



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

SÍNTESIS DE ω -
HIDROXIALQUILAMINOFERROCENILCARBENOS DE
FISCHER Y SUS ÉSTERES DEL ÁCIDO BENZOICO

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
LICENCIADO EN QUÍMICA
INDUSTRIAL

PRESENTA:
PABLO ALONSO GARCÍA SALINAS

ASESOR DE TESIS: DR. JOSÉ GUADALUPE LÓPEZ CORTÉS

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

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

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

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

Síntesis de w-Hidroxialquilaminoferrocentilcarbano de Fischer
y sus esteres del acido benzoico.

que presenta el pasante: Pablo Alonso García Salinas
 con número de cuenta: 9852976-4 para obtener el título de :
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 18 de Mayo de 2005

PRESIDENTE	<u>Dr. José Luis Arias Téllez</u>	
VOCAL	<u>Q. Sonia Rincón Arce</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. José Guadalupe López Cortés</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>MC. Ma. del Rosario Rodríguez Hidalgo</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Alejandro Solano Peralta</u>	

AGRADECIMIENTOS

Cuando uno se pone a pensar en cuantas personas han pasado por nuestra vida, se da cuenta que existen desde aquellas personas que nunca trataron de acercarse y conocerme pensando tal vez que no lograría algo positivo con mi vida, hasta aquellas personas, como mi familia, de las cuales recibí un gran apoyo en momentos tan difíciles que de no ser por ellas no estaría en este punto tan determinante en el cual me toca ahora enfrentarme al mundo con todas las cosas buenas y malas que hay en él pero con una actitud más propositiva.

A todas esas personas les agradezco haberse presentado y de alguna manera haber infundado en mí un coraje a la vida pero un coraje que me permite encarar con toda la fuerza de mi ser lo que venga de ahora en adelante.

Sin embargo hay un especial cariño y respeto por tres personas en especial, es por eso que no sólo dedico este trabajo sino mi vida entera a honrar su memoria.

En primer lugar a **Dios**, que aunque no siempre estuve dispuesto a confiar en él, sabía que estaba presente y me ha dado vida para poder lograr las metas que me puse.

Después y con todo mi amor a **Margarita Praxedis** y a **Tiburcio García “el Tiburón”** mis jefecitos, que ya no están conmigo pero que me brindaron toda su vida y dedicación para que yo pudiera salir adelante en esta perra vida.

Gracias por toda su sabiduría que me transmitieron que es lo que me mantiene en pie.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. HIPÓTESIS.....	4
4. GENERALIDADES	
4.1. DESARROLLO HISTÓRICO DE LA QUÍMICA ORGANOMETÁLICA DE LOS METALES DE TRANSICIÓN.....	5
4.2. LOS METALES DE TRANSICIÓN.....	5
4.3. LA REGLA DE LOS 18 ELECTRONES Y EL NUMERO DE COORDINACIÓN.....	7
4.4. ESTADO DE OXIDACIÓN.....	8
4.5. TIPOS DE LIGANTES.....	10
5. CARBENOS	
5.1. CARBENOS.....	12
5.2. COMPLEJOS CARBÉNICOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN.....	13
5.3. CARBENOS TIPO FISCHER.....	15
5.4. SÍNTESIS DE LOS CARBENOS TIPO FISCHER.....	17
5.4.1. A PARTIR DE COMPLEJOS METÁLICOS PRECURSORES NO CARBÉNICOS.....	17

5.4.1.1. ATAQUE NUCLEOFÍLICO SOBRE CARBONILOS METÁLICOS.....	17
5.4.1.2. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A LIGANTES ISOCIANURO.....	18
5.4.1.3. REACCIÓN DE COMPLEJOS CON MEZCLAS DE ACETILENOS Y ALCOHOLES.....	19
5.4.2. POR MODIFICACIÓN DEL LIGANTE CARBÉNICO.....	19
5.4.2.1. ATAQUE NUCLEOFÍLICO AL ÁTOMO DE CARBONO CARBÉNICO.....	19
5.4.2.2. ABSTRACCIÓN DEL HIDRÓGENO α	20
5.4.3. POR MODIFICACIÓN DEL ESQUELETO METAL-LIGANTE.....	20
5.4.3.1. TRANSMETALACIÓN.....	20
5.4.3.2. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN DEL LIGANTE.....	21
5.5. REACCIONES DE LOS CARBENOS TIPO FISCHER.....	21
5.5.1. ROMPIMIENTO DEL ENLACE METAL-CARBENO.....	21
5.5.2. LA REACCIÓN DE DÖTZ.....	22
5.5.3. SÍNTESIS DE PRODUCTOS NATURALES.....	23
5.6. FERROCENILCARBENOS DE FISCHER.....	23

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1. MATERIALES Y EQUIPO.....	26
6.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27

7. RESULTADOS	
7.1. RESUMEN ESPECTROSCÓPICO.....	30
7.2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
7.2.1 SÍNTESIS DEL COMPLEJO 1.....	35
7.2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 2 Y 3.....	38
7.2.2.1 SÍNTESIS DEL COMPLEJO 2.....	39
7.2.2.2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO 3.....	42
7.2.3 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 4 Y 5	43
7.2.3.1 SÍNTESIS DEL COMPLEJO 4.....	44
7.2.3.2 SÍNTESIS DEL COMPLEJO 5.....	46
8. CONCLUSIONES.....	48
9. REFERENCIAS.....	50
10. APÉNDICE.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS

C_{carb}	carbono carbénico
$CDCl_3$	cloroformo deuterado
C_{ipso}	átomo de carbono del anillo de ciclopentadienilo sustituido en el ferroceno
Cp	ciclopentadienilo
EM-FAB ⁺	espectrometría de masas por bombardeo de átomos rápidos
EM-IE ⁺	espectrometría de masas por impacto electrónico
Fc	ferroceno
HETCOR	correlación heteronuclear
IR	infrarrojo
RMN	resonancia magnética nuclear de ^1H o de ^{13}C
s	singulete
sa	singulete ancho
THF	tetrahidrofurano
TMS	tetrametilsilano
δ	desplazamiento químico en ppm
η_n	(hapto) modo de enlace de un metal a n átomos de ligando
μ_n	(mu) modo de enlace de un ligante a n átomos metálicos
ν	frecuencia de vibración

INTRODUCCIÓN

Gracias a los logros alcanzados en el desarrollo de la química organometálica este campo del conocimiento sigue creciendo a un ritmo inconmensurable. Por todo el mundo se buscan aplicaciones prácticas a los complejos organometálicos con el fin de ayudar en problemas de la industria, ambientales y de manera general a seguir impulsando el desarrollo de la química.

Es aquí donde los investigadores juegan un papel importante porque a través de sus ideas se conciben muchos de los compuestos que en un futuro podrían ser la clave para resolver algunos problemas. Por esto es necesario que se continúe aportando y compartiendo conocimientos que nos ayuden a comprender la estructura y comportamiento de los complejos organometálicos para encontrar mejores rutas de síntesis y aplicaciones.

El presente trabajo se desarrollo para poder contribuir con nuevos complejos organometálicos que pertenecen a los denominados carbenos metálicos tipo Fischer, área de estudio que tiene cuatro décadas de haber iniciado.

En total se sintetizaron cinco carbenos metálicos. El primero de ellos, el etoxiferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo, fue sintetizado por medio de un método ya conocido pero haciendo modificaciones en la experimentación con lo cual se pudo mejorar el rendimiento. Este complejo carbénico se utilizó como precursor en la síntesis de dos nuevos carbenos metálicos, los hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos.

Los hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos se sintetizaron por una reacción de sustitución nucleofílica utilizando dos aminoalcoholes. Estos nuevos complejos modificaron sus propiedades químicas y se pudo incluir en la estructura de los carbenos dos diferentes funciones, la amina y el alcohol.

Se probó la reactividad de los hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos utilizando un derivado del ácido benzoico, el cloruro de benzoilo; con ello se pudo obtener dos nuevos carbenos metálicos, los benzoilalquilaminoferrocenilcarbenos, en los cuales se logró cambiar la función alcohol por un grupo éster de manera que la cadena sustituyente aumenta en el número de grupos funcionales.

La forma en que se comprobó que cada una de las síntesis se llevaron a cabo y que los grupos funcionales se encontraban presentes en los nuevos carbenos metálicos fue analizando los complejos carbénicos por técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , infrarrojo y espectrometría de masas de manera que las estructuras propuestas para los carbenos sintetizados son validadas y confirmadas por éstas técnicas.

OBJETIVOS

- ◆ Sintetizar el ferroceniletoxicarbeneo de pentacarbonilcromo por ataque nucleofílico hacia el hexacarbonilo de cromo para utilizarlo como complejo precursor en las síntesis de nuevos carbenos metálicos.
- ◆ Efectuar la sustitución nucleofílica del grupo etoxi en el complejo precursor con dos diferentes aminoalcoholes para obtener dos nuevos carbenos metálicos, los hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de pentacarbonilcromo.
- ◆ Estudiar la reacción de esterificación en los hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos con cloruro de benzoilo para obtener dos diferentes carbenos, los benzoilalquilaminoferrocenilcarbenos de pentacarbonilcromo.
- ◆ Caracterizar los cinco complejos carbénicos sintetizados mediante técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , infrarrojo, y por espectrometría de masas para obtener datos sobre su comportamiento químico y validar las estructuras de los nuevos complejos carbénicos.

HIPÓTESIS

Si los alquiletoxicarbenos de Fischer pueden sufrir reacciones de sustitución nucleofílica entonces será posible sintetizar nuevos aminoferrocenilcarbenos de Fischer mediante un intercambio del grupo etoxi por aminoalcoholes en el etoxiferrocenilcarbeno de Fischer.

4

GENERALIDADES

4.1 DESARROLLO HISTÓRICO DE LA QUÍMICA ORGANOMETÁLICA DE LOS METALES DE TRANSICIÓN.¹

La química organometálica puede definirse como la química de los compuestos con al menos un enlace metal-carbono, los inicios de esta área de la química se remontan al año de 1827 cuando se reportó la síntesis de la sal de Zeise $K[PtCl_3C_2H_4]$.² Sin embargo, fue hasta 1951, gracias al descubrimiento del ferroceno $C_{10}H_{10}Fe$ (por dos diferentes grupos de trabajo, Pauson y Kealy³ en Estados Unidos y Miller, Tebboth y Tremaine⁴ en Gran Bretaña) que la química organometálica tomó mayor fuerza; a partir de este momento se ha desarrollado la síntesis de muchos complejos organometálicos, encontrándose aplicaciones prácticas como en los procesos de polimerización.

4.2 LOS METALES DE TRANSICIÓN.

Dentro de la tabla periódica se pueden encontrar a los metales de transición ubicados entre los periodos 4, 5 y 6 y los grupos 3 al 12 (Figura 1). Conforme a la configuración electrónica de la mayoría de sus elementos se clasifican como elementos del bloque *d*, ya que sus electrones de valencia se encuentran en este tipo de orbitales y en la mayor parte de los casos se encuentran parcialmente llenos.

1	H	2																18	
2	Li	Be																	He
3	Na	Mg																	Ne
4	K	Ca																	Ar
5	Rb	Sr																	Kr
6	Cs	Ba																	Xe
7	Fr	Ra																	Rn

Figura 1. Ubicación de los metales de transición en la tabla periódica

Los metales de transición al tener cinco orbitales *d* en la capa de valencia se caracterizan tanto por su gran variedad de estados de oxidación, así como, por sus múltiples números de coordinación. La formación de compuestos organometálicos de los metales de transición, dependerá de la forma en que los ligantes que se unen a ellos puedan ir llenando los orbitales de valencia vacíos o parcialmente llenos aportando sus propios electrones hasta alcanzar una configuración de gas noble, como sucede con la regla del octeto de Lewis, sólo que en el caso de los metales de transición esta configuración se alcanza hasta los 18 electrones.⁵

Así mismo, la reactividad de los complejos organometálicos depende de la configuración electrónica que alcancen, el número de coordinación, las propiedades de los ligantes, etc. Por lo tanto, es necesario entender estos conceptos y la forma en que son definidos.

4.3 LA REGLA DE LOS 18 ELECTRONES Y EL NÚMERO DE COORDINACIÓN.

Como la reactividad de los complejos organometálicos depende del número de electrones que tenga el metal en su capa de valencia, existe una regla que predice en forma empírica la estabilidad (y por lo tanto la reactividad de los complejos); esta es llamada la regla de los 18 electrones y es similar a la regla del octeto de Lewis en donde se deben formar los enlaces necesarios para alcanzar la configuración estable de gas noble.⁶

Para formar un complejo organometálico, los metales de transición deben llenar sus orbitales en la capa de valencia aceptando el número de ligantes necesarios para alcanzar la configuración de gas noble obteniéndose al final 18 electrones en esta capa. Entonces el número máximo de ligantes permitidos será el número de coordinación del metal y se dice que el complejo es coordinativamente saturado. Si el complejo no reúne el número máximo de ligantes será coordinativamente insaturado y tendrá sitios vacantes disponibles para reaccionar. Un ejemplo clásico de este tipo de insaturaciones en los complejos son los catalizadores Ziegler-Natta⁷ (Figura 2).

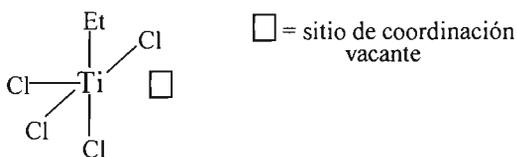


Figura 2. Catalizador tipo Ziegler-Natta

4.4 ESTADO DE OXIDACIÓN.

Para conocer el estado de oxidación de un metal es necesario saber la configuración electrónica del metal; ésta puede ser asignada en referencia al grupo del bloque *d* al cual pertenece. La tabla 1 ilustra la forma en que se agrupan los metales de acuerdo a sus electrones de valencia y el estado de oxidación que se obtiene al eliminar uno o más electrones de su capa de valencia.

Tabla 1. Los metales de transición y su configuración electrónica

		Metales de transición - electrones de valencia							
Periodo	Orbital	4	5	6	7	8	9	10	11
4	<i>3d</i>	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5	<i>4d</i>	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6	<i>5d</i>	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Estado de oxidación	0	4	5	6	7	8	9	10	---
I		3	4	5	6	7	8	9	10
II		2	3	4	5	6	7	8	9 d^n
III		1	2	3	4	5	6	7	8
IV		0	1	2	3	4	5	6	7

Aunque no todos los electrones de valencia se encuentran en los orbitales *d* como se observa en la tabla periódica, la suposición de que sí se encuentran en esos orbitales es permitida, ya que los metales cuando forman complejos organometálicos los orbitales *d* bajan su energía y por lo tanto son llenados antes que los orbitales *s* y de esta forma la aproximación es bastante válida.

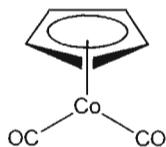
El estado de oxidación es un formalismo que se utiliza para contar electrones en los complejos y no se trata de una propiedad física que pueda ser medida. Se define como la carga que queda sobre el metal después de que todos los ligantes han sido removidos con todos sus pares de electrones.⁸

Existen dos métodos que se pueden utilizar para hacer el conteo de electrones en un complejo organometálico y determinar el estado de oxidación del metal: el covalente y el iónico.⁹

El método covalente se basa en quitar todos los ligantes del complejo rompiendo los enlaces en forma homolítica, es decir un electrón hacia el ligante y el otro electrón hacia el metal. Sólo en el caso de los ligantes neutros, éstos retendrán el par de electrones con los que participan en el enlace. Entonces se suman los electrones de su capa de valencia más los electrones que quedan por el rompimiento de los enlaces con los ligantes.

El método iónico está basado en remover todos los ligantes del complejo rompiendo los enlaces en forma heterolítica y darles una configuración de capa llena de forma que quedan cargados negativamente, de nuevo sólo en el caso de los ligantes neutros estos son retirados sin carga; por cada anión eliminado el metal pierde dos electrones y gana una carga positiva cambiando el estado de oxidación, al final se suman los electrones totales que quedaron en el metal y se hace un balance de carga por cada anión eliminado.

Ambos métodos son eficaces y al final se obtiene el mismo resultado, la figura 3 muestra el conteo de electrones en un complejo organometálico utilizando ambos métodos.



	Ionico	Covalente
Co (I)	$8e^-$	$9e^-$
2 CO	$4e^-$	$4e^-$
<u>Cp⁻</u>	<u>$6e^-$</u>	<u>$5e^-$</u>
Total	$18e^-$	$18e^-$

Figura 3. Conteo de electrones en un complejo organometálico

4.5 TIPOS DE LIGANTES.

Los ligantes son moléculas que se unen a los metales a través de la donación de uno o varios pares de electrones. Por su naturaleza química pueden ser electroattractores o electrodonadores actuando sobre la reactividad del metal y la del complejo en su totalidad.

En química organometálica a veces se utiliza una notación que describe los modos de enlace de los ligantes en los complejos organometálicos (Figura 4). Si un ligante adopta un modo de enlace μ_n (mu), este se enlaza a n átomos metálicos. Si el modo de enlace es η^n (hapto) el metal se enlaza a n átomos del ligando.

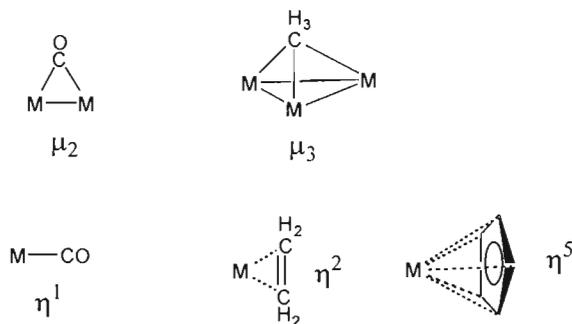


Figura 4. Modos de enlace de los ligantes

En la tabla 2 se presenta una lista con los ligandos más comunes en química organometálica describiendo los modos de enlace y el número de electrones que aporta de acuerdo al método de conteo covalente.

Tabla 2. Ligandos más comunes en Química Organometálica

1e ⁻	Alquilo (R-) o arilo (Ar-)
2e ⁻	Carbonilos (:CO), carbenos (:CR ₂), nitrilos (:CN ⁻), monoolefinas o dobles enlaces aislados (R-CH ₂ =CH ₂ -R')
3e ⁻	η ³ alilo (η ³ -C ₃ H ₅), ciclopropenilo (η ³ -C ₃ R ₃)
4e ⁻	Ciclobutadieno (C ₄ H ₄), butadieno (C ₄ H ₆), ciclopentadieno (η ⁴ -C ₅ H ₆)
5e ⁻	Ciclopentadienilo (η ⁵ -C ₅ H ₅), pentadienilo (η ⁵ -C ₅ H ₇)
6e ⁻	Benceno y otras moléculas aromáticas

5

CARBENOS

5.1 CARBENOS.

En la química orgánica se sabe de la existencia de intermediarios de reacción que por lo general reaccionan tan pronto como se forman. Entre los intermediarios más comunes están los carbocationes, los carbaniones, los radicales orgánicos y los carbenos (Figura 5).¹⁰

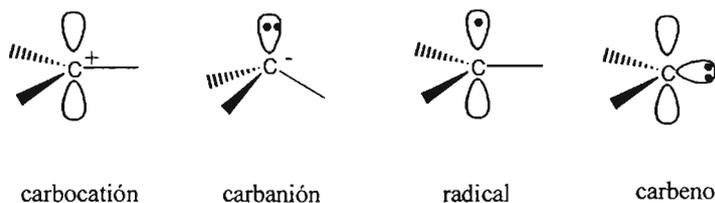


Figura 5. Intermediarios de reacción

Por ser de interés para este trabajo nos enfocaremos sobre los carbenos. Estos son intermediarios reactivos que contienen un átomo de carbono divalente con seis electrones en su capa de valencia y se encuentra unido covalentemente a otros dos grupos (X y Y) dejando dos electrones disponibles (Figura 6).

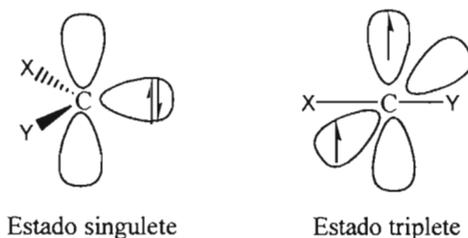
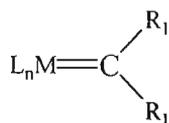


Figura 6. Estados electrónicos de los carbenos

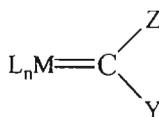
Este par de electrones pueden tener espines apareados (de manera opuesta $\uparrow\downarrow$) manteniéndose en estado singulete; por otro lado pueden tener espines paralelos (pero en diferente orbital) asumiendo un estado triplete. El estado singulete adopta una geometría trigonal plana con el par de electrones en un orbital híbrido sp^2 . En el estado triplete el carbono adopta una hibridación sp con los electrones desapareados ocupando dos orbitales p mutuamente ortogonales.¹¹ Estas características afectan su reactividad cuando se encuentran libres o bien formando parte de un complejo organometálico como se describirá a continuación.

5.2 COMPLEJOS CARBÉNICOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN.

Como se ha mencionado, los carbenos son intermediarios altamente reactivos y por esta razón no se habían podido aislar. Fue hasta 1964 cuando Fischer y Maasböl¹² reportaron el primer ejemplo de un carbeno como parte de un complejo organometálico. En la química organometálica se define un carbeno metálico como un compuesto que contiene un doble enlace entre un carbono y un metal;¹³ los metales utilizados para preparar estos compuestos son de la serie de transición y en general se conocen dos tipos de carbenos: de tipo Schrock y de tipo Fischer (Figura 7).



