



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

“Síntesis de ferrocenilcarbenos de Fischer que contienen un fragmento tridentado [N,N,X]”

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Blanca Estela Argüello Velasco



TUTOR: Dr. José G. López Cortés

2007



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.

Agradecimientos

A la universidad Nacional Autónoma de México

Por pertenecer a la Máxima Casa de Estudios, al brindarme la oportunidad de obtener la formación profesional que me ha llevado a este momento.

Al Dr. José López

Por brindarme la asesoría y el conocimiento necesario para la realización del presente trabajo

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Por el apoyo brindado, la confianza en mí depositada, la pertenencia al equipo de trabajo y sobre todo por las facilidades otorgadas para concluir la presente investigación de tesis

¡Muchas Gracias!

Al honorable jurado

Dra. Ángeles Paz Sandoval, Dr. Armando Cabrera Ortiz, M. en C. José M. Méndez Stivalet, Dr. José Guillermo Penieres Carrillo y Dr. Pankaj Sharma

Por los críticas constructivas realizadas para enriquecer el contenido de la presente tesis

Dedicatorias

A mis padres, hermanas y a Juan, por todo su amor, apoyo y confianza que me han dado

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. José Guadalupe López Cortés

ÍNDICE	Página
Introducción	1
Objetivos	2
ANTECEDENTES	
Ferroceno	3
Carbonilos metálicos	4
Carbenos de Fischer	5
Reacciones de etoxicarbenos con diaminas	6
Ferrocenilcarbenos de Fischer	9
Síntesis de iminas	10
PARTE EXPERIMENTAL	
Metodología general	11
Síntesis de los diaminopferrocenilcarbenos 2 y 3	12
Formación de los iminopferrocenilcarbenos 4a-f, 6a-e y 7	14
RESULTADOS Y ANÁLISIS	23
CONCLUSIONES	58

INTRODUCCIÓN

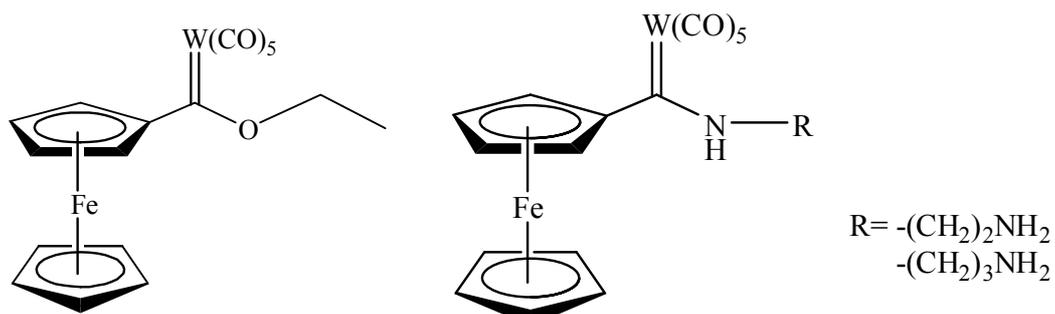
Desde los inicios de la química Organometálica, los compuestos organometálicos han recibido una especial atención, debido a la reactividad que presentan los metales de transición frente a diferentes compuestos orgánicos. De esta forma el enlace metal-carbono en el complejo formado influye en la reactividad química del fragmento orgánico al que se une.

Gracias a esto, muchos compuestos organometálicos han adquirido gran importancia, siendo quizá el más conocido el ferroceno, ya que por la estabilidad de los enlaces Fe-C permite realizar diversas reacciones sobre el anillo ciclopentadienilo, lo que hace posible transformar su estructura. Una de las reacciones más útiles para preparar diferentes derivados ferrocénicos de forma relativamente fácil es la metalación.

En esta tesis, utilizamos como materia prima al ferrocenilcarbeno de tungsteno, dado que es lo suficientemente estable para permitirnos realizar reacciones químicas sin destruir el fragmento carbénico, mostrándonos su versatilidad y potencial uso en síntesis. No obstante que los aminocarbenos han sido ampliamente utilizados, la reactividad de los aminoferrocenilcarbenos de Fischer ha sido poco explorada, es por esto que en este trabajo son empleados como intermediarios de reacción para obtener diferentes iminoferrrocenilcarbenos, los cuales son compuestos nuevos que pueden ser útiles en la preparación de nuevos complejos heteropolinucleares.

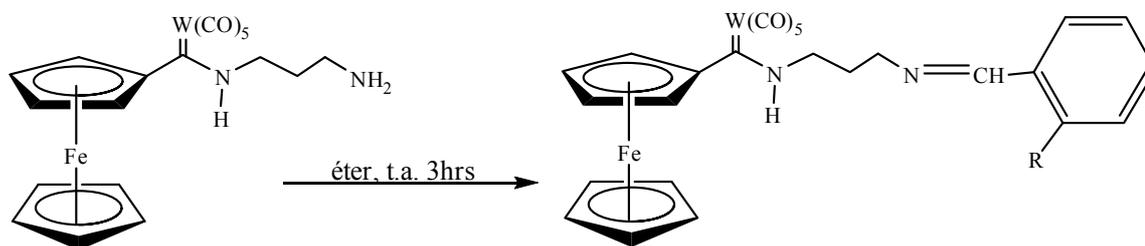
OBJETIVOS

Sintetizar el etoxiferrocenilcarbena de tungsteno y dos diferentes diaminocarbonos a partir de ferroceno, hexacarboniltungsteno y dos diferentes diaminas (etilendiamina y propilendiamina).



Estudiar diferentes condiciones de reacción para llevar a cabo la formación de nuevos iminoferrocenilcarbonos empleando salicilaldehído.

Estudiar la influencia electrónica del sustituyente en el benzaldehído, empleando para ello aldehídos que contienen tanto grupos donadores como electroattractores, en la formación de los iminocarbonos, como son: anisaldehído, 2-bromobenzaldehído, 2-nitrobenzaldehído, 2-piridincarboxaldehído y 2-(difenilfosfino)benzaldehído.

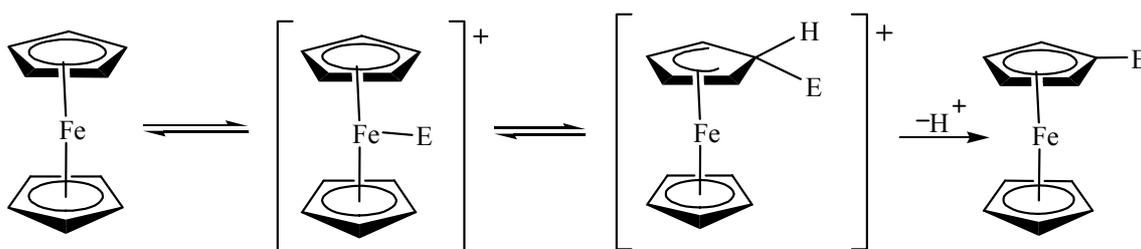


ANTECEDENTES

La Química Organometálica es muy importante en la actualidad, dado que los complejos de metales de transición tienen propiedades químicas que los hacen viables para ser utilizados en diversas áreas. Desde el punto de vista práctico, se emplean en muchos procesos industriales como catalizadores homogéneos y actualmente, estos compuestos han adquirido una importancia aun mayor al ser utilizados en la producción de fármacos.¹

Ferroceno

Desde el descubrimiento del ferroceno,² su química ha sido ampliamente estudiada, por lo que son conocidos hasta el momento una gran variedad de derivados ferrocénicos³ que son muy utilizados en ciencia de materiales y en síntesis orgánica, principalmente.⁴ El ferroceno es un compuesto aromático que sufre reacciones de sustitución electrofílica aromática, aunque se considera que el mecanismo de reacción es un poco diferente. En una primera etapa, el reactivo electrofílico se adiciona al metal y posteriormente se transfiere a uno de los anillos ciclopentadienilo, seguido de una desprotonación y aromatización para dar finalmente al ferroceno sustituido, como se muestra en el siguiente esquema.⁵



Esquema 1. Sustitución electrofílica del Ferroceno

¹ A. Nguyen *et al.* *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1219-1225.

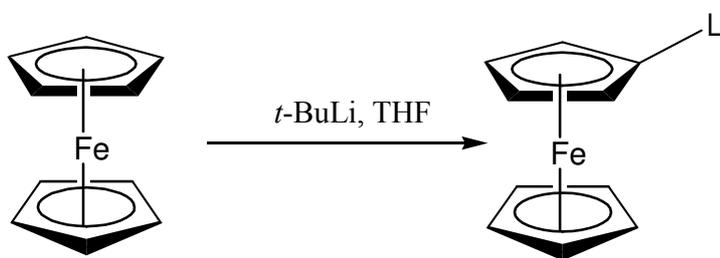
²[a]T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, *168*, 1039-1040; [b] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635;

³ A. Togni, T. Hayashi; *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, **1995**.

⁴ A. J. Pearson, *Iron Compounds in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego (USA), **1994**, pp. 146-148.

⁵ C. Elschenbroich; A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publishers, New York (USA), **1989**, pp 327-330.

Por otra parte, la metalación del ferroceno permite obtener derivados que no se obtienen por sustitución electrofílica aromática directa. De las diferentes posibilidades que se conocen, la más utilizada es la litiación, ya que puede ser controlada hacia la obtención del derivado litiado en forma cuantitativa. Para obtener el ferrocenillitio se conocen dos métodos diferentes, el primero, vía metal-halógeno, utilizando bromoferroceno y *n*-BuLi;⁶ la otra metodología es mediante el uso de ferroceno y *t*-BuLi, conocido como monolitiación directa del ferroceno (Esquema 2). Este procedimiento fue desarrollado por Kagan y colaboradores en 1995.⁷ El ferrocenillitio así obtenido experimenta reacciones con una gran variedad de electrófilos, generando compuestos ferrocénicos monosustituídos.



Esquema 2. Monolitiación del Ferroceno

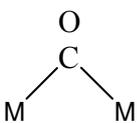
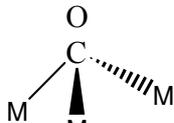
Carbonilos metálicos

Una familia de compuestos que juega un papel importante en la Química Organometálica son los carbonilos metálicos y son ampliamente utilizados como material de síntesis en la obtención de complejos metálicos tipo cúmulo.⁸ Una ventaja del empleo de los carbonilos metálicos es que se pueden estudiar fácilmente por métodos espectroscópicos, especialmente en la espectrofotometría de infrarrojo, en donde se observa la frecuencia vibracional característica del enlace C-O, como se muestra a continuación.

⁶ M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Meade, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *51*, 1-11.

⁷ D. Guilleneaux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 2502-2505.

⁸ L. C. Song. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 21.

	Libre	Terminal	μ_2 -CO	μ_3 -CO
				
ν (cm ⁻¹)	2143	1850-2120	1750-1850	1620-1730

Modo de enlace del grupo carbonilo (CO) y ν (cm⁻¹) en el espectro de IR ⁹

Carbenos de Fischer

Los carbenos son especies químicas con un tiempo de vida media corto que pueden ser estabilizadas mediante la interacción con metales de transición. Desde que Fischer y colaboradores¹⁰ sintetizaron y caracterizaron el primer complejo carbénico con metales de transición, este tipo de compuestos ha adquirido una enorme importancia;¹¹ dado que abrieron la posibilidad de realizar transformaciones orgánicas que hasta entonces no se podían llevar a cabo por la “química orgánica convencional”. En general, los carbenos de Fischer tienen las siguientes características: contienen metales de transición en bajo estado de oxidación, ligantes π -aceptores y sustituyentes π -donadores como son el grupo alcóxido (-OMe, OEt) y el grupo amino,¹² siendo la característica principal que el carbono carbénico es electrofílico.

Síntesis de Carbenos de Fischer

Los complejos carbénicos que contienen oxígeno como heteroátomo pueden ser preparados convenientemente a partir de carbonilos metálicos y diferentes nucleófilos siguiendo el método de síntesis desarrollado por Fischer. La reacción se lleva a cabo mediante el ataque de un carbanión, generalmente un reactivo de Grignard o un compuesto organolitado, al carbonilo metálico generando una especie aniónica, que es convertida a un complejo carbénico por medio de una reacción de alquilación, empleando para ello tetrafluoroborato de trimetiloxonio o trifluorometansulfonato de metilo como se muestra en el esquema 3.¹³

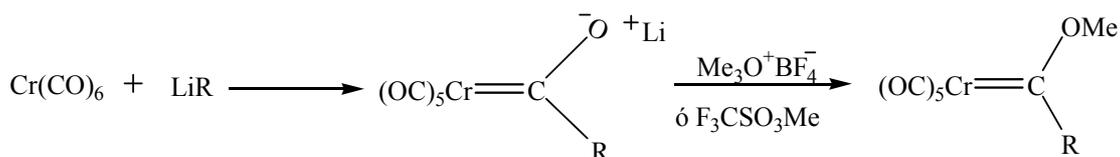
⁹ C. Elschenbroich; A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publishers, New York (USA), **1989**, pp 229.

¹⁰ E. O. Fischer, A. Maasböl. *Angew. Chem*, **1964**, 76, 645.

¹¹ J. Barluenga, M. A. Fernandez-Rodriguez, E. Aguilar, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 539-587.

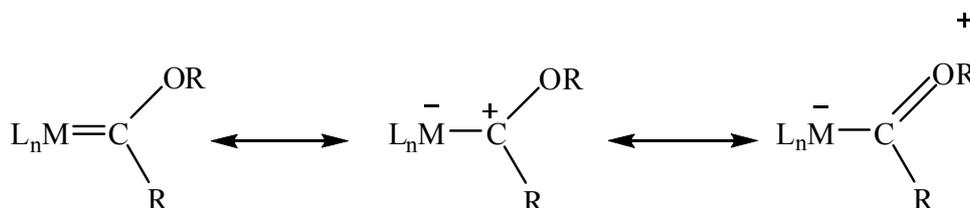
¹² R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, New York (USA), **1988**, pp. 244.

¹³ A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (USA), **1986**, pp 124.



Esquema 3. Síntesis de carbenos de Fischer

Muchos autores¹⁴ proponen que los carbenos de Fischer son estables debido a que presenta las siguientes estructuras resonantes (esquema 4), lo que permite explicar por qué el átomo de carbono del carbeno presenta carácter electrofílico y reacciona con una gran variedad de compuestos nucleófilos,¹⁵ por ejemplo, aminas¹⁶ y compuestos alquilados.¹⁷



Esquema 4. Estructuras resonantes de un carbeno de Fischer

Reacciones de etoxicarbenos con diaminas

Si bien existen en la literatura una gran variedad de ejemplos de reacciones de alcoxycarbenos con aminas, sólo se han descrito escasamente trabajos en donde se utiliza una diamina, los cuales se describirán a continuación. En 1992, K. H. Dötz y colaboradores,¹⁸ estudiaron la reacción del fenilmetoxicarbeno de cromo con 2-aminopiridina y *o*-fenilendiamina para obtener los aminocarbenos del esquema 5.

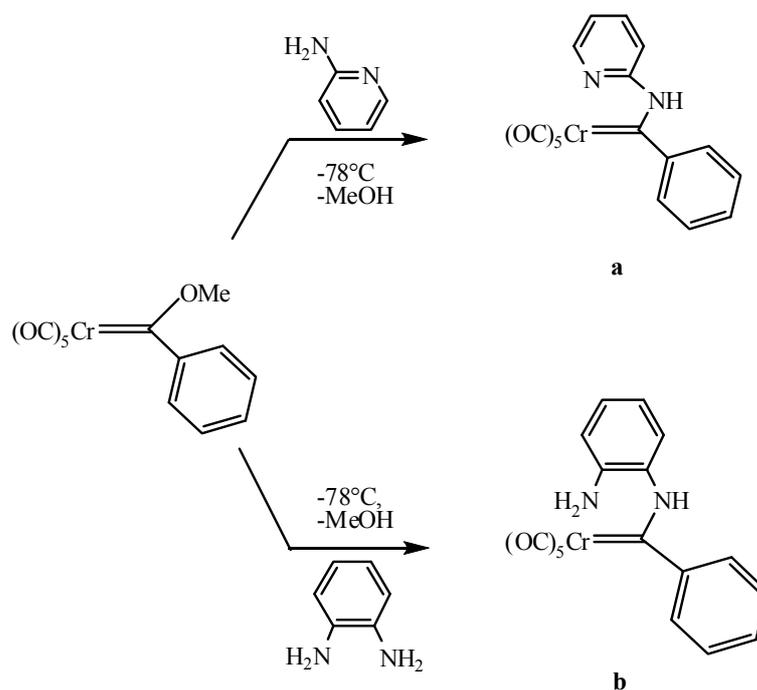
¹⁴ C. Elschenbroich; A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publishers, New York (USA), **1989**, pp 212.

¹⁵ L. S. Hegeudus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Mill Valley, California, **1994**, 151-198.

¹⁶ J. A. Connor, E. O. Fischer, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 578-584.

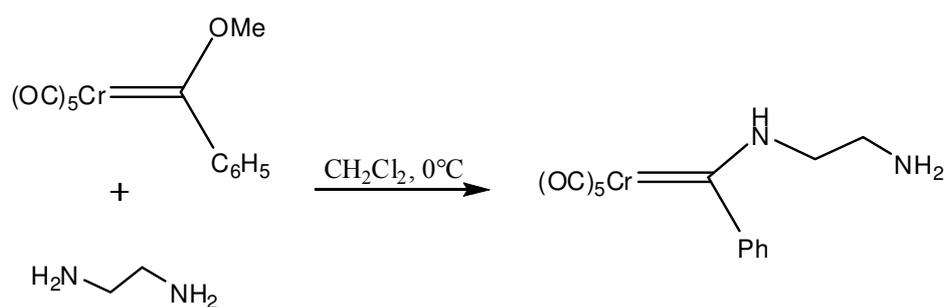
¹⁷ a) C. Elschenbroich; A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publishers, New York (USA), **1989**, pp 214-215; b) Yamamoto, Akio. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (USA), **1986**, pp 125-126; c) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, New York (USA), **1988**, pp. 248-251.

¹⁸ K. H. Dötz, A. Rau, K. Harms. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2137-2142



Esquema 5. Reacción de fenilmetoxicarbonyl de cromo con aminas

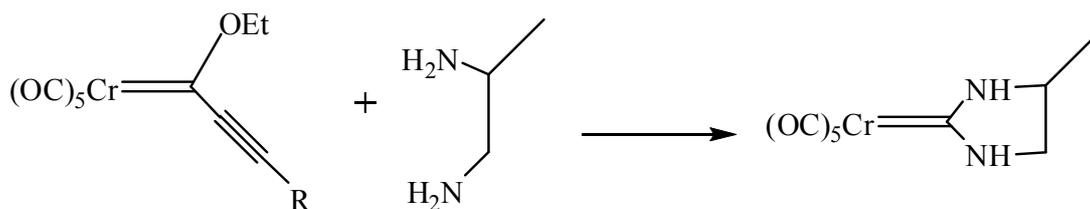
En 1995 M. A. Sierra y colaboradores¹⁹ realizaron un estudio de la reactividad del fenilmetoxicarbonyl de cromo con etilendiamina (Esquema 6), para dar con buenos rendimientos el correspondiente diaminocarbonyl, esta reacción se llevó a cabo a 0°C.



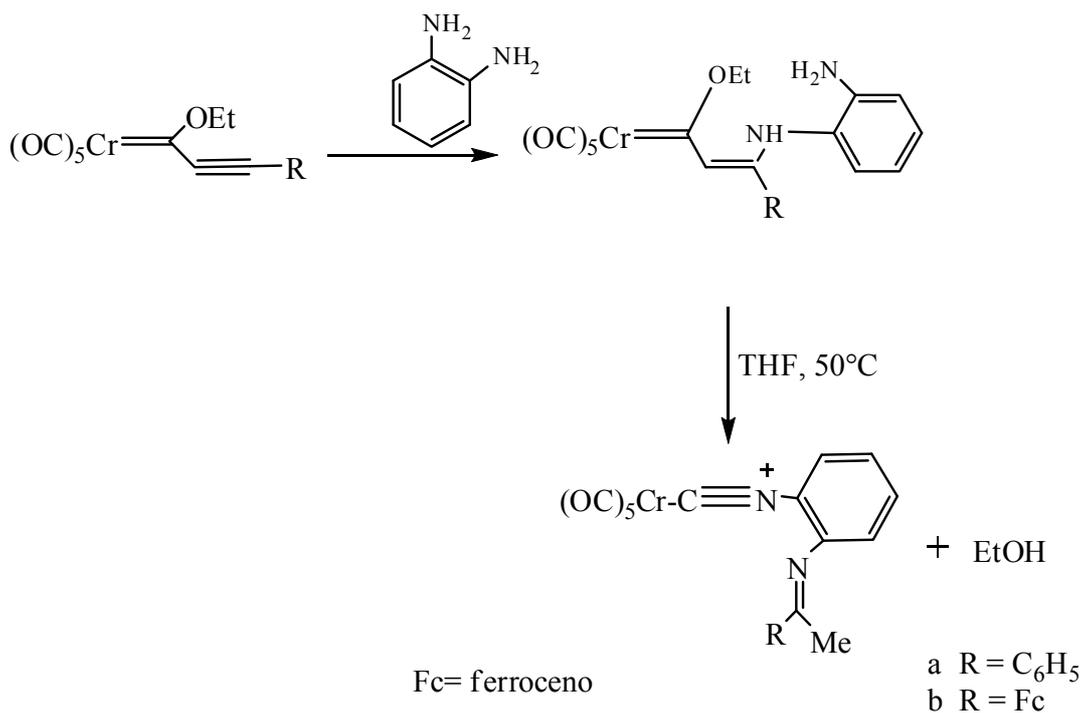
Esquema 6. Reacción del carbonyl con diamina alifáticas

¹⁹ B. Alcaide, L. Casarrubios, G. Domínguez, M. A. Sierra, A. Monge. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5604-5605

Hasta nuestro conocimiento, el trabajo más reciente es también del grupo de M. A. Sierra²⁰ e involucra el estudio de la reactividad del 1,2-diaminopropano con carbenos α , β insaturados, obteniendo de este modo un diaminocarbeno cíclico (Esquema 7) y cuando se hace reaccionar con la *o*-fenilendiamina se obtiene un isocianocarbeno (esquema 8).



