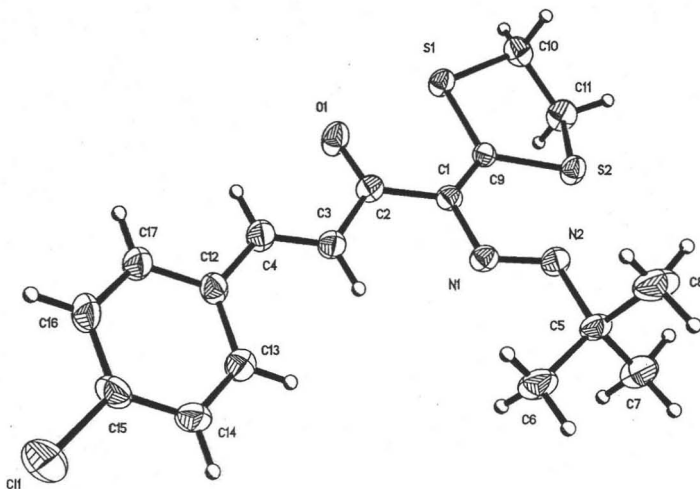


Figura 5. Proyección tipo ORTEP de **21**.

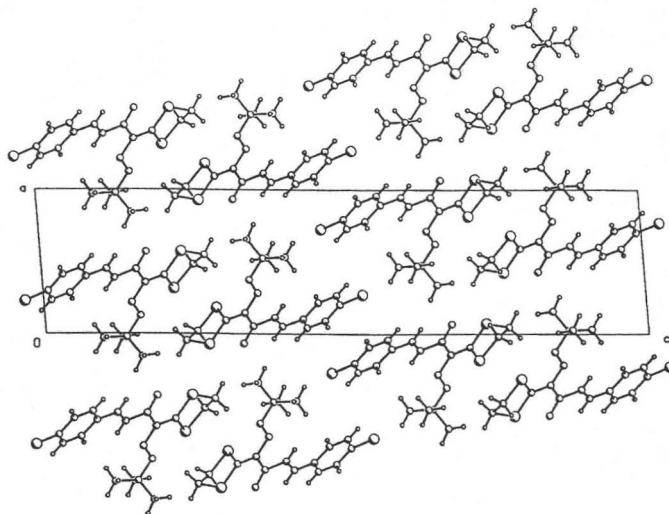


Figura 6. Celda unitaria de **21**. El complejo cristaliza en un sistema monoclinico con los siguientes parámetros de celda $a= 10.926(1)\text{Å}$, $b= 7.197(1)\text{Å}$ y $c= 26.184(2)\text{Å}$.

De la estructura obtenida, se confirma que los átomos de hidrógeno del doble enlace entre los grupos fenilo y carbonilo se encuentran en una disposición *trans*. Además, el enlace C3-C4 [$1.310(5)\text{ Å}$] tiene una longitud que concuerda con lo informado en la literatura³⁸ para un doble enlace C=C.

Tabla 6. Distancias y ángulos selectos de 21.

<i>Distancias de enlace (Å)</i>							
C(1)-C(15)	1.736(4)	N(1)-C(1)	1.409(4)	C(3)-C(4)	1.310(5)	C(12)-C(17)	1.382(5)
S(1)-C(9)	1.746(3)	N(2)-C(5)	1.489(4)	C(4)-C(12)	1.460(5)	C(12)-C(13)	1.393(5)
S(1)-C(10)	1.806(4)	O(1)-C(2)	1.224(4)	C(5)-C(8)	1.512(5)	C(13)-C(14)	1.367(5)
S(2)-C(9)	1.731(3)	C(1)-C(9)	1.375(4)	C(5)-C(6)	1.518(5)	C(14)-C(15)	1.375(5)
S(2)-C(11)	1.818(3)	C(1)-C(2)	1.462(5)	C(5)-C(7)	1.521(6)	C(15)-C(16)	1.373(6)
N(1)-N(2)	1.239(4)	C(2)-C(3)	1.485(4)	C(10)-C(11)	1.487(5)	C(16)-C(17)	1.378(5)
<i>Ángulos de enlace (°)</i>							
C(9)-S(1)C(10)	95.94(16)	C(3)-C(4)C(12)	127.1(3)	C(10)-C(11)-S(2)	107.5(3)		
C(9)-S(2)-C(11)	95.13(11)	N(2)-C(5)-C(8)	104.3(3)	C(17)-C(12)-C(13)	117.5(3)		
N(2)-N(1)-C(1)	116.0(3)	N(2)-C(5)-C(6)	113.8(3)	C(17)-C(12)-C(4)	119.6(3)		
N(1)-N(2)-C(5)	115.0(3)	C(8)-C(5)-C(6)	111.5(4)	C(13)-C(12)-C(4)	122.9(3)		
C(9)-C(1)-N(1)	123.8(3)	N(2)-C(5)-C(7)	106.3(3)	C(14)-C(13)-C(12)	121.3(4)		
C(9)-C(1)-C(2)	121.9(3)	C(8)-C(5)-C(7)	110.3(4)	C(13)-C(14)-C(15)	119.8(4)		
N(1)-C(1)-C(2)	114.3(3)	C(6)-C(5)-C(7)	110.4(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.5(3)		
O(1)-C(2)-C(1)	121.6(3)	C(1)-C(9)-S(2)	123.9(2)	C(16)-C(15)-C(1)	119.2(3)		
O(1)-C(2)-C(3)	120.9(3)	C(1)-C(9)-S(1)	121.5(2)	C(14)-C(15)-C(1)	120.2(3)		
C(1)-C(2)-C(3)	117.5(3)	S(2)-C(9)-S(1)	114.55(17)	C(15)-C(16)-C(17)	119.1(4)		
C(4)-C(3)-C(2)	122.3(3)	C(11)-C(10)-S(1)	107.5(2)	C(16)-C(17)-C(12)	121.8(3)		

Tabla 7. Datos cristalográficos de 21.

Compuesto	21
Fórmula	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ OS ₂
Peso molecular (g/mol)	366.91
Descripción	Agujas amarillas
Tamaño del cristal (mm)	0.444 x 0.064 x 0.054
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Parámetros de celda	a=8.357(1) α=90 b=6.177(1) β=95.403(2) c=35.094(1) γ=90
Volumen (Å ³)	1803.5(4)
Z	4
D _{calc.} (Mg/m ³)	1.351
No. Reflex. Colect.	13953
No. Reflex. Ind.	3177
Dato/parámetros	3177/211
R _{int}	0.0443
R1, wR2 [I > 2 σ(I)]	0.0622/ 0.1581
R1, wR2 [todos los datos]	0.0780/ 0.1696
GOOF en F ²	1.007

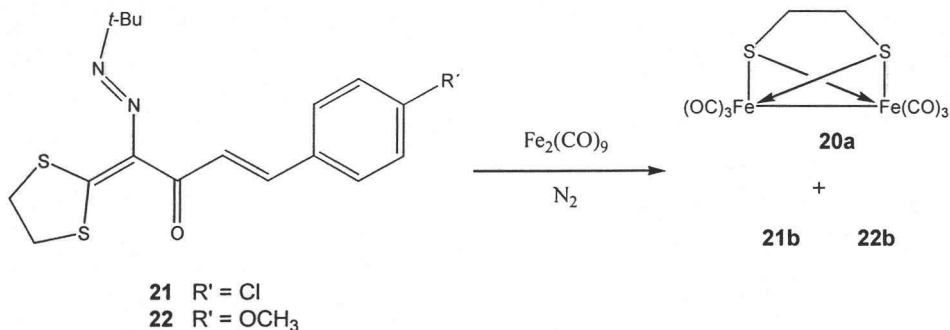
El compuesto **22** se obtuvo como un sólido naranja con un rendimiento de 94%, el espectro de infrarrojo de este compuesto (espectro 15) muestra bandas de 2837 a 2969 cm⁻¹ originadas por las vibraciones carbono-hidrógeno, una banda fina en 1641 cm⁻¹ de la vibración del carbonilo y dos bandas en 1405 y 1572 cm⁻¹ de las vibraciones del doble enlace carbono-carbono. En el espectro de masas (espectro 16) se observa el ion molecular en 362 *m/z* que corresponde al peso molecular esperado.

En el espectro de RMN ¹H (espectro 17) se observa una señal simple en 1.43 ppm, cuya integración corresponde a los 9 hidrógenos del grupo *t*-butilo; dos señales múltiples en 3.14 y 3.25 ppm que integran para los 4 hidrógenos de los metilenos; en 7.81 y 7.91 ppm se observa un sistema AB, cuya integración pertenece a los 2 átomos de hidrógeno del doble enlace entre los grupos carbonilo y fenilo; de manera similar a **23**, la constante de acoplamiento (*J* = 15.96

Hz) indica una disposición *trans* para el doble enlace. Por último, se localiza un sistema AA'BB' derivado de una sustitución *para* en el anillo aromático entre 6.9 y 7.56 ppm, con una integración de 4 hidrógenos y una constante de acoplamiento de 8.6 Hz.

En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 18) se localiza una señal en 28.23 ppm que pertenece a los metilos del grupo *t*-butilo, se distinguen dos señales en 36.61 y 36.89 ppm correspondientes a los metilenos, en 55.39 ppm se encuentra la señal del carbono del grupo metoxilo, mientras que la señal del carbono cuaternario del grupo *t*-butilo se observa en 67.47 ppm; en 128.63 ppm se sitúa la señal del carbono *ipso* al doble enlace, las señales de los carbonos *orto*, *meta* y *para* se localizan en 129.99, 114.36 y 160.34 ppm respectivamente. La señal del carbono alfa al grupo *azo* aparece en 140.05 ppm, en tanto que la señal del carbono que esta unido a los dos átomos de azufre se sitúa en 161.19 ppm; en 120.8 y 142.15 se localizan las señales del doble enlace entre los grupos carbonilo y fenilo. Finalmente en 185.44 ppm se observa la señal del carbono del carbonilo.

