



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

SINTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS η^4 -Fe(CO)₃
DE FERROCENIL CETENAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICO-BIÓLOGA

PRESENTA

BERTHA ELIZABETH ZARATE PICAZO



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: MARIA LUISA CARMEN GARCIA Y PADILLA

VOCAL: Profesor: FEDERICO ALFREDO GARCIA JIMENEZ

SECRETARIO: Profesor: MARIA DEL CARMEN VIRGINIA ORTEGA ALFARO

1er. SUPLENTE: Profesor: MAURO CRUZ MORALES

2° SUPLENTE: Profesor: FERNANDO CORTEZ GUZMAN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA IV
INSTITUTO DE QUÍMICA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA: MARIA DEL CARMEN VIRGINIA ORTEGA ALFARO

(nombre y firma)

SUPERVISOR TÉCNICO: JOSE GUADALUPE LOPEZ CORTES

(nombre y firma)

SUSTENTANTE (S): ZARATE PICAZO BERTHA ELIZABETH

(nombre (s) y firma (s))

Agradecimientos

- A la Universidad Autónoma de México especialmente a la Facultad de Química por permitirme ocupar un lugar en sus aulas
- A los Institutos de Ciencias Nucleares y de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México
- A los miembros del Honorable Jurado por sus acertados comentarios.
- A la Dra. Ma. Carmen Ortega Alfaro, José Guadalupe López Cortés, Cecilio Álvarez Toledano; por la confianza, la disposición, paciencia, dedicación, el apoyo permanente para elaborar este proyecto.
- A los técnicos de I.R., E.M., Difracción de Rayos X del Instituto de Química: Q.F.B. Ma. del Roció Patiño, I.Q. Luis Velazco, Dr. Javier Pérez, Dr. Rubén Alfredo Toscano, por el apoyo en las técnicas espectroscópicas.
- A la Sistema Nacional de Investigadores por la beca recibida para la realización de este proyecto.
- Al proyecto DGAPA-PAPIIT **IN223108** y a L'oréal-UNESCO-AMC por el financiamiento para llevar a cabo este trabajo

Dedicatorias

Este trabajo es para mis padres: Rosalía Picazo y Eduardo Zarate a quienes agradezco principalmente por la vida, por las palabras de aliento en los momentos difíciles, por su ayuda y apoyo incondicional, que ha hecho mas ligero mi camino.

También se lo dedico a mi familia que me ha acompañado en la vida:

- A mi Abuela Reyna Martínez Cruz por el cariño que me ha brindado en todo momento así como por las experiencias trasmitidas.
- A todos mis tíos por las enseñanzas, los consejos, el cariño, el cuidado, la disposición y el apoyo que siempre me han mostrado: Martin P., Francisco P., Juan P., Gil M, Maricela M., Malena, Teresa, Lorena P., Arturo, Marcela P., Reyna P. Esperanza Z, Rodolfo Z., Oswaldo A., Regina, Mariela, Natalia M., Felix M. C. Felix M. G., Abraham M., Isaac M.
- A mis primos que son como mis hermanos, por su compañía y apoyo incondicional. Todos ustedes me han llenado de felicidad mi vida, con sus ocurrencias, simpatía y alegría: Itzel, Janette, Carlos, Brenda, Alejandra, Ariatna, Martin, Brandon, Gissel, Atziry, Sofía, Estefany, Sara, Naomí, Nayeli, Tania, Jhonatan, Ernesto, Jazmín, Reyna, Marcos, Yamelin, Lucia, Juan, Geissel, Andrea, Karime y Rodolfo.
- A Angel P. por su apoyo total en los momentos difíciles y su ayuda incondicional que me dio el aliento para alcanzar mi meta.

A todos aquellas personas con las que viví momentos felices, divertidos, difíciles y tristes durante esta etapa de mi vida

- Especialmente a mis amigos que me brindaron su amistad, apoyo y compañía, durante mi estancia en la en la Facultad de Química: Guadalupe, Verónica, Ileana, Sarahí, Patricia, Nare, Julieta, Ana, Rafael, Jovani, Edder, Luis, Álvaro e Iván.
- A mis amigos y compañeros del Laboratorio de Inorgánica IV por todos los momentos compartidos y su apoyo: Manuel, Alfredo, Morelia, Azucena, Nadia, Maribel, Jalil, Jenny, Alex, Alejandro, Jesús, Cesar, Ricardo, Alberto, Isabel.

Temas	Páginas
Introducción	1
Objetivo General	2
Objetivos Particulares	
Capítulo 1. Marco Teórico	3
1.1 Tipos de reacciones orgánicas	3
1.1.2 Reacciones de Condensación	4
1.1.2.1 Condensación Aldólica	4
1.1.2.2 Variantes de Condensación Aldólica	7
1.2 Compuestos Organometálicos	8
1.2.1 Complejos η^2 y η^4	8
1.2.2 Modo de enlace en los Complejos η^2	10
1.2.2 Modo de enlace en los Complejos η^4	12
1.3 Heterocumulenos	12
1.3.1 Cetenas	13
1.3.2 Reactividad de Cetenas	14
1.3.2.1 Reacciones de Adición	15
1.3.2.2 Reacciones pericíclicas	17
1.3.2.2.1 Reacciones de Cicloadición	18
1.3.2.2.2 Cicloadición [2+2]	20

Temas	Páginas
1.3.2.2.3 Cicloadición [4+2]	21
1.3.2.2.4 Reacciones electrocíclicas	24
Capitulo 2. Metodología	25
2.1 Reactivos Generales	25
2.2 Equipos Generales	25
2.3 Síntesis de ferrocenilpropenonas	26
2.3.1 Síntesis del ligante 1a	26
2.4 Complejos η^2 -[Fe(CO) ₄] de cetonas α,β -insaturadas	27
2.4.1 Síntesis del complejo η^2 -[Fe(CO) ₄] 2a	27
2.5 Síntesis de complejos η^4 -[Fe(CO) ₃] de Cetenas α,β -insaturadas	28
2.5.1 Síntesis de la Cetena 3a	28
2.6 Reactividad de Cetenas de η^4 -[Fe(CO) ₃]	29
2.6.1 Reactividad de la Cetena 3a	29
2.6.1.1 Prueba A del estudio de Reactividad	29
2.6.1.2 Prueba B del estudio de Reactividad	30
Capitulo 3. Resultados y Discusión de Resultados	32
3.1 Ferrocenilpropenonas: Ligante 1a	32
3.2 Reactividad del ligante 1a con Fe(CO) ₉	37
3.2.1 Síntesis del complejo η^2 - [Fe(CO) ₄], 2a	37
3.3 Reactividad del complejo η^2 -[Fe(CO) ₄] 2a con MeLi	43

Temas	Páginas
3.3.1 Síntesis del complejo η^4 -[Fe(CO) ₃] Cetena 3a	43
3.4 Reactividad complejo η^4 -[Fe(CO) ₃] Cetena 3a con aminas	49
3.4.1 Reactividad de Cetena 3a	50
3.4.1.1 Prueba A de Reactividad	53
3.4.1.2 Prueba B de Reactividad	59
Conclusiones	59
Apéndice	60
Bibliografía	65

Introducción

La química Organometálica de los complejos de hierro es un área de gran interés debido a la diversidad de las aplicaciones en la síntesis orgánica, aunque su actividad como agente catalítico no ha sido tan explotada como otros metales como es el caso del Paladio y el Rutenio.

Una de las reacciones más estudiadas de los complejos carbonílicos de hierro es la coordinación de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ a sistemas α,β insaturados para generar complejos de tipo η^2 y η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$. Se ha prestado especial atención a estos complejos por la reactividad que presentan frente a diferentes nucleófilos, entre otras aplicaciones en química orgánica.

Como parte del estudio enfocado a evaluar la reactividad de cetonas α,β -insaturadas que contienen en su estructura al ferroceno y un fragmento heterociclo, en este trabajo se informa la síntesis de un nuevo complejo η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, su reactividad con MeLi / CO para generar un complejo η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ de la cetona correspondiente y un estudio preliminar de la reactividad frente a aminas primarias.

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Tipos de reacciones orgánicas

Las reacciones orgánicas se pueden clasificar teniendo en cuenta las uniones químicas que se rompen y forman, en reacciones de sustitución, adición, reordenamiento y eliminación (1).

Las reacciones de sustitución son un conjunto de reacciones en donde un átomo o grupo de átomos de una molécula es sustituido por otro átomo o grupo de átomos que provienen de otra molécula.

Las reacciones de adición son una clase de reacciones en donde se observa un proceso de combinación, es decir se adicionan átomos o grupos de átomos a un enlace, para la formación de una nueva molécula. La adición ocurre con frecuencia en un doble o triple enlace y en algunas ocasiones en anillos pequeños.

En las reacciones de reordenamiento los enlaces en el reactivo se reorganizan en forma distinta dando lugar a un compuesto diferente al de punto de partida (2).

Las reacciones de eliminación se interpretan en sentido contrario a las reacciones de adición, aquí dos átomos o grupos de átomos se remueven de una molécula. La eliminación de los átomos o grupos de diferentes átomos permite la formación de dobles o triples enlaces.

1.1.2 Reacciones de Condensación

La palabra condensación suele significar condensación de dos moléculas con la eliminación de una molécula más pequeña como agua o un alcohol sencillo (3).

En general las reacciones de condensación se llevan a cabo entre dos moléculas que tienen el grupo funcional carbonilo dentro de su estructura. En este tipo de reacciones están involucrados dos procesos uno de adición y otro de eliminación (4). La reacción de condensación se lleva a cabo cuando se adiciona un compuesto nucleófilo a un enlace π , de donde primero se obtiene un alcohol como producto de adición el cual por deshidratación da lugar al producto de condensación que suele denominarse también compuesto carbonílico α - β insaturado (5).

Existen diferentes tipos de reacciones de condensación entre ellas se encuentra la reacción de Michael, la condensación de Claisen, la anillación de Robinson, condensación de Perkin y de Knoevenagel, así como la condensación aldólica que es el tipo de condensación más importante para el presente trabajo.

1.1.2.1 Condensación Aldólica

Es una reacción que comprende la adición del carbono α de un aldehído o cetona al grupo carbonilo de una segunda molécula que generalmente es un aldehído, el producto resultante se denomina aldol que en algunas ocasiones se puede aislar pero regularmente se suele deshidratar originando un compuesto carbonílico α , β insaturado. Una reacción de condensación se puede llevar a cabo en medio básico o medio ácido y a una temperatura baja. (4)

El fundamento químico que explica este tipo de reacciones se basa en que en los átomos de hidrógeno de los compuestos carbonílicos ubicados en los átomos de carbono adyacentes al grupo carbonilo, tienen inusual acidez (Figura 1). Estos hidrógenos son frecuentemente llamados α - hidrógenos porque el átomo de carbono es llamado carbono α

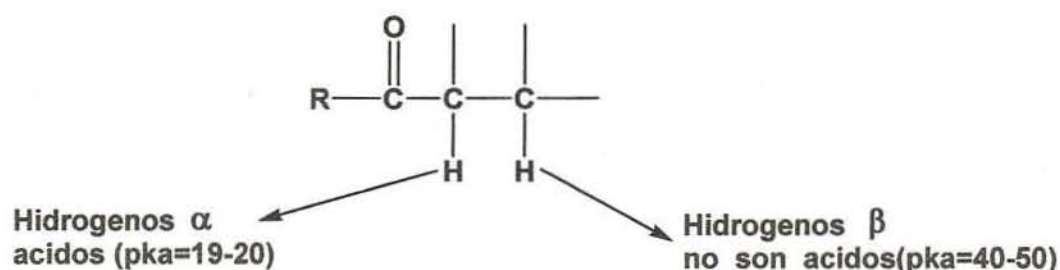
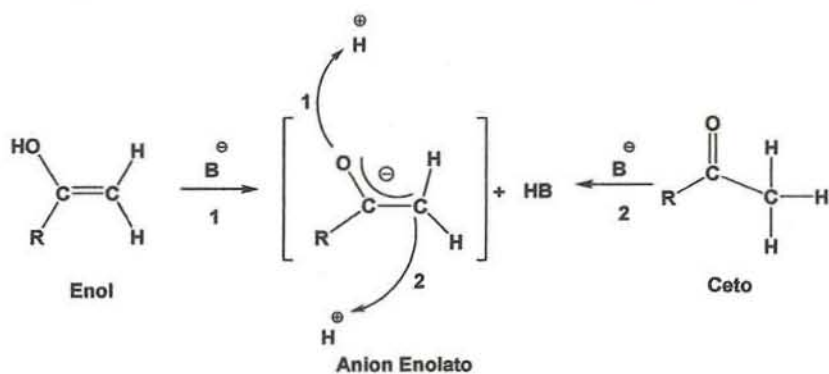
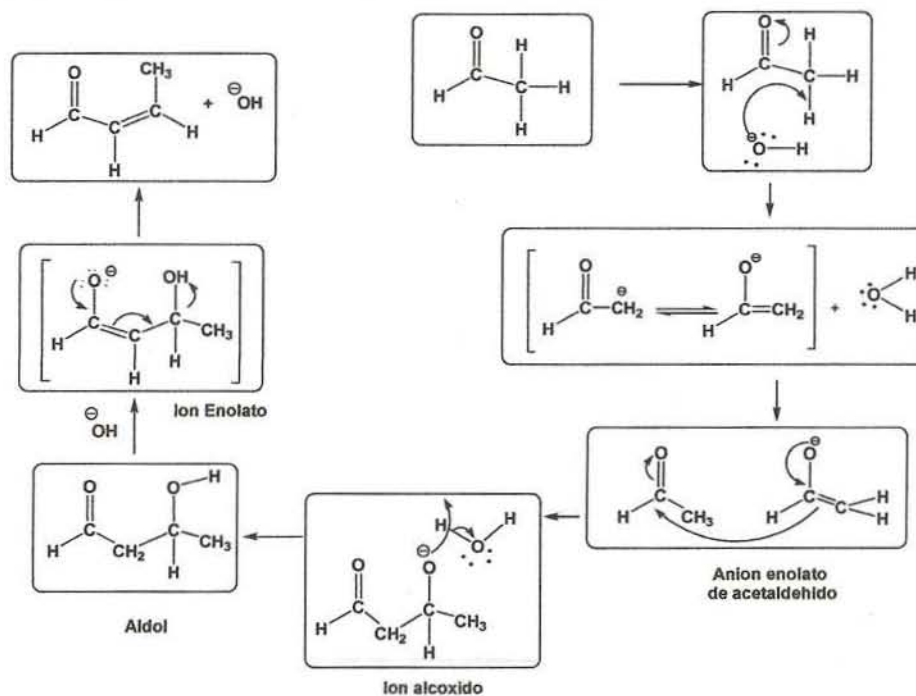
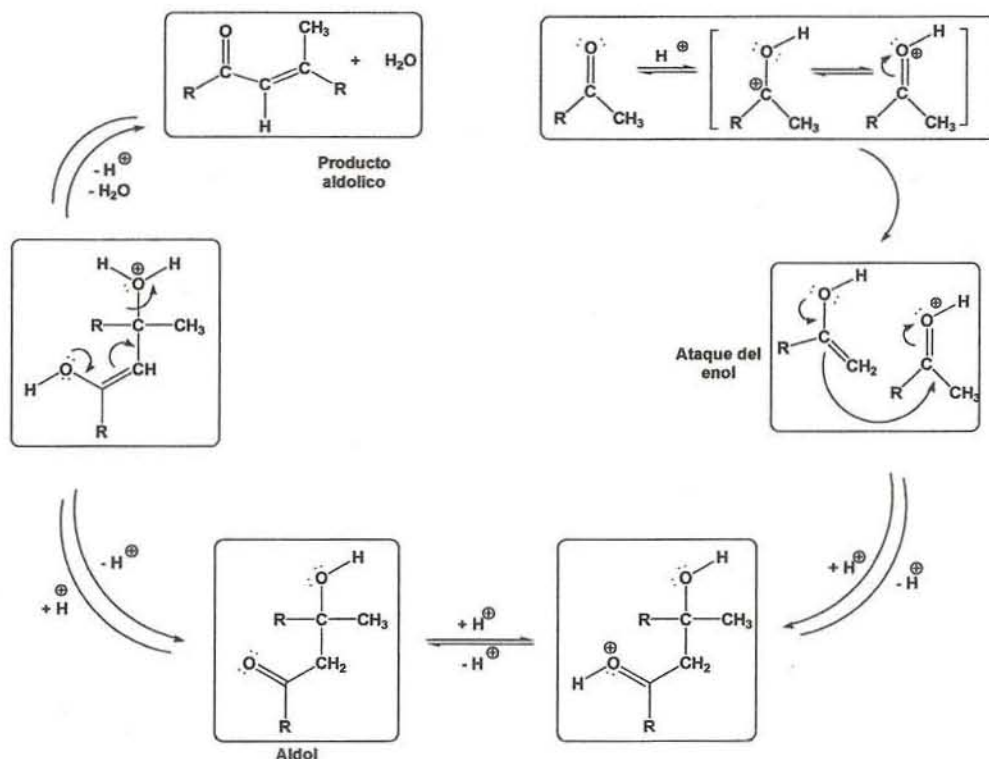


Figura 1. Acidez de los hidrógenos

Tomando en consideración lo anterior, en las reacciones de condensación aldólica en medio básico (Esquema 1) primero se forma el anión enolato por sustracción del hidrógeno α , después el ión enolato ataca al grupo carbonilo de otra molécula, generando un nuevo ión alcóxido el cual se protona para dar lugar a la formación de un aldol. La deshidratación del aldol forma el compuesto α,β -insaturado. El mecanismo de esta última etapa transcurre a través de la eliminación del ión hidróxido formando el producto final. (6)



En el caso de la condensación aldólica en condiciones ácidas (Esquema 3), se propicia la formación de un enol, el cual sirve como un nucleófilo suave para atacar al grupo carbonilo activado, es decir protonado, de otra molécula. Finalmente, el nuevo enol se protona y se deshidrata para conseguir la formación del compuesto α,β -insaturado.



Esquema 3. Condensación Aldólica en medio Acido

1.1.2.2 Variantes de Condensación Aldólica

La condensación aldólica se puede llevar a cabo entre dos aldehídos o dos cetonas de la misma naturaleza, o de forma cruzada (entre cetona-aldehído o aldehído-cetona). Cuando uno de los componentes no tiene α -hidrógenos, como es el caso del benzaldehído y el trimetilacetaldehído, (7), se puede dirigir esta reacción y existen diferentes variantes de gran importancia sintética como la reacción de Claisen-Schmith en la que se combinan cetonas y aldehídos de forma específica. Las reacciones de Dieckmann, Knoevenagel, Perkin, entre otras forman parte de la gran variedad de condensaciones que siguen el mismo principio de la condensación aldólica (8).

1.2 Compuestos Organometálicos

Los compuestos organometálicos son compuestos que se caracterizan por tener al menos un enlace carbono-metal y en general pueden formarse con casi todos los elementos metálicos. Pero los que involucran a metales de transición, son los principales por su mayor estabilidad, la variedad de arreglos estructurales que tienen y su aplicación en diferentes áreas como síntesis orgánica, catálisis homogénea, ciencia de materiales, etcétera.

