



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**NUEVOS COMPUESTOS ORGANOANTIMÓNICOS QUE CONTIENEN DERIVADOS
FERROCENÍlicos: EN BUSCA DE ANTIMONIO HIPERVALENTE.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. DIEGO PÉREZ MARTÍNEZ



TUTOR: Dr. PANKAJ SHARMA

AÑO: 2012



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, UNAM, por abrirme sus puertas y haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado.

Agradezco al Dr. Pankaj Sharma, quien, además de ser el director de ésta tesis, es una de las personas que más ha contribuido en mi formación profesional.

Mi más profundo agradecimiento a cada uno de los sinodales, Dra. Elena Ivanovna Klimova, Dr. Cecilio Álvarez Toledano, Dr. Juventino José García Alejandre, Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez y al Dr. José Luis Arias Téllez, por sus críticas, comentarios, asesoría y consejos, los cuales permitieron culminar de la mejor manera este trabajo.

Agradezco al Ing. Q. Luis Velazco Ibarra y al Dr. Francisco Javier Pérez Flores del Instituto de Química por su valiosa colaboración en la obtención de los espectros de Masas.

Agradezco al CONACyT por la beca otorgada para la realización de estudios doctorales (No. de becario: 211051).

El trabajo de investigación fue realizado en el departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química UNAM con apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico-UNAM (DGAPA), proyecto No. INPAIPA 206809-2.

Parte de los resultados de esta Tesis Doctoral se encuentran en las siguientes publicaciones científicas:

“Tris-(1,2.N,N-dimethylaminomethylferrocenyl)stibine and its heterotrimetallic complex” D. Pérez a, P. Sharma, N. Rosas, A. Cabrera, J.L. Arias, F. del Rio-Portilla, J. Vázquez, R. Gutierrez, A. Toscano, *Journal of Organometallic Chemistry* (2008), 693(21-22), 3357.

“Preparation of new 1,2-disubstituted ferrocenyl stibine derivatives containing ether/thioether pendant arm from a quaternary ferrocenyl ammonium salt” D. Pérez, P. Sharma, A. Cabrera, N. Rosas, I. Arellano, A. Toscano, S. Hernández, *Polyhedron* (2009), 28, 3115.

“Synthesis, characterization and cristal structures of 1,2-disubstituted ferrocenyl stibines” D. Pérez, P. Sharma, A. M. Ortiz, A. Cabrera, S. Hernández, A. Toscano, and R. Gutiérrez, *Zeitschrift für Naturforschung B* (2012), 67b, 36.

Parte de los resultados de esta Tesis Doctoral fue presentada en el evento Quimi-UNAM (Noviembre 2010), en la modalidad de presentación oral con el título “Nuevos dendrímeros ferrocenilestibina y su aplicación en reacciones tipo Heck”.

Abreviaturas.

ADN	Ácido Desoxirribonucleico
AE	Análisis Elemental
BTP	Bipirámide trigonal
ca.	Circa (aproximadamente)
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
Cp	Ciclopentadienilo
et al.	Et alli (y otros autores)
Et	Grupo etilo
Et ₂ O	Dietil éter
EM	Espectrometría de masas
Fc	Ferroceno
IR	Infrarojo
n-BuLi	n-butilitio
Me	Grupo metilo
p.e.	Por ejemplo
Ph	Grupo fenilo
Rac	Mezcla racémica
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RPECV (MRPECV)	Repulsión de Pares Electrónicos de la Capa de Valencia
EM	Espectrometría de Masas
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	N,N,N'N'-tetrametiletilendiamina
t-BuLi	Terc-butilitio
UV/Vis	Ultravioleta Visible
Å	Amstrong
s	Singulete
d	Doblete
m	Multiplete

Índice.

Capítulo I Introducción

1.- Generalidades del ferroceno.	
1.1 Descubrimiento.	1
1.2 Propiedades estructurales.	1
1.3 Propiedades electroquímicas.	3
1.4 Reactividad.	3
1.5 Quiralidad.	5
1.6 Aplicaciones como ligantes en catálisis.	6
2.- Hipervalencia	
2.1 Origen del término y uso.	7
2.2 Notación N-X-L.	8
3.- Quiralidad axial.	9
3.1 Quiralidad helicoidal.	10
4.- Compuestos Organoantimónicos.	10
4.1 Química de coordinación de compuestos estibínicos.	14

Capítulo II Objetivos e hipótesis

1.- Objetivos e hipótesis.	15
---------------------------------	----

Capítulo III Compuestos organoantimónicos trisustituídos con un sustituyente derivado de ferroceno conteniendo la fracción $-\text{CH}_2\text{XR}$ (X = N, O, S)

1.- Síntesis general.	16
1.1 Síntesis de difenil- 2(2-formilfenoximetil) ferrocenil estibina 2	17
1.2 Síntesis de difenil 2(2-acetilfenoximetil) ferrocenil estibina 3	19
1.3 Síntesis de difenil -2(3-acetilfenoximetil) ferrocenil estibina 4	21
1.4 Síntesis de difenil 2-(fúril-2-metiltio) metilferrocenil estibina 5	23
1.5 Síntesis de difenil 2-(fúrilmetilaminometil) ferrocenil estibina 6	25
1.6 Síntesis de bis (2-difenilestibinilferrocenil)dimetil (2-fúril) metilamina 7	27
1.7 Síntesis de difenil 2-(1-hidroxi-2-butanimino)-N- metilferrocenil estibina 8	27
2.- Resultados y discusión.	30

Capítulo IV Compuestos de antimonio (III) con dos y tres sustituyentes derivados de ferroceno conteniendo la fracción $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$

1.- Síntesis general.....	36
1.1 Síntesis general de los compuestos organoantimónicos	36
1.2 Síntesis general de los compuestos de coordinación.....	36
1.3 Síntesis de cloro bis-2 (N, N-dimetilaminometil) ferrocenil estibina 9	36
1.4 Síntesis de tris {2-(N,N-dimetilaminometil)ferrocenil} estibina 10	39
1.5 Síntesis de cis-dicloro tris-2(N,N-dimetilaminometil)ferrocenilestibino-N,Sb) platino(II) 11	42
1.6 Síntesis de Cloro (2-N,N-dimetilaminometilferrocenil) trifenilestibino paladio (II) 12	44
2.- Resultados y discusión.....	46

Capítulo V Compuestos organoantimónicos con sustituyentes derivados de ferroceno conteniendo la fracción $-\text{CH}_2\text{OR}$

1.- Síntesis	
1.1 Síntesis de difenil-(2-acetoximetil)ferrocenil estibina 13	52
1.2 Síntesis de difenil-(2-hidroximetil)ferrocenil estibina 14	55
1.3 Síntesis de Dicloro [(difenil-(2-acetoximetil)ferrocenil estibino] platino(II) 15	57
1.4 Síntesis de Dicloro[(difenil(2-hidroxiferrocenil))-estibino]platino(II) 16	57
2.- Resultados y discusión.	58

CAPÍTULO VI Compuestos organoantimónicos con sustituyentes derivados de ferroceno conteniendo la fracción $-\text{COH}$

1.- Síntesis general.....	62
1.1 Síntesis de tris (1'-formil) ferrocenil estibina 17	62
1.2 Síntesis de bis (1'-formil) ferrocenil fenil estibina 18	65
1.3 Síntesis de Difenil (1'-formil) ferrocenil estibina 19	65
2.- Resultados y discusión.....	66

Capítulo VII Compuestos ferrocénlicos disustituídos con $-SbPh_2$ conteniendo la fracción $-CH(C_6H_4COR) / -CHRNR'R''$

1.- Síntesis general

1.1 Síntesis de compuestos ferrocénlicos disustituídos con $-SbPh_2$ conteniendo grupos del tipo $-CHRNR'R''$	69
1.2 Síntesis de compuestos ferrocénlicos disustituídos con $-SbPh_2$ conteniendo grupos del tipo $-CH(C_6H_4COR)$	69
1.3 Síntesis de 1,1'-(difenilestibinil)-2-(N,N-dimetilaminometil)ferroceno 20	69
1.4 Síntesis de yoduro de 1,1'-(difenilestibinil)-2-(N,N,N-trimetilaminometil)ferroceno 21	70
1.5 Síntesis de 1,1'-(difenilestibinil),2-(2-formilfenoximetil) ferroceno 22	73
1.6 Síntesis de 1,1'-(difenilestibinil), 2-(2-acetilfenoximetil) ferroceno 23	73
1.7 Síntesis de 1,1'-(difenilestibinil), 2-(3-acetilfenoximetil) ferroceno 24	76
2.- Resultados y discusión.....	76

Capítulo VIII Compuestos organoantimónicos con sustituyentes derivados de ferroceno conectados a través de un núcleo orgánico.

1.- Síntesis general.....	80
1.1 Síntesis de N1,N2-bis {2-(difenilestibinil) ferrocenilmetil} etilendiamina 25 ..	80
1.2 Síntesis de N1,N2-bis [1,1'-bis(difenilestibinil) ferrocenil] metiletildiamina 26	81
1.3 Síntesis de tris-N1,N1,N2{1-(difenilestibinilferrocenil)metil] aminopropil-N2-aminopropil-1,4-butanodiamina 27	82
2.- Resultados y discusión.....	82

Capítulo IX Conclusiones

1.- Conclusiones.	84
------------------------	----

Capítulo X Referencias.

1.- Referencias.	85
-----------------------	----

Apéndice: Artículos publicados.....	87
--	----

Apéndice: Espectroscopía selecta.....	104
--	-----

Capítulo I

Introducción

1. Generalidades del Ferroceno

1.1 Descubrimiento

El ferroceno fue descubierto de manera accidental por Peter L. Pauson y Tom Kealy en 1951 cuando intentaban el acoplamiento reductivo del reactivo de Grignard bromuro de ciclopentadienyl magnesio en presencia de cloruro férrico. La estructura única tipo sándwich del ferroceno fue sugerida en 1952, poco después de su descubrimiento, por Geoffrey Wilkinson e independientemente por Ernst Otto Fisher, y fue eventualmente confirmada por cristalografía de rayos X en 1954 [1].

El ferroceno comprende un ión ferroso (Fe^{2+}) coordinado a dos anillos ciclopentadienilo (Cp). Los orbitales d del Fe^{2+} están coordinados con los orbitales π de los dos radicales ciclopentadienilo para formar la estructura tipo sándwich característica. Es estable a altas temperaturas y no es afectado por el agua ni por ácidos o bases fuertes.

1.2 Propiedades estructurales

Los anillos ciclopentadienilo poseen esqueletos C_5 paralelos y equidistantes al átomo de Fe. El espacio interanular en el ferroceno es de 3.32 \AA y la distancia del enlace Fe—C es de 2.04 \AA . En general, las distancias de los enlaces C—C son esencialmente iguales (entre 1.423 y 1.440 \AA). Los dos anillos ciclopentadienilo del ferroceno pueden estar orientados tanto en una conformación eclipsada (D_{5h}) o alternada (D_{5d}). La energía para la barrera rotacional sobre el eje metal-ciclopentadienilo es muy pequeña (3.8 kJ/mol), sin embargo, estudios teóricos demuestran que la forma eclipsada del ferroceno es ligeramente más estable (2.78 kJ/mol) que la forma alternada. [2]. El ferroceno en estado sólido presenta una transición de fase a una temperatura inferior a 164 K cristalizando en el sistema triclinico con una conformación pseudo-eclipsada, desviada $\delta = 9^\circ$. En la figura 1.1 se define el ángulo δ y las distancias más características. Por debajo de 110 K el ferroceno cristaliza en un sistema ortorrómbico con una conformación totalmente eclipsada y simetría molecular D_{5h} [3]. Se ha encontrado por difracción electrónica (fase gaseosa) y por difracción de neutrones (fase cristalina) que los átomos de hidrógeno en el ferroceno se encuentran desviados cerca de 3° fuera del plano C_5 hacia el átomo de hierro. Ésta inclinación permite un mejor traslape entre los orbitales C ($2p$) y los orbitales del metal.

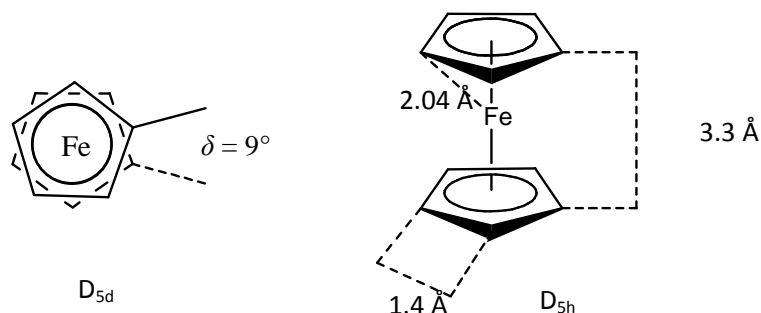


Figura 1.1. Estructuras pseudo-eclipsada y eclipsada del ferroceno.

Existe una mínima diferencia en la estructura electrónica entre las simetrías D_{5d} y D_{5h} . La mayoría de la literatura emplea el grupo puntual D_{5d} pues permite un mejor entendimiento de la correspondencia de simetrías de los orbitales de los ciclopentadienilos con los orbitales del metal. Por lo anterior, es posible realizar una correlación entre ambas simetrías para generar un diagrama cualitativo de orbitales moleculares. La tabla 1.1 presenta la correlación entre las etiquetas empleadas para las simetrías D_{5d} y D_{5h} . La figura 1.2 muestra una representación de los orbitales moleculares π de los ciclopentadienilos con etiquetas de simetría D_{5h} . La Figura 1.3 muestra un diagrama cualitativo de orbitales moleculares en donde los orbitales π de los dos ciclopentadienilos se combinan para formar las combinaciones lineales adaptadas por simetría (mostradas del lado izquierdo de la figura). Los orbitales del metal muestran la designación de simetría D_{5d} .

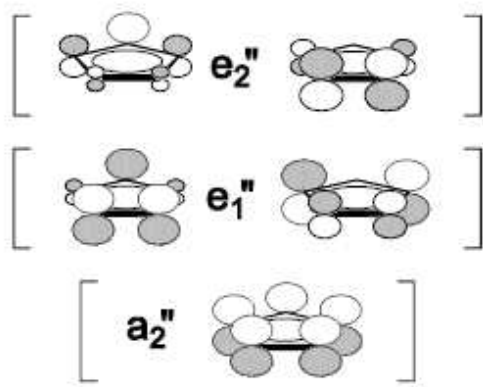


Tabla 1.1

D_{5d}	D_{5h}
a_{1g}	a_1'
a_{2g}	a_2'
e_{1g}	e_1'
e_{2g}	e_2'
a_{1u}	a_1''
a_{2u}	a_2''
e_{1u}	e_1''
e_{2u}	e_2''

Figura 1.2. Orbitales moleculares π (simetría D_{5h}).

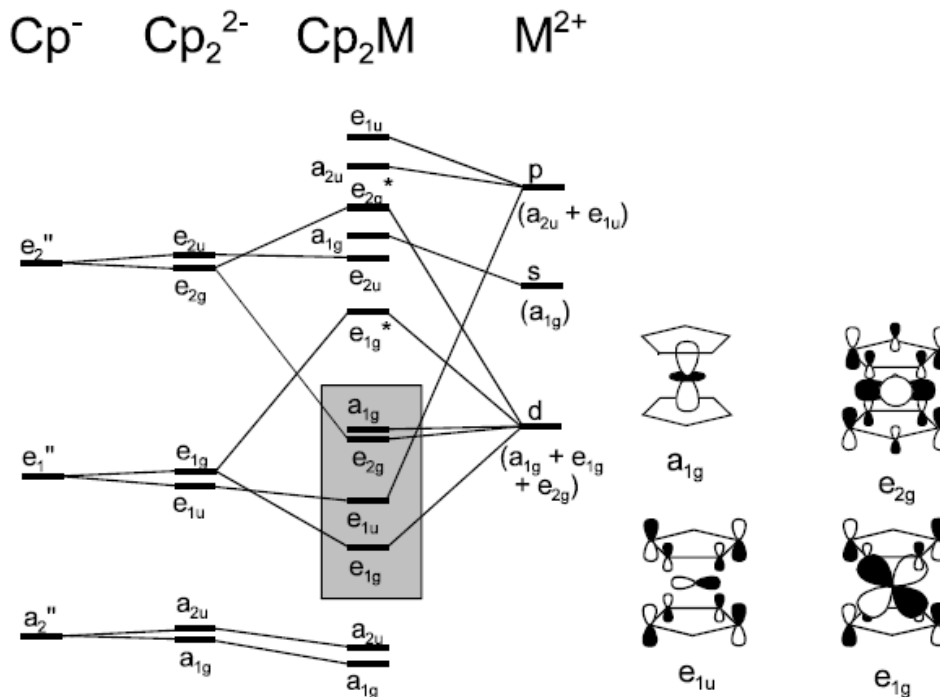


Figura 1.3. Diagrama cualitativo de orbitales moleculares. Para el ferroceno, los orbitales base del metal a_{1g} y e_{2g} están ocupados.

1.3 Propiedades electroquímicas

El ferroceno se puede oxidar fácilmente en disolución aún con reactivos como HNO_3 , FeCl_3 , I_2 , Ag^+ y N-bromosuccinamida, para dar un catión ferricinio de color verde-azul en disoluciones diluidas o rojo-sangre en disoluciones concentradas [4], en la figura 1.2 se esquematiza este proceso. La solubilidad del ferricinio depende del contra ión utilizado siendo en cualquier caso mucho más insoluble que el ferroceno.

Las sales de ferricinio son utilizadas como agentes oxidantes, debido en parte a que el producto de reacción (ferroceno) es lo suficientemente inerte y bastante fácil de separar de productos iónicos. Los sustituyentes de los grupos ciclopentadienilo alteran el potencial redox: grupos electroattractores cambian el potencial en dirección catódica, mientras que grupos electrodonadores cambian el potencial en dirección anódica. Por lo anterior, el compuesto decametilferroceno es mucho más fácilmente oxidado que ferroceno. El ferroceno es frecuentemente utilizado como estándar interno para la calibración de potenciales redox en electroquímica no acuosa.

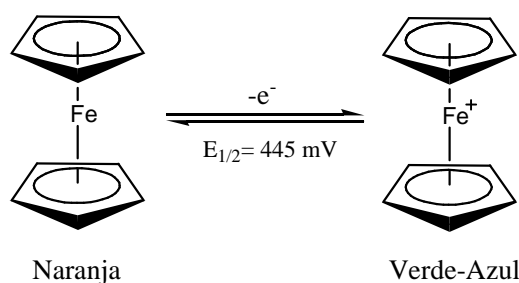


Figura 1.4. Proceso redox en el ferroceno.

1.4. Reactividad

Una de las características fundamentales del ferroceno es que se comporta como un sistema aromático, debido a la aromaticidad proporcionada por los anillos ciclopentadienilo. De este modo la química orgánica del ferroceno se basa y se puede predecir en términos de la aromaticidad de los anillos ciclopentadienilo. Es importante resaltar que la estabilidad del ferroceno bajo condiciones de reacción violentas hace muy extensa su utilización. En la figura 1.5 se muestran algunas de las reacciones más significativas del ferroceno.

Las reacciones de metalación son muy importantes en la química del ferroceno por la diversidad de intermediarios en la formación de una gran variedad de derivados. Los metales alcalinos en general son buenos candidatos para producir la metalación del ferroceno, entre ellos hay que destacar los derivados alquílicos de litio, como se describe en la figura 1.6.

Las monometalaciones utilizando RLi son muy sencillas aunque los protones del anillo ciclopentadienilo no son muy ácidos. El principal inconveniente es la formación de productos 1,1'-disustituídos. Si el producto deseado es 1,1'-disustituído exclusivamente, se puede emplear TMEDA (N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina), que forma un complejo con el litio lo que conduce a la formación del producto disustituído.

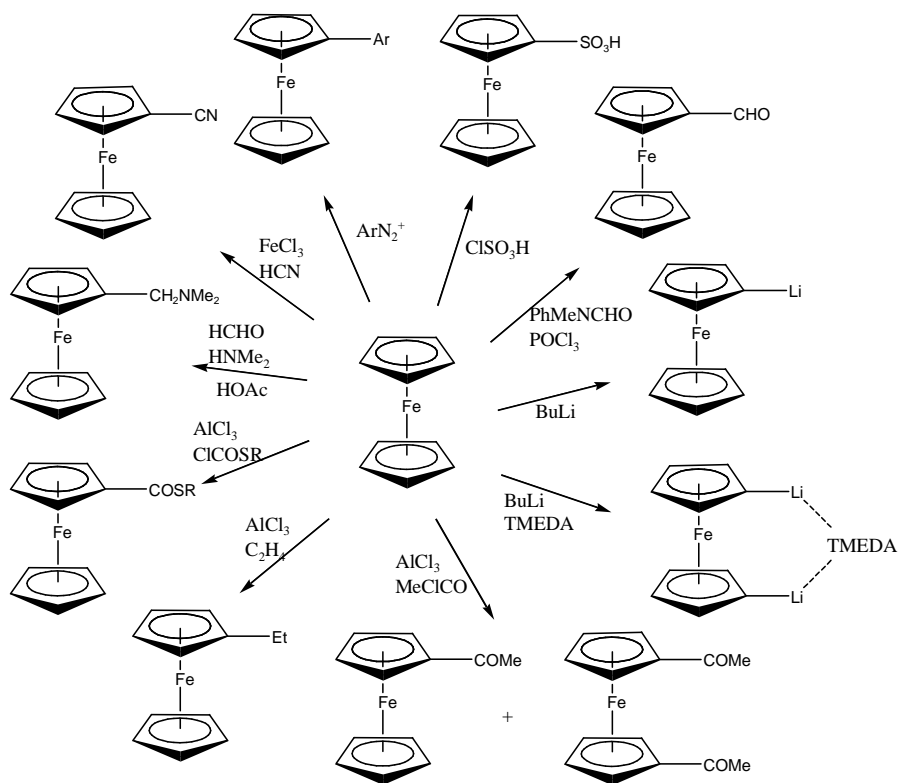


Figura 1.5. Reacciones representativas del ferroceno.

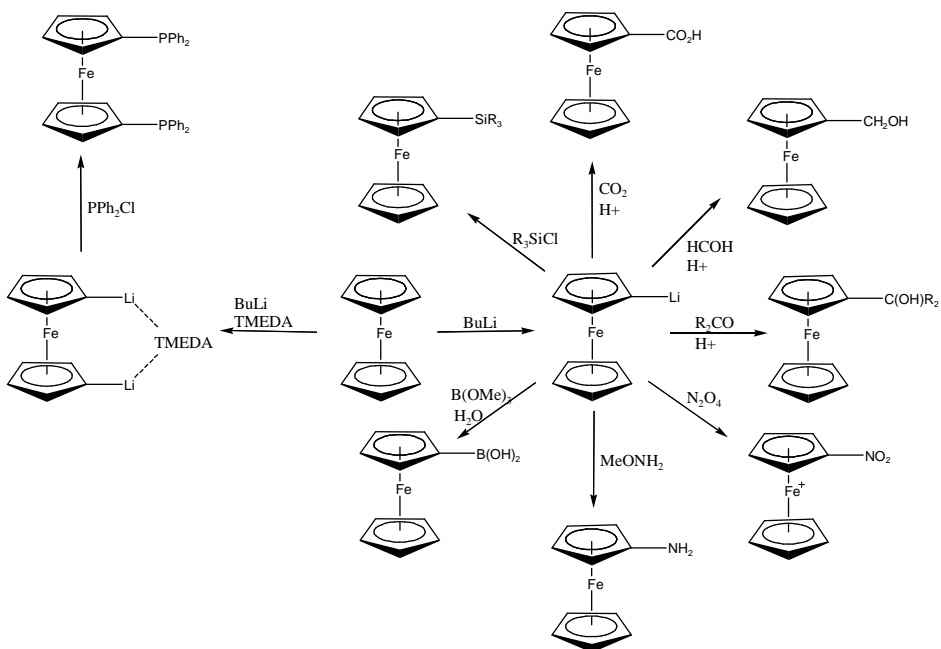


Figura 1.6. Metalación y derivados del ferroceno.

Experimentalmente se ha observado que los sustituyentes alquílicos reducen la acidez del resto de protones de los ciclopentadienilos. Por ello, cuando se metala un ferroceno monoalquilado la sustitución se produce en las posiciones homo-3,4 o en el anillo Cp que no está sustituido (hetero). Las posiciones adyacentes al sustituyente alquílico son las menos reactivas. Sin embargo si el sustituyente posee un par de electrones no enlazante, la sustitución se produce predominantemente en la posición 2 (orto). En la figura 1.7 se describen las posibles orientaciones en la metalación. Este hecho se atribuye a una interacción intramolecular entre el átomo de litio y el par de electrones libre, produciendo de este modo un mecanismo orientativo.