Una vez sintetizados y caracterizados totalmente estos dos compuestos, se realizaron las correspondientes reacciones de complejación con la finalidad de evaluar la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ frente a este tipo de sistemas. Los resultados indican la formación de por lo menos dos productos, sin embargo, sólo se logró la caracterización de uno de ellos, encontrándose que se trataba del complejo de fragmentación **20a** esperado (esquema 25).



Esquema 25

Debido a la inestabilidad y a las pequeñas cantidades en que se obtuvieron los otros productos, únicamente se realizaron espectros de infrarrojo para su caracterización.

En el espectro de infrarrojo del compuesto **21b** (espectro 19) se distinguen cuatro bandas de intensidad media en la región de 1956 a 2066 cm^{-1} asignadas a vibraciones de carbonilos metálicos. De manera similar, el compuesto **22b** (espectro 20) presentó bandas de mediana intensidad en la región de 2000 a 20072 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de carbonilos metálicos, además de una banda ancha en 3409.54 cm^{-1} característica de aminas o alcoholes.

Aunque no fue posible determinar el peso molecular para estos complejos, las características de inestabilidad que presentan y por las bandas de carbonilos metálicos observadas en infrarrojo, se puede pensar que éstos, son complejos de hierro y que probablemente presenten una estructura dinuclear que de origen al complejo de activación total de enlaces C-S (**20a**).

5. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron los compuestos **20** ($C_{10}H_{16}N_2OS_2$), **21** ($C_{17}H_{19}ClN_2OS_2$), y **22** ($C_{18}H_{22}N_2O_2S_2$), en buenos rendimientos, caracterizándose totalmente estos compuestos por las técnicas espectroscópicas convencionales, confirmándose la estructura de **21** por difracción de rayos X de monocristal.
- Se llevó a cabo la reacción de complejación del compuesto **20**, encontrándose la formación de tres complejos (**20a**, **20b** y **20c**). Se logró el aislamiento, purificación y caracterización de los productos obtenidos.
- Los resultados indican la activación del enlace carbono-azufre generando:
 - dos complejos dinucleares (**20b**, **20c**) y
 - un complejo de activación total de los enlaces carbono-azufre en el compuesto de inicio (**20a**).
- Para los complejos **20b** y **20c** también se realizó su estudio por difracción de rayos X de monocristal; en los dos casos se observa la inserción de un átomo de hierro por ruptura del enlace carbono-azufre. En el complejo **20b** la esfera de coordinación para uno de los átomos de hierro (Fe6) se completa por la coordinación del átomo de oxígeno del carbonilo, mientras que para el complejo **20c** la esfera de coordinación de uno de los átomos de hierro (Fe2) se completa por la coordinación de uno de los átomos de nitrógeno del grupo azo.
- Se realizaron las reacciones de complejación de los compuestos **21** y **22**, obteniéndose en ambos casos el complejo de activación total de enlaces carbono-azufre (**20a**). Se evidenció la existencia de otros complejos de hierro por las bandas de absorción que presentaron sus espectros de infrarrojo. Sin embargo, por su inestabilidad no fue posible caracterizarlos totalmente.

6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ D. H. R. Barton, A. A. L. Gunatilaka, T. Nakanishi, H. Patin, D. D. Widdwson, B. R. Worth, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1976**, 821.
- ² B. L. Goodall, *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63, 191.
- ³ Stephen G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, 304.
- ⁴ G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 100, 273.
- ⁵ L. Vaska, J. W. Di Luzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 1262.
- ⁶ G. E. Coates, *Organometallic compounds*. 2^a ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, **1960**.
- ⁷ L. S. Hegedus, R. Imwinkelreid, M. Alarid-Sargent, D. Drorak, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1109.
- ⁸ C. Ortega, R. Gutiérrez, P. Sharma, E. Gómez, A. Toscano, J. López, G. Penieres, C. Álvarez, *Trends in Organomet. Chem.*, **2002**, 4, 19.
- ⁹ L. G. Wade, *Química Orgánica*, 2^a ed. Prentice-Hall, México, **1993**.
- ¹⁰ A. Thullier, J. Viallé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1959**, 1398.
- ¹¹ I. Shahak, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 43, 4207.
- ¹² F. C. V. Larsson, S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **1972**, 28, 5341.
- ¹³ A. J. Pearson, *Iron Compounds in Organic Synthesis*, Academic Press, 1.
- ¹⁴ Patai, *The Chemistry of the metal-carbon bond*, V4, John Wiley & Sons, **1987**.
- ¹⁵ L. S. Hegedus, *Transition metals in the synthesis of complex organic molecules*, University Science Books, **1994**, 37.
- ¹⁶ H. B. Jonassen, W. B. Kirch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 1279.
- ¹⁷ A. N. Nesmeyanov, K. Almed, L. V. Rybin, M. I. Ribinskaya, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 10, 121.
- ¹⁸ J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 39, 329.
- ¹⁹ G. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 97, 3538.

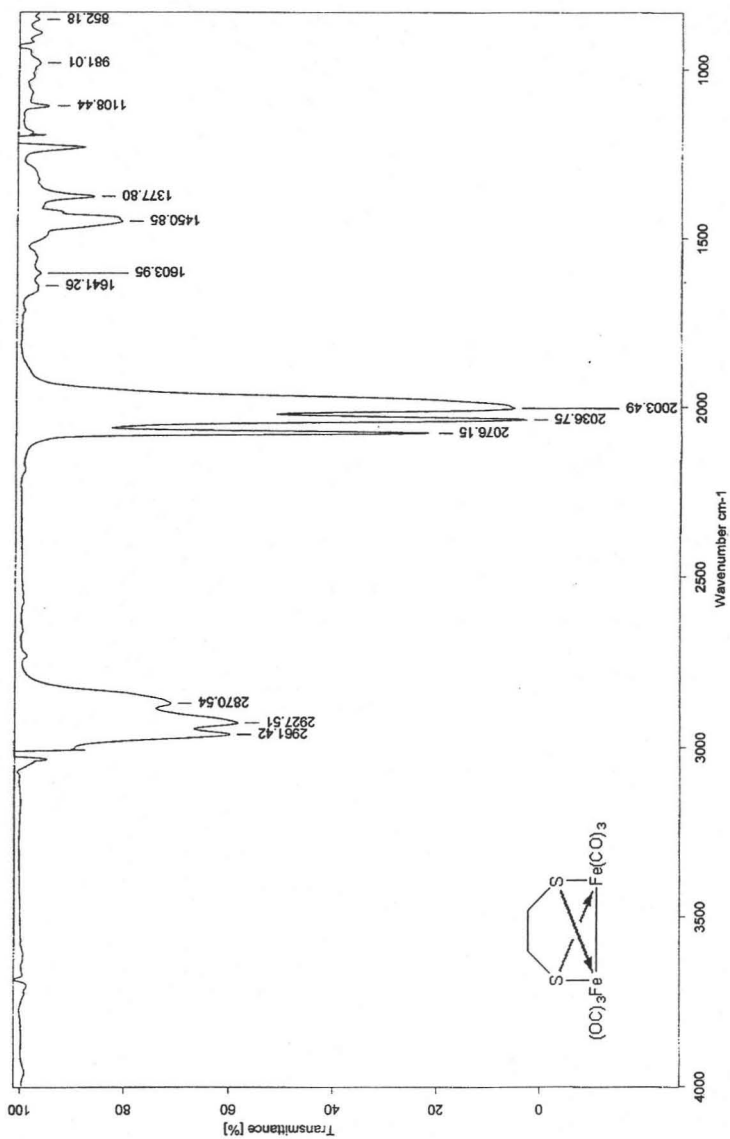
- ²⁰ T. N. Danks, S. E. Thomas, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 29, 1425.
- ²¹ S. Otsuka, T. Yashida, A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 20.
- ²² a) H. J. Knölker, E. Baum, P. Gonser, G. Rohde, H. Röttele, *Organometallics*, **1998**, 17, 3916.
- b) S. U. Son, K. H. Park, Y. K. Chung, *Organometallics*, **2002**, 5072.
- ²³ J. G. Yin, J. B. Chen, W. H. Xu, Z. Y. Zhang, Y. Q. Tang, *Organometallics*, **1988**, 7, 21.
- ²⁴ T. N. Danks, S. E. Thomas, *J. Chem Soc., Perkin Trans.*, **1990**, 761.
- ²⁵ R. G. Little, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1392.
- ²⁶ H. Bernhard, V. Heinrich, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 460, C19.
- ²⁷ C. Álvarez, R. Gutiérrez, R. Toscano, M. Moya, L. Velasco, R. Rosas, R. Tapia, G. Penieres, *J. Coord. Chem.*, **1999**, 48, 383.
- ²⁸ C. Álvarez-Toledano, J. Enríquez, R. Toscano, M. Martínez-García, E. Cortés-Cortés, Y. Osornio, O. García, R. Gutiérrez-Pérez, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 577, 38.
- ²⁹ F. Ortega-Jiménez, M. C. Ortega-Alfaro, J. G. López-Cortés, R. Toscano, E. Peña-Cabrera, C. Álvarez-Toledano, *Organometallics*, **2000**, 19, 4127.
- ³⁰ C. Álvarez-Toledano, R. Gutiérrez-Pérez, R. Toscan, M. Moya-Cabrera, T. Haquet, M. C. Ortega, A. Cabrera, *Polyhedron*, **2001**, 20, 215.
- ³¹ E. H. Braye, W. Hübel, *Inorg. Synth.*, **1966**, 8, 178.
- ³² A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Canalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435.
- ³³ G. M. Sheldrick, SHELXL-97 Program for refinement of crystal structures, University of Goettingen, Germany.
- ³⁴ Ma. del Carmen Ortega Alfaro. Estudio de la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ frente a ligantes α, β -insaturados. Nuevos arreglos estructurales. Tesis de Doctorado, UNAM. **2004**.
- ³⁵ L. F. Dahl, C. H. Wei, *Inor. Chem.*, **1963**, 2, 328.