Los metales de transición son definidos como los elementos con orbitales *d* ó *f* parcialmente llenos y poseen una amplia gama de estados de oxidación. Los orbitales *d* son los que tienen mayor importancia en la formación de enlaces en los correspondientes compuestos organometálicos. En estos compuestos el metal está rodeado por ligantes, el número máximo de ligantes permitidos para cualquier metal, en cualquier estado de oxidación, se determina por la regla de los 18 electrones. (9)

La regla de los 18 electrones permite decidir si un compuesto organometálico tiene la posibilidad de ser estable y postula que la suma de los electrones *d* del metal, más los proporcionados por los ligantes no debe de exceder los 18 electrones. (10)

1.2.1 Complejos η^2 y η^4

Los ligantes que se encuentran en los compuestos organometálicos de metales de transición se clasifican acorde a dos propiedades: hapticidad (η^x) (10) y número de electrones. Para los ligantes, la variable hapticidad y el número de electrones frecuentemente varían, ya que el número de electrones no es siempre igual a la hapticidad. (4)

La hapticidad es el número de átomos de carbono enlazados directamente al metal. La hapticidad del ligante se simboliza con la letra η^x donde x es el número de enlaces entre el ligante y el metal. (11)

Tabla 1. Datos generales de Hapticidad (12)

Hapticidad	Tipo de Ligante	Tipo	Ejemplo	# de electrones (Método Iónico)
η^1	Alquilos σ arilos	Anión	$\text{H}_3\text{C}-\text{Li}$ 	$2e^-$
η^2	Alquenos Carbenos	Neutros		$2e^-$
η^3	π -alilos	Anión		$4e^-$
η^4	Dienos conjugados	Neutro		$4e$
η^5	Pentadienilos Ciclopentadienilos	Anión		$6e^-$
η^6	Trienos Arenos	Neutro		$6e^-$
η^7	Trienilos Cicloheptatrienilos	Anión Catión		$8e^-$ $6e^-$

El número de electrones en un ligante indica la cantidad de electrones con los que el ligante contribuye para que se forme el o los enlaces carbono-metal en el complejo organometálico. Esto es útil para la aplicación de la regla de los 18 electrones. (9)

Existen casos en los que el enlace M-L se forma por cesión de los electrones de un ligante insaturado orgánico, en lugar de un par solitario de un átomo al metal. A estos ligantes se les denomina ligantes π -donadores, como en el caso de los complejos η^2 -[Fe(CO)₄] preparados a partir de ligantes como las olefinas.

1.2.2 Modo de enlace en los Complejos η^2

Los complejos η^2 -[Fe(CO)₄] se forman por la coordinación de un carbeno o un alqueno a un metal de transición. En el caso particular de los alquenos, el enlace C=C se alarga al coordinarse con el metal.

El efecto de elongación del enlace C-C, se debe en gran medida a la capacidad retro donadora del metal, que se produce sobre el orbital anti enlazante π^* C=C y también al enlace σ M-alqueno que debilita al enlace π C=C, debido a la transferencia parcial de electrones del alqueno al metal (Figura 2).

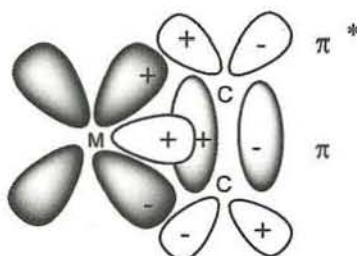


Figura 2. Modelo de enlace entre un doble enlace y un metal de transición

Cuando hay una coordinación al metal, frecuentemente se invierte el carácter químico del alqueno, este fenómeno es conocido como "umpolung" y se debe a la donación σ del ligante al metal, lo que disminuye la carga del ligante provocando que los alquenos sean muy susceptibles a ataques nucleofílicos y más resistentes a ataques electrofílicos. El metal actúa activando al alqueno o protegiéndolo, dependiendo de los reactivos involucrados. (9)

Dependiendo de las características ácido-base del metal existen dos tipos de interacciones. Cuando el metal es débilmente básico, la reducción del orden de enlace será pequeña y la retrodonación π será mínima y se denomina comportamiento L (Figura 3). Si el metal es muy básico, el orden de enlace puede reducirse a casi a un enlace simple, ya que la distancia C-C del alqueno es mucho más grande y suele llamarse metalaciclopropano en un caso extremo y es el tipo de comportamiento X_2 (9)

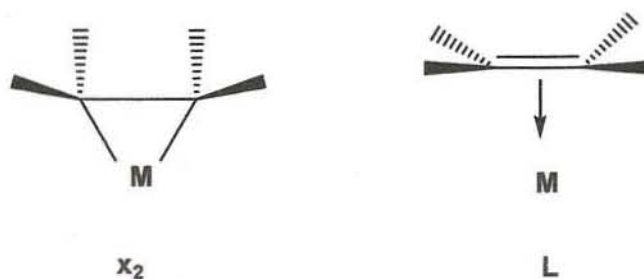


Figura 3. Modo de enlace de los complejos η^2

1.2.3 Modo de enlace en los Complejos η^4

Los complejos η^4 se forman a partir de dienos conjugados, que suelen actuar como ligantes que ceden $4e^-$. Se consideran dos formas, la primera corresponde a L_2 o π_2 con una retro donación modesta y la segunda es conocida como LX_2 ó $\sigma_2 \pi$, que es una retro donación extensa. En los dienos los sustituyentes de los carbonos se apartan de 20° a 30° del plano del ligando permitiendo que los orbitales p se traslapen con mayor eficiencia con el metal (Figura 4). (9)

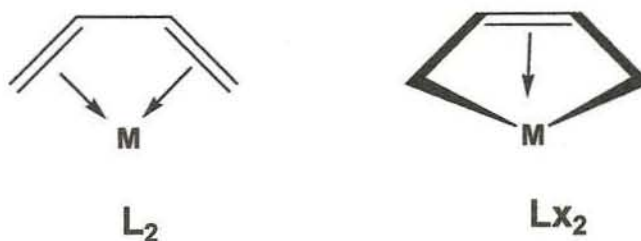


Figura 4. Modo de enlace de los complejos η^4

1.3 Héterocumulenos

Son especies derivadas de dienos acumulados en donde se sustituye un átomo de carbono por un heteroátomo (Figura 5). Los héterocumulenos pueden ser clasificados en dos tipos, dependiendo si el otro extremo de la especie del héterocumuleno es un aceptor o un donador de electrones.

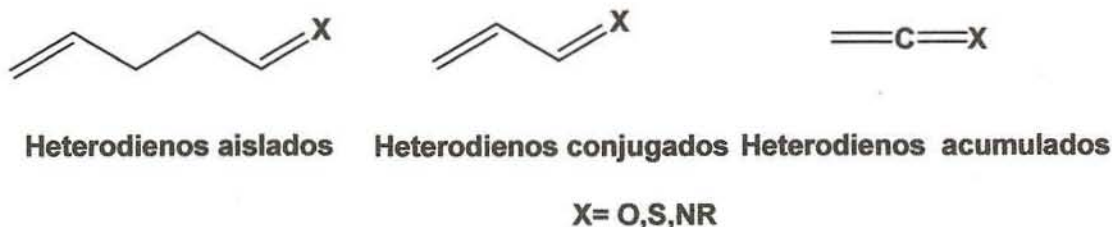


Figura 5. Tipos de Heterocomulenos

Cuando una especie es donadora de electrones tiene seis electrones interactúates por ejemplo las cetenas ($X = O$), tiocetenas ($X = S$) y cetenimidias ($X = NR$); estos heterocomulenos son usualmente difíciles de aislar y son altamente reactivos. (13)

1.3.1 Cetenas

Las cetenas (Figura 6), son heterocomulenos en donde coexiste una olefina y un grupo carbonilo con un átomo de carbono común a ambas funciones (14). La cetena es un grupo funcional inestable y reactivo. Los compuestos que presentan este grupo funcional se preparan normalmente in situ a partir de un precursor apropiado. Las cetenas tienen muchas aplicaciones para síntesis orgánica en la investigación y la industria.

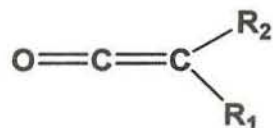
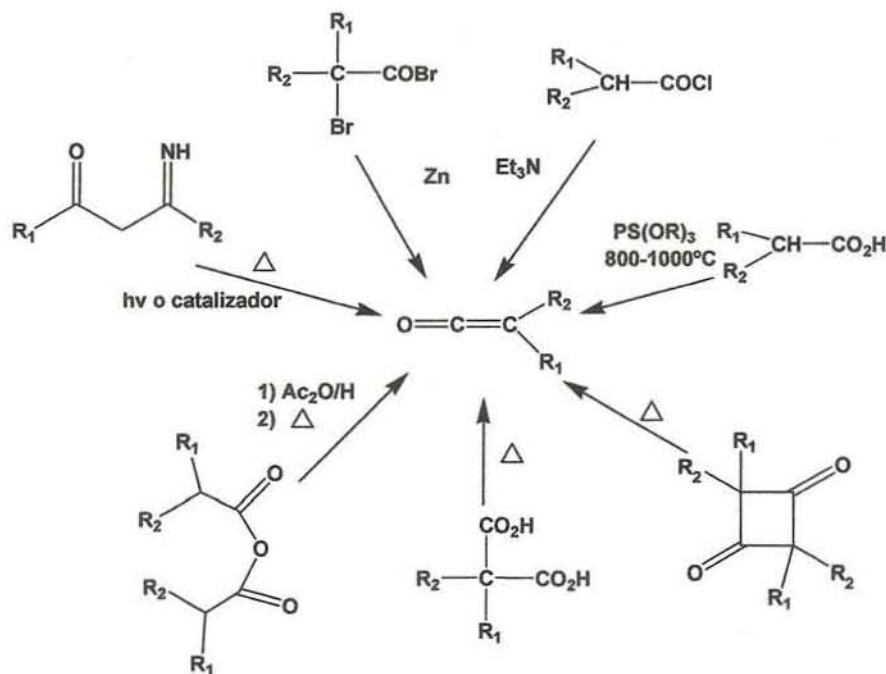


Figura 6. Estructura de Cetena

Los químicos han utilizado durante mucho tiempo cetenas como intermediarios útiles en la síntesis orgánica de diversas moléculas. Por ejemplo en la industria se obtiene una cetena por pirólisis de acetona o del ácido acético, ésta última a su vez se utiliza para producir anhídrido acético a partir de ácido acético. (15)

Staudinger descubrió las cetenas en 1908 y más tarde, observó la adición de cetenas a iminas para formar compuestos β -lactámicos a partir de cetonas. A partir del descubrimiento de esta reacción, numerosos investigadores buscan y han hecho avances en la generación de cetenas y en el estudio de sus reacciones. (16)

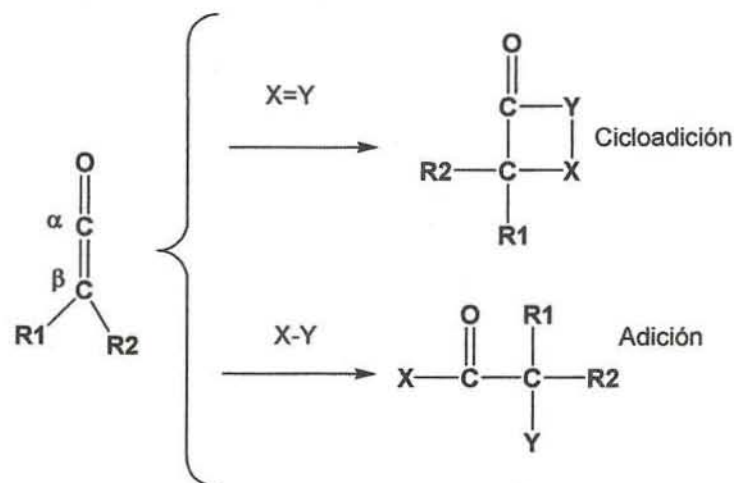
La formación de cetenas puede ser realizada por diferentes métodos (Esquema 4) entre los más importantes se encuentran: la eliminación de cloruro de hidrógeno a partir de cloruros de ácido que contienen hidrógenos α ; el rearrreglo de Wolf de α -diazocetonas y la reducción de haluros de α -haloácidos con zinc. (13)



Esquema 4. Métodos para preparar cetenas

1.3.2 Reactividad de Cetenas

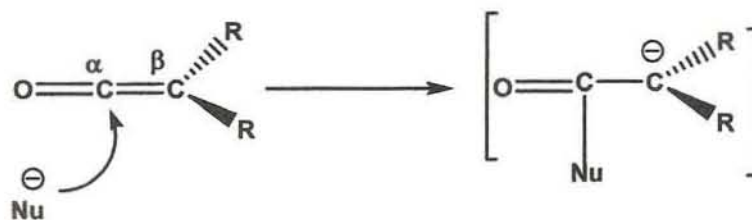
Con respecto a la reactividad de las cetenas (Esquema 5), se han reconocido principalmente dos clases de reacciones, la adición y la cicloadición. Las reacciones de adición se dividen en dos grupos, las nucleofílicas y las electrofílicas.



Esquema 5. Reactividad general de cetenas (16)

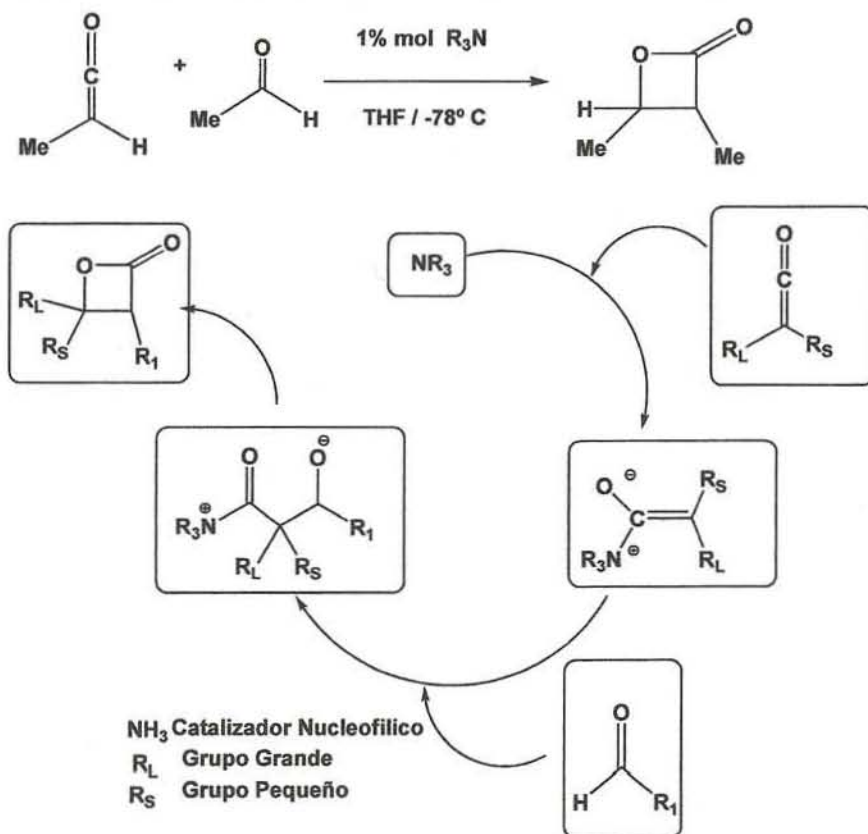
1.3.2.1 Reacciones de adición

Las adiciones nucleofílicas ocurren preferentemente en el carbono α con menor densidad electrónica. (Esquema 6).



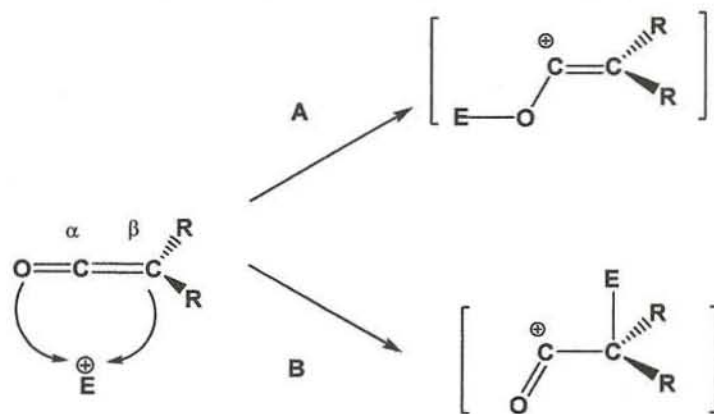
Esquema 6. Adición Nucleofílica

Bormann y Wyngler, reportaron por primera vez la síntesis de una β -lactona, mediante la adición nucleofílica de un aldehído sobre un cetena, empleando como catalizador una amina terciaria quiral. (Esquema 7) (17)



Esquema 7. Adición Nucleofílica en cetenas

Las adiciones electrofílicas (Esquema 8) en cetenas, ocurren en las posiciones terminales, es decir en el carbono β ó en el átomo de oxígeno.



Esquema 8. Adición Electrofílica

Como se observa tanto en la adición nucleofílica como en la electrofílica, la etapa crucial es la formación del ión intermediario y en los dos casos la orientación de los sustituyentes y la reactividad, son importantes para garantizar la estabilidad de éste.

La diferencia entre las adiciones nucleofílicas y electrofílicas, se encuentra desde luego en las cargas opuestas de los iones intermediarios. Para la adición nucleofílica, se genera una carga negativa y los sustituyentes en la cetena son grupos que atraen electrones y que desactivan a un doble enlace C-C. En el caso de la adición electrofílica, la carga del ión intermediario es positiva y los sustituyentes en la cetena son grupos que activan el doble enlace C-C. (14)

1.3.2.2 Reacciones pericíclicas

Las reacciones pericíclicas son aquellas que tienen un estado de transición cíclico y los enlaces se rompen y se forman de forma concertada. Es posible clasificar este tipo de reacciones en cuatro grandes grupos: cicloadición, electrocíclicas, transposición sigmatrópica y transferencia de grupo (Figura 7) (18)

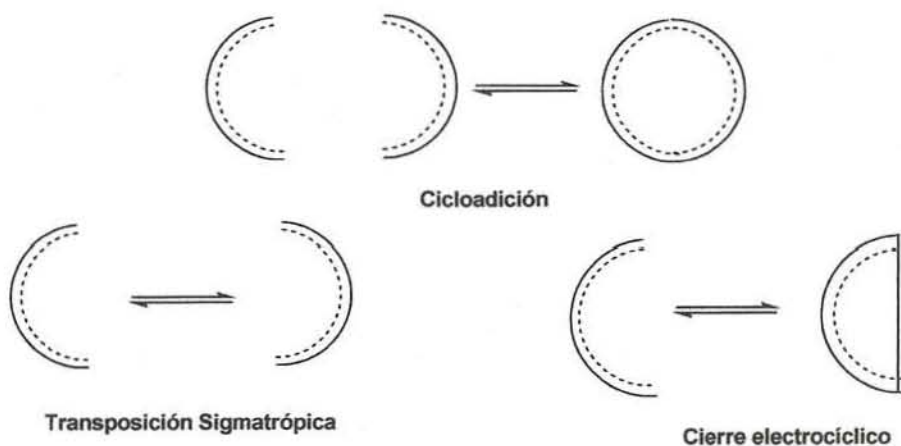
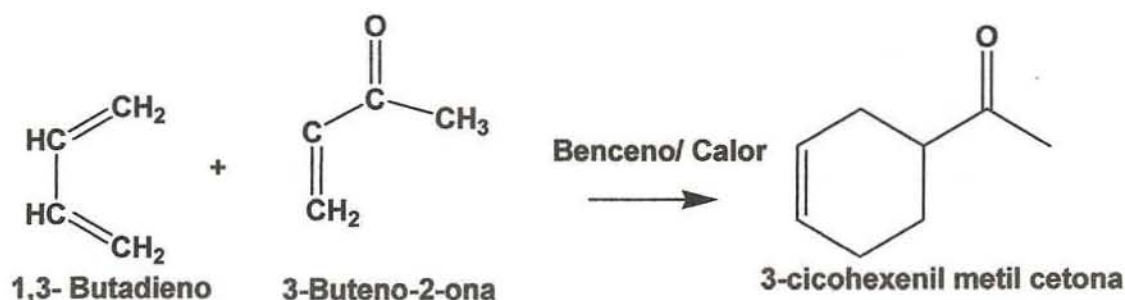


Figura 7. Clasificación de Reacciones Pericíclicas

1.3.2.2.1 Reacciones de cicloadición

Las reacciones de cicloadición son aquellas en las que dos sistemas π se unen entre sí para formar dos nuevos enlaces σ entre las posiciones terminales de los dobles enlaces originales, dando lugar a un producto cíclico (Esquema 9).⁽¹⁹⁾ El mecanismo propuesto para explicar los productos de estas reacciones, tiene lugar en un solo paso a través de un estado de transición cíclico sin intermediarios, por lo que suelen también denominarse reacciones pericíclicas.