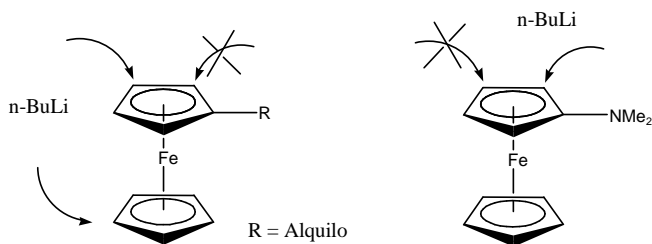


Figura 1.7. Efecto orientativo de los sustituyentes en el ferroceno.

1.5. Quiralidad

Estudios de reactividad con ferroceno ponen de manifiesto que su comportamiento es en muchos aspectos similar al de los sistemas aromáticos. Sin embargo la estereoquímica del ferroceno es muy diferente. En concreto los derivados del ferroceno con al menos dos sustituyentes diferentes en el mismo anillo no son superponibles con su imagen especular, es decir, son quirales. El primer compuesto que se sintetizó de este tipo fue el ácido 3,1'-dimetilferrocenocarboxílico en 1962 [5].

Hoy en día existe aún cierta controversia a la hora de asignar la nomenclatura de los enantiómeros en los metalocenos, si bien son dos los procedimientos más empleados. En primer lugar el trabajo desarrollado por K. Schlögl sugiere que este tipo de isomería es un ejemplo de quiralidad plana [6]. Los índices quirales se pueden asignar del siguiente modo. El observador tiene que colocar la molécula de modo que el anillo Cp sustituido esté más cercano a él. Luego los sustituyentes se ordenan siguiendo las reglas de prioridad de Cahn-Ingold-Prelog (CIP) y finalmente si la rotación se produce en el sentido de las agujas del reloj se dice que es R y, si es al contrario, se indica como S, como se ilustra en la figura 1.8.

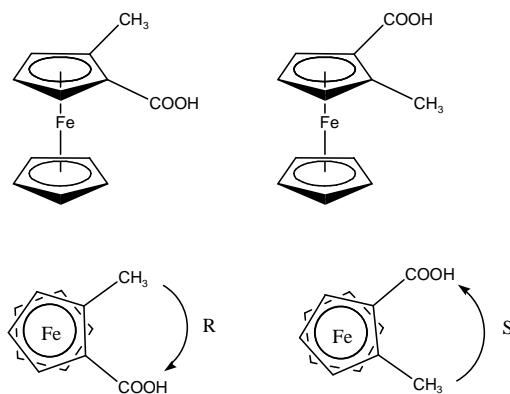


Figura 1.8. Enantiómeros del ácido 2-metilferrocenocarboxílico.

Otro modo utilizado en la nomenclatura de estos sistemas se debe a Cahn-Ingold-Prelog en su tratado básico sobre estereoquímica de 1966 [7]. La sugerencia de estos autores es reducir la quiralidad plana del ferroceno a una quiralidad central, considerando enlaces simples entre los átomos de carbono del anillo y el hierro. De este modo puede observarse que cada uno de los carbonos sustituidos de los anillos Cp forma un tetraedro distorsionado. El carbono que se utiliza para describir la quiralidad es aquel que está enlazado al grupo de mayor prioridad como se muestra en la figura 1.9.

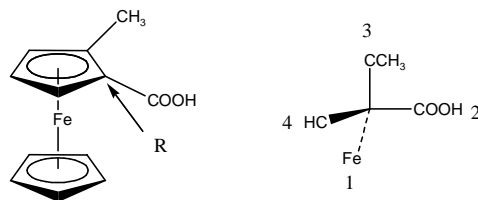


Figura 1.9. Nomenclatura según el modelo CIP.

Hay que destacar que dependiendo del sistema utilizado se llega a soluciones opuestas. En muchos de los trabajos sobre ferrocenos quirales se utiliza la quiralidad plana, pero no es una nomenclatura general, de modo que para evitar confusiones es conveniente hacer referencia al sistema de nomenclatura utilizado, haciendo uso de subíndices (Sp o Rp).

1.6 Aplicaciones como ligantes en catálisis

Existe una gran variedad de catalizadores derivados de metales de transición que tienen muchas aplicaciones, sobretodo en química orgánica. Entre ellos cabe destacar la utilización de ligantes de ferroceno quirales. Estos compuestos han demostrado ser muy eficaces en reacciones asimétricas como por ejemplo en la síntesis de péptidos estereoselectiva y en transaminaciones y condensaciones asimétricas.

Entre los derivados del ferroceno más ampliamente utilizados en catálisis se encuentran las ferrocenilfosfinas quirales. Su importancia reside en la en un conjunto de características que difícilmente puede encontrarse en otros ligantes fosfina quirales: i) fácil introducción de grupos funcionales en la posición del ferrocenilmetilo; ii) poseen la quiralidad impuesta por el ferroceno; iii) modos sintéticos de preparación relativamente sencillos; iv) la coloración del ferroceno permite que la purificación por columna sea muy sencilla. La versatilidad de coordinación de las ferrocenilfosfinas permite controlar la influencia de los factores estéricos y electrónicos del ligando en la estereoselectividad del catalizador. En la figura 1.10 se muestra la estructura más común de los ligantes quirales ferrocenilfosfina [8].

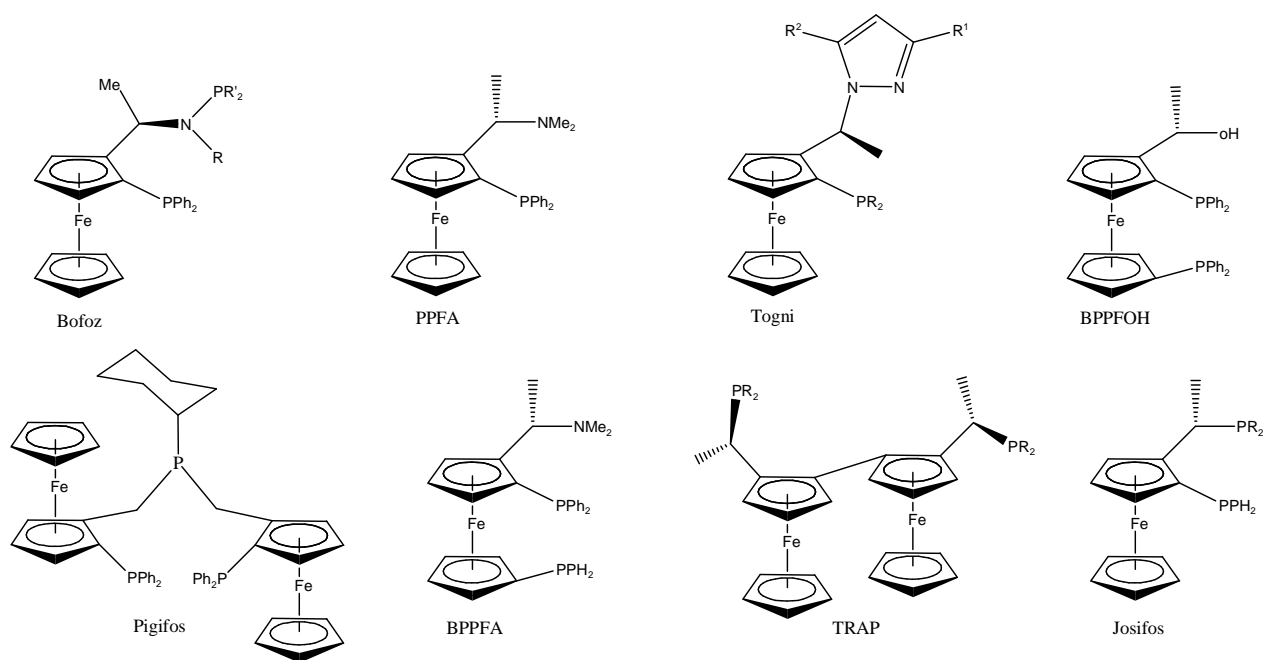


Figura 1.10. Derivados ferrocenil fosfina utilizados en catálisis asimétrica.

2. Hipervalencia

2.1 Origen del término y uso

El término hipervalencia fue introducido por primera vez por Jeremy Musher en 1969 para describir compuestos e iones complejos de elementos pesados del grupo principal (tercer periodo y superiores) en donde el uso de enlaces covalentes tradicionales de Lewis 2c-2e requerían de asumir de manera adicional la “expansión del octeto” para el átomo central (p.e., PCl_5 , SiF_6) [9]. El debate sobre como racionalizar el enlace en éstas especies se remonta hasta los orígenes de la teoría electrónica del enlace covalente y gira alrededor de cuál es el principio de enlace más riguroso: el enlace 2c-2e o la regla del octeto. En 1920 un vigoroso debate sobre éste tema fue llevado a cabo por G. N. Lewis e Irving Langmuir, en donde el primero optaba por una expansión del octeto y el dominio del enlace de 2c-2e [10], mientras que el segundo se inclinaba hacia el dominio de la regla del octeto, lo que requería la asunción de que en un enlace hipervalente las especies eran iónicas en lugar de covalentes [11].

A finales de los años 1920's y principios de los 1930's Sugden argumentó la existencia de enlaces covalentes 2c-1e que, en conjunto con los enlaces tradicionales 2c-2e podían explicar el enlace en compuestos hipervalentes sin la necesidad del uso de enlaces iónicos [12].

En los años 1940's y 1950's se invocó esencialmente el mismo concepto por Rundle y Pimentel [13,14] a través de la teoría de orbitales moleculares y la introducción de los llamados enlaces 3c-4e (en donde sólo dos de los cuatro electrones son enlazantes y corresponden a dos enlaces colineales 2c-1e en el sentido de

Sugden, mientras los dos electrones remanentes corresponden a electrones no enlazantes o débilmente antienlazantes concentrados en la periferia externa de la molécula).

Para los años 1960's y 1970's cálculos cuantitativos de orbitales moleculares en especies hipervalentes parecían apoyar la conclusión opuesta y confirmar el enlace propuesto por Rundle y Pimentel [15]. Ya en los años 1980's y 1990's hubo un incremento en el descubrimiento de especies hipervalentes para elementos del segundo periodo, para los cuales la participación de orbitales d parecía incompatible [16], lo cual aunado con mejores cálculos que parecían validar el modelo Rundle-Pimentel [17] contribuyó a retomar el debate acerca del término hipervalencia. Hay que hacer notar que el mismo Musher, en el artículo en el que introdujo el término hipervalencia, rechazó la expansión del octeto y optó por el modelo Rundle-Pimentel, lo cual implica que las especies hipervalentes no eran en verdad hipervalentes, o que el término simplemente denota a especies que requieren un esquema distinto al modelo tradicional de Lewis 2c-2e. En 1984 Paul von Ragué Schleyer sugirió el uso del término "hipercoordinado" en lugar de hipervalencia para describir a tales especies, ya que esto provee una caracterización empírica de las estructuras moleculares observadas experimentalmente sin la necesidad de una descripción teórica de su enlace electrónico [18].

Sin embargo y a pesar de las conclusiones obtenidas de los diversos estudios teóricos, el término hipervalencia es ampliamente utilizado debido principalmente a que la expansión del octeto y el enlace 2c-2e son un componente "necesario" del modelo RPECV para la predicción de geometrías moleculares [19].

2.2 Notación N-X-L

Los compuestos que presentan hipervalencia son compuestos de elementos del grupo principal (elementos sp: Grupos 1,2, 13-18) que contienen un número (N) de electrones asignables formalmente de más de el octeto en una capa de valencia directamente asociada con el átomo central (X) en un enlace directo con un número (L) de ligantes (sustituyentes). Dicha notación N-X-L es convenientemente utilizada para describir moléculas hipervalentes.

N (representa el número de electrones de valencia)

X (símbolo químico del átomo central)

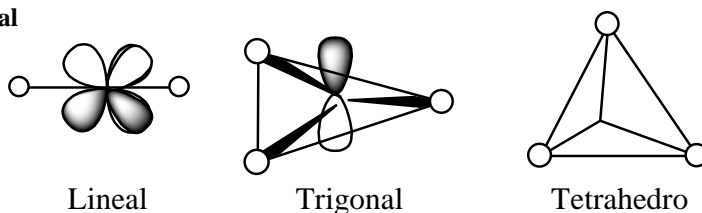
L (número de ligantes del átomo central)

Algunos ejemplos:

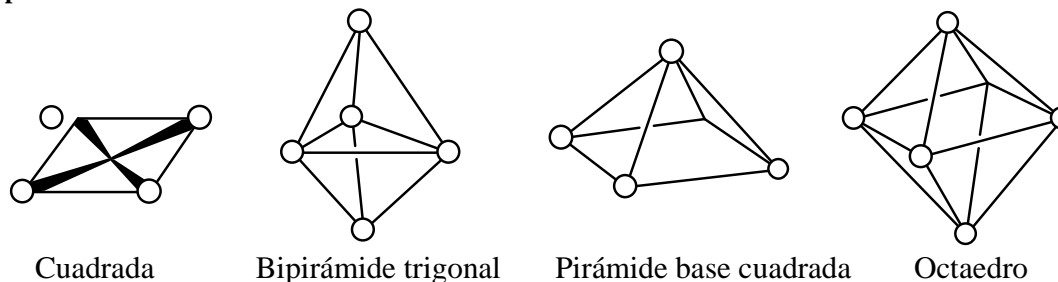
- XeF₂, 10-Xe-2
- PCl₅, 10-P-5
- SF₆, 12-S-6
- IF₇, 14-I-7

Es claro que mientras tratemos con química orgánica fundamental, las estructuras esenciales de las moléculas están basadas sólo en geometrías lineales (sp), triangulares (sp²), y tetraédricas (sp³). Sin embargo las geometrías bipirámidal de base triangular (BTP), y octaédrica (Oh) se vuelven fundamentales para compuestos hipervalentes. Además, se vuelve evidente la similitud de geometrías entre compuestos hipervalentes y compuestos organometálicos de metales de transición (Fig. 1.11).

Compuestos orgánicos
Elementos del grupo principal



Compuestos de metales de transición



Compuestos con elementos del grupo principal → **Hipervalencia**

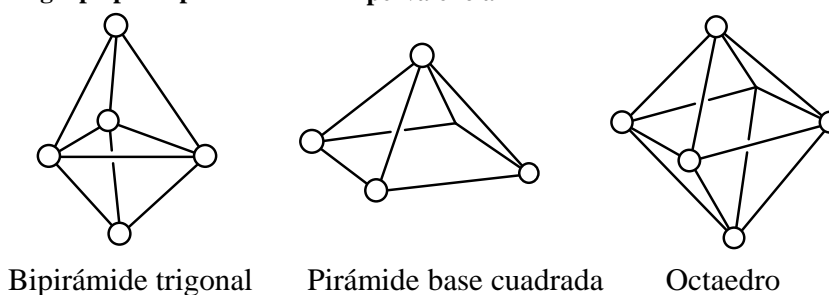


Figura 1.11. Geometrías de moléculas de elementos del grupo principal, metales de transición y compuestos hipervalentes.

Cabe mencionar que la formación de enlaces hipervalentes a través de una interacción donadora-aceptora es un tema de gran interés en la química de los elementos del grupo principal y que a pesar de existir muchos ejemplos de tales compuestos hipervalentes, la mayoría de dichos ejemplos involucran derivados de silicio, estaño, azufre, fósforo y telurio.

3. Quiralidad axial

El término quiralidad axial se refiere al caso específico en el que una molécula no posee un centro estereogénico, sino un eje de quiralidad, es decir, un eje en el que los sustituyentes poseen un arreglo espacial que no es superponible con su imagen especular.

El estereoisomerismo resultante del arreglo no planar de cuatro grupos en pares alrededor de dicho eje quiral es ejemplificado por alenos del tipo $abC=C=Ccd$ (o $abC=C=Cab$) y por el atropoisomerismo de sustituyentes bifenilo orto-sustituídos. La configuración en estas especies es especificada por los descriptores R_a y S_a (o por P y M).

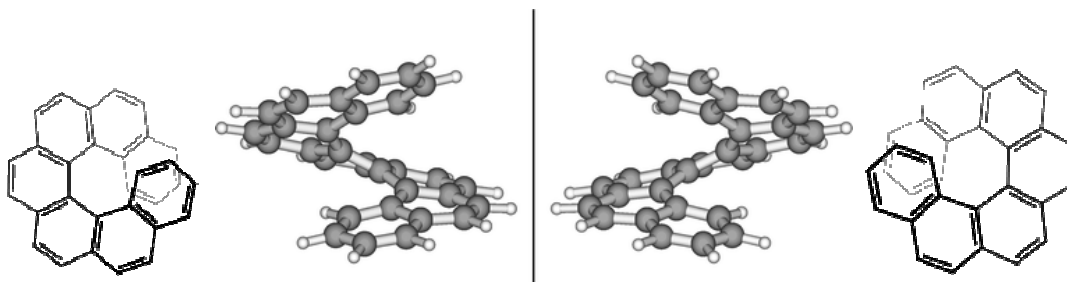


Figura 1.12. Ejemplos de tipos de moléculas que poseen helicidad (configuraciones del heptaaliceno).

Las reglas para la selección de grupos fiduciales de acuerdo a sus prioridades están dadas por las reglas y convenciones propuestas por Robert S. Cahn, Christopher K. Ingold y Vladimir Prelog en su trabajo "Specification of Molecular Chirality" [7].

3.1 Quiralidad helicoidal

También conocida como helicidad, es la quiralidad que posee una molécula con una forma tipo hélice, propela o tornillo. Una hélice de mano derecha es descrita como P, mientras que una hélice de mano izquierda es descrita como M.

Esta clase de quiralidad es un caso específico de quiralidad axial, en donde el eje de quiralidad es el eje del giro de la molécula. Un ejemplo de gran interés de esta clase de moléculas es el ácido desoxirribonucleico (ADN), el cual puede encontrarse en dos tipos de hélices tipo P (hélices A y B) y un tipo de hélice M (hélice Z), en donde el esqueleto del ADN se encuentra enroscado alrededor del eje quiral.

El sentido rotacional de la hélice, o helicidad, puede ser elucidado siguiendo el eje de quiralidad desde un extremo de la hélice, no importando qué extremo de la molécula se observe.

Otra molécula que posee este tipo de quiralidad es el heptaheliceno. Los enantiómeros de ésta molécula no se interconvierten fácilmente y por ello es posible separarlos. Un enantiómero forma una hélice de mano derecha (P), mientras que el otro enantiómero forma una hélice de mano izquierda (M). La forma de hélice del heptaheliceno es forzada por las interacciones estéricas de las terminales traslapadas de los anillos aromáticos (Figura 1.12).

4. Compuestos organoantimónicos

La química de los compuestos organoantimónicos ha sido un área activa desde el año de 1850, con el reporte del primer compuesto sintetizado, trietil antimonio [20], encontrándose un gran número de revisiones de las propiedades de ésta clase de compuestos, en donde se hacen evidentes las diversas aplicaciones de las estibinas, como:

- a) Ligantes en complejos metálicos que sirven como precursores catalíticos, demostrándose, por ejemplo, el incremento del rendimiento y selectividad en reacciones de carbonilación por medio del uso de catalizadores de rodio y cobalto modificados con estibinas [21-23].
- b) Materia prima en el desarrollo de materiales semiconductores y nanoestructuras, con aplicaciones en dispositivos electrónicos [24,25].

Con relación a los aspectos estructurales de ciertos compuestos, se ha encontrado un ligero acortamiento en las distancias interatómicas en comparación con la suma de los radios de van der Waals para elementos de los grupos 14-16 y otros heteroátomos, tales como oxígeno y nitrógeno. Dicha interacción, categorizada como enlace de hipervalencia, es de gran interés debido al efecto que puede tener en la estructura, propiedades químicas y actividad biológica de los compuestos de interés [26,27]. La mayoría de las interacciones que involucran a elementos del grupo 15 fueron observadas en compuestos con una estructura cíclica (metalocanos), lo cual sugiere la influencia de factores estéricos [28]. En particular se conoce que las estructuras moleculares de los estibocanos exhiben tres tipos generales de enlace secundario: enlace 1,5-transanular, quelación exocíclica e interacciones intermoleculares cortas. Cuando se tiene un enlace transanular, el átomo de antimonio se vuelve tetracoordinado, exhibiendo una geometría bipiramidal de base triangular distorsionada, en donde el par libre y el heteroátomo (que forma la estructura cíclica) ocupando las posiciones ecuatoriales y el átomo transanular, junto con el ligante exocíclico ocupando las posiciones axiales.

Recientemente ha crecido el interés en la química de los compuestos de hipervalencia que presentan pnictógenos pesados en su estructura (en particular Sb) [29,30]. Las interacciones intramoleculares entre átomos de antimonio y de nitrógeno- sp^3 han sido ampliamente reportadas [31-35], y grupos del tipo 2 ($(Me_2NCH_2)C_6H_4-$ y $8-(Me_2N)C_{10}H_6$) han sido ampliamente utilizadas para estabilizar complejos organoantimónicos moleculares, cationes, o compuestos conteniendo enlaces metal-metal (Figura 1.13).

Autores han revelado estructuras que poseen enlace Sb---N por medio de experimentos de RMN 1H , ^{13}C , ^{15}N , y HMBC, cristalografía de rayos-X y cálculos semiempíricos. La primera evidencia electroquímica de enlaces de hipervalencia inter- e intra-moleculares formados entre átomos de antimonio y sustituyentes nitrogenados por medio de voltamperometría cíclica y sus simulaciones ha sido reportada por el grupo de Kurita [36], en donde han demostrado un marcado incremento en la reactividad en compuestos que presentan interacciones transanulares Sb---N debido a que tales interacciones pueden perturbar el carácter electrónico de la porción activa Sb---N. El grupo 2-(dimetilaminometil)fenil- [$2-(Me_2NCH_2)C_6H_4$)], demostró proveer protección efectiva para el aislamiento de ciclo-RNSbN, ciclo-(RSbO) $_3$ y el primer compuesto estable ciclo-(RSbS) $_2$.

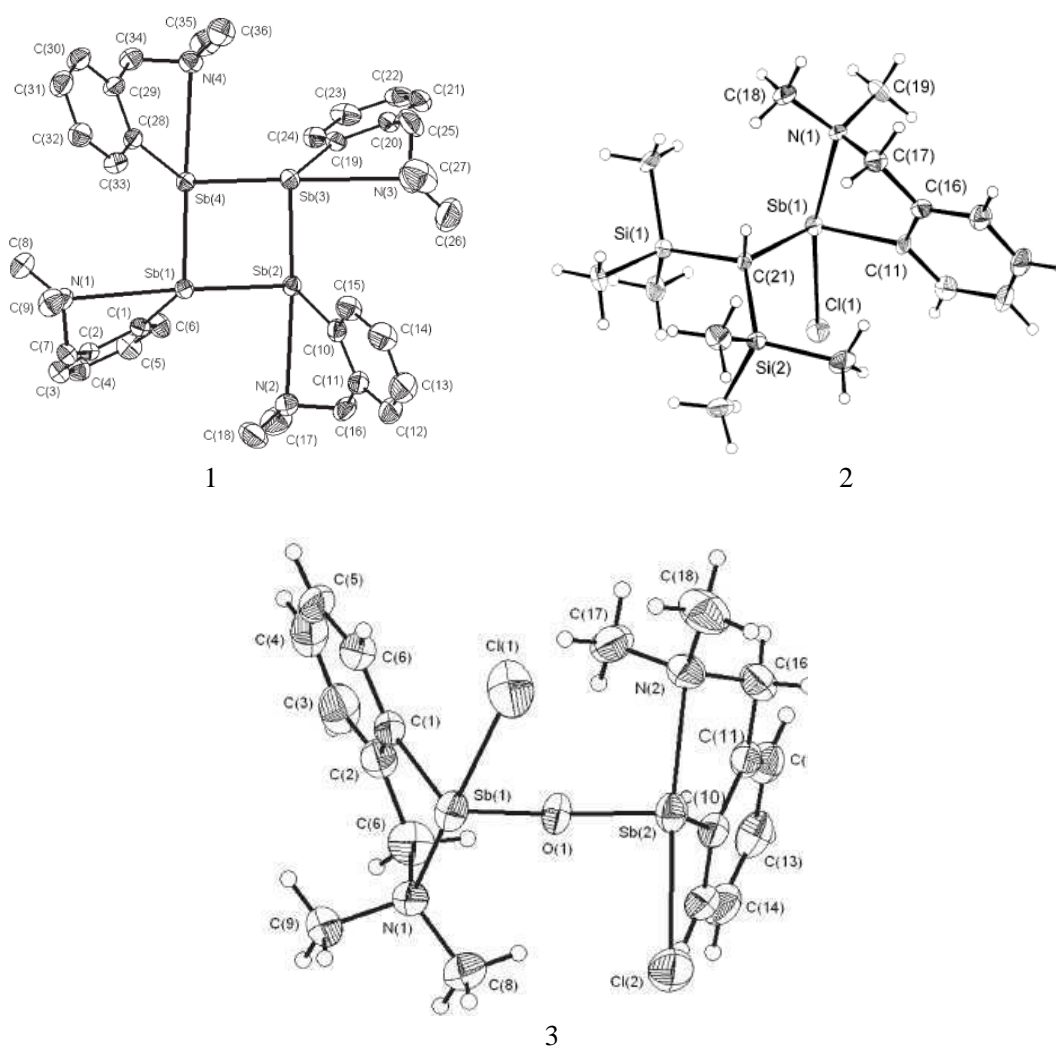


Figura 1.13. Proyección tipo ortep de compuestos de antimonio que presentan interacciones de hipervalencia Sb-N.