³⁶ a) F. Dahl, C. H Suan, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1.

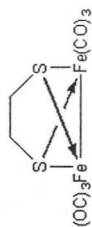
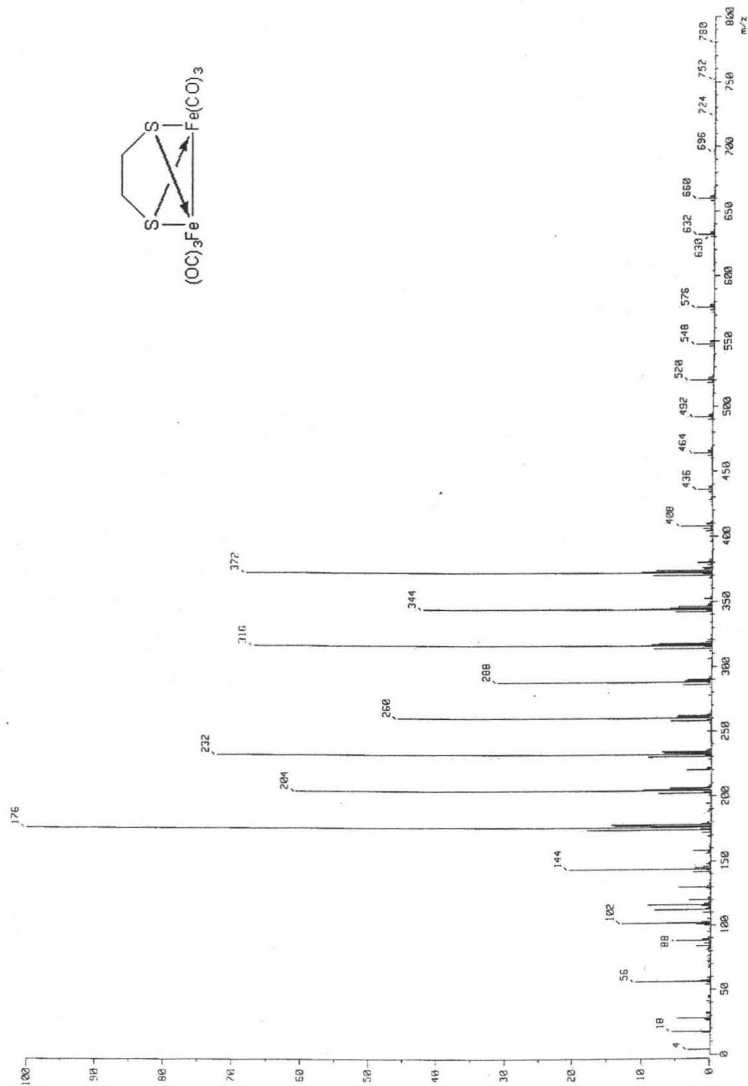
b) D. L. Hughes, G. L. Leigh, D. Paulson, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 120, 191.

³⁷ L. Markó, B. Markó-Monostyory in *Organometallic Chemistry. The organic chemistry of iron*. Ed. E. A. Koerner von Gurtorf, F. W. Grevels, I. Fischerler, V2, Academic Press, New York, **1981**.

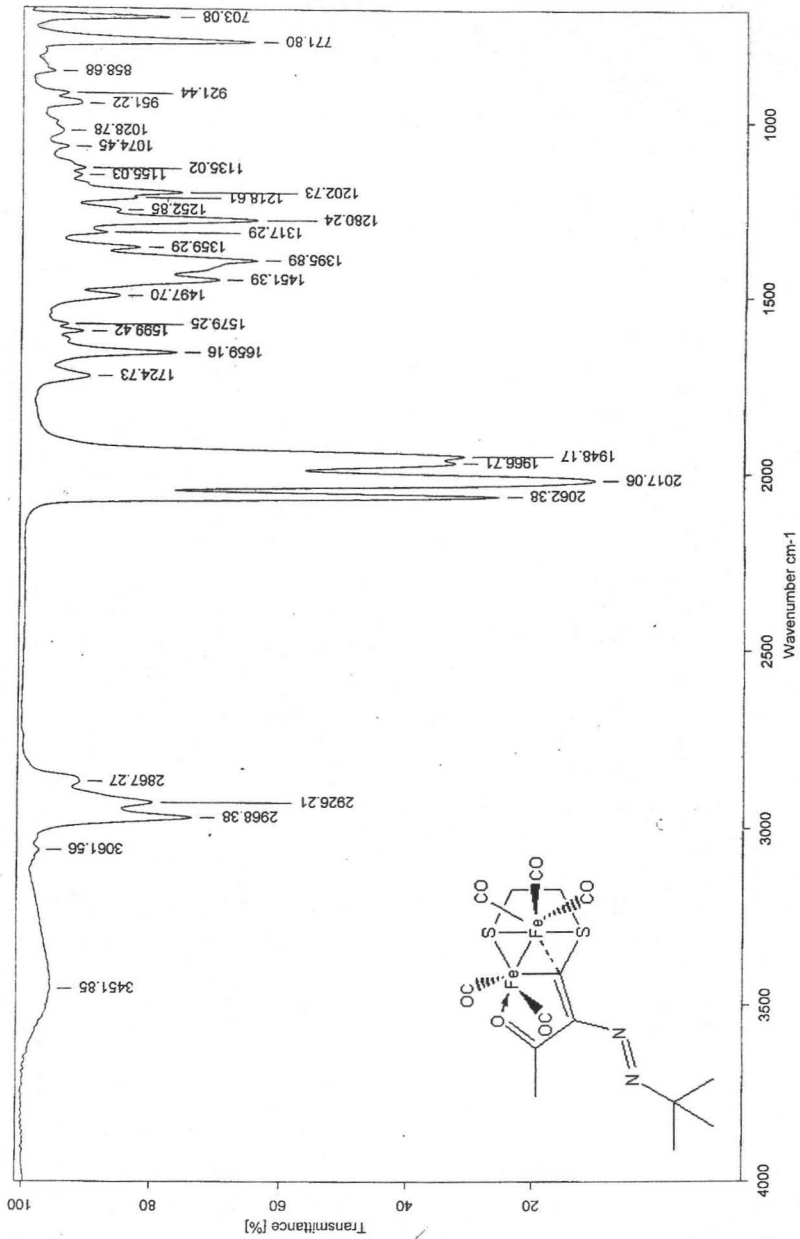
³⁸ Patai, *The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, John Wiley & Sons, **1970**.



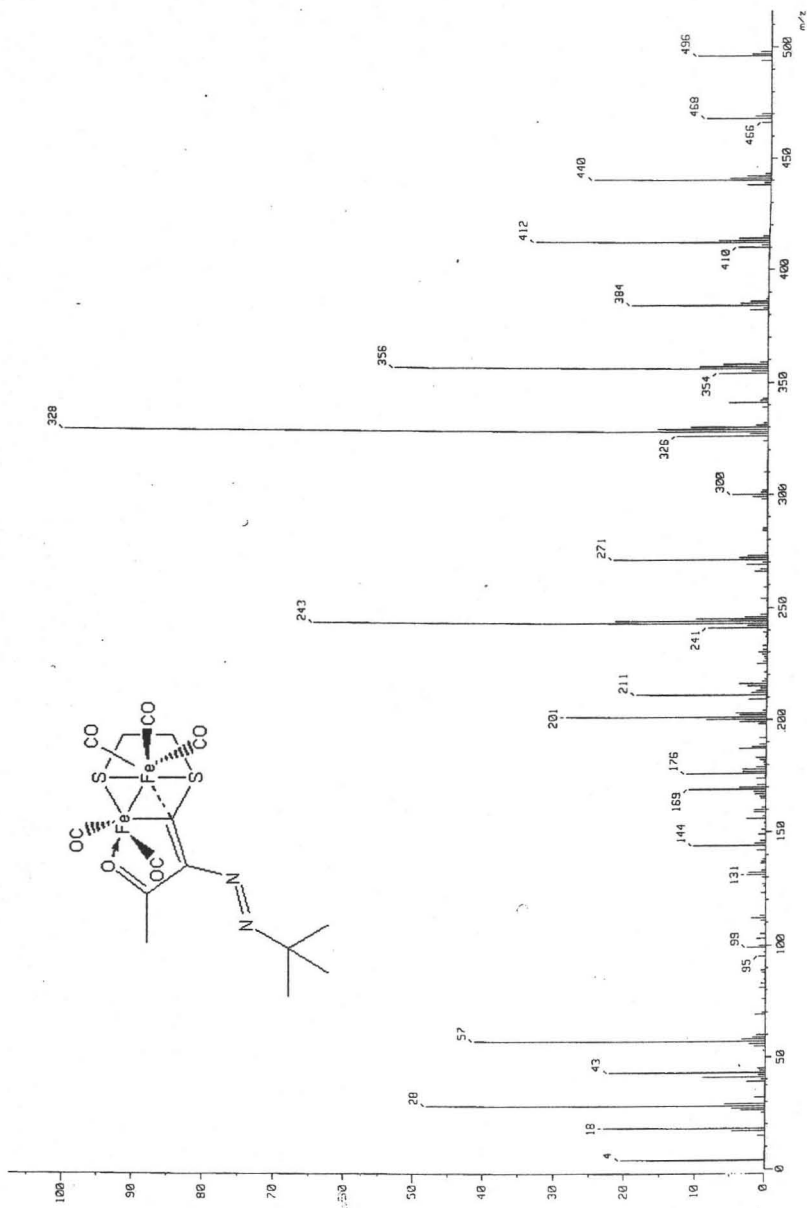
Espectro 1. Espectro de IR del compuesto 20a.