Esquema 9. Reacciones de cicloadición (19)

El modelo que ayuda a explicar la regio y estereoquímica de los productos de una cicloadición, indica que la interacción entre los sistemas π se puede llevar a cabo de forma supra y antrafacial. La cicloadición suprafacial se realiza por caras opuestas al plano del sistema π . Mientras que la cicloadición antrafacial se efectúa por la misma cara del plano del sistema π . (Figura 8)⁽¹⁹⁾.

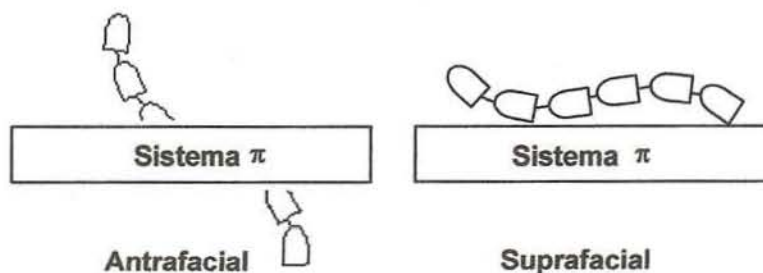
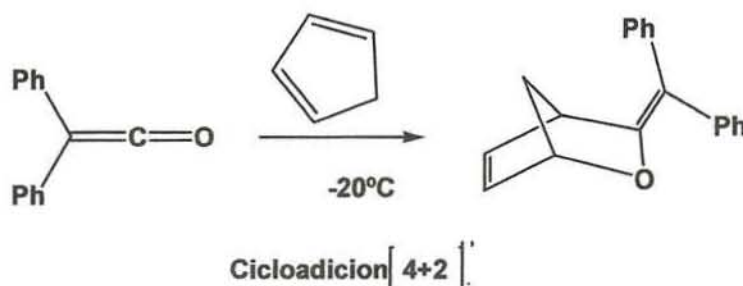
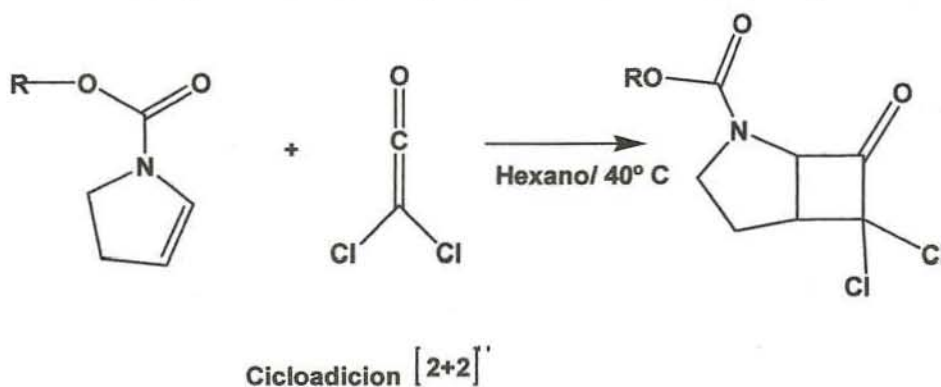


Figura 8. Representación de Adiciones Suprafacial y Antrafacial a sistemas π

Las cicloadiciones pueden clasificarse de acuerdo con el número de electrones que intervienen en el estado de transición, en este caso es necesario mencionar las cicloadiciones [2+2] y [4+2] ya que las cetenas tienen la particularidad de usarse en ambos tipos de reacciones. (Esquema 10 y 11)



Esquema 10. Ejemplo de cicloadiciones [2+2]



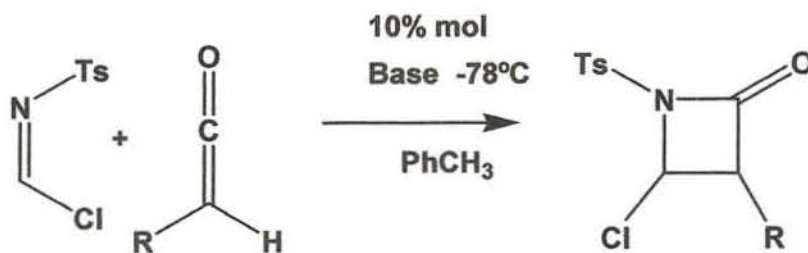
Esquema 11. Ejemplo de cicloadiciones [4+2]

1.3.2.2.2 Cicloadición [2+2]

Las reacciones de cicloadición [2+2] en la mayoría de los casos ocurren por una ruta antrafacial, sin embargo, las restricciones geométricas dificultan el estado de transición antrafacial, por lo que no se observan cicloadiciones antrafaciales térmicas [2+2] concertadas. Las cetenas presentan reacciones fotoquímicas, es decir que las reacciones [2+2] en condiciones fotoquímicas, si se realizan. (20)

Las reacciones de cicloadición [2+2] en cetenas se conocen desde que Staudinger las descubrió y han tenido un uso intensivo en la síntesis de compuestos β -lactámicos. Recientemente, se han desarrollado un gran número de estudios explorando el efecto de los sustituyentes de la cetena generada "in situ" al reaccionar con diferentes iminas, así como de sus productos de reacción.

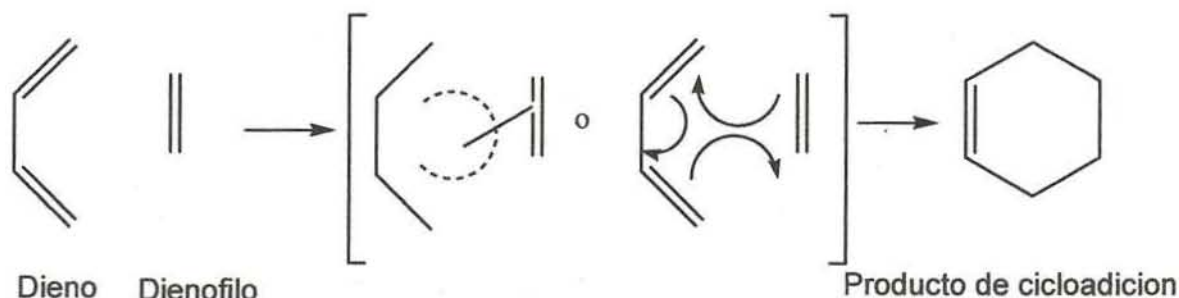
Al respecto, Lectka y sus colaboradores han demostrado que la benzoil quinidina cataliza la reacción de cicloadición [2+2] (Esquema 12) de cetenas y tosil imina para formar β -lactamas con excelentes rendimientos. (17) (21)



Esquema 12. Reacción de cicloadición [2+2] Formación de compuestos β -lactámicos (21)

1.3.2.2.3 Cicloadición [4+2]

En las reacciones de cicloadición [4+2] o reacciones tipo Diels-Alder se forman dos enlaces carbono-carbono en un solo paso. La cicloadición [4 +2] es una reacción electrocíclica en donde se involucra a los 4 π -electrones del dieno y 2 π -electrones del dienófilo. Una variante de la cicloadición [4+2] es la hetero Diels-Alder, en la que ya sea el dieno o el dienófilo contiene un heteroátomo, en su mayoría nitrógeno u oxígeno.

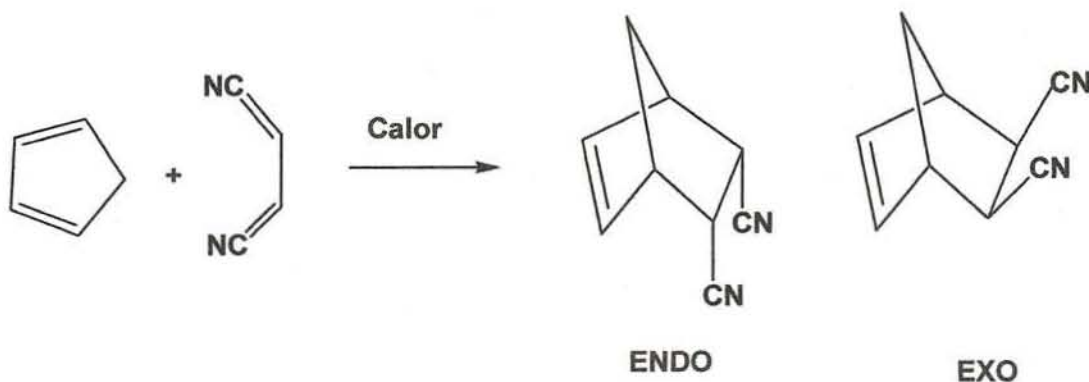


Esquema 13. Reacción de cicloadición [4+2]

El mecanismo de la cicloadición de Diels-Alder, difiere de las reacciones de condensación aldólica y reacciones iónicas, ya que no es una reacción polar ni por radicales, sino un proceso pericíclico. La reacción en sí ocurre en un solo paso, sin intermediarios, e implica una redistribución cíclica de los electrones de enlace.

Los dos reactivos simplemente se unen a través de un estado de transición cíclico en el cual los dos nuevos enlaces carbono-carbono se forman al mismo tiempo. Debido a la naturaleza concertada de esta reacción, puede apreciarse un estado de transición des localizado en el que los seis electrones se indican por un círculo punteado o utilizando flechas. (22)

Otra característica importante de la reacción de Diels-Alder es que los compuestos dieno y dienófilo casi siempre producen el endo-producto en lugar del exo-producto alternativo. Los prefijos endo- y exo- se utilizan para indicar la estereoquímica relativa al hacer referencia a estructuras bicíclicas. Un sustituyente en un puente se considera *exo* si es *cis* respecto al menor de los otros dos puentes, y se considera *endo* si es *trans*. Por analogía, se dice que una reacción de Diels-Alder tiene estereoquímica *endo* si el sustituyente que atrae electrones en el dienófilo es *cis* respecto al puente insaturado de dos carbonos en el producto.



Esquema 14. Estereoquímica *Endo* y *Exo*

Los alquenos pueden reaccionar como un dienófilo si el producto no está demasiado obstaculizado estéricamente. Además, tanto el dieno como el dienófilo pueden ser sustituidos por dobles enlaces acumulados, como por ejemplo los alenos sustituidos. La reacción Diels-Alder es el método de síntesis más potente para la formación de ciclos insaturados de seis miembros.

En este tipo de reacciones de cicloadición, el solapamiento entre el orbital molecular ocupado más alto del dieno (HOMO) y el más bajo desocupado del dienófilo (LUMO) es de origen térmico en la reacción de Diels-Alder, siempre que la energía de los orbitales sea similar. La reacción se ve facilitada por los grupos electro donadores en el dienófilo, ya que esto reducirá la energía del LUMO. Los dienófilos a menudo tendrán en su estructura los sustituyentes siguientes: CHO, COR, COOR, CN, C = C. El componente que actúa como dieno debe ser lo más rico en electrones como sea posible.(22)

Hay reacciones de Diels-Alder que implican lo contrario, la superposición de los orbitales HOMO del dienófilo con el Orbital molecular desocupado del dieno. Este escenario alternativo para la reacción se ve favorecido por grupos donadores de electrones en el dienófilo y un dieno con deficiencia de electrones.

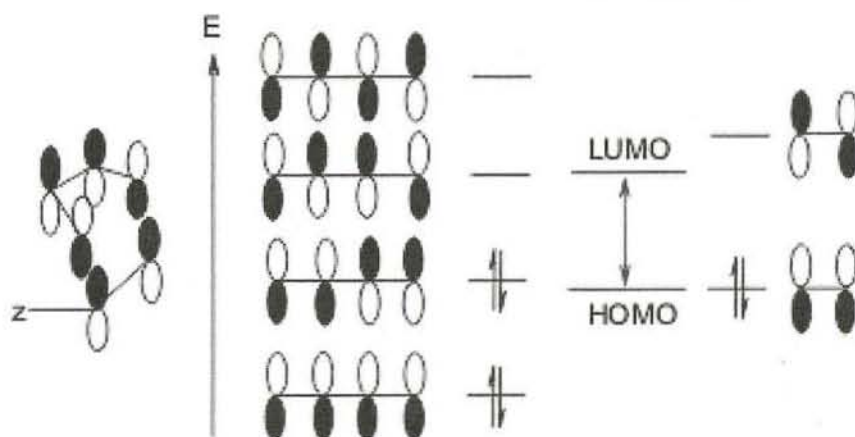
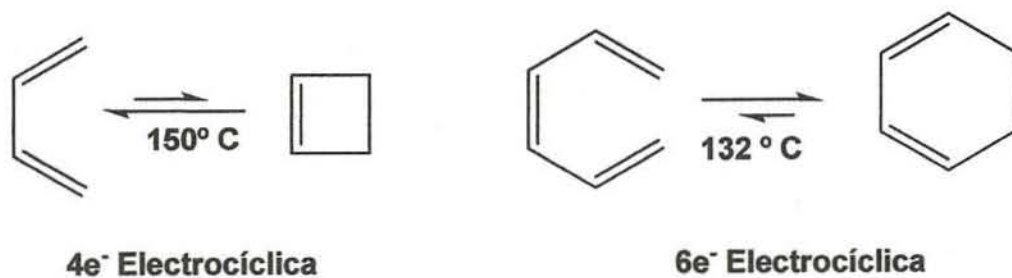


Figura 9. Orbitales Moleculares de cicloadición [4+2]

1.3.2.2.4 Reacciones electrocíclicas

Mientras que las reacciones de cicloadición son vía dos componentes (Dieno y Dienófilo), la reacción electrocíclica es unimolecular y solo se forma un enlace σ al final del sistema π conjugado (Esquema 15)



Esquema 15. Ejemplos de reacciones electrocíclicas (18)

Objetivo General

Estudiar la reactividad de un complejo η^4 -[Fe(CO)₄] de una ferrocenil cetena hacia aminas alifáticas primarias.

Objetivos Particulares

- Llevar a cabo la síntesis, purificación y caracterización de una ferrocenilpropenona, que contengan el anillo de piridina en su estructura.
- Sintetizar, purificar y caracterizar el complejo η^2 -[Fe(CO)₄] a partir de la ferrocenilpropenona sintetizada previamente.
- Sintetizar, purificar y caracterizar la respectiva cetena organometálica a partir del complejo η^2 -[Fe(CO)₄].
- Estudiar la reactividad de la cetena obtenida en presencia de una amina lineal.
- Caracterizar todos los compuestos obtenidos por técnicas espectroscópicas convencionales (RMN ¹H, ¹³C, IR, EM) y en los casos que se obtengan cristales adecuados por difracción de rayos X de monocristal.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Reactivos Generales

En el presente trabajo se utilizaron reactivos y disolventes anhidros R.A. marca Aldrich. En las reacciones de reactividad se utilizó THF anhidro, el cual fue destilado previamente con sodio y benzofenona, bajo una atmósfera de nitrógeno. En el caso de las reacciones de condensación se utilizó Etanol absoluto.

La purificación de todos los productos se llevó a cabo mediante cromatografía en columna, empleándose como fase móvil Hexano -Acetato de etilo a diferentes gradientes de concentración y como fase estacionaria gel de sílice en la purificación y celita en la filtración. En las reacciones de condensación, complejación y reactividad de la Cetena se empleo atmósfera de N_2 y para la formación de la cetena, se utilizó atmósfera de monóxido de carbono. El nonacarbonil hierro fue preparado de acuerdo con el método reportado en la literatura (23)

2.2 Equipos Generales

La cuantificación del rendimiento de todas las reacciones, se hizo mediante el peso de los productos puros, utilizando una balanza analítica OHAUS, modelo Explorer E12140. La determinación de los puntos de fusión se llevó a cabo en un aparato Mel-Temp II, sin corrección de temperatura.

El equipo de ultrasonido utilizado en este trabajo de investigación es un Baño Brasonic Ultrasonic cleaner Modelo 2510R-MTH. En las técnicas espectroscópicas se utilizaron los siguientes equipos:

La obtención de los espectros de infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro de I.R., marca Perkin Elmer 283B, mediante las técnica de pastilla de KBr grado espectroscópico.

Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL JMS-Ax505, utilizando las técnicas de impacto electrónico (IE) y FAB⁺.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C fueron obtenidos en un espectrofotómetro JEOL ECLIPSE de 300 MHz, utilizando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl₃) y TMS como referencia interna y para la determinación de las estructuras por cristalografía de rayos-X se utilizó el difractorómetro Bruker Smart Apex CCD.

2.3 Síntesis de ferrocenilpropenonas

2.3.1 Síntesis del ligante 1a

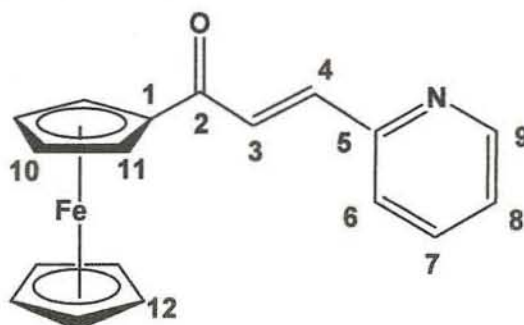


Figura 10. Ligante 1a

En un matraz se disuelve 0.22 g (4.38 mmol) de NaOH en 25 mL de etanol absoluto, con agitación constante, esta solución se enfría a 0 °C. Posteriormente, se adiciona gota a gota, con un embudo de adición, una solución de 0.5 g (2.19 mmol) de Acetilferroceno y 0.1 mL (1.82 mmol) de 2-piridincarbaldhído en 25 mL de etanol. La reacción se mantiene protegida de la luz, en agitación, durante 16 horas bajo atmósfera de nitrógeno.

Una vez que ha pasado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente a presión reducida y el crudo de reacción se re-disuelve en Acetato de Etilo y se lava con (2x 25 mL) de agua para eliminar el exceso de NaOH, hasta pH, neutro. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro. Se filtra, se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se purifica por re cristalización de hexano.