Tipo Schrock



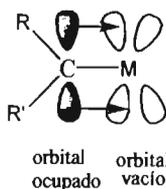
Tipo Fischer

R_1 y/o R_2 = alquilo, arilo, H

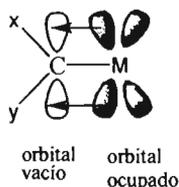
Z y/o Y = heteroátomo (O, N, S,...)

Figura 7. Tipos de carbenos

Las diferencias consisten en la manera que el metal y el C carbénico (C_{carb}) interactúan para formar el doble enlace (Figura 8).



Tipo Schrock



Tipo Fischer

Figura 8. Interacción entre el carbono y el metal

En los carbenos tipo Schrock también llamados alquilidenos, el metal tiene estados de oxidación altos, con menos de 18 electrones en su capa de valencia y es estabilizado por ligantes que donan densidad electrónica; el doble enlace es formado por retrodonación del átomo de carbono hacia el metal, el átomo de carbono tiene sustituyentes alquilo y permanece como una especie nucleofílica.

Los carbenos tipo Fischer contienen metales en bajos estados de oxidación, estables a 18 electrones y es estabilizado por ligantes que retiran densidad electrónica; el doble enlace es formado por retrodonación del metal hacia el átomo de carbono, el átomo de carbono tiene al menos un sustituyente heteroatómico y permanece como una especie electrofílica.¹⁴

Como se puede observar estos compuestos están relacionados estructuralmente pero su comportamiento químico es opuesto y de ello deriva que tengan diferentes tipos de reacciones. La figura 9 muestra ejemplos de carbenos tipo Fischer y tipo Schrock.

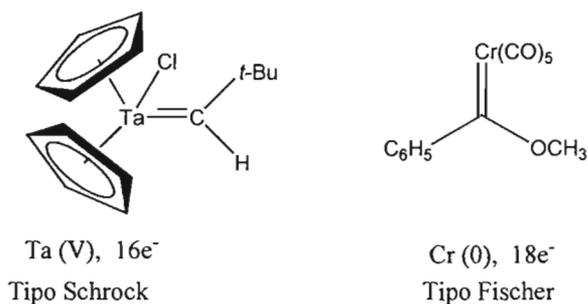
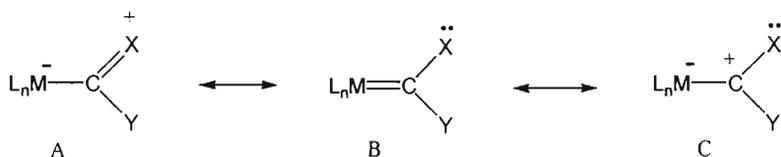


Figura 9. Ejemplos de carbenos

5.3 CARBENOS TIPO FISCHER.

Debido a su constitución y a la naturaleza electrofílica de los carbenos tipo Fischer, éstos compuestos presentan estructuras resonantes (Esquema 1) que se explican si consideramos que hay una competencia entre el metal y el heteroátomo por llenar el orbital *p* vacío del C_{carb} ya sea por retrodonación (metal) o donación (heteroátomo).



Esquema 1. Estructuras de resonancia de los carbenos de Fischer

Cuando se determinó la estructura por difracción de rayos X del metoxifenilcarbeno de pentacarbonilcromo¹⁵ se obtuvieron datos sobre los modos de enlace en la molécula que permitieron hacer conclusiones que ahora son generalizadas para la mayoría de los carbenos tipo Fischer:

- El átomo C_{carb} es coplanar con el átomo metálico y los átomos sustituyentes.
- El enlace $M-C_{\text{carb}}$ [2.04(3) Å] es más corto que el calculado para un enlace sencillo $M-C(sp^2)$ (Cr—C 2.21 Å), pero apreciablemente más largo que los enlaces $M-CO$ (Cr—CO 1.88 Å) por lo cual se tiene cierto carácter de doble enlace.
- El enlace $C_{\text{carb}}-X_{\text{heteroátomo}}$ [1.33(2) Å] es más corto que el correspondiente enlace sencillo Metil—O (1.46 Å) indicando un carácter sustancial de doble enlace.

Por lo tanto las formas canónicas más importantes para este tipo de compuestos son la A y la C ya que nos indican el carácter electrofílico del C_{carb} y el doble enlace parcial entre el C_{carb} y el heteroátomo.

5.4 SÍNTESIS DE LOS CARBENOS TIPO FISCHER.

La síntesis de los complejos carbénicos tipo Fischer se ha realizado a partir de tres principales rutas: I) Síntesis a partir de complejos metálicos precursores no carbénicos; II) Síntesis por modificación del ligante carbénico y III) Síntesis por modificación del esqueleto metal—ligante.

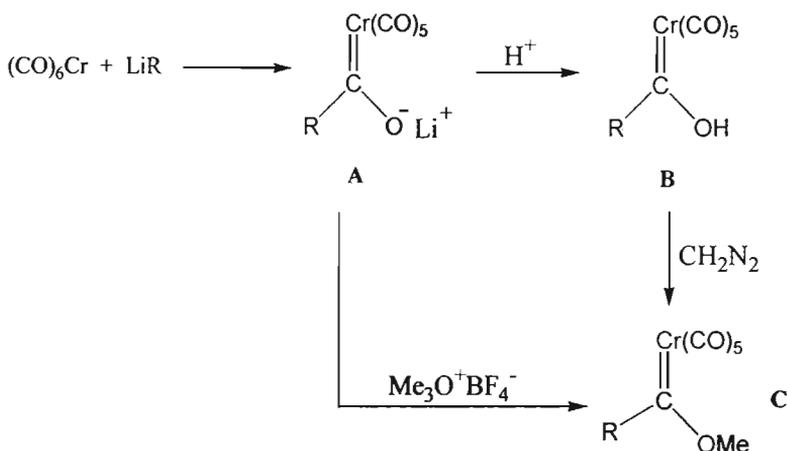
Cada una de ellas implica diferentes tipos de reacciones e incluyen a un número indeterminado de carbenos por lo que el incluir todas estas reacciones no sería práctico considerando que existen compendios¹⁶ en donde se pueden revisar sino todas las reacciones si un buen número de ellas por lo que en este trabajo sólo se incluirán algunas que pueden ser representativas.

5.4.1 Síntesis a partir de complejos metálicos precursores no carbénicos.

5.4.1.1 Ataque nucleofílico sobre carbonilos metálicos.

Este método fue el que utilizó Fischer y Maasbol¹² para sintetizar el primer complejo carbénico y aún en la actualidad es uno de los métodos más prácticos para la síntesis de los carbenos.

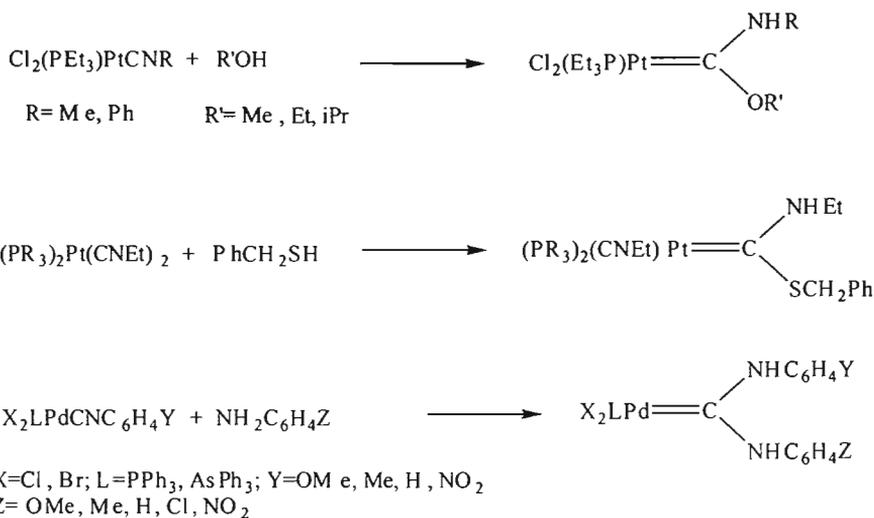
El método consiste en el ataque de un nucleófilo R^- a un átomo de carbono presente en un complejo metalcarbonilo para dar la sal acilítio (**A**) (Esquema 2). Esta sal por acidificación da el complejo hidroxicarbeno (**B**) que se descompone a temperatura ambiente. Este hidroxicarbeno reacciona con diazometano o con sales de oxonio^{17, 18} para dar el complejo alcoxicarbeno (**C**).



Esquema 2. Síntesis de alcóxycarbonos por adición a carbonilos

5.4.1.2 Adición nucleofílica a ligandos isocianuro.

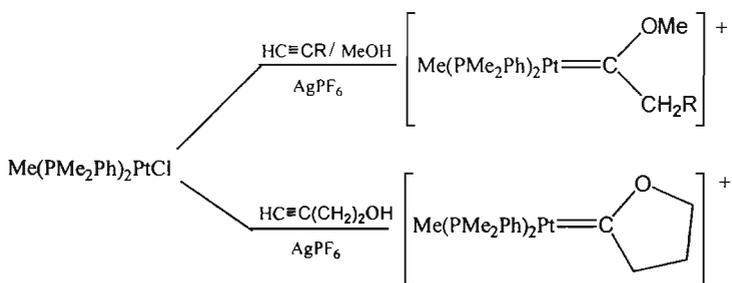
Alcoholes, tioles, aminas primarias y secundarias, se adicionan a complejos de isocianuro para dar los respectivos aminoalcoxi,^{19, 20} aminotio²¹ y bisaminocarbonos²² correspondientes (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis por adición a ligandos isocianuro

5.4.1.3 Reacción de complejos con mezclas de acetilenos y alcoholes.

Los acetilenos monosustituídos en presencia de alcoholes y sales de plata reaccionan con complejos de platino proporcionando alcoxycarbenos²³ (Esquema 4).

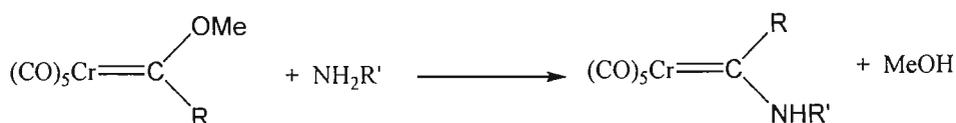


Esquema 4. Carbenos mediante mezclas de acetilenos y alcoholes

5.4.2 Síntesis por modificación del ligando carbénico.

5.4.2.1 Ataque nucleofílico al átomo de carbono carbénico.

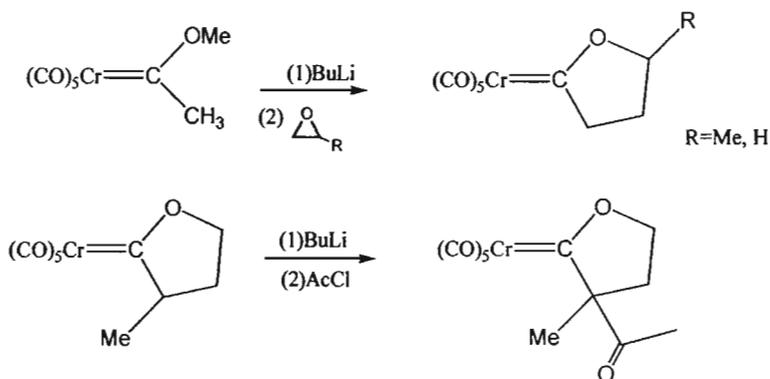
De acuerdo a la naturaleza de los enlaces presentes en los carbenos, el átomo de C_{carb} posee una carga parcial positiva y es atacado por nucleófilos. Los alcoxycarbenos y alquiltiocarbenos reaccionan con amoníaco, aminas primarias y secundarias para obtener aminocarbenos^{24, 25, 26} (Esquema 5).



Esquema 5. Ataque nucleofílico sobre el carbeno

5.4.2.2 Abstracción del hidrógeno α .

Los hidrógenos α en los alcoxialquilcarbenos son notablemente ácidos y pueden ser extraídos por reactivos de alquillitio (cuando funcionan como bases) y dar aniones carbénicos que pueden reaccionar con epóxidos²⁷ o cloruro de acetilo²⁸ por dar algunos ejemplos (Esquema 6).

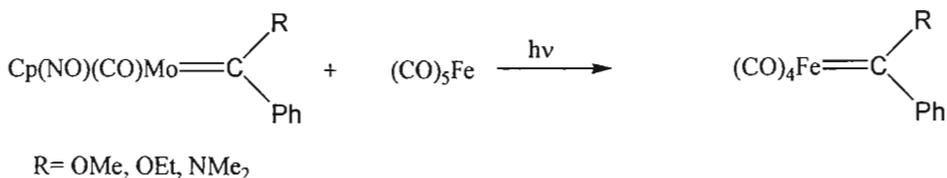


Esquema 6. Por abstracción del hidrógeno α

5.4.3 Síntesis por modificación del esqueleto metal—ligante.

5.4.3.1 Transmetalación.

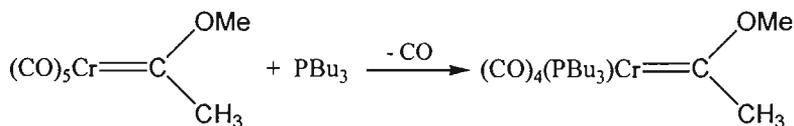
En algunos casos se pueden obtener carbenos por transferencia del ligante carbeno de un elemento metálico a otro. Uno de los primeros ejemplos fue sobre un carbeno de Mo que fue irradiado en presencia de pentacarbonilo de hierro (Esquema 7).^{29, 30}



Esquema 7. Transmetalación

5.4.3.2 Reacciones de sustitución del ligante.

Para los complejos carbonilcarbenos tipo Fischer se ha estudiado muy bien el desplazamiento de monóxido de carbono por fosfinas (Esquema 8).^{31, 32}

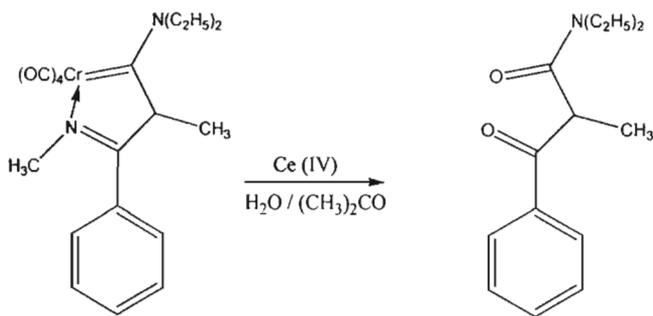


Esquema 8. Sustitución del ligante

5.5 REACCIONES DE LOS CARBENOS TIPO FISCHER.

5.5.1 Rompimiento del enlace metal-carbeno.

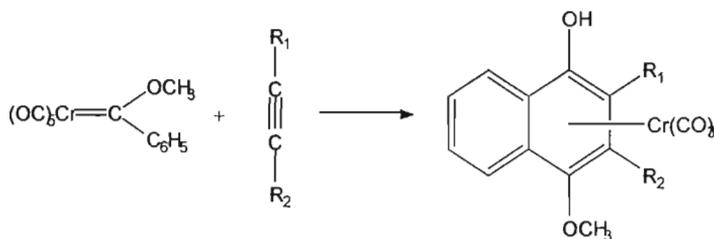
Uno de los métodos más convenientes para romper el enlace metal-carbeno es mediante el desdoblamiento oxidativo (Esquema 9). Debido a la analogía del doble enlace entre metal-carbeno y carbono-oxígeno, el metal puede ser reemplazado por oxígeno obteniéndose compuestos carbonílicos. Existe una variedad de compuestos oxidantes, entre ellos, los compuestos céricos han probado ser una buena opción.³³ El desdoblamiento oxidativo es una reacción limpia, de altos rendimientos y se ha utilizado para la caracterización de ligantes carbénicos y con fines sintéticos.



Esquema 9. R rompimiento del enlace metal-carbeno

5.5.2 La Reacción de Dötz.

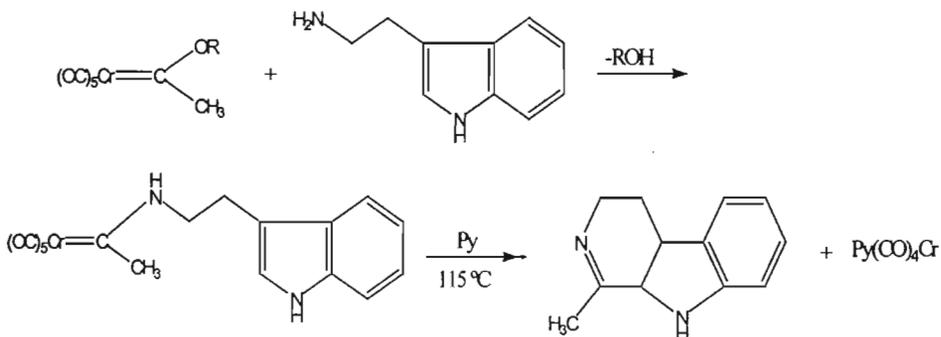
Los carbonilos metálicos se han utilizado en las reacciones de carbonilación para la formación de enlaces carbono-carbono entre los carbenos y los ligantes carbonílicos. El metoxifenilcarbeno de pentacarbonilcromo reacciona bajo condiciones suaves con una variedad de acetilenos con sustituyentes no heteroatómicos para producir 4-metoxi-1-naftoles coordinados a un fragmento de tricarbonilcromo (Esquema 10).³⁴ El anillo bencénico no sustituido y el átomo de carbono con el grupo metoxi en el producto representan la parte del ligante carbeno, mientras que la funcionalidad de tipo alcohol es formada por uno de los ligantes carbonilo.



Esquema 10. La Reacción de Dötz

5.5.3 Síntesis de productos naturales.

Dentro de la síntesis de productos naturales utilizando carbenos se encuentran los alcaloides tipo indol (Esquema 11) por medio de una transferencia de hidrógeno intramolecular en algunos aminocarbenos.³⁵



Esquema 11. Síntesis de Alcaloides

5.6 FERROCENILCARBENOS DE FISCHER.

Para dar paso a los ferrocenilcarbenos es necesario mencionar algunas características particulares del ferroceno (Figura 10). Este compuesto fue preparado por primera vez en 1951^{3, 4} y con él se da el nacimiento de la química organometálica de la era moderna.

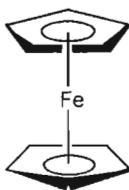


Figura 10. Estructura del ferroceno

Entre algunas de las características interesantes para los químicos se encuentran:³⁶

- ◆ La disociación del enlace Cp—Fe es pequeña (el ferroceno es estable a 400 °C)
- ◆ El ligante tiende a no involucrarse químicamente.
- ◆ El ligante por su tamaño tiene alto impedimento estérico.

Existen varios complejos organometálicos similares al ferroceno y se catalogan en general como metallocenos. Para el ferroceno se han encontrado diversas aplicaciones, entre ellas, las ferrocenilfosfinas se han utilizado en síntesis orgánica asimétrica³⁷ y catálisis homogénea.³⁸

Debido a estas características los químicos buscaron la manera de incluir la estructura del ferroceno en otros complejos organometálicos. En 1972³⁹ se reportó la síntesis del metoxiferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (Figura 11), de esta forma se logró combinar a los carbenos y al ferroceno como ligante. Entre estos nuevos complejos se han encontrado algunas aplicaciones como la formación de aminopentenos⁴⁰ y la síntesis de ferrocenilciclobutenonas,⁴¹ sin embargo y a pesar del tiempo de haberse descubierto, han sido poco estudiados.

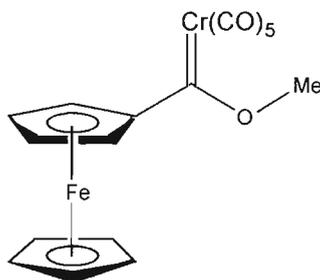


Figura 11. Metoxiferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo

En este punto es importante mencionar que si bien los ferrocenilcarbenuos poseen las mismas características estructurales de los carbenuos tipo Fischer, el contener al ferroceno como ligante cambia sus propiedades, de manera que ha llamado la atenci3n de los qu3micos. Algunas de las conclusiones a las que se ha llegado son:³⁹

- ◆ La presencia del ferrocenilo unido al C_{carb} ofrece significantes cambios en las propiedades f3sicas del carbeno.
- ◆ El grupo ferrocenilo es un fuerte electrodonador hacia el C_{carb} .
- ◆ La espectrometr3a de masas muestra notables cambios en los procesos de fragmentaci3n del carbeno.
- ◆ Se tiene evidencia de promover una estabilizaci3n directa gracias al 3tomo de hierro del grupo ferroceno.⁴²

6

MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 MATERIALES Y EQUIPO.

En los experimentos se utilizaron reactivos marca Aldrich grado analítico. Los disolventes anhidros fueron secados con sodio utilizando benzofenona como indicador y destilados antes de su uso. Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno.

La purificación de los productos se llevó a cabo por cromatografía en columna usando gel de sílice malla 70-230 ó alúmina neutra, la elución se realizó con diferentes gradientes de hexano/ acetato de etilo; para la cromatografía en capa fina se utilizaron cromatofolios de aluminio Alugram Sil G/UV254 de 0.54 mm de espesor y vapores de yodo como revelador.