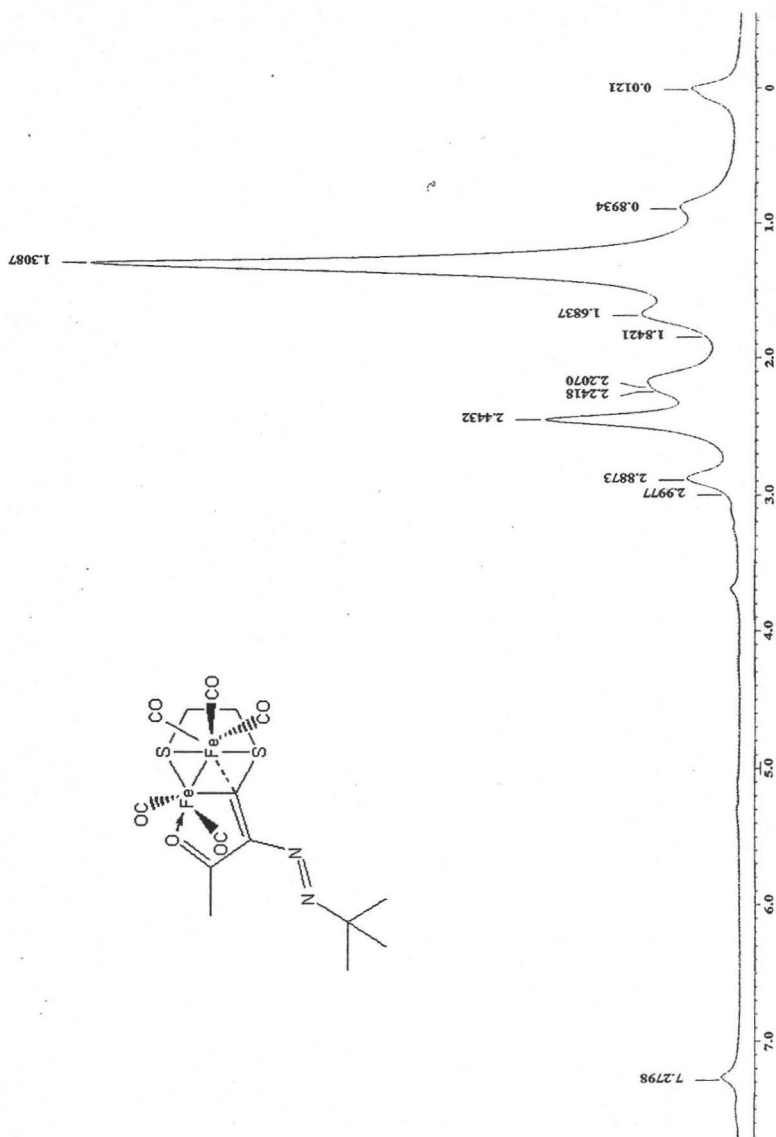
Espectro 2. Espectro de masas del compuesto 20a.



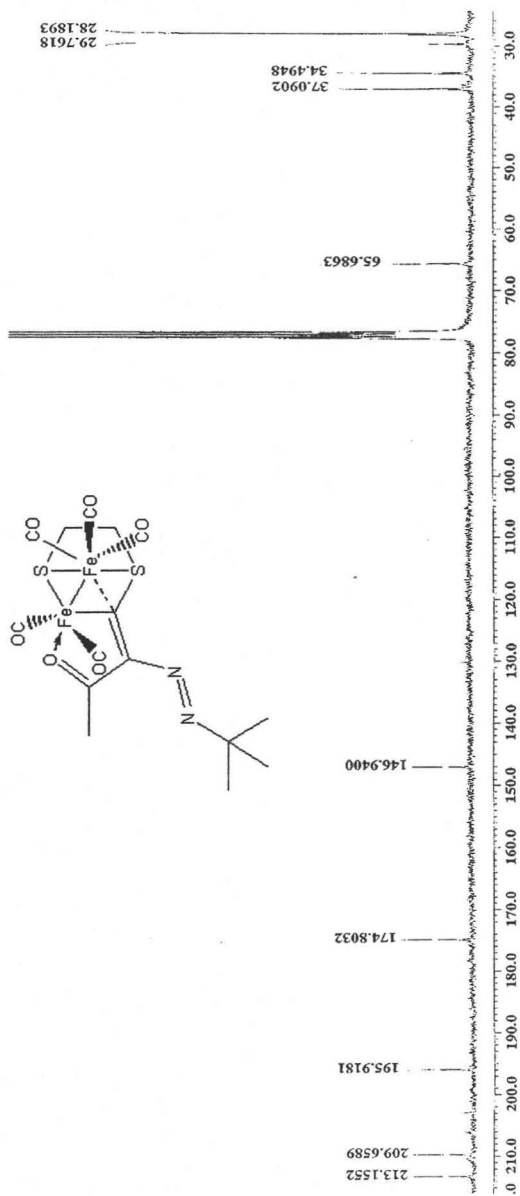
Espectro 3. Espectro de IR del compuesto 20b.



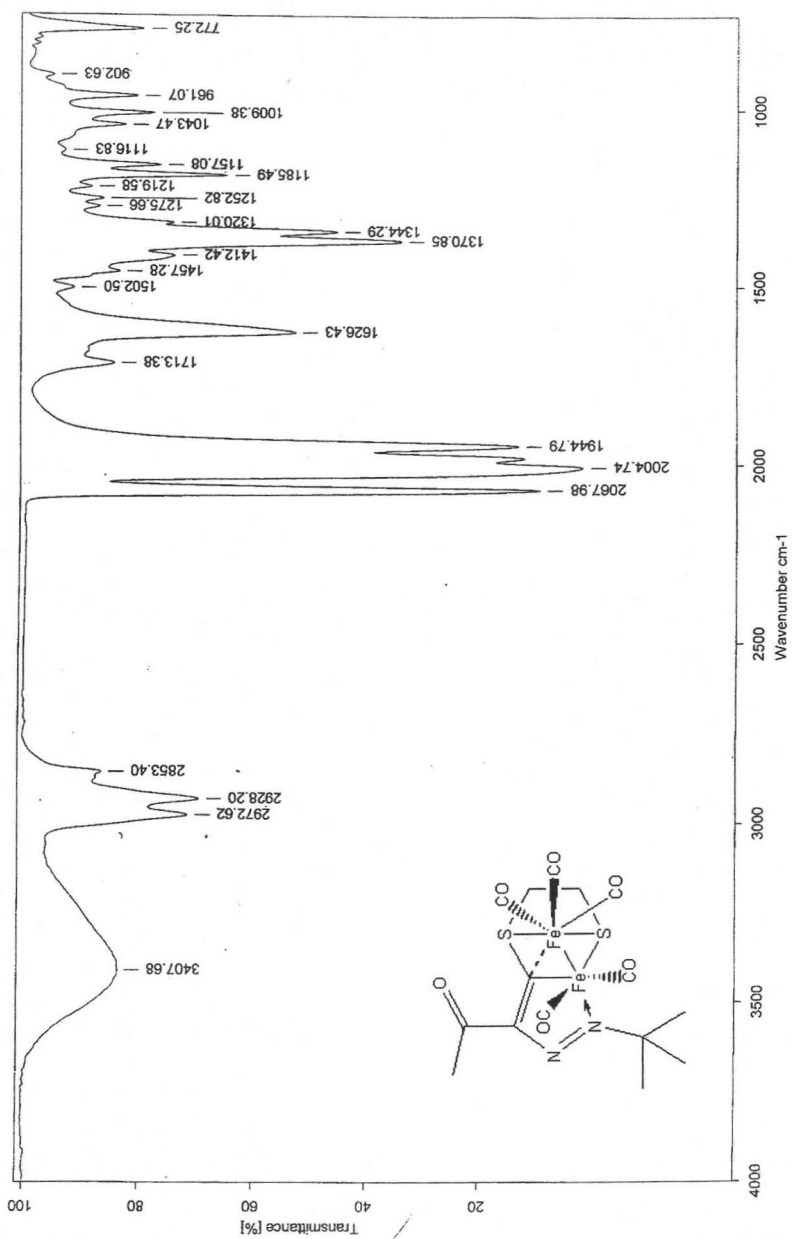
Espectro 4. Espectro de masas del compuesto 20b.