También ha sido confirmado que la interacción depende fuertemente de la acidez de Lewis del átomo de antimonio central. El grupo de Jyoji ha publicado la estructura del compuesto 4,4-dimetil-2-{2-[(1-naftil)(4-tolil)stibano]fenil}-1,3-oxazolina, el cuál fue el primer ejemplo de un compuesto con interacciones $Sb \leftarrow N(sp^2)$. En 2007 nuestro grupo de trabajo publicó la caracterización estructural de dos nuevos compuestos conteniendo tres interacciones intramoleculares de hipervalencia $Sb \leftarrow N(sp^2)$. Dichos compuestos representaron los primeros ejemplos de bases de Schiff antimoniadas (figura 1.14).

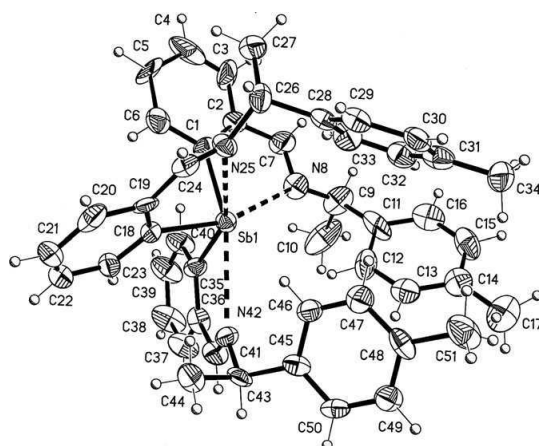


Figura 1.14. Proyección tipo ortep de una base de Schiff antimoniada que presenta interacciones hipervalencia Sb←N(sp²).

En contraste con la gran ocurrencia de interacciones intramoleculares Sb-N, sólo se han reportado algunos ejemplos de complejos con coordinación intramolecular Sb-O. La presencia de interacción intramolecular entre oxígeno y elementos pesados del grupo 15 fue encontrada en compuestos conteniendo unidades coordinativas del tipo [EtOC(CF₃)₂]C₆H₄- [37] (Figura 1.14). Recientemente nuestro grupo de trabajo sintetizó el primer compuesto organoantimónico conteniendo el grupo [2-(O=CH)C₆H₄]. La estructura cristalina de éste compuesto reveló una distancia Sb-O de 2.899 Å, la cual es mayor que la distancia del enlace covalente Sb-O (2.480 Å) pero menor que la suma de los radios de Van der Waals (3.032 Å), lo cual es indicativo de una interacción de hipervalencia. Cabe mencionar que éste compuesto también posee quiralidad helicoidal, sin embargo, a causa del empaquetamiento que adoptan las moléculas, se obtuvo una mezcla racémica de hélices tipo P (+) y M (-) (figura 1.15).

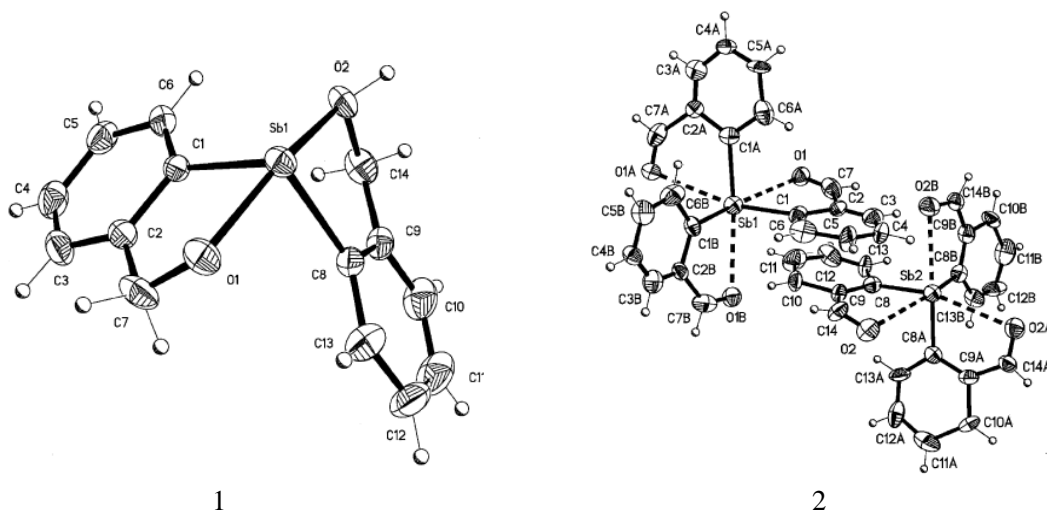


Figura 1.15. Proyección tipo ortep de dos compuestos que presentan interacciones de hipervalencia Sb-O.

En extensión al trabajo de nuestro laboratorio acerca de compuestos organoantimónicos, se ha encontrado que el uso de complejos de metales de transición con ligantes estibínicos modifica de manera sorprendente la reactividad de la reacción de carbonilación y de amidocarbonilación [38,39]. Al parecer los factores estéricos y electrónicos que presentan los compuestos estibínicos son más importantes que los que presentan los

compuestos de P y As en un ciclo catalítico. Además de la literatura reciente de los ligantes estibínicos acerca de su mayor efecto *trans* y comparable influencia *trans* respecto a ligantes análogos de fósforo [40,41].

4.1 Química de coordinación de compuestos estibínicos

Los compuestos de antimonio en estado de oxidación (III) poseen estructuras diversas debido al par electrónico libre de no enlace. Así, de acuerdo con el Modelo de Repulsión de Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (MRPECV) [42], se pueden predecir estructuras piramidales: pirámide trigonal plana, bipirámide trigonal y pirámide base cuadrada para números de coordinación tres, cuatro y cinco respectivamente. Para aquellos compuestos que presentan número de coordinación de seis, pueden presentarse estructuras de bipirámide pentagonal, octaedro distorsionado y prisma trigonal distorsionado, encontrándose también algunos casos de compuestos con geometrías octaédricas regulares, en cuyo caso el par electrónico se encuentra residiendo en un orbital s puro, permaneciendo estereoquímicamente inactivo. Si se pretende considerar la influencia del par electrónico en la estereoquímica del compuesto, debe usarse una estructura octaédrica regular en la que el par de electrones libre se localice hacia uno de los vértices, hacia una de las aristas o hacia una de las caras.

De acuerdo con la teoría de orbitales moleculares, el tamaño de los orbitales del átomo de antimonio hace que se observe un menor traslapamiento entre éstos y los orbitales del metal, convirtiendo a las estibinas en débiles donadores σ pero excelentes aceptores π .

Capítulo II

Objetivos e Hipótesis

Las extensas aplicaciones de los compuestos de ferroceno que contienen N y P han jugado un papel crucial en el desarrollo de nuevas metodologías sintéticas. Sin embargo, las aplicaciones extensivas de los compuestos que contienen pnictógenos más pesados se encuentran en una etapa de desarrollo temprana a pesar de sus usos potenciales.

La finalidad del trabajo presentado en esta tesis doctoral consiste en el desarrollo de vías de síntesis racionales de nuevos compuestos moleculares derivados de ferroceno con pnictógenos más pesados para sus posibles aplicaciones en los campos de la electrónica y la catálisis.

Con esta finalidad los objetivos que nos hemos planteado son:

Objetivo General

Síntesis de estibinas con grupos ferrocenílicos conteniendo enlace Sb-C_{ferrocenílico} en el núcleo y/o en la periferia.

Objetivos Particulares.

- Síntesis de nuevos compuestos organoantimónicos conteniendo enlace Sb-C_{ferrocenílico}.
- Síntesis de compuestos organoantimónicos trisustituídos con derivados de ferroceno.
- Síntesis de los compuestos de coordinación con paladio y platino de las nuevas ferrocenilestibinas para su posible aplicación en catálisis.
- Síntesis de compuestos ferrocenilestibínicos unidos a través de un núcleo orgánico.

Hipótesis

Dado que mediante la reacción de transmetalación entre derivados del tipo R(C₆H₄Li) y SbX₃ es posible la síntesis de (RC₆H₄)₃Sb, una metodología similar utilizando derivados de ferroceno permitirá la formación de (Rfc)₃Sb.

Dado que compuestos con sustituyentes [(R₂NCH₂)C₆H₄]- unidos a un átomo de antimonio a 4 enlaces de distancia del sustituyente presenta enlaces de hipervalencia entre el átomo donador y el átomo de antimonio, los compuestos que presenten sustituyentes [(R₂NCH₂)Fc]- unidos a un átomo de antimonio deberán presentar enlaces de hipervalencia.

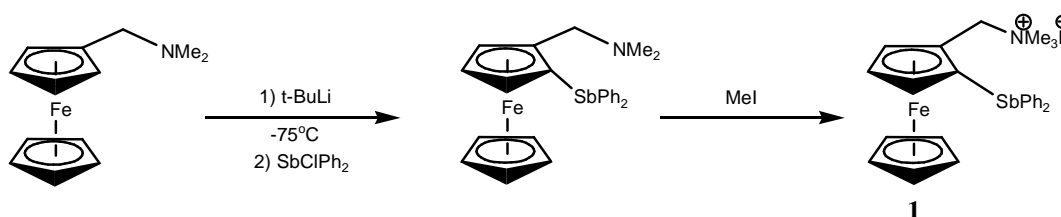
Dado que compuestos con sustituyentes del tipo [2-(OCR)C₆H₄]- unidos a un átomo de antimonio presenta enlaces de hipervalencia entre el átomo donador y el átomo de antimonio formándose un anillo heterocíclico de 5/6 miembros conteniendo al átomo de antimonio, los compuestos derivados de ferroceno que presenten sustituyentes del tipo [2-(OCR)Fc]- unidos a un átomo de antimonio deberán presentar enlaces de hipervalencia

Capítulo III

Compuestos de organoantimonio (III) con un sustituyente derivado de ferroceno que contenga el grupo tipo $-\text{CH}_2\text{XR}$ ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{S}$).

1. Síntesis General

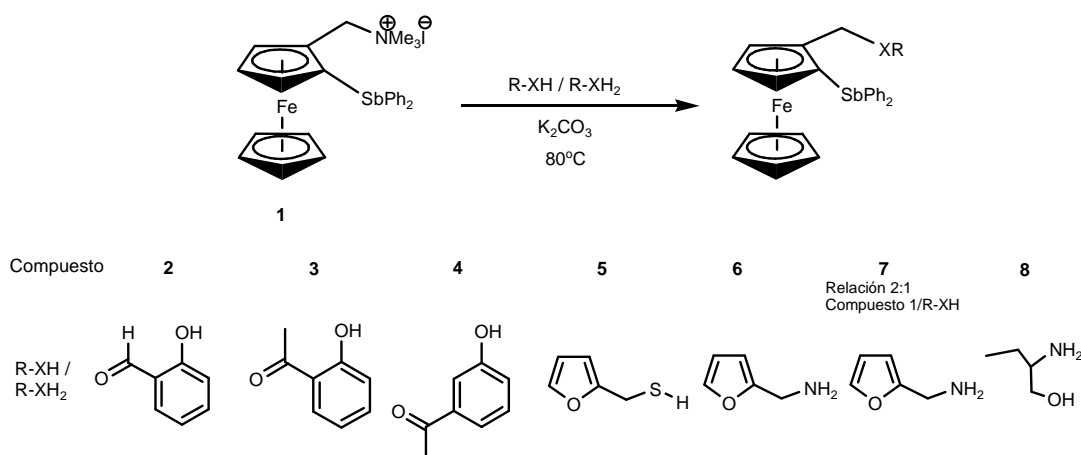
La ferrocenil estibina **1** fue sintetizada a partir del tratamiento de 2-(N,N-dimetilaminometil) ferroceno con t-BuLi en atmósfera inerte, seguido de una reacción de transmetalación con SbClPh₂. La formación de la sal se lleva a cabo por medio de una reacción de metilación con MeI [43,44].



Esquema 3.1. Reacción de formación del compuesto **1**.

Los compuestos **2** a **8** son obtenidos a través de una reacción de sustitución con un nucleófilo formado *in situ* por medio de una desprotonación con K₂CO₃ como se muestra en el esquema 3.2.

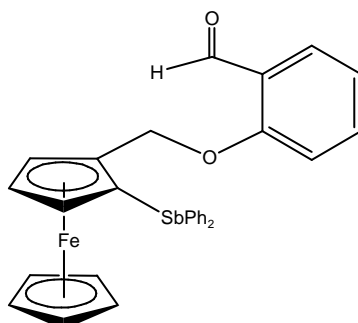
En un matraz bola se añade 1 mmol de R-XH y 0.645 g (1 mmol) de *Rac*-difencil(2-(N,N,N-trimetilaminometil)ferrocenil yodo)estibina a una mezcla de 1.38 g (10 mmol) de K₂CO₃ en acetonitrilo. Después de agitar la mezcla por 8 horas a 80 °C, el disolvente es evaporado y la mezcla es lavada con 30 mL de agua destilada, extraída con cloroformo y secada con Na₂SO₄ anhidro.



Esquema 3.2. Síntesis de los compuestos **2** a **8**.

1.1 Síntesis de difenil- 2(2-formilfenoximetil) ferrocenil estibina **2**

R-XH = 0.14 mL (1mmol) de salicilaldehído. El compuesto **2** es obtenido como cristales amarillos después de recrystalizar en una mezcla cloroformo /hexano. Rendimiento: 75%.



Difenil- 2(2-formilfenoximetil) ferrocenil estibina **2**.

Fórmula empírica: $C_{30}H_{25}FeO_2Sb$

Peso: $595.10 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $111-113 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3060 (C-H, Cp), 3041 (C-H aromático), 1681 (C=O), 510 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe-Cp), 453 (Sb-C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 4.13 (5H, s, C_5H_5), 4.55 (1H, s, CH, C_5H_3), 4.91 (2H, d, $J = 10 \text{ Hz}$, CH_2), 5.05 (2H, d, $J = 10 \text{ Hz}$, CH_2), 7.25–7.36 (14H, m, C_6H_5), 10.02 (1H, s, CHO).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz; ppm): 52.85 (CH_2), 67.73 (C_5H_3), 69.28(C_5H_5), 69.27(C_5H_3), 71.34(C_5H_3), 72.63(C_5H_3), 75.45($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 112.72 (C_6H_5), 128.18 (C_6H_5), 128.77 (C_6H_5), 128.81 (C_6H_5), 128.87 (C_6H_5), 135.71 (C_6H_5), 135.78 (C_6H_5), 138.16($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 189.6(CHO).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 595 (90%) $[\text{M}]^+$, 473 (100%) $[\text{M-C}_7\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 275 (15%) $[\text{M-C}_{17}\text{H}_{17}\text{FeO}_2]^+$, 199 (18%) $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$.

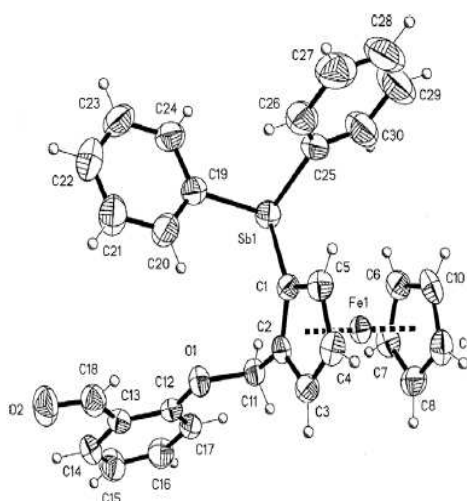


Figura 3.1. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **2**.

Tabla 3.1

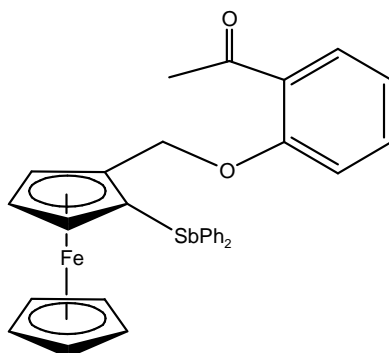
Datos cristalográficos del compuesto 2	
Color y forma cristalina	Platos amarillos
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /C
Tamaño del cristal (mm)	0.412x0.362x0.048
a (Å)	22.742 (2)
b (Å)	8.630 (1)
c (Å)	13.283 (8)
α (°)	90
β (°)	105.391 (1)
γ (°)	90
V (Å ³)	2513.5 (4)
Z	4
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.573
μ (mm ⁻¹)	1.677
2 θ (°)	1.86-25.38
Reflexiones colectadas	20328
Reflexiones independientes	4589
R _{int}	0.0512
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0345
GOF	1.000
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	0.926/-0.322

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 2

Sb-C1	2.126 (3)	C1-Sb-C19	96.47 (12)
Sb-C19	2.147 (3)	C1-Sb-C25	96.04 (13)
Sb-C25	2.148 (4)	C19-Sb-C25	95.23 (14)
C2-C11	21.484 (4)	C12-O1-C11	118.2 (2)
C11-O1	1.450 (3)	O2-C18-C13	123.6 (4)
O1-C12	1.364 (4)	O1-C11-C2	108.2 (2)
C18-O2	1.205 (4)	O1-C12-C17	124.2 (3)

1.2 Síntesis de difenil 2(2-acetilfenoximetil) ferrocenil estibina 3

R-XH = 0.13 mL (1mmol) de 2-hidroxiacetofenona. El compuesto **3** es obtenido como cristales amarillos después de recrystalizar en una mezcla cloroformo /hexano. Rendimiento: 80%



Difenil 2(2-acetilfenoximetil) ferrocenil estibina **3**.

Fórmula empírica: $C_{31}H_{27}FeO_2Sb$

Peso: $609.13 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $133\text{-}134 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3060 (C-H, Cp), 3009 (C-H aromático, C_6H_5), 1661 (C=O), 510 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe-Cp), 457 (Sb-C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.28 (3H, s, CH_3), 4.09(5H, s, C_5H_5), 4.19 (1H, d, $J = 8 \text{ Hz CH}_2$), 4.55(1H, s, CH, C_5H_5), 6.97-7.22(14H, m), 5.25(1H, d, $J = 8 \text{ Hz CH}_2$).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz; ppm): 68.01(C_5H_5), 69.25(C_5H_5), 71.76(C_5H_5), 72.54(C_5H_5), 75.22(C_5H_5), 87.30(C_5H_5 -Sb), 112.77 (C_6H_5), 120.73 (C_6H_5), 128.90 (C_6H_5), 130.48 (C_6H_5), 133.54 (C_6H_5), 135.82 (C_6H_5), 136.76 (C_6H_5), 138.63(C_6H_5 -Sb), (CH_3), 158(C=O).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 608 (34%) $[\text{M}]^+$, 473 (75%) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 275 (46%) $[\text{M}-\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{FeO}_2]^+$, 199 (100%) $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$.

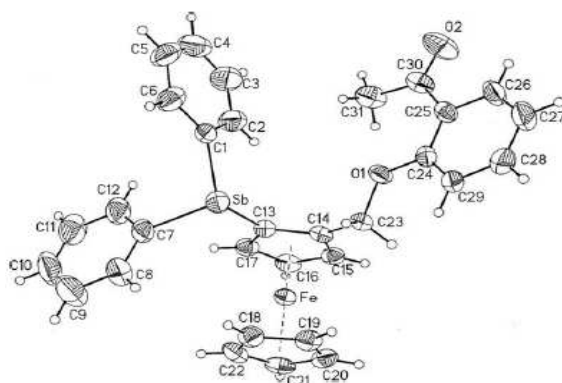


Figura 3.2. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **3**.

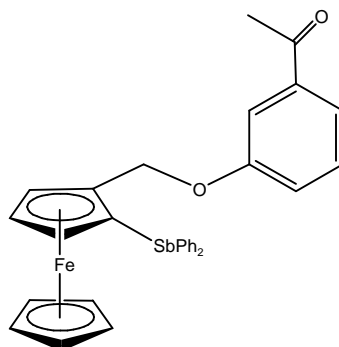
Tabla 3.2.

Datos cristalográficos del compuesto 3	
Color y forma cristalina	Prisma amarillo
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /C
Tamaño del cristal (mm)	0.34x0.012x0.04
a (Å)	22.9382 (14)
b (Å)	8.5981 (5)
c (Å)	13.9076 (8)
α (°)	90
β (°)	107.8080 (10)
γ (°)	90
V (Å ³)	2611.5 (4)
Z	4
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.549
μ (mm ⁻¹)	1.616
2 θ (°)	1.86-25.00
Reflexiones colectadas	20695
reflexiones independientes	4599
R _{int}	0.0567
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0417
GOF	1.001
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	0.641/-0.284

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 3			
Sb-C1	2.141 (4)	C13-Sb-C1	96.34 (16)
Sb-C7	2.148 (4)	C13-Sb-C7	96.23 (16)
Sb-C13	2.119 (4)	C1-Sb-C7	94.89 (17)
C14-C23	1.491 (5)	C24-O1-C23	118.4 (3)
C23-O1	1.441 (4)	O2-C30-C25	118.8 (4)
O1-C24	1.216 (5)	O1-C23-C14	108.5 (3)
C30-O2	1.212 (5)	O1-C24-C25	117.3 (4)

1.3 Síntesis de difenil -2(3-acetilfenoximetil) ferrocenil estibina **4**

R-XH = 0.12 mL (1mmol) de 3-hidroxiacetofenona. El compuesto **4** es obtenido como cristales amarillos después de recristalizar en una mezcla cloroformo/hexano. Rendimiento: 79%



Difenil -2(3-acetilfenoximetil) ferrocenil estibina **4**.

Fórmula empírica: $C_{31}H_{27}FeO_2Sb$

Peso: $609.13 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: 99-101 °C

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3047 (C-H, Cp), 2955 (C-H aromático), 1683 (C=O), 506 (inclinación del anillo Cp), 484 (estiramiento Fe-Cp), 453 (Sb-C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.52 (3H, s, CH_3), 4.12(5H, s, C_5H_5), 4.53(1H, s, C_5H_3), 4.84(2H, d, $J = 7\text{Hz}$ CH_2), 4.98(2H, d, $J = 7\text{Hz}$, CH_2), 7.24- 7.36(14H, m, C_6H_5).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz; ppm): 30.41 (CH_2), 67.40(C_5H_3), 69.28 (C_5H_5), 71.02 (C_5H_3), 72.45(C_5H_3), 75.28(C_5H_3 -Sb), 113.22 (C_6H_5), 120.36 (C_6H_5), 121.22 (C_6H_5), 128.24 (C_6H_5), 128.59 (C_6H_5), 128.69 (C_6H_5), 128.75(C_6H_5), 129.47 (C_6H_5), 136.21 (C_6H_5), 136.98 (C_6H_5), 139.38 (C_6H_5 -Sb), 198.17(C=O).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 608 (100%) $[\text{M}]^+$, 473 (84%) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 275 (33%) $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{FeO}_2]^+$, 199 (74%) $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$.

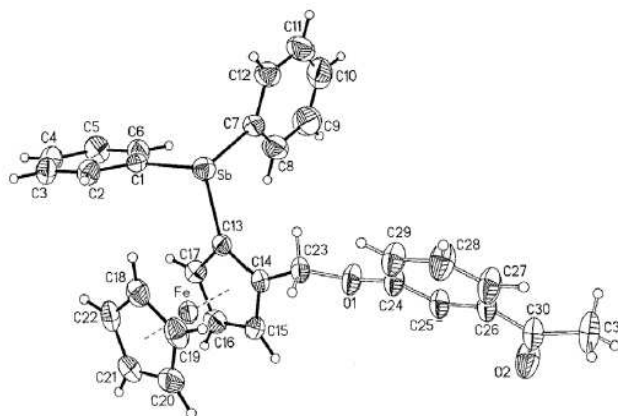


Figura 3.3. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **4**.

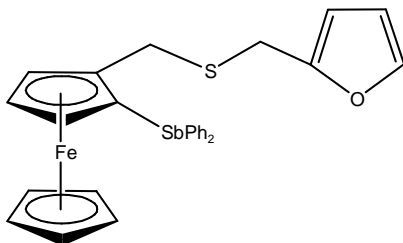
Tabla 3.3

Datos cristalográficos del compuesto 4	
Color y forma cristalina	Prisma amarillo
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Tamaño del cristal (mm)	0.22x0.102x0.04
a (Å)	7.4906 (6)
b (Å)	10.1133 (8)
c (Å)	17.5075 (14)
α (°)	93.048 (2)
β (°)	97.913 (2)
γ (°)	94.106 (2)
V (Å ³)	1307.61 (18)
Z	2
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.547
μ (mm ⁻¹)	1.613
2 θ (°)	1.18-25.00
Reflexiones colectadas	10750
reflexiones independientes	4603
R _{int}	0.0410
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0417
GOF	1.000
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	0.641/-0.301

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 4			
Sb-C1	2.138 (4)	C13-Sb-C1	93.66 (13)
Sb-C7	2.153 (4)	C13-Sb-C7	97.79 (14)
Sb-C13	2.135 (4)	C1-Sb-C7	98.79 (14)
C14-C23	1.495 (5)	C24-O1-C23	122.3 (5)
C23-O1	1.397 (5)	O2-C30-C25	120.9 (8)
O1-C24	1.378 (7)	O1-C23-C14	116.2 (4)
C30-O2	1.234 (9)	O1-C24-C25	123.6 (7)

1.4 Síntesis de difenil 2-(fural-2-metiltio) metilferrocenil estibina 5

R-XH = 0.1 mL (1mmol) de 2-furil-mercapano. El compuesto **5** es obtenido como cristales rojos después de recristalizar en una mezcla cloroformo /hexano. Rendimiento: 75%



Difenil 2-(fural-2-metiltio) metilferrocenil estibina **5**.