En la evaporación de los disolventes se usó un rotovapor marca BÜCHI modelo R-114, con un baño térmico modelo B-480 y como fuente de vacío se utilizó una bomba marca Marvac Scientific Manufacturing Co. Modelo B2.

Los puntos de fusión se determinaron usando un aparato MELT-TEMP II y no están corregidos. El peso seco de los productos y reactivos se realizó utilizando una balanza analítica OHAUS modelo Explorer y una balanza granataria SCIENTECH modelo SL3100D.

La espectrometría de masas se realizó con un espectrómetro JEOL JMSAX505 mediante IE^+ y FAB^+ a un potencial de ionización de 70 eV. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283B. Para la resonancia magnética nuclear de 1H y ^{13}C se utilizó un espectrómetro JEOL Eclipse GX300 usando $CDCl_3$ como disolvente y TMS como referencia interna.

6.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

SÍNTESIS DE ETOXIFERROCENILCARBENO DE PENTACARBONILCROMO (COMPLEJO I)

Se disuelven 2 g de ferroceno en 12 mL de THF seco en un matraz bola y se mantiene bajo atmósfera de nitrógeno; una vez disuelto se coloca el matraz en un baño de hielo. Se agregan 6.4 mL de una solución 1.7M de *tert*-Butillitio en *n*-Pentano; el sistema se deja reaccionar 15 minutos y después se quita el baño de hielo para que alcance la temperatura ambiente.

En otro matraz bola se prepara una suspensión de 1.18g de Hexacarbonilo de cromo con 20 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. El ferrocenillitio recién preparado se adiciona a la suspensión de hexacarbonilo de cromo; el sistema se deja reaccionar durante tres horas.

Una vez pasado este tiempo se elimina el THF en un rotovapor; se agregan aproximadamente 20 mL de agua y trozos de hielo e inmediatamente se agregan 1.5 g de tetrafluoroborato de trietiloxonio. El sistema se deja reaccionar durante 5 minutos.

Se realiza una extracción con diclorometano/agua; la fase orgánica se lava con una solución de bicarbonato de sodio y se seca con Na_2SO_4 anhidro, el disolvente se elimina en el rotovapor. El producto cristaliza como un sólido negro.

La purificación se realiza por cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y hexano como fase móvil. Se obtienen 1.4 g (75%) de cristales negros con punto de fusión de 129-130 °C.

SÍNTESIS DE LOS HIDROXIALQUILAMINOFERROCENILCARBENOS DE PENTACARBONILCROMO (COMPLEJOS 2 Y 3)

En un matraz de bola se colocan 0.5 g del complejo **1**, se disuelve en 15 mL de éter anhidro y se adicionan, 0.1 mL de etanolamina para sintetizar el complejo **2** (2-Hidroxietilaminoferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo) o 0.1 mL de 3-amino-1-propanol para sintetizar el complejo **3** (3-Hidroxipropilaminoferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo); se coloca el sistema bajo atmósfera de nitrógeno. Se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 3 horas. Se realiza una extracción con agua recuperándose la fase orgánica, la cual se seca con Na_2SO_4 anhidro, el disolvente se evapora en el rotovapor.

La mezcla de reacción se purifica por cromatografía en columna utilizando alúmina como fase estacionaria y sistemas de hexano/acetato de etilo como fase móvil. Se obtienen 0.35 g (66%) de cristales rojos con punto de fusión de 84-85 °C (complejo **2**) o 0.48 g (77%) de cristales rojos con punto de fusión de 116-117 °C (complejo **3**).

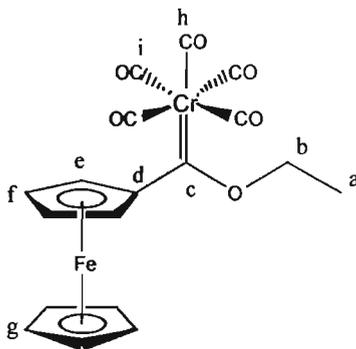
SÍNTESIS DE LOS BENZOILALQUILAMINOFERROCENILCARBENOS DE PENTACARBONILCROMO (COMPLEJOS 4 Y 5)

En un matraz bola se colocan 0.25 g del complejo **2** para sintetizar el complejo **4** (2-Benzoiletilaminoferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo) o 0.25 g del complejo **3** para sintetizar el complejo **5** (3-Benzoilpropilaminoferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo); se disuelven en 15 mL de éter anhidro y se adicionan 0.3 mL de trietilamina, se tapa el sistema y se deja reaccionar durante 5 min. Después se agregan 0.1 mL de cloruro de benzoílo, se coloca bajo atmósfera de nitrógeno y se deja reaccionar 4 horas. Posteriormente se realiza una extracción con agua, se recupera la fase orgánica y se seca con Na₂SO₄ anhidro. El disolvente se elimina por destilación a presión reducida.

La purificación se realiza por cromatografía en columna utilizando alúmina como fase estacionaria y sistemas de hexano/acetato de etilo como fase móvil. Del complejo **3** se obtienen 0.16 g (52%) de cristales anaranjados con punto de fusión de 109-110 °C y del complejo **4** se obtienen 0.17 g (55%) de cristales anaranjados con punto de fusión de 101-102 °C.

RESULTADOS

7.1 RESUMEN ESPECTROSCÓPICO



Etoxi ferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo

Complejo 1

Fórmula molecular: $C_{18}H_{14}O_6FeCr$

Peso molecular: 434.15 g/mol

Pf: 129-130 °C

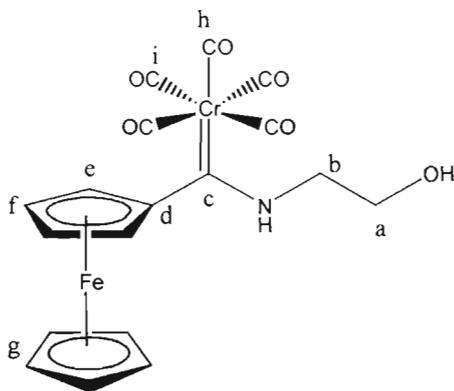
Sólido color negro

IR (KBr) cm^{-1} : 1903, 2053(ν CO)

EM-FAB⁺ m/z: 434[M⁺]; 378[M⁺-2CO]; 350[M⁺-3CO]; 322[M⁺-4CO](100%); 294[M⁺-5CO]

RMN ¹H 300MHz (CDCl₃) ppm: 5.0(sa, 4H, H_e, H_b); 4.76(s, 2H, H_f); 4.22(s, 5H, H_g); 1.6(sa, 3H, H_a)

RMN ¹³C 75MHz (CDCl₃) ppm: 329.66(C_c); 223.01(C_h); 217.31(C_i); 93.63(C_d); 75.52(C_b); 74.54(C_f); 72.31(C_e); 70.55(C_g); 15.51(C_a)



2-Hidroxietilaminoferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo
Complejo 2

Fórmula molecular: $C_{18}H_{15}O_6NFeCr$

Peso molecular: 449.12 g/mol

Pf: 84-85 °C

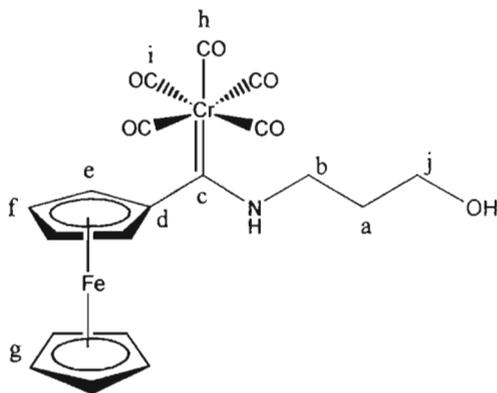
Sólido color rojo

IR ($CHCl_3$) cm^{-1} : 1925, 2053 (ν CO)

EM-EI⁺ m/z: 449[M⁺]; 421[M⁺-CO]; 393[M⁺-2CO]; 365[M⁺-3CO]; 337[M⁺-4CO]; 309[M⁺-5CO]; 279[M⁺-C₆H₂O₆]; 257[M⁺-Cr(CO)₅]; 199[FcCH]; 186[Fc]

RMN ¹H 300MHz (CDCl₃) ppm: 10.02(s, 1H, NH); 4.47(s, 2H, H_e); 4.44(s, 2H, H_f); 4.24(s, 7H, H_g, H_b); 4.12(s, 2H, H_a); 1.99(s, 1H, OH)

RMN ¹³C 75MHz (CDCl₃) ppm: 272.02(C_c); 223.53(C_h); 217.87(C_i); 99.31(C_d); 70.10(C_e); 69.54(C_g); 68.54(C_e); 61.38(C_a); 54.04(C_b)



3-Hidroxipropilaminoferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo

Complejo 3

Fórmula molecular: $C_{19}H_{17}O_6NFeCr$

Peso molecular: 462.86 g/mol

Pf: 116-117 °C

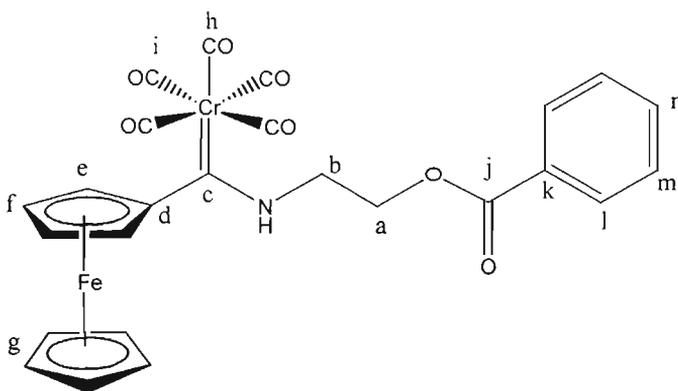
Sólido color rojo

IR (sol CH_2Cl_2) cm^{-1} : 1923, 2051(v CO)

EM-FAB⁺ m/z: 463[M⁺+1]; 435[M⁺+1-CO]; 407[M⁺+1-2CO]; 379[M⁺+1-3CO]; 351[M⁺+1-4CO]; 323[M⁺+1-5CO]; 211[FcCN]

RMN ¹H 300MHz (CDCl₃) ppm: 9.99(s, 1H, NH); 4.58 (s, 2H, H_e); 4.45(s, 2H, H_f) 4.18(sa, 9H, H_g, H_j, H_b); 2.06(s, 2H, H_a); 0.86(s, 1H, OH)

RMN ¹³C 75MHz (CDCl₃) ppm: 267.25(C_c); 223.72(C_h); 218.24(C_i); 95.03(C_d); 70.86(C_f); 69.79(C_g); 69.42(C_e); 62.90(C_j); 53.18(C_b); 31.01(C_a)



2-Benzoiletilaminoferrocenilcarbena de pentacarbonilcromo

Complejo 4

Fórmula molecular: $C_{25}H_{19}O_7NFeCr$

Peso molecular: 552.86 g/mol

Pf: 109-110 °C

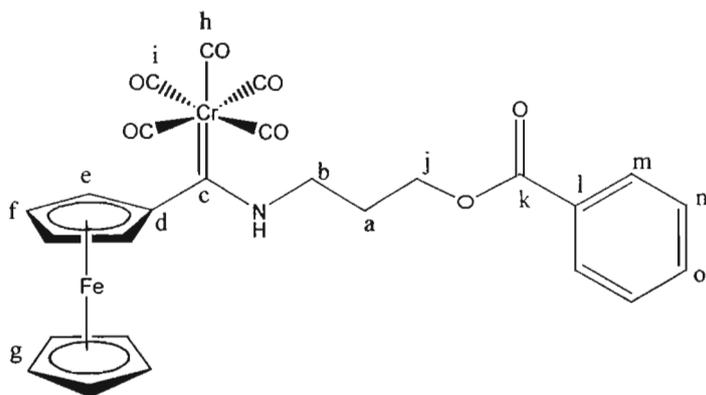
Sólido color rojo

IR ($CHCl_3$) cm^{-1} : 1717(ν CO); 1928, 2053(ν CO)

EM-EI⁺ m/z: 553[M⁺+1]; 497[M⁺+1-2CO]; 469[M⁺+1-3CO]; 441[M⁺+1-4CO]; 413[M⁺+1-5CO]; 361[M⁺+1-Cr(CO)₅](100%); 239[FcCNCH=CH₂]

RMN ¹H 300MHz ($CDCl_3$) ppm: 9.83(s, 1H, NH); 8.14(d, 2H, H_i); 7.62(d, 1H, H_n); 7.49(d, 2H, H_m); 4.81(s, 2H, H_a); 4.60(s, 2H, H_e); 4.49(s, 2H, H_f); 4.45(s, 2H, H_b); 4.14(s, 5H, H_g).

RMN ¹³C 75MHz ($CDCl_3$) ppm: 274.22(C_c); 223.0(C_h); 217.87(C_i); 167.0(C_j); 133.97(C_n); 129.87(C_l); 128.80(C_m, C_k); 96.04(C_d); 70.92(C_f); 69.79(C_g); 69.15(C_e); 63.52(C_a); 53.0(C_b)



3-Benzoilpropilaminoferrocenilcarbena de pentacarbonilcromo

Complejo 5

Fórmula molecular: $C_{26}H_{21}O_7NFeCr$

Peso molecular: 566.86 g/mol

Pf: 101-102 °C

Sólido color rojo

IR (KBr) cm^{-1} : 1690(v CO); 1902, 2050(v CO)

EM-FAB⁺ m/z: 567[M⁺+1]; 539[M⁺+1-CO]; 511[M⁺+1-2CO]; 483[M⁺+1-3CO]; 455[M⁺+1-4CO]; 427[M⁺+1-5CO](100%)

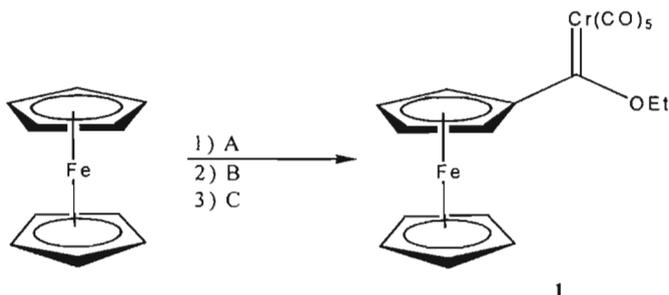
RMN ¹H 300MHz (CDCl₃) ppm: 9.80(s, 1H, NH); 8.11(sa, 2H, H_m); 7.61(sa, 1H, H_o); 7.49(s, 2H, H_n); 4.68(sa, 4H, H_e, H_j); 4.50(s, 2H, H_f); 4.22(s, 7H, H_g, H_b); 2.27(s, 2H, H_a)

RMN ¹³C 75MHz (CDCl₃) ppm: 270.37(C_c); 223.50(C_h); 218.06(C_i); 167.65(C_k); 133.69(C_o); 129.90(C_m); 129.44(C_l); 128.67(C_n); 95.24(C_d); 71.17(C_f); 69.82(C_g, C_e); 61.56(C_j); 49.29(C_b); 30.02(C_a)

7.2 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.2.1 Síntesis del complejo 1.

La primera parte fue la obtención del complejo **1**, este compuesto anteriormente fue sintetizado usando ferrocenillitio a partir de cloruro de ferrocenilmercurio con un rendimiento del 50%.³⁹ En esta tesis se propuso una modificación al método anterior preparando el ferrocenillitio a partir de ferroceno, dado que este compuesto es de menor costo y su manejo implica menos riesgos. El cambio consiste en agregar *tert*-butillitio a una solución de ferroceno a 0° C en THF (**A**) (Esquema 12). Una vez obtenido el ferrocenillitio se procede a la reacción con hexacarbonilo de cromo (**B**), esta reacción consiste en un ataque nucleofílico del carbanión formado hacia uno de los carbonilos metálicos generando un complejo precursor carbénico, el cual por reacción con el tetrafluoroborato de trietiloxonio (**C**) produce el etoxiferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo. Con este procedimiento los rendimientos son mejorados alcanzando hasta un 85%.⁴³



A = *ter*-BuLi, THF, 0 °C

B = Cr(CO)₆, THF

C = Et₃O⁺BF₄⁻

Esquema 12. Síntesis del etoxiferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo

El complejo **1** se obtuvo como un sólido de color negro en un rendimiento del 75% con punto de fusión de 129-130 °C. En espectroscopía de IR (Espectro 1) se observan dos bandas muy pronunciadas en 1903 y 2053 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los carbonilos metálicos. En la EM-FAB⁺ (Espectro 2) se encontró el ion molecular [M^+] en 434 m/z y el pico base se encuentra en 322 m/z que corresponde a la pérdida de cuatro carbonilos metálicos a partir de ion molecular [$M^+ - 4CO$].

En el espectro de RMN de ^1H (Espectro 3) se observa un multiplete en 5.00 ppm que integra para cuatro hidrógenos: dos hidrógenos corresponden a los hidrógenos en el anillo de ciclopentadienilo sustituido y los otros dos hidrógenos corresponden a los hidrógenos H_b del grupo metileno unido al átomo oxígeno ($\text{CH}_2\text{-O}$), esta asignación se confirmó mediante un experimento bidimensional tipo HETCOR (Espectro 4); en esta misma región aparece un un singulete en 4.76 ppm que integra para dos hidrógenos y se asignan al otro par de átomos de hidrógeno del anillo de ciclopentadienilo sustituido.

Para poder asignar correctamente los átomos de hidrógeno en el ciclopentadienilo sustituido se tomaron como referencia estudios previos⁴⁴ sobre compuestos ferrocénicos con sustituyentes electroattractores (Figura 12)

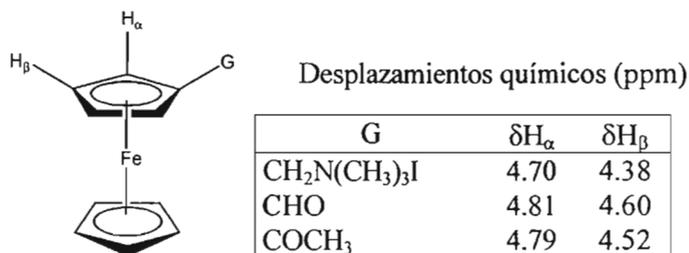


Figura 12. Asignación de átomos de hidrógeno en el ferroceno

De acuerdo con este estudio, se observó que hay un comportamiento generalizado en donde $\delta H_{\alpha} > \delta H_{\beta}$, usando ésto como fundamento para la asignación de los protones del anillo ciclopentadienilo sustituido en los complejos sintetizados, la señal en 5.00 ppm es para H_c y la señal en 4.76 ppm es para H_f . Continuando con el espectro 3, en 4.22 ppm se observa un singulete que integra para cinco hidrógenos y corresponden a los átomos de hidrógeno H_g del anillo ciclopentadienilo no sustituido. Por último se observa un singulete en 1.60 ppm que integra para tres hidrógenos y corresponden a los átomos de hidrógeno H_a del grupo metilo.

En el espectro de RMN de ^{13}C (Espectro 5) se observa una señal en 329.66 ppm perteneciente al C_{carb} (C_c) y se encuentra a campos muy bajos por efecto de desprotección debido a su naturaleza electrofílica; se observan dos señales en 223.01 y 217.31 ppm correspondientes a los cinco carbonilos metálicos C_h y C_i , entre ellas guardan una proporción de 4:1. Este comportamiento se debe al arreglo geométrico octahédrico que adquiere el metal (Figura 13)

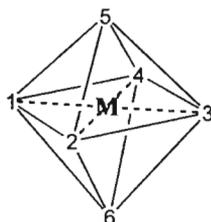


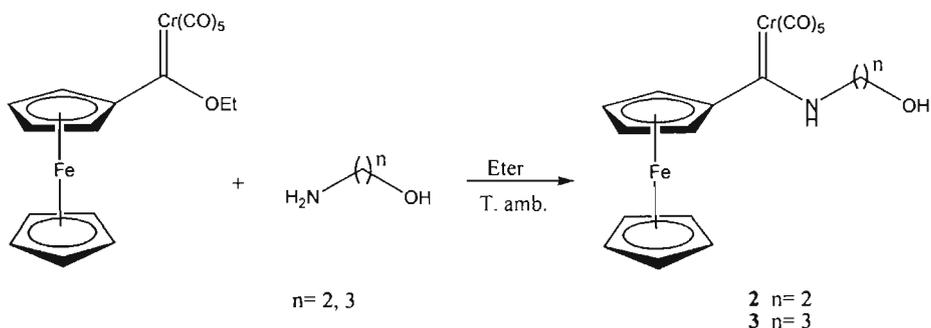
Figura 13. Arreglo octahédrico

Las posiciones 1 a 4 están ocupadas por CO metálicos al igual que la posición 5 mientras que la posición 6 está ocupada por el C_{carb} , por esto en los espectros se asigna la señal grande a los cuatro CO en posición ecuatorial con respecto al metal y la señal pequeña al CO que está por encima del metal, en un ápice del octahédro; en general los valores de los $CO_{\text{ecuatoriales}}$ (C_i) son menores a los valores de los CO_{apicales} (C_h) debido al efecto de protección que forman los cuatro CO en el mismo plano.