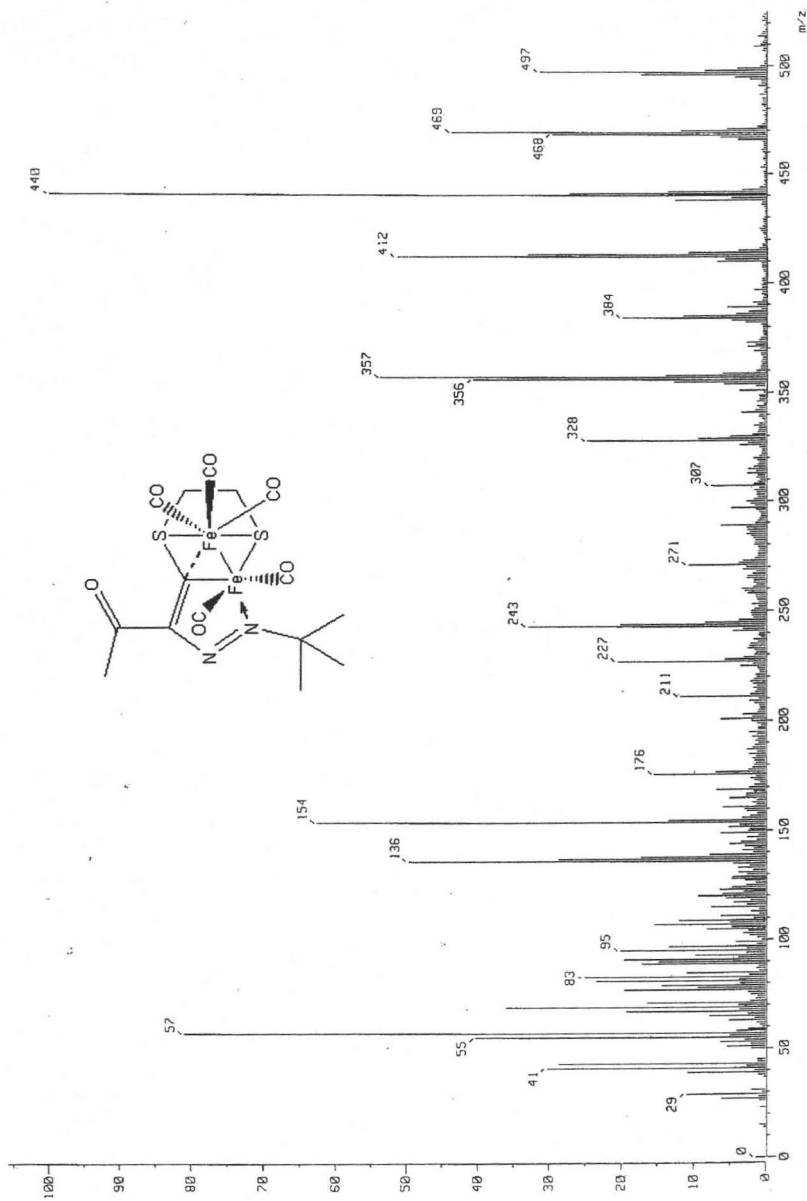
Espectro 5. Espectro RMN ^1H del compuesto 20b.



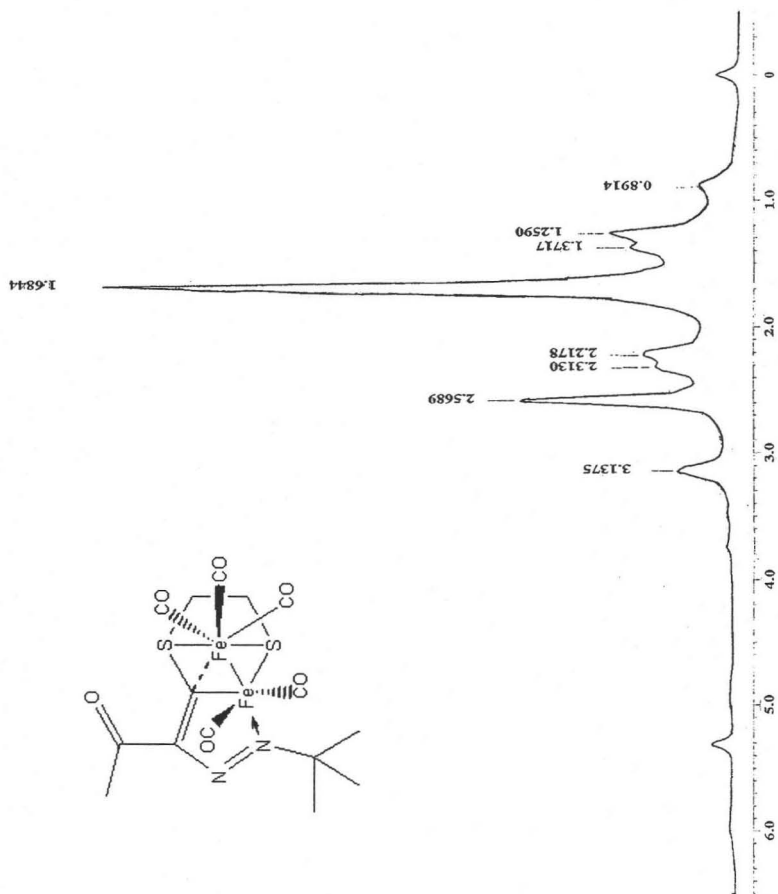
Espectro 6. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 20b.



Espectro 7. Espectro de IR del compuesto 20c.

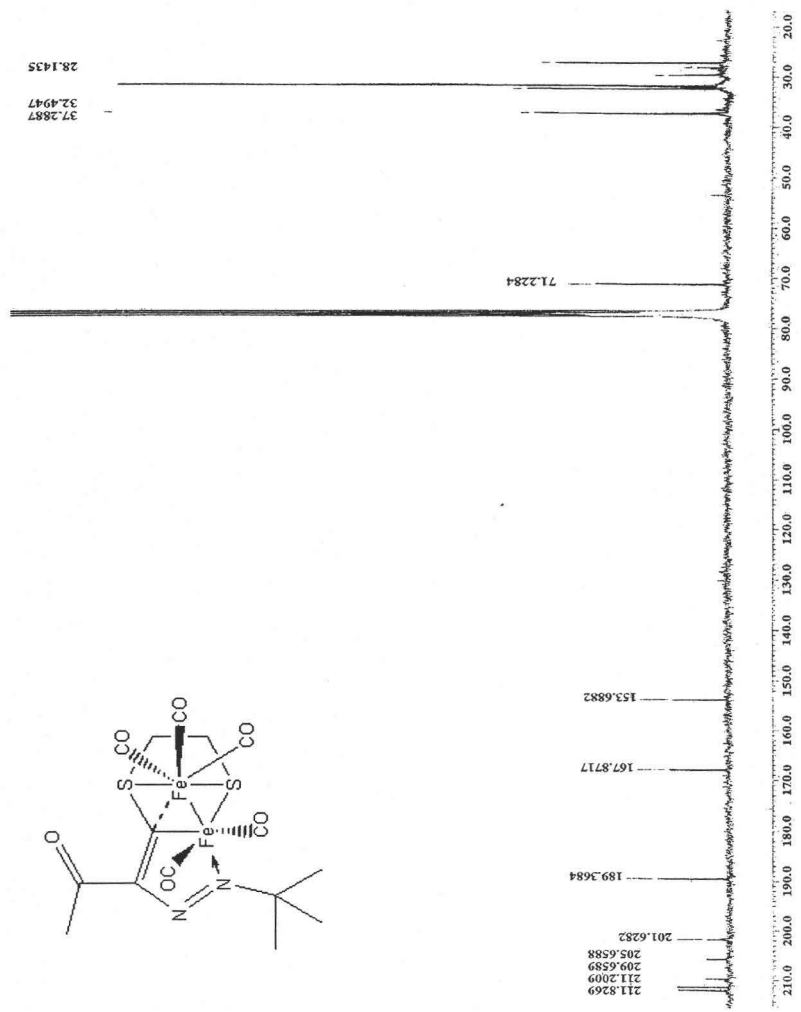


Espectro 8. Espectro de masas del compuesto 20c.

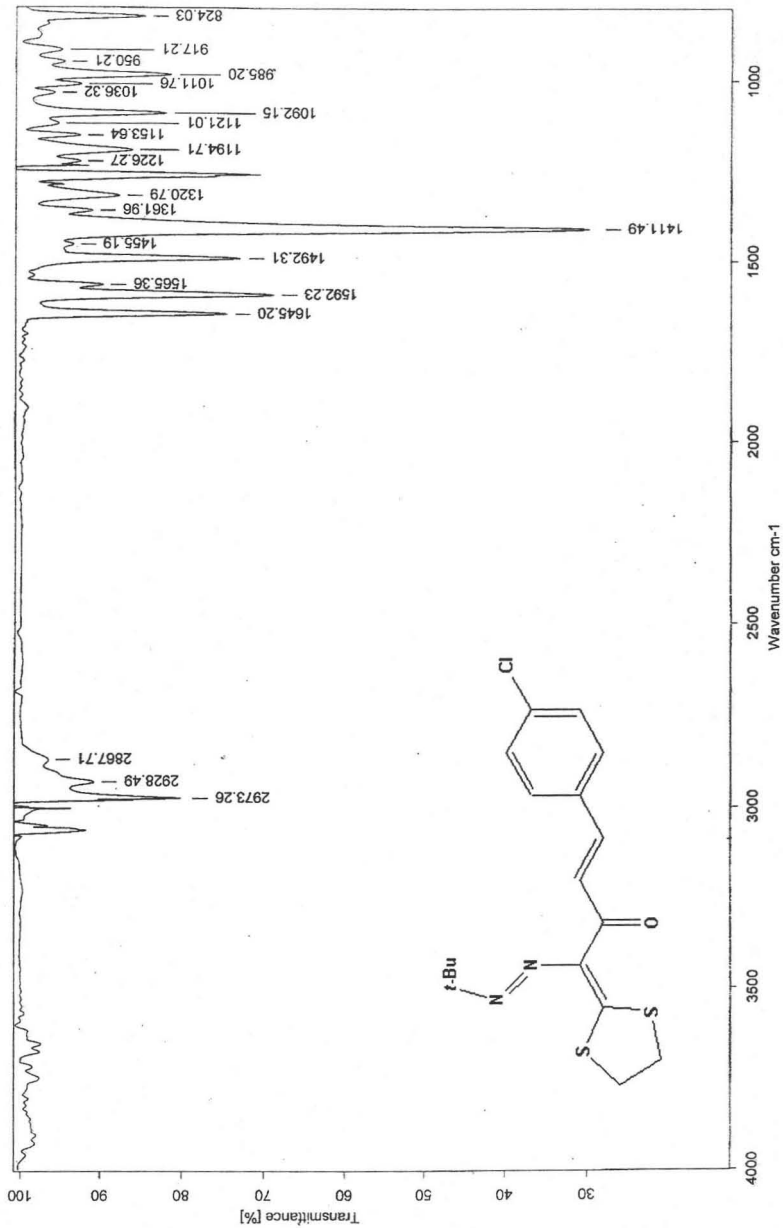


Espectro 9. Espectro RMN ^1H del compuesto 20c.