Fórmula empírica: $C_{28}H_{25}FeOSSb$

Peso: $587.14 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $75-77 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3476 (O–C), 3057 (C–H aromático), 1063 (C–S), 507 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe–Cp), 452 (Sb–C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 3.80 (1H, s, C_5H_3), 3.99 (5H, s, C_5H_5), 4.25 (1H, d, $J = 10 \text{ Hz}$, CH_2), 4.37 (1H, d, $J = 10 \text{ Hz}$, CH_2), 6.27 (2H, d, $J = 15 \text{ Hz}$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 6.05 (1H, d, $J = 15 \text{ Hz}$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 7.22–7.58 (10H, m, C_6H_5).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz; ppm): 32.6 (CH_2), 69.37 (C_5H_5), 70.34 (C_5H_3), 71.52 (C_5H_3), 72.30 (C_5H_3), 74.60 (C_5H_3), 89.98 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{–Sb}$), 107.32 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 110.42 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 128.63 (C_6H_5), 135.92 (C_6H_5), 136.9 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{–Sb}$), 139.92 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 142.04 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 586 (100%) $[\text{M}]^+$, 473 (84%) $[\text{M–C}_5\text{H}_5\text{SO}]^+$, 397 (7%) $[\text{M–C}_{10}\text{H}_{10}\text{SO}]^+$, 275 (10%) $[\text{M–C}_{17}\text{H}_{15}\text{FeSO}]^+$, 199 (74%) $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$.

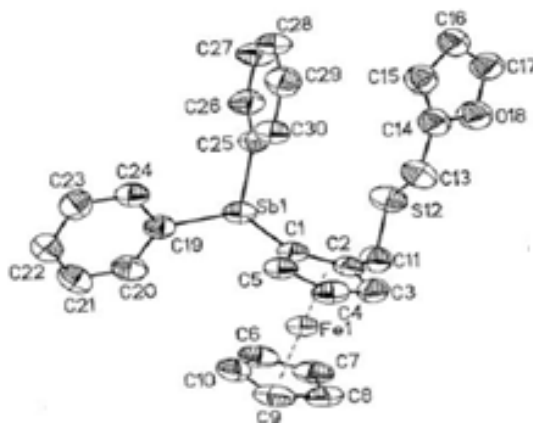


Figura 3.4. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **5**.

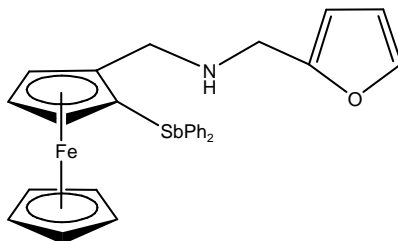
Tabla 3.4

Datos cristalográficos del compuesto 5	
Color y forma cristalina	Prisma rojo
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Tamaño del cristal (mm)	0.28x0.22x0.15
a (Å)	10.6155 (12)
b (Å)	15.1319 (18)
c (Å)	16.827 (2)
α (°)	110.291 (2)
β (°)	99.988 (2)
γ (°)	96.150 (2)
V (Å ³)	2455.6 (5)
Z	4
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.588
μ (mm ⁻¹)	1.794
2 θ (°)	1.56-25.34
Reflexiones colectadas	20394
reflexiones independientes	8946
R _{int}	0.0228
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0450
GOF	1.000
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	0.933/-0.398

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 5			
Sb-C1	2.129 (4)	C1-Sb-C19	96.71 (15)
Sb-C19	2.161 (4)	C1-Sb-C25	96.06 (16)
Sb-C25	2.151 (4)	C19-Sb-C25	96.33 (15)
C2-C11	1.496 (5)	C11-S12-C13	100.9 (3)
C11-S12	1.798 (4)	C2-C11-S12	115.2 (3)
S12-C13	1.802 (6)	C14-C13-S12	110.1 (5)
C13-C14	1.515 (7)	C17-O18-C14	108.1 (5)

1.5 Síntesis de difenil 2-(furilmetilaminometil) ferrocenil estibina **6**

R-XH = 0.11 mL (1mmol) de 2-furil-metilamina. El compuesto **6** es obtenido como cristales naranjas después de recristalizar en una mezcla cloroformo /hexano.



Difenil 2-(furilmetilaminometil) ferrocenil estibina **6**.

Fórmula empírica: $C_{28}H_{26}FeNOSb$

Peso: $569.10 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $86-88 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3386 (N–H), 1185 (N–H) 3060 (C–H, Cp), 2922 (C–H aromático), 498 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe–Cp), 454 (Sb–C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.17 (1H, s, NH), 3.36 (d, 1H, $J = 13.21 \text{ Hz}$, CH_2), 3.45 (d, 1H, $J = 14.58 \text{ Hz}$, CH_2), 3.56 (d, 1H, $J = 12.38 \text{ Hz}$, CH_2), 3.62 (d, 1H, $J = 13.21 \text{ Hz}$, CH_2), 3.72 (m, 1H, CH, C_5H_3), 4.07 (s, 5H, C_5H_5), 4.23 (t, 1H, CH, C_5H_3), 4.42 (m, 1H, CH, C_5H_3), 6.03 (d, 1H, $J = 0.83 \text{ Hz}$, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 6.27 (m, 1H, $J = 1.93 \text{ Hz}$, CH, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 7.25–7.57 (m, 11H, C_6H_5 y $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz; ppm): 43.45 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 47.48 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 63.97 (C_5H_3), 69.19 (C_5H_5), 70.40 (C_5H_3), 71.56 (C_5H_3), 74.72 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 110.61 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 128.92 (C_6H_5), 135.94 (C_6H_5), 136.81 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 569 (75%) $[\text{M}]^+$, 473 (100%) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}]^+$, 397 (36%) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 275 (23%) $[\text{SbPh}_2]^+$, 199 (59%) $[\text{FcCH}_2]^+$.

AE (%): Encontrado C: 58.70, H 4.59; Calculado C: 58.97, H: 4.60.

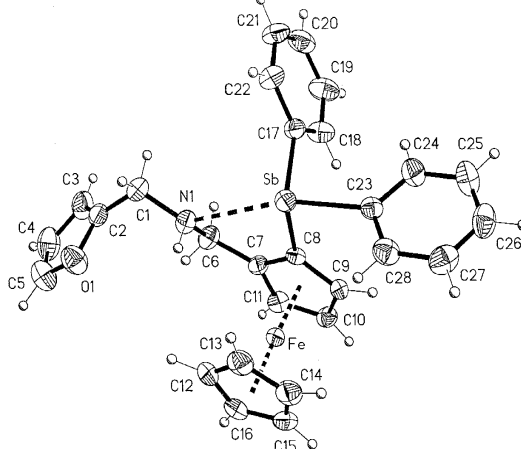


Figura 3.5. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **6**.

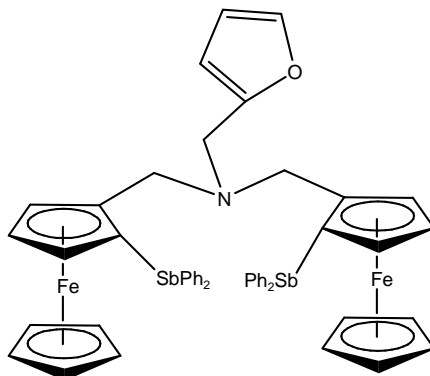
Tabla 3.5.

Datos cristalográficos del compuesto 6	
Color y forma cristalina	Prisma amarillo
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Tamaño del cristal (mm)	0.144x0.088x0.082
a (Å)	11.644 (1)
b (Å)	11.713 (1)
c (Å)	11.732 (1)
α (°)	60.877 (1)
β (°)	61.427 (1)
γ (°)	84.462 (1)
V (Å ³)	1208.04 (18)
Z	2
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.567
μ (mm ⁻¹)	1.738
2 θ (°)	2.02-25.37
Reflexiones colectadas	13629
reflexiones independientes	4403
R _{int}	0.0348
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0335
GOF	0.992
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	0.623/-0.265

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 6			
Sb-C8	2.135 (3)	C8-Sb-C17	93.42 (11)
Sb-C17	2.154 (4)	C8-Sb-C23	93.56 (11)
Sb-C23	2.176 (3)	C17-Sb-C23	97.17 (11)
Sb---N	2.989 (3)	C8-Sb-N	67.69 (10)
C5-O1	1.363 (5)	C17-Sb-N	87.21 (11)
O1-C2	1.348 (4)	C23-Sb-N	161.03 (10)
N1-C6	1.452 (4)	C3-C2-O	109.4 (4)

1.6 Síntesis de bis (2-difenilestibinilferrocenil)dimetil (2-furil) metilamina 7

R-XH = 0.11 mL (1mmol) de 2-furil-metilamina. El compuesto **7** es obtenido como un polvo rojo-naranja.



Bis (2-difenilestibinilferrocenil)dimetil (2-furil) metilamina **7**

Fórmula empírica: $C_{51}H_{45}Fe_2NOSb_2$

Peso: $1042.54 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $95-99 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3060 (C-H, Cp), 2997 (C-H aromático), 1063 (N-C), 508 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe-Cp), 453 (Sb-C).

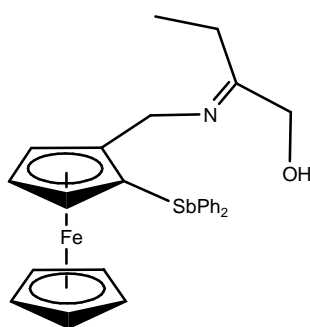
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 3.36 (d, 1H, $J = 13.21 \text{ Hz}$, CH_2), 3.45 (d, 1H, $J = 14.58 \text{ Hz}$, CH_2), 3.56 (d, 1H, $J = 12.38 \text{ Hz}$, CH_2), 3.62 (d, 1H, $J = 13.21 \text{ Hz}$, CH_2), 3.72 (m, 1H, CH, C_5H_3), 3.83 (s, 10H, C_5H_5), 4.23 (t, 1H, CH, C_5H_3), 4.42 (m, 1H, CH, C_5H_3), 7.25–7.57 (m, 11H, C_6H_5 y $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$).

EM-FAB⁺ m/z (%): 1041 (25%) $[\text{M}-1]^+$, 964 (5%) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 767 (7%) $[\text{M}-\text{SbPh}_2]^+$, 473 (100%) $[\text{FcSbPh}_2]^+$

AE (%): Encontrado C: 52.90 H: 3.94; Calculado 52.68, H: 3.97.

1.7 Síntesis de difenil 2-(1-hidroxi-2-butanimino)-N- metilferrocenil estibina **8**

R-XH = 0.14 mL (1 mmol) de (R) 2-amino-butanol. El compuesto **8** es obtenido como cristales naranjas después de recristalizar en una mezcla cloroformo/hexano.



Difenil 2-(1-hidroxi-2-butanimino)-N- metilferrocenil estibina **8**.

Fórmula empírica: $C_{27}H_{28}FeNOSb$

Peso: $559.81 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $133\text{-}135 \text{ }^{\circ}\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3334 (OH), 3094 (C–H, Cp), 2924 (C–H aromático), 1063 (N–C), 506 (inclinación del anillo Cp), 490 (estiramiento Fe–Cp), 454.32 (Sb–C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 3.36 (d, 1H, $J = 13.21 \text{ Hz}$, CH_2), 3.45 (d, 1H, $J = 14.58 \text{ Hz}$, CH_2), 3.56 (d, 1H, $J = 12.38 \text{ Hz}$, CH_2), 3.62 (d, 1H, $J = 13.21 \text{ Hz}$, CH_2), 3.72 (m, 1H, CH, C_5H_3), 3.83 (s, 10H, C_5H_5), 4.23 (t, 1H, CH, C_5H_3), 4.42 (m, 1H, CH, C_5H_3), 7.25–7.57 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz; ppm): 10.29 (CH_3), 23.49 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 46.87 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 69.13 (C_5H_5), 70.35 (C_5H_3), 71.16 (C_5H_3), 71.92 (C_5H_3), 72.24 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 129.02 (C_6H_5), 135.92 (C_6H_5), 136.01 (C_6H_5), 136.65 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 561 (50%) $[\text{M}]^+$, 473 (100%) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}]^+$, 397 (30%) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 275 (23%) $[\text{SbPh}_2]^+$, 199 (65%) $[\text{FcCH}_2]^+$.

AE (%): Encontrado C: 57.90 H: 5.14; Calculado C: 57.88, H: 5.04.

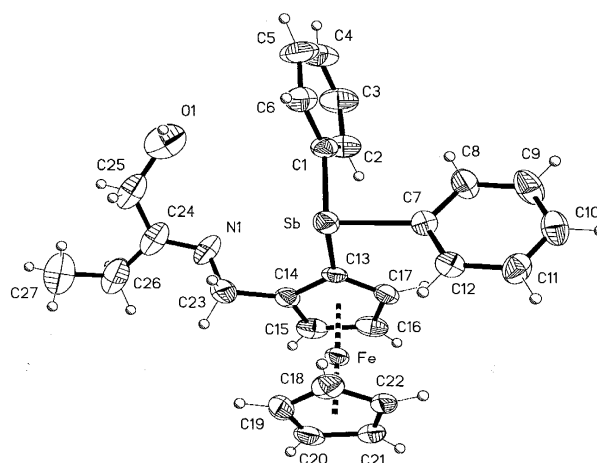


Figura 3.6. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **8**.

Tabla 3.6

Datos cristalográficos del compuesto 8	
Color y forma cristalina	Platos amarillos
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pccn
Tamaño del cristal (mm)	0.364x0.112x0.032
a (Å)	18.947 (2)
b (Å)	33.876 (3)
c (Å)	7.624 (1)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	4893.5 (9)
Z	8
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.521
μ (mm ⁻¹)	1.715
2 θ (°)	1.20-25.39
Reflexiones colectadas	38045
reflexiones independientes	4495
R _{int}	0.0972
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0561
GOF	0.915
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	0.914/-0.621

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 8			
Sb-C13	2.136 (7)	C13-Sb-C7	94.4 (3)
Sb-C7	2.142 (7)	C13-Sb-C1	97.1 (3)
Sb-C1	2.152 (8)	C7-Sb-C1	97.8 (3)
Sb---N	3.81 (3)	C13-Sb-N	67.5 (5)
C25-O1	1.508 (18)	C7-Sb-N	160.7 (5)
N1-C24	1.281 (16)	C1-Sb-N	78.6 (5)
N1-C23	1.52 (3)	C13-C14-C23	130 (3)

2. Resultados y discusión

Las estibinas **2** a **8** son solubles en disolventes orgánicos polares, siendo insolubles en agua, son estables en condiciones normales y funden sin descomposición. El espectro de infrarrojo lejano para cada uno de los compuestos muestra las vibraciones características del enlace Sb-C, además de las vibraciones características de los sustituyentes orgánicos. Una señal ancha en 3334.88 cm⁻¹ presente en el espectro de infrarrojo de la estibina **9** corrobora la presencia del grupo –OH de la fracción NRR'. La presencia de dicho grupo también fue detectada mediante los estudios de RMN. En todos éstos compuestos, el estudio de EM FAB⁺ presenta los picos de los iones moleculares junto con los fragmentos correspondientes a las pérdidas sucesivas de las entidades orgánicas unidas al átomo de antimonio, observándose un patrón de fragmentación similar.

Un singulete observado en aproximadamente 4.2 ppm en el espectro de RMN ¹H de todas éstas estibinas puede asignarse a los protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido. Los protones del de los metilenos de las fracciones FcCH₂R no son magnéticamente equivalentes generando señales características de un sistema AB en el espectro de RMN ¹H en un intervalo de 4 a 5 ppm. Éste fenómeno ha sido observado en los espectros de RMN ¹H de compuestos de coordinación conteniendo ligantes ferrocénlicos 1,2-disustituídos tanto mono como bidentados. Lo anterior también es una consecuencia de la asimetría del anillo ciclopentadienilo. Además es posible preciar un mayor desplazamiento químico en las señales de los protones aromáticos y ferrocénlicos adyacentes al enlace Sb-C como consecuencia del enlace dπ-pπ entre el metal y el átomo de carbono en comparación con los desplazamientos reportados para ferrocenil fosfinas. Éste fenómeno también fue observado en el espectro de RMN ¹³C {¹H} al presentarse un mayor desplazamiento químico de los carbonos adyacentes al enlace Sb-C como consecuencia del átomo de electropositivo unido a las porciones aromáticas y ferrocénlicas.

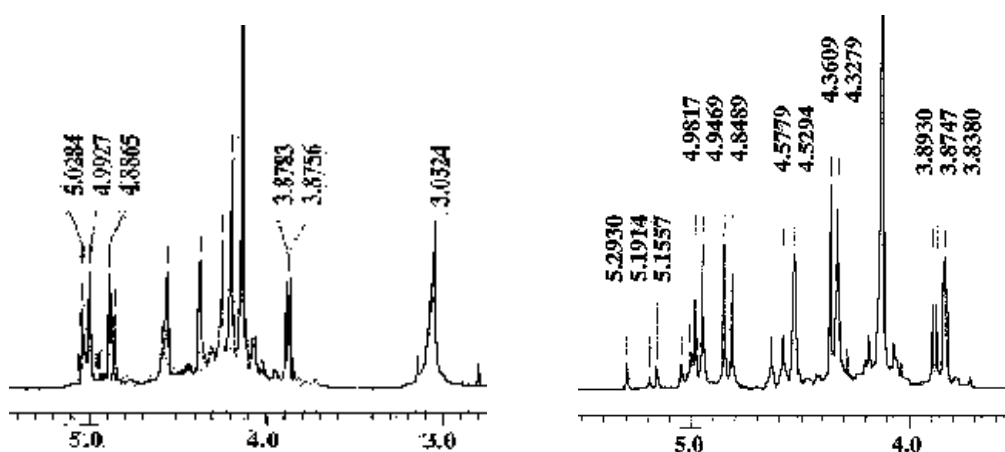


Figura 3.7. Desplazamientos químicos en el espectro de RMN ¹H generados por las fracciones ferrocénlicas de los compuestos **2** y **4**.

Las estructuras moleculares de los compuestos **2-6** y **8** fueron confirmadas a través del análisis de rayos $-X$ y se muestran en las figuras 3.1 a 3.6. Los compuestos **2** a **5** son monoméricos y no presentan interacciones inter- ni intra-moleculares significativas Sb-O ni Sb-S, lo cual es provocado por factores estereoelectrónicos presentes en los compuestos **2** a **5**. El compuesto **2** presenta una geometría de pirámide trigonal distorsionada alrededor del átomo de antimonio si se considera el par de electrones libre de éste. No se observan interacciones inter- ni intra-moleculares significativas. El promedio de las distancias de enlace Sb-C es de 2.14 Å, valor ligeramente menor comparado con el encontrado en otras estibinas [35]. La distancia del enlace Sb- C₅H₃ presenta el mayor acortamiento, provocado por el efecto de donación bidentada y electrónica de la molécula de ferroceno, aunado a la interacción $d\pi-p\pi$ entre el metal y el carbono. Éste fenómeno produce un decremento en la longitud del enlace Sb- C₅H₃ en todos los compuestos.

El promedio de las distancias de enlace Sb-C en **3** es de 2.136 Å, presentando una longitud de enlace Sb- C₅H₃ de 2.119 Å. El compuesto **4** presenta una geometría de pirámide trigonal distorsionada alrededor del átomo de antimonio (considerando el par de electrones libre de éste átomo). El fragmento acetilfenoxi presenta distorsión y fue modelado y refinado anisotrópicamente en dos contribuciones mayores. No se observan interacciones intermoleculares ni intramoleculares significativas. El promedio de las distancias de enlace en **4** es de 2.142, con una longitud del enlace Sb-C₅H₃ de 2.135. El compuesto **5** presenta una geometría de pirámide trigonal distorsionada alrededor del átomo de antimonio. El promedio de las distancias de enlace Sb-C es de 2.138 Å, presentando una longitud de enlace Sb- C₅H₃ de 2.117 Å. En los compuestos **2** a **5** los ángulos promedio de los enlaces C-Sb-C resultaron ser 95.91, 95.82, 96.74 y 96.37. Dichos ángulos no son muy similares a los ángulos de enlace encontrados en otras estibinas terciarias [22, 43].

A pesar de que se observa interacciones Sb-N en la caracterización estructural, no se detectó evidencia de tales interacciones en el análisis por ¹H-RMN de la estibina **6**. En el espectro de RMN ¹H de éstos compuestos presenta similitudes tanto para las fracciones ferroceníficas como para los anillos fenilo. De nueva cuenta, los protones de las fracciones FcCH₂-R no son magnéticamente equivalentes a consecuencia de la asimetría de los sustituyentes ciclopentadienilo. Los protones diastereotópicos del metileno dan lugar a un sistema de dobletes tipo AB. En el caso del compuesto **6**, los dobletes son observados a δ 6.27 (d, J= 13.21 Hz), δ 6.04 (d, J = 13.21 Hz), mientras que para los compuestos **7** y **8** los sistemas de dobletes AB son observados a δ 6.26 (d, J= 12.38Hz), δ 6.07 (d, J = 12.38 Hz), δ 5.90 (d, J= 12.33Hz), δ 5.64 (d, J = 12.33 Hz) y δ 4.43 (d, J= 13.22Hz), δ 4.27 (d, J = 13.22 Hz) respectivamente. Una señal ancha alrededor de δ 2.43 en el espectro de ¹H-RMN de la estibina **8** es atribuido al protón del grupo OH.

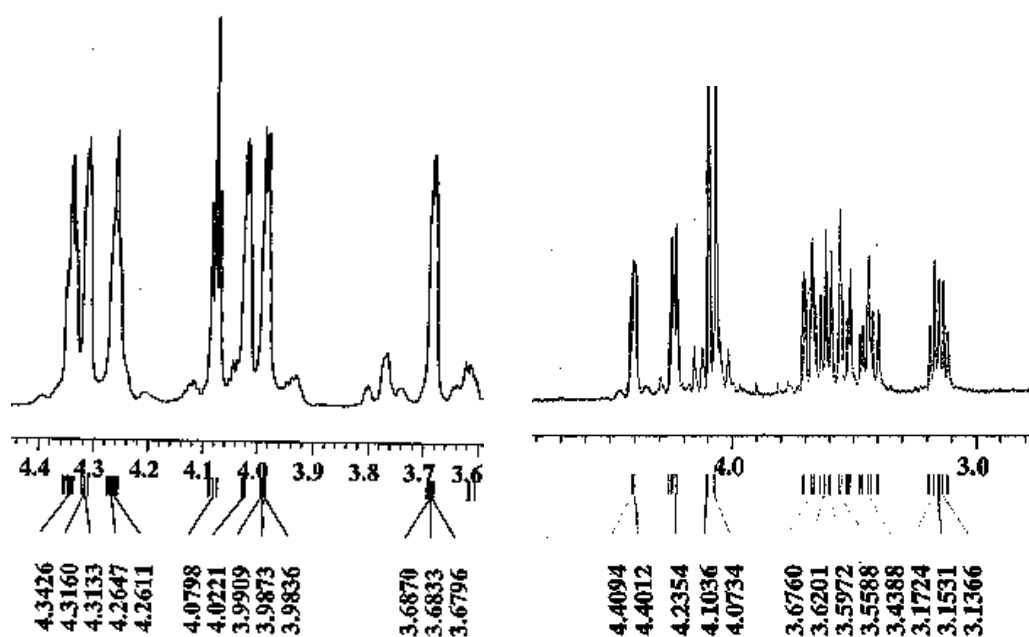


Figura 3.8. Desplazamientos químicos en el espectro de RMN ¹H generados por las fracciones ferrocénlicas de los compuestos **6** y **8**.

Como consecuencia de enlace $d\pi-p\pi$ entre el metal y los átomos del carbono, se observa un mayor desplazamiento químico tanto para los protones aromáticos como para los ferrocénlicos que se encuentran adyacentes al enlace Sb-C. Éste mayor desplazamiento químico también es observado en el espectro de RMN-¹³C.