2.4 Complejo η^2 -[Fe (CO)₄] de la cetona α,β -insaturada

2.4.1 Síntesis de complejo 2a

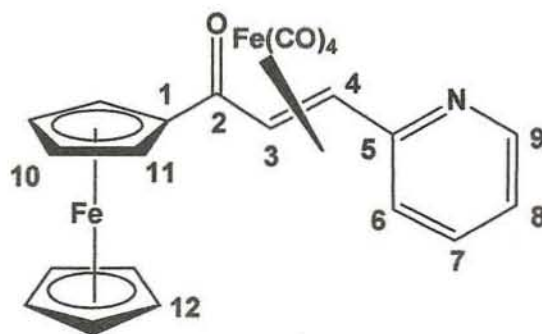


Figura 11. Complejo η^2 -[Fe (CO)₄] 2a

En un matraz se disuelven 0.3 g (0.9 mmol) del ligante **1a** en 40 mL éter anhidro en agitación constante, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N_2 . A esta solución se adicionan 1.0 g (2.7 mmol) de $Fe_2(CO)_9$. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se filtra por una columna de percolación con sulfato de sodio anhidro y celita para eliminar el exceso de $Fe_2(CO)_9$. Se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido resultante se purifica por cromatografía en columna, usando gel de sílice y como fase móvil un sistema Hexano-Acetato de etilo (90:10)

2.5 Síntesis del complejo η^4 - $[Fe(CO)_3]$ de la Cetena α,β -insaturada

2.5.1 Síntesis de la Cetena **3a**

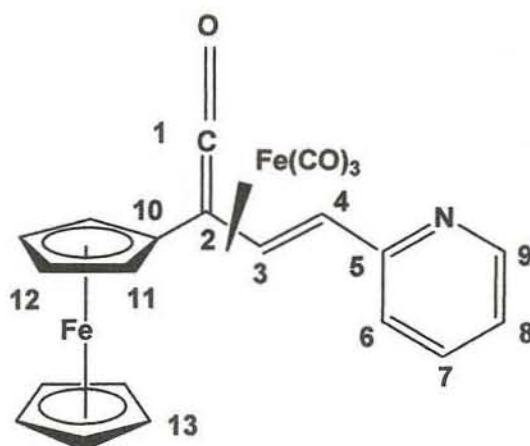


Figura 12. Cetena **3a**

En un matraz se disuelve 0.3 g (0.6 mmol) del complejo η^2 - $[Fe(CO)_4]$ **2a**, en 45 mL de CH_2Cl_2 en agitación constante, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N_2 . Se disminuye la temperatura a $-78^\circ C$ y se adicionan (0.6 mmol) 0.5 mL de Metil Litio (concentración 1.4 M). Inmediatamente se cambia la atmósfera de N_2 por atmósfera de CO. La mezcla de reacción se mantiene en agitación constante, protegida de la luz, durante 20 h.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se filtra, por una columna de percolación con sulfato de sodio anhidro y celita. Posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido resultante se purifica por cromatografía en columna, usando gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil un sistema Hexano-Acetato de etilo (95:5)

2.6 Reactividad de Cetenas de $\eta^4[-\text{Fe}(\text{CO})_3]$

2.6.1 Reactividad de la Cetena 3a

Se realizaron dos pruebas distintas de reactividad que se presentan a continuación:

2.6.1.1 Prueba A del estudio de Reactividad

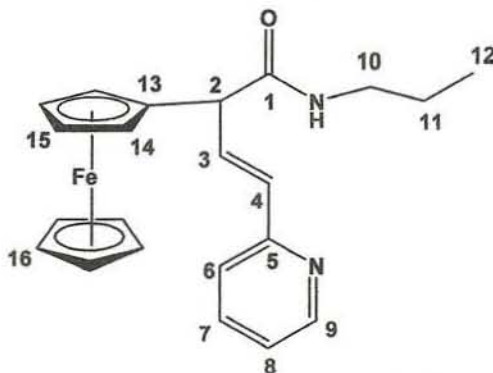


Figura 13. Producto de la Prueba A de Reactividad 4a

En un matraz en donde previamente se disuelven 200 mg (0.48 mmol) de cetena 3a en 45 mL de Benceno, en agitación constante, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N_2 , se adicionan 0.1 mL (1.18 mmol) de propilamina. La mezcla de reacción se somete a ultrasonido durante una 1 h, a temperatura ambiente y protegida de la luz.

Una vez que ha pasado el tiempo de reacción, se filtra por una columna de percolación con sulfato de sodio anhidro y celita, se lava con una solución de NH_4Cl al 10%(1x15 mL) y posteriormente con agua destilada (1x15 mL). Se

recupera la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio anhidro, se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido resultante se purifica por cromatografía en placa preparativa, usando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil un sistema Hexano-Acetato de etilo (95:5).

2.6.1.2 Prueba B del estudio de reactividad

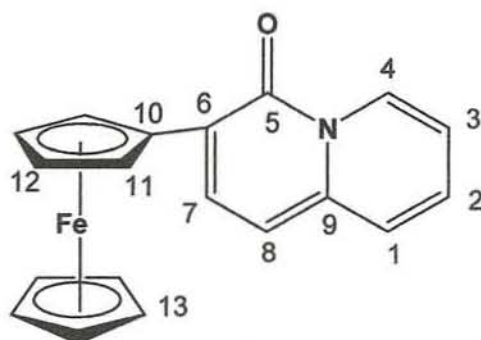
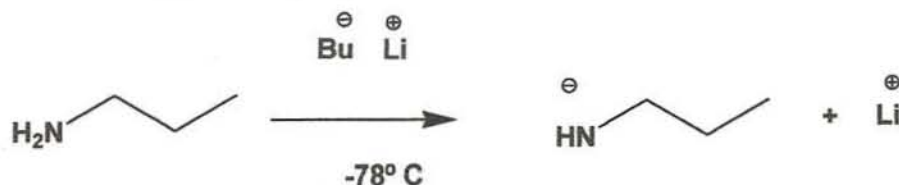


Figura 14 Producto de la prueba B de reactividad **5a**

Para realizar la prueba **B** fue necesario primero sintetizar el amiduro de litio de la *n*-propilamina (Esquema 15). En un matraz se adiciona 0.2 mL de propilamina (2.42 mmol) disuelta en 5 mL de THF anhidro, en agitación constante, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N_2 . A esta solución se le disminuye la temperatura a -78°C y se adiciona 1.2 mL (2.3 mmol) de *n*-Butil litio (concentración 2.5 M) y se deja que la temperatura alcance 0°C .



Esquema 16. Síntesis del amiduro de la *n*-propilamina

Inmediatamente después de formarse el amiduro de litio de la *n*-propilamina se adiciona gota a gota, a un matraz en donde previamente se disuelve el complejo de la cetena **3a** en 45 mL de Benceno en agitación constante, a 0°C y bajo atmósfera de N_2 .

La mezcla de reacción se mantiene en agitación constante, a temperatura ambiente y protegida de la luz durante 22 h.

Una vez que ha pasado el tiempo de reacción, el sólido se filtra por una columna de percolación con sulfato de sodio anhidro y celita. Se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido resultante se purifica por cromatografía en columna, usando gel de sílice como fase estacionaria y como fase móvil un sistema Hexano-Acetato de etilo (95:5).

Capítulo 3. Resultados y Análisis de Resultados

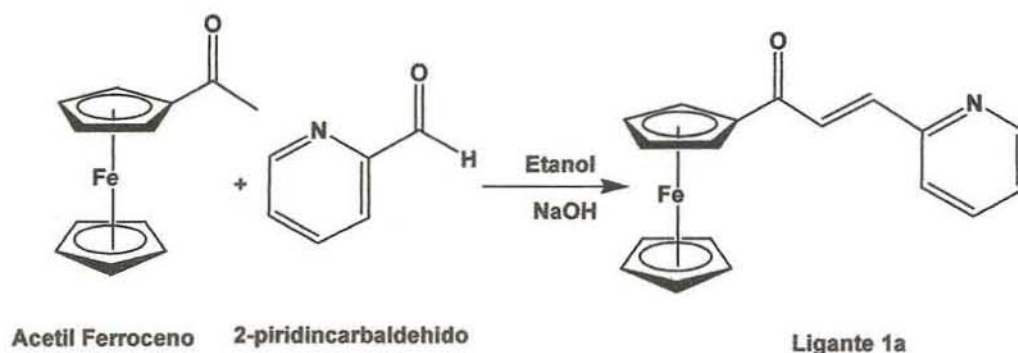
El constante crecimiento del interés en la síntesis y estudios de reactividad de complejos organometálicos de hierro (0) se debe principalmente a la diversidad estructural y a las aplicaciones que tienen en diferentes áreas de la Química, como la síntesis orgánica y catálisis, entre otras. Se ha prestado especial atención a los complejos η^2 y η^4 -[Fe(CO)_n] obtenidos a partir de compuestos carbonílicos α,β -insaturados con el propósito de estudiar su reactividad frente a diferentes nucleófilos.

Como parte del estudio enfocado a evaluar la reactividad de cetonas α,β -insaturadas que contienen en su estructura al ferroceno y un fragmento heterociclo, en este trabajo se informa la síntesis de un nuevo complejo η^2 -[Fe(CO)₄], su reactividad con MeLi /CO para generar un complejo η^4 -[Fe(CO)₃] de la cetona correspondiente y un estudio preliminar de la reactividad frente a aminas primarias.

3.1 Ferrocenilpropenona, Ligante 1a

Las ferrocenilpropenonas pueden ser intermediarios potenciales en química organometálica. Este tipo de compuestos se pueden obtener fácilmente mediante una reacción de condensación aldólica, siguiendo los protocolos clásicos ya reportados en la literatura. En particular Wang y sus colaboradores informaron la síntesis de una familia de ferrocenilpropenonas, utilizando como materia prima acetilferroceno y diferentes aldehídos aromáticos, en condiciones básicas.(24) Para incrementar el rendimiento de estas reacciones de condensación, últimamente se han reportado trabajos(25) en donde se utilizan ultrasonido, lo cual disminuye los tiempos de reacción.

En el presente trabajo se reporta la síntesis del ligante **1a** mediante una reacción de condensación aldólica entre Acetilferroceno y piridincarbaldehído (Esquema 17) en condiciones de temperatura ambiente y medio básico. El producto obtenido es un sólido cristalino color morado intenso, que descompone a 160° C, con un rendimiento de 98%.



Esquema 17. Síntesis de ligante **1a**

El compuesto **1a** fue caracterizado por diferentes técnicas espectroscópicas, las cuales se describen a continuación. En el espectro de Infrarrojo del ligante **1a** (Figura 15), se aprecia una banda de gran intensidad alrededor de 1656 cm^{-1} que es típica del grupo carbonilo, así, como las bandas características de dobles ligaduras C=C en 1064 y 1583 cm^{-1} .

En el espectro de Masas del ligante **1a** (Figura 16) se aprecia que el ión molecular se encuentra en 317 m/z con una abundancia relativa 100%, también se puede apreciar un pico en 252 m/z que corresponde al fragmento $[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5]$ con una abundancia relativa de 17%.

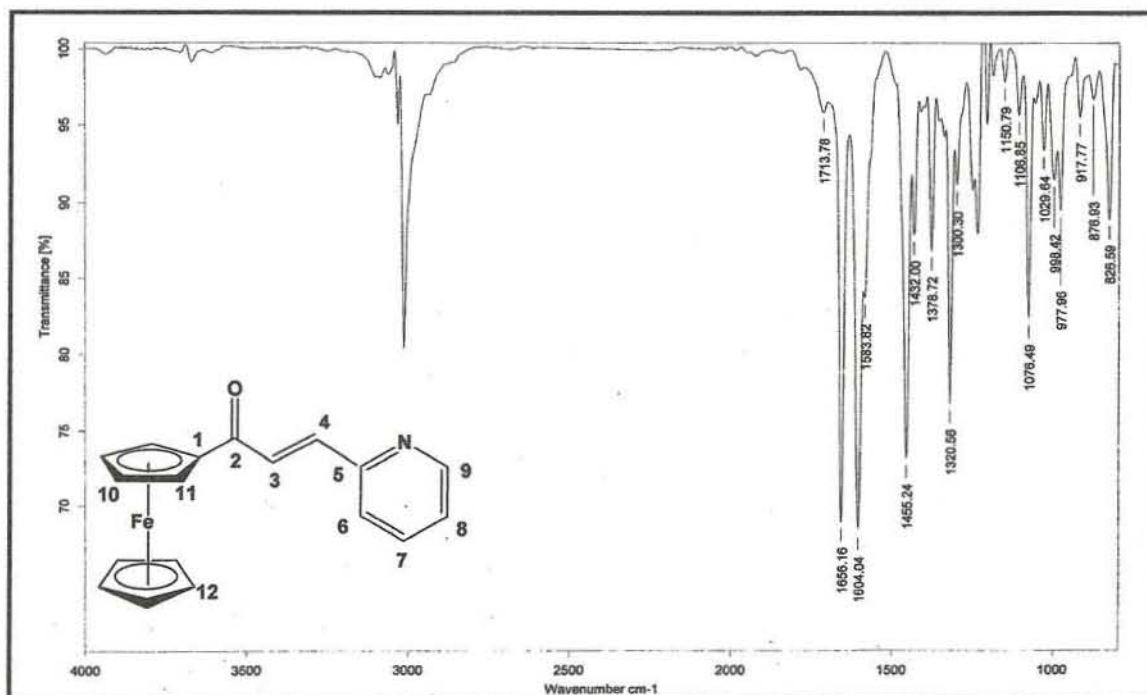


Figura 15. Espectro de Infrarrojo del ligante 1a

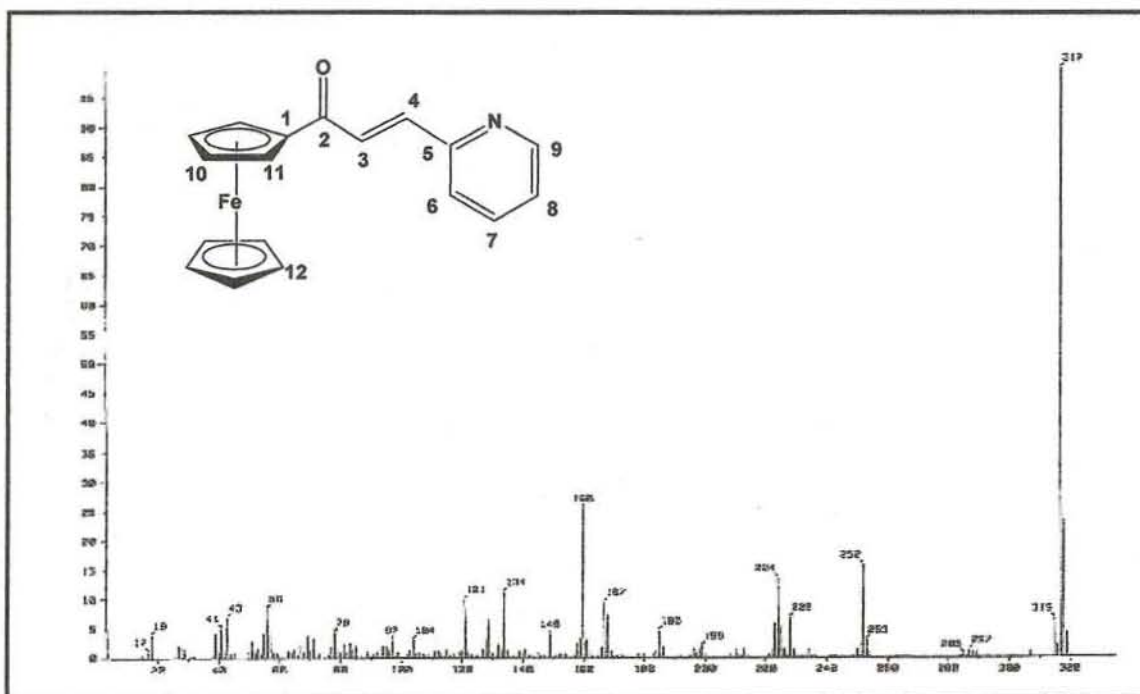


Figura 16. Espectro de Masas del ligante 1a

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H del complejo **1a** (Figura 17) se presentan señales que corresponden a los Hidrógenos de la piridina H-9, H-6, H-7 y H-8 en 8.67, 7.74, 7.27 y 7.71 ppm respectivamente; también se aprecian las señales correspondientes a los átomos de Hidrógeno del anillo de ciclopentadienilo sustituido, en 4.96 y 4.59 ppm, para H-10 y H-11, respectivamente, además se observa una señal simple que integra para 5 Hidrógenos, que se asigna al anillo del ciclopentadienilo sin sustituir, por último se puede apreciar un par de señales en 7.71 y 7.65 que corresponde a los hidrógenos vinílico H-3 y H-4

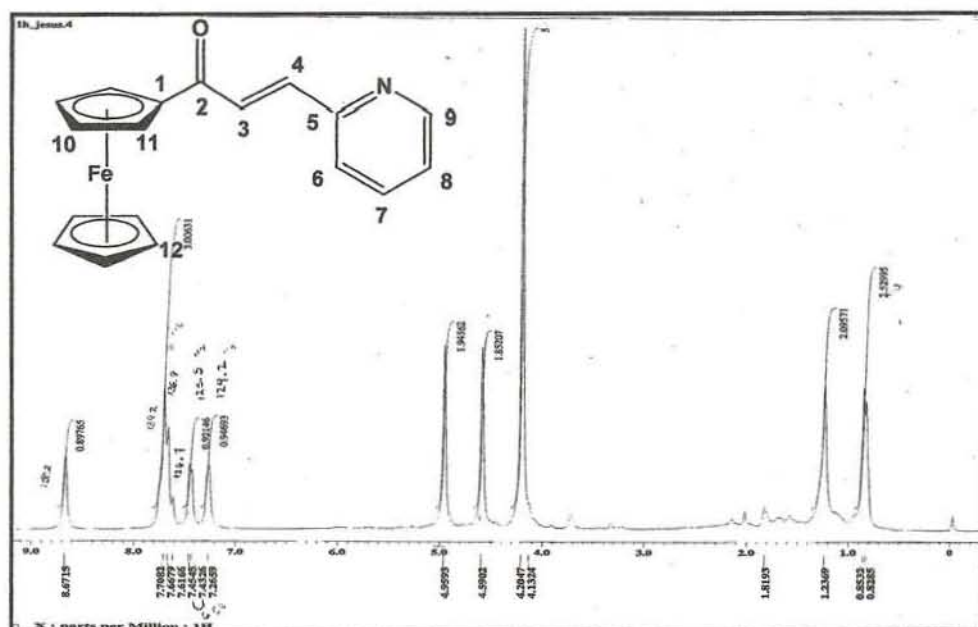


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1a**

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del complejo **1a** (Figura 18), se observa una señal en 193.3 ppm, que corresponde al carbono C-2 del carbonilo; se aprecian las señales de C-9, C8 y C-7 que corresponden a los carbonos de la piridina y que se encuentran en 150.2, 136.9 y 124.2 ppm, respectivamente; en 139.2 y 126.7 ppm, se aprecian las señales de C-4 y C-3 que correspondientes a los carbonos con doble enlace. También se observan las señales en 73.1 y 70.0 ppm, que corresponden a los carbonos C-10 y C-11 y por último se observa la señal del carbono C-12, en 70.2 ppm, que corresponde al ciclopentadienilo del ferroceno no sustituido.