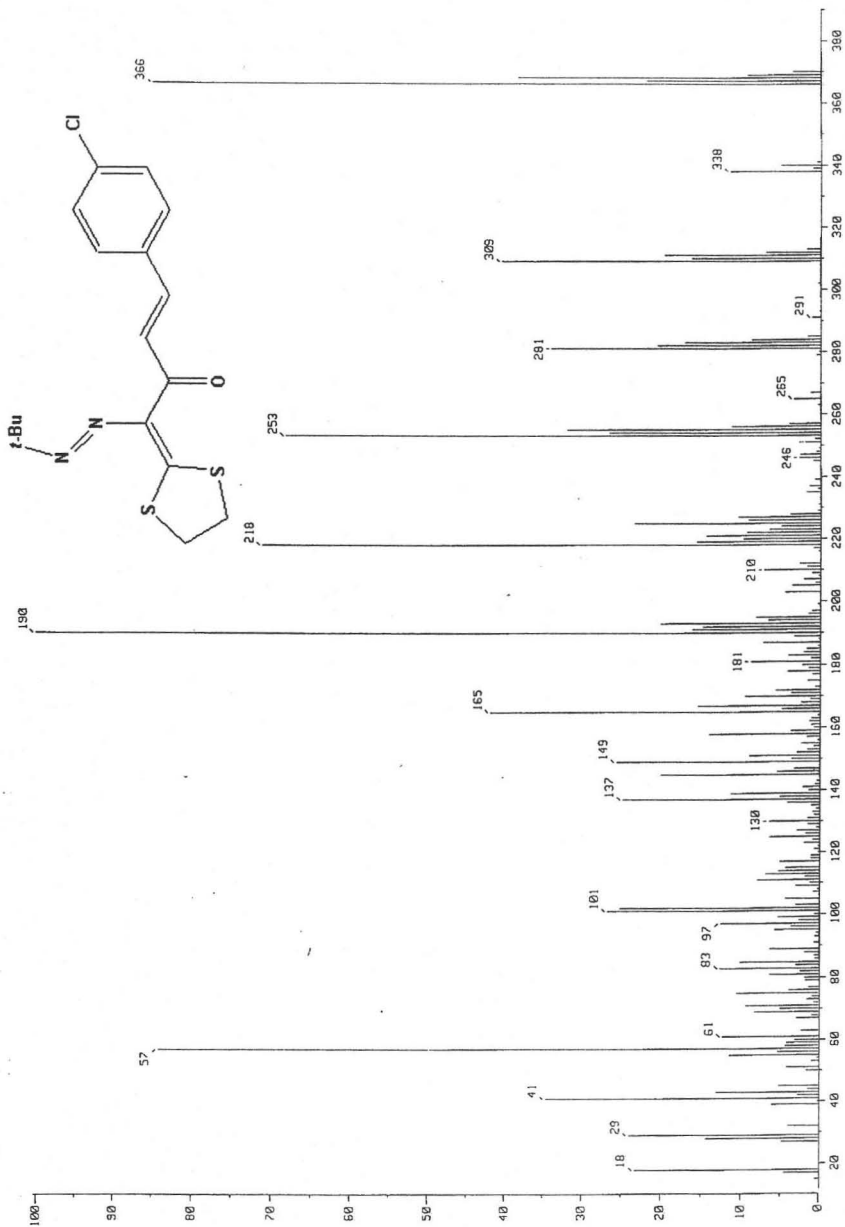
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



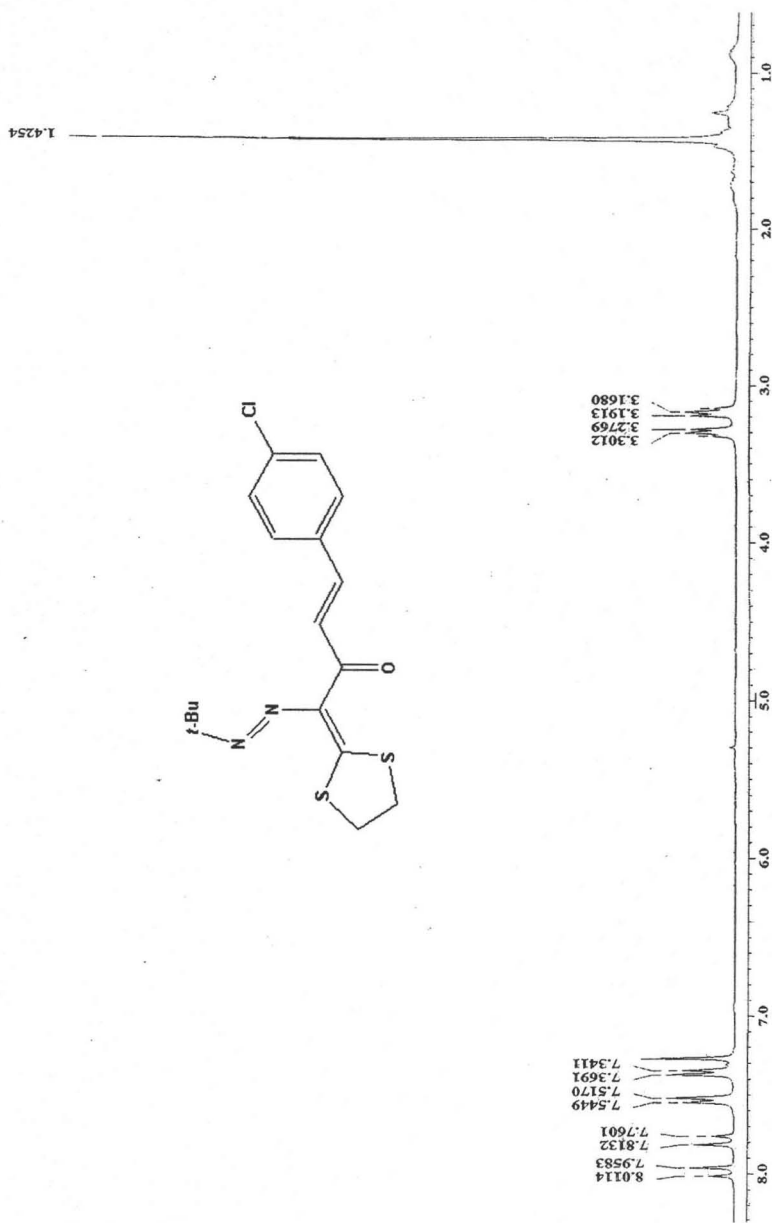
Espectro 10. Espectro de RMN ¹³C del compuesto 20c.



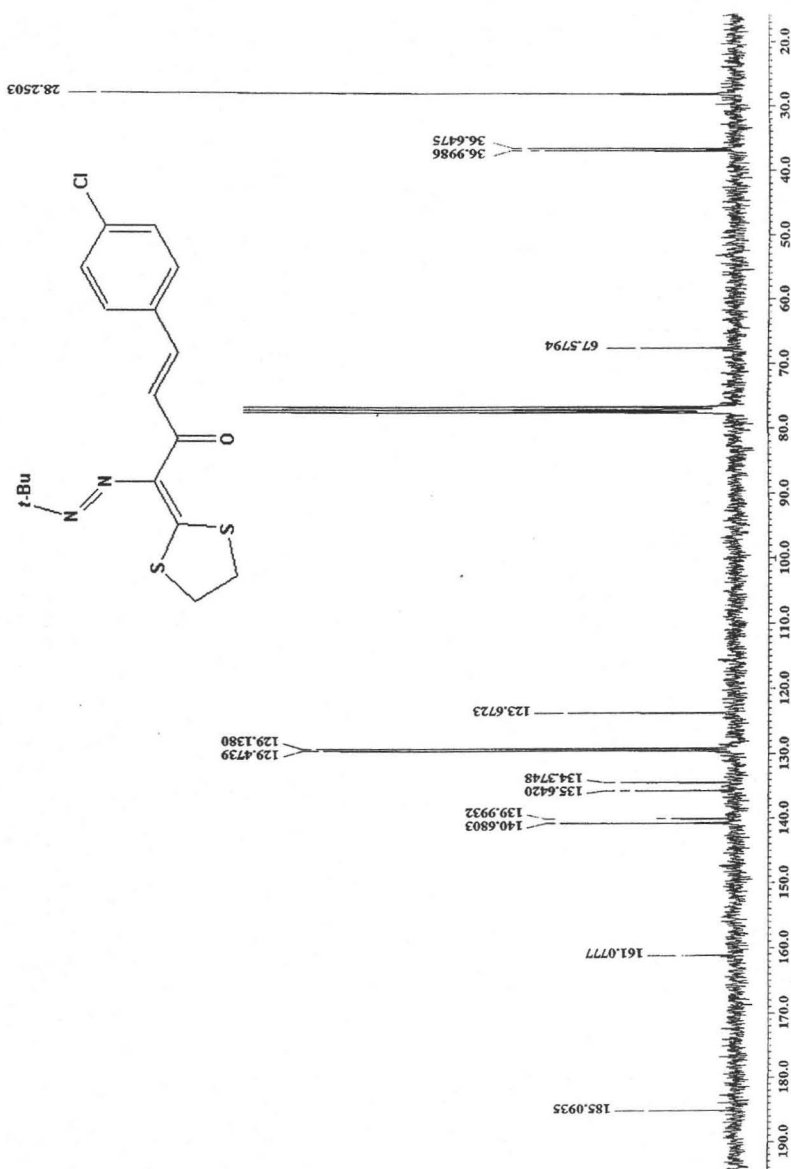
Espectro 11. Espectro de IR del compuesto 21.