En el compuesto **6** la distancia entre el átomo de nitrógeno del sustituyente NRR' y el átomo de antimonio central es de 2.989 3 Å, que es un 79% más corta que la suma de los radios de Van der Waals de dichos átomos (3.74 Å) pero ligeramente mayor que la longitud del enlace covalente N-Sb (2.11 Å). Este resultado es indicativo de la formación de una interacción de hipervalencia entre el átomo de antimonio y el de nitrógeno y no fue observada en el compuesto **8**. El compuesto **6** es monomérico y posee quiralidad planar a consecuencia de la sustitución 1,2 en uno de los ciclopentadienilos de la porción ferrocénlica y, considerando el par de electrones del átomo de antimonio y los enlaces de coordinación intramolecular, la geometría alrededor del átomo de antimonio es de una pirámide base cuadrada distorsionada [⁸C¹⁷C²³N¹], en la que la posición axial está ocupada por el par de electrones libre del antimonio. La distancia promedio del enlace Sb-C es de 2.155 Å, en donde la longitud del enlace Sb-C₅H₃ es de 2.135 Å, que es más corta que la distancia promedio Sb-C₆H₅ en éste compuesto (2.165 Å). Tal efecto es atribuido a las capacidades

electrodonadoras del grupo ferrocénflico y a las interacciones $d\pi-p\pi$ del átomo de antimonio con el carbono ferrocénflico.

La reacción de síntesis del compuesto **7** se llevó a cabo con la finalidad de explorar la posibilidad de insertar un sustituyente ferrocénflico adicional en la 2-furil-metilamina, ya que en principio se esperaba que el átomo de N realizase un ataque nucleofílico por segunda ocasión a otra molécula del compuesto (1). Lo anterior se sustenta en el hecho de poder llevar a cabo la sustitución nucleofílica sobre el compuesto (1) utilizando una amina secundaria, como ha sido reportado por nuestro grupo de trabajo al sintetizar exitosamente los compuestos difenil(2-(4-hidroxipiperidin-1-il) metilferrocen-1-il) estibina, difenil(2-(4-etilpiperazin-1-il)metilferrocen-1-il) estibina y difenil(2-(4-(4-bromofenil)-4-hidroxipiperidin-1-il) metilferrocen-1-il) estibina utilizando 4-hidroxipiperidina, 1-etilpiperazina y 4-(4-bromofenil)-4-hidroxipiperidina respectivamente. El compuesto esperado **7** fue sintetizado exitosamente, sin embargo no fue posible la obtención de un cristal adecuado para su análisis por difracción de rayos X.

En éste sentido y dado que fue posible la sustitución nucleofílica con una amina y diferentes fenoles era de nuestro interés el realizar una prueba para distinguir la afinidad hacia un grupo o el otro, esperándose que el ataque se realizaría a través del átomo de N al ser la amina una base más blanda. Por éste motivo se realizó el procedimiento sintético del compuesto **8** en el que además se optó por utilizar un amino-alcohol estereoquímicamente resuelto con el fin de favorecer la reacción con uno de los isómeros de la estibina (1) y generar una nueva estibina estereoquímicamente definida (R) pudiendo de ésta forma resolver la mezcla racémica que es el compuesto (1). Sin embargo, el compuesto obtenido pierde completamente la quiralidad puntual, permaneciendo solamente la quiralidad planar impuesta por la disustitución en el ciclopentadienilo del ferroceno.

El compuesto **8** es monomérico y no presenta interacciones inter- ni intra- moleculares. Posee quiralidad planar a consecuencia de la sustitución 1,2 en uno de los ciclopentadienilos de la porción ferrocénflica y adopta una estructura trigonal plana distorsionada (alrededor del átomo de antimonio) si se considera el par electrónico libre. La distancia promedio del enlace Sb-C es de 2.143 Å. en donde la longitud del enlace Sb-C₅H₃ es de 2.136 Å, que es más corta que la distancia promedio Sb-C₆H₅ en éste compuesto (2.145 Å). Tal efecto es atribuido a las capacidades electrodonadoras del grupo ferrocénflico y a las interacciones $d\pi-p\pi$ del átomo de antimonio con el carbono ferrocénflico.

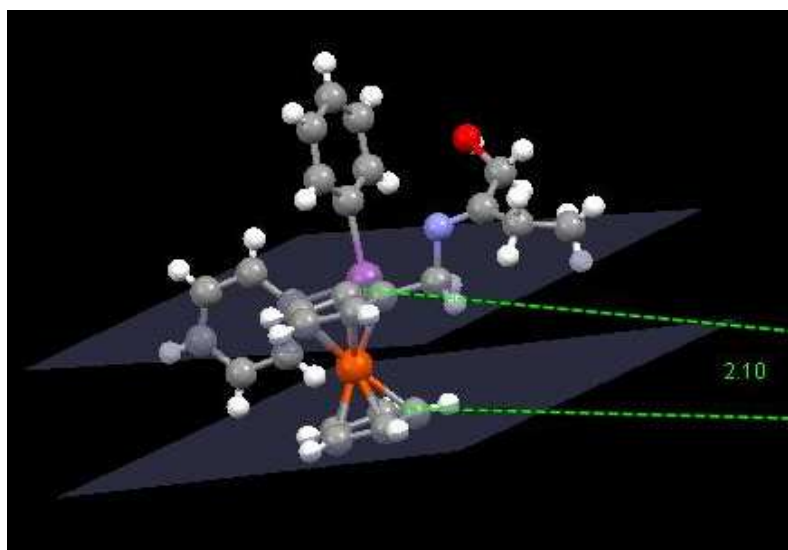


Figura 3.9. Ángulo diedro en el compuesto **8**.

Los anillos ciclopentadienilo se encuentran casi eclipsados con un ángulo de torsión alrededor de los centroides de los dos anillos que van desde 0.33 hasta 0.52°, mientras que el ángulo diedro de los anillos ciclopentadienilos es de 2.1° (Fig. 3.9).

Lo anterior es bastante interesante, sobre todo si se toma en cuenta la posibilidad de formar los compuestos (2) a **7** sin la formación de un compuesto similar a **8**. En éste sentido se realiza la modificación de las condiciones de reacción, utilizando el mismo amino-alcohol con la configuración opuesta (S). Sin embargo se obtiene nuevamente el compuesto **8**.

Dado que la estereoquímica del reactivo utilizado para el desplazamiento nucleofílico no es un factor que afecte al producto de la reacción, se llevaron a cabo modificaciones en los tiempos de reacción y en diferentes disolventes, (6, 8, 12 y 24 horas y cloroformo, acetonitrilo y sin disolvente), obteniéndose siempre evidencia de la formación únicamente del compuesto **8**. Estos resultados nos llevaron a pensar la posibilidad de que el átomo de antimonio estuviese influenciando la formación del compuesto **8**, por lo que se realizó la reacción entre N, N, N-trimetilaminometil ferroceno y (R)- 2-amino-butanol, obteniéndose el compuesto esperado para la sustitución nucleofílica sin formación de la imina. Así pues y dado que la formación del compuesto **8** sólo sucede cuando se parte de un compuesto antimoniado, muy probablemente el compuesto se forme a través de una interacción intramolecular que permita una migración del grupo más electroattractor. En éste sentido se propone el mecanismo de reacción mostrado en la figura 3.10 en el cual, mediante la formación de un ciclo de 8 miembros y posterior oxidación del átomo de antimonio se genera el intermediario II. La migración de un protón conlleva a la formación de un carbocatión más estable.

La ulterior abstracción del hidrógeno α al carbocatión genera el intermediario X. La introducción del par electrónico del átomo de nitrógeno y la reducción del átomo de antimonio genera el compuesto imínico obtenido.

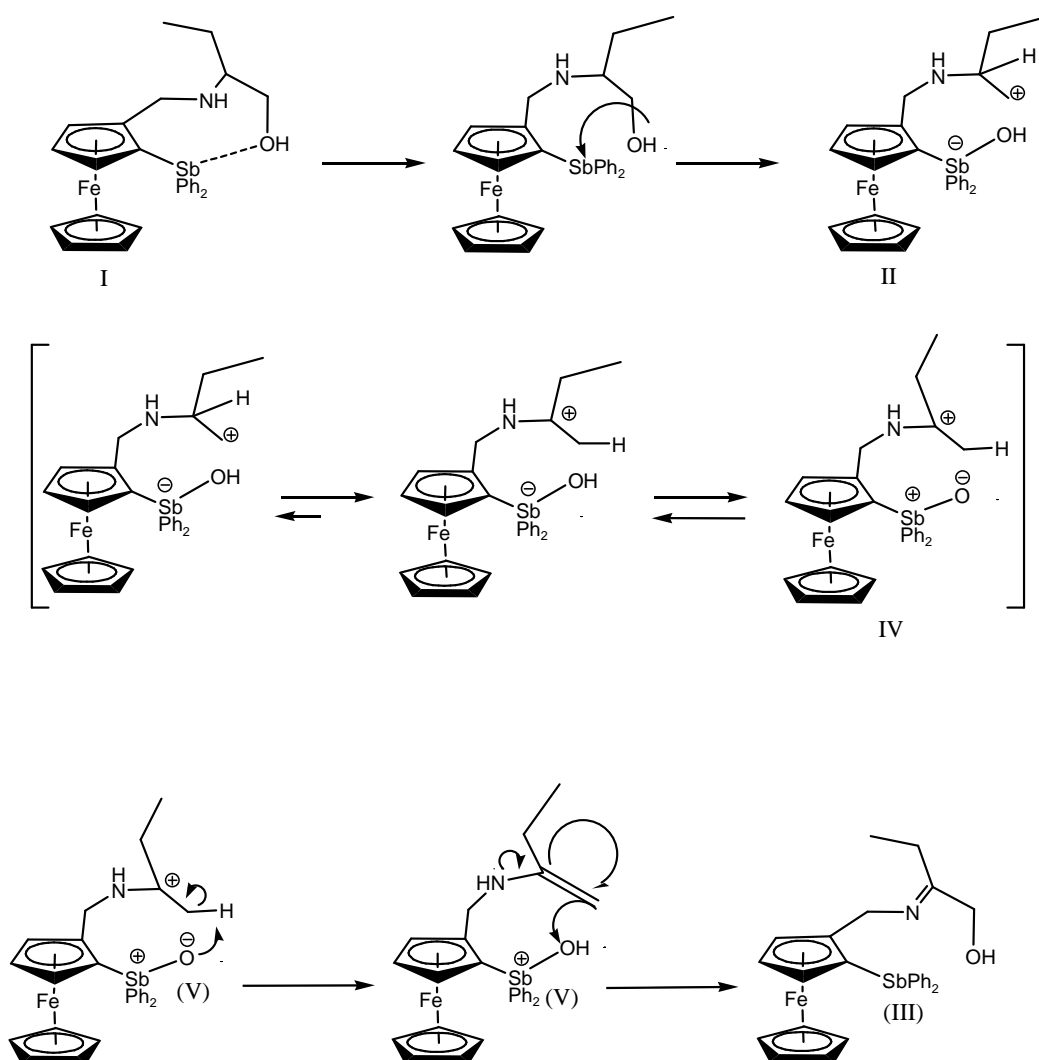


Figura 3.10. Propuesta mecanística para la formación del compuesto **8**.

Capítulo IV

Compuestos de antimonio (III) con dos y tres sustituyentes derivados de ferroceno conteniendo la fracción $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$.

1. Síntesis general

1.1 Síntesis general de los compuestos organoantimónicos

Una disolución del electrófilo $\text{SbR}_n\text{X}_{3-n}$ en éter (10mL) es añadida gota a gota a una disolución de $\alpha(\text{N}, \text{N}$ -dimetilamino)metilferrocenil litio (2.95 g, 11.8 mmol) (sintetizado *in situ* de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [44]) a -20°C bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla es agitada por 24 h a temperatura ambiente y posteriormente se agrega hielo para terminar la reacción. El compuesto es secado con Na_2SO_4 anhidro, filtrado y recristalizado.

1.2 Síntesis general de los compuestos de coordinación

A una disolución del compuesto organoantimónico en acetona (20 mL) se añade una disolución de la sal metálica en agua (10 mL) y se agita por 12 horas. La mezcla resultante es filtrada y recristalizada.

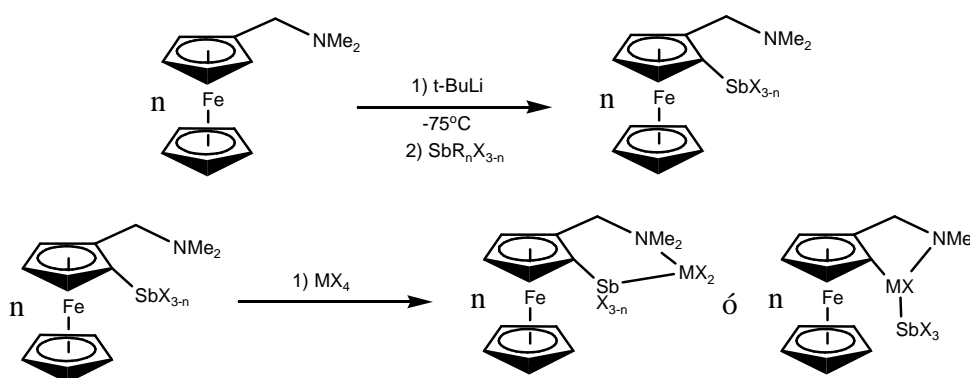
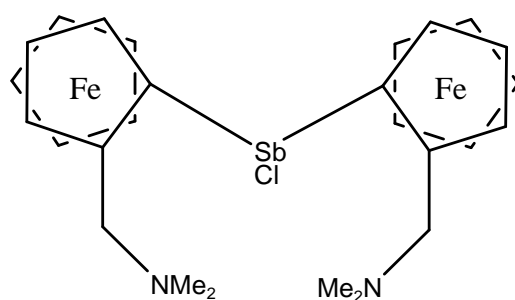


Figura 4.1. Síntesis general de los compuestos organoantimónicos y de coordinación.

1.3 Síntesis de cloro bis-2 (N, N-dimetilaminometil) ferrocenil estibina 9

$\text{SbR}_3 = 1.36$ g (6 mmol) El compuesto recristalizado de cloroformo obteniéndose el producto como cristales de color rojo en un rendimiento del 59%



Cloro bis-2-(N, N-dimetilaminometil) ferrocenil estibina **9**.

Fórmula empírica: $C_{26}H_{32}ClFe_2N_2Sb$

Peso: $641.44 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $135\text{-}137 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3094 (C–H aromático), 3058 (C–H, Cp), 509 (inclinación del anillo Cp), 490 (estiramiento Fe–Cp), 464 (Sb–C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.17 (s, 12H, NMe_2), 3.05 (d, $J = 13.76 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 3.68 (d, $J = 13.76 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 4.23 (s, 10H, CH, C_5H_5), 4.21–4.26 (m, 6H, CH, C_5H_3).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , d: ppm): 46.16 (CH_3), 60.00 (CH_2), 69.34 (C_5H_3), 69.65 (C_5H_5), 69.75 (C_5H_3), 73.25 (C_5H_3), 86.93 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2$), 90.86 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 642 (4%) $[\text{M}]^+$, 605 (100%) $[\text{M-Cl}]^+$, 517 (12%) $[\text{M-ClN}_2\text{C}_4\text{H}_{12}]^+$, 363 (13%) $[\text{M-FcCH}_2\text{NMe}_2\text{Sb}]^+$, 242 (23%) $[\text{FcCH}_2\text{NMe}_2]^+$.

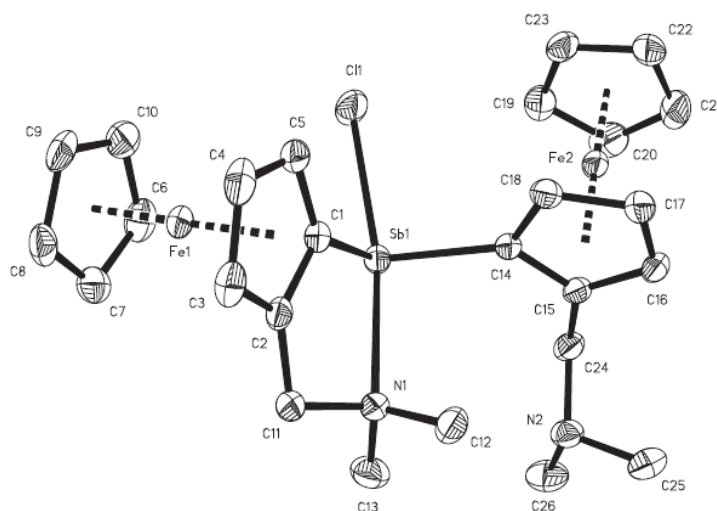


Figura 4.2. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **9**.

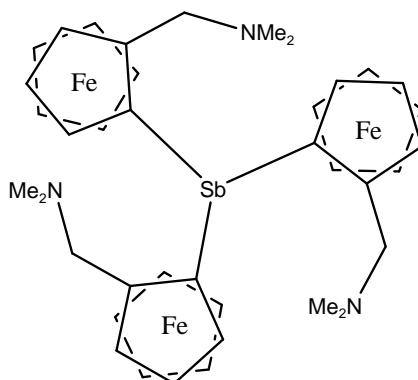
Tabla 4.1

Datos cristalográficos del compuesto 9	
Color y forma cristalina	Prisma rojo
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Tamaño del cristal (mm)	0.334x0.222x0.146
a (Å)	12.3051 (8)
b (Å)	12.4813 (8)
c (Å)	14.2224 (9)
α (°)	67.886 (1)
β (°)	78.059 (2)
γ (°)	66.203 (1)
V (Å ³)	1847.7 (2)
Z	2
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.524
μ (mm ⁻¹)	1.908
2 θ (°)	1.55-32.48
Reflexiones colectadas	35815
reflexiones independientes	13068
R _{int}	0.0610
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0620
GOF	1.003
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	1.423/-0.700

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 9			
Sb-C1	2.122 (3)	C1-Sb-C14	98.61 (11)
Sb-C14	2.140 (3)	C1-Sb-Cl	86.88 (8)
Sb-Cl	2.538 (1)	C14-Sb-Cl	96.77 (8)
Sb---N1	2.553 (2)	N1-Sb-N2	60.60 (6)
C11-N1	1.480 (3)	C1-Sb-N1	72.85 (9)
N1-C12	1.464 (4)	C14-Sb-N1	88.24 (9)
N1-C13	1.470 (4)	Cl-Sb-N1	159.65 (6)

1.4 Síntesis de tris {2-(N,N-dimetilaminometil)ferrocenil} estibina **10**

$\text{SbR}_3 = \text{SbCl}_3$ 0.9 g, (4 mmol) El compuesto es recristalizado de cloroformo obteniéndose el producto cristales de color naranja en un rendimiento del 59%.



Tris {2-(N,N-dimetilaminometil)ferrocenil} estibina **10**

Fórmula empírica: $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{Fe}_3\text{N}_3\text{Sb}$

Peso: $848.10 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $128\text{-}130 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3094 (C-H aromático), 3046 (C-H, Cp), 1063 (N-C), 492 (inclinación del anillo Cp), 479 (estiramiento Fe-Cp), 468 (Sb-C).

RpRpRp y SpSpSp:

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.32 (s, 6H, CH_3), 3.04 (d, 12.5 Hz, 1H, CH_2), 3.75 (d, 12.5 Hz, 1H, CH_2), 3.82 (s, 5H, CH, C_5H_5), 4.31 (s, 2H, C_5H_3), 4.40 (s, 1H, C_5H_3).

RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , δ : ppm): 45.69 (CH_3), 60.55 (CH_2), 69.56 (C_5H_3), 69.60 (C_5H_3), 71.14 (C_5H_5), 74.67 (C_5H_3), 75.85 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 89.97 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2$).

RpRpSp, tipo B:

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.26 (s, 6H, NMe_2), 3.02 (d, 12.3 Hz, 1H, CH_2), 3.69 (d, 12.3 Hz, 1H, CH_2), 3.87 (s, 5H, CH, C_5H_5), 4.35 (m, 1H, C_5H_3), 4.42 (m, 1H, C_5H_3), 4.74 (m, 1H, C_5H_3).

RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , δ : ppm): 45.87 (CH_3), 60.54 (CH_2), 69.60 (C_5H_3), 69.79 (C_5H_3), 71.94 (C_5H_5), 76.24 (C_5H_3), 75.55 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 89.97 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2$).

Tipo C:

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.24 (s, 6H, CH_3), 3.08 (d, 13.3 Hz, 1H, CH_2), 3.56 (d, 13.3 Hz, 1H, CH_2), 4.14 (s, 5 H, CH, C_5H_5), 4.18 (s, 1H, CH, C_5H_3), 4.32 (m, 1H, CH, C_5H_3), 4.35 (m, 1H, CH, C_5H_3).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ : ppm): 45.46 (CH_3), 59.62 (CH_2), 69.34 (C_5H_3), 69.6 (C_5H_3), 75.72 (C_5H_5), 71.30 (C_5H_5), 72.83 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{-Sb}$), 89.95 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{-CH}_2$).

Tipo D:

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.19 (s, 6H, CH_3), 2.91 (d, 12.8 Hz, 1H, CH_2), 3.32 (d, 12.8 Hz, 1H, CH_2), 4.06 (s, 5H, CH, C_5H_5), 4.31 (s, 1H, CH, C_5H_3), 4.40 (m, 1H, CH, C_5H_3), 4.49 (m, 1H, CH, C_5H_3).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ : ppm): 45.64 (CH_3), 59.62 (CH_2), 69.28 (C_5H_3), 69.6 (C_5H_3), 72.82 (C_5H_5), 76.87 (C_5H_3), 71.57 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{-Sb}$), 89.90 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{-CH}_2$).

EM-IE m/z (%): 847 (26%) $[\text{M}]^+$, 803 (35%) $[\text{M-NMe}_2]^+$, 715 (8%) $[\text{M-N}_3\text{Me}_6]^+$, 605 (57%) $[\text{M-FcCH}_2\text{NMe}_2]^+$, 363 (13%) $[\text{SbFcCH}_2\text{NMe}_2]^+$, 242 (97%) $[\text{FcCH}_2\text{NMe}_2]^+$.

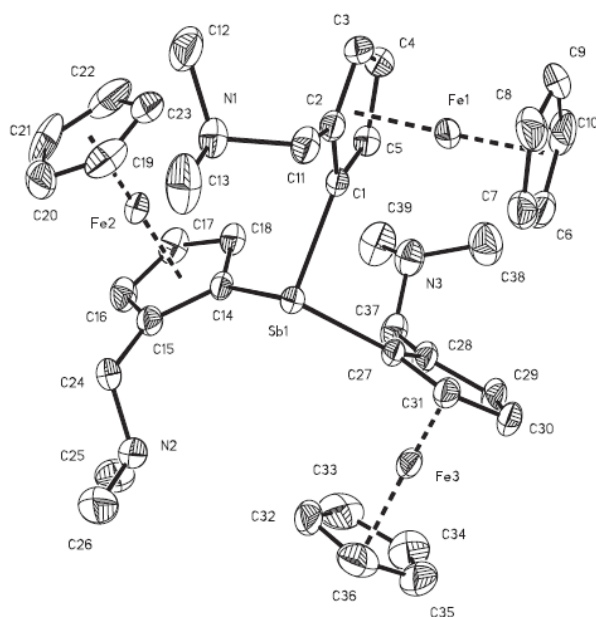


Figura 4.3. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **10**.

Tabla 4.2

Datos cristalográficos del compuesto 10	
Color y forma cristalina	Discos naranjas
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Tamaño del cristal (mm)	0.232x0.216x0.078
a (Å)	23.725 (1)
b (Å)	12.156 (1)
c (Å)	18.108 (1)
α (°)	90
β (°)	104.310 (1)
γ (°)	90
V (Å ³)	5060.38 (5)
Z	8
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.684
μ (mm ⁻¹)	2.314
2 θ (°)	1.77-25.36
Reflexiones colectadas	20953
reflexiones independientes	4631
R _{int}	0.0506
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0277
GOF	0.896
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	0.555/-0.458

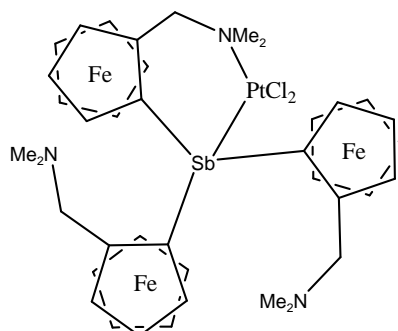
Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto

10

Sb-C14	2.138 (3)	C14-Sb-C27	103.65 (12)
Sb-C27	2.140 (3)	C14-Sb-C1	96.96 (12)
Sb-C1	2.144 (3)	C57-Sb-C1	96.93 (12)

1.5 Síntesis de cis-dicloro tris-2(N,N-dimetilaminometil)ferrocenilestibino-N,Sb) platino(II) 11

Compuesto organoantimónico: **2** (0.19 mmol); sal metálica: K_2PtCl_4 en 10 mL de agua. Se obtiene un polvo amarillo, cuya posterior recristalización de una mezcla cloroformo/hexano (80:20) da lugar a cristales amarillos en un rendimiento del 40%.



cis-dicloro tris-2(N,N-dimetilaminometil)ferrocenilestibino-N,Sb) platino(II) **11**.