Continuando con el espectro 5 se observa una señal en 93.63 ppm que pertenece al átomo de carbono (C_{ipso}) del anillo ciclopentadienilo sustituido por el C_{carb} . En 75.52 ppm se encuentra una señal que corresponde al metileno C_b unido al oxígeno (O-CH₂). En la zona donde aparecen las señales para el ferroceno se encuentran tres señales en 74.54, 72.35 y 70.55 ppm, las dos primeras señales se pudieron asignar con un experimento tipo HETCOR (Espectro 4), confirmándose que hay una correlación entre la señal en 74.54 ppm y la señal en 4.76 ppm perteneciente a H_f y la correlación entre la señal en 72.35 ppm y la señal en 5.00 ppm perteneciente a H_e ; la tercera señal de 72.35 ppm corresponde a los cinco carbonos de anillo de ciclopentadienilo no sustituido C_g . En 15.51 ppm se encuentra la señal que corresponde al metilo (CH₃) del grupo sustituyente OEt indicado como C_a .

7.2.2 Síntesis de los complejos 2 y 3.

Una vez obtenido el complejo 1, éste se utilizó para sintetizar los ω -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos, esto se realiza mediante el ataque nucleofílico del aminoalcohol correspondiente hacia el C_{carb} (Esquema 13)



Esquema 13. Reacción del complejo 1 con aminoalcoholes

7.2.2.1 Síntesis del complejo 2.

Cuando se utiliza la etanolamina como nucleófilo se obtiene el 2-hidroxietilaminoferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (complejo 2), éste es un sólido de color naranja con punto de fusión de 84-85 °C y se obtuvo con un rendimiento del 66%. La espectroscopía de IR (Espectro 6) muestra dos bandas en 1925 y 2053 cm^{-1} y corresponden a los carbonilos metálicos. En EM-IE⁺ (Espectro 7) se encontró el ion molecular en 449 m/z y la pérdida de cinco carbonilos a partir de este.

En el espectro de RMN ¹H (Espectro 8) se observa un singulete en 10.02 ppm que integra para un hidrógeno y se asigna como el hidrógeno de la amina (NH). Las señales del ciclopentadienilo no sustituido cambiaron con respecto al complejo 1 desplazándose ligeramente hacia campos mas altos, H_e se ubica en 4.47 ppm y H_f en 4.44 ppm.

Por medio de un experimento tipo HETCOR (Espectro 9) se encontró que la señal de 4.24 ppm tiene correlación con la señal en 54.04 ppm y con la señal en 69.57 ppm determinando que se encuentran traslapadas las señales de H_b (CH_2-N) y de H_g . En 4.12 ppm se observa un singlete que integra para dos hidrógenos y corresponden al metileno H_a unido al oxígeno (CH_2-O). En 1.99 ppm se observa una señal débil que integra para un hidrógeno y corresponde al OH.

En la RMN de ^{13}C (Espectro 10) se observa que la señal en 272.02 ppm para el C_{carb} (C_c) se desplazó hacia campos más altos con respecto al C_{carb} del complejo **1**. De igual forma las señales C_{ipso} (C_d) y del ciclopentadienilo sustituido se desplazan a campos más altos: C_{ipso} (C_d) en 99.31 ppm, C_f en 70.10 ppm y C_e en 68.54 ppm confirmadas por un experimento tipo HETCOR (Espectro 9). Además se observa una señal en 61.38 ppm que corresponde al metileno C_a unido al átomo de oxígeno (CH_2-O) y en 54.04 ppm se observa una señal que corresponde al metileno C_b unido a nitrógeno (CH_2-N). La presencia del heteroátomo no tuvo influencia sobre los desplazamientos de los carbonilos metálicos y de los átomos del ciclopentadienilo no sustituido manteniéndose en valores similares al complejo **1**.

Con respecto a las diferencias observadas en los desplazamientos del ferrocenilo, del C_{ipso} y del C_{carb} , éstas dependen del heteroátomo y se observaron para todos los complejos. La tabla 3 muestra los desplazamientos de estos carbonos y es notable la influencia debida al cambio del heteroátomo.

Tabla 3. Desplazamientos químicos (ppm) del ferrocenilo y el C_{carb}

Complejo	Anillos de Cp				C_{carb}
	C_{ipso}	C_e	C_f	C_g	
1	93.6	72.3	74.5	70.6	329.7
2	99.31	68.54	70.10	69.54	272.02
3	95.03	69.42	70.86	69.79	267.25
4	96.04	69.15	70.92	69.79	274.22
5	95.24	69.82	71.17	69.82	270.37

La diferencia del valor del desplazamiento del C_{carb} entre el complejo **1** que contiene al átomo de O y el C_{carb} en los demás complejos que tienen al átomo de N es de aproximadamente 30 ppm. Como el par de e^- no compartidos del heteroátomo puede ser donado hacia el orbital p vacío del C_{carb} hay una mayor deslocalización extensiva entre el metal, el C_{carb} y el heteroátomo y por efecto inductivo hacia el ferrocenilo⁶ (Figura 14). Debido a la diferencia de electronegatividades entre ellos ($O > N$) esta deslocalización se ve más favorecida cuando el heteroátomo es N y viceversa, es decir, con N la deslocalización coloca mayor densidad electrónica en el C_{carb} que es distribuida hacia los carbonos de los ciclopentadienilos produciendo un efecto de protección desplazando las señales hacia campos más altos.

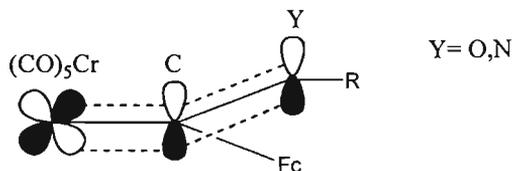
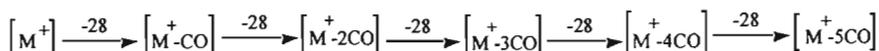


Figura 14. Donación del heteroátomo al carbeno

7.2.2.2 Síntesis del complejo 3.

Cuando se utilizó el 3-amino-1-propanol como nucleófilo se obtuvo el complejo **3** en un rendimiento del 77%, como un sólido color naranja y punto de fusión de 116-117 °C. En IR (Espectro 11) se muestran dos bandas en 1923 y 2051 cm^{-1} que corresponden a los carbonilos metálicos. En EM-FAB⁺ (Espectro 12) se reconoce el ion molecular en 463 m/z además de la pérdida consecutiva de cinco carbonilos a partir del ion molecular. Conforme se presentan los datos de EM se puede notar que existe un patrón de fragmentación común, esto es, las pérdidas sucesivas de 28 unidades que corresponden a los carbonilos metálicos a partir del ión molecular $[\text{M}^+]$, el esquema 14 es una representación de los datos presentes en los espectros de masas.



Esquema 14. Pérdida de carbonilos metálicos a partir del ion molecular.

En el espectro de RMN de ¹H (Espectro 13) se ve un multiplete en 4.18 ppm que integra para nueve hidrógenos, por un experimento tipo HETCOR (Espectro 14) se encontraron las correlaciones que indican que en esta señal se encuentran incluidos los cinco hidrógenos H_g del ciclopentadienilo no sustituido, los dos hidrógenos H_b del metileno en CH₂-N y se puede encontrar un pequeño hombro en la señal que tiene correlación con la señal en 62.88 ppm correspondiente a los H_j en el grupo CH₂-O. Además se puede ver en 2.06 ppm un singulete que integra para dos hidrógenos correspondientes a los H_a del metileno en el grupo C-CH₂-C, por último se presenta un singulete en 0.86 ppm que integra para un hidrógeno correspondiente al grupo OH. Las demás señales se encuentran en valores similares al complejo **2**.

7.2.3.1 Síntesis del complejo 4.

La reacción del cloruro de benzoilo sobre el complejo **2** produce el 2-benzoiletilaminoferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (complejo **4**) como un sólido color rojo de punto de fusión de 109-110 °C en un rendimiento del 52 %. Los datos espectroscópicos revelaron que en el espectro de IR (Espectro 16) se encuentran bandas en 1928 y 2053 cm^{-1} de las vibraciones de los carbonilos metálicos y además se observa la banda correspondiente a un carbonilo de éster en 1717 cm^{-1} , que confirma la presencia de dicho grupo. En la EM-IE⁺ (Espectro 17) se observa [M⁺] en 553 m/z y el pico base en 361 m/z que corresponde a la pérdida de los cinco carbonilos metálicos y el metal Cr a partir del ion molecular [M⁺-Cr(CO)₅].

En el espectro de RMN de ¹H de **4** (Espectro 18) se observan las señales del fragmento benzoilo en el complejo en 8.14, 7.62 y 7.49 ppm, las cuales tienen entre ellas una proporción 2:1:2 y mediante un experimento tipo HETCOR (Espectro 19) se asignaron con precisión, de esta forma la señal en 7.49 ppm corresponde a los H_m en posición *meta*, la señal en 7.62 ppm son los H_n en posición *para* y aunque en 8.14 ppm no se observa correlación se pudo confirmar por DEPT (espectro 20) que esta señal corresponde a los H_l en posición *orto* con respecto al carbono sustituido por el grupo carbonilo, las señales restantes se encuentran en desplazamientos similares al complejo **2** de partida.

En el espectro de RMN de ^{13}C de **4** (Espectro 21) se observan las señales típicas para el grupo benzoilo, en 167 ppm la señal que corresponde al carbonilo del éster C_j ; en 133.97 ppm se encuentra el carbono en posición *para* (C_n), en 129.87 se encuentra el carbono C_i en posición *orto*; por HETCOR se corroboró que en 128.80 ppm se encuentran traslapadas las señales de C_k (carbono unido al grupo éster) y de C_m (en posición *meta*).

Al introducir el grupo benzoilo dentro de la estructura de los carbenos se pueden diferenciar los dos tipos de carbonilos presentes con los datos espectroscópicos. La siguiente tabla muestra los desplazamientos de los dos tipos de carbonilos en los complejos sintetizados.

Tabla 4. Desplazamientos químicos en RMN ^{13}C (ppm) de los carbonilos

Complejo	CO metálicos		CO orgánicos
	$\text{CO}_{\text{apical}}$	$\text{CO}_{\text{ecuatorial}}$	
1	223.0	217.3	
2	223.53	217.87	
3	223.72	218.24	
4	223.0	217.8	167.0
5	223.5	218.06	167.62

Los desplazamientos hacia campos bajos de los carbonilos metálicos con respecto a los carbonilos orgánicos se debe a que la naturaleza de los enlaces involucrados es distinta, es decir, en un carbonilo orgánico el orden de enlace entre los átomos de C y O es de 2, mientras que en un carbonilo metálico el orden de enlace entre los átomos de C y el metal se encuentra entre 2 y 3 derivado del fenómeno de donación-retrodonación entre la molécula de CO y el metal⁴⁵ (Figura 15). Este fenómeno también se ve representado por los datos en IR donde las frecuencias de vibración son mayores para los carbonilos metálicos.

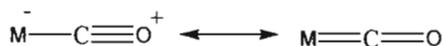


Figura 15. Enlace entre el metal y el carbonilo

7.2.3.2 Síntesis del complejo 5.

La reacción del cloruro de benzoílo y el complejo **3** produjo el 3-benzoilpropilaminoferrocenilcarbena de pentacarbonilcromo (complejo **5**) como un sólido color rojo de punto de fusión de 101-102 °C en un rendimiento del 55 %. En la espectroscopía de IR (Espectro 22) se observan las bandas en 1902 y 2050 cm⁻¹ de los carbonilos metálicos y la banda en 1690 cm⁻¹ del carbonilo orgánico. En el espectro de masas de este complejo (Espectro 23) se observa el [M⁺] en 567 m/z que corresponde al peso molecular del compuesto esperado y el pico base en 427 m/z correspondiente a [M⁺-5CO].

En el espectro de RMN de ¹H (Espectro 24) los desplazamientos de las señales del grupo benzoilo son similares al complejo **4** ubicándose en 8.11 ppm H_m (posición *orto*), en 7.61 ppm H_o (posición *para*) y en 7.49 ppm la señal de H_n (posición *meta*). En RMN de ¹³C (Espectro 26) se encuentran las señales del benzoilo en 167.65 ppm para C_k perteneciente al carbonilo orgánico, los carbonos del anillo aromático se observan: en 133.69 ppm para C_o (C_{para}), C_m en 129.90 ppm (C_{orto}), en 129.44 ppm C_i (carbono sustituido) y C_n en 128.67 ppm (C_{meta}). Las demás señales se encuentran en valores similares al complejo **3** de partida.

Como resumen se puede decir que se pudieron sintetizar cinco complejos organometálicos, el primero de ellos (complejo **1**) se utilizó como precursor para la síntesis de cuatro nuevos aminoferrocenilcarbénos que contienen grupos hidroxilo y grupos ésteres en su estructura. Los complejos **2** y **3** se obtuvieron por sustitución del grupo etoxi con aminoalcoholes. Se demostró que estos complejos sufren reacciones típicas de los alcoholes por medio de su reactividad con cloruro de benzoilo obteniendo los derivados ésteres **4** y **5**. Las estructuras de los complejos pudieron ser confirmadas por las técnicas espectroscópicas y se obtuvieron datos sobre su comportamiento químico.

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de cinco complejos organometálicos carbénicos de tipo Fischer por métodos sencillos que incluyen al ferroceno en su estructura permitiendo obtener complejos estables, lo cual facilita su manejo, de esta manera fue posible estudiar reacciones para obtener nuevos aminoferrocenilcarbenos de Fischer.

La síntesis complejo 1 se llevó a cabo realizando modificaciones en la metodología reportada previamente, se logró mejorar el rendimiento de un 50% a un 85%, además de disminuir los costos y los riesgos con la sustitución del cloruro de ferrocenilmercurio por el ferroceno

Utilizando la característica electrofílica del C_{carb} en el complejo 1 se logró sintetizar el complejo 2 usando etanolamina y el complejo 3 usando 3-amino-1-propanol. El cambio del heteroátomo unido al carbeno modificó las propiedades químicas de manera que su carácter electrofílico se vio disminuido.

Utilizando el grupo hidroxilo terminal de los complejos **2** y **3** se logró hacer una reacción de esterificación con cloruro de benzoilo mostrando que estos complejos pueden sufrir modificaciones en su estructura sin alterar la estructura del carbeno metálico. Esta reacción de esterificación produjo los complejos **4** y **5** en donde el fragmento éster podría ser utilizado como un buen grupo saliente y esta característica podría usarse para continuar investigando otro tipo de reacciones para generar nuevos carbenos.

La caracterización de todos los complejos se realizó empleando técnicas espectroscópicas, además, la RMN de ^1H y de ^{13}C arrojó datos sobre el carácter electrofílico de la parte carbénica de los complejos.

9

REFERENCIAS

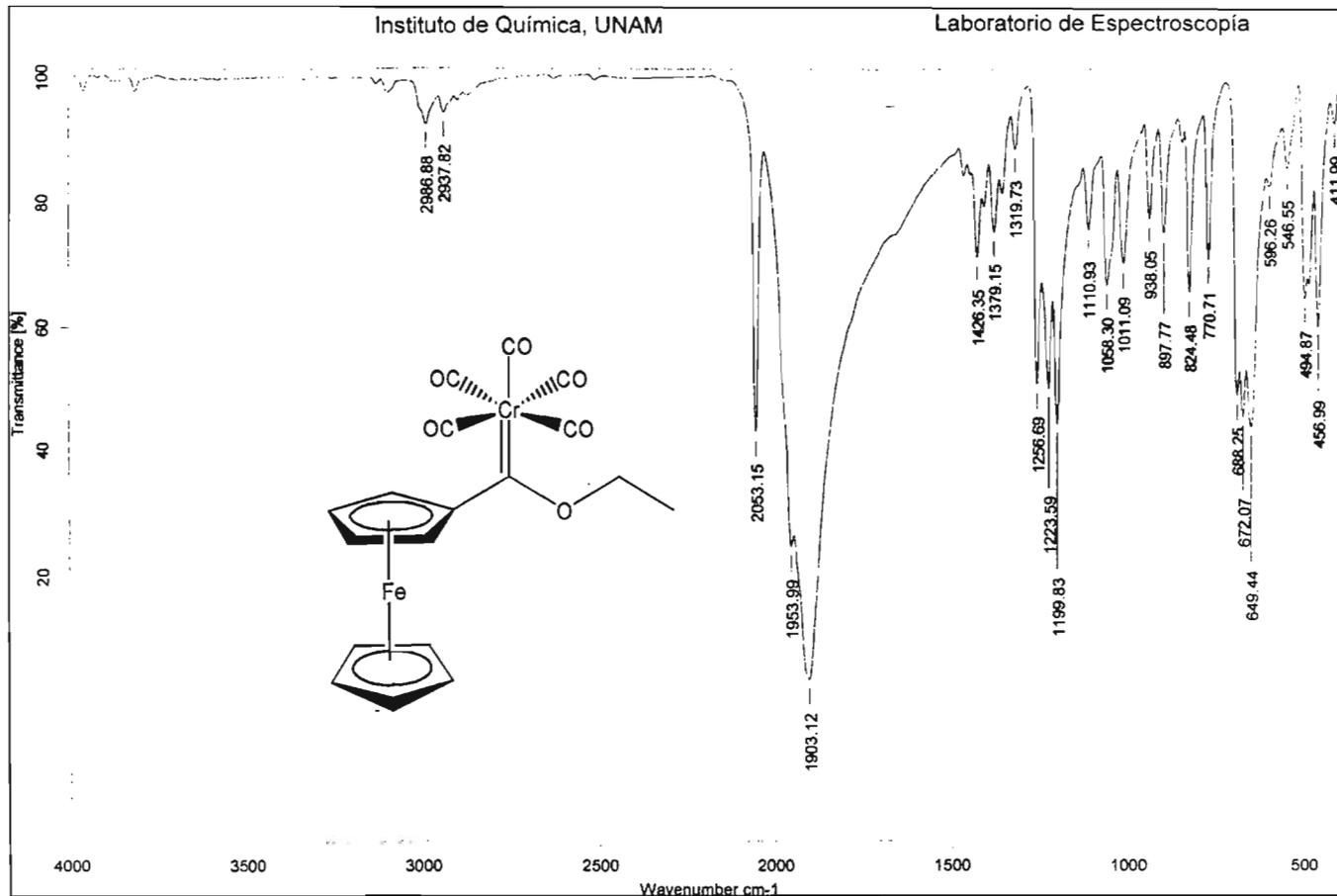
1. King, B. R; *Transition-Metal Organometallic Chemistry*; Academic Press: NY y Londres, 1969; pp 3-4.
2. Zeise, W.C. *Ann. Phys.*, **1827**, 9, 932.
3. Kealy, T. J. y Pauson, P. L. *Nature (London)*, **1951**, 168, 1039.
4. Miller, S.A.; Tebboth, J. A. y Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632.
5. Chamizo, J. A. y Morgado, J; *Química Organometálica*; Facultad de Química UNAM: México, 1991; pp 108-111.
6. Owen, S. M. y Brooker, A. T.; *A guide to Modern Inorganic Chemistry*; John Wiley: NY, 1991; p 220.
7. Pruchnik, F. P.; *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*; Plenum Press: NY y Londres, 1990; pp 674-680.
8. Hegedus, L. S.; *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*; University Science Books: Mill Valley, 1993; pp 1-11
9. <http://www.ilpi.com/organomet/electroncount.html#ionic>
10. Wade, L. G. Jr.; *Química Orgánica*; 2ª ed. Prentice-Hall Hispanoamérica: México, 1993; pp 164-170.
11. Mehrotra, R. C. y Singh, A.; *Organometallic Chemistry*; John Wiley: NY, 1991; pp 323-325.
12. Fischer, E. O. y Maasbol, A. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645.
13. Hegedus, L. S.; *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*; University Science Books: Mill Valley, 1993; pp 33-34.

14. Zaragoza F.; *Metal Carbenes in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: NY, 1999; pp 3-5.
15. Mills, O. S. y Redhouse, A. D. *J. Chem Soc. (A)*, **1968**, 642.
16. Hartley, F. R. y Patai, S.; *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*; Vol 1; John Wiley: Chichester, UK, 1982; pp 181-223.
17. Aumann, R. y Fischer, E. O. *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 900.
18. Fischer, E. O. y Maasbol, A. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P15.
19. Bradley, E. M.; Chatt, J.; Richards, R. L. y Sim, G. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1322.
20. Bradley, E. M.; Chatt, J. y Richards, R. L. *J. Chem. Soc (A)*. **1971**, 21.
21. Clark, H. C. y Manzer, L. E. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 503.
22. Crociani, B.; Boschi, T.; Nicolini, M. y Belluco, U. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1292.
23. Chisholm, M. H. y Clark, H. C. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1711.
24. Klabunde, U. y Fischer, E. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7141.
25. Connor, J. A. y Fischer, E. O. *J. Chem. Soc. (A)*. **1969**, 578.
26. Fischer, E. O. y Kollmeier, H. J. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1339.
27. Casey, C. P. y Anderson, R. L. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, C28.
28. Casey, C. P.; Brunsvold, W. R. y Scheck, D. M. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3059.
29. Fischer, E. O.; Beck, H. J.; Kreiter, C. G.; Linch, J.; Muller, J. y Winkler, E. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 162.
30. Fischer, E. O. y Beck, H. J. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3101.
31. Werner, H.; Kiener, V. y Rascher, H. *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1021.
32. Werner, H. y Rascher, H. *Inorg. Chim. Acta*, **1968**, *2*, 181.
33. Casey, C. P.; Boggs, R. A. y Anderson, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947.