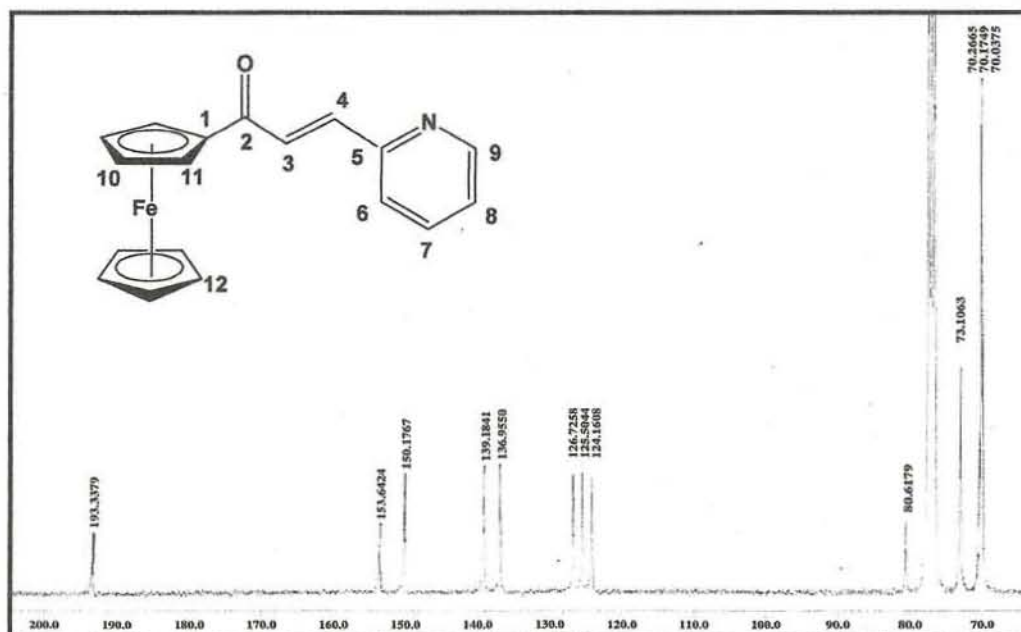
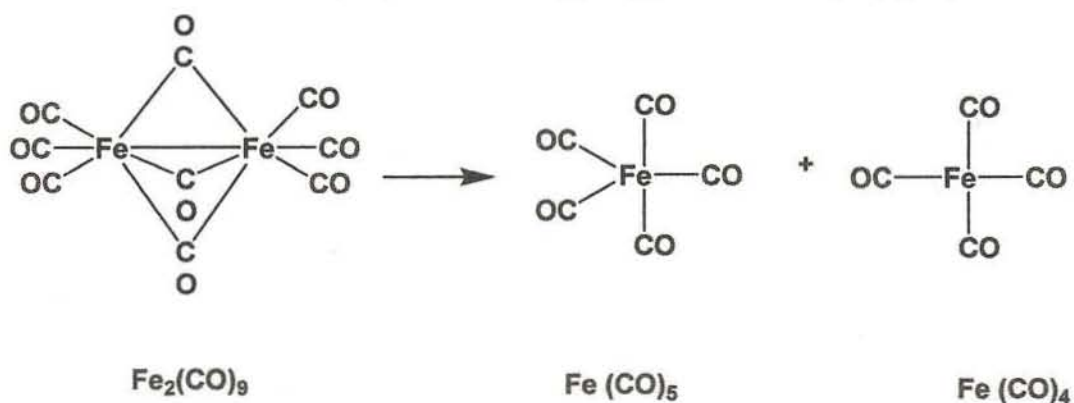


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **1a**

3.2 Reactividad del ligante 1a con $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$

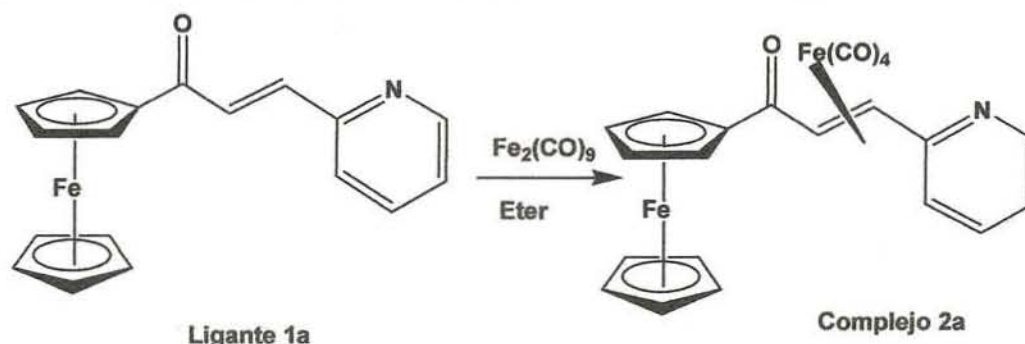
En la síntesis de complejos organometálicos de hierro (0) de sistemas carbonílicos α,β -insaturados se utiliza regularmente $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y $\text{Fe}(\text{CO})_5$. El $\text{Fe}(\text{CO})_5$ es muy tóxico por lo que regularmente se emplea $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ el cual durante el curso de la reacción se disocia en $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (Esquema 18). El método para obtener el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se puede reproducir en el laboratorio ya que la mezcla de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y ácido acético glacial sometida a radiación UV, a temperatura ambiente nos proporciona $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ fácilmente. (23) (26)



Esquema 18. Disociación del nonacarbonil Hierro

3.2.1 Síntesis de complejo $\eta^2\text{-Fe}(\text{CO})_4$ de 2a

En base a los antecedentes anteriores, se llevó a cabo la síntesis del complejo $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ utilizando como ligante de partida al compuesto **1a** y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Esquema 19), a temperatura ambiente. El producto obtenido es un sólido cristalino color naranja que descompone a $180\text{ }^\circ\text{C}$, con un rendimiento del 60%.



Esquema 19. Síntesis del complejo η^2 -[Fe(CO)₄] 2a

En el espectro de Infrarrojo (Figura 19) del complejo η^2 -[Fe(CO)₄] 2a (Figura 17), se aprecia una serie de bandas de gran intensidad en 2093, 2065, 2005 y 1990 cm^{-1} que corresponden a los carbonilos metálicos; también se aprecia en 1654 cm^{-1} la vibración correspondiente al grupo carbonilo cetonico.

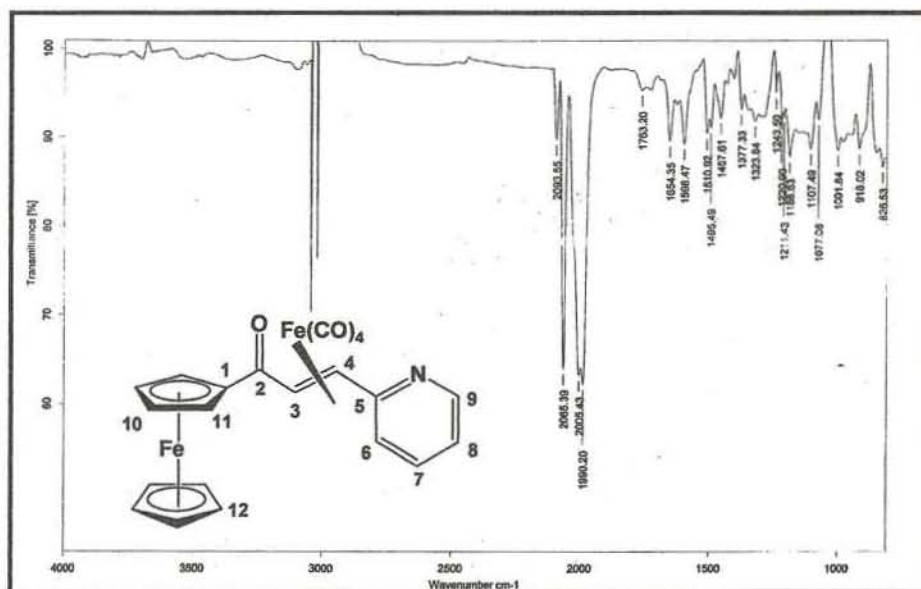


Figura 19. Espectro de Infrarrojo del complejo η^2 -[Fe(CO)₄] 2a

En el espectro de Masas del complejo **2a** (Figura 20) se aprecia un pico que se encuentra en 485 m/z y corresponde al ión molecular con una abundancia relativa del 1%, en este espectro también se pueden apreciar los siguientes picos: 457, 429, 401 y 373 m/z , que corresponden a los siguientes fragmentos respectivamente $[M^+ - CO]$, $[M^+ - 2CO]$, $[M - 3(CO)]$ y $[M - 4(CO)]$. Estos picos se forman por las pérdidas sucesivas de 28 unidades, las cuales corresponden a los carbonilos metálicos. También se observa una señal en 317 m/z que corresponde al siguiente fragmento $[M^+ - Fe(CO)_4]$ que tiene una abundancia relativa de 100% y que corresponde al pico base del espectro.

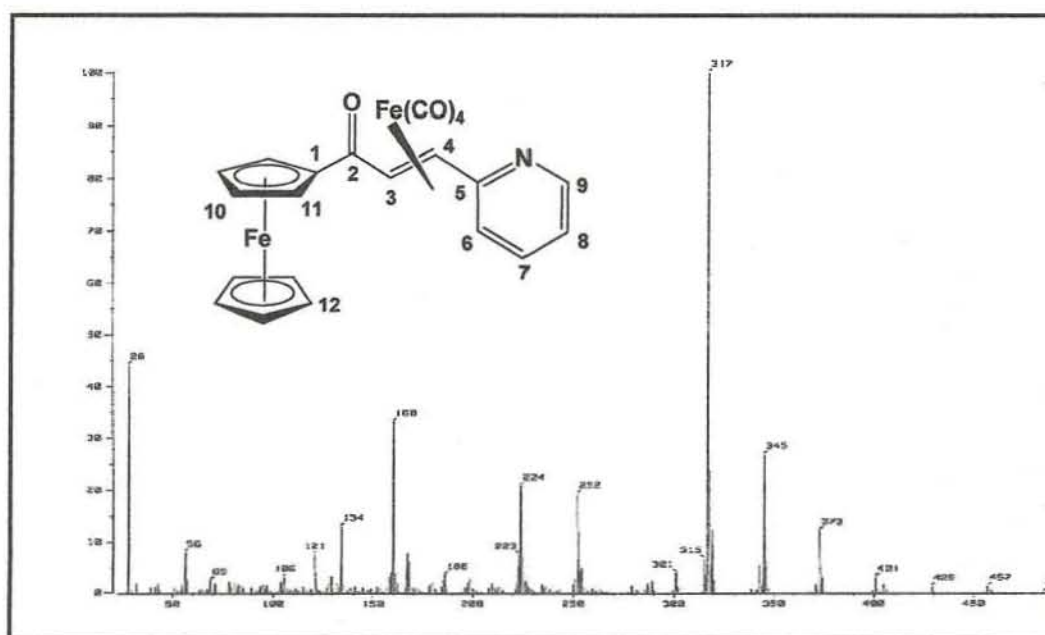


Figura 20. Espectro de Masas del complejo η^2 - $[Fe(CO)_4]$ **2a**.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H del complejo **2a** (Figura 21) se presentan señales en 8.4; 7.6; 7.42 y 7.03 ppm que corresponden a los átomos de Hidrógeno de la piridina H-9, H-8, H-6 y H-7 respectivamente. Se observan las señales de los hidrógenos H-10 y H-11 del anillo de ciclopentadienilo sustituido, en 5.05 y 4.96 ppm, respectivamente. Así como la señal del hidrógeno H-12, que corresponde al ciclopentadienilo no sustituido en 4.59 ppm.

Adicionalmente, se puede apreciar que los átomos de Hidrógeno H-3 y H-4 del doble enlace carbono-carbono tienen una constante de acoplamiento $J = 8.25$ Hz, observándose además que se desplazan a campo alto debido a la coordinación del doble enlace al $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$.

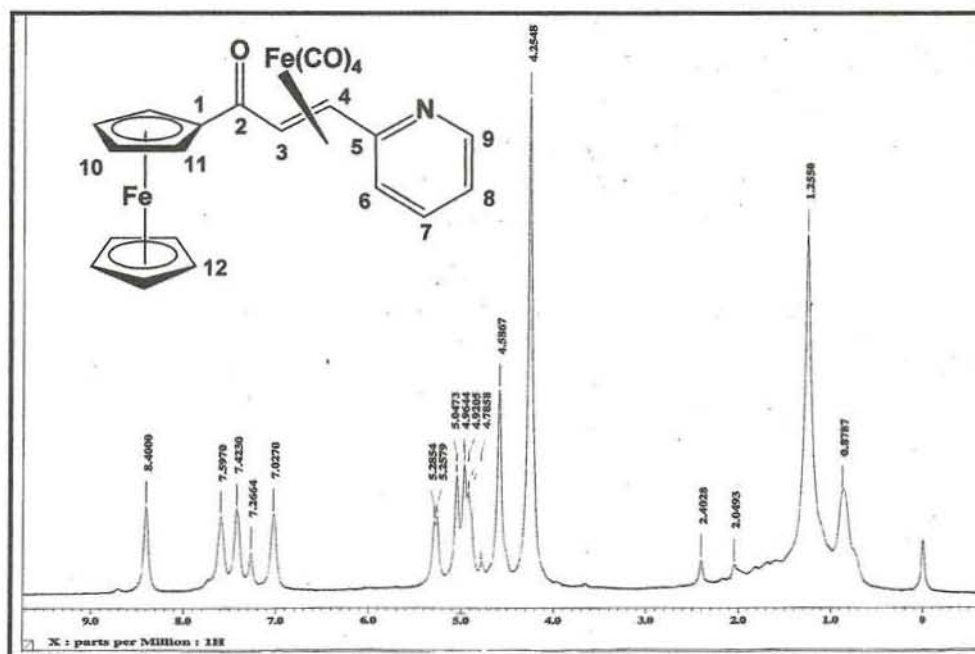


Figura 21. Espectro de RMN ^1H del complejo $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ **2a**

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C del complejo **2a** (Figura 22), se observan señales en 206.8 y 200.3 ppm que corresponden a los carbonilos metálicos; se observa una señal en 189.2 ppm que corresponde a el carbono C-2 del carbonilo cetonico; se aprecian también señales en 161.1; 149.1; 136.1; 123.1 y 121.2 ppm que corresponden a los carbonos de la piridina, C-5, C-9, C-8, C-6 y C-7, respectivamente.

De igual manera se pueden observar señales en 72.5 y 72.2 ppm, correspondientes a los carbonos C-11 y C-10 del ciclopentadienilo del ferroceno sustituido; así como una señal en 70.3 ppm la cual corresponde a C-12 del ciclopentadienilo del ferroceno no sustituido.

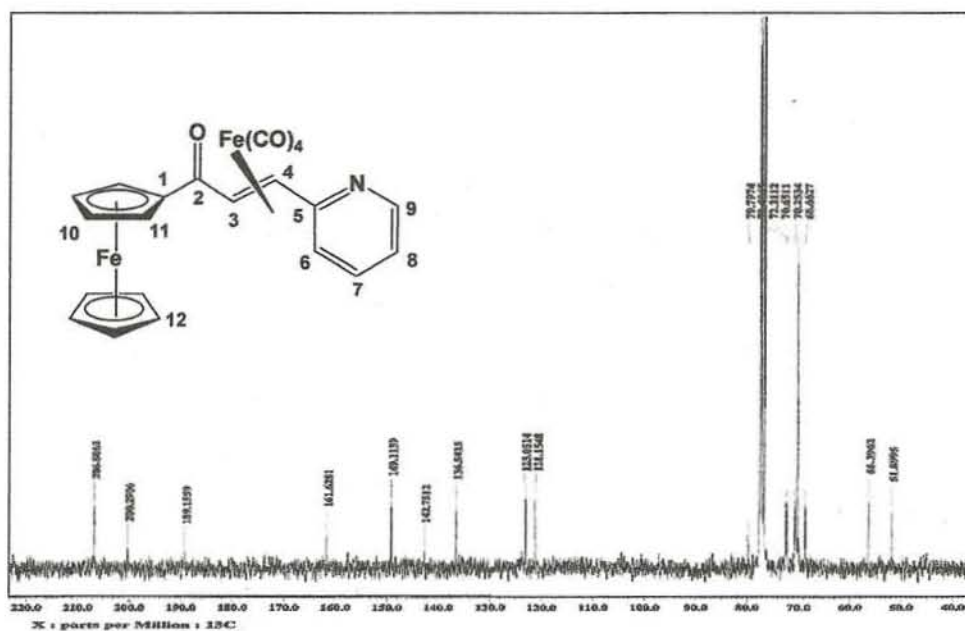


Figura 22. Espectro de RMN ^{13}C del complejo $\eta^2\text{-[Fe(CO)}_4\text{] 2a$

A partir de un monocristal apropiado se obtuvo la difracción de rayos X de monocristal, para confirmar la estructura del complejo η^2 -[Fe(CO)₄] **2a** (Figura 23). En este diagrama de rayos X se pueden observar dos fragmentos importantes, por un lado el fragmento de ferroceno monosustituido y por otro lado la coordinación tipo η^2 hacia el Fe(CO)₄. En el caso del ferroceno se puede apreciar que los dos ciclopentadienilos del ferroceno se encuentran eclipsados y los átomos de carbono de los anillos de cada ciclopentadienilo se encuentran coordinados al Fe2 como ligantes η^5 en ambos casos.

Respecto a la otra parte de la molécula **2a** se puede observar que C2 y C3 se encuentran coordinados al Fe1 y a su vez, cuatro moléculas de CO completan la esfera de coordinación, la geometría alrededor del átomo de Fe1 es una bipirámide trigonal distorsionada con dos carbonilos y el doble enlace en las posiciones ecuatoriales y los dos carbonilos restantes C21 y C19 en las posiciones apicales en un ángulo de 173°

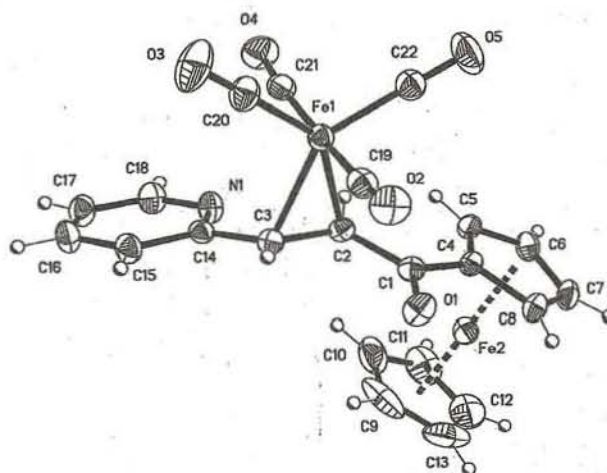


Figura 23. Difracción de Rayos X del complejo η^2 -[Fe(CO)₄] **2a**

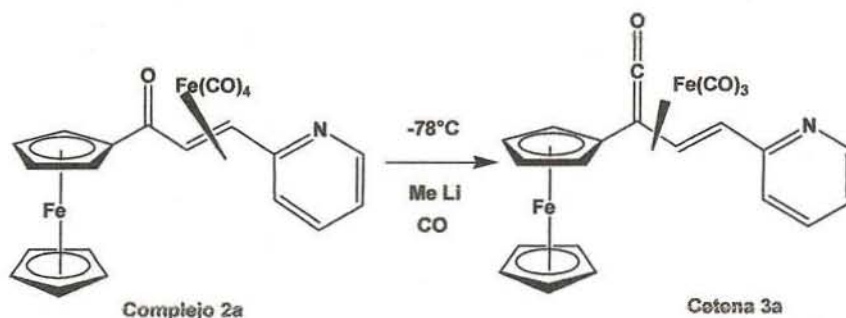
3.3 Reactividad del complejo η^2 -[Fe(CO)₄] 2a

3.3.1 Síntesis de la cetena η^4 -[Fe(CO)₃] 3a

Desde su descubrimiento en 1907, las cetenas se han utilizado como intermediarios útiles en síntesis orgánica, las cuales generalmente se preparan in situ. Una estrategia útil para poder aislar y caracterizar este tipo de intermediarios, es mediante su coordinación a un fragmento metálico apropiado. Se ha mostrado que algunas vinil cetenas coordinadas a hierro pueden protonarse sobre el átomo de oxígeno y en condiciones extremas pueden generar derivados del ciclopenteno en rendimientos favorables, cuando reaccionan con reactivos de Grignard o agentes organolitados en condiciones adecuadas. (26)

3.3.1 Síntesis del complejo η^4 -[Fe(CO)₃] Cetena 3a

En este trabajo para la síntesis de la cetena 3a (Esquema 20), se llevó a cabo la reacción entre el complejo 2a y MeLi a -78°C . El producto 3a tiene las siguientes características: es un sólido cristalino color naranja, que se descompone a 130°C , se obtuvo con un rendimiento de 59%.



Esquema 20. Síntesis de cetena 3a

En esta parte del trabajo para la descripción espectroscópica de **3a** la numeración es diferente, debido a que la molécula sintetizada con el grupo funcional ceteno tiene un átomo de más de carbono.