Fórmula empírica: $C_{39}H_{48}Cl_2Fe_3N_3PtSb \cdot CHCl_3$

Peso: $1233.46 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $129\text{-}131 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3090 (C–H aromático), 3069 (C–H, Cp), 493 (inclinación del anillo Cp), 470 (estiramiento Fe–Cp), 463 (Sb–C), 325 (Pt–Cl), 317 (Pt–Cl)

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.19 (s, 6H, CH_3), 2.28 (s, 6H, CH_3), 2.29 (s, 6H, NMe_2), 2.94 (d, 1H, CH_2), 3.01 (d, 1H, CH_2), 3.15 (d, 1H, CH_2), 3.34 (d, 1H, CH_2), 3.53 (d, 1H, CH_2), 3.72 (d, 1H, CH_2), 3.82 (s, 5H, CH, C_5H_5), 3.84 (m, 3H, CH, C_5H_3), 4.08 (m, 3H, CH, C_5H_3), 4.15 (s, 5H, CH, C_5H_5), 4.22 (m, 3H, CH, C_5H_3), 4.37 (m, 5H, CH, C_5H_5).

RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , δ : ppm): 45.49 (CH_3), 45.78 (CH_3), 45.84 (CH_3), 59.63 (CH_2), 60.50 (CH_2), 60.55 (CH_2), 69.29 (C_5H_3), 69.45 (C_5H_3), 69.54 (C_5H_3), 70.48 (C_5H_3), 71.16 (C_5H_5), 71.34 (C_5H_5), 71.94 (C_5H_5), 72.83 (C_5H_3), 73.26 (C_5H_3), 73.76 (C_5H_3), 74.03 (C_5H_3), 74.6 (C_5H_3), 79.24 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 79.86 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 79.95 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 1113 (9%) $[\text{M}]^+$, 1069 (4%) $[\text{M-NMe}_2]^+$, 1043 (8%) $[\text{M-2Cl}]^+$, 834 (2%) $[\text{M-Cl}_2\text{FcCH}_2]^+$, 800 (8%) $[\text{M-Cl}_2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2]^+$, 605 (8%) $[\text{M-PtCl}_2\text{FcCH}_2\text{NMe}_2]^+$, 363 (9%) $[\text{SbFcCH}_2\text{NMe}_2]^+$, 242 (100%) $[\text{FcCH}_2\text{NMe}_2]^+$.

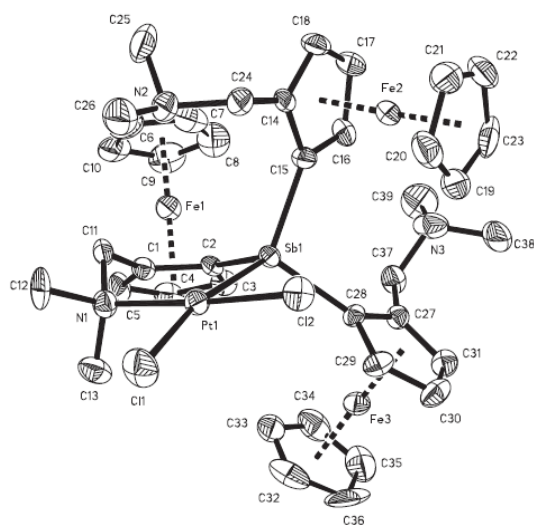


Figura 4.4. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **11**.

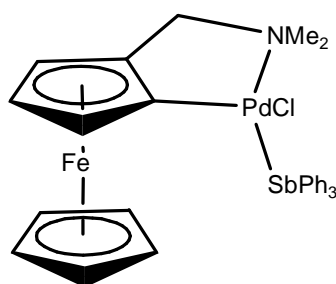
Tabla 4.3

Datos cristalográficos del compuesto 11	
Color y forma cristalina	Prisma naranja
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
Tamaño del cristal (mm)	0.168x0.136x0.112
a (Å)	13.2143 (7)
b (Å)	14.1122 (7)
c (Å)	23.642 (1)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	4408.8 (4)
Z	4
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.858
μ (mm ⁻¹)	5.065
2 θ (°)	1.68-32.52
Reflexiones colectadas	61485
reflexiones independientes	15946
R _{int}	0.0769
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0454
GOF	-0.017 (4)
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	3.894/-1.491 Continúa pag. 44

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 11			
Sb-C2	2.095(5)	C2-Sb-C15	106.8 (2)
Sb-C15	2.102 (5)	C2-Sb-C28	105.9 (2)
Sb-C28	2.128 (5)	C15-Sb-C28	105.6 (2)
Pt-Sb	2.516 (4)	C2-Sb-Pt	105.34 (14)
Pt-Cl1	2.345 (16)	C15-Sb-Pt	120.36 (16)
Pt-Cl2	2.289 (15)	C28-Sb-Pt	111.95 (15)
Pt-N1	2.113 (4)	N1-Pt-Sb	96.51 (12)

1.6 Síntesis de Cloro (2-N,N-dimetilaminometilferrocenil) trifenilestibino paladio (II) 12

Compuesto organoantimónico: **1** 1mmol (0.519 g); sal metálica: (OAc)₂PdCl₂ en 10 mL de acetona. Se obtiene un polvo amarillo, cuya posterior recrystalización de una mezcla cloroformo/hexano (80:20) da lugar a cristales rojos en un rendimiento del 40%.



Cloro (2-N,N-dimetilaminometilferrocenil) trifenilestibino paladio (II) **12**.

Fórmula empírica: C₃₁H₃₁ClFeNPdSb

Peso: 737.02 g mol⁻¹

Punto de fusión: 133-135 °C

IR (ν cm⁻¹): 3050 (C-H, Cp), 2923 (C-H aromático), 501 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe-Cp), 478 (Sb-C).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm): 4.21 (d, 1H, CH₂), 1.2531 (s, 3H, CH₃), 1.5498 (s, 3H, CH₃), 3.23 (d, 2H, CH, C₅H₃), 4.05 (s, 5H, CH, C₅H₅), 7.78-7.43 (m, 15H, CH, C₆H₅), 3.15 (t, 1H, CH, C₅H₃).

RMN ¹³C {¹H} (CDCl₃, δ: ppm): 29.79 (CH₃), 51.76 (CH₂), 52.16 (C₅H₃), 66.38 (C₅H₃), 66.45 (C₅H₃), 69.57 (C₅H₃), 70.48 (C₅H₅), 72.98 (C₅H₃-Pd), 129.19 (C₆H₅), 130.31 (C₆H₅), 136.59 (C₆H₅-Sb).

EM-FAB⁺ m/z (%): 737 (5%) [M]⁺, 383(5%) [SbFcCH₂NMe₂]⁺, 242 (25%) [FcCH₂NMe₂]⁺

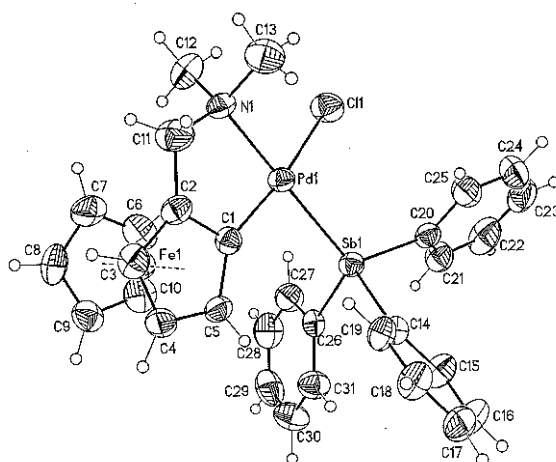


Figura 4.5. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **12**.

Tabla 4.4

Datos cristalográficos del compuesto 12	
Color y forma cristalina	Prisma rojo-vino
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Tamaño del cristal (mm)	0.36x0.12x0.10
a (Å)	10.3138 (6)
b (Å)	19.8865 (12)
c (Å)	13.7584 (9)
α (°)	90
β (°)	92.984 (10)
γ (°)	90
V (Å ³)	2818.1 (3)
Z	4
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.737
μ (mm ⁻¹)	2.206
2 θ (°)	1.80-25.00
Reflexiones colectadas	22788
reflexiones independientes	4963
R _{int}	0.0474
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0315
GOF	0.941 (4)
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	0.784/-0.303

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 12			
Sb-C26	2.119 (4)	C26-Sb-C20	101.14 (15)
Sb-C20	2.120 (4)	C26-Sb-C14	101.14 (14)
Sb-C14	2.128 (4)	C20-Sb-C14	98.79 (14)
Pd-Sb	2.485 (4)	C26-Sb-Pd	116.53 (10)
Pd-C1	1.973 (4)	C20-Sb-Pd	116.27 (10)
Pd-Cl	2.395 (11)	C14-Sb-Pd	119.73 (10)
Pd-N	2.174 (3)	N-Pd-Sb	170.67 (8)

2. Resultados y discusión

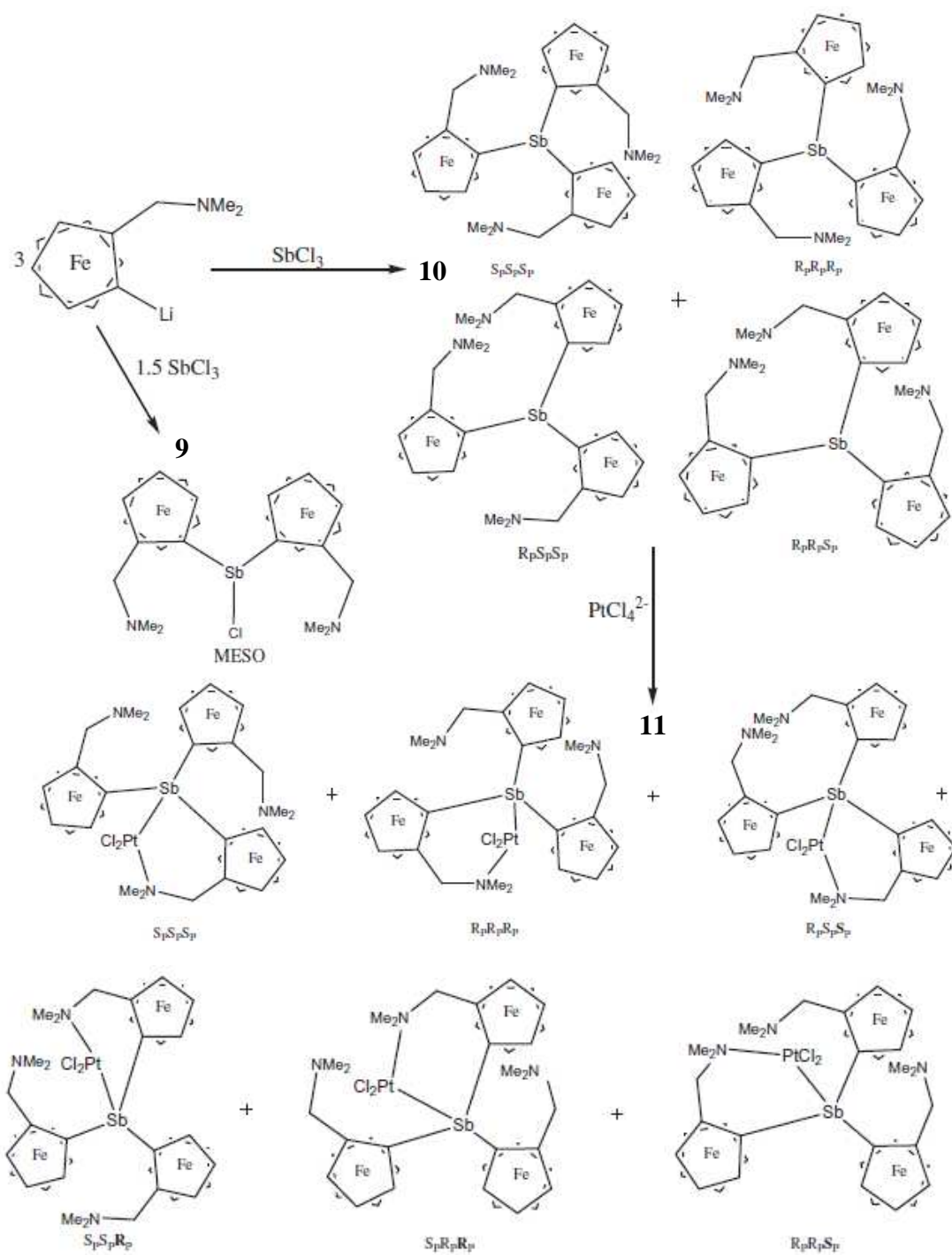
Las estibinas **9** y **10**, el complejo de platino **11** y el complejo de paladio **12** son solubles en disolventes orgánicos polares, siendo insolubles en agua. Dichos compuestos son estables en condiciones normales y funden sin descomposición.

El espectro de infrarrojo lejano para cada uno de los compuestos muestra las vibraciones características del enlace Sb-C, además para el compuesto **11** se observan las vibraciones de los enlaces Pt-Cl.

Para todos los compuestos, la asignación de las señales de protones individuales en los espectros de ^1H -RMN fue confirmada a través de experimentos bidimensionales COSY y HETCOR. También fue posible la obtención de un monocristal de cada uno de los compuestos para su análisis por cristalografía de rayos X, obteniéndose las estructuras moleculares mostradas en las figuras 4.2 a 4.5. Cabe destacar que los compuestos poseen quiralidad planar y además el compuesto **10** posee quiralidad helicoidal.

A pesar de que se observa interacciones Sb-N en la caracterización estructural, no se detectó evidencia de tales interacciones en el análisis por RMN ^1H de la estibina **9**. En el espectro de RMN ^1H del compuesto **9** se observa que ambos sustituyentes $-\text{NMe}_2$ son magnéticamente equivalentes, resultando en una señal para ambos grupos metilo. Sin embargo, los protones de los metilenos en la fracción FcN no son magnéticamente equivalentes. Éste fenómeno ha sido observado en los espectros de ^1H -RMN de compuestos de coordinación conteniendo ligantes ferrocenílicos 1,2-disustituídos mono y bidentados [47, 48]. Lo anterior también es una consecuencia de la asimetría del anillo ciclopentadienilo disustituído. Los protones diastereotópicos del metileno dan lugar a un sistema de dobletes tipo AB.

En el caso del compuesto **9**, los dobletes son observados a δ 3.68 (d, $J_{\text{HH}} = 13.76\text{Hz}$), δ 3.05 (d, $J_{\text{HH}} = 13.76\text{ Hz}$). Los datos de ^1H -RMN de **9** muestran la presencia de un solo diastereómero (rac- o meso-) debido a la presencia de ejes de simetría C_2 en ambos diastereómeros. En cada uno de dichos diastereómeros sólo se observa la aparición de una serie de señales correspondientes a los grupos FcN. No fue posible la asignación de las señales para el diastereómero apropiado. Sin embargo, mediante la determinación de la estructura por difracción de rayos X del compuesto **9** se encontró que el compuesto posee la configuración meso. Si consideramos la estructura de rayos X, la asignación de señales del espectro de RMN ^1H del compuesto **9** corresponde presumiblemente al compuesto meso. De manera similar, en el espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ sólo se observa una serie de señales, lo cual confirma la presencia de un solo diastereoisómero.



Esquema 4.1. Síntesis de los compuestos **9**, **10** y **11** y sus diferentes estereoisómeros.

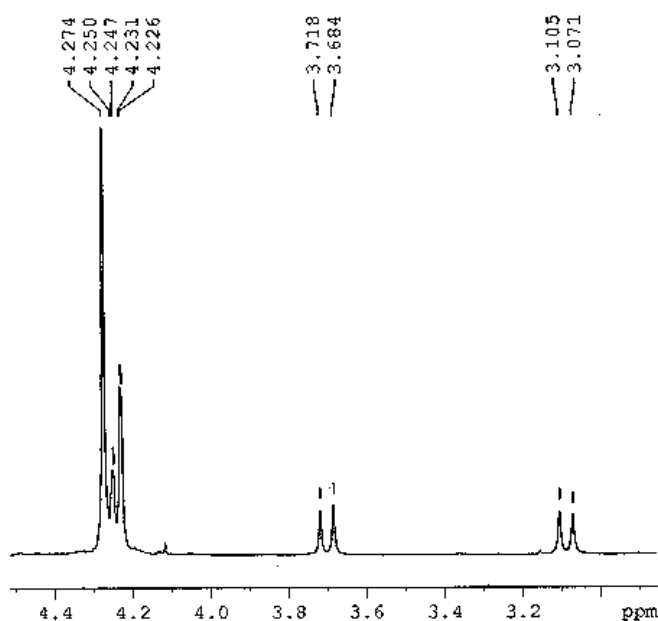


Figura 4.6. Desplazamientos químicos en el espectro de RMN ^1H generados por las fracciones ferrocénlicas del compuesto **9**.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **10** y **11** presentan una remarcada no-equivalencia de los núcleos de protón y carbono en los diferentes ligantes FcN. Para el compuesto de coordinación **3**, las señales de ^1H -RMN se presentan ligeramente a campo bajo en comparación con la estibina libre. El compuesto **10** presenta cuatro señales para cada tipo de núcleo (^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$) debido a la presencia de dos pares de enantiómeros. Fue posible distinguir entre los pares de enantiómeros $R_pR_pS_p$ (ó $S_pS_pR_p$) y $R_pR_pR_p$ (ó $S_pS_pS_p$). Los ligantes con simetría C_3 $R_pR_pR_p$ y $S_pS_pS_p$ son indistinguibles en los experimentos de RMN y presentan un grupo de señales (denotadas como señales FcN tipo A) con integrales del doble de valor en comparación con aquellos diastereoisómeros que han perdido la simetría C_3 (enantiómeros $R_pR_pS_p$ o $S_pS_pR_p$ denotados como tipo B, C y D). Mediante el uso de experimentos bidimensionales en RMN (COSY, HETCOR, HMQC, HMBC y NOESY) fue posible realizar la asignación de todas las señales para los diastereoisómeros presentes en disolución. Se puede observar en la figura 4.1 que el par enantiomérico $R_pR_pS_p$ o $S_pS_pR_p$ produce tres grupos de señales para cada fracción FcN. Sin embargo no fue posible diferenciar a los grupos FcN de los tipos B, C y D. Los estudios de RMN ^1H a mayores temperaturas (40° y 60°) no presentan diferencias en comparación con el estudio a temperatura ambiente.

De manera similar en el compuesto de coordinación **11** existen tres pares de enantiómeros y tres grupos de señales fueron observadas en los análisis por RMN de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$. El compuesto **11** presenta seis

diastereoisómeros en solución, sin embargo el compuesto de coordinación sufre una resolución espontánea a través de cristalización, obteniéndose únicamente el diastereoisómero $R_pS_pS_p$ puro.

En el compuesto **12** un singlete observado en el espectro de RMN 1H a 3.94 ppm puede asignarse a los protones del anillo ciclopentadienilo no sustituido. Además es posible preciar un mayor desplazamiento químico en las señales de los protones aromáticos en el intervalo de 7.25 a 7.78 ppm como consecuencia del enlace $d\pi-\pi$ entre el metal y el átomo de carbono del enlace Sb-C. Éste fenómeno también fue observado en el espectro de RMN ^{13}C $\{^1H\}$ al presentarse un desplazamiento químico a 136.59 ppm correspondiente a los carbonos del enlace Sb-C como consecuencia del átomo de electropositivo unido a las porciones aromáticas.

Los datos de todos los análisis estructurales, así como las longitudes y ángulos de enlace representativos para éstos compuestos se encuentran listados en las tablas 4.1 a 4.4. La longitud promedio del enlace Sb- C_5H_3 encontrada en estas ferrocenilestibinas es de 2.123 Å, distancia que es más corta que las distancias encontradas en estibinas que contienen el enlace Sb- C_{arilo} . Es de gran importancia hacer notar el hecho de que el compuesto tris(1,2-aminometilferrocenil) estibina representa el primer ejemplo de un pnictógeno ferrocénico caracterizado estructuralmente, en donde tres anillos ferrocénicos 1,2-disustituídos se encuentran enlazados a un átomo de antimonio central, cuya contraparte con fósforo no ha sido reportada.

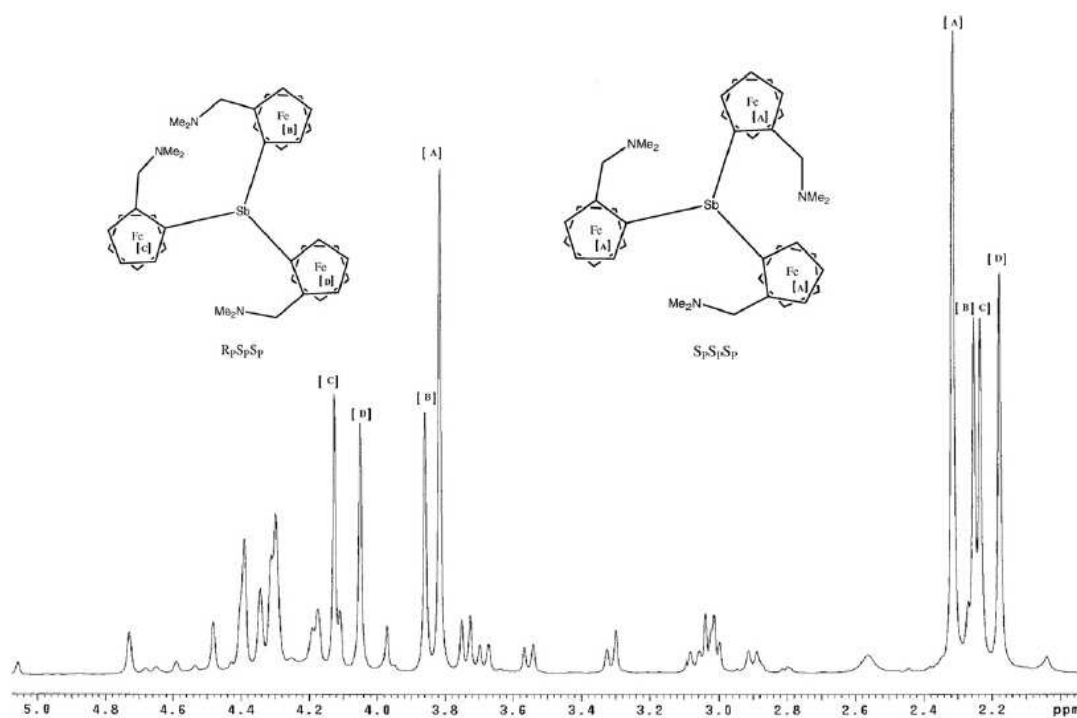


Figura 4.7. Espectro de RMN- 1H del compuesto **10**. Se indican los 4 grupos de señales (tipos A, B, C y D).

En el compuesto **9** la distancia entre el átomo de nitrógeno de uno de los grupos NMe_2 y el átomo de antimonio central es de $2.553(2) \text{ \AA}$, que es un 68% más corta que la suma de los radios de van der Waals de dichos átomos (3.74 \AA) pero ligeramente mayor que la longitud del enlace covalente N-Sb (2.11 \AA) [41]. Este resultado es indicativo de la formación de una interacción de hipervalencia entre el átomo de antimonio y el de nitrógeno. Esta interacción Sb-N no fue observada en los compuestos **10** y **11**. En éste compuesto, la geometría alrededor del átomo de antimonio es bipirámide trigonal distorsionada. El compuesto **10** presenta una geometría tetraédrica distorsionada alrededor del átomo de antimonio, si se considera el par de electrones libre. Las distancias Sb-C caen dentro de los límites encontrados en estructuras organoantimónicas relacionadas.

El compuesto de coordinación **11** cristalizó en la forma enantioméricamente pura $R_pS_pS_p$ lo cual fue confirmado a través del parámetro de Flack, mientras que los compuestos **9** y **10** cristalizaron en la forma meso (R_pS_p) y en los diastereómeros $R_pR_pS_p$ ($S_pS_pR_p$) respectivamente. Al compuesto de coordinación **12** es posible asignarle la configuración R, de acuerdo con el sistema propuesto por Schögl. El átomo de paladio se encuentra en un ambiente cuadrado plano ligeramente distorsionado unido a los átomos de cloro, nitrógeno, antimonio y al carbono (1) de la unidad ferrocénflica. El compuesto contiene un sistema bicíclico, conformado por el anillo ciclopentadienilo sustituido del fragmento ferrocénflico y el metalacilo de cinco miembros. El paladacilo posee una conformación tipo sobre (abierto). La distancia entre el átomo de hierro y el átomo de paladio es de $3.558(2) \text{ \AA}$, lo cual sugiere que no existe una interacción directa entre ambos metales.

El compuesto de coordinación de platino **11** cristaliza con una molécula de cloroformo como disolvente de recristalización. Hay que hacer notar que son muy escasos los reportes de estructuras de compuestos de coordinación de platino con estibinas y, el compuesto **11** es la tercera determinación estructural de un complejo Pt-Estibina conteniendo un enlace Pt-Cl trans al ligante estibínico. En éstos compuestos heterotrimetálicos, el ligante estibínico actúa como un ligante quelatante bidentado Sb, N. El átomo de platino posee geometría cuadrada plana y la distancia de enlace Pt-Sb (2.516 \AA) es muy similar a la reportada para el compuesto $\text{cis-[PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2]$ ($2.502(1) \text{ \AA}$). El enlace Pt-Cl trans al antimonio posee una longitud de 2.345 \AA y es más corto que el enlace Pt-Cl reportado para el compuesto $\text{cis-[PtCl}_2\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3]$ (2.360 \AA), en donde el ligante se comporta de manera bidentada. La geometría alrededor del átomo de antimonio es tetraédrica distorsionada. En el compuesto de coordinación **12** el promedio de las distancias de los enlaces Sb- C_6H_5 es de 2.122 \AA .