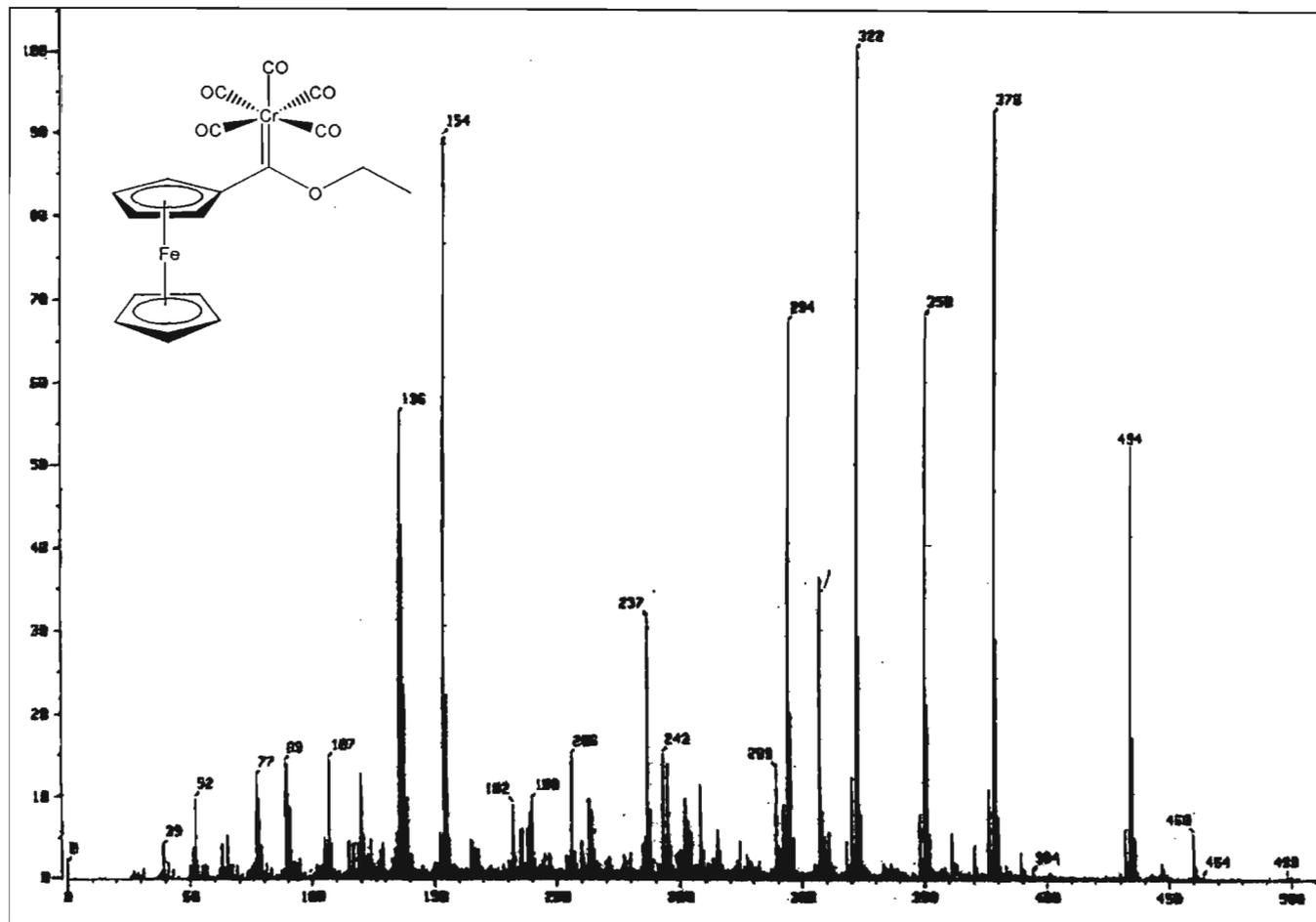
34. Dötz, K. H. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672.
35. Connor, J. A. y Rose, P. D. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 329.
36. <http://www.ilpi.com/organomet/cp.html>
37. Li-Xin Dai, Tao Tu, Shu-Li You, Wei-Ping Deng y Xue-Long Hou, *Acc. Chem Res.* **2003**, *36*, 659-667.
38. Colacot, T. J. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101-3118.
39. Connor, J. A. y Lloyd, J. P. *J. C. S. Dalton*, **1972**, 1470.
40. Connor, J. A. y Lloyd, J. P. *J. C. S. Perkin I*, **1973**, 17.
41. Zora M. y Gungor, E. U. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4733-4735.
42. Traylor, T. G.; Hanstein, W.; Berwin, H. J.; Clinton, N. A. y Brown, R. S. *J. Amer. Soc.* **1971**, *93*, 5715.
43. López-Cortés, J. G.; Contreras de la Cruz, L. F.; Ortega-Alfaro, M. C.; Toscano, R. A.; Alvarez-Toledano, C. y Rudler, H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2229.
44. Rausch, M. D y Siegel, A. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 117.
45. <http://www.ilpi.com/organomet/carbonyl.html>

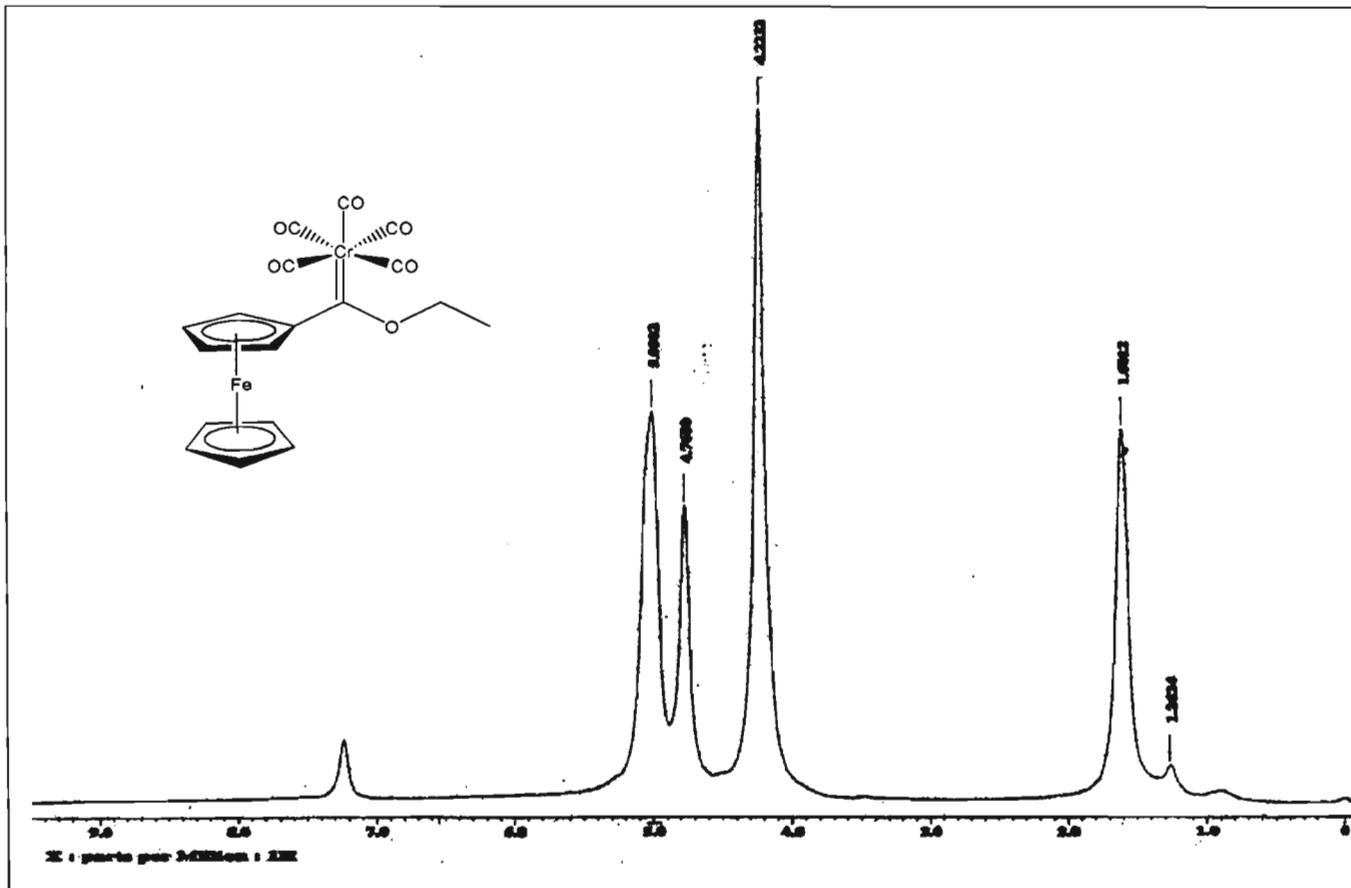
10

APENDICE

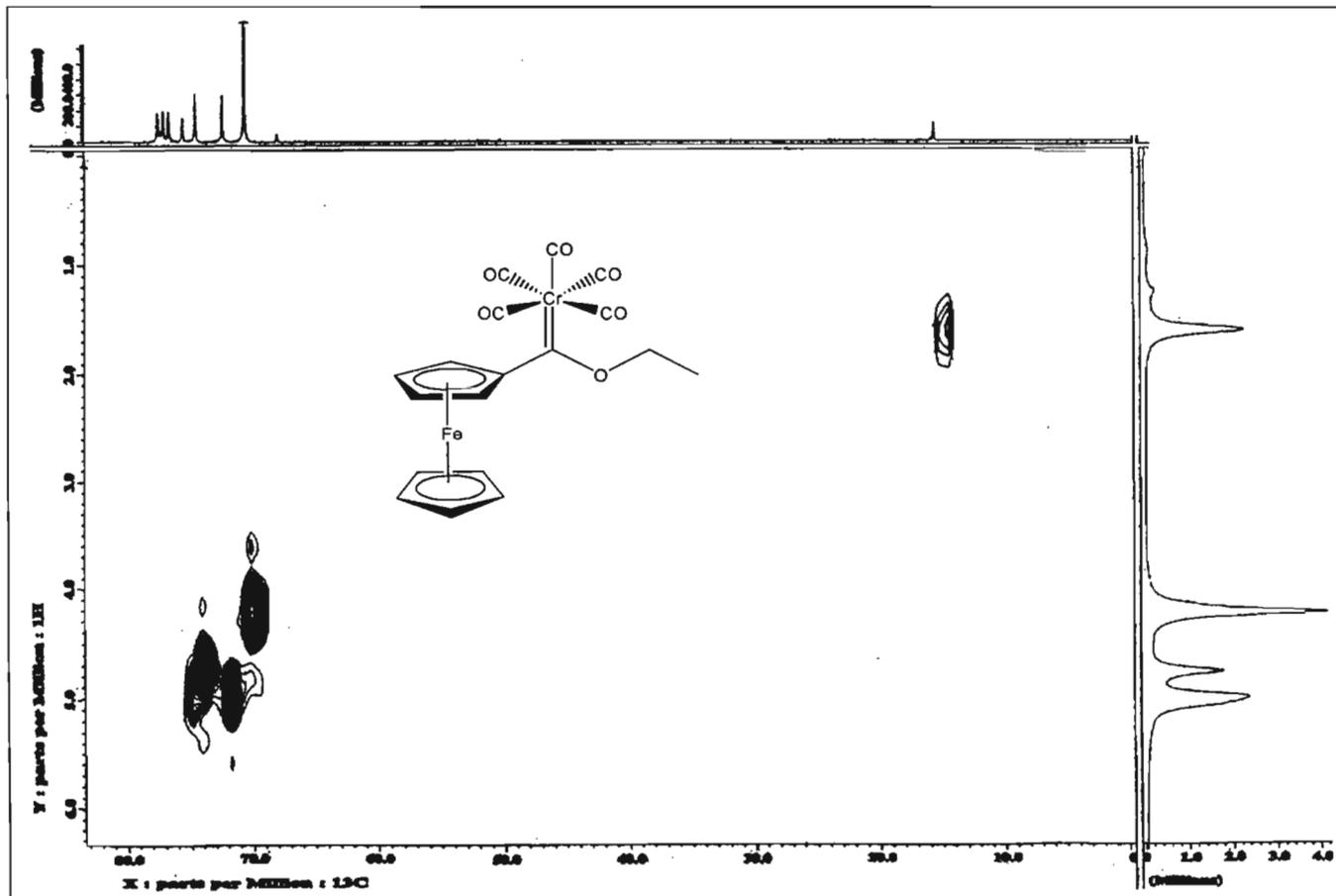


Espectro 1. Espectro de IR (KBr) para el complejo 1

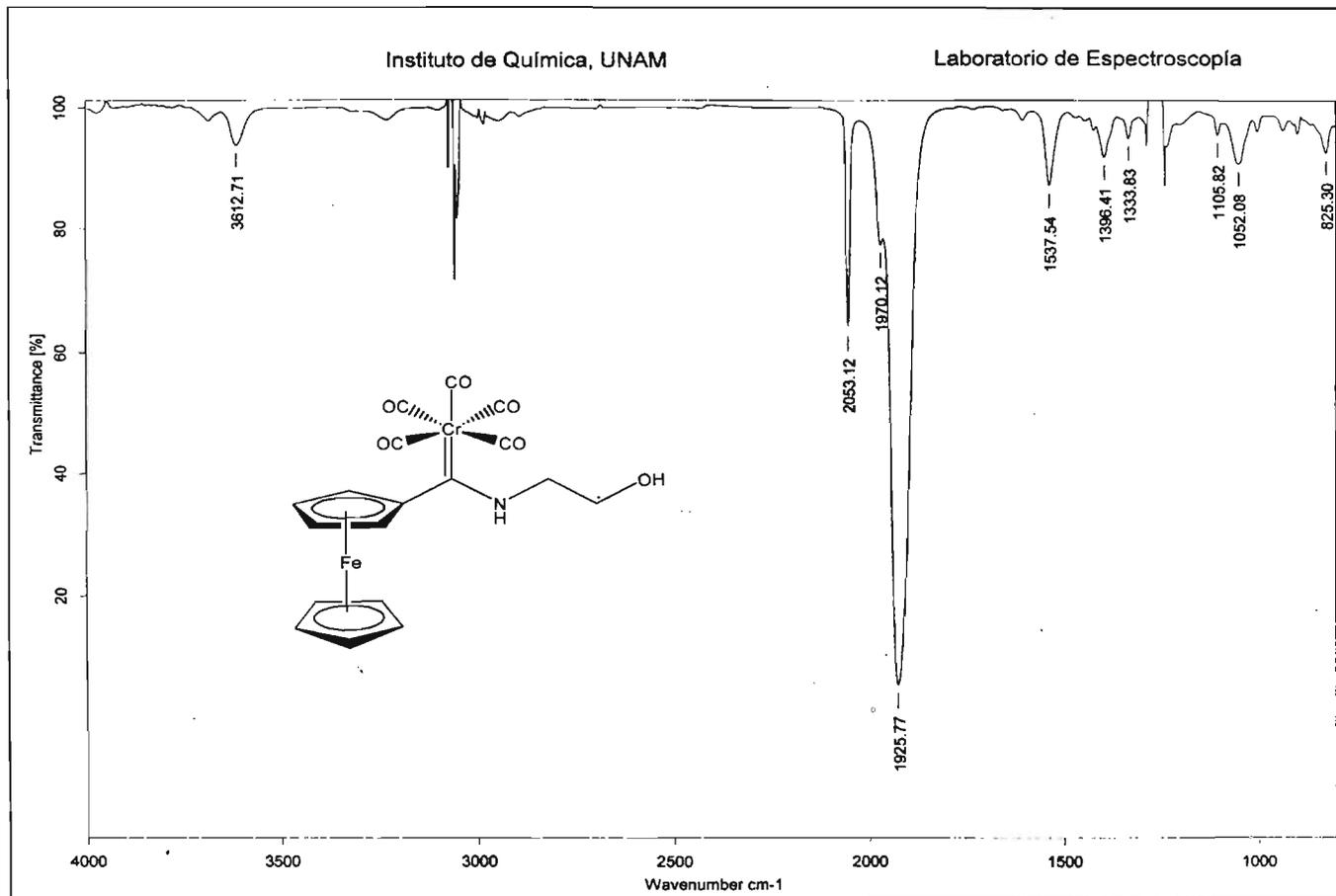
Espectro 2. Espectro de Masas (FAB⁺) para el complejo 1

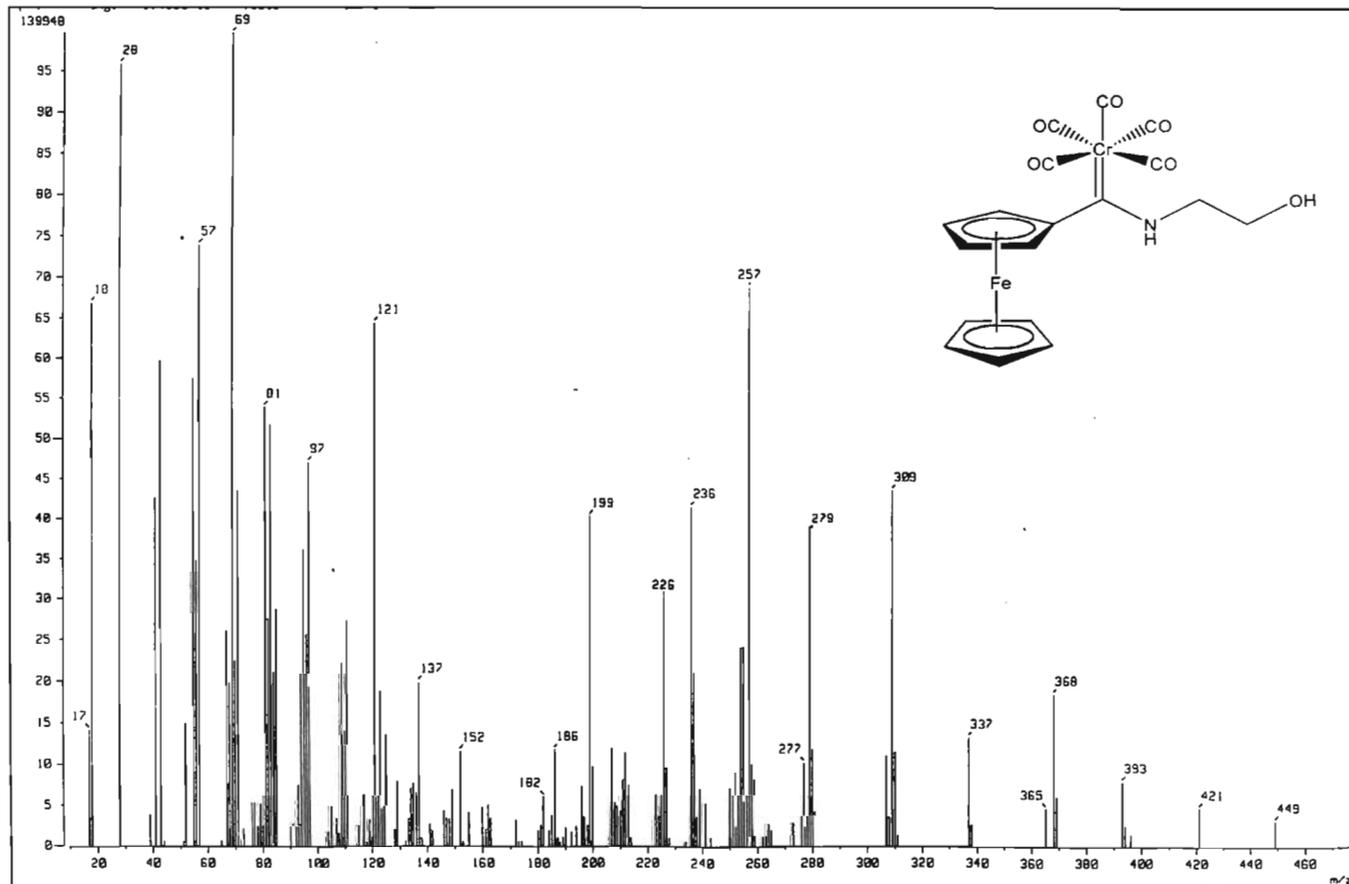


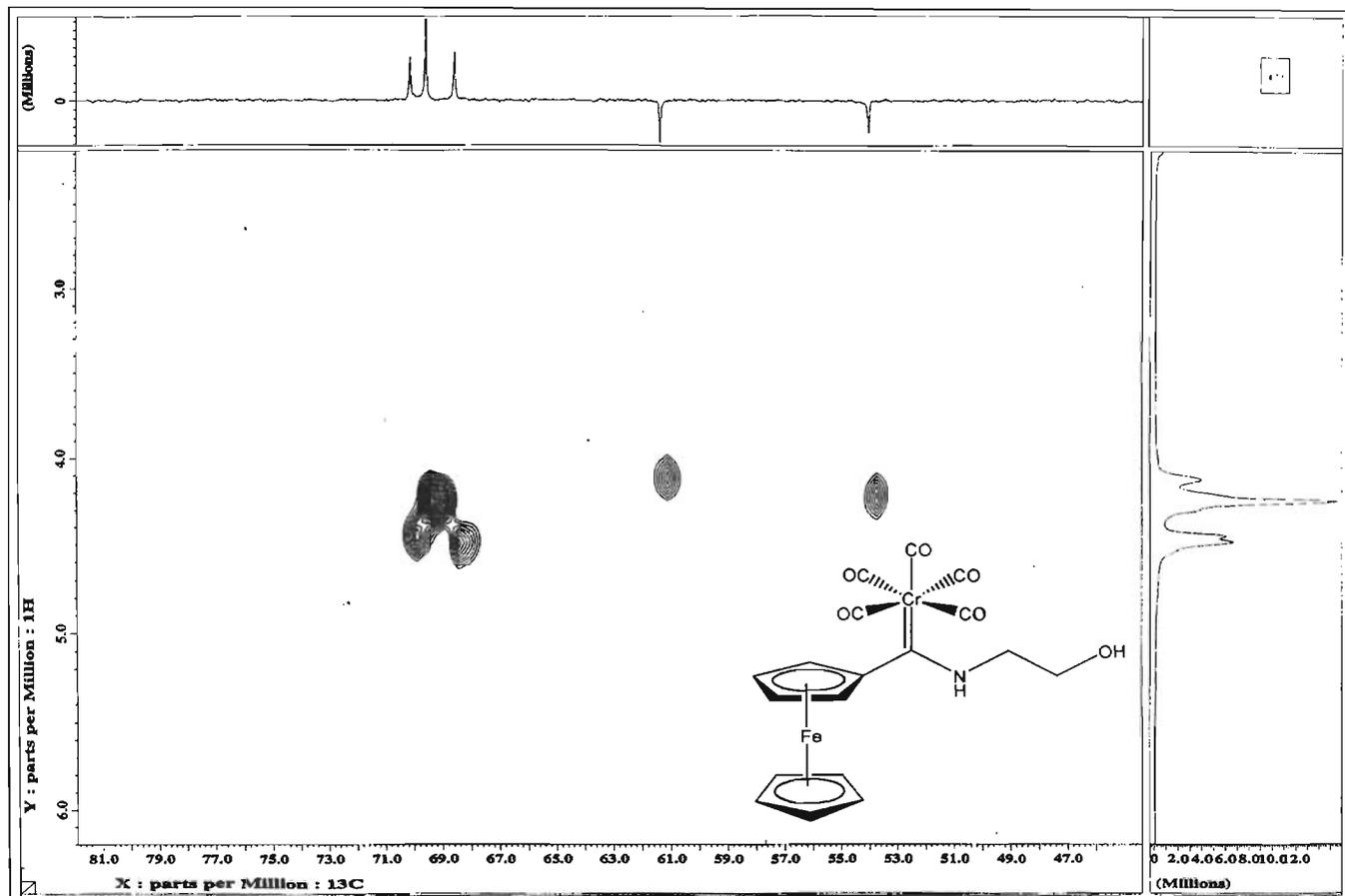
Espectro 3. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) para el complejo 1