En el espectro de Infrarrojo de la ceteno **3a** (Figura 24), se aprecian en 2058 y 2001 cm^{-1} , dos bandas que corresponden a los carbonilos metálicos $[\text{M}-\text{CO}]$; asimismo en 1765 cm^{-1} se observa la banda característica del grupo funcional ceteno ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$) formado en esta reacción.

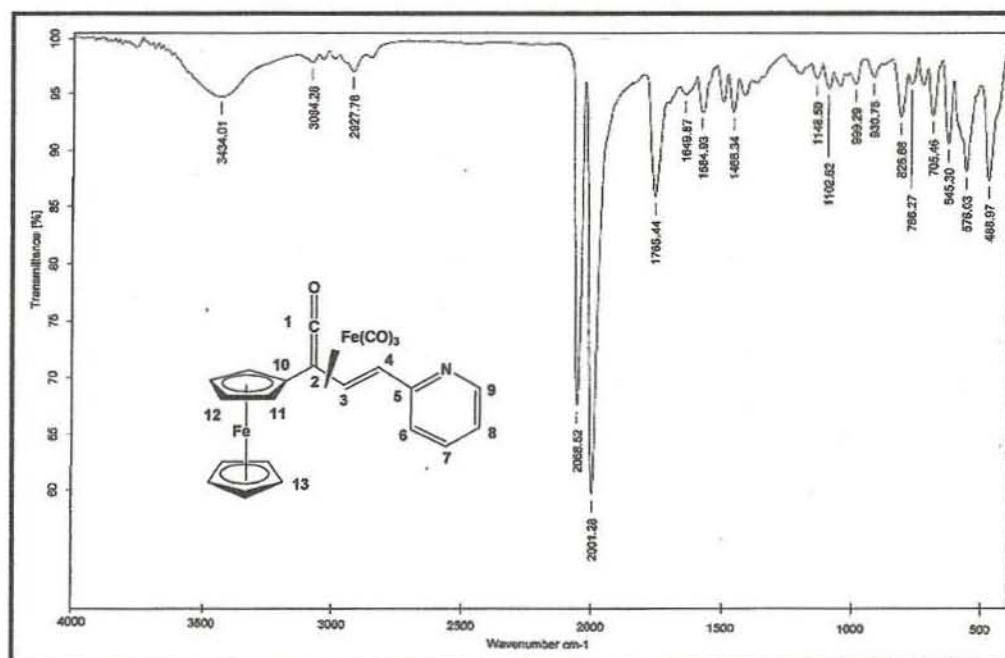


Figura 24. Espectro de Infrarrojo de la ceteno **3a**

En el espectro de Masas de la cetena **3a** (Figura 25) se aprecia un pico en 469 m/z que corresponde al ión molecular con una abundancia relativa 3%, en este espectro también se pueden apreciar los dos picos en 441 y 413 m/z , que corresponden a los siguientes fragmentos $[M^+ - CO]$ y $[M^+ - 2(CO)]$, respectivamente, los cuales se generan por las pérdidas sucesivas de 28 unidades que corresponden a carbonilos metálicos. También se observan picos en 357, 329 y 264 m/z que corresponde a los siguientes fragmentos $[M^+ - Fe(CO)_2]$, $[M^+ - Fe(CO)_3]$ y $[M^+ - Cp-Fe(CO)_3]$ con una abundancia relativa de 6%, 95% y 100% respectivamente.

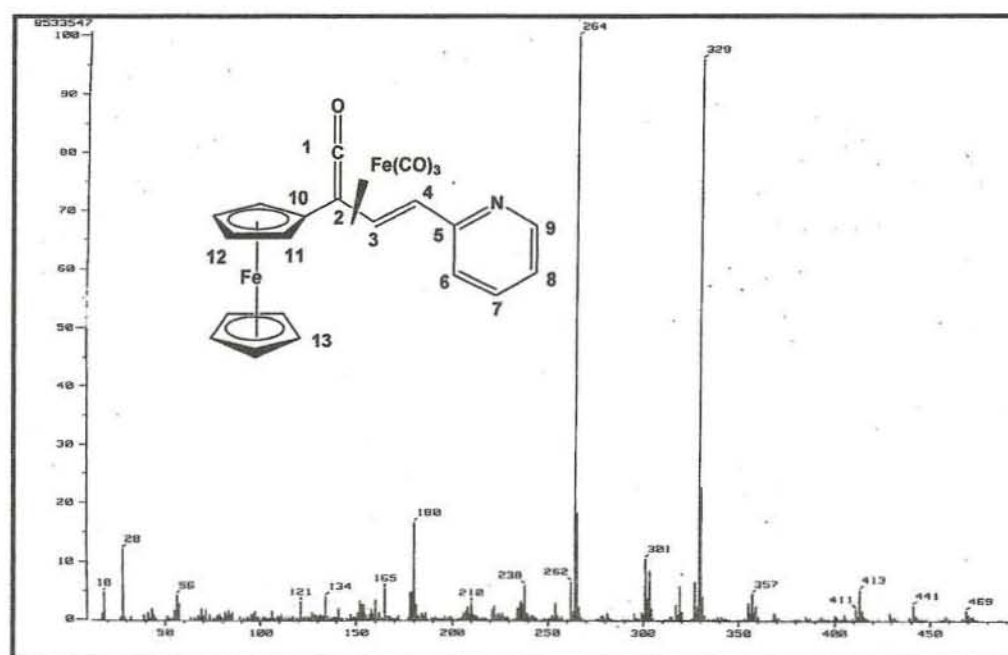


Figura 25. Espectro de Masas de la cetena **3a**

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H del complejo **3a** (Figura 26) se presentan señales que corresponden a los átomos de Hidrógeno de la piridina H-9, H-7, H-6 y H-8, en 8.61; 7.58; 7.23 y 7.16 ppm respectivamente, también se aprecian dos señales en 7.14 y 3.23 ppm, correspondientes a los átomos de Hidrógeno H-3 y H-4 del doble enlace carbono-carbono, con una constante de acoplamiento $J = 8.4$ Hz.

También se observan las señales de los hidrógenos del ciclopentadienilo sustituido en 4.72, 4.44, 4.37 y 4.29 ppm, correspondientes a los hidrógenos H-11, H-11' y H-12, H-12', respectivamente, así como una señal del hidrógeno H-13 a 4.24 ppm que corresponde al ciclopentadienilo no sustituido

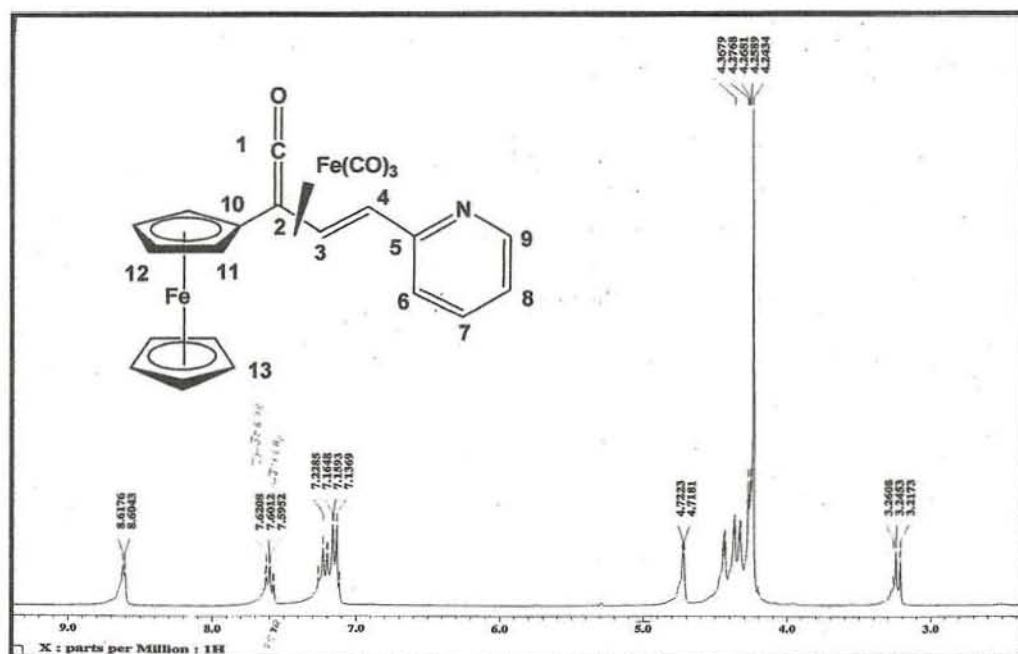


Figura 26. Espectro de de RMN ^1H de la cetena **3a**

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C de la cetena **3a** (Figura 27), se observa una señal en 234.3 ppm, asociada al carbonilo de la cetena; también se puede ver una señal en 55.2 ppm, que corresponde al carbono C-2 de la cetena; las señales de los carbonos C-5, C-9, C-7, C-6 y C-8 de la piridina se encuentran en 157.9, 149.8, 136.8, 123.0 y 121.7 ppm, respectivamente.

Se puede ver también en el espectro de ^{13}C que en 56.8 y 99.3 ppm, hay dos señales que corresponden a los carbonos C-3 y C-4 del doble enlace coordinado al $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$, también se aprecian señales en 70.4, 70.3, 69.2 y 65.9 ppm, para los átomos de carbono C-11, C-11' y C-12, C-12' del ciclopentadienilo del ferroceno sustituido; así como una señal en 69.9 ppm que corresponde al C-13 del ciclopentadienilo del ferroceno no sustituido.

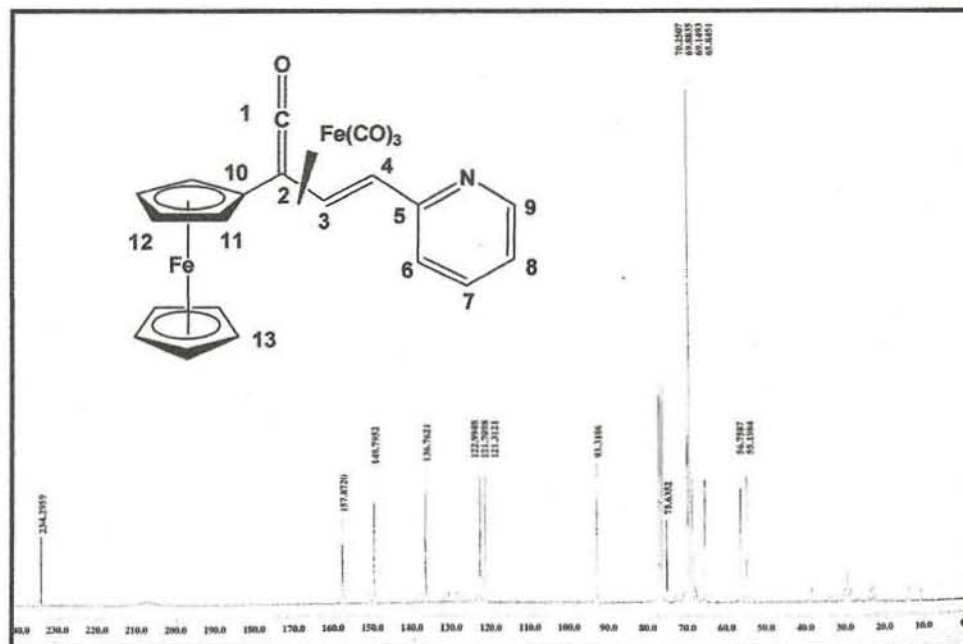


Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C de cetena **3a**

Se logró corroborar la estructura del complejo **3a** mediante su estudio de difracción de rayos X en monocristal (Figura 28), confirmándose la inserción de un átomo de carbono en el grupo carbonilo de la cetona α,β -insaturada, lo que da lugar a la formación de la cetena. La geometría del átomo de Fe1 es una bipirámide trigonal distorsionada, con dos grupos carbonilo y el doble enlace C1-C2 en las posiciones ecuatoriales así como los carbonos C4 y C21, en las posiciones apicales con ángulo alrededor del centro metálico, de 165.20° .

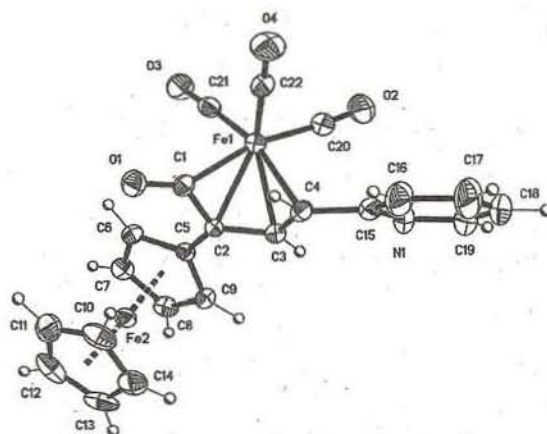


Figura 28. Difracción de rayos X de la cetena **3a**

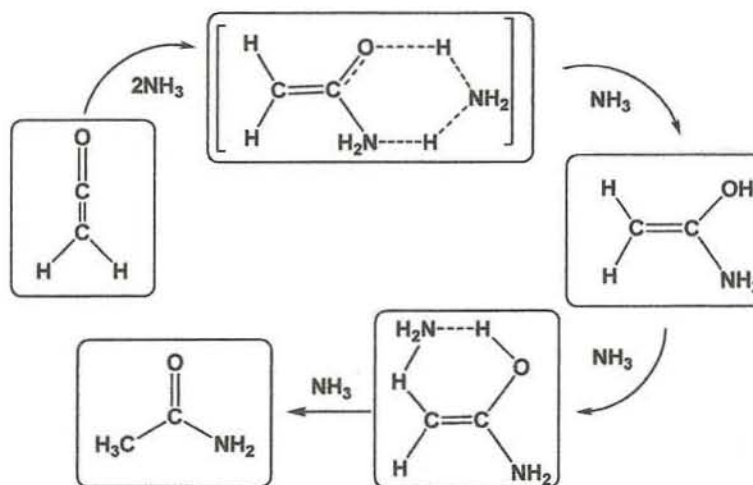
3.4 Reactividad complejo η^4 -[Fe(CO)₃] Cetena **3a**

La reactividad de las cetenas es de gran interés en numerosos estudios, ya que éstas son intermediarios de diversas reacciones y se pueden usar en la generación de enolatos particulares para sintetizar compuestos estereo específicos, que no son viables por otros métodos.

3.4.1 Reactividad de Cetena 3a con aminas

Las reacciones de cetenas con aminas fueron reportadas por primera vez por Staudinger (28) y usualmente son procesos rápidos y cuantitativos que se realizan a temperatura ambiente. Allen y su grupo de colaboradores realizaron un estudio teórico de las reacciones de cetenas con NH_3 . (29)

En este estudio se encontró que en fase gaseosa, una cetena reacciona con dos moléculas de NH_3 en donde una de ellas ataca nucleofílicamente al carbono del carbonilo, mientras que la otra forma un grupo amino-enol, que posteriormente se transforma en una amida (29) (Esquema 21). Por esta razón se decidió estudiar la reactividad de la cetena 3a frente a una amina alifática como la *n*-propilamina.

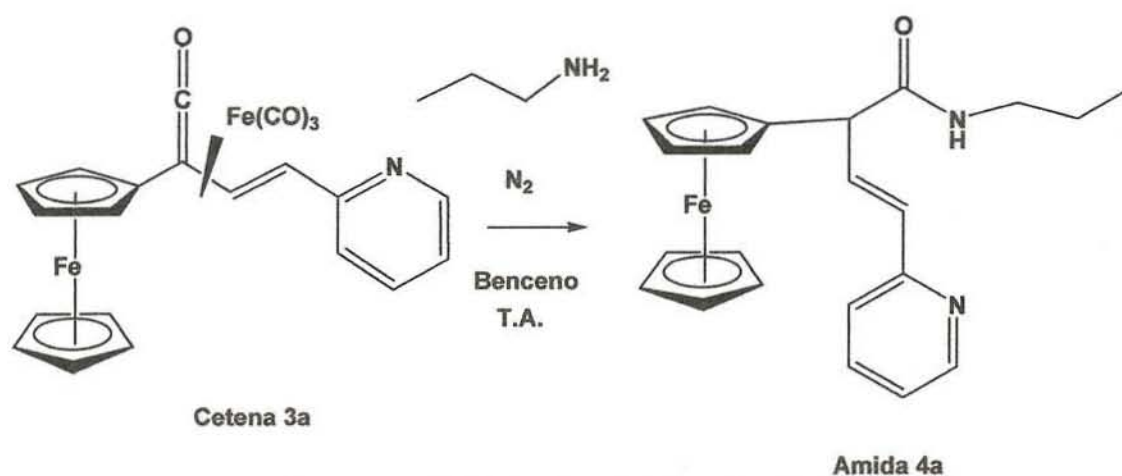


Esquema 21. Formación de amidas a partir de cetenas

Para estudiar la reactividad de la Cetena **3a**, se realizaron dos pruebas de reactividad diferentes, en la prueba A se hizo reaccionar directamente la Cetena **3a** con *n*-propilamina, en condiciones estequiométricas y en la prueba B se modificó la nucleofilia de la amina mediante la preparación del amiduro de Litio correspondiente.

3.4.1.1 Prueba A de Reactividad

En la prueba A (Esquema 22), se hizo reaccionar *n*-propilamina con la cetena **3a** en condiciones de temperatura ambiente. El producto de reacción **4a**, fue un sólido color morado. El rendimiento fue de 11.8%. Como se puede apreciar el rendimiento es muy bajo, sin embargo se pudieron obtener algunos de los siguientes datos de espectroscopia, que permitieron elucidar su estructura.



Esquema 22. Prueba de Reactividad A

En el espectro de Infrarrojo de **4a** (Figura 29) se aprecian las bandas características del grupo funcional amida en 1671 cm^{-1} (R-C=O-NH) que se confirma con la banda en 3407 cm^{-1} que corresponde al enlace (N-H) de la amida.

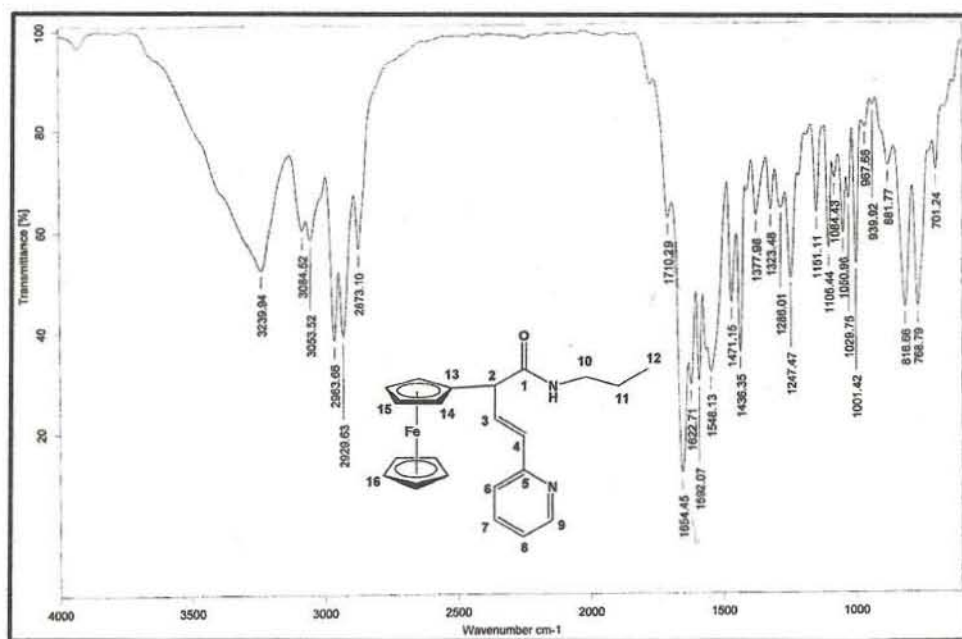


Figura 29. Espectro de Infrarrojo de **4a**

En el espectro de Masas de **4a** (Figura 30), se observa que el ión molecular se encuentra en $388\ m/z$ con una abundancia del 100%, también se aprecia un pico en $329\ m/z$ que corresponde al fragmento de $[M^+ - NH - C_3H_7]$ con una abundancia relativa de 55%, se puede ver pico en $264\ m/z$ que se forma por la pérdida del ciclopentadienilo no sustituido del ferroceno $[M^+ - Cp(C_5H_5)]$ con una abundancia relativa de 52%.