Esquema 7. Formación de un carbeno cíclico



Esquema 8. Obtención de un isocianocarbeno

²⁰ M. A. Sierra, M. J. Mancheño, J. C del Amo, I. Fernández, M. Gómez-Gallego. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4943-4953

Ferrocenilcarbemos de Fischer

Los ferrocenilcarbemos de Fischer han sido poco estudiados en la actualidad, estos complejos son considerados como heterodinucleares, al presentar en su estructura dos diferentes átomos metálicos, además por la característica electrónica de cada fragmento pueden considerarse como un sistema donador-aceptor. Estas características los hacen atractivos hacia la síntesis, además su estabilidad les confiere propiedades físicas y químicas interesantes a los nuevos compuestos formados a partir de él. Hasta nuestro conocimiento, el único ejemplo en la literatura acerca de su reactividad es una variación de la reacción de Dötz, en la cual el metoxiferrocenilcarbeno de cromo y difenilacetileno reaccionan para obtener un ferrocenilfurano (figura 1). Además en el trabajo realizado por M. Zora²¹ se observa la formación de otros 2 productos obtenidos a partir de esta reacción, la obtención de estos productos ejemplifica el cambio de reactividad con respecto a los carbemos de Fischer que no poseen ferroceno, al no obtenerse el producto típico de Dötz en la reacción.

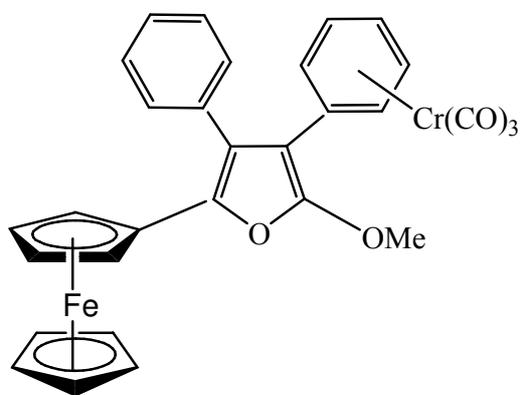


Figura 1. Ferrocenilfurano obtenido a partir del ferrocenilcarbeno

²¹ M. Zora; E. Ünsal Güngör. *Tetrahedron Letters*. **2001**, 42. 4733-4735.

Síntesis de iminas

El grupo carbonilo se encuentra presente en una variedad de compuestos orgánicos entre los que destacan los aldehídos y cetonas. El grupo carbonilo contiene un doble enlace carbono-oxígeno y el átomo de carbono es deficiente en electrones (electrofílico), por lo que es susceptible al ataque de reactivos nucleofílicos, como reactivos de Grignard, alcoholes, hidruros y de particular interés para esta tesis, por aminas.

La reacción de un compuesto carbonílico, como las cetonas y aldehídos, con aminas primarias da origen a un grupo de compuestos con un doble enlace carbono-nitrógeno, conocidos como *iminas sustituidas o bases de Schiff*. La formación de iminas ha sido ampliamente reportada en la literatura²² y se han encontrado múltiples aplicaciones para este tipo de compuestos cuando son empleadas como ligantes, en el ámbito de la catálisis.²³ En la literatura pueden encontrarse ejemplos de complejos derivados de iminas enlazándose tanto al boro²⁴ como a átomos metálicos como paladio,²⁵ platino,²⁶ níquel,²⁷ titanio,²⁸ entre otros, lo que muestra su versatilidad como ligante.

No obstante la gran variedad de complejos que existen con fragmentos imínicos en su estructura, hasta el momento se conocen muy pocos ejemplos sobre compuestos carbénicos que posean al grupo imino, por lo que el presente trabajo está enfocado a la obtención de nuevos compuestos ferrocenilcarbénicos tipo Fischer que contengan iminas en su estructura.

²²[a] M. B. Smith, J. March. *Advanced Organic Chemistry*. Jhon Wiley & Sons, New York (USA), **2001**, pag 1185 ; [b] R W. Layer. *Chem. Rev.* **1963**; *63*; 489-510.

²³ [a] E. N. Jacobsen, *Asymmetric Catalytic Epoxidation of Unfunctionalized Olefins in Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. VHH, New York, **1993**, pp 159-202. [b] Weijun Liu, Maurice Brookhart; *Organometallics*, **2004**, *23*, 6099-6107; [c] B. Y. Lee, G. C. Bazan, J. Vela, Z. J. A. Komon, X. Bu; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5352-5353. [d] D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Oñate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2320-2334.

²⁴ [a] V. Barba, R. Xochipa, R. Santillan, N. Farfán; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 118-124; V. Barba, N. Farfán, S. Losi, P. Zanello; *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 1269-1274

²⁵ [a] T. Mino, Y. Shirae, Y. Sasai, M. Sakamoto, T. Fujita; *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6834. G. R. Owen, H. A. Burkill, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams; *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5113-5124.

²⁶ X. Riera, C. López, A. Caubet, V. Moreno, X. Solans, M. Font-Bardia; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2135-2141.

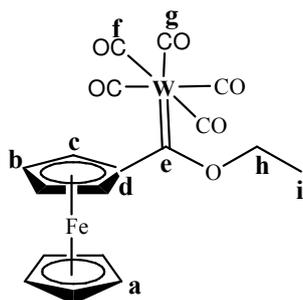
²⁷ [a] J. R. Severn, J. C. Chadwick; *Macromolecules*, **2004**, *37*, 6258-6259. [b] M. D. Leatherman, S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3068-3081.

²⁸ J. Huang, B. Lian, Y. Qian, W. Zhou; *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4871-4874.

PARTE EXPERIMENTAL

Metodología general

Síntesis de (etoxi)(ferrocenil) pentacarbonil carbeno de tungsteno(0)



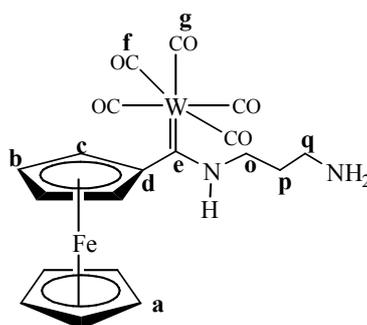
El ferrocenilcarbeno de tungsteno **1** se sintetiza siguiendo la metodología desarrollada por el grupo de trabajo de López-Cortés.¹ El carbeno se obtuvo con 72% de rendimiento y punto de fusión de 158°C.

Sólido cristalino de color negro (72%). **Fórmula molecular** C₁₈H₁₄FeO₆W; **P.M.** 566.01 g/mol; p.f. 158°C. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm):** 1.58 (s, 3H, H_i); 4.25 (s, 5H, H_a); 4.83-4.88 (m, 4H, H_b y H_h); 4.98 (s, 2H, H_c). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** 15.4 (C_i); 70.8 (C_a); 73.3-75.0 (C_b y C_c); 78.1 (C_h); 95.2 (C_d); 198.0 (C_f), 202.5 (C_g); 304.3 (C_e). **IR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹:** 2060.7, 1900.2 (M-CO). **EM-FAB⁺ m/z (%):** 566 (44%) (M⁺); 510 (26%) [(M⁺ - 2CO)+1]; 482 (31%) [(M⁺ - 3CO)+1], 425 (56%) (M⁺-5CO).

¹ J. G. López-Cortés, L. F. Contreras de la Cruz, M.C. Ortega-Alfaro, R. A. Toscano, C. Alvarez-Toledano, H. Rudler. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2229-2237.

Síntesis de los diaminoferrocenilcarbenos 2 y 3

Síntesis del [(3-aminopropil)aminoferrocenilmetiliden]pentacarboniltungsteno(0) 2



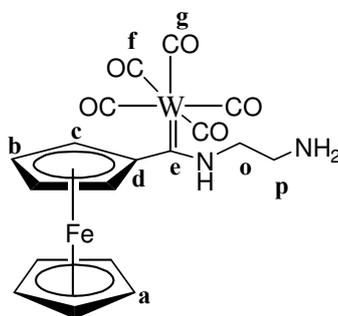
Este compuesto se sintetizó empleando la técnica descrita por Argüello Velasco.³⁰

Se disuelven 300 mg del compuesto 1 en éter, se adicionan 0.1 mL del 1,3-diaminopropano. Se deja reaccionar por 3 horas bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante. Al término de este tiempo se evapora el disolvente y se purifica empleando una columna cromatográfica de sílice como fase estacionaria y como eluyente hexano y mezcla de hexano-acetato de etilo.

Sólido de color anaranjado (83.6%). **Fórmula molecular** C₁₉H₁₈FeN₂O₅W; **P.M.** 594.06 g/mol; p.f. 127.9-128.2°C. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm):** 3.00 (t, 2H, H_p); 3.45 (s, 2H, H_q); 4.06 (s, 2H, H_o); 4.18 (s, 5H, H_a); 4.52 (s, 2H, H_b y H_c); 4.80 (s, 2H, H_b y H_c); 10.57 (s, 1H, NH). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** 40.5 (C_p); 51.4 (C_q); 57.2 (C_o); 70.0 (C_a); 71.1-71.5 (C_b y C_c); 92.2 (C_d); 199.2 y 203.2 (M-CO); 244.4 (C_e). **IR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹:** 3389.4 (NH₂); 3141.4 (NH); 2058.5, 1937.8, 1889.2 (M-CO). **EM-FAB⁺ m/z (%):** 594 (2%) (M⁺); 510 (3%) (M⁺ - 3CO); 482 (6%) (M⁺ - 4CO); 454 (M⁺ - 5CO); 271 (26%) [M⁺ - W(CO)₅].

³⁰ Argüello Velasco B. E. "Síntesis de ω-aminoalquilaminoferrrocenilcarbenos de Fischer de cromo, tungsteno y molibdeno". Tesis Licenciatura. UNAM, 2005.

Síntesis del [(2-aminoetil)aminoferrocenilmetiliden]pentacarboniltungsteno(0) 3



La síntesis del complejo **3** ya fue descrito por Reyes Martínez.³¹ Se sigue el mismo procedimiento, empleando las siguientes cantidades: 300 mg (0.53 mmol) del compuesto **1** se disuelven en 10 mL de éter, se adicionan 0.1 mL, (0.0899g, 1.5 mmol) de la etilendiamina y se deja reaccionar por tres horas. Al término de este tiempo se evapora el disolvente y se purifica empleando una columna cromatográfica de alúmina como fase estacionaria y como eluyente hexano y mezcla de hexano-acetato de etilo. Para este compuesto se obtiene un punto de fusión de 136.7°C y un rendimiento del 90.7 %

Sólido de color rojo (90.7%). **Fórmula molecular** C₁₈H₁₆FeN₂O₅W; **P.M.** 580.04 g/mol; p.f. 136.7°C. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm):** 3.13 (t, 2H, H_p); 3.84 (m, 2H, H_o); 4.23 (s, 5H, H_a); 4.48- 4.58 (2t, 4H, H_b y H_c); 9.93 (s, 1H, NH). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** 40.7 (C_p); 55.8 (C_o); 69.8 (C_a); 69.9-70.8 (C_b y C_c); 96.9 (C_d); 198.9 y 203.6 (M-CO); 248.5 (C_e). **IR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹:** 3254.2 (NH₂); 2059.5, 1946.7, 1889.1 (M-CO). **EM-FAB⁺ m/z (%):** 580 (4%) (M⁺); 552 (15%) (M⁺ - CO); 496 (16%) (M⁺ -3CO); 440 (10%) (M⁺ -5CO); 257 (50%) [M⁺ -W(CO)₅].

³¹ Reyes Martínez, A. "Síntesis de (etoxi)(ferrocenil)metilidenpentacarboniltungsteno (0) y su reactividad con diaminas y aminoalcoholes". Tesis Licenciatura, UNAM, **2005**.

Formación de los iminoferrocenilcarbenos 4a-f , 6a-e y 7

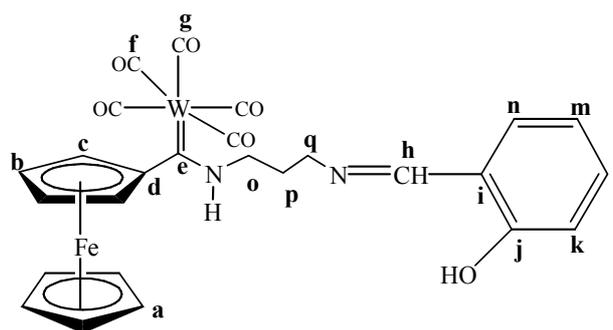
Síntesis de los iminoferrocenilcarbenos derivados de los compuestos 2 y 3

Todas las reacciones se hicieron empleando 300 mg del compuesto **2** y la cantidad de aldehído descritas a continuación para cada una de ellas.

Se disuelven 300 mg (0.504 mmol) del compuesto **2** en éter, se adiciona 0.1 mL (0.1146 g, 0.938 mmol) de *o*-salicilaldehído; 0.0687g (0.504mmol) de *o*-anisalaldehído; 0.0763g (0.505mmol) de 2-nitrobenzalaldehído; 0.1597g (0.863mmol) de 2-bromobenzaldehído; 0.1126g (1.051mmol) de 2-piridincarboxaldehído; 0.1748g (0.602mmol) de 2-(difenilfosfino)benzalaldehído. Cada reacción se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno y agitación constante por tres horas. Finalizado este tiempo se evapora el disolvente y cada uno de los compuestos de reacción se purificó mediante cromatografía en columna empleando alúmina como fase estacionaria, y como eluyente hexano y mezclas de hexano-éter.

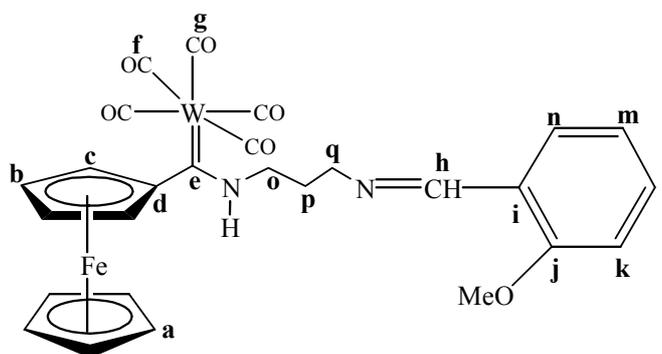
Por otro lado se disuelve 300 mg (0.517 mmol) del compuesto **3** en éter y para cada reacción se adiciona la cantidad de aldehído que se muestra a continuación: 0.1 mL (0.1146 g, 0.938 mmol) de *o*-salicilaldehído; 0.0704g (0.517mmol) de *o*-anisalaldehído; 0.0781g (0.517mmol) de 2-nitrobenzalaldehído; 0.1597g (0.863mmol) de 2-bromobenzaldehído; 0.1126g (1.051mmol) de 2-piridincarboxaldehído; 0.150g (0.517mmol) de 2-(difenilfosfino)benzalaldehído. Cada reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte y agitación constante por tres horas. Al término de este tiempo se evapora el disolvente y cada compuesto se purificó mediante columna cromatográfica empleando alúmina como fase estacionaria, y como eluyente hexano y mezclas de hexano-éter.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada reacción, así como el análisis espectroscópico realizado para cada producto de reacción.



[(3-aminopropilimino)ferrocenilpentacarbonyltungsteno(0)]

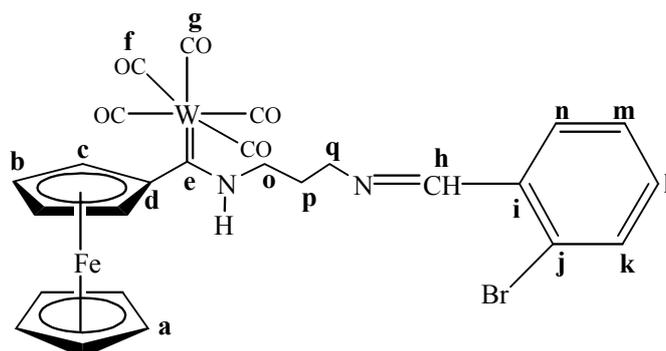
4a. Sólido de color anaranjado (75.5%); **fórmula molecular** $C_{26}H_{22}FeN_2O_6W$; **P.M.** 698.17 g/mol; p.f. 112.3°-115.3°C. **RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 2.26 (t, 2H, H_p); 3.82 (t, 2H, H_q); 4.06 (m, 2H, H_o); 4.17 (s, 5H, H_a); 4.49 (s, 2H, H_b y H_c); 4.57 (s, 2H, H_b y H_c); 6.92 (s, 1H, H_k); 7.02 (d, 1H, H_m); 7.38-7.28 (m, 2H, H_n y H_l); 8.45 (s, 1H, H_h); 9 (s, 1H, NH). **RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 31.1 (C_p); 53.7 (C_q); 57.4 (C_o); 69.9 (C_a); 70.0 -71.4 (C_b y C_c); 95.5 (C_d); 117.1 (C_k); 118.7 (C_i); 119.1 (C_m); 131.7 (C_n); 132.8 (C_l); 160.4 (C_j); 166.6 (C_h); 199.2 y 203.2 (C_f y C_g); 244.4 (C_e). **IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} :** 2057.6, 1916.0, 1889.6 (M-CO). **EM-FAB $^+$ m/z (%):** 697 (43%) ($M^+ -1$); 670 (1%) ($M^+ -CO$); 614 (4%) ($M^+ -3CO$); 586 (77%) ($M^+ -4CO$); 558 (41%) ($M^+ -5CO$); 375 (30%) [$M^+ -W(CO)_5$].



[(2-metoxibencilidenamino)propilamino]ferrocenilpentacarbonyltungsteno(0)]

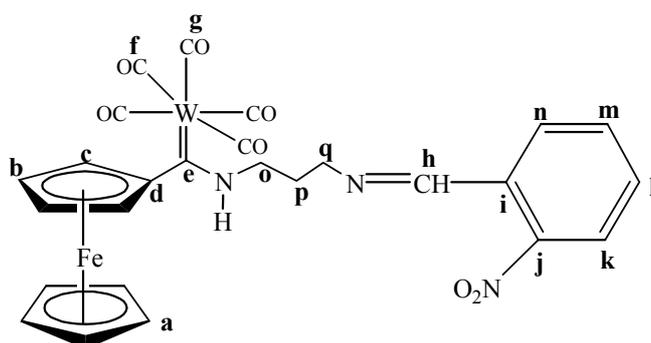
4b. Sólido de color anaranjado (76.5%); **fórmula molecular** $C_{27}H_{24}FeN_2O_6W$; **P.M.** 712.2 g/mol; p.f. 109.9-111.7°C. **RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 2.15 (s, 2H, H_p); 3.88 (s, 3H, CH_3O); 4.16-4.05 (d, 9H, H_a H_o y H_q); 4.35 (s, 2H, H_b y H_c); 4.65 (s, 2H, H_b y H_c); 6.98-7.07 (d, 2H, H_k y H_m); 7.49 (s, 1H, H_l); 8.04 (s, 1H, H_n); 8.87 (s, 1H, H_h); 9.95 (s, 1H,

NH). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm):** 30.7 (C_p); 55.6 (C_q); 56.6 (C_o); 61.8 ($\text{CH}_3\text{-O}$); 70.0 (C_a); 71.5-71.6 (C_b y C_c); 90 (C_d); 111.2 (C_k); 120.6 (C_m); 124.3 (C_i); 127.9 (C_n); 132.7 (C_l); 159.1 (C_j); 159.8 (C_h), 199.2 y 203.2 (M-CO); 245.3 (C_e). **IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} :** 3216.6 (NH); 2056.5, 1911.8, 1890.7 (M-CO); **EM-FAB $^+$ m/z (%):** 712 (6%) (M^+); 656 (1%) ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 628 (9%) ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$); 600 (14%) ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$); 572 (11) ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$); 389 (17%) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$]; 271 (29%) [$\text{M}^+ - (\text{W}(\text{CO})_5 + \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O})$].