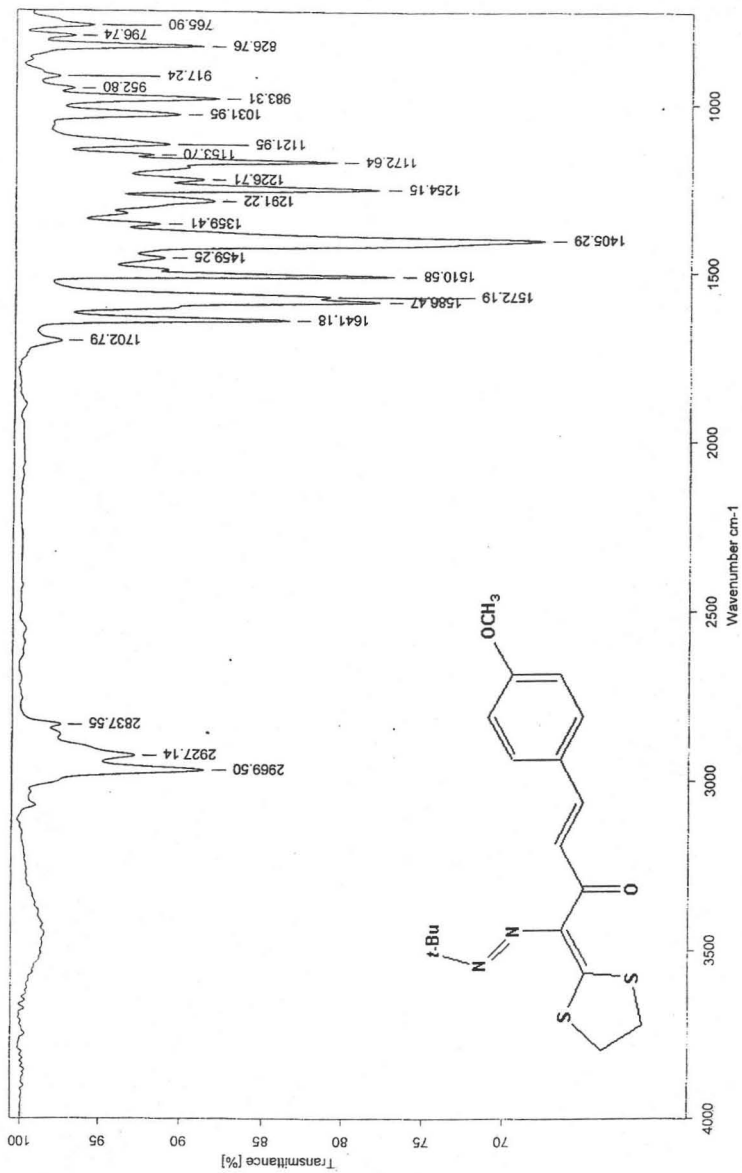


Espectro 12. Espectro de masas del compuesto 21.

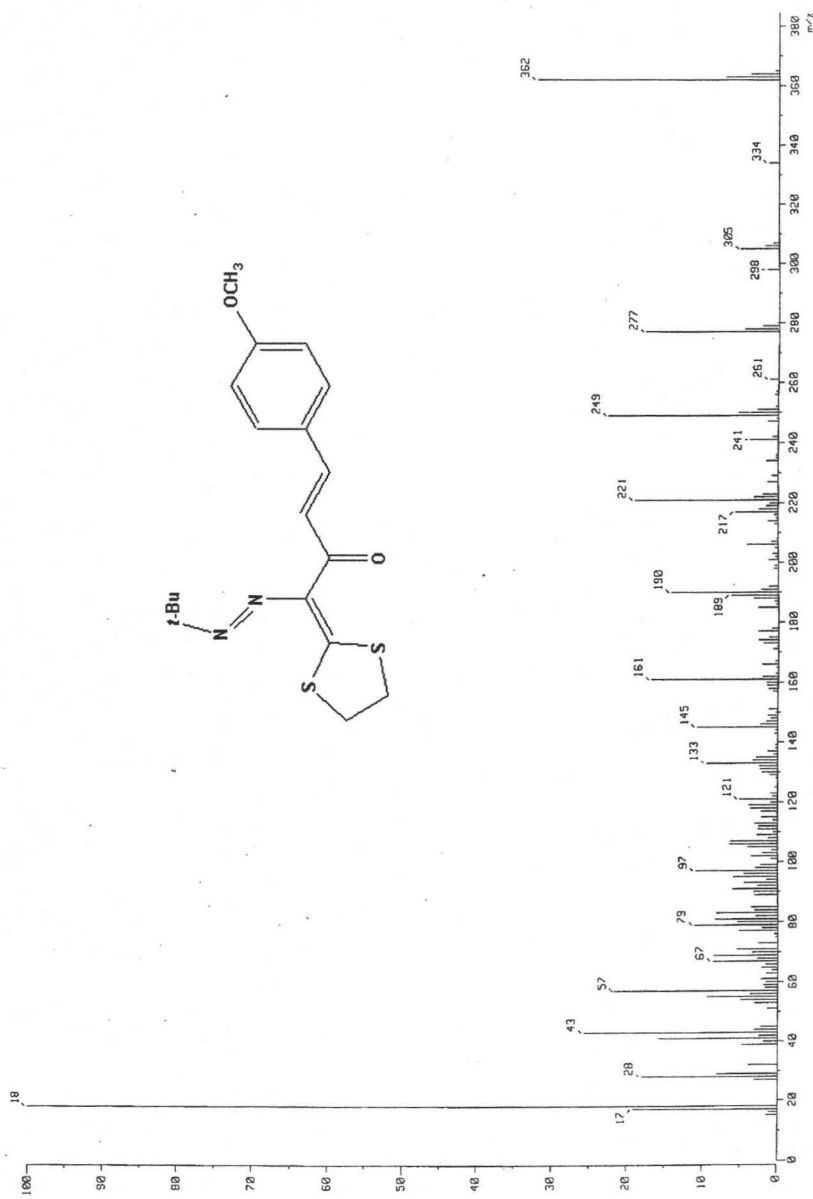


Espectro 13. Espectro RMN ¹H del compuesto 21.

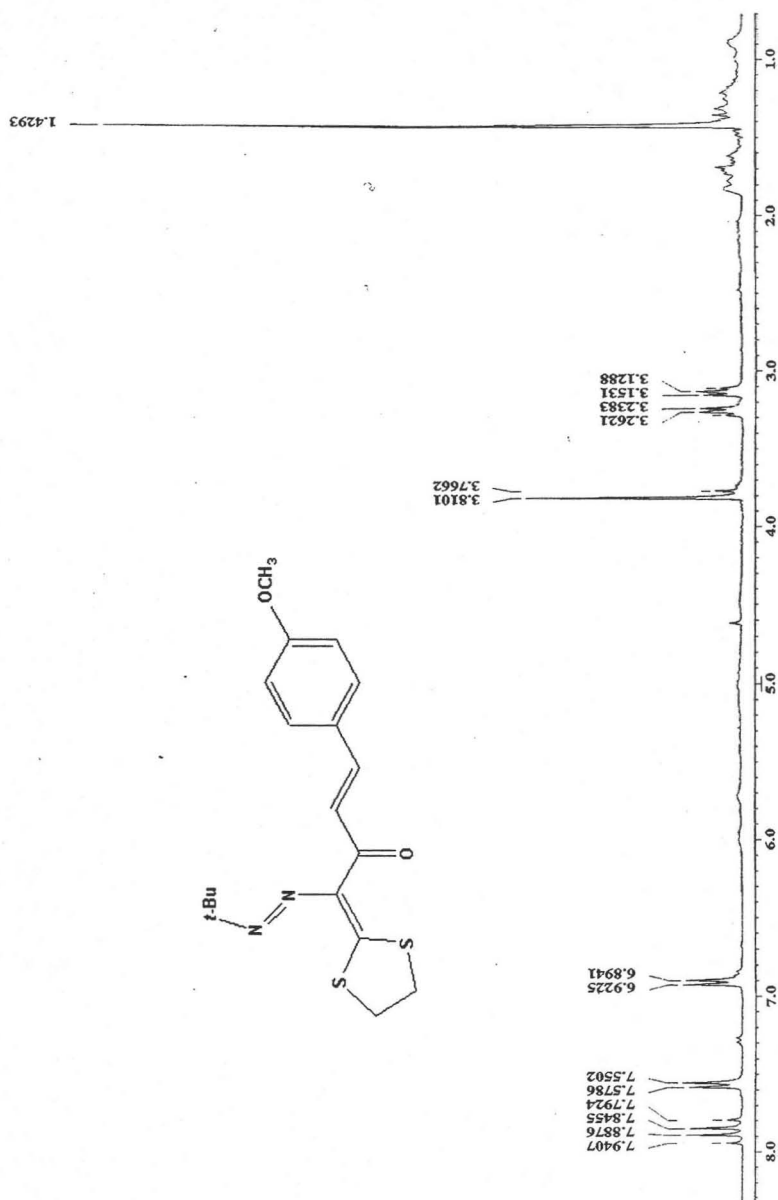
Espectro 14. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 21.