El compuesto **4a** se obtuvo a partir de la adición nucleofílica de la *n*-propilamina sobre la cetena formando el grupo funcional amida, en este caso el rendimiento fue bajo y se podría explicar debido a la poca nucleofilidad de la amina bajo estas condiciones de reacción (Esquema 23).

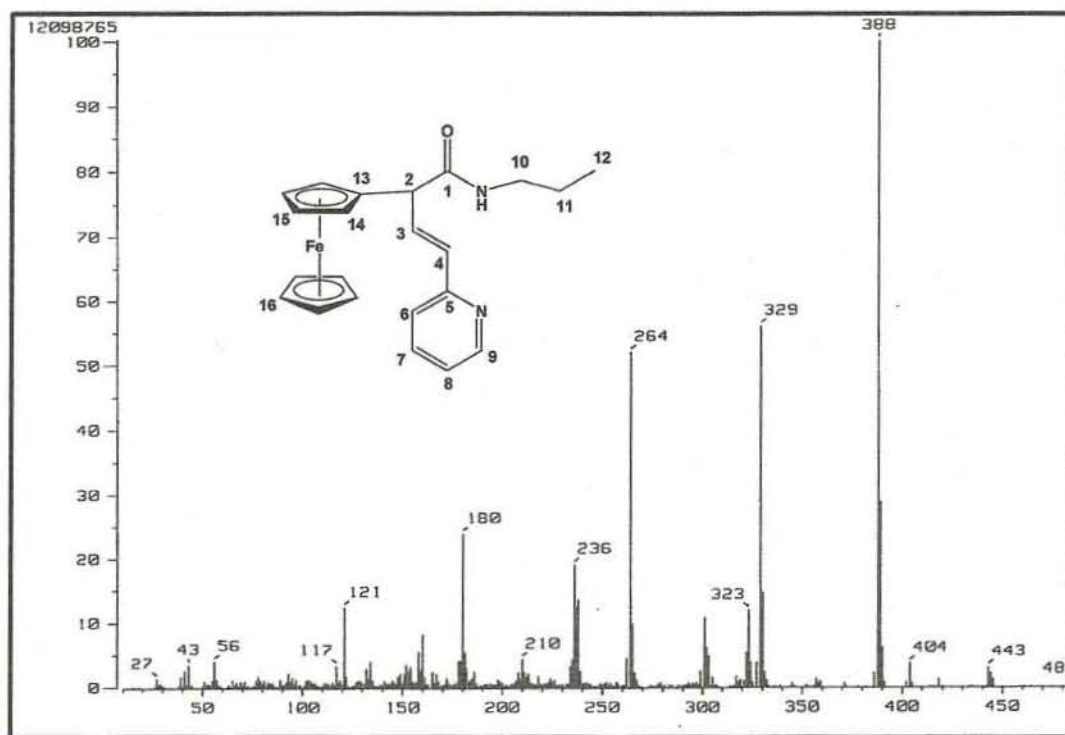
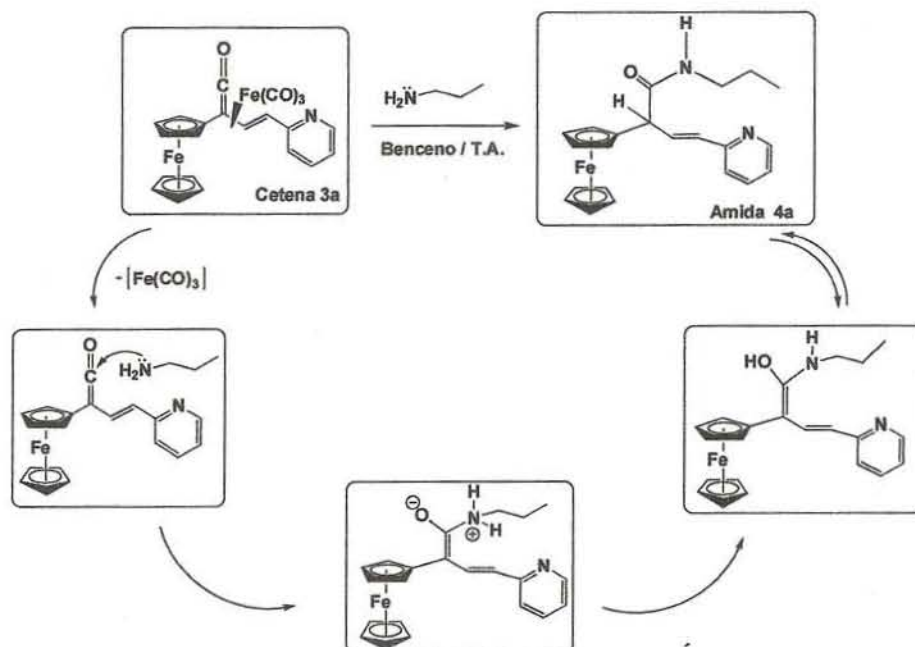


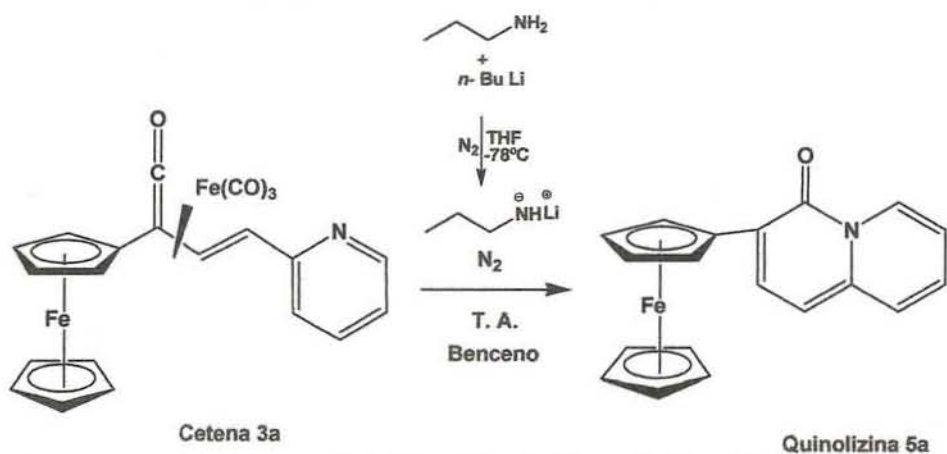
Figura 30. Espectro de Masas de 4a



Esquema 23. Adición nucleofílica de *n*-propilamina a la cetena 3a

3.4.1.1 Prueba B de Reactividad

Con el propósito de aumentar el rendimiento de la reacción en la prueba de reactividad **A**, se consideró cambiar las condiciones de reacción en la prueba de reactividad **B** (Esquema 24). En esta prueba se preparó el amiduro de litio de la *n*-propilamina, el cual se hizo reaccionar con la cetena **3a** a temperatura ambiente. El producto de reacción **5a** se obtuvo como un sólido color rojo intenso. El rendimiento fue de 44.36 %.



Esquema 24. Prueba de Reactividad **B**

En el espectro de Infrarrojo de **5a** (Figura 31) se observa que la banda asignada a la cetena en **3a** (1785 cm^{-1}) desaparece y en su lugar se aprecia una banda de intensidad media alrededor de 1649 cm^{-1} lo que indica la presencia de un grupo carbonilo de tipo amida.

En el espectro de Masas de **5a** (Figura 32) se observa que el ión molecular se encuentra en 329 m/z con una abundancia del 70%; Asimismo se aprecia un pico en 264 m/z que corresponde a la pérdida del ciclopentadienilo no sustituido del ferroceno [$M^+ - (\text{C}_5\text{H}_5)$] con una abundancia relativa de 59%; Se puede ver un pico en 208 m/z que corresponde al fragmento [$M^+ - \text{CpFeC}_5\text{H}_4$]. En el espectro también se observa el pico base en 83 m/z , que corresponde al fragmento [$M^+ - \text{Cp Fe C}_7\text{H}_{12}$].

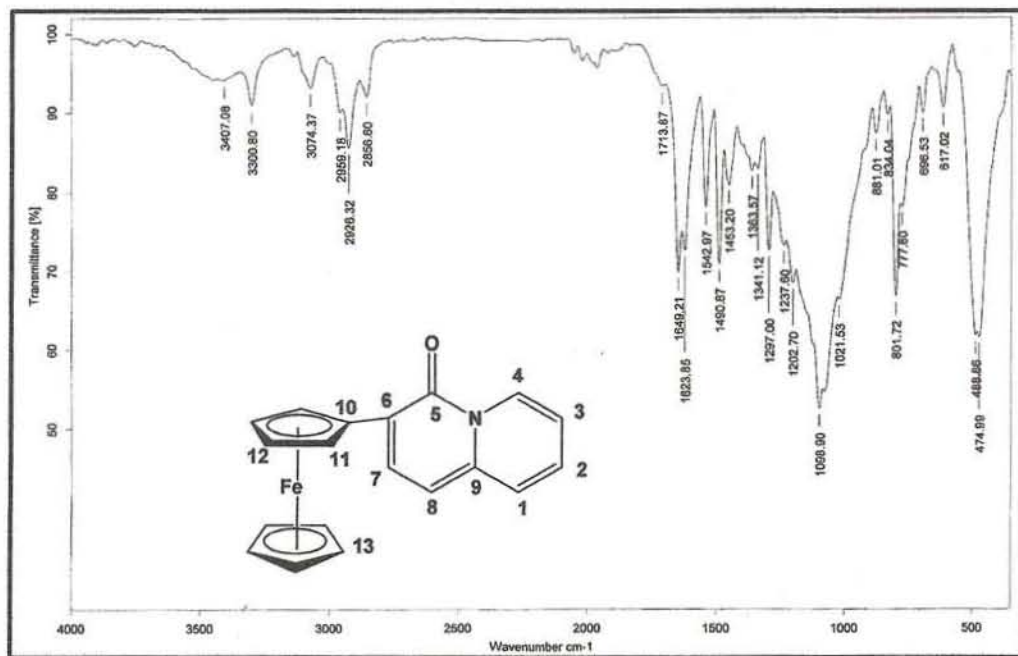


Figura 31. Espectro de IR del compuesto 5a

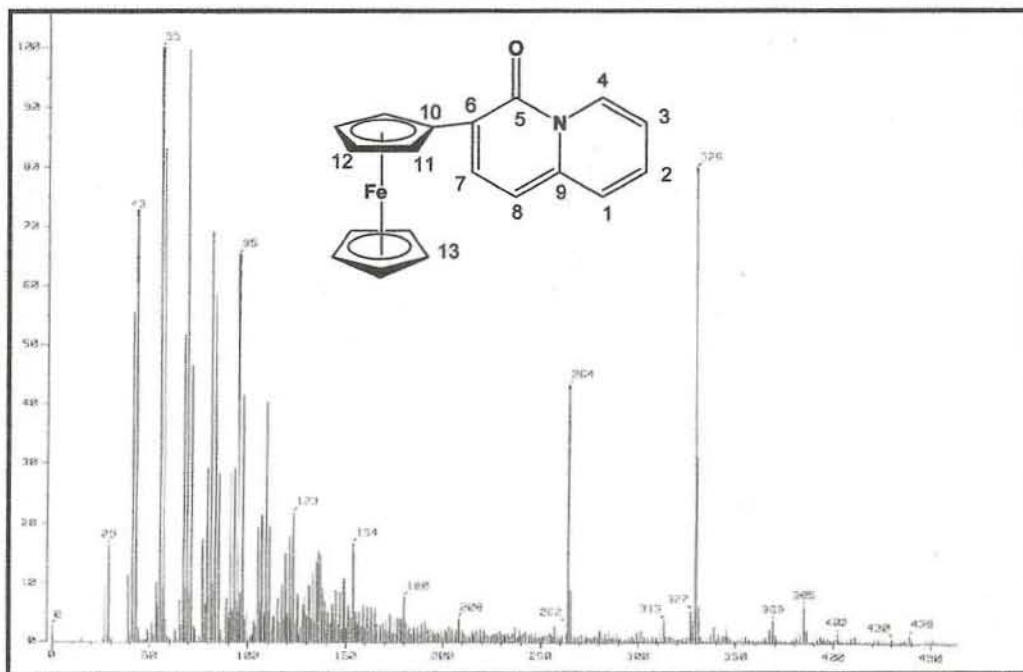
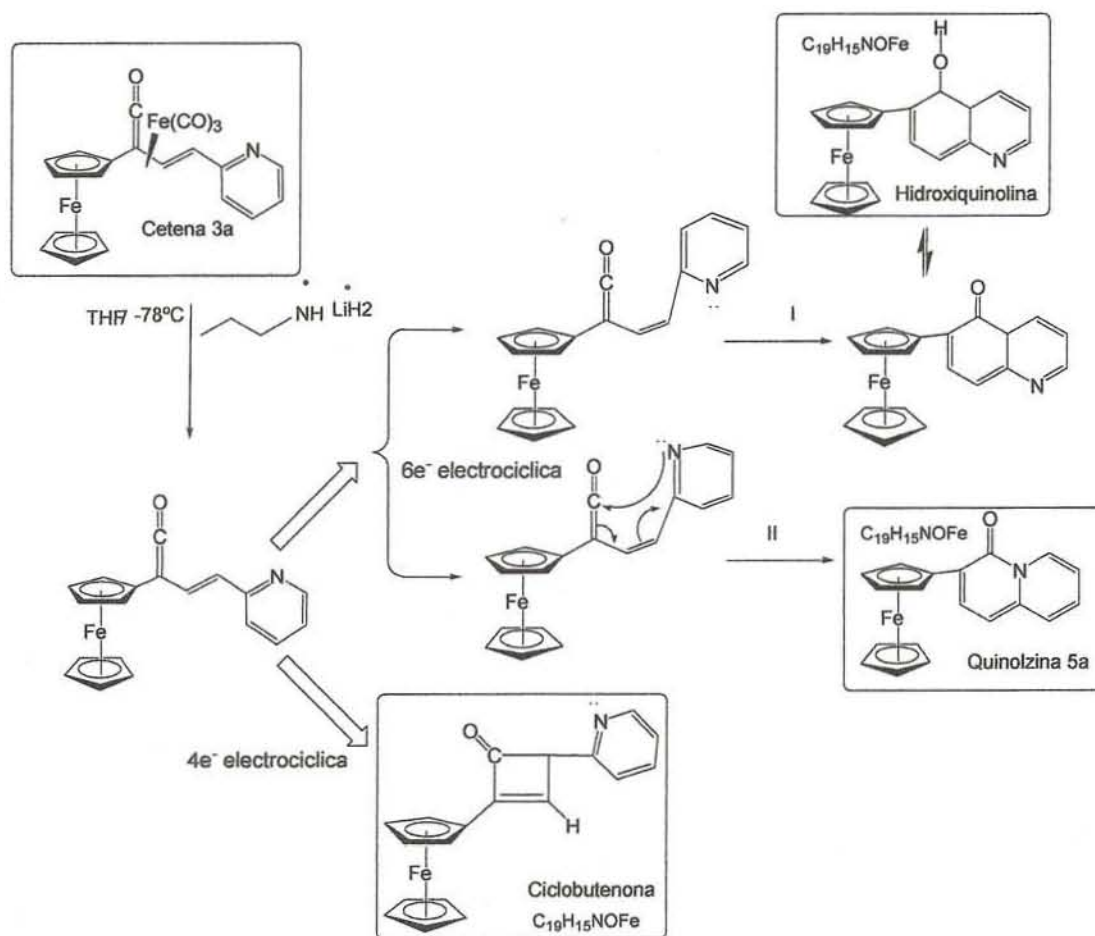


Figura 32. Espectro de Masas de 5a

De acuerdo con estas dos técnicas, se puede proponer que la formación del producto de reactividad **5a**, procede a través de un mecanismo de cierre electrocíclico de $4e^-$ ó de $6e^-$ (Esquema 25), ya que en ambos casos los productos obtenidos tendrían el mismo peso molecular, sin embargo, la información obtenida del espectro de masas no es suficiente en la toma de decisiones y se requiere utilizar otras técnicas espectroscópicas para asignar la estructura correcta.



Esquema 25. Cierre electrocíclico de cetena **3a** promovida por amiduro de *n*-propilamina

Con base al análisis anterior, se puede realizar una clara distinción entre ambos productos, ya que en el caso de cierre electrocíclico de $4e^-$ se genera como producto una ciclobutenona, pero con ayuda de los espectros de RMN de ^{13}C y ^1H se pudo inferir que el producto **5a** proviene de cierre electrocíclico de $6e^-$, en donde es posible la formación de dos cicloaductos, por un lado una quinolizina (II) y por el otro una hidroxiquinolina(I), en este caso el espectro de IR fue crucial para saber que se trataba de una quinolizina.

A continuación se detalla la información espectroscópica que permitió llegar a esta conclusión. En el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de **5a**, (Figura 33) se presentan señales en 7.43; 7.29; 7.00; 9.21; 6.66; 7.92; ppm; que corresponden a los hidrógenos de H1; H-2; H-3; H-4; H-7; H-8 de la quinolizina respectivamente; también se pueden observar las señales de los átomos de hidrógeno del ciclopentadienilo sustituido en 5.12 y 4.36 ppm para los H-11 y H-12 respectivamente. Así como la señal de los hidrógenos H-13 que corresponde a ciclopentadienilo no sustituido, en 4.08 ppm.

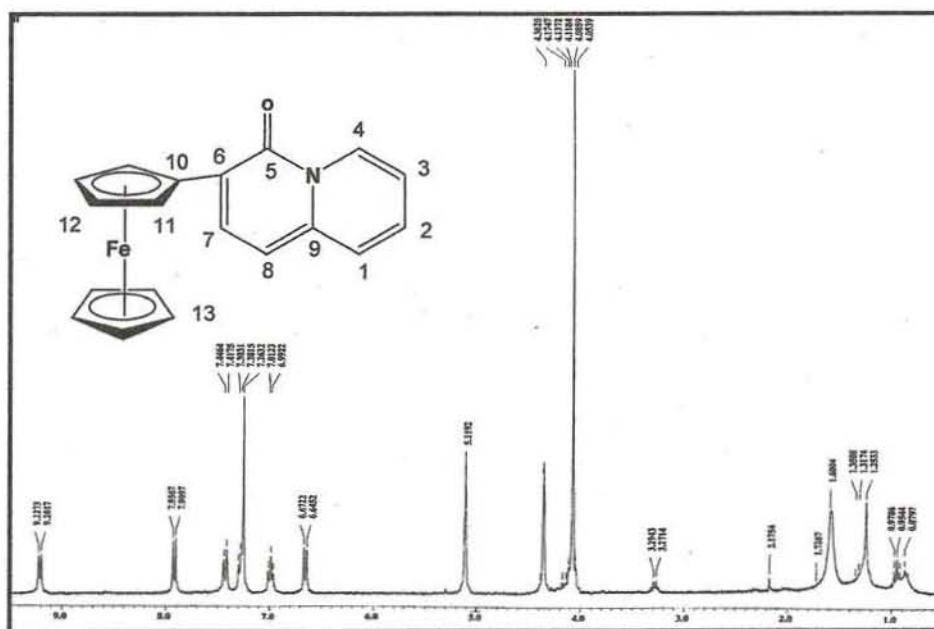


Figura 33. Espectro de de RMN ^1H de **5a**

En el espectro de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de **5a** (Figura 34), se observan las señales a 125.6; 127.9; 115.3; 127.1; 119.3; 156.1; 140.4; 103.4; 134.3 y 119.2 que corresponden a los carbonos C-1; C-2; C-3; C-4; C-5; C-6; C-7, C-8 y C-9; de la quinolizina, respectivamente. De estas señales, los valores de C-5 y C-9 nos permitieron asignar la estructura de **5a** como un producto de una reacción de cierre electrocíclico. Además de la información anterior, otras señales que complementaron esta asignación son las siguientes: se pueden ver señales en 68.9, 68.0 y 82.6 ppm que corresponden a los carbonos C-11, C-12 y C-10 del ciclopentadienilo del ferroceno monosustituído; así como la señal en 69.5 ppm, que se asigna al C-13 del ciclopentadienilo no sustituido del ferroceno.