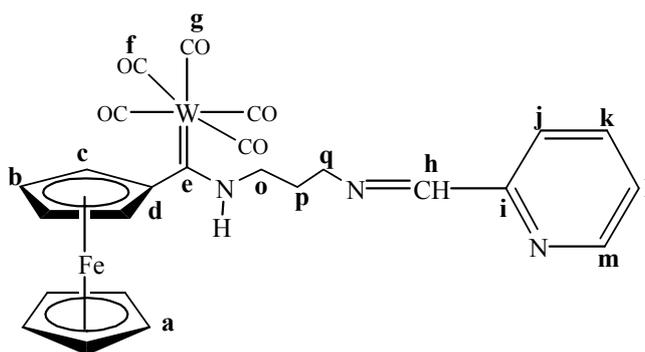
[(2-bromobencilidenamino)propilamino]ferrocenilpentacarboniltungsteno(0)

4c. Sólido de color rojo (89.8%); **fórmula molecular** $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{BrFeN}_2\text{O}_5\text{W}$; **P.M.** 761.17 g/mol; p.f. 125.8-126.5°C. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm):** 2.18 (s, 2H, H_p); 3.95 (m, 2H, H_q); 4.03 (s, 5H, H_a); 4.18 (m, 2H, H_o); 4.37 (s, 2H, H_b y H_c); 4.61 (s, 2H, H_b y H_c); 7.41 (m, 2H, H_l y H_m); 7.63 (d, 1H, H_k); 8.1 (d, 1H, H_n); 8.8 (s, 1H, H_h), 9.77 (s, 1H, NH). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm):** 30.6 (C_p); 56.0 (C_q); 61.1 (C_o); 70.0 (C_a); 71.1-71.6 (C_b y C_c); 92.9 (C_d); 125.2 (C_j); 127.6 (C_m); 129.3 (C_n); 132.5 (C_k); 133.4 (C_l); 134.5 (C_i); 162.5 (C_h); 199.1 y 203.2 (M-CO); 246.5 (C_e). **IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} :** 3234.8 (NH); 2059.0, 1970.8, 1924.5, 1883.7 (M-CO). **EM-FAB $^+$ m/z (%):** 761 (15%) (M^+); 733 (1%) ($\text{M}^+ - \text{CO}$); 705 (1%) ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 649 (3%) ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$); 621 (61%) ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$); 438 (24%) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$].



[(2-Nitrobenzylideneamino)propilamino]ferrocenilpentacarboniltungsteno(0)

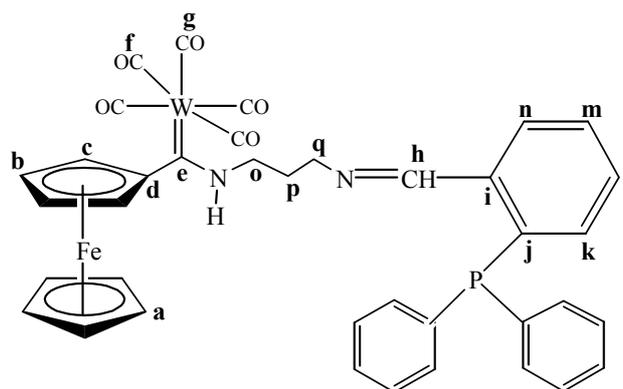
4d. Sólido de color anaranjado (94.3%); **fórmula molecular** $C_{26}H_{21}FeN_3O_7W$; **P.M.** 727.18 g/mol; p.f. 134-136°C. **RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 2.23 (s, 2H, H_p); 4.07 (s, 2H, H_q); 4.18 (s, 5H, H_a); 4.22 (s, 2H, H_o); 4.34 (s, 2H, H_b y H_c); 4.53-4.56 (s, 2H, H_b y H_c); 7.75-7.78 (m, 2H, H_l y H_m); 8.06 (d, 1H, H_n); 8.16 (d, 1H, H_k); 8.87 (s, 1H, H_h); 9.73 (s, 1H, NH). **RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 30.5 (C_p); 55.6 (C_q); 60.8 (C_o); 69.6 (C_a); 70.8-71.2 (C_b y C_c); 93.5 (C_d); 124.7 (C_k); 129.8 (C_i); 130.3 (C_n); 131.3 (C_m); 133.8 (C_l); 134.2 (C_j); 159.5 (C_h); 199.0 y 203.2 (M-CO); 246.5 (C-W). **IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} :** 3237.2 (NH); 2059.1, 1966.7, 1923.8, 1883.0 (M-CO); 1529.1 (C- NO_2). **EM-FAB $^+$ m/z (%):** 727 (40%) (M^+); 587 (55%) ($M^+ - 5CO$); 404 (94%) [$M^+ - W(CO)_5$]; 211 (100%) [$M^+ - (W(CO)_5 + C_{10}H_{11}N_2O_2)$].



[(3-piridinil)metilenoamino]propilamino]ferrocenilpentacarboniltungsteno(0)

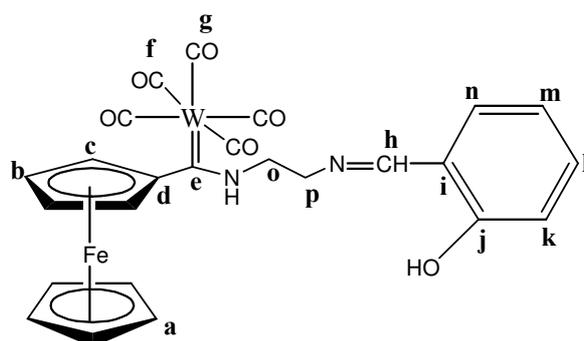
4e. Sólido de color vino (80.5%); **fórmula molecular** $C_{25}H_{21}FeN_3O_5W$; **P.M.** 683.17 g/mol; p.f. 90.3-92.1°C. **RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 2.22 (t, 2H, H_p); 3.98 (t, 2H, H_q); 4.11 (s, 5H, H_a); 4.16 (s, 2H, H_o); 4.45 (s, 2H, H_b y H_c); 4.72 (s, 2H, H_b y H_c); 7.42 (t,

1H, H_l); 7.83 (t, 1H, H_k); 8.03 (d, 1H, H_j); 8.55 (s, 1H; H_h); 8.75 (d, 1H, H_m); 9.66 (s, 1H, NH). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** 30.6 (C_p); 55.6 (C_q); 60.6 (C_o); 69.9 (C_a); 70.9-71.5 (C_b y C_c); 93.6 (C_d); 122.4 (C_j); 125.8 (C_l); 136.7 (C_k); 149.9 (C_m); 153.8 (C_i); 163.7 (C_h); 199.0 y 203.2 (M-CO); 247 (C_e). **IR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹:** 3236.9 (NH); 2059.8, 1974.9, 1888.8 (M-CO). **EM-FAB⁺ m/z (%):** 683 (32%) (M⁺); 627 (1%) (M⁺ - 2CO); 599 (14%) (M⁺ - 3CO); 571 (49%) (M⁺ - 4CO); 543 (75%) (M⁺ - 5CO); 360 (40%) (M⁺ - W(CO)₅).



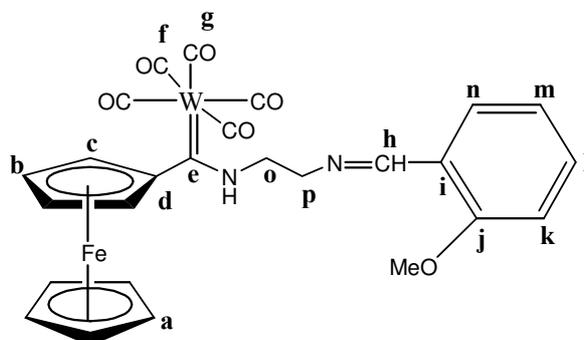
[(2-(difenilfosfino)bencilidenamino)propilamino]ferrocenilpentacarboniltungsteno(0)

4f. Sólido de color anaranjado (65.2%); **fórmula molecular** C₃₈H₃₁FeN₂O₅PW; **P.M.** 866.35 g/mol; p.f. 89.2-90.8°C. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm):** 3.07 (d, 2H, H_p); 3.71 (s, 2H, H_q); 4.18 (d, 5H, H_a); 4.32 (s, 2H, H_o); 4.5 (d, 2H, H_b y H_c); 4.77 (s, 2H, H_b y H_c); 7.26 – 7.32 (m, 18H, H_{aromáticos}); 8.99 (s, 1H; H_h); 9.58 (s, 1H, NH). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm):** 46.7 (C_p); 56.1 (C_q); 61.2 (C_o); 70 (C_a); 71.2-71.6 (C_b y C_c); 92.1 (C_d); 128.7-134.4 (C_{aromáticos}); 162.5 (C_h); 199.2 y 203.2 (M-CO); 245 (C-W). **RMN ³¹P (75 MHz, CDCl₃, ppm):** -12.95 y -15.45 (P-C). **IR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹:** 3228.4 (NH); 2056.7, 1963.6, 1907.5 (M-CO). **EM-FAB⁺ m/z (%):** 866 (11%) (M⁺); 810 (3%) (M⁺ - 2CO); 754 (10%) (M⁺ - 4CO); 726 (50%) (M⁺ - 5CO); 543 (45%) [M⁺ - W(CO)₅].



[2-(amino)etilimino]fenol]ferrocenilpentacarboniltungsteno(0)

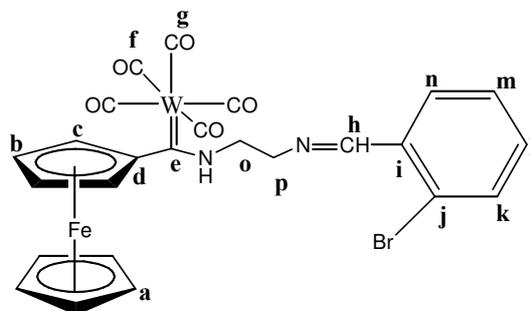
6a. Sólido de color rojo (62.2%); **fórmula molecular** $C_{25}H_{20}FeN_2O_6W$; **P.M.** 684.16 g/mol; p.f. 81.3-83.5°C. **RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 4.14 (s, 7H, H_a y H_p); 4.33 (s, 2H, H_o); 4.52-4.56 (d, 4H, H_b y H_c); 6.95-7.05 (m, 2H, H_k y H_m); 7.25-7.41 (m, 2H, H_l y H_n); 8.58 (t, 1H, H_h); 9.26 (s, 1H, NH). **RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 55.5 (C_p); 59.2 (C_o); 69.9 (C_a); 71.4 (C_b y C_c), 96.4 (C_d); 117.3 (C_k); 119.4 (C_m); 132.0 (C_n); 133.4 (C_l); 160.9 (C_j); 168.4 (C_h); 198.7 y 203.0 (M-CO); 252.7 (C_e). **IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} :** 3263.8 (NH); 2057.9, 1980.5, 1890.7 (M-CO). **EM-FAB $^+$ m/z (%):** 683 (0.5%) (M^+); 571 (1%) ($M^+ - 4CO$); 543 (1.5%) ($M^+ - 5CO$); 360 (4.5%) [$M^+ - W(CO)_5$].



[(2-metoxibencilidenamino)etilamino]ferrocenilpentacarboniltungsteno(0)

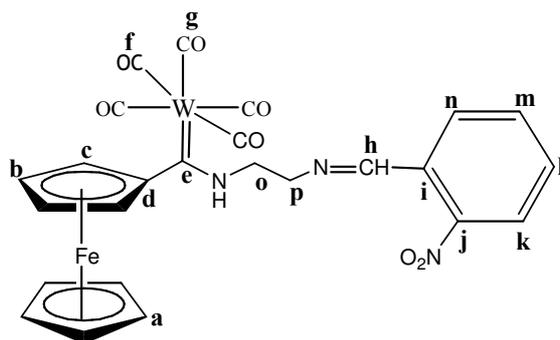
6b. Sólido de color anaranjado (59.5%); **fórmula molecular** $C_{26}H_{22}FeN_2O_6W$; **P.M.** 698.18 g/mol; p.f. 96.3-97.5°C. **RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 3.45- 4.58 (m, 16H, H_a , H_b , H_c , H_o , H_p , y CH_3-O); 7.44- 8.03 (m, 4H, H_k , H_l , H_m y H_n); 8.94 (s, 1H, H_h); 9.8 (s, 1H, NH). **RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 55.7 (CH_3-O); 60.0 (C_o); 65.9 (C_p); 69.8 (C_a); 70.9 (C_b y C_c); 97.0 (C_d); 111.7 (C_k); 120.9 (C_m); 123.9 (C_l); 132.9 (C_n); 136.1 (C_l);

159.0 (C_j); 160.2 (C_h); 198.9 y 203.5 (M-CO); 249.9 (C_e). **IR** ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 2058.9, 1967.0, 1908.0 (M-CO). **EM-FAB⁺ m/z (%)**: 698 (4%) (M⁺); 586 (15%) (M⁺ - 4CO); 375 (47%) (M⁺-5CO).



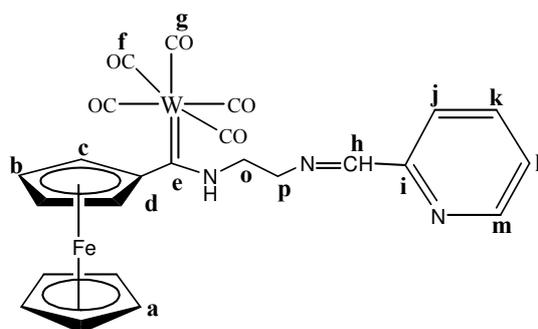
2-(bromobencilidenaminoetilamino)ferrocenilpentacarbonil tungsteno(0)

6c. Sólido de color rojo (85.1%); **fórmula molecular** C₂₅H₁₉BrFeN₂O₅W; **P.M.** 747.05 g/mol; p.f. 93°C. **RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm)**: 4.18 (m, 10H, H_a, H_o y H_p); 4.48 (s, 2H, H_b y H_c); 4.57 (s, 2H, H_b y H_c); 7.31-7.38 (m, 2H, H_m y H_l); 7.62 (d, 1H, H_k); 8.1 (d, 1H, H_n); 8.87 (s, 1H, H_h); 9.76 (s, 1H, NH). **RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm)**: 55.7 (C_p); 59.9 (C_o); 69.8 (C_a); 70.9 (C_b y C_c); 97.7 (C_d); 125.6 (C_j); 127.9 (C_m); 128.6 (C_n); 132.7 (C_k); 133.5 (C_i); 133.8 (C_i); 163.3 (C_h); 198.8 y 203.5 (CO-M); 250.8 (C_e). **IR** ν_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3276.8 (NH); 2055.7, 1970.2, 1891.6 (M-CO). **EM-FAB⁺ m/z (%)**: 747 (16%) (M⁺); 719 (4%) (M⁺ -CO); 635 (13%) (M⁺ - 4CO); 606 (75%) (M⁺-5CO); 424 (40%) [M⁺-W(CO)₅].



2-(nitrobenzylideneamino)etilaminoferrocenilpentacarboniltungsteno(0)

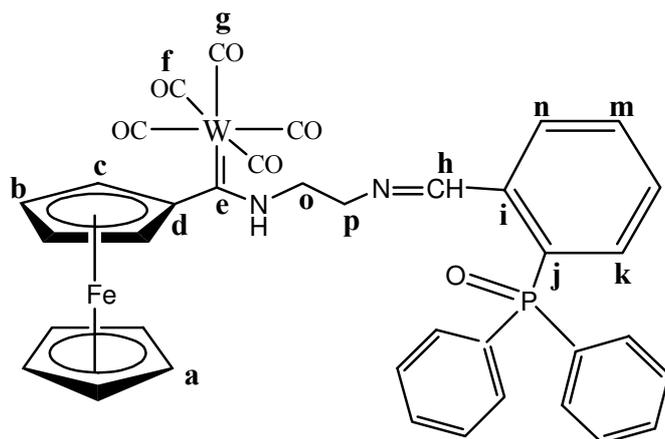
6d. Sólido de color rojo (87.1%); **fórmula molecular** $C_{25}H_{19}FeN_3O_7W$; **P.M.** 713.16 g/mol; p.f. 106.8-107.5°C. **RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 4.19 (s, 9H, H_a , H_o y H_p); 4.50 (s, 2H, H_b y H_c); 4.61 (s, 2H, H_b y H_c); 7.60-7.75 (m, 3H, H_n , H_m y H_l); 8.04 (s, 1H, H_k); 8.89 (s, 1H, H_h); 9.66 (s, 1H, NH). **RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 55.7 (C_p); 60.1 (C_o); 69.6 (C_a); 70.0-71.1 (C_c y C_b); 96.7 (C_d); 124.6 (C_k); 129.9 (C_n); 130.8 (C_i); 131.6 (C_m); 133.6 (C_l); 148.7 (C_j); 160.0 (C_h); 198.8 y 203.4 (CO-M); 251.2 (C_e). **IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} :** 3268.1 (NH); 2060.0, 1973.7, 1882.5 (M-CO); 1527.5 (C- NO_2). **EM-FAB $^+$ (m/z):** 713 (24%) (M^+); 685 (2%) ($M^+ - CO$); 629 ($M^+ - 3CO$); 390 (85%) [$M^+ - W(CO)_5$], 211 (100%) [$(M^+ - C_9H_9N_2O_2)$]



2-((piridinil)metilamino)etilaminoferrocenilpentacarboniltungsteno(0)

6e. Sólido de color vino (68.7%); **fórmula molecular** $C_{24}H_{19}FeN_3O_5W$; **P.M.** 669.15 g/mol; p.f. 88.9°C. **RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm):** 4.07 (s, 2H, H_p); 4.19-4.26 (s, 7H, H_a y H_o); 4.49 (s, 2H, H_b y H_c); 4.57 (s, 2H, H_b y H_c); 7.37-7.39 (t, 1H, H_l); 7.77-7.79 (t, 1H, H_k); 8.04-8.09 (d, 1H, H_j); 8.60 (s, 1H, H_h); 8.70 (d, 1H, H_m); 9.75 (s, 1H, NH). **RMN**

^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm): 55.6 (C_p); 59.7 (C_o); 69.8 (C_a); 70.6-70.9 (C_b y C_c); 97.4 (C_d); 121.5 (C_j); 125.5 (C_l); 136.9 (C_k); 149.8 (C_m); 153.7 (C_i); 165.1 (C_h); 198.8 y 203.5 (CO-M); 250.8 (C_e). IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 2057.5, 1971.2, 1895.9 (M-CO). EM-FAB $^+$ m/z (%): 669 (15%) (M^+); 613 (19%) ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 557 (45%) ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$); 529 (75%) ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$); 346 (65%) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$].



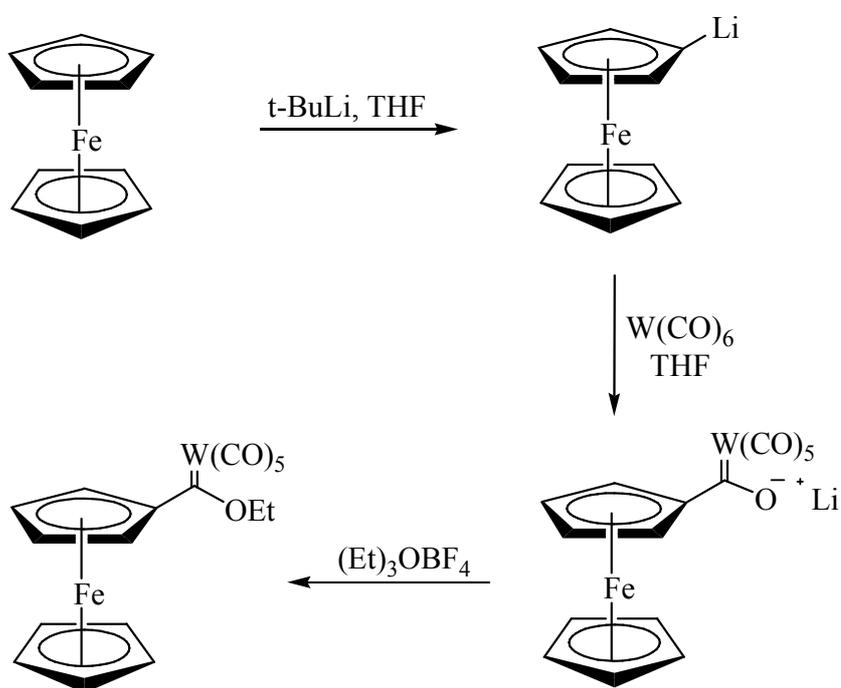
P-Oxido de 2-

[(difenilfosfino)bencilidenaminoetilamino]ferrocenilpentacarboniltungsteno(0)

7. Sólido de color rojo (60.5%); **fórmula molecular** $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{FeN}_2\text{O}_6\text{W}$; **P.M.** 868.5 g/mol; p.f. 69.4°C. **RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm)** 4.02 (s, 2H, Hp); 4.15 (s, 7H, Ha y Ho); 4.48 (s, 2H, H_b y H_c); 4.74 (s, 2H, H_b y H_c); 7.50-7.65 (m, H aromáticos); 8.17 (s, 1H, Hh); 9.10 (s, 1H, NH). **RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm)** 59.7 (C_p); 60.5 (C_o); 69.8 (C_a); 70.0-71.0 (C_b y C_c); 96.0 (C_d); 128.7-132.5 (C aromáticos); 156.0 (C_h); 199.0 y 200.0 (CO-M); 249.0 (C_e). **RMN ^{31}P (75 MHz, CDCl_3 , ppm):** 32.7 (P-O). **IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1}** 3270.9 (NH); 2057.9, 1965.3, 1910.7 (M-CO). **EM-FAB $^+$ (m/z):** 868 (M^+); 784 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$); 756 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$); 728 ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$); 545 [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$].