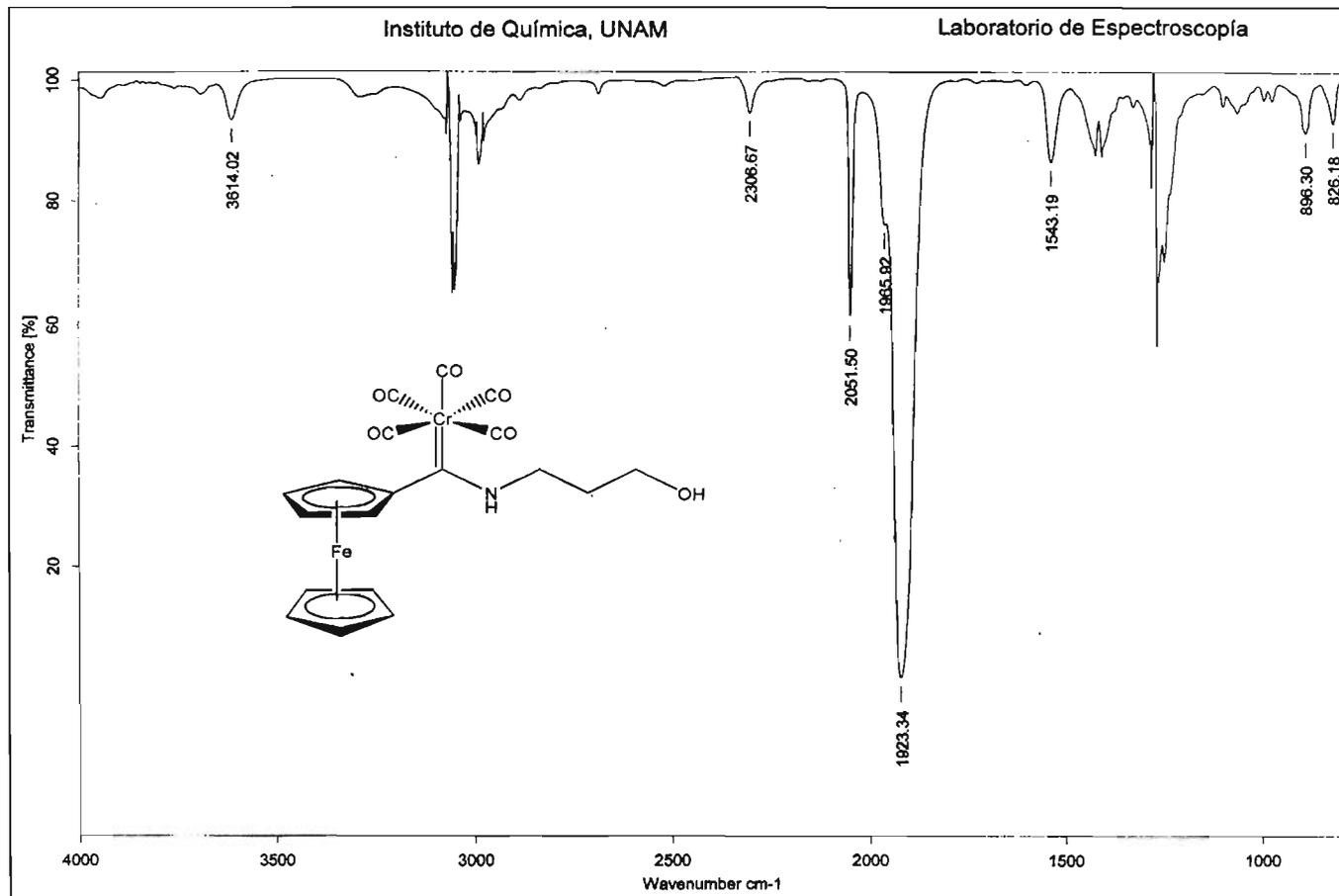


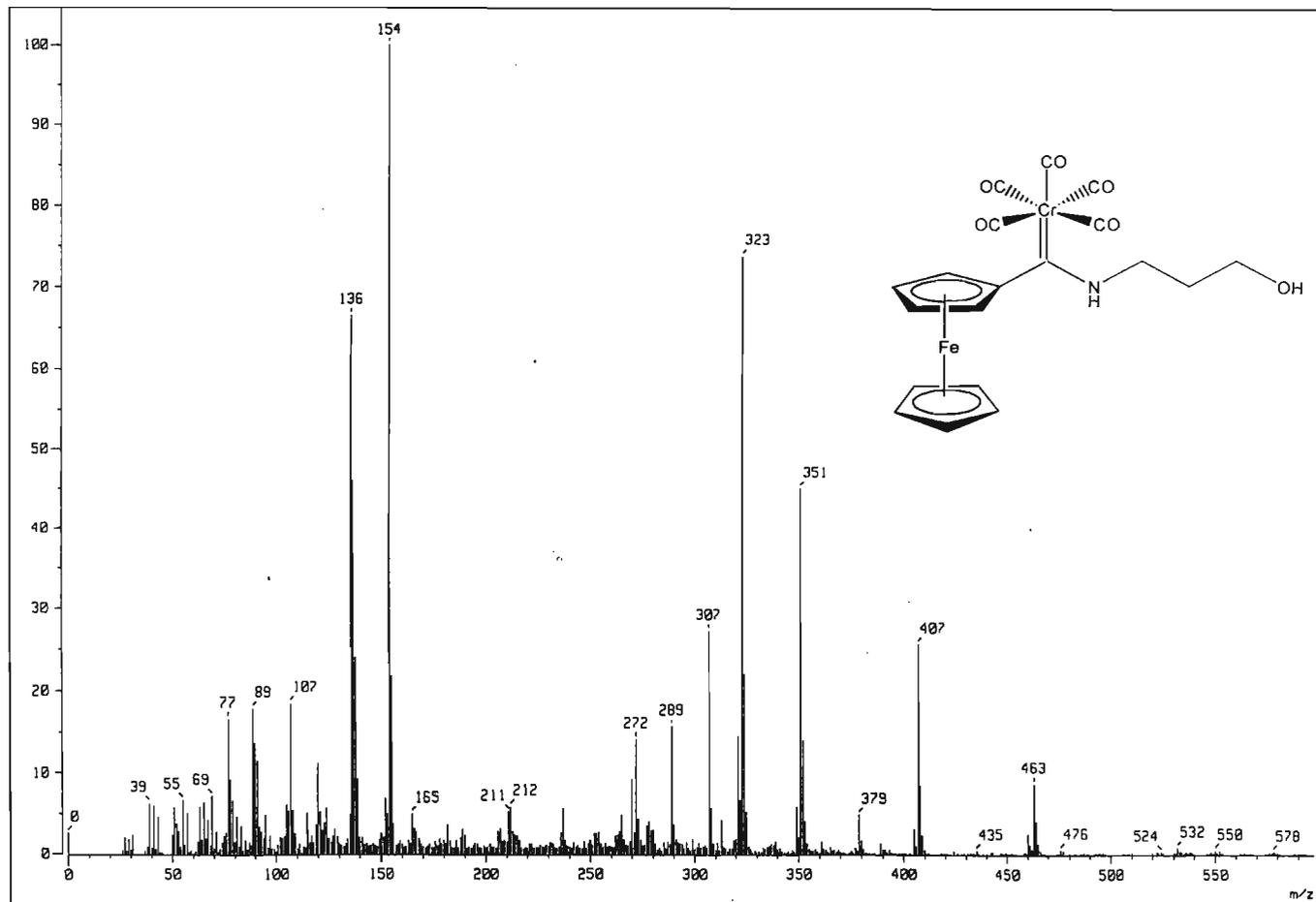
Espectro 4. Espectro HETCOR bidimensional (CDCl_3) para el complejo 1

Espectro 6. Espectro de Infrarrojo (CHCl_3) para el complejo 2

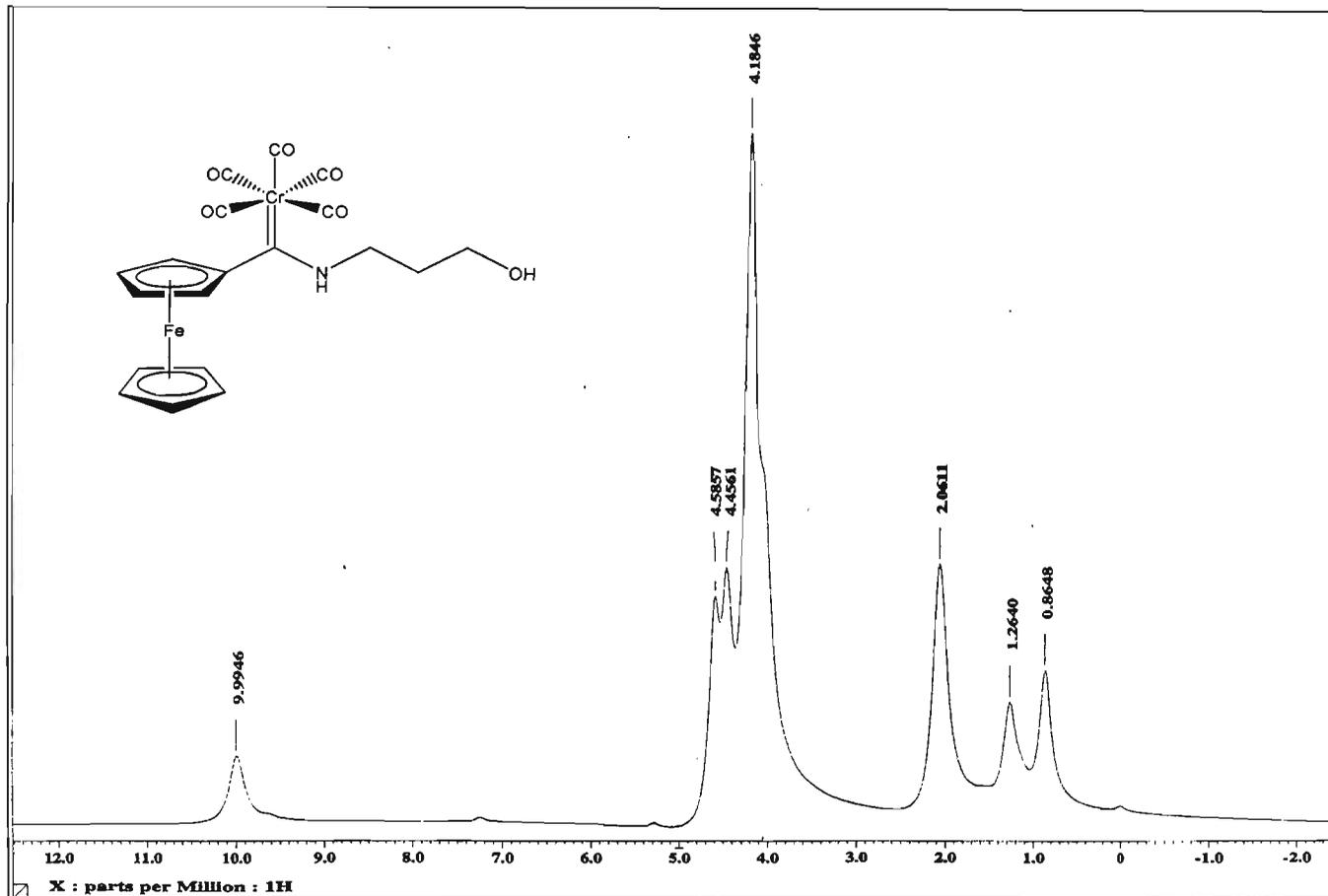
Espectro 7. Espectro de Masas (IE⁺) para el complejo 2

Espectro 9. Espectro HETCOR bidimensional (CDCl_3) para el complejo 2

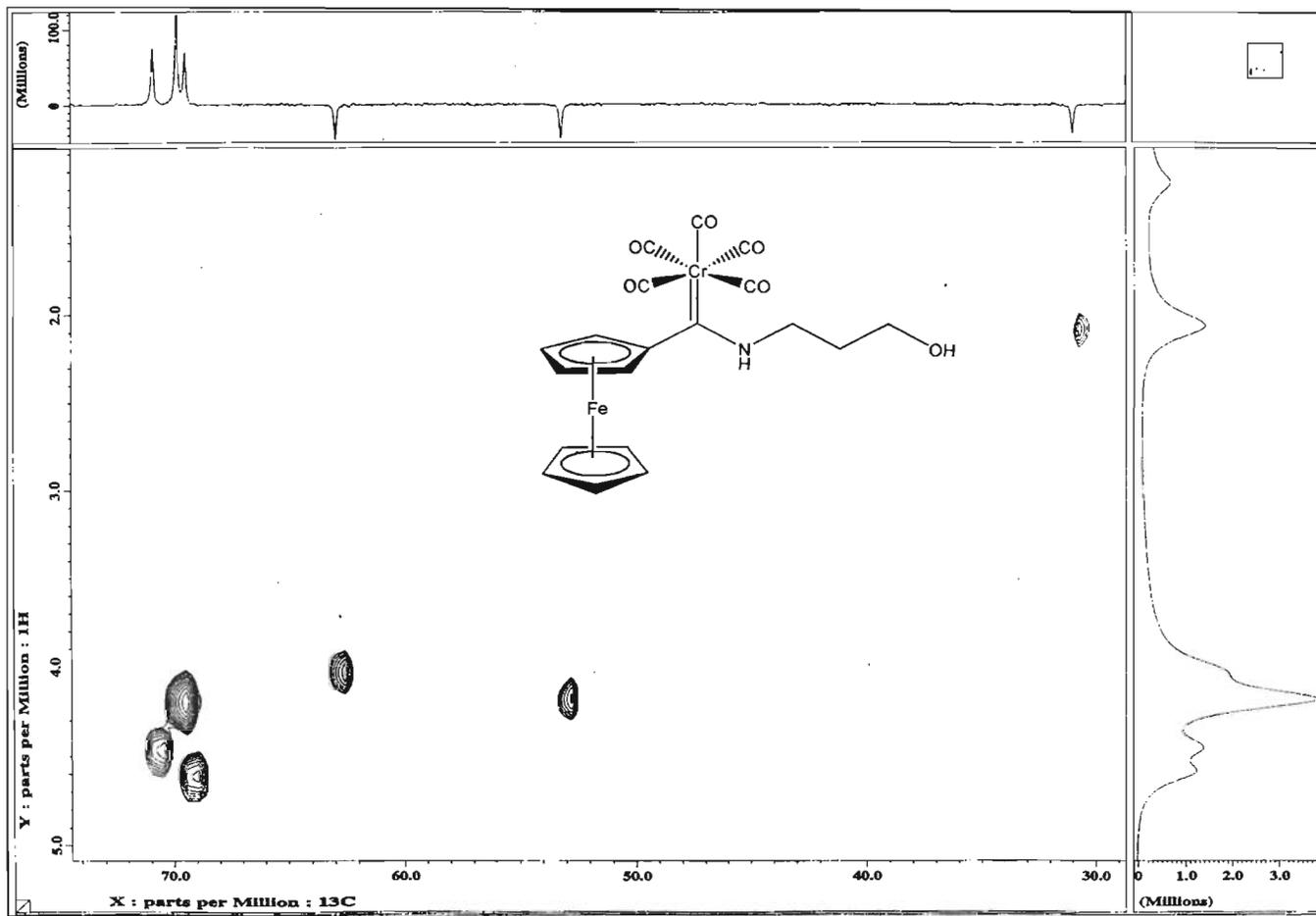
Espectro 11. Espectro de Infrarrojo (CH₂Cl₂) para el complejo 3