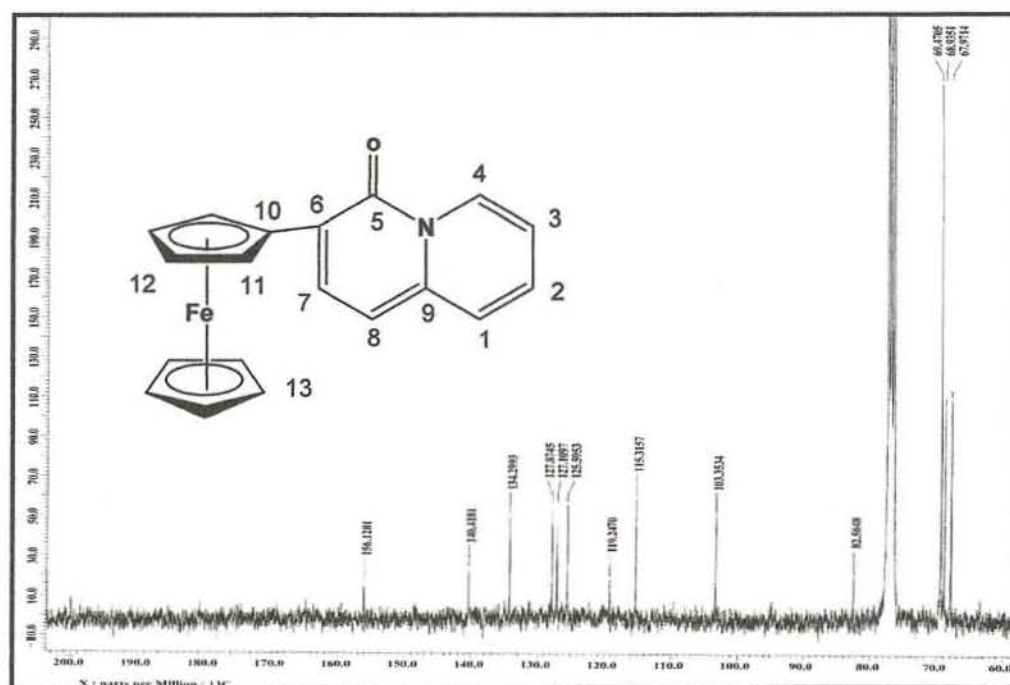


Figura 34. Espectro de RMN ^{13}C de **5a**

Con base a lo anterior se confirma la identidad del compuesto **5a** como un producto de cierre electrocíclico de $6e^-$ en donde la cetena **3a** se descoordina presumiblemente por la acción del *n*- propilamiduro de litio para formar el sistema heterocíclico de quinolizina, a temperatura ambiente. El rendimiento de esta reacción es del 44.36 %.

Al hacer la comparación entre los ensayos de reactividad A y B se puede inferir que al aumentar el carácter nucleofílico de la amina, se altera el curso de la reacción, lo que permite la síntesis de ferrocenilquinolizinas empleando como sustrato a complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de vinilcetenas.

Conclusiones

Se logró llevar a cabo la síntesis, purificación e identificación de una ferrocenilpropenona **1a**, en excelente rendimiento, a partir de una reacción de condensación aldólica.

Se sintetizó, purificó e identificó un complejo η^2 -[Fe(CO)₄] **2a** con buenos rendimientos a partir de la reacción entre un ligante α,β -insaturado y Fe₂(CO)₉.

Se obtuvo el único ejemplo en la literatura de una ferrocenilcetena **3a**, de valencia mixta, a partir de un complejo η^2 -[Fe(CO)₄] con una base fuerte, como Metil Litio, en atmosfera de CO, el cual es un compuesto sólido cristalino estable.

Se lograron identificar, purificar y caracterizar los productos de reacción **4a** y **5a** obtenidos a partir de una ferrocenilcetena y una amina primaria.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por técnicas espectroscópicas convencionales (RMN ¹H, ¹³C, IR, EM) y se obtuvieron cristales adecuados para la determinación de difracción de rayos X, en el caso de los compuestos **2a** y **3a**, que permitieron confirmar sus estructura.

Se desarrolló una metodología experimental apropiada para sintetizar ferrocenil quinolizinas, a partir de ferrocenil cetenas y amiduros de litio vía reacciones de cierre electrocíclico de 6e⁻

Apéndice Resumen espectroscópico

A .Datos espectroscópicos del ligante 1a



Datos del compuesto

Fórmula molecular: $C_{18}H_{15}FeNO$

Masa molecular: 317 g/mol

Punto de descomposición: 160 °C

Color: morado intenso

Apariencia: sólido cristalino

Espectroscopia

IR ($CHCl_3$) cm^{-1} : 1656 (C=O); 1064 y 1583 (C=C)

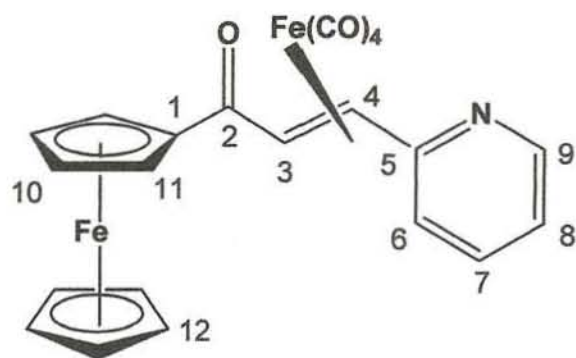
EM-IE m/z (% a.r.): 317 [M^+] (100%); 252 [$M^+ - C_5H_5$] (17%); 185 [$M^+ - C_8H_6NO$] (6%)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) ppm: 193.3 (C^2); 153.6 (C^5); 150.2 (C^9); 139.2 (C^4); 136.9 (C^8); 126.7 (C^3); 124.2 (C^7); 80.6 (C^1); 73.1 y 70.0 (C^{10} y C^{11}), 70.3 (C^{12})

RMN 1H ($CDCl_3$) ppm: 8.67 (s, 1H, H^9); 7.71 (m, 2H, H^4 y H^8); 7.67 (sa, 1H, H^3); 7.44 (d, 1H, H^6); 7.27 (Sa, 1H, H^7); 4.96 (S, 2H, H^{10}); 4.59 (s, 2H, H^{11}); 4.21 (S, 5H, H^{12})

B. Datos espectroscópicos del complejo 2a

Fórmula desarrollada



Complejo 2a

Datos del compuesto

Fórmula molecular: $C_{22}H_{15}NO_5Fe_2$

Masa molecular: 485 g/ mol

Punto descomposición 180 °C

Color: naranja

Apariencia: sólido cristalino

Análisis Elemental

<i>Teórico</i>	<i>Experimental</i>
Nitrógeno (%) 2.89	Nitrógeno (%) 2.67
Carbono (%) 54.43	Carbono (%) 54.65
Hidrógeno (%) 3.09	Hidrógeno (%) 3.39

Espectroscopia

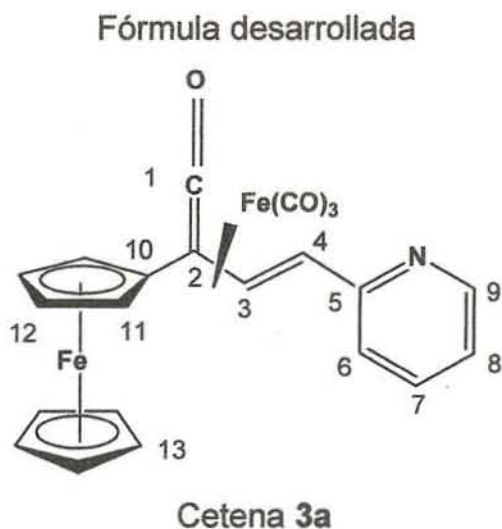
IR (KBr) cm^{-1} : 3064 (sp^2-H); 2092, 2027 y 1974 (M-CO); 1629 (C=O)

EM-IE m/z (%a.r.): 485 [M^+] (1%); 457 [M^+-CO] (30%); 429 [M^+-2CO] (4%); 401 [$M-3(CO)$] (5%); 373 [$M-4(CO)$] (12%); 317 [$M+-Fe(CO)_4$] (100%)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) ppm: 206.8 y 200.3 (M-CO); 189.2 (C^2); 161.1 (C^5); 149.1 (C^9); 136.1 (C^8); 123.1 (C^6); 121.2 (C^7); 79.8 (C^1); 72.5, 72.2, 70.7 y 68.7 (C^{11} , C^{10} , $C^{10'}$ y $C^{11'}$), 70.3 (C^{12}); 56.4 y 51.9 (C^4 y C^3)

RMN 1H ($CDCl_3$) ppm: 8.4 (sa, 1H, H^9); 7.6 (sa, 1H, H^8); 7.42 (m, 1H, H^6); 7.03 (sa, 1H, H^7); 5.27 y 4.29 (sistema AB, 2H, $J = 8.25$ Hz, H^3 y H^4); 5.05- 4.96 (m, 2H, H^{10} y H^{11}); 4.59 (s, 5H, H^{12})

C. Datos espectroscópicos de la cetena 3a



Datos del compuesto

Fórmula molecular: $C_{22}H_{15}NO_4Fe_2$

Masa molecular: 469 g/ mol

Punto descomposición 192°C

Color: naranja

Apariencia: sólido cristalino

Análisis Elemental

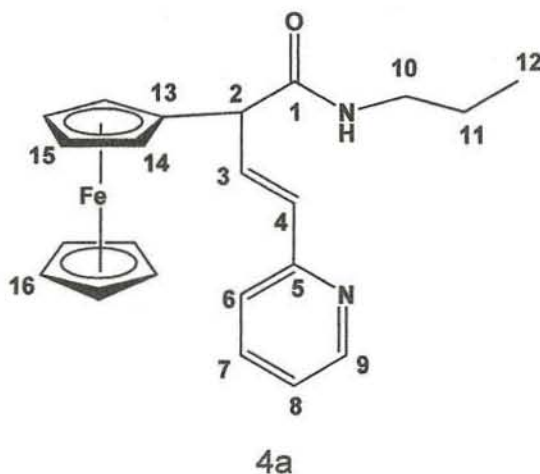
Teórico	Experimental
Nitrógeno (%)2.89	Nitrógeno (%) 2.54
Carbono (%)54.43	Carbono (%) 59.11
Hidrógeno (%)3.09	Hidrógeno (%) 4.16

Espectroscopia

IR (KBr) cm^{-1} : 2050 y 2001 [M-CO]; 1765 (C=C=O)EM-IE m/z (%a.r.): 469 [M^+] (3%); 441 [M^+-CO] (5%); 413 [M^+-2CO] (7%); 357 [$M^+-Fe(CO)_2$] (6%); 329 [$M^+-Fe(CO)_3$] (95%); 264 [$M^+-Cp-Fe(CO)_3$] (100%)RMN ^{13}C (CDCl₃) ppm: 234.29 (M-CO); 157.9 (C⁵); 149.8 (C⁹); 136.8 (C⁷); 123.0 (C⁶); 121.7 (C⁸); 93.3 (C³); 75.6 (C¹⁰); 70.4 (C¹²); 70.3 (C^{12'}); 69.9 (C¹³); 69.2 (C^{11'}); 65.9 (C¹¹); 56.8 (C⁴); 55.2 (C²);RMN 1H (CDCl₃) ppm: 8.61 (d, 1H, $J=3.99$ Hz, H⁹); 7.58 (td, 1H, $J=1.8$ Hz, $J=6.78$ Hz H⁷); 7.23 (td, 1H, H⁶); 7.16 (t, 1H, H⁸); 7.14 y 3.23 (sistema AB, 2H, $J=8.4$ Hz, H³ y H⁴); 4.72 (t, 1H, H¹¹); 4.44 (m, 1H, H^{11'}); 4.37 (m, 1H, H¹²); 4.29 (m, 1H, H^{12'}); 4.24 (s, 5H, H¹³);

D. Datos espectroscópicos del producto de la Prueba A de reactividad, **4a**

Fórmula desarrollada



Datos del compuesto

Fórmula molecular:

$C_{22}H_{24}N_2OFe$

Masa molecular: 388 g/mol

Color: Morado

Apariencia: solido

Espectroscopia

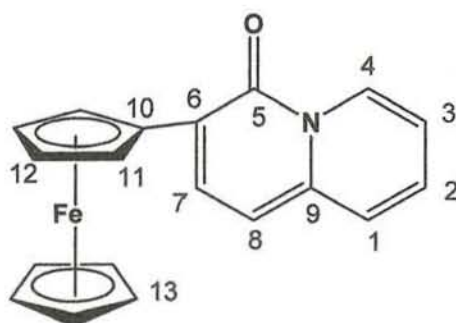
IR ($CHCl_3$) Película cm^{-1} : 1671 (R-C=O-NH); 3425 (N-H)

IR ($CHCl_3$) Solución cm^{-1} : 1654 (R-C=O-NH); 3239 (N-H)

EM-IE m/z (%a.r.): 388 [M^+] (100%); 329 [$M^+ - NH - C_3H_7$] (55%); 264 [$M^+ - Cp(C_5H_5)$] (52%); 236 [$M^+ - C=O$] (21%); 180 [$M^+ - Fe$] (25%); 121 [$M^+ - NH - C_3H_7$] (12%); [$M^+ - Cp(C_5H_5)$] (5%)

E. Datos espectroscópicos del producto de la Prueba B de reactividad, **5a**

Fórmula desarrollada



5a

Datos del compuesto

Fórmula molecular:

$C_{19}H_{15}NOFe$

Masa molecular: 329 g/mol

Punto descomposición 210 °C

Color: Vino

Apariencia: solido cristalino

Espectroscopia

IR ($CHCl_3$) cm^{-1} : 1649 (C=O) ;1363 (O=C-N), 3300(N-R₃);

EM-IE m/z (%a.r.): 329 [M^+] (70%); 264[M^+ -Cp(C₅H₅)] (59%); 208[M^+ -Fe] (4%); 180[M^+ -C=O] (8%); 83 [M^+ -C₇H₁₂] (100%)

RMN ¹³C (CDCl₃) ppm: 156.13 (C⁵); 140.42 (C⁶); 134.30 (C⁸); 127.49 (C³); 127.1 (C⁴); 125.6 (C¹). 119.2(C⁹). 115.35(C³); 103.35 (C⁷); 82.56 (C¹⁰); 69.47(C¹³); 68.94 y 68-0 (C¹² y C¹¹),

RMN ¹H (CDCl₃) ppm: 9.21(d, $J=7.68$ Hz 1H, H⁴);7,92(d, $J=8.1$ Hz 1H, H⁸); 7.43; (d, $J=8.76$ Hz,1H, H¹); 7,28; (t, 1H, H²); 7,00 (t, 1H, H³); 6.66(d; $J=8.1$ Hz,1H, H⁷); 5.12 (sa, 2H, H¹¹); 4,36 (sa, 2H, H¹²); 4,08 (s, 5H, H¹³)

Bibliografía

- 1 Clayden, J.; Greeves, N.; Wothers, P. *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Estados Unidos de América, **2007**, Cap. 35 – 36
- 2 Breslow, R. *Mecanismos de Reacciones Orgánicas*, Reverte, Nueva York, **2003**, pp. 34-39.
- 3 Vollhardt, K.; Peter C, *Química Orgánica: Estructura y función 3ª*, Omega, Barcelona, **2000** Cap. 18.
- 4 Cox, P.A. en *The instant notes series Inorganic Chemistry 2ª*. Springer, Nueva York, **2000**, Vol. I, Cap.2 y 3.
- 5 McMurry, J. *Química Orgánica 7ª*, México, International Thomson Editores, **2008**, pp. 937-975.
- 6 Solomons, T. W. G. *Organic Chemistry*, 9ª. Wiley, Estados Unidos de América, **2008**. pp. 732-777.
- 7 Fieser, L. F. *Química Orgánica 2ª*. Tratados y Manuales Grijalva, México **1960** pp. 251-268.
- 8 Neckers, D C.; Doyle, M. P. *Organic Chemistry*, Library of Congress Cattaligin, Estados Unidos de America, **1977**, pp. 891-916.
- 9 Crabtree, R H. *Química Organometálica de los metales de transición*, 2ª, Wiley-Interscience Publication, Nueva York, **1994**, Capítulo 5
- 10 Morgado, J.; Chamizo, J. A. *Química Organometálica*, UNAM Facultad de Química, México **1996**, Capítulo 1-2.
- 11 Huheey, J. *Principios de estructura y reactividad Química Inorgánica* Alfa-Omega, Nueva York **1997** pp.359-442.
- 12 Davies, S.G. en *Organotransition Metal Chemistry Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Alemania, **1982**. Vol. 2, pp. 1-18.
- 13 Cano Calderón Carlos, *Nuevas reacciones del complejo tricarbnil [fenil-(2-feniletetil) cetena] de Fe(0)*. Tesis de doctorado UNAM **1993**.
- 14 Morrison, R.T., Boyd, R. N. *Química Orgánica*, 8ª, Pearson and Adison Wesley, Boston, **1998**, pp. 389,370.
- 15 Primo Yúfera, E. *Química Orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*, Reverte, Barcelona, **1994** pp 123.
- 16 Tidwell, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5778–5785.
- 17 (a) Orr, R. K.; Calter, M. A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3545–3565. (b) Borrmann, D.; Wegler, R. *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1245. (c) Borrmann, D.; Wegler, R. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1575.

- 18 Fleming, I. *Reacciones Pericíclicas*, Oxford Science Publications, Cambridge, **1998**, p.p.1-6, 57-60.
- 19 Clark, T.; Rainer K. *Libro electrónico de orbitales para el químico*; Springer, Barcelona, **2000** pp.56.
- 20 Aitken, R. A.; Kilenyi, S. N. *Asymmetric Synthesis 2^a*, Blackie Academic & Professional, Cambridge, **1992**, XI, p. 233
- 21 Taggi, A. E.; Hafez, A. M.; Wack, H.; Young, B.; Ferraris, D.; Leckta, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6626–6635.
- 22 Hofman, R. V, *Organic Chemistry: An Intermediate Text*, Oxford University Press, Estados Unidos de America, **1997** pp.180-186.
- 23 Braye, E.H.; Hubel, W. *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 178.
- 24 Ji, S.J.; Wang, S.Y.; Shen, Z.L.; Zhou, M.F. *Chin. Chem. Lett.* **2003**, *14*, 1246-1248.
- 25 Ji, S.J.; Shen, Z.L.; Wang, S.Y. *Chin. Chem. Lett.* **2003**, *14*, 663-666.
- 26 Alcock, N. W.; Richards, C. J. Thomas S. E, *Organometallics*, **1991**, *10*, 231-238.
- 27 Hegedus, L. S. *Transition metals in the synthesis of complex organic molecules* Mill Valley, California University Science, **1993**, pp 118-139.
- 28 Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 1735.
- 29 Allen, A. D.; Andraos, J.; Kresge, A. J.; McAllister, M. A.; Tidwell T. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5.