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la primera etapa del proyecto, se llevó a cabo la síntesis del (etoxi)(ferrocenil)pentacarboniltungsteno(0), utilizando la técnica propuesta por López-Cortés,³² (Esquema 9) obteniendo como resultado un sólido de color negro con un punto de fusión de 158°C y un rendimiento del 72%. Cabe mencionar que se seleccionó el ferrocenilcarbeno de tungsteno dado que sus análogos del grupo 6 son más lábiles.³³



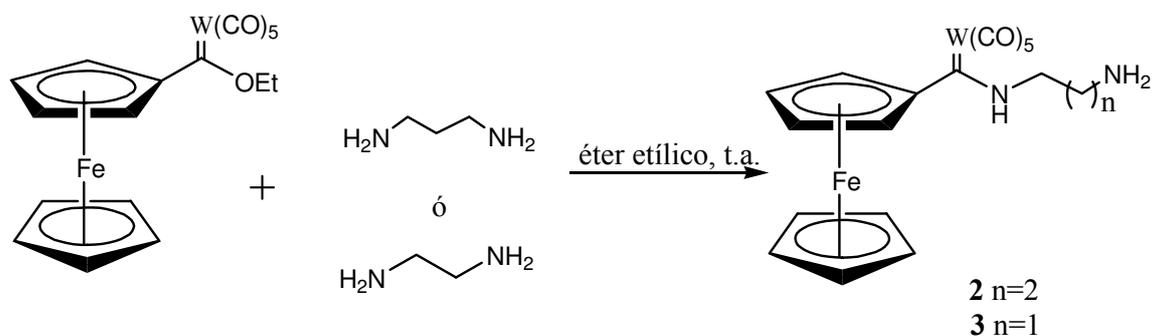
Esquema 9. Síntesis del etoxiferrocenilcarbeno de tungsteno

³² J. G. López-Cortés, L. F. Contreras de la Cruz, M.C. Ortega-Alfaro, R. A. Toscano, C. Alvarez-Toledano, H. Rudler. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2229-2237.

³³ J. G. López-Cortés, A. Samano-Galindo, M. C. Ortega-Alfaro, A. Toscano, H. Rudler, A. Parlier, C. Alvarez-Toledano; *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3664-3668.

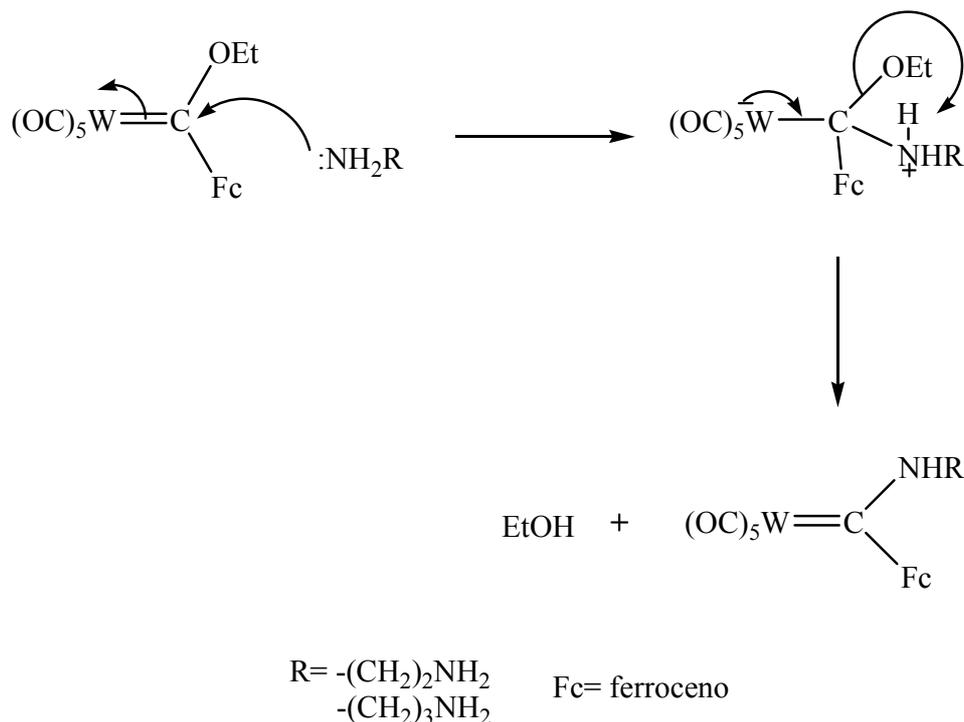
Síntesis de los compuestos 2 y 3.

Una vez sintetizado el etoxiferrocenilcarbeno de tungsteno (**1**), se realizó la reacción de intercambio del grupo etoxilo por las diaminas propilendiamina o etilendiamina (cabe mencionar que se siguió el método descrito en la literatura), la reacción se llevó a cabo como se muestra en el esquema 10 y en el esquema 11 se hace la propuesta mecanística para la formación de los complejos 2 y 3, en la cual el grupo etoxilo es intercambiado por el grupo amino, en una reacción de sustitución nucleofílica.³⁴



Esquema 10. Síntesis de los compuestos 2 y 3

³⁴ Hegedus, Louis S. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*. University Science Books. Mill Valley, California, 1994. pp. 154.



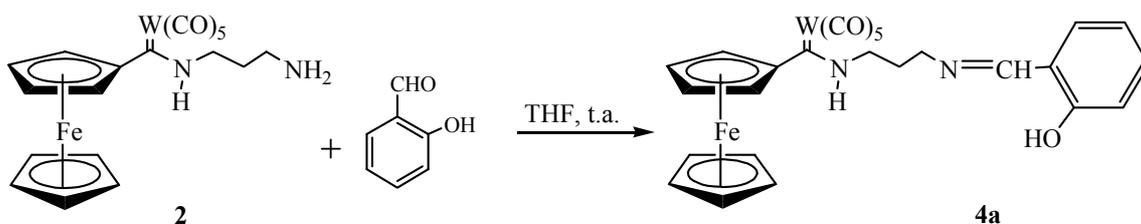
Esquema 11. Ataque nucleofílico de la amina al carbeno

El compuesto **2** se obtiene en un 83.5% de rendimiento, como un sólido cristalino de color anaranjado, el punto de fusión 127.9-128.2°C, todos los datos espectroscópicos fueron iguales a los reportados en la literatura (ref. 27). De igual forma, se obtuvo el compuesto **3** como un sólido de color rojo con un punto de fusión de 136.7°C y un rendimiento del 90.7%, (los reportados en la literatura son 134-135°C y 74.5%, respectivamente).

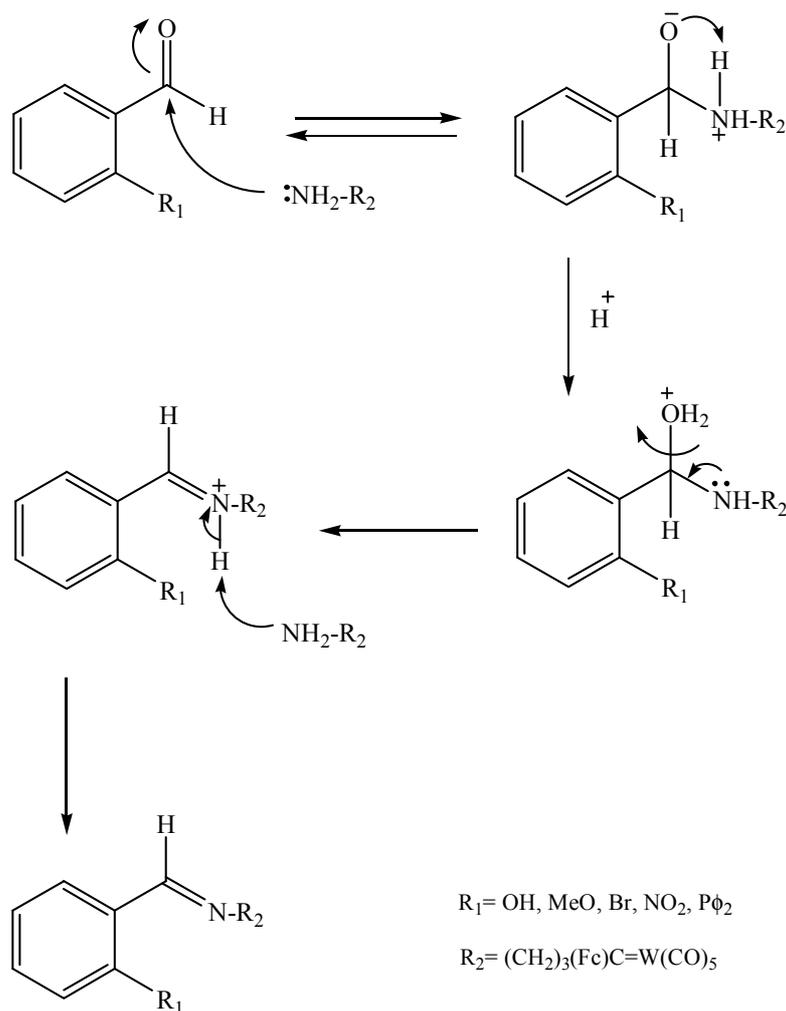
Estudio de la formación de iminocarbenos con salicilaldehído

Una vez que se realizó la síntesis y caracterización de los compuestos **1**, **2** y **3**, se prosiguió a la obtención de los ferroceniliminocarbenos de tungsteno. El primer aldehído con el que se realizó la reacción fue el salicilaldehído, éste se seleccionó de forma arbitraria, únicamente basándonos en los antecedentes de su uso en química de coordinación y catálisis, los cuales se discutieron brevemente en los antecedentes.

Primeramente, se llevó a cabo la formación de la imina empleando el compuesto **2** y salicilaldehído (esquema 12), esta reacción se llevó a cabo en THF y se observa la formación de la imina al cabo de 6 horas. Al término de este tiempo se evapora el disolvente y el compuesto **4a** se obtienen como un aceite espeso; la purificación del compuesto se llevó a cabo mediante una columna cromatográfica empleando como fase estacionaria gel de sílice y como eluyente hexano y diferentes mezclas de hexano-acetato de etilo, cabe mencionar, que se observa que el compuesto se retiene fuertemente con la fase estacionaria; lo que lleva a una disminución en el rendimiento, obteniéndose únicamente en un 45%. En el esquema 13 se hace la propuesta mecanística para la formación de la imina.

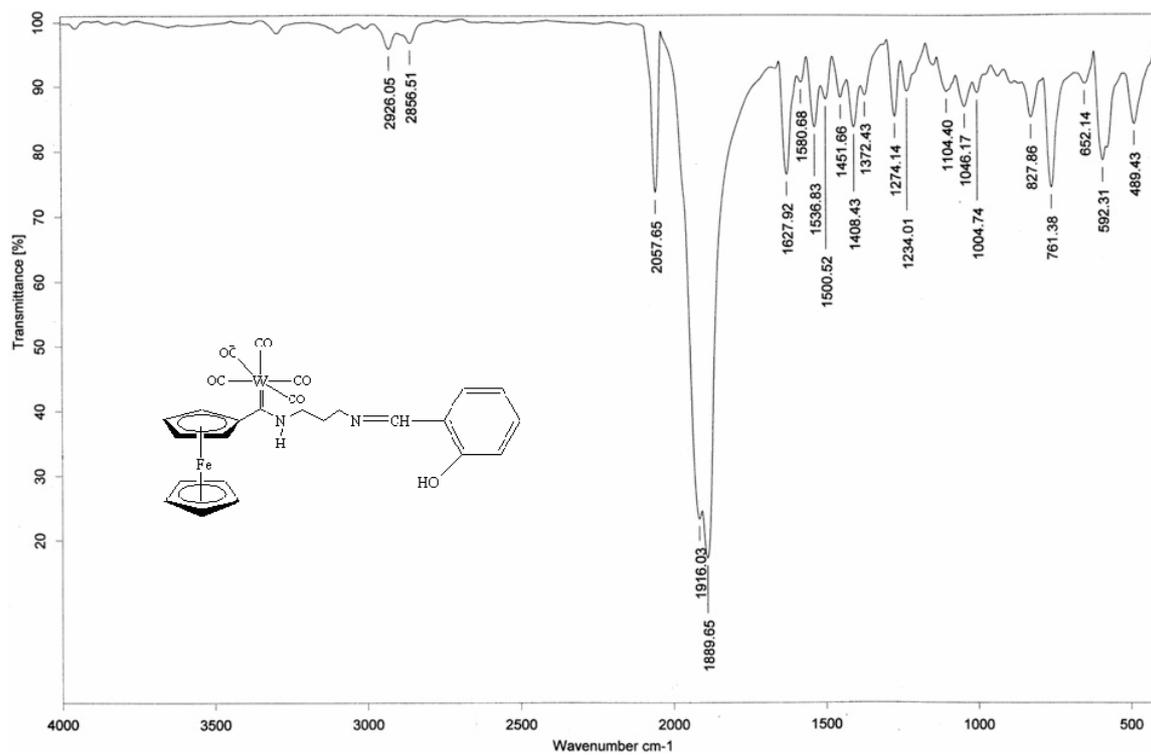


Esquema 12. Síntesis del compuesto **4a**

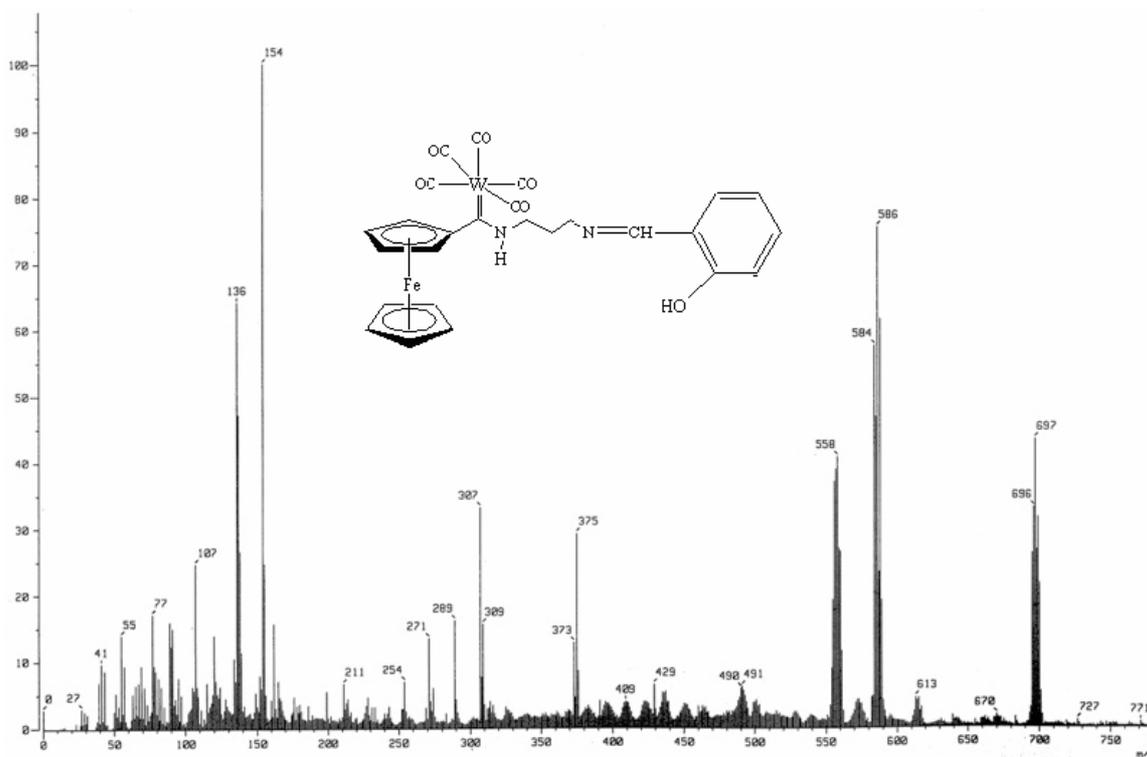


Esquema 13. Mecanismo de formación de la imina

La caracterización del compuesto **4a**, fue realizada con las técnicas espectroscópicas comunes como son Espectrometría de masas, IR, RMN de ^1H y ^{13}C . En su espectro de masas tipo FAB^+ (espectro 1), se observa el ión molecular en $698\ m/z$ y el fragmento M^+-1 en $697\ m/z$, este fragmento tiene una abundancia relativa de 50%, posteriormente se encuentran fragmentos debidos a 5 pérdidas sucesivas de $28\ m/z$ que se asignan a la pérdida de los carbonilos metálicos, se encuentra así mismo, un fragmento en $375\ m/z$ que corresponde a la pérdida del tungsteno y los 5 carbonilos. En el espectro de IR (espectro 2), aparecen las bandas de los carbonilos metálicos en $2057, 1916$ y 1889cm^{-1} ; estas bandas son muy similares a las del compuesto **2**.



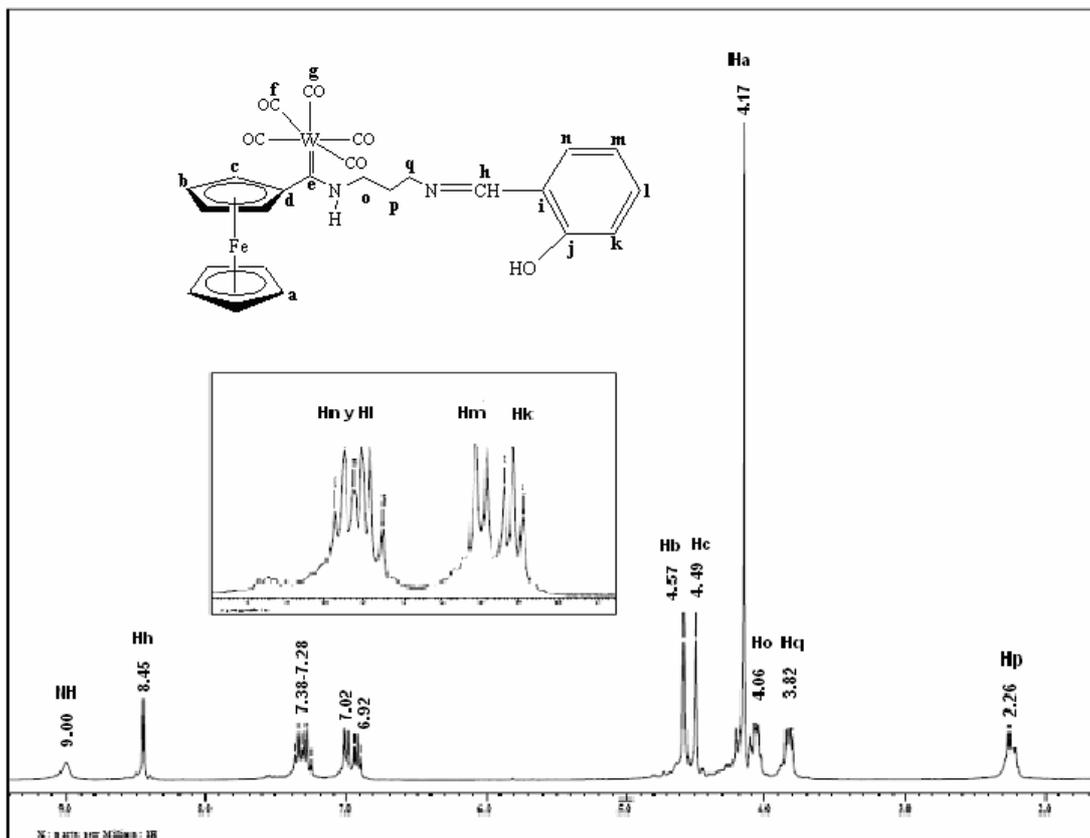
Espectro 1. Espectro de IR (KBr) para 4a



Espectro 2. Espectro de masas (FAB⁺) para 4a

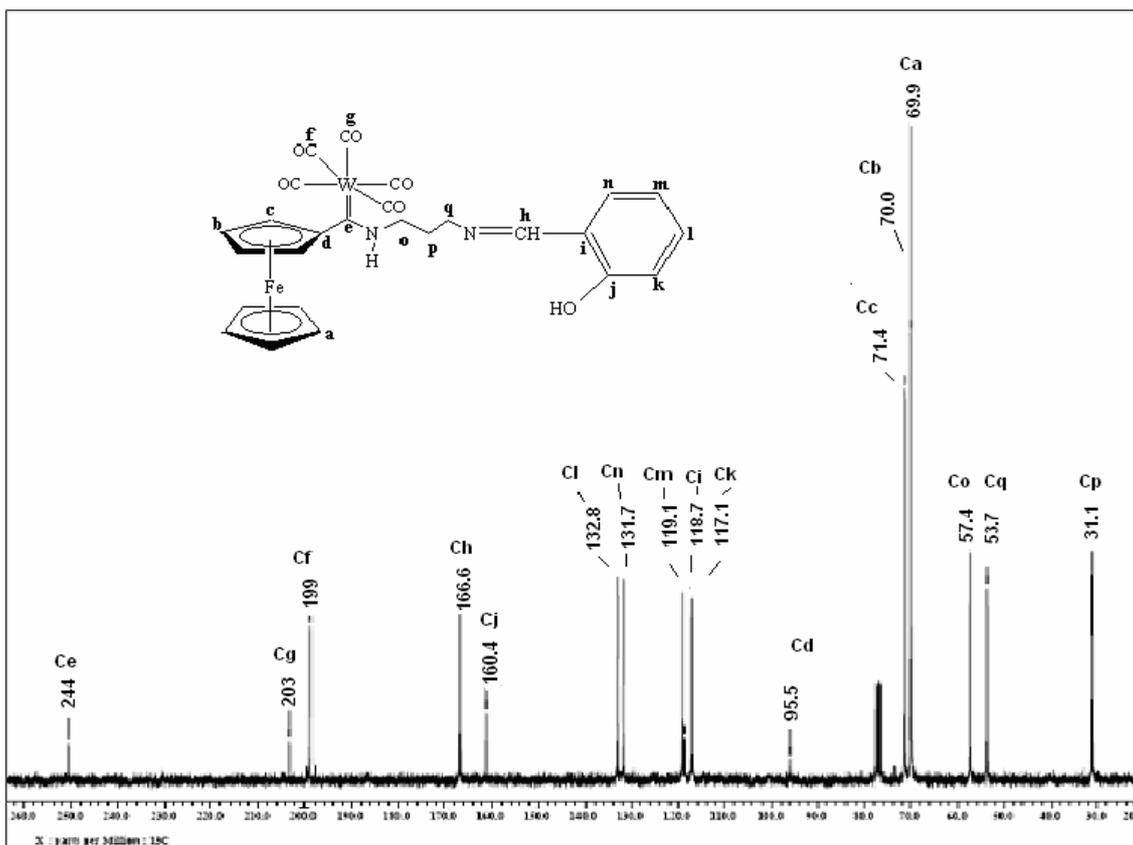
En el espectro de RMN de protón (espectro 3), aparece la señal debida al protón del aminocarbeno en 9.0 ppm como un singulete ancho. En 8.45 ppm se encuentra la señal debida al protón del carbono imínico. En el intervalo de 7.37 a 7.27 ppm aparece una señal múltiple que integra para tres protones, que se asignan a los protones aromáticos H_n y H_l , además del protón del grupo hidroxilo, igualmente una señal doble en 7.01 con una constante de acoplamiento de 8.39 Hz para el H_k y para el H_m una señal triple en 6.99 ppm con $J = 7.5$ Hz.