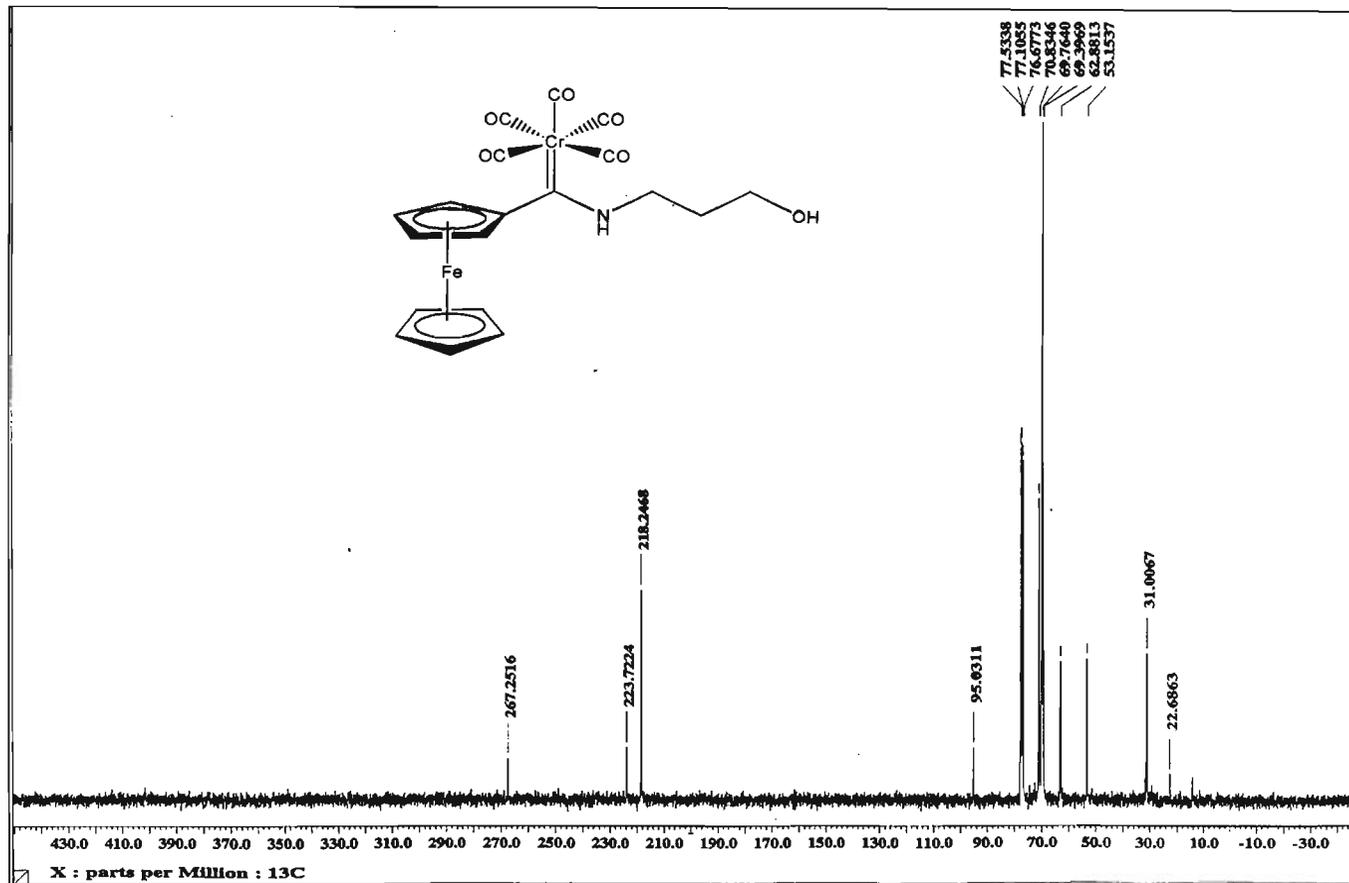


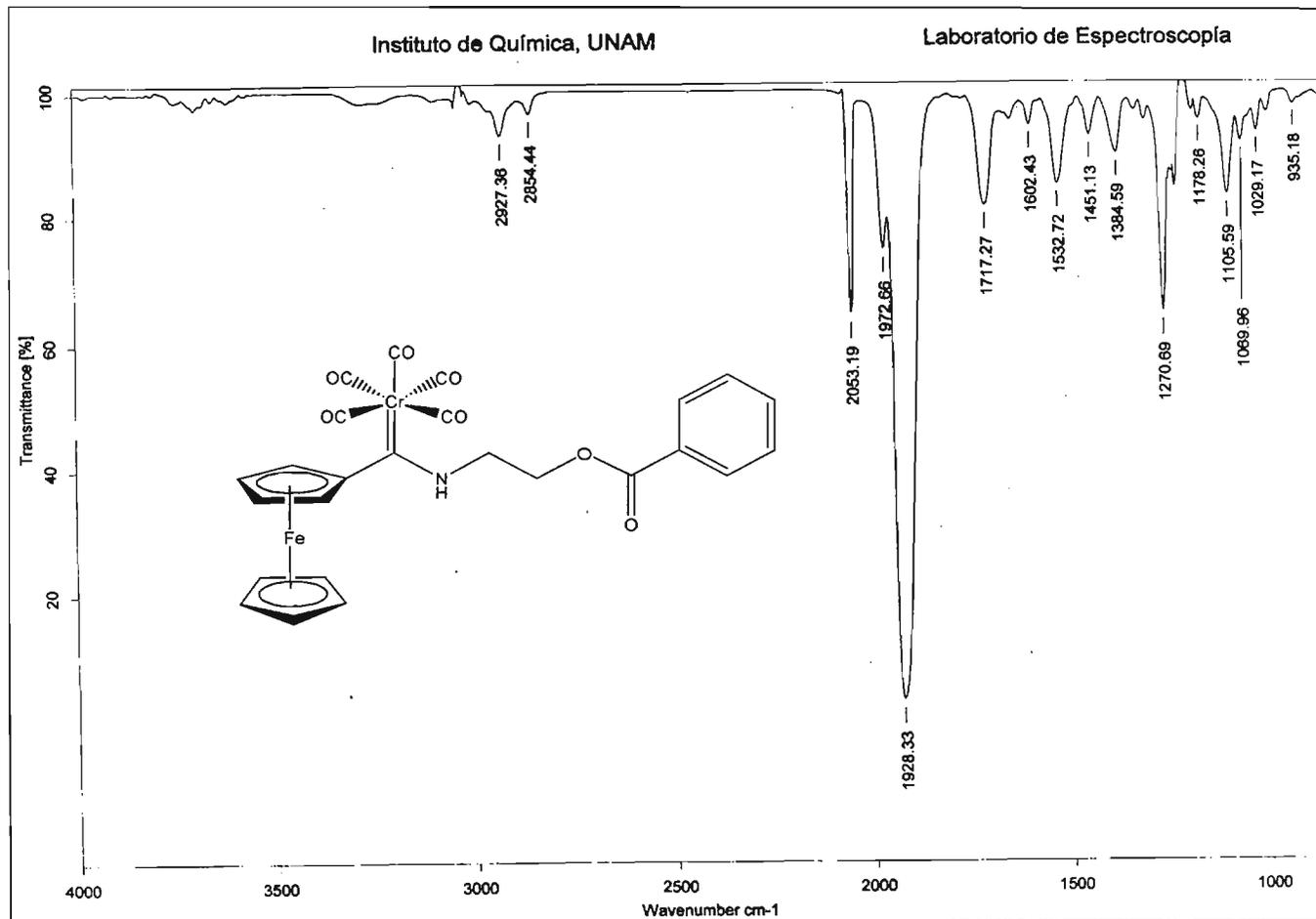
Espectro 12. Espectro de Masas (FAB⁺) para el complejo 3

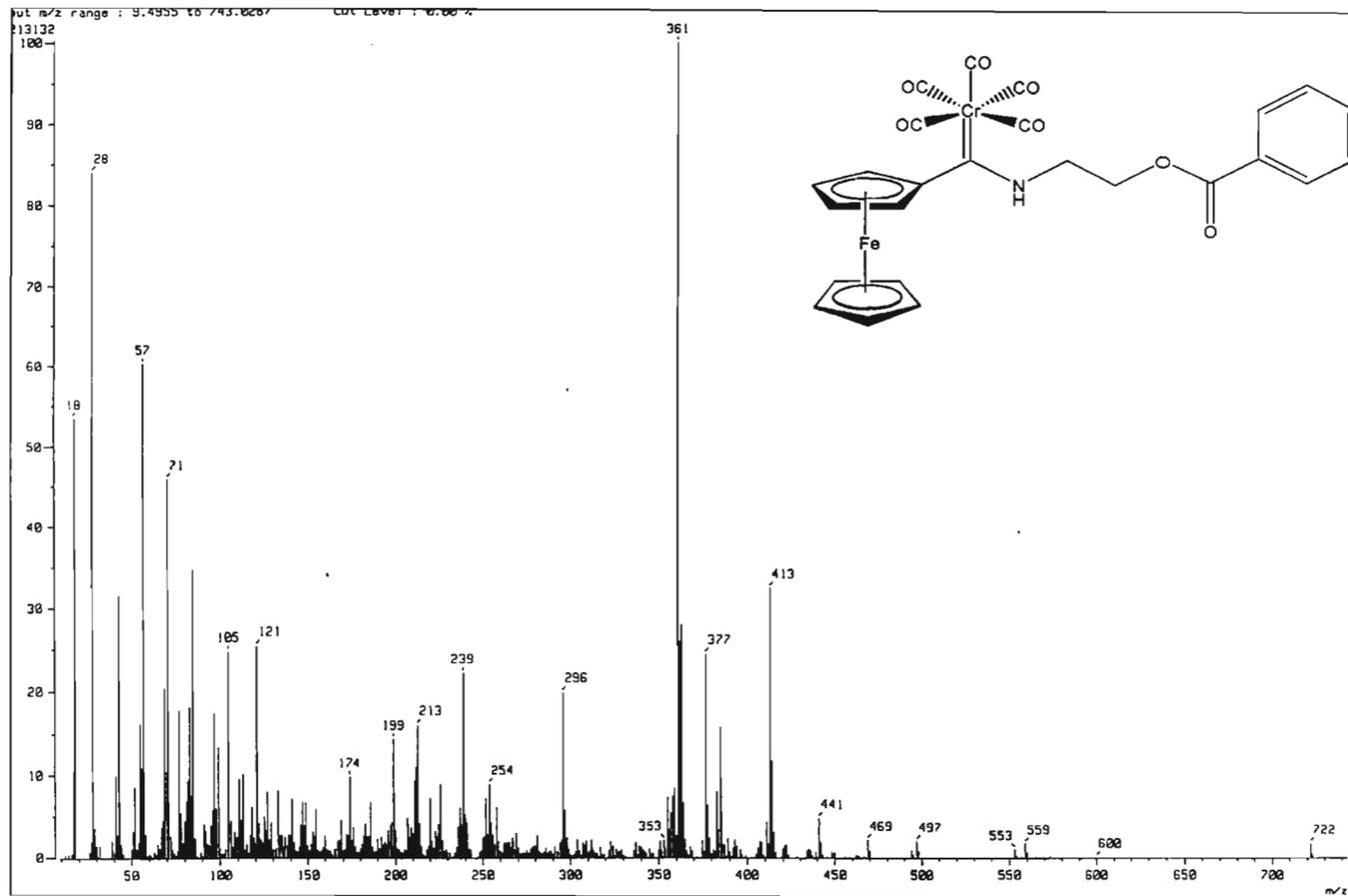


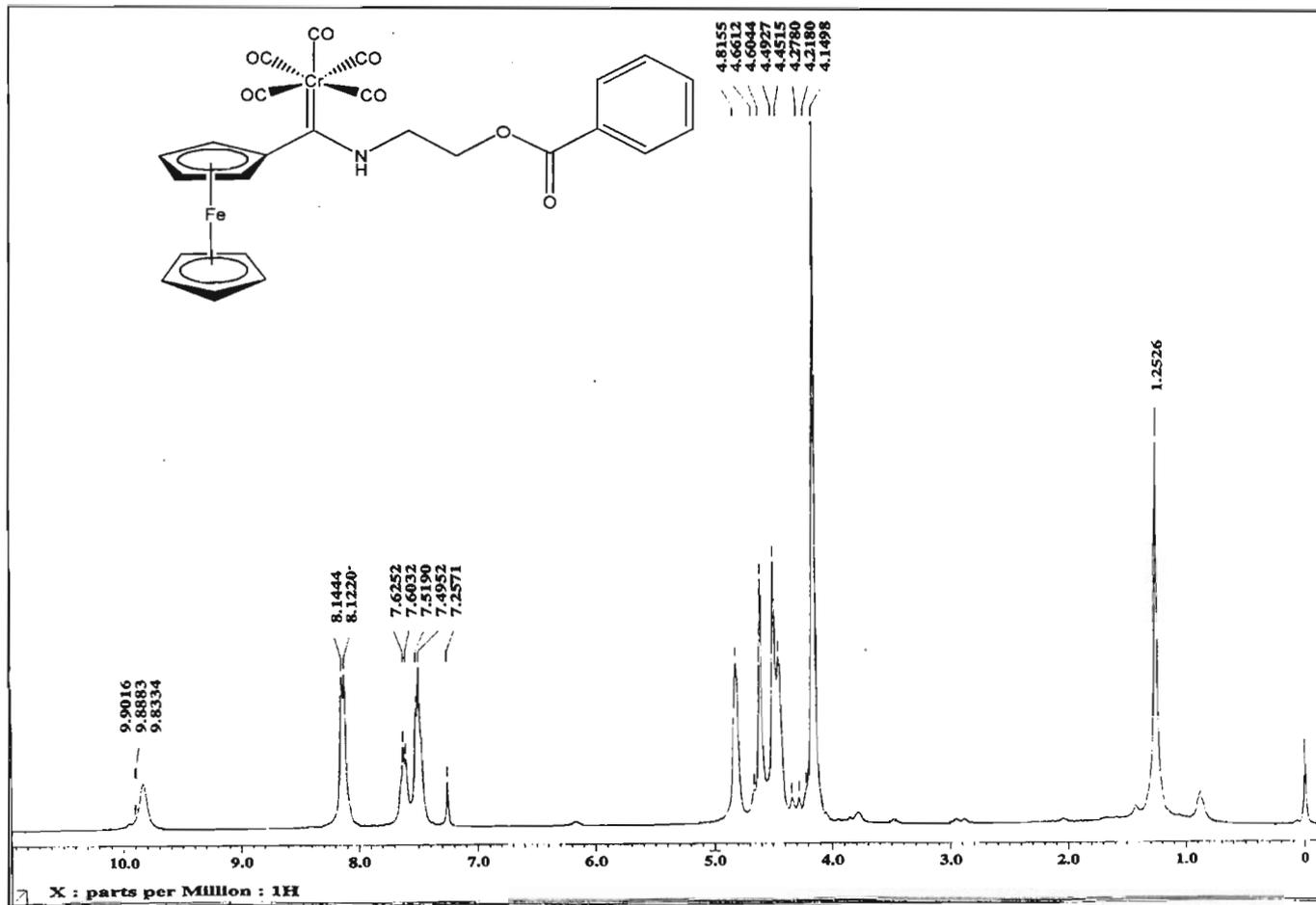
Espectro 13. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) para el complejo 3

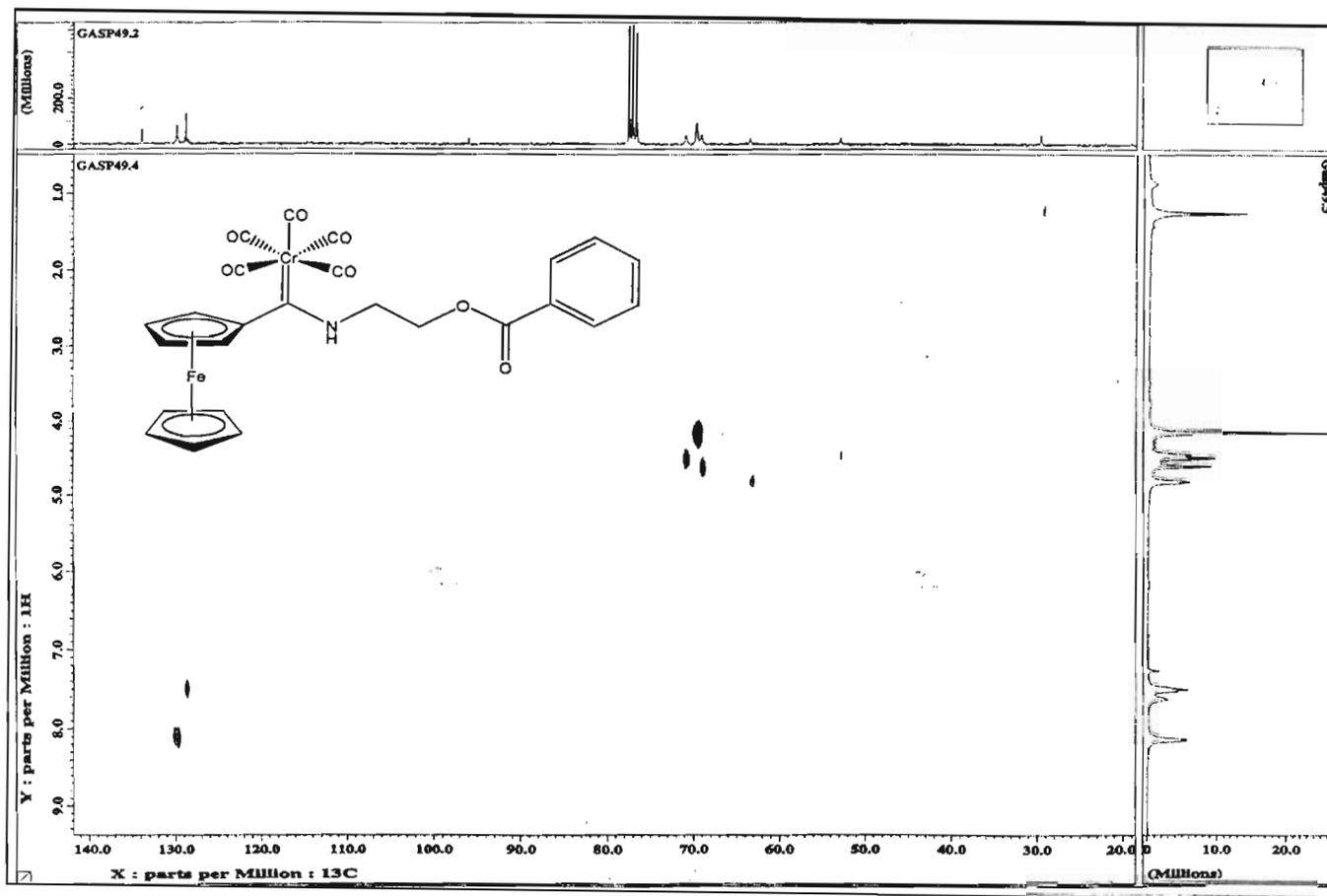
Espectro 14. Espectro HETCOR bidimensional (CDCl_3) para el complejo 3

Espectro 15. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) para el complejo 3

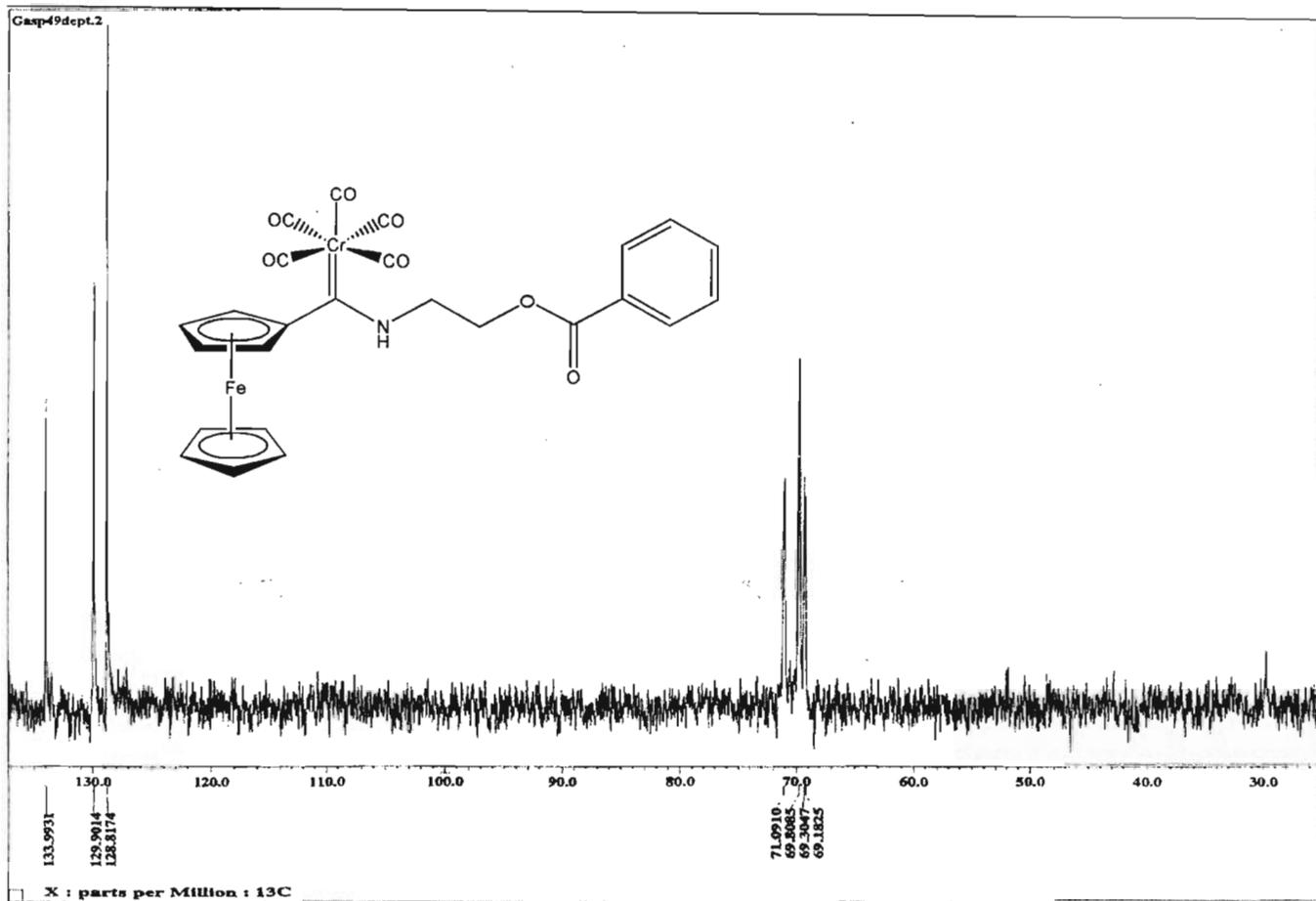
Espectro 16. Espectro Infrarrojo (CHCl₃) para el complejo 4