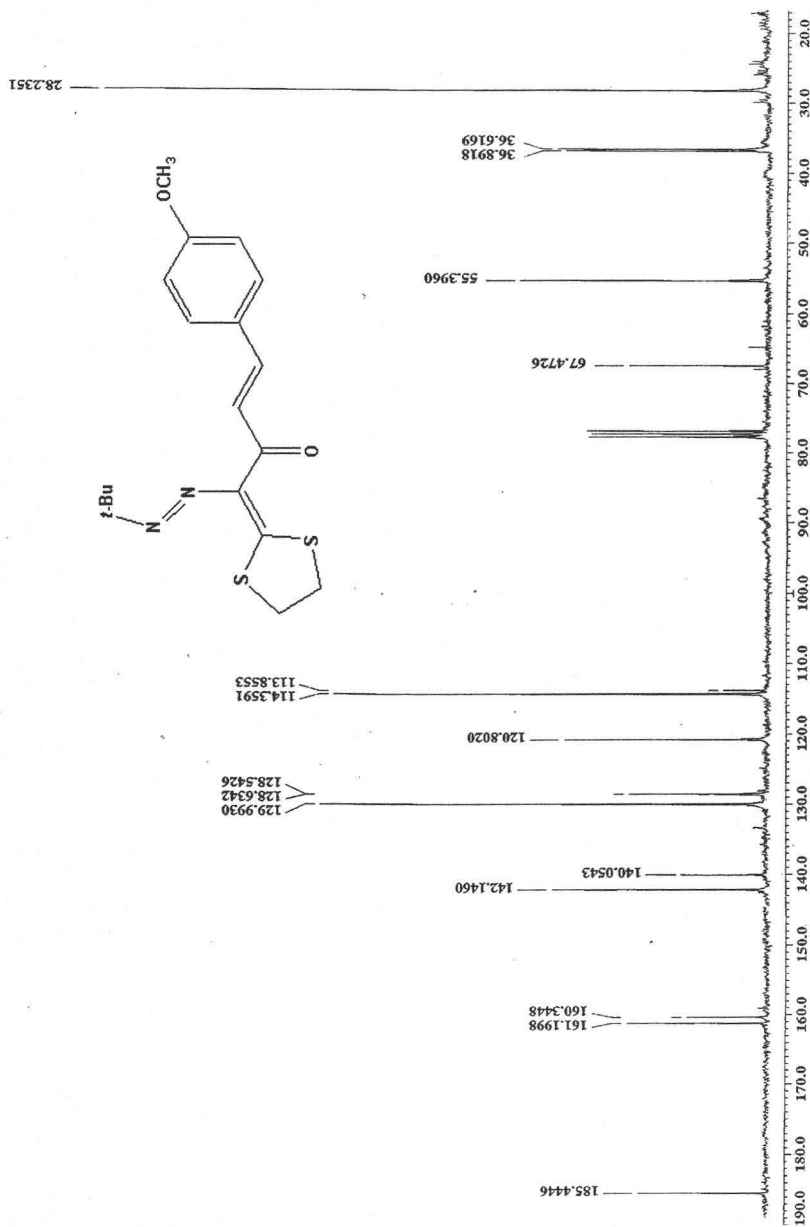


Espectro 15. Espectro de IR del compuesto 22.

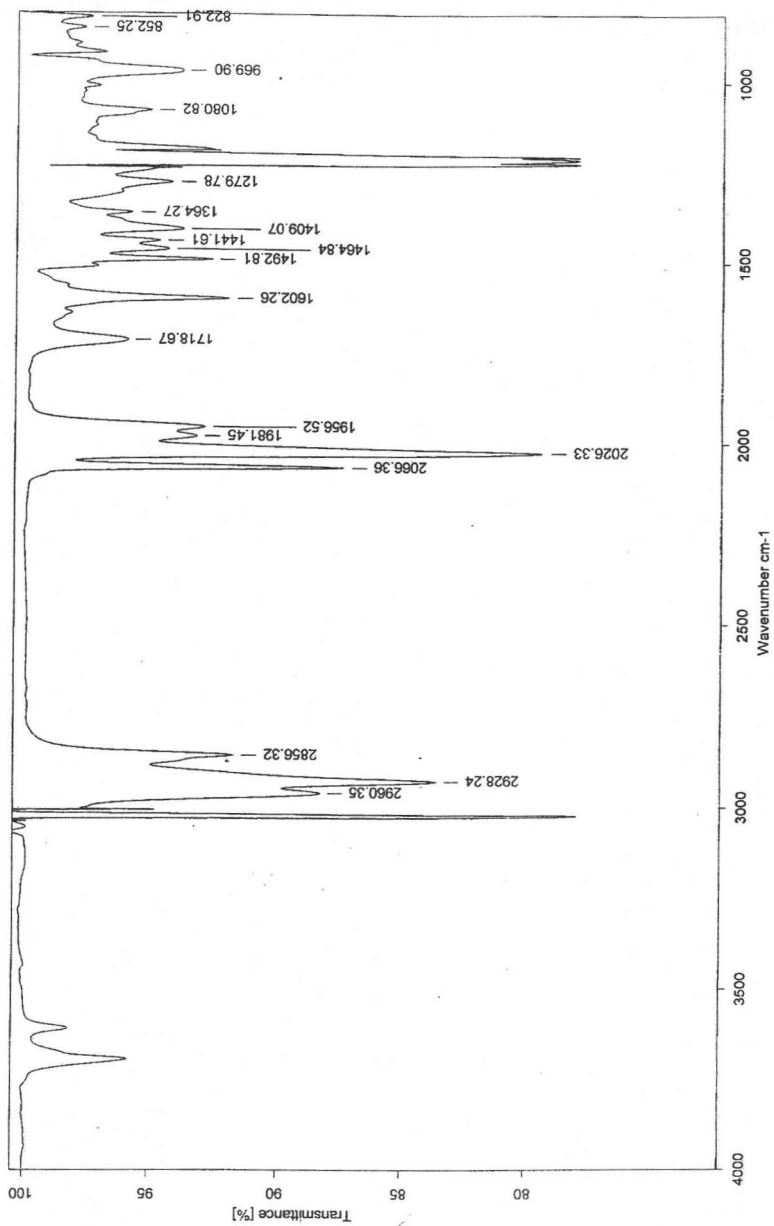


Espectro 16. Espectro de masas del compuesto 22.

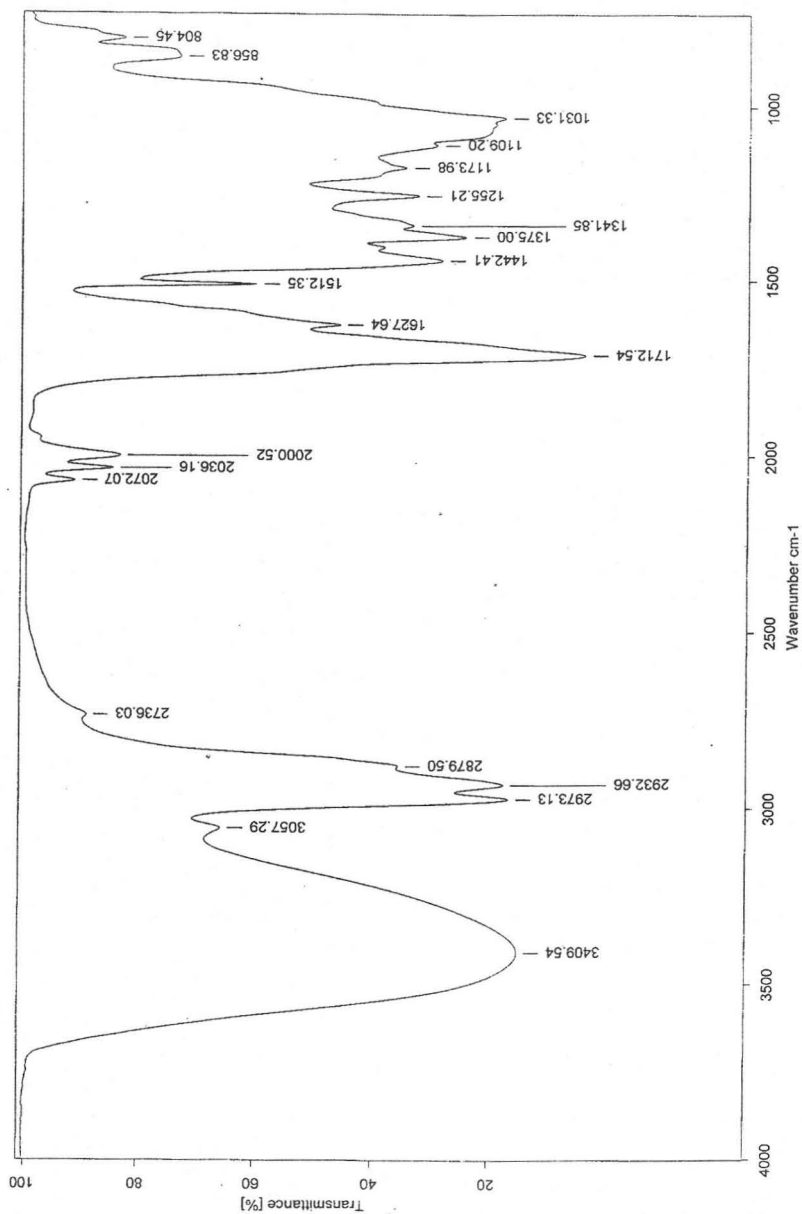
Espectro 17. Espectro RMN ¹H del compuesto 22.



Espectro 18. Espectro de RMN ¹³C del compuesto 22.



Espectro 19. Espectro de IR del compuesto 21b.



Espectro 20. Espectro de IR del compuesto 22b.