Se observa, igualmente, el patrón típico de señales para un compuesto ferrocénico monosustituido, las señales en 4.57 y 4.49 ppm corresponden a los protones del anillo ciclopentadienilo sustituido (H_b y H_c). Los 5 átomos de hidrógeno del anillo ciclopentadienilo que no tiene sustituyentes aparecen en 4.17 ppm. Los dos hidrógenos del metileno unido al nitrógeno del aminocarbeno (H_o) generan una señal múltiple en 4.06 ppm, los protones del metileno unido al nitrógeno de la imina se encuentran ligeramente hacia campo mas bajo en 3.82 ppm y el metileno restante en la cadena alifática, se observa en 2.26 ppm.



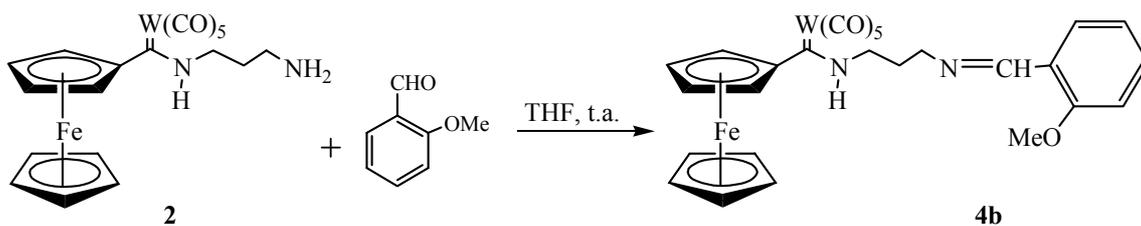
Espectro 3. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para **4a**

En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 4), la señal del carbono carbénico se desplaza hacia campo bajo situándose en 250 ppm, en comparación con el compuesto **2** que aparece en 244 ppm, las señales debidas a los carbonilos metálicos aparecen en 203 y 198 ppm. De igual forma, podemos encontrar la señal del átomo de carbono de la imina en 166.5 ppm y las señales de los átomos de carbono del anillo aromático aparecen en el intervalo de 117-132 ppm, observándose que el carbono base de oxígeno del anillo aromático se desplaza a 160 ppm, debido a la donación de densidad electrónica por parte de grupo OH al carbono del anillo. Asimismo, las señales debidas al anillo ciclopentadienilo sustituido y sin sustituir se modifican ligeramente desplazándose a 71.4 ppm, 70.0 ppm y 69.9 ppm, respectivamente. Finalmente, las señales debidas a la cadena alifática son las que se modifican un poco más y el cambio más notable es la señal debida al metileno central que se desplaza a 31.1 ppm en comparación con la del compuesto **2** que aparece en 40.5 ppm.



Espectro 4. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para **4a**

Como se mencionó previamente, la reacción de formación de la imina procede con bajo rendimiento, en primera instancia pensamos que el rendimiento obtenido para el compuesto **4a**, disminuía debido a que el protón del fenol en el salicilaldehído es ácido y podría estar interfiriendo en la reacción. Con el propósito de verificar esta idea, se llevó a cabo la síntesis del compuesto **4b**, empleando en lugar del salicilaldehído al *o*-anisalaldehído, (esquema 15), empleando las mismas condiciones de reacción.



Esquema 14. Síntesis del compuesto **4b**

El tiempo de reacción para obtener este compuesto fue de 5 hrs, después de evaporar el disolvente, se obtiene el producto como un aceite de consistencia viscosa. La purificación se lleva a cabo en una columna cromatográfica empleando gel de sílice como fase estacionaria y como eluyente hexano y mezclas de hexano-acetato de etilo, obteniéndose el compuesto **4b** con un rendimiento del 48%, este compuesto se caracterizó empleando las técnicas espectroscópicas convencionales.

En el espectro de masas para el compuesto **4b**, se observa el ión molecular en 712 m/z y 5 pérdidas sucesivas de 28 m/z debidas a los carbonilos metálicos, además un pico en 389 m/z , debido a la pérdida del fragmento $W(CO)_5$. En el espectro de IR se aprecian las bandas de los carbonilos metálicos en 2053, 1911 y 1890 cm^{-1} y la banda en 3216 cm^{-1} , debida a la vibración del enlace N-H. En el espectro de RMN 1H (espectro 5) la señal del NH ($\delta = 9.95$) se desplaza hacia frecuencias altas 0.95 ppm, este desplazamiento puede ser debido a la formación de un puente de hidrógeno entre los dos átomos de nitrógeno (Figura 2), este puente de hidrógeno fue observado en el carbeno análogo **5** ($\delta_{NH} = 10.82$) que posee el fragmento 3-dimetilamino-1-propilamino [ref. 29].

La señal del átomo de hidrógeno del carbono imínico aparece en 8.87 ppm; otra diferencia a destacar con respecto al compuesto **4a**, son las señales de los protones del anillo aromático, para **4b** las señales se diferencian observando dos singuletes anchos en 8.04 y 7.49 para H_n y H_l , respectivamente, además una señal doble muy ancha para los átomos de hidrógeno H_m y H_k , las demás señales se encuentran en desplazamientos similares aunque un poco desplazadas a frecuencias altas.

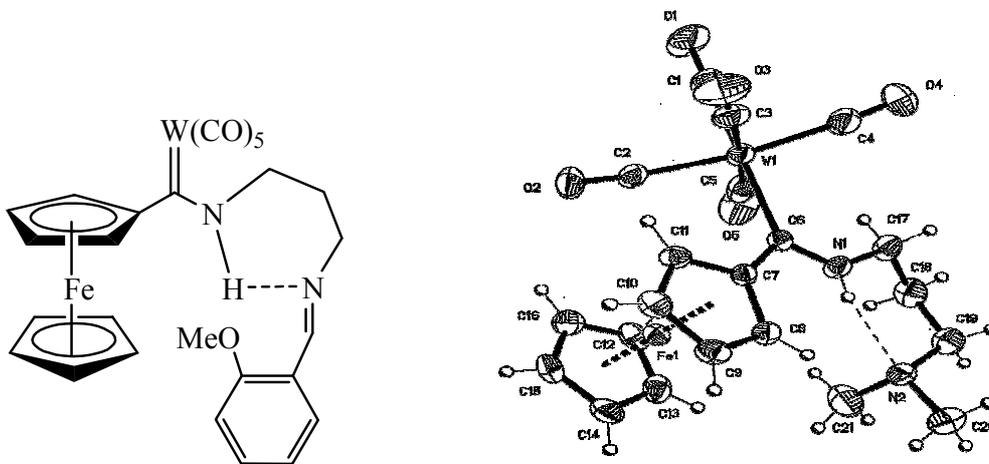
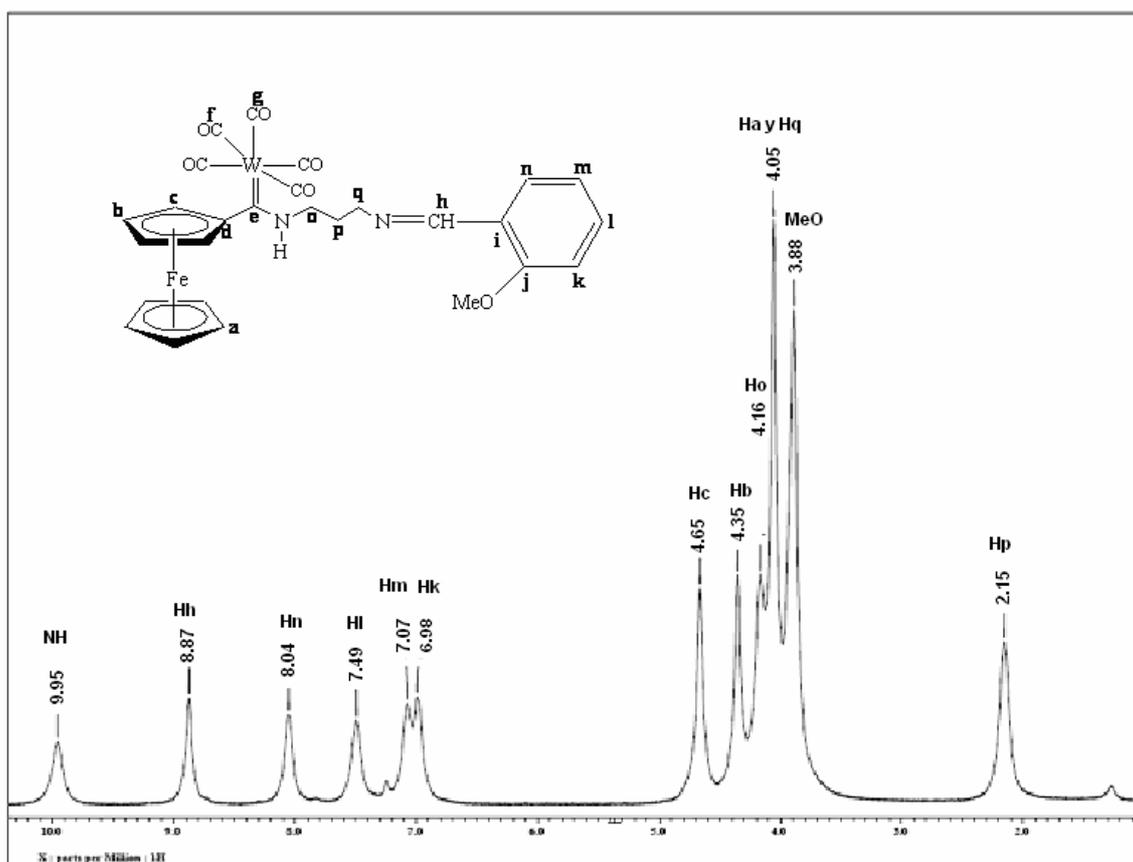
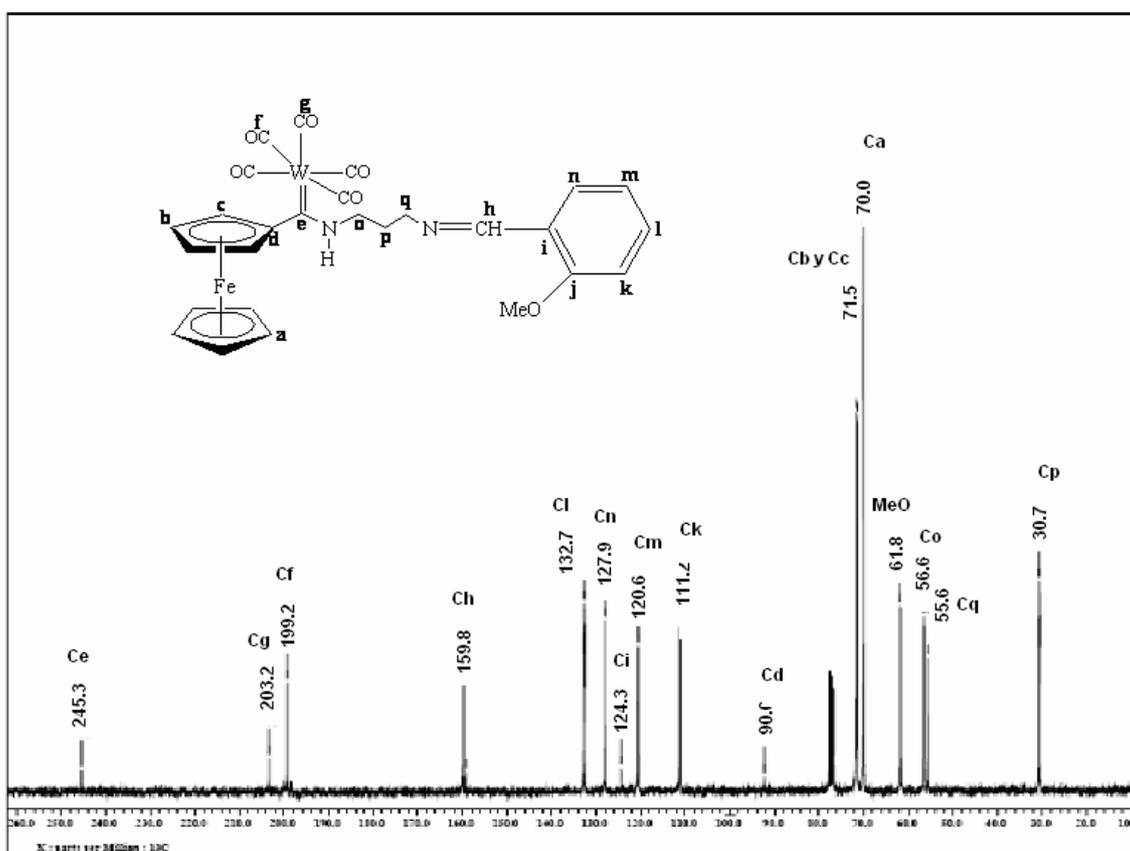


Figura 2. Estructura del compuesto 4b y 5



Espectro 5. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para 4b

En el espectro de RMN ^{13}C para **4b** (espectro 6) se aprecia que las señales de los átomos de carbono para el carbeno ($\delta = 245$), la señal del carbono de la imina ($\delta = 159.8$), la señal debida al carbono aromático base de oxígeno ($\delta = 159.1$) y el carbono *ipso* en el anillo ferrocénico ($\delta = 90$); estas señales se desplazan hacia frecuencias bajas aproximadamente 6 ppm con respecto al carbeno derivado del salicilaldehído **4a**, este cambio puede ser debido a la presencia del puente de hidrogeno en la molécula. Las señales restantes casi no experimentan cambios en su desplazamiento.



Espectro 6. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para **4b**

La estructura de este compuesto fue totalmente establecida por difracción de rayos X de monocristal (Figura 3). En la proyección tipo ORTEP de este compuesto se observa la unidad del ferroceno en donde los anillos ciclopentadienilos se encuentran casi eclipsados. El átomo de tungsteno presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada. La difracción de rayos X también confirma la existencia de un puente de hidrógeno intramolecular como se había propuesto por RMN. Este puente de hidrógeno se puede clasificar según Jeffrey³⁵ como de “fuerza intermedia” entre el protón (H1) del átomo de nitrógeno (N1) con el átomo de nitrógeno (N2). Asimismo, se puede decir que la naturaleza de esta interacción es mayoritariamente electrostática,³⁶ lo cual está de acuerdo con las distancias de enlace H(1)- N(2) de 2.11 Å y la del N(1)-N(2) de 2.923 Å y el ángulo de enlace (NHN) el cual es de 142°.

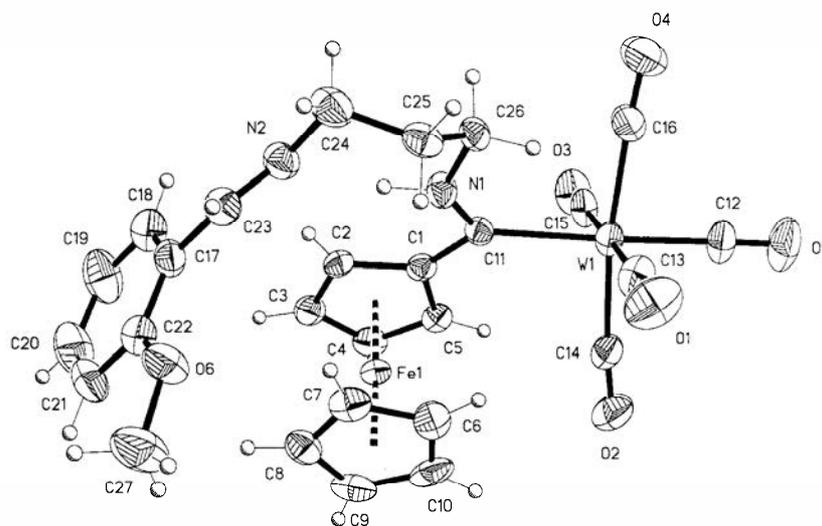


Figura 3. Proyección tipo ORTEP para **4b**

La distancia de enlace N(1)-C(11) es de 1.312 Å, lo que sugiere que esta unión presenta un carácter de doble enlace, debido a la deslocalización del par de electrones del átomo de nitrógeno con el carbono carbénico. El enlace de la imina N(2)-C(23) (1.254 Å) es ligeramente más corto que el esperado para una imina (1.38 Å), lo que sugiere la deslocalización de los electrones del doble enlace a través de todo el sistema aromático.

³⁵ G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, Oxford 1997.

³⁶ Steiner T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76

En la tabla 1 se muestran los datos cristalográficos más importantes para **4b** y en la tabla 2 los ángulos y distancias de enlace más importantes para este compuesto.

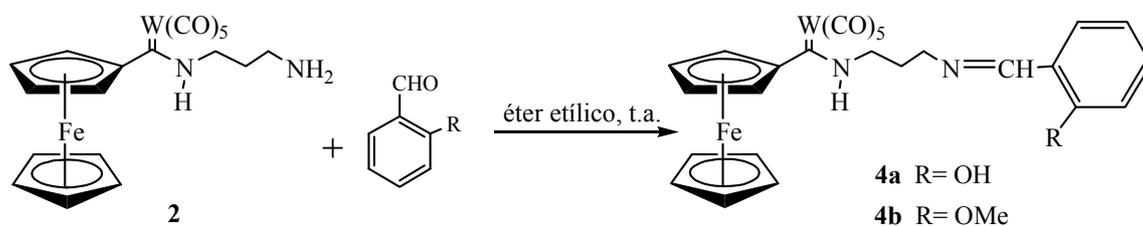
Tabla 1. Datos cristalográficos para **4b**.

Compuesto	4b
Fórmula	C ₂₇ H ₂₄ FeN ₂ O ₆ W
Peso molecular (g mol ⁻¹)	712.18
Tamaño cristal (mm)	0.25x0.11x0.07
Color	Rojo
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	
a (Å)	8.10287(4)
b (Å)	23.221(1)
c (Å)	14.342 (1)
α (°)	90
β (°)	97.756 (1)
γ (°)	90
V(Å ³)	2673.9(2)
Z	4
D _{calc} (mg m ⁻³)	1.769
No reflexiones recogidas	29233
No reflexiones independientes (R _{int})	4899 (0.0453)
Método de corrección absorción	Semi-empírico: por equivalente
Máximos y mínimos	0.710 y 0.272
Datos / parámetros	4899 / 357
Índice final R [I>2σ(I)]	R1=0.0373, wR2= 0.0808
Índices R (todos los datos)	R1=0.0490, wR2=0.0854

Tabla 2. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para **4b**.