Espectro 17. Espectro Masas (EI⁺) para el complejo 4

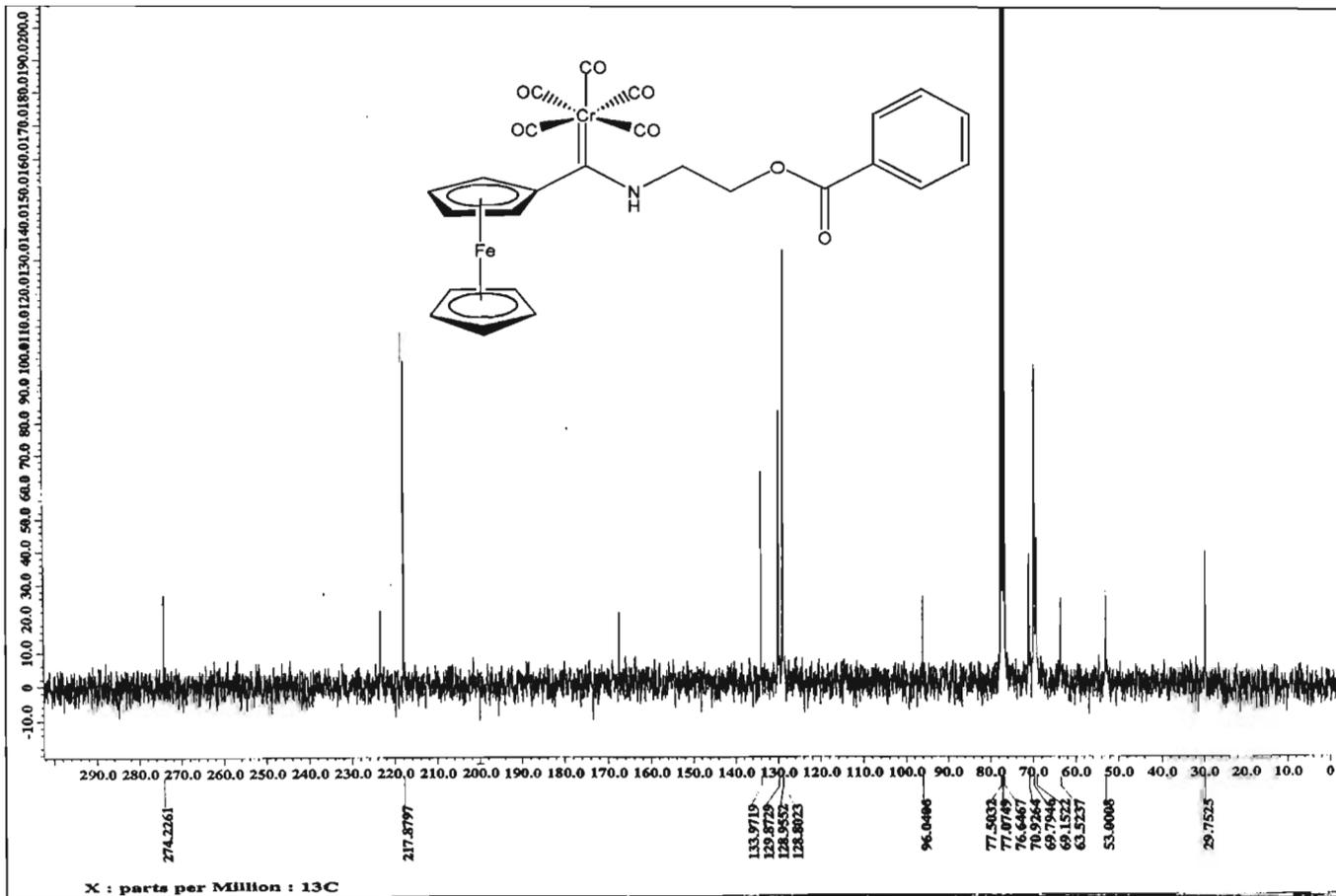
Espectro 18. Espectro de RMN de ^1H (CDCl₃) para el complejo 4



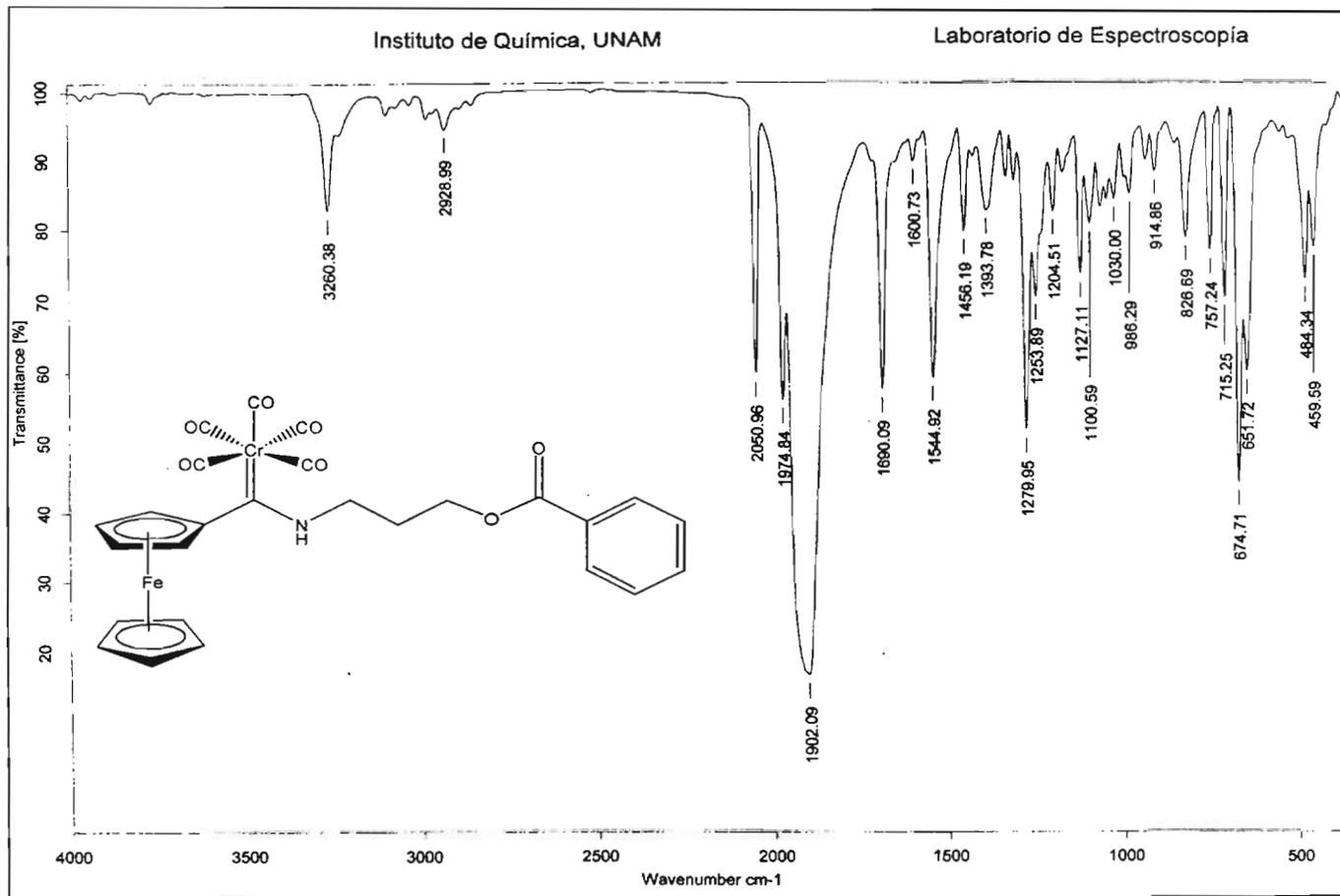
Espectro 19. Espectro HETCOR bidimensional (CDCl_3) para el complejo 4



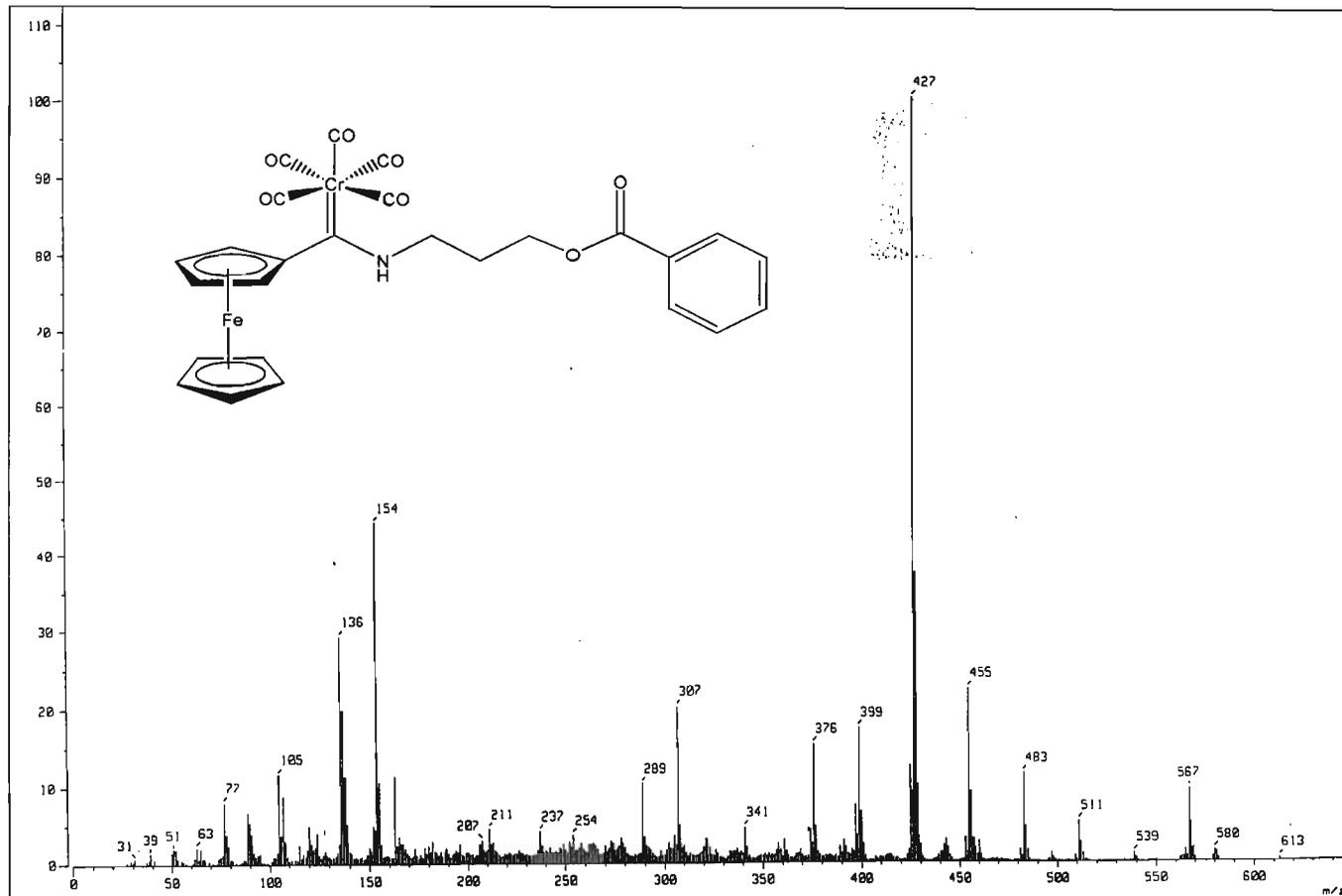
Espectro 20. Espectro DEPT de ¹³C (CDCl₃) para el complejo 4



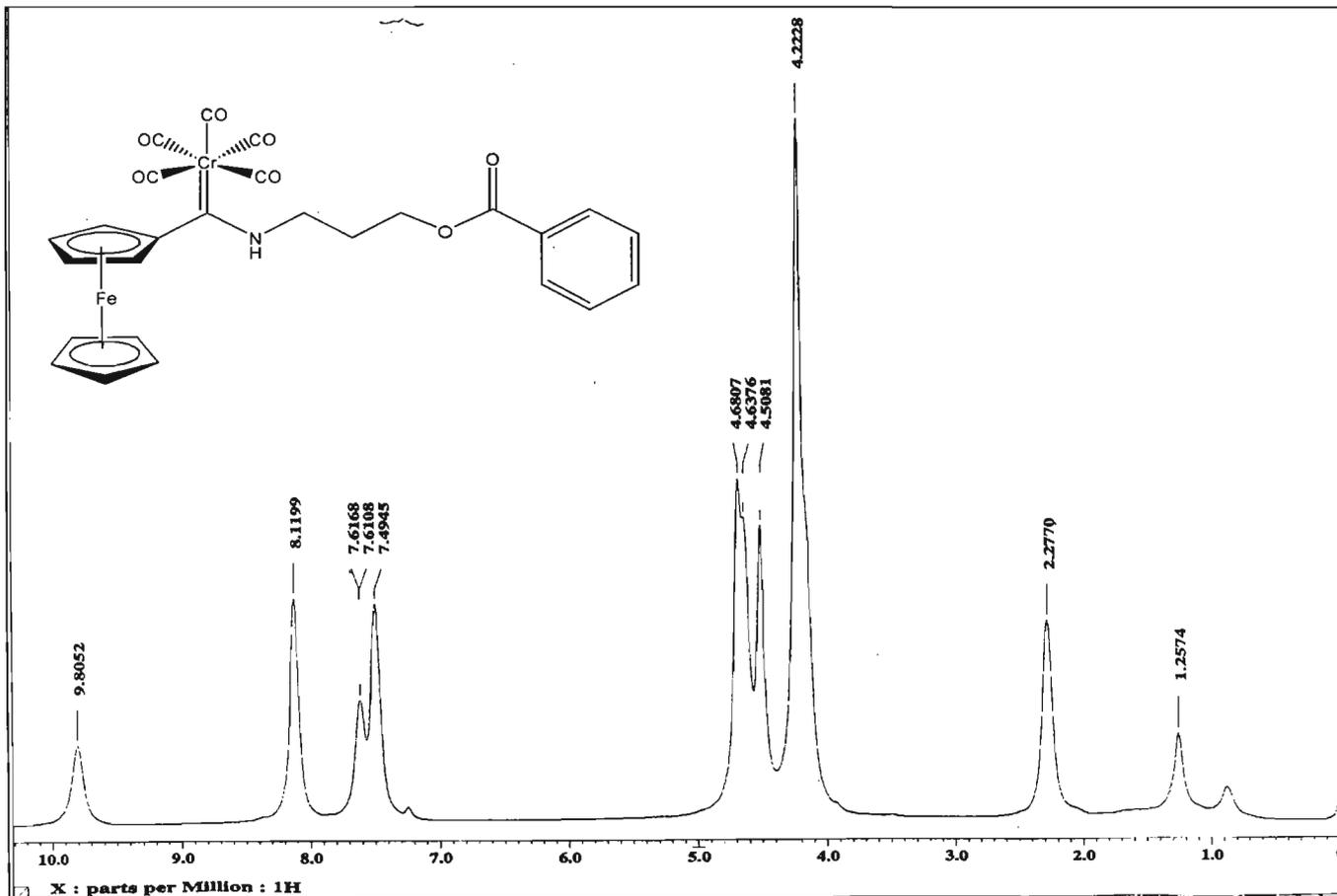
Espectro 21. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) para el complejo 4



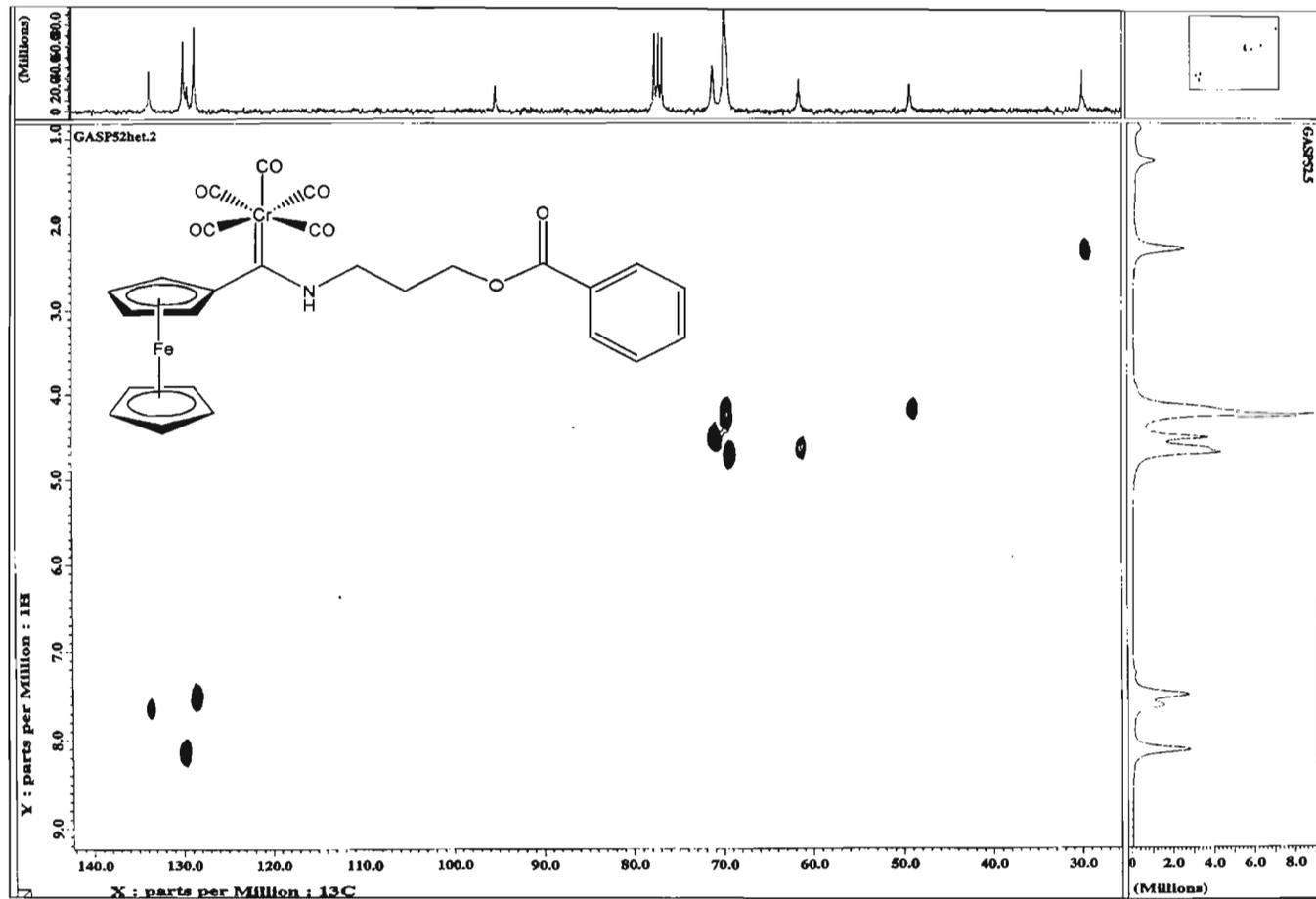
Espectro 22. Espectro de Infrarrojo (KBr) para el complejo 5



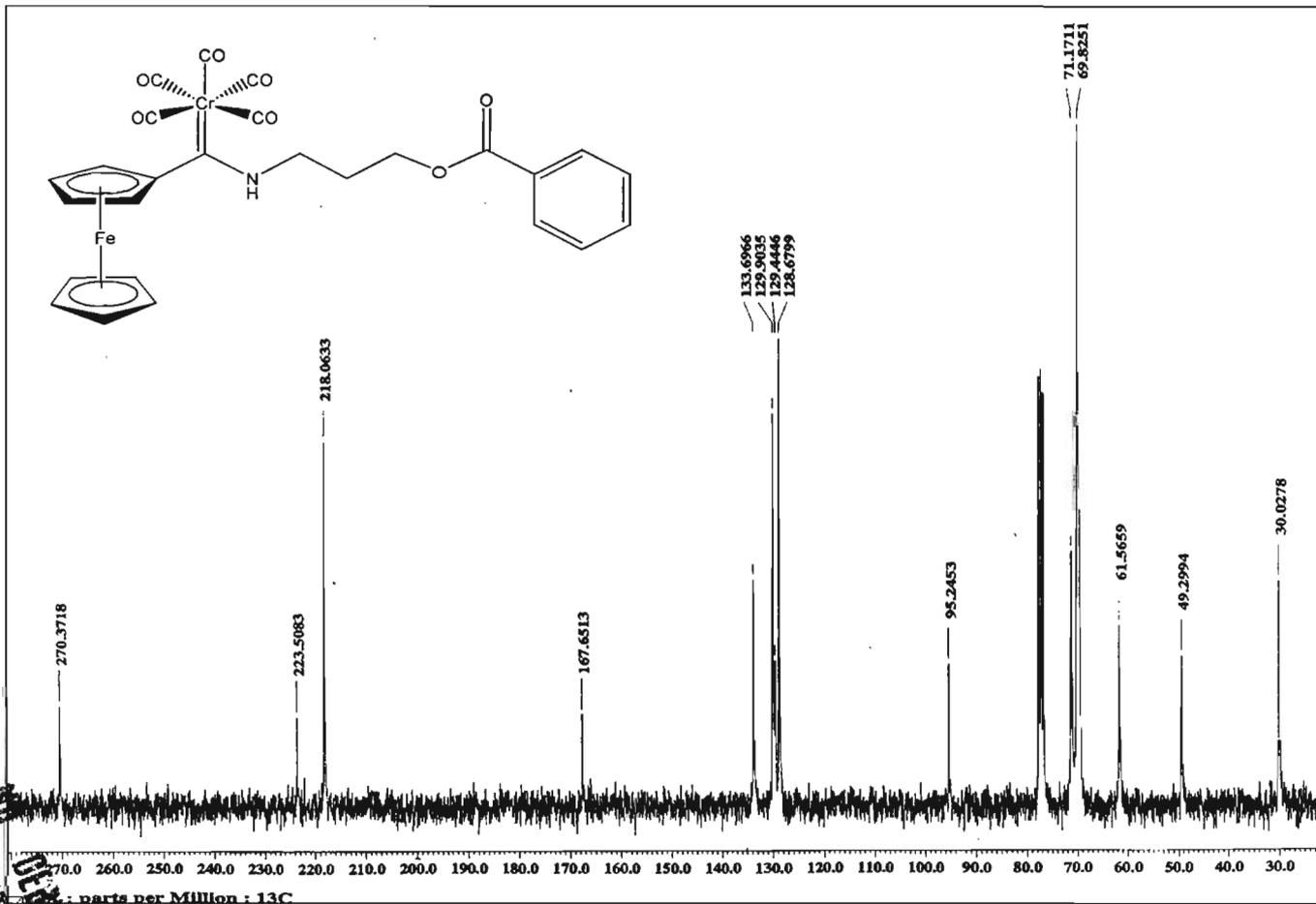
Espectro 23. Espectro de Masas (FAB⁺) para el complejo 5



Espectro 24. Espectro de RMN de ^1H (CDCl₃) para el complejo 5

Espectro 25. Espectro HETCOR bidimensional (CDCl_3) para el complejo 5

ESTA ESTEREA
SALIR DE LA
BIBLIOTECA
DEBE



Espectro 26. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) para el complejo 5