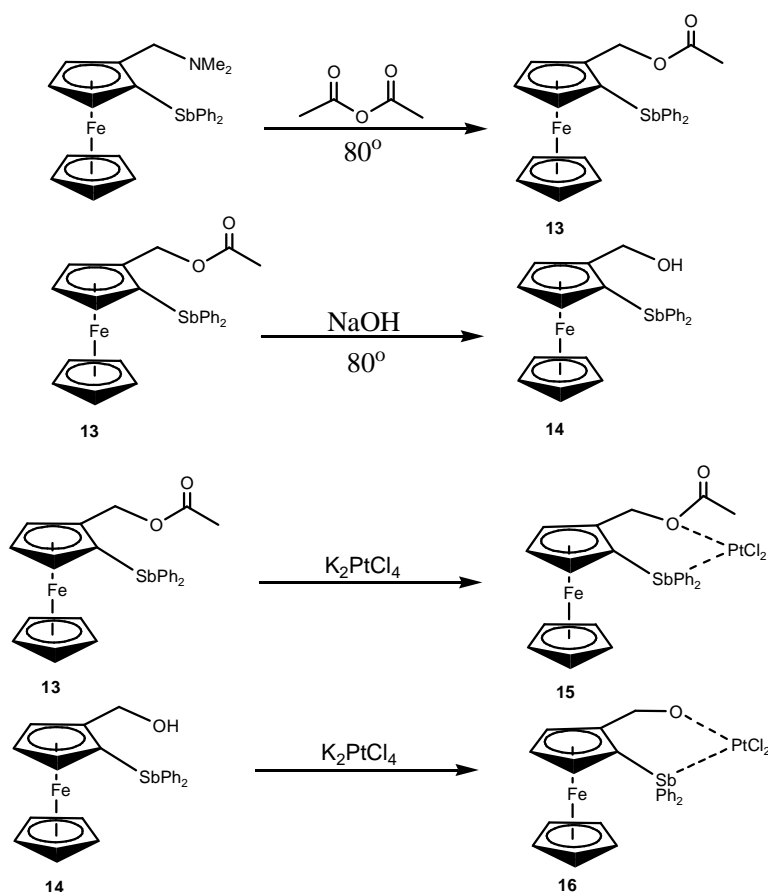
El átomo de paladio presenta una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada, poseyendo una distancia Pd-Sb de 2.48 \AA la cual resulta ser más corta que la distancia encontrada en $\text{trans-[PdI}_2(\text{SbPh}_3)_2]$

(2.557 **5** Å) y en $[\text{Pd}_2(\text{OAc})_4(\text{SbPh}_3)_2]$ (2.508 **4** Å) [46]. Al igual que en el compuesto **11** la geometría alrededor del átomo de antimonio es tetraédrica distorsionada, si se considera el par electrónico libre del Sb.

Capítulo V

Compuestos organoantimonicos con sustituyentes derivados de ferroceno conteniendo la fracción $-\text{CH}_2\text{OR}$.

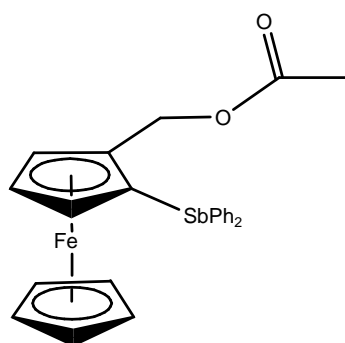
1. Síntesis



Esquema 5.1. Síntesis de las estibinas **13** y **14** y sus compuestos de coordinación **15** y **16**.

1.1 Síntesis de difenil-(2-acetoximetil)ferrocenil estibina **13**.

En un tubo Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno, se añaden 10 mL de anhídrido acético a 0.518 g (1 mmol) de *Rac*-difenil((*N,N*,-dimetilaminometilferrocenil) estibina. Después de agitar la mezcla por 3 horas a 80°C , el disolvente es evaporado y la mezcla es extraída con cloroformo y secada con Na_2SO_4 anhidro. El compuesto **13** es obtenido como cristales amarillos después de recrystalizar en una mezcla cloroformo/hexano en un rendimiento del 69%.



Difenil-(2-acetoximetil)ferrocenil estibina **13**.

Fórmula empírica: $C_{25}H_{23}FeO_2Sb$

Peso: $533.03 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $159\text{-}161^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3043 (C–H aromático), 1730 (C=O), 1220-1060 (CO), 490 (inclinación del anillo Cp), 454 (estiramiento Fe-Cp), 410 (Sb–C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 3.15 (s, 3H, COCH_3), 4.10 (s, 5H, C_5H_5), 4.49 (1H, s, C_5H_3), 4.93 (1H, d, $J = 10.4 \text{ Hz}$, CH_2), 5.05 (1H, d, $J = 10.4 \text{ Hz}$, CH_2), 7.26-7.39 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ : ppm): 63.52(CH_2), 69.17(C_5H_5), 71.31 (C_5H_3), 75.34 (C_5H_3), 76.74 (C_5H_3), 77.59 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2\text{OAc}$), 87.21 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 128.31 (C_6H_5), 128.69(C_6H_5), 135.91(C_6H_5), 136.76 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 166.50 (OC).

EM-IE m/z (%): 532 (100%) $[\text{M}]^+$, 473 (24%) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 275 (10%) $[\text{SbPh}_2]^+$

AE (%): Encontrado C: 53.09, H: 4.32; Calculado C: 53.31, H: 4.35.

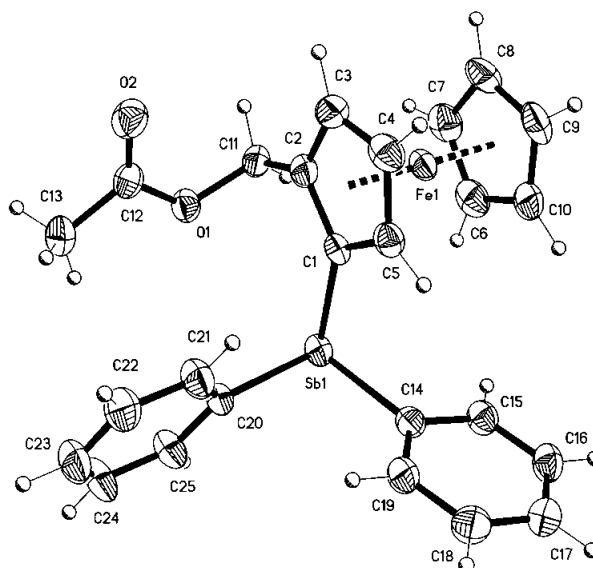


Figura 5.1. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **13**.

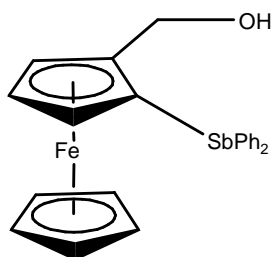
Tabla 5.1

Datos cristalográficos del compuesto 13	
Color y forma cristalina	Bloque amarillo
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Tamaño del cristal (mm)	0.244x0.158x0.152
a (Å)	7.919 (1)
b (Å)	10.311 (1)
c (Å)	13.440 (1)
α (°)	92.351 (2)
β (°)	92.507 (2)
γ (°)	95.767 (2)
V (Å ³)	1089.7 (2)
Z	2
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.625
μ (mm ⁻¹)	1.923
2 θ (°)	1.99-25.36
Reflexiones colectadas	12177
reflexiones independientes	3994
R _{int}	0.0240
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0272
GOF	01.039
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	0.524/-0.242

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 13			
Sb-C1	2.123 (3)	C1-Sb-C20	95.71 (11)
Sb-C14	2.157 (3)	C1-Sb-C14	94.37 (10)
Sb-C20	2.153 (3)	C20-Sb-C14	98.03 (10)
C2-C11	1.500 (5)		
C2-C11B	1.498 (6)		
O1-C11	1.457 (8)		
O1B-C11B	1.466 (14)		

1.2 Síntesis de difenil-(2-hidroxiometil)ferrocenil estibina **14**

En un tubo Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno, se añaden 10 mL de una disolución de NaOH 1M a 0.529 g (1 mmol) del compuesto **12** disuelto en 5 mL de metanol y la mezcla de reacción se agita por 4 horas a 80 °C. De nueva cuenta, la extracción y recristalización del producto conlleva a la obtención del mismo como cristales amarillos en un rendimiento del 47%.



Difenil-(2-hidroxiometil)ferrocenil estibina **14**.

Fórmula empírica: $C_{23}H_{21}FeOSb$

Peso: $491.00 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: 152-154 °C

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3464 (OH), 3068 (C-H, Cp), 3049 (C-H aromático), 510 (inclinación del anillo Cp), 464 (Sb-C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 1.44 (1H, s, OH), 4.10 (5H, s, C_5H_5), 4.34 (1H, d, $J = 10.7 \text{ Hz}$, CH_2), 4.39 (s, 1H, CH, C_5H_5), 4.45 (1H, d, $J = 10.7 \text{ Hz}$, CH_2), 7.29-7.36 (10H, m, C_6H_5).

RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , δ : ppm): 61.57 (C_5H_3), 63.52 (CH_2), 68.37 (C_5H_5), 70.92 (C_5H_3), 71.38 (C_5H_3), 74.7 (C_5H_3 - CH_2OH), 93.19 (C_5H_3 -Sb), 128.74 (C_6H_5), 135.92 (C_6H_5), 136.71 (C_6H_5), 137.17 (C_6H_5 -Sb), 166.50 (OC).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 490 (100%) $[\text{M}]^+$, 472 (2%) $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 413 (6%) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5]^+$, 394 (26%) $[\text{M} - (\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5)]^+$, 275 (10%) $[\text{SbPh}_2]^+$.

AE (%): Encontrado C: 57.03, H: 4.18; Calculado C: 56.24, H: 4.31.

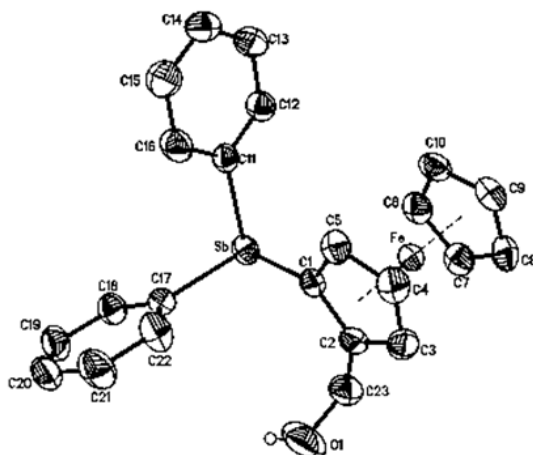


Figura 5.2. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **14**.

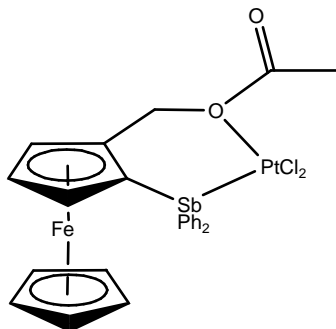
Tabla 5.2

Datos cristalográficos del compuesto 14	
Color y forma cristalina	Prisma amarillo
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Tamaño del cristal (mm)	0.22x0.10x0.04
a (Å)	7.4987 (10)
b (Å)	10.4577 (13)
c (Å)	13.1717 (17)
α (°)	70.984 (2)
β (°)	82.760 (2)
γ (°)	84.154 (2)
V (Å ³)	966.7 (2)
Z	2
D _{calc} (gcm ⁻³)	1.687
μ (mm ⁻¹)	2.156
2 θ (°)	1.64-25.38
Reflexiones colectadas	8025
reflexiones independientes	3527
R _{int}	0.0542
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0283
GOF	1.000
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å ⁻³)	0.777/-0.477

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 14			
Sb-C1	2.125 (3)	C1-Sb-C11	94.21 (11)
Sb-C11	2.153 (3)	C1-Sb-C17	95.81 (11)
Sb-C17	2.154 (3)	C11-Sb-C17	97.24 (10)
C2-C23	1.494 (5)		
C23-O1	1.408 (4)		
C23-O1A	1.401 (6)		

1.3 Síntesis de Dicloro [(difenil-(2-acetoximetil)ferrocenil)estibino] platino(II) 15

A una solución de 0.264 g (0.5 mmol) del compuesto **12** en 20 mL de acetona se añaden 0.207 g (0.5 mmol) de K_2PtCl_4 en agua y se agita por 12 horas. La mezcla resultante es filtrada, obteniéndose un polvo amarillo-naranja, en un rendimiento del 44%.



Dicloro (difenil-(2-acetoximetilferrocenil))-estibino platino(II) **15**.

Fórmula empírica: $C_{25}H_{23}FePtCl_2O_2Sb$

Peso: $798.75 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $157\text{-}159^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3070 (C–H, Cp), 3050 (C–H aromático), 1731 (C=O), 1232 (CO), 1068 (CO), 517 (inclinación del anillo Cp), 500 (estiramiento Fe–Cp), 495 (Sb–C), 317 (Pt–Cl), 305 (Pt–Cl).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 4.56 (1H, s, CH, C_5H_3), 5.03 (1H, d, $J = 10.4 \text{ Hz}$, CH_2), 5.17 (1H, d, $J = 10.4 \text{ Hz}$, CH_2), 7.32–7.52 (m, 10H, C_6H_5), 4.33 (s, 5H, C_5H_5); 3.76 (s, 3H, COCH_3).

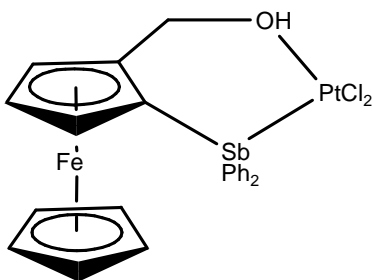
RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , δ : ppm): 64.02 (C_5H_3), 64.12 (CH_2), 69.47 (C_5H_5), 71.60 (C_5H_3), 73.40 (C_5H_3), 76.04 ($C_5H_3\text{-CH}_2\text{OAc}$), 88.02 ($C_5H_3\text{-Sb}$), 128.63 (C_6H_5), 128.93 (C_6H_5), 136.11 (C_6H_5), 136.96 ($C_6H_5\text{-Sb}$), 167.50 (OC).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 798 (15%) $[\text{M}]^+$, 473 (24%) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$, 275 (10%) $[\text{SbPh}_2]^+$

AE (%): Encontrado C: 37.63, H: 3.01; Calculado C: 37.56, H: 2.90.

1.4 Síntesis de Dicloro[(difenil(2-hidroxiferrocenil))-estibino]platino(II) 16

A una solución de 0,246 g (0.5 mmol) del compuesto **13** en 20 mL de acetona se añaden 0.207 g (0.5 mmol) de K_2PtCl_4 en agua y se agita por 12 horas. La mezcla resultante es filtrada, obteniéndose un polvo amarillo-naranja, en un rendimiento del 44%.



Dicloro[(difenil(2-hidroximetilferrocenil))-estibino]platino(II) **16**

Fórmula empírica: $C_{23}H_{21}FeOPtCl_2Sb$

Peso: 756.1 g mol^{-1}

Punto de fusión: $148-150 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3062 (C–H, Cp), 3053 (CO), 2923 (C–H aromático), 1259 (CO), 497 (inclinación del anillo Cp), 480 (estiramiento Fe–Cp), 451 (Sb–C), 327 (Pt–Cl), 315 (Pt–Cl).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 1.73 (s, 1H, OH), 4.17 (s, 5H, C_5H_5), 4.37 (1H, d, $J = 10.7 \text{ Hz}$, CH_2), 4.52 (s, 1H, CH, C_5H_3), 4.54 (1H, d, $J = 10.7 \text{ Hz}$, CH_2), 7.32-7.41 (m, 10H, C_6H_5).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ : ppm): 61.89 (C_5H_3), 63.64 (CH_2), 68.45 (C_5H_5), 71.30 (C_5H_3), 71.56 (C_5H_3), 75.0 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2\text{OH}$), 94.09 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 129.04 (C_6H_5), 136.02 (C_6H_5), 136.69 (C_6H_5), 137.86 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 166.70 (OC).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 756 (5%) $[\text{M}]^+$, 661 (26%) $[\text{M}-(\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5)]^+$, 275 (5%) $[\text{SbPh}_2]^+$.

AE (%): Encontrado C: 36.07, H: 3.01; Calculado C: 36.47, H: 2.8.

2. Resultados y discusión

Las estibinas **13** y **14** y los compuestos de coordinación **15** y **16** son solubles en disolventes orgánicos polares, siendo insolubles en agua. Dichos compuestos son estables en condiciones normales y funden sin descomposición.

El espectro de infrarrojo lejano para cada uno de los compuestos muestra las vibraciones características del enlace Sb–C, además para los compuestos **15** y **16** se observan las vibraciones de los enlaces Pt–Cl.

En todos éstos compuestos, el estudio de EM FAB $^+$ presenta los picos de los iones moleculares junto con los fragmentos correspondientes a las pérdidas sucesivas de las entidades orgánicas unidas al átomo de antimonio, observándose un patrón de fragmentación similar.

En el espectro de RMN ^1H de éstos compuestos presenta un patrón similar tanto para los grupos ferrocénlicos como para los anillos fenilo. Los protones de las fracciones $\text{FcCH}_2\text{O}-$ / $\text{FcCH}_2\text{CO}-$ no son magnéticamente equivalentes a consecuencia de la asimetría de los sustituyentes ciclopentadienilo. Los protones estereoheterotópicos de los metilenos dan lugar a un sistema AB. Un singulete en aproximadamente 4.1 ppm en el espectro de RMN ^1H de las estibinas 1,2-disustituídas puede ser asignado al anillo ciclopentadienilo no sustituido. El estudio de RMN ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de los compuestos de coordinación **15** y **16** presentan una serie de señales equivalente a las presentadas por los compuestos **13** y **14** ligeramente desplazadas a campo más alto.

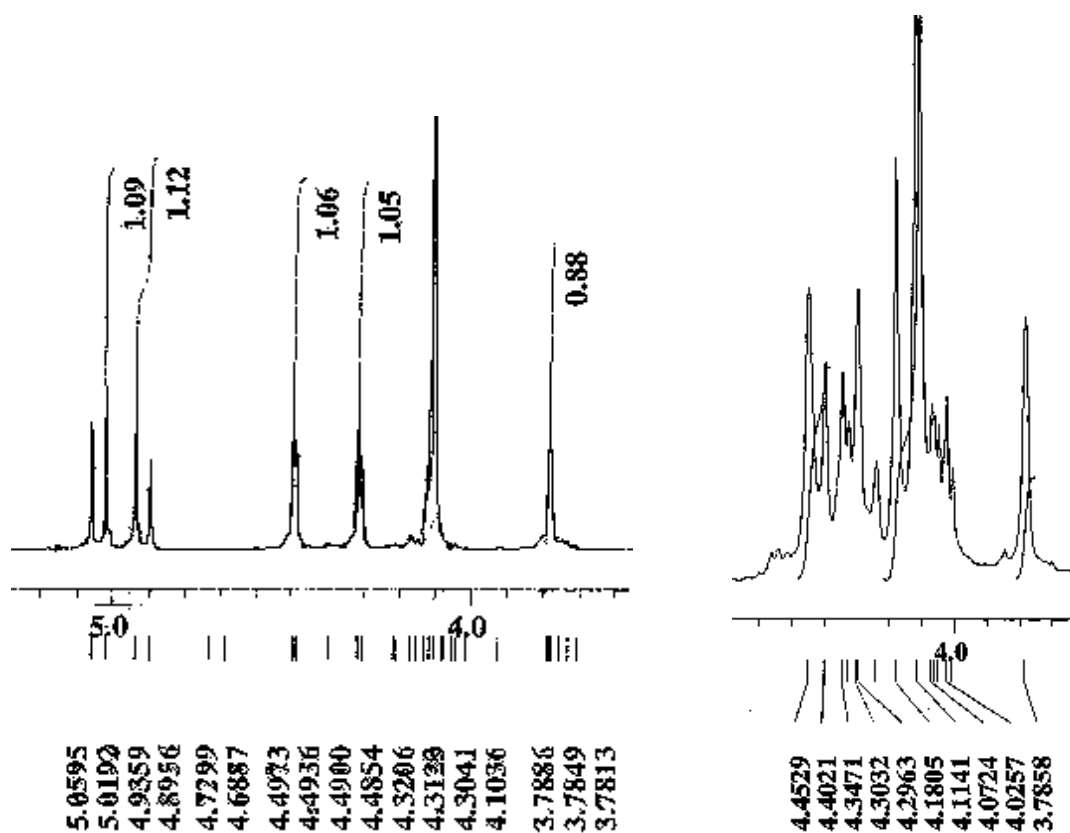


Figura 5.2. Desplazamientos químicos en el espectro de RMN ^1H generados por las fracciones ferrocénlicas de los compuestos **13** y **14**.

Como consecuencia de enlace $d\pi-p\pi$ entre el metal y los átomos del carbono, se observa un mayor desplazamiento químico tanto para los protones aromáticos como para los ferrocénlicos que se encuentran adyacentes al enlace Sb-C en comparación con compuestos ferrocenil fosfínicos similares. Éste mayor desplazamiento químico también es observado en el espectro de RMN- ^{13}C de todos los compuestos con respecto a las fosfinas.

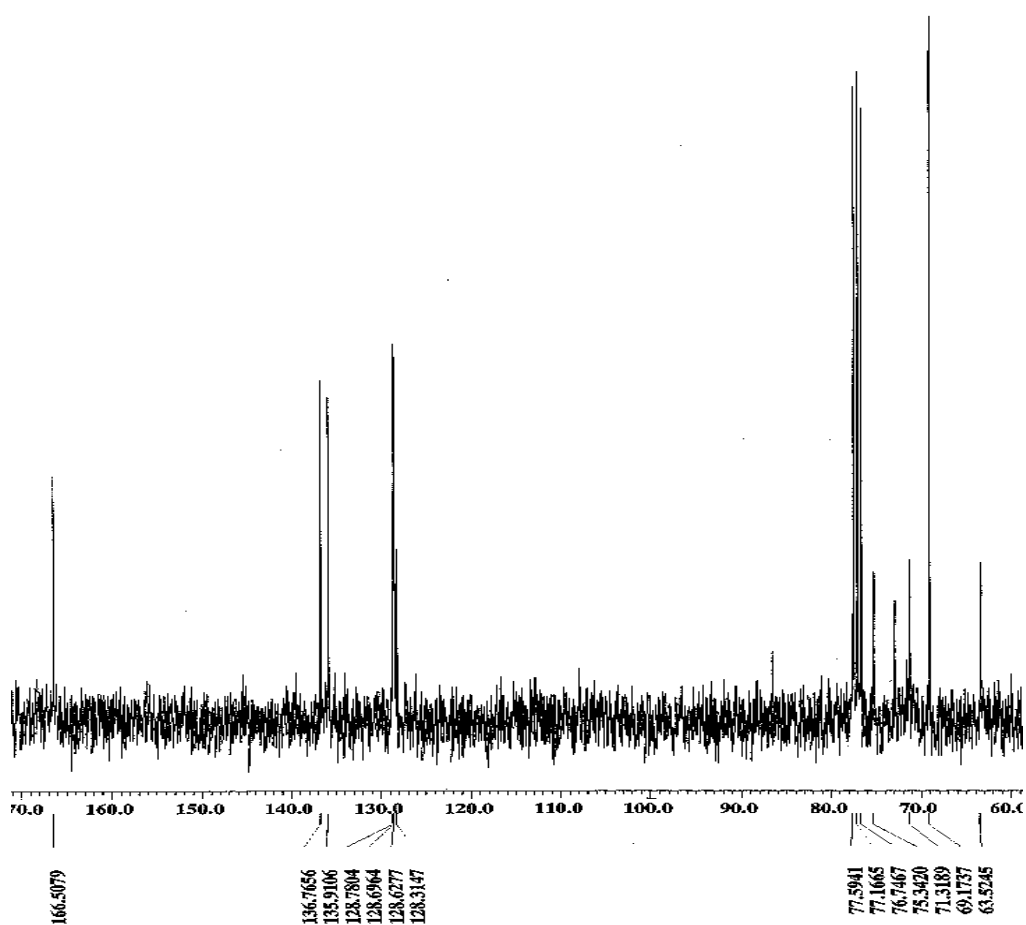


Figura 5.3. Desplazamiento químico en RMN ^{13}C de los grupos ferrocénicas y fenílicas del compuesto **13**.