Distancias de enlace (Å)					
W(1)-C(12)	1.987(6)	O(4)-C(16)	1.139(7)	C(24)-C(25)	1.482(10)
W(1)-C(15)	2.032(7)	O(5)-C(12)	1.145(7)	C(17)-C(23)	1.456(8)
W(1)-C(13)	2.034(8)	N(1)-C(11)	1.312(6)	C(25)-C(26)	1.509(13)
W(1)-C(14)	2.035(7)	N(1)-C(26)	1.472(10)	O(1)-C(13)	1.131(5)
W(1)-C(16)	2.043(7)	N(2)-C(23)	1.254(6)	N(2)-C(24)	1.457(7)
W(1)-C(11)	2.261(5)				
Ángulos de enlace (°)					
C(12)-W(1)-C(15)	88.9(2)	C(11)-N(1)-C(26)	130.7(7)	N(1)-C(26)-C(25)	110.3(9)
C(12)-W(1)-C(13)	91.4(3)	C(24)-C(25)-C(26)	117(10)	N(2)-C(24)-C(25)	112(6)
C(15)-W(1)-C(15)	178.7(3)	C(23)-N(2)-C(24)	117.5(5)	N(2)-C(23)-C(17)	123(5)
C(12)-W(1)-C(14)	86.1(3)	C(22)-O(6)-C(27)	119(5)	C(1)-C(11)-W(1)	124(3)
C(15)-W(1)-C(14)	91.9(3)	N(1)-C(11)-C(1)	109.6(4)	N(1)-C(11)-W(1)	126.3(4)
C(13)-W(1)-C(14)	86.8(3)	C(12)-W(1)-C(16)	86.2(3)		

Una vez preparados los compuestos **4a** y **4b** pudimos observar que los rendimientos obtenidos para ambos son muy similares, por lo que podemos concluir que el protón ácido del fenol no es el responsable del bajo rendimiento de formación de la imina; esto nos llevó a buscar una modificación apropiada en la técnica con el propósito de aumentar los rendimientos, por lo que se prosiguió a repetir la síntesis de los compuestos **4a** y **4b**, empleando diferentes condiciones de reacción como la catálisis ácida o básica, la adición de agentes desecantes como sulfato de magnesio o malla molecular; además, la reacción se llevó a cabo a diferentes temperaturas utilizando diferentes disolventes y los mejores resultados se obtuvieron utilizando éter etílico como medio de reacción a temperatura ambiente (esquema 15).

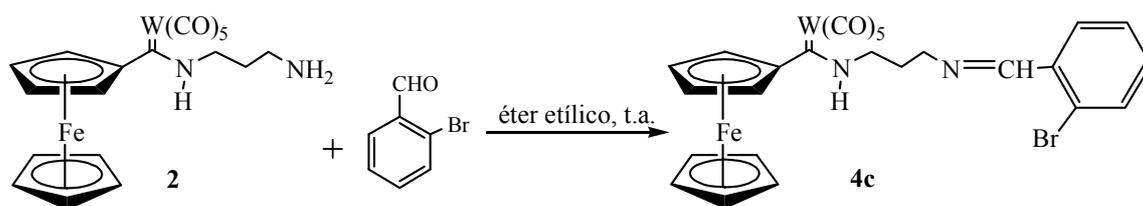


Esquema 15. Síntesis de los compuestos **4a** y **4b**

Bajo estas condiciones, la formación de la imina se llevó a cabo en tres horas para **4a** y 2 horas para **4b**, al término de las cuales se evaporó el disolvente observándose un sólido de color anaranjado, el cual se purificó en una columna cromatográfica empleando en esta ocasión alúmina como fase estacionaria y como eluyente hexano y mezclas de hexano-éter etílico, obteniéndose un rendimiento del 75% para el compuesto **4a** y para el compuesto **4b** del 76.5%. Otra observación importante es que el tiempo de reacción disminuye considerablemente cuando se emplea éter etílico como medio de reacción.

Una vez llevadas a cabo estas modificaciones y habiendo encontrado las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de formación de los iminoferrocenilcarbenos, se prosiguió a generalizar la reacción utilizando diferentes aldehídos 1,2-disustituidos, se decidió utilizar 2-bromobenzaldehído, 2-nitrobenzaldehído, 2-piridincarboxaldehído y 2-(difenilfosfino) benzaldehído, con el propósito de observar la influencia del sustituyente en función de su capacidad electrodonadora o electroattractora.

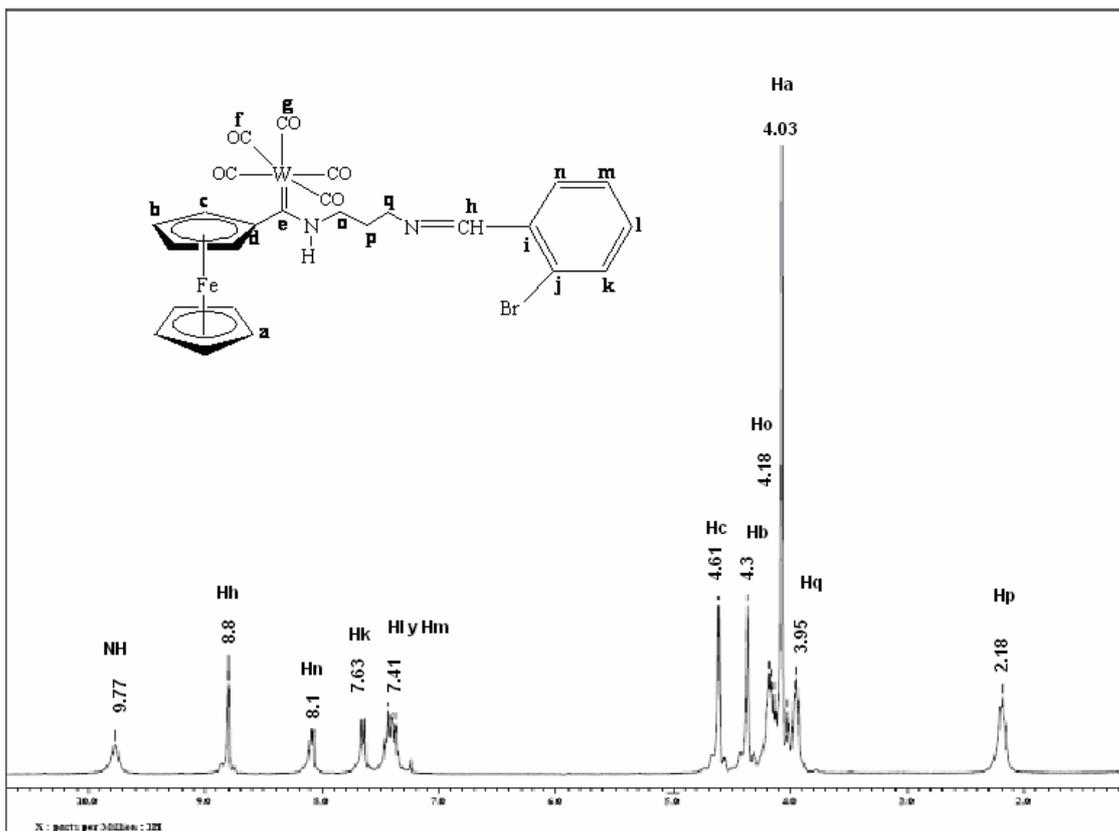
La reacción del ferrocenildiaminocarbeno **2** con 2-bromobenzaldehído (esquema 16) procede con un 89.8 % de rendimiento. Como puede observarse, se obtuvo un mejor rendimiento que cuando se emplean grupos fuertemente electrodonadores, lo que era esperado dado que los aldehídos que poseen grupos electroattractores sufren ataque por nucleófilos más fácilmente que aquellos que tienen grupos que donan densidad electrónica.³⁷



Esquema 16. Síntesis del compuesto **4c**

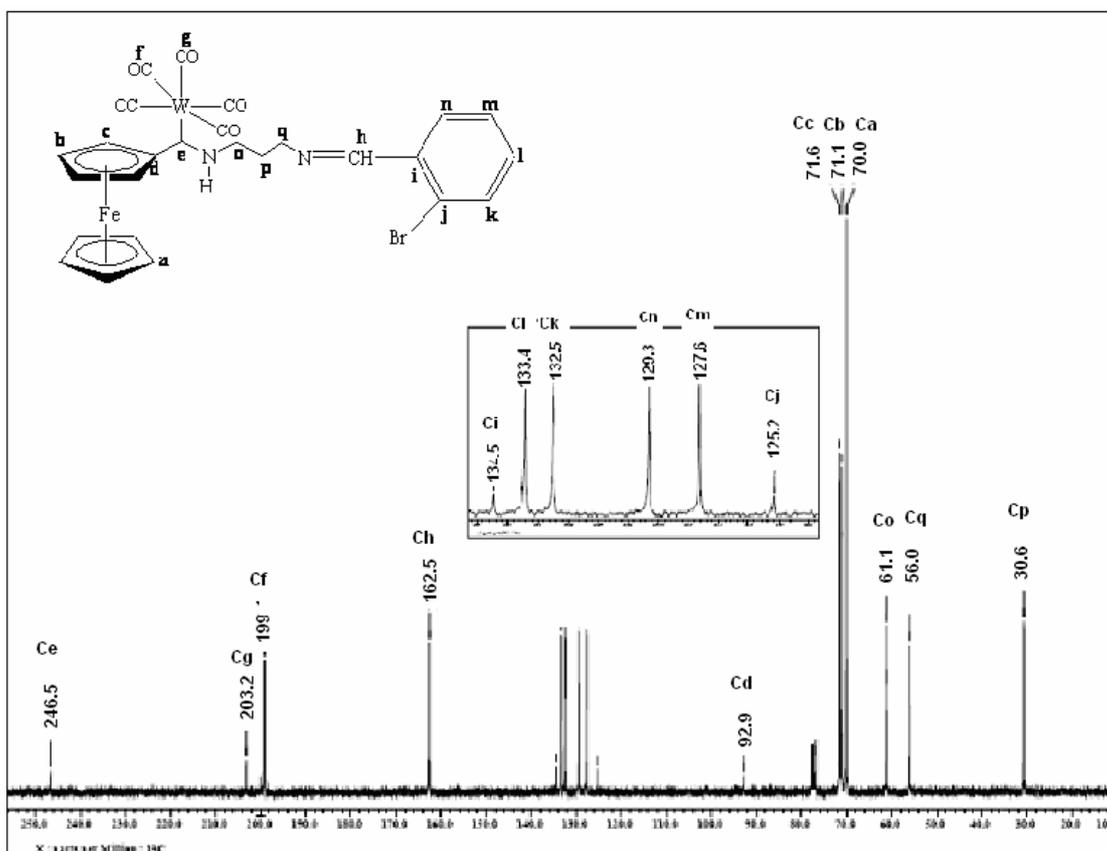
Una vez que se purifica el compuesto **4c** se obtiene un sólido rojo con punto de fusión de 125.8°C. En el espectro de masas para este complejo se puede ver el fragmento $[M+1]^+$ en 762 m/z , el cual muestra la contribución isotópica típica para un compuesto con un átomo de bromo en su estructura. Adicionalmente, se observan como en los otros carbenos, 5 pérdidas sucesivas de 28 m/z correspondientes a los carbonilos metálicos. En el espectro de IR se observan las bandas debidas a la vibración del enlace, N-H en 3234 cm^{-1} y a los carbonilos metálicos en 2059, 1970, 1924 y 1883 cm^{-1} . En el espectro de RMN ^1H (espectro 7) se puede ver que la señal del protón del N-H se desplaza ligeramente hacia frecuencias bajas con respecto a **4b**, observándose la señal en 9.77 ppm. En la zona de los protones aromáticos se observan diferencias significativas con respecto a **4a** y **4b**, ya que en este compuesto se resuelven mejor las señales para los protones H_n y H_k , en 8.06 ppm se encuentra una señal doble ($J = 6$ Hz) que integra para un protón y corresponde al H_n , en 7.64 ppm otra señal doble ($J = 6$ Hz) que integra para un protón y se asigna al H_k , en esta región se observa también un multiplete 7.43-7.39 ppm, que incluye los dos protones aromáticos restantes (H_l y H_m). Todas las otras señales tienen desplazamientos similares a los complejos ya discutidos.

³⁷Carey, Francis A. Sundbeg Richard J. *Advanced Organic Chemistry*; pt A: Structure and Mechanisms.4 th ed. Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 2000.



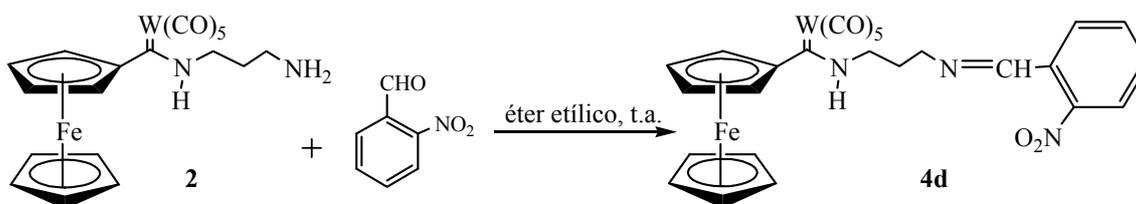
Espectro 7. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para **4c**

En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 8) se observa que todas las señales son similares a los carbonos ya descritos, las únicas señales que se modifican ligeramente como es de esperarse son las debidas al anillo aromático en 129, 134 y 124 ppm, que corresponden a los átomos de carbono C_i , C_j y C_k , respectivamente.



Espectro 8. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para **4c**

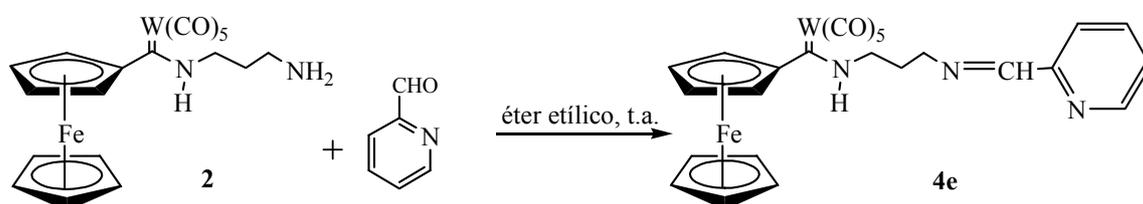
Con la intención de corroborar la influencia del grupo electroatractor en el rendimiento, se llevó a cabo la reacción con el 2-nitrobenzaldehído (esquema 17) obteniéndose, como se esperaba, una mejor eficiencia con respecto a los complejos que contienen bromo, hidroxilo o metoxilo como sustituyente. El compuesto **4d** se obtuvo en un rendimiento de 94.3 %, como un sólido color anaranjado con punto de fusión de 134°C .



Esquema 17. Síntesis del compuesto **4d**

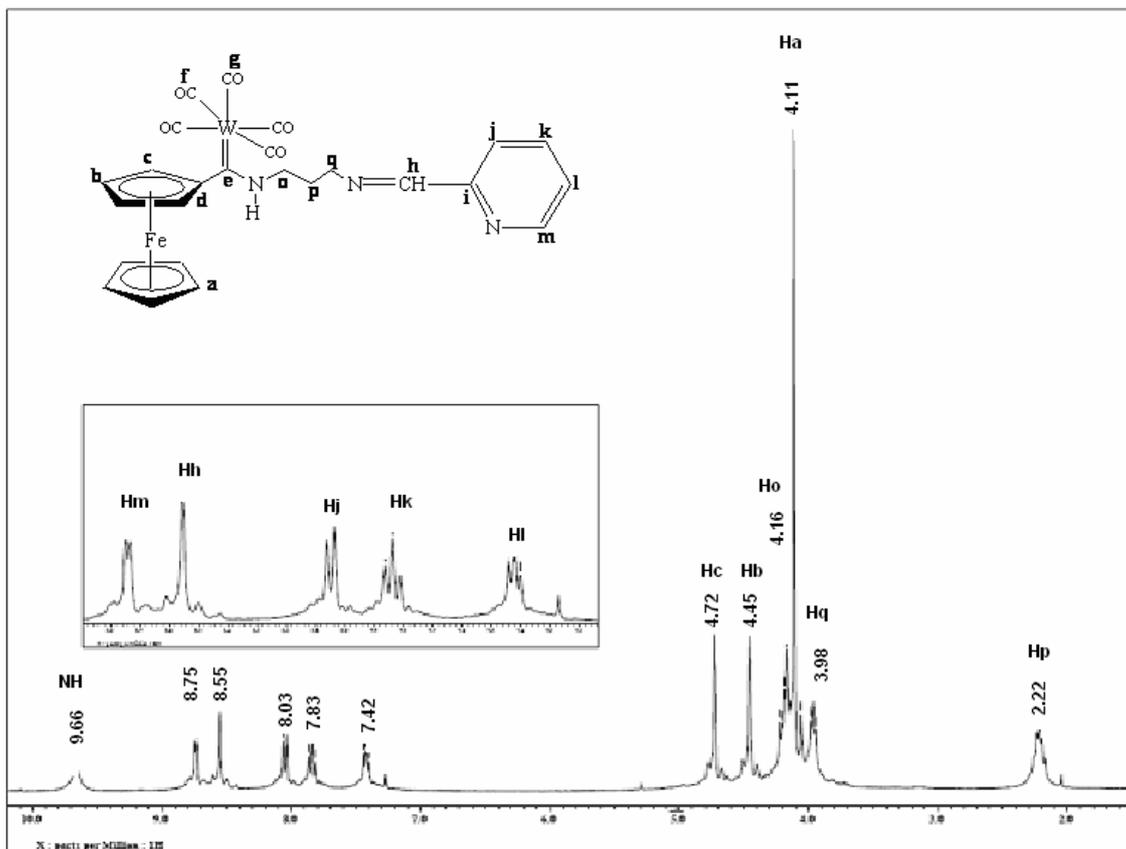
En el espectro de masas para este compuesto se observa el pico del ión molecular en 727 m/z y pérdidas sucesivas de 28 m/z correspondientes a los carbonilos metálicos. En el espectro de IR se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de los carbonilos metálicos en 1966, 1923 y 1883 cm^{-1} y la vibración del enlace N-H en 3237 cm^{-1} . En el espectro de RMN ^1H y ^{13}C todas las señales son muy parecidas en relación al bromo derivado, siendo el cambio más significativo la región de los protones y átomos de carbono aromáticos.

Una vez puesta en evidencia la influencia en el rendimiento de la reacción debida a los sustituyentes en el anillo aromático del benzaldehído utilizado, se decidió preparar otros dos derivados, esta vez con el propósito de obtener iminas que tengan sustituyentes con una buena capacidad coordinativa hacia metales de transición, por lo cual se decidió utilizar el 2-piridincarboxaldehído y el 2-(difenilfosfino)benzaldehído. La reacción entre el carbeno **2** y el 2-piridincarboxaldehído (esquema 18) nos llevó al compuesto **4e**, con un rendimiento del 80.5 %, este rendimiento está de acuerdo con la electroatracción que ejerce el fragmento piridínico.



Esquema 18. Síntesis del compuesto **4e**

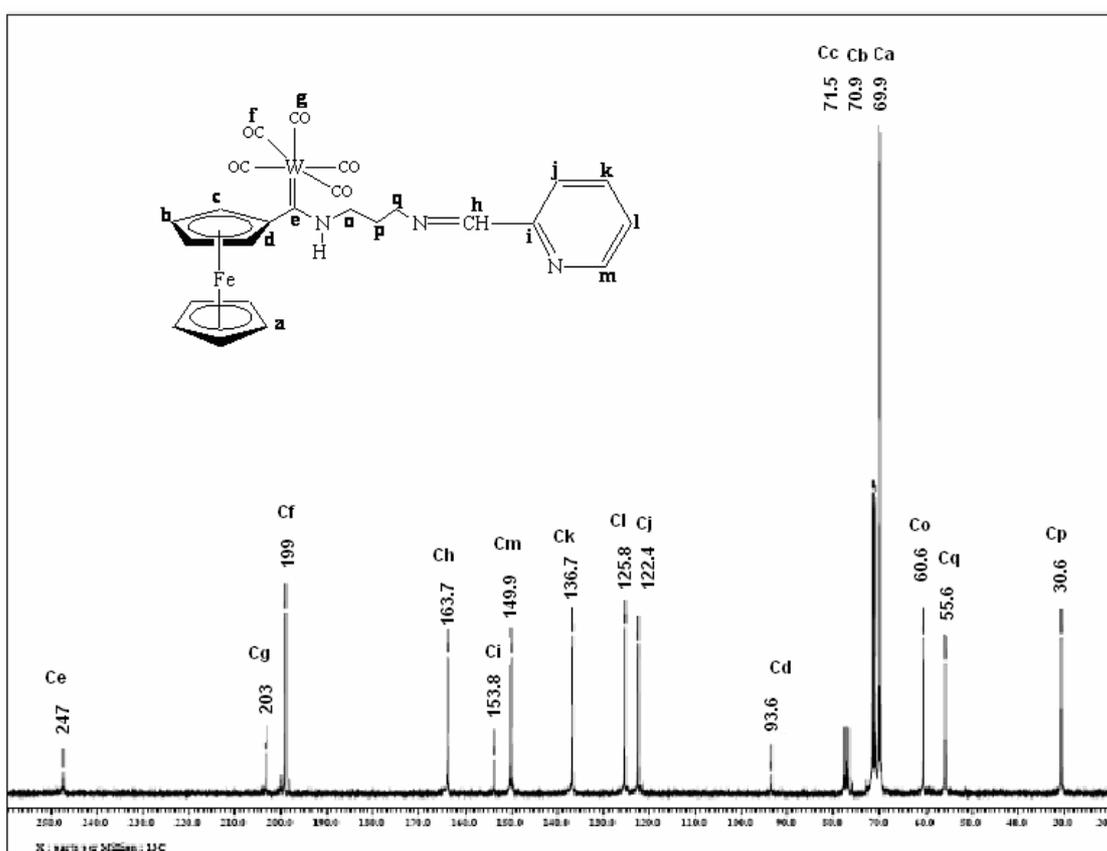
En el espectro de masas para **4e** se observa el ión molecular en 683 m/z así como las 5 pérdidas sucesivas de 28 m/z debidas a los carbonilos metálicos. El pico en 360 m/z se propone es debido a la pérdida del fragmento $\text{W}(\text{CO})_5$. En el espectro de IR, se aprecian las bandas de los carbonilos metálicos en 2059, 1974, 1924 y 1888 cm^{-1} . En el espectro de RMN ^1H (espectro 9), se observa un singulete ancho que corresponde al protón del aminocarbeno en 9.66 ppm, una señal doble ($J = 6$) para el protón H_m de la piridina que se desplaza a 8.74 ppm, un singulete en 8.55 ppm, debido al protón de la imina.



Espectro 9. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para **4e**

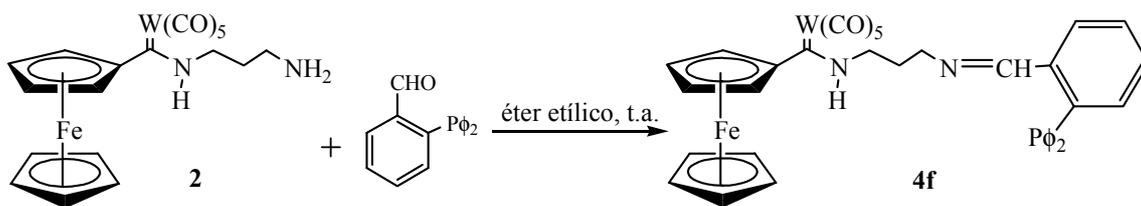
De igual manera, se puede ver una señal doble ($J = 9$ Hz) en 8.04 ppm, la cual se asignó al H_j de la piridina y, finalmente, dos señales triples en 7.84 ppm y 7.43 ppm, que corresponden a los H_k y H_l , respectivamente. Las señales de los protones H_b y H_c del anillo ciclopentadienilo sustituido se desplazan ligeramente a 4.73 ppm y 4.46 ppm, en comparación con el compuesto **2** (4.8 y 4.52 ppm). En 4.16 ppm podemos encontrar la señal del H_o , en 4.11 ppm un singlete que corresponde a los protones H_a del anillo ciclopentadienilo sin sustituir. Los protones H_q ($\delta = 3.96$ Hz) se desplazan ligeramente a campo alto y por último, los protones H_p en 2.23 ppm se desplazan a campo bajo en comparación con el compuesto **2** ($\delta = 3.0$ Hz).

En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 10), la señal del carbono carbénico aparece en 247 ppm, el carbono de la imina se sitúa en 163 ppm. Asimismo, las señales de los carbonos C_i , C_j , C_k , C_l y C_m de la piridina se encuentran en 153, 122, 136, 125.8 y 149.9 ppm, respectivamente, estas señales son las que más cambian en comparación con los compuestos que poseen el anillo de benceno, como era de esperarse. Las señales de los anillos ciclopentadienilos sustituido y sin sustituir, al igual que las señales de los carbonos C_o , C_p y C_q , no se modifican en comparación con los compuestos ya descritos.



Espectro 10. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para **4e**

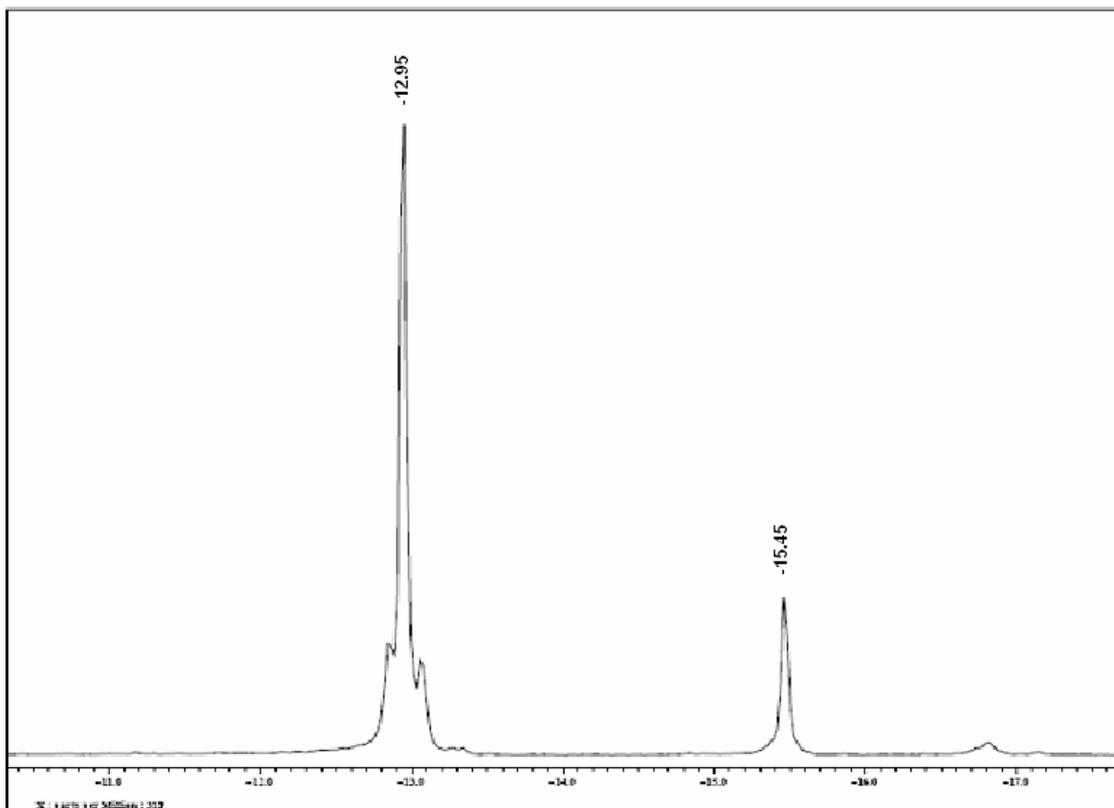
Por último, se preparó el compuesto **4f** a partir del 2-(difenilfosfino)benzaldehído y el compuesto **2** (esquema 19). Este complejo se obtiene como un sólido de color anaranjado, con un rendimiento del 65.2 %.



Esquema 19. Síntesis del compuesto **4f**

Este compuesto se caracterizó utilizando las técnicas espectroscópicas ya descritas en este trabajo. En su espectro de masas se observa el ión molecular en $866\ m/z$ y 5 pérdidas sucesivas de 28 unidades de m/z correspondientes a los carbonilos metálicos. En el espectro de IR, las bandas más importantes son las debidas a la vibración de los carbonilos metálicos y se encuentran en $2056, 1963$ y $1907\ \text{cm}^{-1}$. En el espectro de RMN ^1H el protón de la imina se observa en $8.99\ \text{ppm}$, la señal múltiple debida a los protones aromáticos se encuentra alrededor de $7\ \text{ppm}$. Las señales de los anillos de ciclopentadienilo en este caso, cambian ligeramente si se comparan con el compuesto **2**, en este caso el metileno unido al NH se desplaza a campo bajo situándose en $4.32\ \text{ppm}$ y las señales de los grupos metileno restantes no se modifican, permaneciendo similares a las del compuesto de partida.

En el espectro de RMN ^{13}C , la señal del carbono carbénico aparece en $245\ \text{ppm}$, la señal debida al carbono de la imina en $162.5\ \text{ppm}$, las señales de los carbonos aromáticos en el intervalo de $128.7\text{-}134.4\ \text{ppm}$; asimismo, podemos encontrar la señal del carbono *ipso* y las señales de los anillos ciclopentadienilo, presentan un desplazamiento similar al compuesto de partida. En este caso, las señales de los metilenos si cambian teniendo al metileno unido al NH en $61.2\ \text{ppm}$, al metileno unido al $\text{N}=\text{C}$ en $56.1\ \text{ppm}$ y, finalmente, en $46.7\ \text{ppm}$ el metileno central. Para este compuesto se hizo RMN ^{31}P (espectro 11) y en el se observan inesperadamente dos señales en -12.95 y $-15.45\ \text{ppm}$. Al principio se pensó en una posible impureza, sin embargo, al repetir la purificación varias veces siempre se observan las mismas señales en la misma proporción debida probablemente a la presencia de un equilibrio dinámico en la molécula o a la presencia de atropisómeros.



Espectro 11. Espectro de RMN ^{31}P (CDCl_3) para **4f**

Para poder ver con más detalle la caracterización de todos los compuestos presentados hasta este momento y hacer una mejor comparación de los mismos, en las tablas 3 y 4 se muestran los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C para los compuestos **4a-f**.

Como se observa en la tabla 4, donde hay un mayor cambio en los desplazamientos químicos para cada compuesto, es en los protones “k” que se encuentran en la posición *orto* al sustituyente en los anillos aromáticos; al igual que los protones “m” que se encuentran *para* al sustituyente. Las señales que más se modifican son las de los metilenos unido al doble enlace $\text{N}=\text{C}$, así como las de los protones “b y c”.

Tabla 3. Desplazamientos químicos de ^1H (ppm, TMS) para **1**, **2** y **4a-f**

	N-H	H _a	H _b	H _c	H _h	H _j	H _k	H _l	H _m	H _n	H _o	H _p	H _q
1	-	4.25	4.83	4.83	4.88	-	-	-	-	-	-	-	-
2	10.57	4.18	4.8	4.52	-	-	-	-	-	-	4.06	3.0	3.45
4a	9.0	4.17	4.57	4.49	8.45	-	6.92	7.28	7.02	7.38	4.06	2.26	3.82
4b	9.95	4.16	4.66	4.35	8.87	-	6.98	7.49	7.07	8.04	4.16	2.15	4.05
4c	9.77	4.03	4.61	4.37	8.8	-	7.63	7.41	7.41	8.1	4.18	3.95	2.18
4d	9.73	4.18	4.53	4.34	8.87	-	8.16	7.25	7.78	8.06	4.22	2.23	4.07
4e	9.66	4.11	4.72	4.45	8.55	8.03	7.83	7.42	8.75	-	4.16	2.22	3.98
4f	9.58	4.18	4.77	4.5	8.99	-	7.32	7.32	7.26	7.26	4.32	3.1	3.71

Tabla 4. Desplazamientos químicos ^{13}C (ppm, TMS) para **1**, **2** y **4a-f**

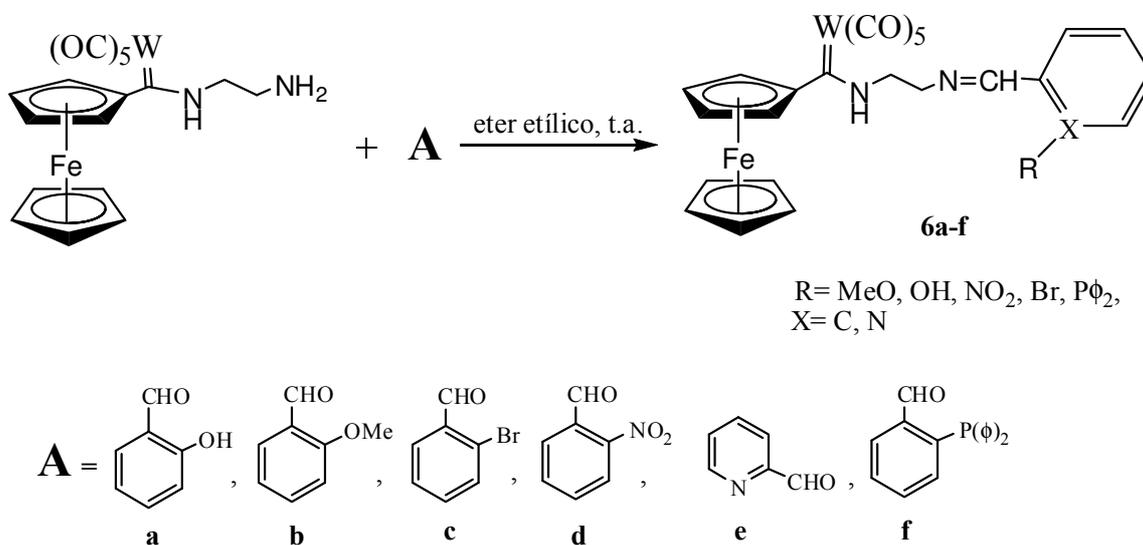
	C _a	C _b	C _c	C _d	C _e	C _f	C _g	C _h	C _i	C _j	C _k	C _l	C _m	C _n	C _o	C _p	C _q
1	70.8	73.3	75.0	95.2	304	198	202	78.1	15.4								
2	70.0	71.5	71.1	92.2	244	199	203	-	-	-	-	-	-	-	57.2	40.5	51.4
4a	69.9	71.4	70.0	95.8	250	198	203	166	118	160	117	132	119	131	57.0	31.0	53.0
4b	70.0	71.6	71.5	90.0	245	199	203	159	124	159	111	132.7	120.6	127	56.5	30.7	55.6
4c	70.0	71.6	71.1	92.9	246	199	203	162	134	125	132	133.4	127.6	129	61.1	30.6	56.0
4d	69.6	71.2	70.8	93.5	246	199	203	159	129	134	124	133.8	131.3	130	60.8	30.5	55.6
4e	69.9	71.5	70.9	93.6	247	199	203	163	153	122	136	125.8	149.9	-	60.6	30.6	55.6
4f	70.0	71.6	71.2	92.1	245	199	203	162	134	134	134	128.7	128.7	128	61.2	46.0	56.0

De igual forma en los desplazamientos químicos de carbono, el carbono *ipso* del anillo ciclopentadienilo es el que presenta un cambio más notorio en su desplazamiento químico para cada compuesto. Así mismas las señales de los carbonos aromáticos que soportan a los sustituyentes son las que más varían en su desplazamiento químico en comparación con las otras señales de los carbonos aromáticos. Los carbonos que se encuentran *orto* (C_m) al sustituyente son los que se modifican más en su desplazamiento químico.

Una vez que se hicieron pruebas para encontrar las condiciones óptimas de la reacción de formación de las ferroceniliminas derivadas del compuesto **2**, se prosiguió a realizar la síntesis de los compuestos **6a-e** y **7**, como se muestra en el esquema 20, empleando ahora el compuesto **3** y los aldehídos 1,2-disustituidos empleados previamente. Los rendimientos para los complejos se encuentran en la tabla 5.

Tabla 5. Rendimientos (%) para los compuestos **4a-f**, **6a-e** y **7**.

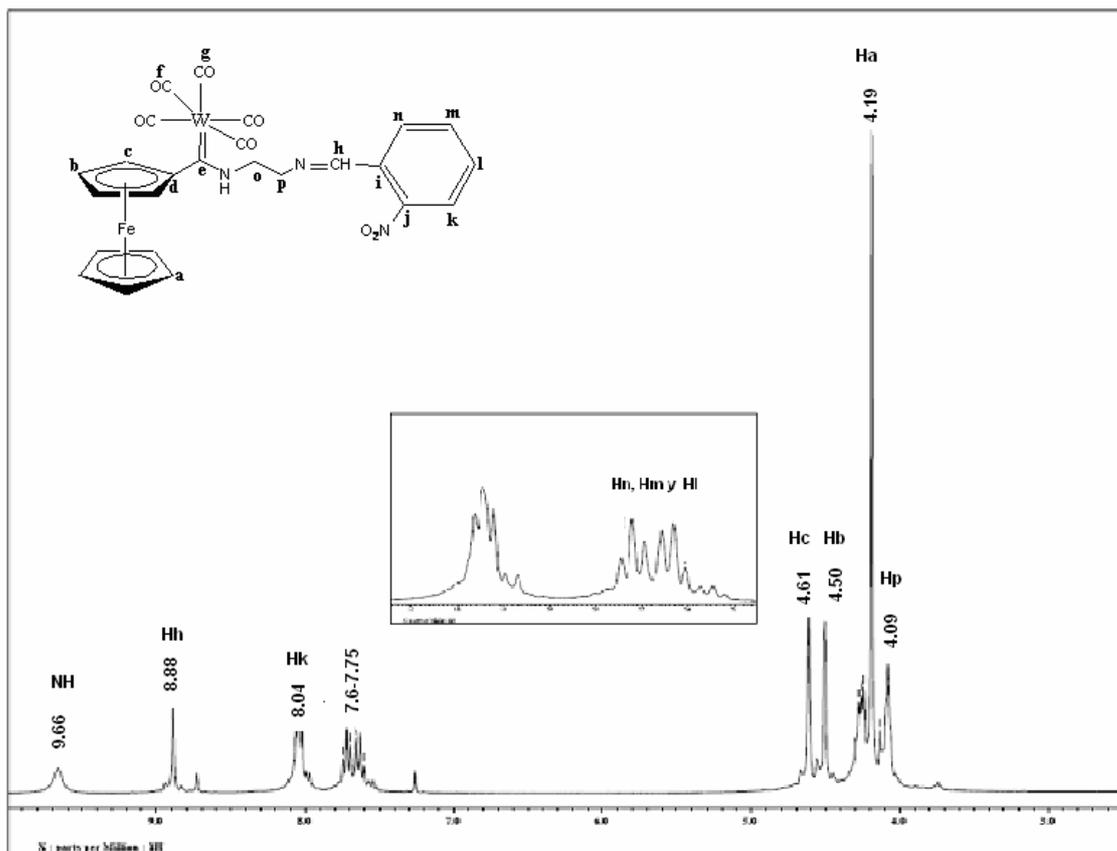
Compuesto	Rendimiento (%)	Compuesto	Rendimiento (%)
4a	75.5	6a	62.2
4b	76.5	6b	59.5
4c	89.8	6c	85.1
4d	94.3	6d	87.1
4e	80.5	6e	68.7
4f	65.2	7	60.5



Esquema 20. Síntesis de los compuestos **6a-f**

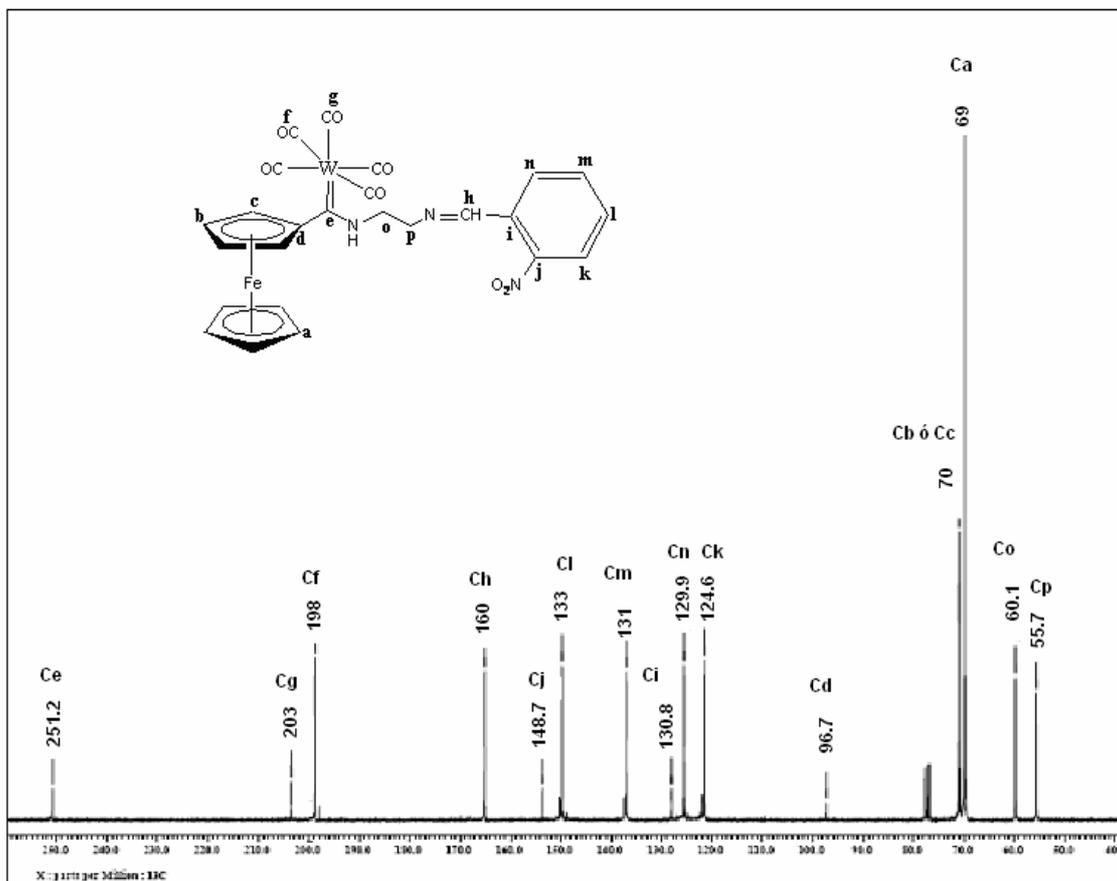
Todos los compuestos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas antes mencionadas. En los espectros de masas, se observa que el patrón de fragmentación en estos derivados es similar, en todos los casos se observa el ión molecular y las 5 pérdidas sucesivas de 28 m/z correspondientes a los carbonilos metálicos. En los espectros de IR se aprecian para todos los complejos, las bandas de los carbonilos metálicos en el intervalo de 2850-2050 cm⁻¹.

Ahora bien, con respecto a la RMN ¹H los espectros de los complejos **6a-e** son prácticamente idénticos a sus correspondientes análogos derivados del ferrocenilcarbeno **2**, por lo que no se hará una discusión exhaustiva, solamente se hará la discusión para el complejo **6d** para ejemplificar cómo se realizó la asignación de los complejos. Para el compuesto **6d**, en el espectro de RMN ¹H (espectro 12) la señal del protón de la imina aparece en 8.89 ppm, la señal múltiple del protón aromático H_b se desplaza hasta 8.04 ppm debido a que se encuentra a un enlace de distancia del grupo nitro. En la región de 4.19 ppm se observa una señal simple asociada a los protones del anillo ciclopentadienilo sin sustituir, acompañada de una serie de señales múltiples que pertenecen a los metilenos de la cadena alifática. Las demás señales se encuentran en desplazamientos similares a los descritos para **4d**.



Espectro 12. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para **6d**

En el espectro de RMN ^{13}C (espectro 13), el carbono carbénico se deslaza a 251.2 ppm, el carbono de la imina a 160 ppm. De los átomos de carbono del anillo bencénico, el más deslizado a frecuencias altas es el carbono que tiene como sustituyente al grupo nitro y se encuentra en 148.7 ppm y el menos deslizado es el carbono k que se desliza a 124.6 ppm. Las señales restantes varían muy poco con relación al compuesto de partida.



Espectro 13. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para **6d**

La estructura de los complejos **6a-d**, fue totalmente confirmada dado que el compuesto **6a** cristalizó de forma apropiada para su estudio por difracción de rayos X de monocristal (figura 4). En la proyección tipo ORTEP del compuesto se observa la unidad del ferroceno en donde los anillos ciclopentadienilos se encuentran eclipsados, el átomo de tungsteno presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada. Esta molécula presenta un puente de hidrógeno intramolecular entre el átomo de hidrógeno del oxígeno (O6) con el átomo de nitrógeno (N2) de la imina, a diferencia de la estructura de **4b** en donde el puente de hidrógeno está formado por el hidrógeno del aminocarbeno y el oxígeno del grupo metoxilo. La distancia de enlace entre los átomos O(6) y H(6) es 1.77 Å y la distancia entre los átomos de O-N de 2.590 Å, por lo que podemos concluir que en ambos casos el enlace formado entre los átomos es de fuerza media con interacciones de tipo electrostáticas.

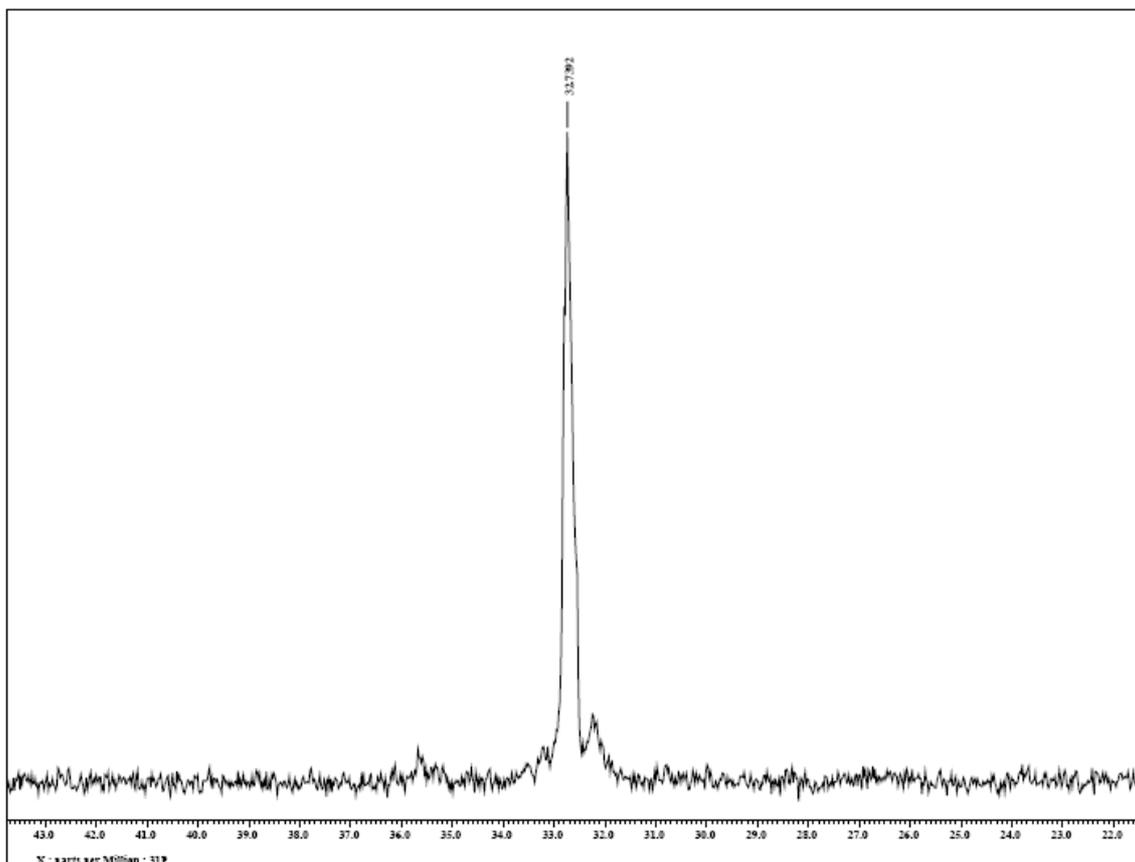
Tabla 6. Datos cristalográficos para **6a**.

Compuesto	6 ^a
Fórmula	C ₂₅ H ₂₀ FeN ₂ O ₆ W
Peso molecular (g mol ⁻¹)	684.13
Tamaño cristal (mm)	0.23x0.09x0.03
Color	Rojo
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
Dimensiones de la celda unitaria	
a (Å)	10.553(1)
b (Å)	17.479(1)
c (Å)	13.451 (1)
α (°)	90
β (°)	99.287 (1)
γ (°)	90
V(Å ³)	2448.4(3)
Z	4
D _{calc} (mg m ⁻³)	1.856
No reflexiones recogidas	26676
No reflexiones independientes (R _{int})	4484 (0.0573)
Método de corrección absorción	Semi-empírico: por equivalente
Máximos y mínimos	0.84886 y 0.37813
Datos / parámetros	4484 / 368
Índice final R [I>2σ(I)]	R1=0.0360, wR2= 0.0759
Índices R (todos los datos)	R1=0.0488, wR2=0.0803

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para **6a**.

Distancias de enlace (Å)					
W(1)-C(12)	2.002(6)	O(4)-C(15)	1.138(6)	C(24)-C(25)	1.527(7)
W(1)-C(15)	2.050(6)	O(5)-C(16)	1.146(7)	C(17)-C(23)	1.443(7)
W(1)-C(13)	2.046(6)	N(1)-C(11)	1.304(6)	C(1)-C(11)	1.478(7)
W(1)-C(14)	2.005(6)	N(1)-C(25)	1.460(7)	N(2)-C(24)	1.457(6)
W(1)-C(16)	2.017(7)	O(1)-C(12)	1.154(7)	N(2)-C(23)	1.263(6)
W(1)-C(11)	2.255(5)				
Ángulos de enlace (°)					
C(12)-W(1)-C(15)	87.1(2)	C(11)-N(1)-C(25)	128.7(5)	C(1)-C(11)-W(1)	124(3)
C(12)-W(1)-C(13)	88(2)	C(11)-N(1)-C(26B)	122.4(13)	N(2)-C(23)-C(17)	123.1(5)
C(14)-W(1)-C(13)	174.0(3)	C(23)-N(2)-C(24)	118.0(5)	N(2)-C(24)-C(25)	10(4)
C(12)-W(1)-C(16)	87.7(2)	C(13)-W(1)-C(16)	87.9(3)	N(1)-C(25)-C(24)	110.1(9)
C(15)-W(1)-C(14)	89.6(3)	C(15)-W(1)-C(16)	173.2(3)	N(1)-C(11)-C(1)	111.7(4)
C(16)-W(1)-C(14)	86.2(3)	C(12)-W(1)-C(11)	173.1(2)	N(1)-C(11)-W(1)	127.0(4)

Como en el caso del compuesto **2**, se decidió realizar la reacción con el difenilfosfino benzaldehído, para el obtener el compuesto **6f**, sin embargo, cuando se realizó la caracterización por espectrometría de masas no se observó el ión molecular esperado para este compuesto, en su lugar se observa un pico en 868 m/z, este fragmento es 16 unidades más grande que el ión molecular esperado, por lo que se intuyo que el átomo de fósforo en el compuesto sufrió una oxidación. Esta observación concuerda con lo observado en el espectro RMN ^{31}P (espectro 14) en el cual se observa una señal en 32.7 ppm, que es un desplazamiento característico para una fosfina oxidada (P-O).



Espectro 14. Espectro de RMN ^{31}P (CDCl_3) para **7**

Para poder corroborar la oxidación de la fosfina en el compuesto, éste se cristalizó en una mezcla diclorometano-éter etílico y obteniéndose cristales del complejo **7** adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal (Figura 5).

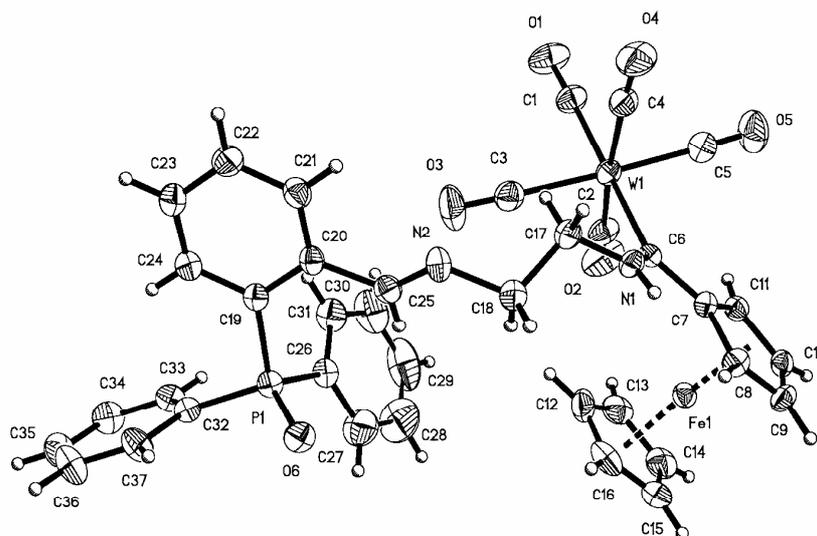


Figura 5. Estructura de rayos-x para **7**

En la proyección tipo ORTEP del compuesto se observa la unidad del ferroceno con los anillos ciclopentadienilo eclipsados, el átomo de tungsteno presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada y se corroboran las observaciones hechas en la RMN ^{31}P donde el átomo de fósforo se encuentra oxidado. Se observa nuevamente que el enlace entre los átomos N(1)-C(6) presenta un carácter de doble enlace como en los compuestos ya descritos. En la tabla 8 se muestran los datos cristalográficos más importantes para **7** y en la tabla 9 los ángulos y distancias de enlace más importantes para este compuesto. La oxidación de la fosfina probablemente se llevó a cabo por la presencia de oxígeno en el medio de reacción.³⁸

³⁸ J. E. Huheey. *Química Inorgánica*. Oxford University Pres, Harla México, 1997.

Tabla 8. Datos cristalográficos para **7**.

Compuesto	7
Fórmula	C ₃₇ H ₂₉ FeN ₂ O ₆ W
Peso molecular (g mol ⁻¹)	868.29
Tamaño cristal (mm)	0.202x0.199x0.088
Color	Rojo
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Dimensiones de la celda unitaria	
a (Å)	10.1452(7)
b (Å)	13.518(1)
c (Å)	14.730 (1)
α (°)	67.034
β (°)	72.002 (1)
γ (°)	74.163
V(Å ³)	1742.0(2)
Z	2
D _{calc} (mg m ⁻³)	1.655
No reflexiones recogidas	34464
No reflexiones independientes (R _{int})	12424 (0.0633)
Método de corrección absorción	Analítico: face-indexed
Máximos y mínimos	0.7554 y 0.3679
Datos / parámetros	12424 / 436
Índice final R [I>2σ(I)]	R1=0.0550, wR2= 0.0662
Índices R (todos los datos)	R1=0.0962, wR2=0.0723

Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para **7**.

Distancias de enlace (Å)					
W(1)-C(1)	1.996(5)	C(6)-C(7)	1.460(5)	C(20)-C(19)	1.408(5)
W(1)-C(2)	2.032(5)	C(17)-C(18)	1.512(5)	P(1)-O(6)	1.483(3)
W(1)-C(3)	2.040(5)	N(1)-C(6)	1.315(4)	P(1)-C(26)	1.798(4)
W(1)-C(4)	2.028(5)	C(25)-C(20)	1.485(5)	P(1)-C(31)	1.800(4)
W(1)-C(6)	2.269(4)	N(2)-C(18)	1.465(4)	P(1)-C(19)	1.816(4)
N(2)-C(25)	1.247(7)	N(1)-C(17)	1.449(4)		
Ángulos de enlace (°)					
C(1)-W(1)-C(5)	89.75(2)	C(25)-N(2)-C(18)	116.8(3)	N(2)-C(25)-C(20)	122.7(4)
C(1)-W(1)-C(4)	88.74(17)	N(1)-C(6)-C(7)	111.2(3)	C(31)-C(26)-P(1)	123.5(3)
O(6)-P(1)-C(26)	111.57(17)	N(1)-C(6)-W(1)	124.0(3)	C(27)-C(26)-P(1)	117.2(4)
O(6)-P(1)-C(32)	112.71(17)	C(7)-C(6)-W(1)	124.5(2)	C(33)-C(32)-P(1)	123.9(3)
C(26)-P(1)-C(32)	106.30(17)	N(1)-C(17)-C(18)	109.6(3)	C(37)-C(32)-P(1)	117.9(3)
O(6)-P(1)-C(19)	111.46(16)	N(2)-C(18)-C(17)	110.3(3)	C(20)-C(19)-P(1)	121.2(3)
C(26)-P(1)-C(19)	108.35(18)	C(24)-C(19)-C(20)	118.1(3)	C(24)-C(19)-P(1)	121.2(3)
C(32)-P(1)-C(19)	106.12(17)	C(6)-N(1)-C(17)	129.1(3)		

Finalmente en las tablas 10 y 11 se presenta el resumen de los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C para los compuestos **6a-e** y **7**.

Tabla 10. Desplazamientos químicos ^1H (ppm, TMS) para **1**, **3** y **6a-e** y **7**

	N-H	H _a	H _b	H _c	H _h	H _j	H _k	H _l	H _m	H _n	H _o	H _p
1	-	4.25	4.83	4.83	4.88	-	-	-	-	-	-	-
3	9.93	4.23	4.58	4.48	-	-	-	-	-	-	3.84	3.13
6a	9.26	4.14	4.56	4.52	8.58	-	6.95	7.25	7.05	7.41	4.33	4.14
6b	9.8	4.48	4.58	4.58	8.94	-	8.03	8.03	7.44	7.44	3.45	3.45
6c	9.76	4.18	4.57	4.48	8.87	-	7.62	7.38	7.31	8.1	4.18	4.18
6d	9.66	4.19	4.61	4.5	8.89	-	8.04	7.75	7.75	7.6	4.19	4.19
6e	9.75	4.26	4.57	4.49	8.6	8.07	7.79	7.29	8.7	-	4.19	4.07
7	9.1	4.15	4.74	4.48	8.17	-	7.6	7.6	7.5	7.5	4.15	4.02

Tabla 11. Desplazamientos químicos de ^{13}C (ppm, TMS) para **1**, **3** y **6a-e** y **7**

	C _a	C _b	C _c	C _d	C _e	C _f	C _g	C _h	C _i	C _j	C _k	C _l	C _m	C _n	C _o	C _p
1	70.8	73.3	75.0	95.2	304	198	202	78.1	-	-	-	-	-	-	-	-
3	69.8	70.8	69.9	96.0	248	199	203	-	-	-	-	-	-	-	55.8	40.7
6a	69.9	71.4	71.4	96.0	252	198	203	168	118	160	117	133	119	132	59.2	55.5
6b	69.9	70.9	70.9	97.0	249	198	203	160	123	159	111	136	120	132	55.7	60.0
6c	69.8	70.0	70.0	97.0	250	198	203	163	133	125	132	133	127	128	59.9	55.7
6d	69.6	71.1	70.0	96.0	251	198	203	160	130	148	124	133	131	129	60.1	55.7
6e	69.8	70.9	70.6	97.0	250	198	203	165	153	121	136	125	149	-	59.7	55.6
7	69.9	71.0	70.0	96.0	249	198	200	156	132	132	132	128	128	128	60.5	59.7

Por último, es importante comentar que una vez realizados todos los experimentos, observamos que los rendimientos de los compuestos que contienen tanto al bromo como al grupo nitro en su estructura son mayores, estando en un intervalo del 85-90%, lo que está de acuerdo con la teoría, los demás compuestos se aíslan en un rendimiento por debajo del 80% y en específico, los compuestos **4f** y **7** que contienen una fosfina en su estructura, son

los que se obtienen con rendimientos más bajos en 60% y 65% respectivamente, esto concuerda con lo descrito en la literatura, ya que como ya se menciono los grupos electrodonadores provocan que el rendimiento de reacción caiga fuertemente, además puede ser que la fosfina se oxide al entrar en contacto con el aire disminuyendo aun mas nuestro rendimiento. Otra observación importante es que en todos los casos, el rendimiento mayor se obtiene en los compuestos sintetizados a partir del 1,3-diaminopropano con relación a los que contienen la etilendiamina en su estructura, lo cual es debido probablemente al tamaño de la cadena alifática, que al ser mas larga disminuye la tensión estérica en la molécula.

Una vez realizados todos los experimentos es posible concluir que se obtuvieron 12 novedosos complejos heterodinucleares que contienen un fragmento aminoferrocenilcarbénico, así como al grupo funcional imina en su estructura, estos complejos nos permitirán realizar la coordinación de otro fragmento metálico en una etapa posteriores. En las estructuras de rayos X obtenidas se observa la formación de un puente de hidrógeno intramolecular que tiene fuerza media de acuerdo a la clasificación de Jeffrey, con interacciones electrostáticas. Todos los compuestos actualmente se están probando para su utilización en la polimerización de etileno.

CONCLUSIONES

La reacción de formación del (etoxi)(ferrocenil)metilpentacarboniltungsteno(0), demostró ser un buen método de síntesis para la obtención de este tipo de carbenos. Además, la estabilidad de los aminoferrocenilcarbenos de Fischer permitió llevar a cabo la reacción de formación de iminas.

Se comprobó la influencia electrónica de un grupo atractor o donador en el anillo aromático del aldehído, observándose que los rendimientos son mayores cuando el sustituyente es electroatractor.

Gracias a esto, se llevó a cabo la formación de iminas entre un diaminocarbeno y un aldehído aromático 1,2-disustituído con buenos rendimientos, obteniéndose de esta forma un total de doce nuevos complejos heterodinucleares que poseen tanto un fragmento ferrocénico como un carbeno tipo Fischer en su estructura.

Se obtuvieron 3 monocristales, lo que nos permitió confirmar la estructura de **4b**, **6a** y **7**, por medio de su análisis de difracción de Rayos-X, en las cuales se observa la formación de un puente de hidrógeno intramolecular de fuerza media con interacciones electrostáticas. De igual manera se observa para los tres complejos que los anillos de ciclopentadienilo se encuentran casi eclipsados y que el átomo de tungsteno presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada.

Por último, una perspectiva a futuro es que los compuestos sintetizados se utilizaran como intermediarios en la síntesis de nuevos compuestos organometálicos y/o orgánicos que puedan ser útiles en catálisis.