Las estructuras moleculares de los compuestos **13** y **14** han sido confirmadas mediante la técnica de cristalografía de monocristal y se muestran en las figuras 5.1 y 5.2. Las longitudes y ángulos de enlace seleccionados para éstos compuestos se enlistan en las tablas 5.1 y 5.2. El compuesto **13** es monomérico y no se observan interacciones inter- ni intra moleculares, mientras que el compuesto **14** presenta interacciones tipo puente de hidrógeno. Los compuestos poseen quiralidad planar a consecuencia de la sustitución 1,2 en uno de los ciclopentadienilos de la porción ferrocénica. Dichos compuestos adoptan una estructura de pirámide trigonal distorsionada si se considera el par electrónico libre del átomo de antimonio.

La estructura cristalina del compuesto **13** presenta desorden en el fragmento del acetato y fue modelada en dos contribuciones mayores. La distancia promedio del enlace Sb-C es de 2.144 Å. El compuesto **14** también posee una distancia promedio de enlace Sb-C de 2.144 Å y una interacción tipo puente de hidrógeno con una distancia H(1A)---O(1) de 2.49 Å y un ángulo O(1)-H(1A)---O(1)#1 de 126.9°. La distancia promedio del

enlace Sb-C_{Fc} encontrada en estas estibinas es de 2.126 Å, que es más corta que la distancia promedio Sb-C_{Ph} en éstos compuestos (2.156 Å). Tal efecto es atribuido a las capacidades electrodonadoras del grupo ferrocénfilo y a las interacciones dπ-pπ del átomo de antimonio con el carbono ferrocénfilo.

Los ángulos diedro de los anillos ciclopentadienilos en los compuestos **13** y **14** son de 1.89° y 1.33° respectivamente, como se muestra en las figuras 5.4 y 5.5.

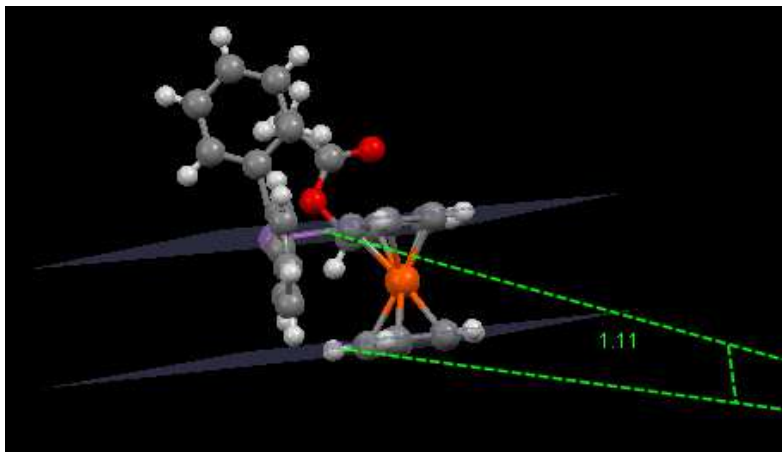


Figura 5.4. Ángulo diedro del compuesto **13**.

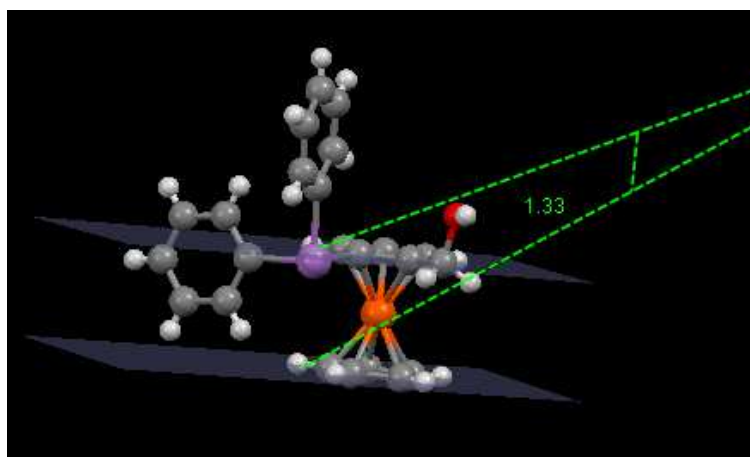


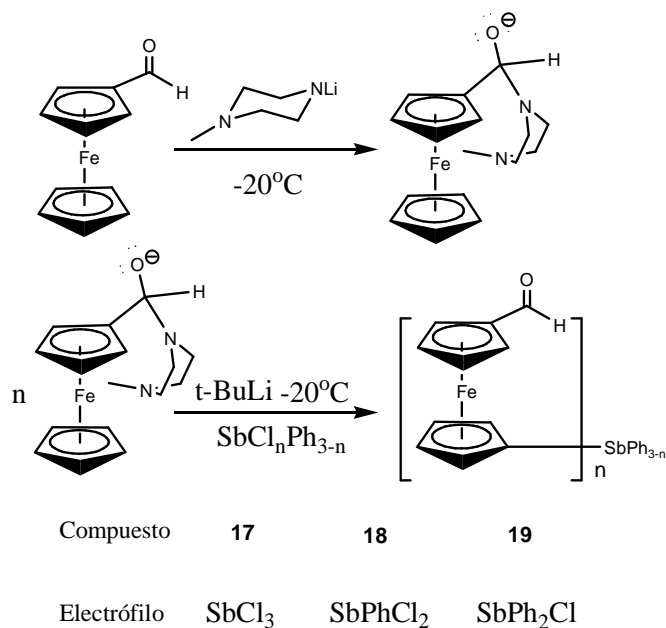
Figura 5.5. Ángulo diedro del compuesto **14**.

Capítulo VI

Compuestos organoantimónicos con sustituyentes derivados de ferroceno conteniendo la fracción -COH

1. Síntesis general

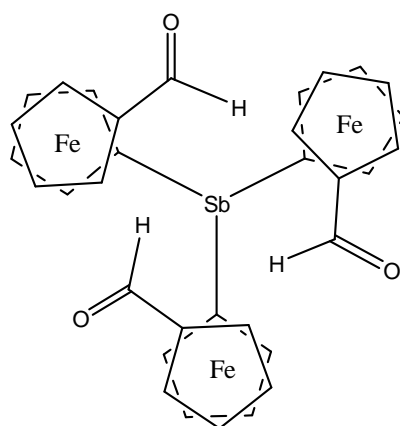
A una disolución de N-metil piperazina en 15 mL de éter a -20°C en atmósfera controlada se añade t-BuLi 1.7 M en hexano (a). Después de 15 minutos se agrega una disolución de ferrocencarboxaldehído en éter y se deja en agitación por 25 minutos. Posteriormente se agrega t-BuLi (b) y se agita por 30 minutos más [45]. Al término de éste tiempo se añade una disolución de un electrófilo tipo SbR_3 en éter y se agita durante 3 horas más. El exceso de litiado es eliminado agregando 10 mL de agua destilada y la mezcla de reacción se extrae con diclorometano. La mezcla es secada con Na_2SO_4 anhidro y el disolvente se remueve con vacío.



Esquema 6.1. Síntesis de las estibinas **17**, **18** y **19**.

1.1 Síntesis de tris (1'-formil) ferrocenil estibina **17**

N-metil piperazina: 3 mmol; t-BuLi: (a) 2 mL (1.7 M en hexano), (b) 2 mL (1.7 M en hexano); ferrocencarboxaldehído: (3 mmol); $\text{SbR}_3 = \text{SbCl}_3$ (1 mmol). El compuesto es recristalizado de cloroformo obteniéndose cristales de color amarillo en un rendimiento del 70%



Tris (1'-formil) ferrocenil estibina **17**.

Fórmula empírica: $C_{33}H_{27}Fe_3O_3Sb$

Peso: $760.49 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $157\text{-}159^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3086 (C–H, Cp), 2923 (CHO), 1678 (C=O), 490 (inclinación del anillo Cp), 478 (estiramiento Fe–Cp), 460 (Sb–C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 4.22 (d, 1H, $J = 1.65 \text{ Hz}$, C_5H_4), 4.42 (d, 1H, $J = 1.65 \text{ Hz}$, C_5H_4), 4.49 (d, 2H, $J = 1.65 \text{ Hz}$, C_5H_4), 4.68 (d, 2H, $J = 1.65 \text{ Hz}$, C_5H_4), 9.81 (s, 1H, CHO).

RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , δ : ppm): 70.14 (C_5H_4), 72.87 (C_5H_4), 73.64 (C_5H_4), 75.85 (C_5H_4), 126.93 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 154.49 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CHO}$), 193.47 (CHO).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 760 (3%) $[\text{M}]^+$, 547 (54%) $[\text{M-FcCHO}]^+$, 333 (15%) $[\text{M-FcCHO}]^+$, 29 (25%) $[\text{CHO}]^+$.

AE (%): Encontrado C: 52.63, H: 3.46; Calculado C: 52.07, H: 3.58.

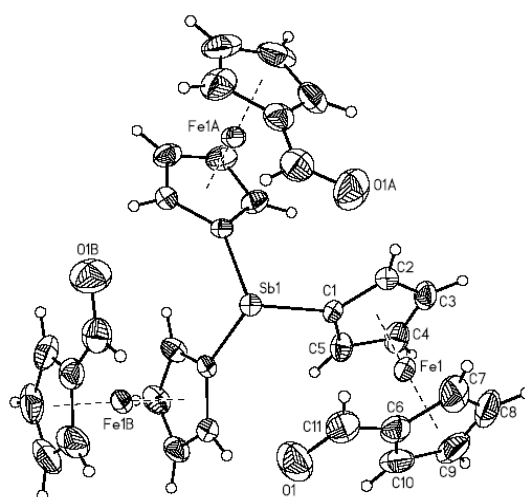


Figura 6.1. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **17**.

Tabla 6.1

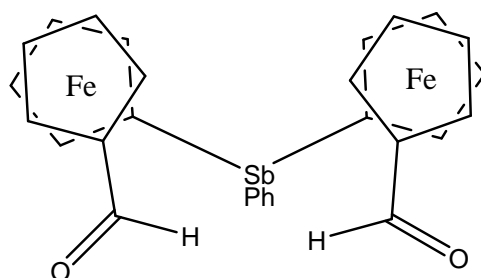
Datos cristalográficos del compuesto 17	
Color y forma cristalina	Prisma amarillo
Sistema cristalino	Romboédrico
Grupo espacial	R-3
Tamaño del cristal (mm)	0.238x0.216x0.052
a (Å)	18.514 (10)
b (Å)	18.514 (10)
c (Å)	13.819 (15)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å³)	4102.51
Z	3
D_{calc} (gcm⁻³)	1.627
μ (mm⁻¹)	1.918
2θ (°)	1.70-25.42
Reflexiones colectadas	29700
reflexiones independientes	6542
R_{int}	0.0307
R₁ [I > 2σ(I)]	0.0356
GOF	1.001
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å⁻³)	1.135/-0.628

**Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el
compuesto 17**

Sb-C1	2.145 (3)	C1-Sb-C12	99.21 (11)
Sb-C12	2.143 (3)	C1-Sb-C23	99.81 (11)
Sb-C23	2.144 (3)	C12-Sb-C23	97.54 (10)

1.2 Síntesis de bis (1'-formil) ferrocenil fenil estibina 18

N-metil piperazina: 2 mmol; t-BuLi: (a) 1.3 mL (1.7 M en hexano), (b) 1.3 mL (1.7 M en hexano); ferrocencarboxaldehído: (2 mmol); $\text{SbR}_3 = \text{SbPhCl}_2$ (1 mmol). El compuesto es obtenido como un polvo de color amarillo- naranja en un rendimiento del 68%.



Fenil bis (1'-formil) ferrocenil estibina **18**.

Fórmula empírica: $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{Sb}$

Peso: $616.55 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $146\text{-}149^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3090 (C–H aromático), 2969 (C–H, Cp), 2924.17 (CHO), 1679.26 (C=O), 523 (inclinación del anillo Cp), 490 (estiramiento Fe–Cp), 457 (Sb–C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 4.23 (d, 2H, $J = 1.65 \text{ Hz}$, C_5H_4), 4.24 (d, 2H, $J = 1.65 \text{ Hz}$, C_5H_4), 4.66 (d, 2H, $J = 1.65 \text{ Hz}$, C_5H_4), 4.42 (d, 2H, $J = 1.65 \text{ Hz}$, C_5H_4), 7.37–7.59 (m, 2H, C_6H_5), 9.78 (s, 1H, CHO).

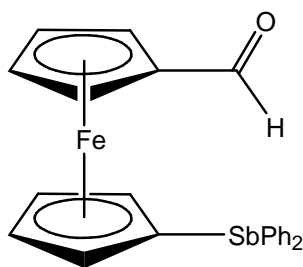
RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , δ : ppm): 70.10 (C_5H_4), 70.28 (C_5H_4), 72.76 (C_5H_4), 72.94 (C_5H_4), 75.98 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 76.05 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-CHO}$), 136.37 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 193.53 (CHO).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 616 (65%) $[\text{M}]^+$, 411 (54%) $[\text{M-FcCHO}]^+$, 124 (15%) $[\text{FcCHO}]^+$, 29 (25%) $[\text{CHO}]^+$

AE (%): Encontrado C: 55.63, H: 2.26; Calculado C: 54.50, H: 2.45.

1.3 Síntesis de Difenil (1'-formil) ferrocenil estibina 19

N-metil piperazina: 1 mmol; tert-BuLi: (a) 0.6 mL (1.7 M en hexano), (b) 0.6 mL (1.7 M en hexano); ferrocencarboxaldehído: (1 mmol); $\text{SbR}_3 = \text{SbPh}_2\text{Cl}$ (1 mmol). El compuesto es obtenido como un polvo de color naranja en un rendimiento del 65%



Difenil (1'-formil) ferrocenil estibina **19**.

Fórmula empírica: $C_{23}H_{19}FeOSb$

Peso: $488.74 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $152\text{-}154 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3090 (C-H aromático), 3070 (C-H, Cp), 1681.16 (C=O), 2918.13 (CHO), 510 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe-Cp), 468.92 (Sb-C).

^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 4.13 (d, 2H, $J = 1.55 \text{ Hz}$, C_5H_4), 4.14 (d, 2H, $J = 1.55 \text{ Hz}$, C_5H_4), 4.32 (d, 2H, $J = 1.55 \text{ Hz}$, C_5H_4), 4.36 (d, 2H, $J = 1.55 \text{ Hz}$, C_5H_4), 7.34-7.63 (m, 2H, C_6H_5), 9.56 (s, 1H, CHO).

^{13}C RMN $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ : ppm): 71.10 (C_5H_4), 71.28 (C_5H_4), 73.76 (C_5H_4), 73.94 (C_5H_4), 76.05 (C_5H_4 -CHO), 76.98 (C_5H_4 -Sb) 135.37 (C_6H_5 -Sb), 192.53 (CHO).

EM-IE m/z (%): 487 (45%) $[\text{M}]^+$, 411 (54%) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 124 (35%) $[\text{FeC}_{10}\text{H}_8\text{CHO}]^+$, 29 (28%) $[\text{CHO}]^+$.

AE (%): Encontrado C: 56.93, H: 3.82; Calculado C: 56.47, H: 3.92.

1. Resultados y discusión

Las estibinas **17**, **18** y **19** son solubles en disolventes orgánicos polares, siendo insolubles en agua. Dichos compuestos son estables en condiciones normales y funden sin descomposición.

El espectro de infrarrojo para cada uno de los compuestos muestra las vibraciones características del enlace Sb-C. Además se observan las vibraciones de los enlaces -C-O y -CHO.

En todos éstos compuestos, el estudio de EM FAB⁺ presenta los picos de los iones moleculares junto con los fragmentos correspondientes a las pérdidas sucesivas de las entidades orgánicas unidas al átomo de antimonio, observándose un patrón de fragmentación similar.

En el espectro de RMN ^1H de éstos compuestos presenta un patrón similar tanto para las fracciones ferrocenilicas como para los anillos fenilo (compuestos **18** y **19**). Un singulete en aproximadamente 9.8 ppm

en el espectro de RMN ^1H de las estibinas 1,1'-disustituídas puede ser asignado al hidrógeno del grupo carbonilo.

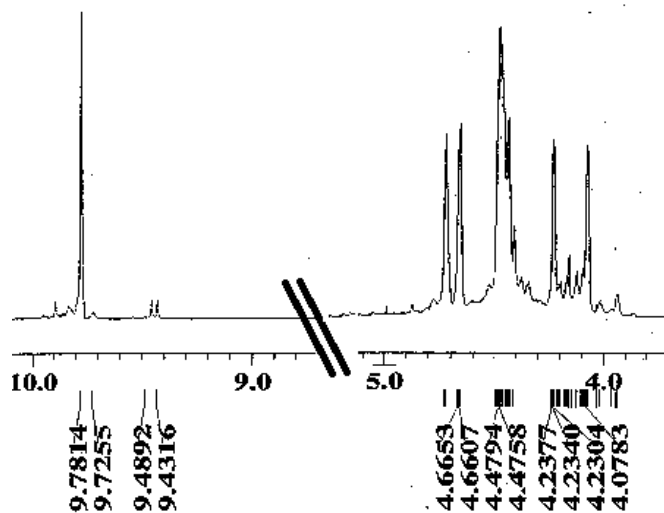


Figura 6.2. Desplazamientos químicos para los grupos ferrocénlicos y de los grupos aldehído del compuesto **18**.

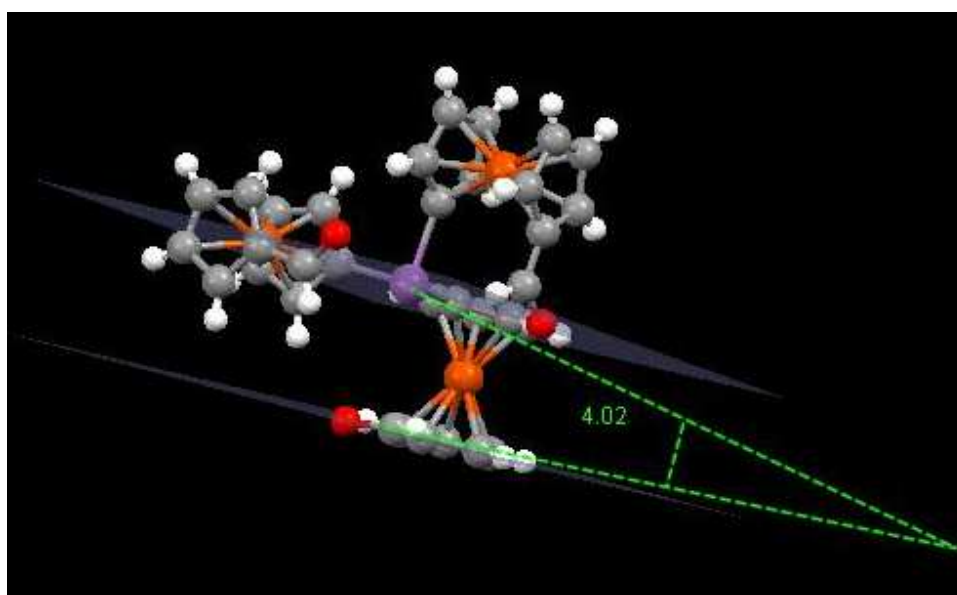


Figura 6.3. Ángulo diedro de los ciclopentadienilos del compuesto **17**.

Como consecuencia del enlace $d\pi-p\pi$ entre el metal y los átomos del carbono, se observa un mayor desplazamiento químico tanto para los protones aromáticos como para los ferrocénlicos que se encuentran

adyacentes al enlace Sb-C observándose también un mayor desplazamiento químico en el espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de todos los compuestos.

La estructura molecular del compuesto **17** ha sido confirmada mediante la técnica de cristalografía de rayos X de monocristal y se muestra en la figura 6.1. Las longitudes y ángulos de enlace seleccionados para este compuesto se enlistan en la tabla 6.1. El compuesto **17** es monomérico y no se observan interacciones intermoleculares. La molécula presenta un centro de simetría C_3 con el antimonio como átomo central, lo cual le confiere quiralidad helicoidal. Como consecuencia de la sustitución 1,1' el ángulo de cono de este compuesto (y presumiblemente de los compuestos **18** y **19**) se ve incrementado. La molécula presenta una estructura de pirámide trigonal distorsionada si se considera el par electrónico libre del átomo de antimonio. La distancia promedio del enlace Sb-C es de 2.132 Å.

Los anillos ciclopentadienilo se encuentran casi eclipsados con un ángulo de torsión alrededor de los centroides de los dos anillos que van desde 0.33 hasta 0.52°, mientras que el ángulo diedro de los anillos ciclopentadienilos es de 4.02° (fig 6.3).

Capítulo VII

Compuestos ferrocénicos disustituídos con -SbPh₂ conteniendo la fracción -CH₂O(C₆H₄COR) / -CH₂NR₂

1. Síntesis general

1.1 Síntesis de compuestos ferrocénicos disustituídos con -SbPh₂ conteniendo grupos del tipo -CH₂NR₂

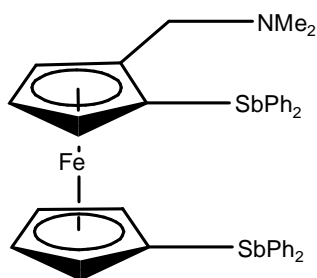
En un tubo Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno, se añade n-BuLi y TMEDA a una disolución de N, N,-dimetilaminometil ferroceno en 15 mL de éter etílico anhidro. Después de agitar la mezcla por 50 minutos a -15 °C, se añaden 10 mL de una disolución de SbClPh₂ en de éter etílico y se deja en agitación por 8 horas más. Pasado éste tiempo, el disolvente es evaporado y se añaden 20 mL de agua destilada. La mezcla es extraída con cloroformo y secada con Na₂SO₄ anhidro. Posteriormente, a una disolución del compuesto ferrocénico obtenido con la metodología previamente descrita en cloroformo, le es añadido MeI y la mezcla es agitada durante 6 horas. El disolvente es evaporado y el compuesto recristalizado.

1.2 Síntesis de compuestos ferrocénicos disustituídos con -SbPh₂ conteniendo grupos del tipo -CH₂(C₆H₄COR)

En un matraz bola, se añade 1 mmol de R-OH y 0.934 g (1 mmol) de *Rac*- yoduro de 1,1'-(difenilestibanyl)-2-(N,N,N-trimetilaminometil)ferroceno a una mezcla de 1.38 g (10 mmol) de K₂CO₃ en acetonitrilo. Después de agitar la mezcla por 8 horas a 80 °C, el disolvente es evaporado y la mezcla es lavada con 30 mL de agua destilada, extraída con cloroformo y secada con Na₂SO₄ anhidro.

1.3 Síntesis de 1,1'-(difenilestibinil)-2-(N,N-dimetilaminometil)ferroceno **20**

n-BuLi: 3.6 mL (6.4 mmol); TMEDA: 0.5 mL (6.4 mmol); N, N,-dimetilaminometil ferroceno: 0.6 mL (3 mmol); SbPh₂Cl 6 mmol. El compuesto **20** es obtenido como un polvo naranja en un rendimiento del 69%.



1,1'-(difenilestibinil)-2-(N,N-dimetilaminometil)ferroceno **20**.

Fórmula empírica: $C_{37}H_{38}FeNSb_2$

Peso: $793.55 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $183\text{-}185 \text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.92 (d, 2H, $J = 1.62 \text{ Hz}$, C_5H_4), 3.62 (d, 2H, $J = 1.62 \text{ Hz}$, C_5H_4), 3.80 (d, 2H, C_5H_4), 4.09 (d, 2H, C_5H_4), 7.27-7.60 (m, 20H, C_6H_5).

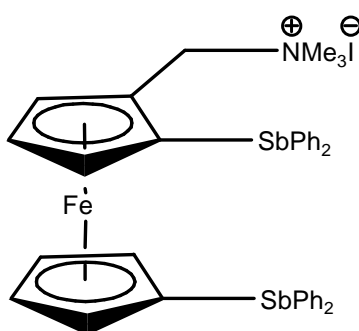
RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ : ppm): 72.58 (C_5H_4), 73.42 (C_5H_4), 76.15 (C_5H_4), 76.80 (C_5H_4), 77.22 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 77.64 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 139.22 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 140.57 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$).

EM-FAB+ m/z (%): 793 (89%) $[\text{M}]^+$, 749 (100%) $[\text{M-NC}_2\text{H}_6]^+$, 672 (10%) $[\text{M-C}_6\text{H}_5]^+$, 472 (63%) $[\text{M-SbPh}_2]^+$.

AE (%): Encontrado C: 56.17, H: 4.29; Calculado C: 55.80, H: 4.81.

1.4 Síntesis de yoduro de 1,1'-(difenilestibinil)-2-(N,N,N-trimetilaminometil)ferroceno **21**

Compuesto **20**: (3 mmol); MeI (6 mmol). El compuesto **21** es obtenido como cristales amarillos, en un rendimiento del 69%.



Yoduro de 1,1'-(difenilestibinil)-2-(N,N,N-trimetilaminometil)ferroceno **21**.

Fórmula empírica: $C_{38}H_{38}FeNISb_2$

Peso: $934.94 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: 194-195°C

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 3.99 (d, 2H, C_5H_4), 4.37 (t, 2H, C_5H_4), 4.76 (d, 2H, C_5H_4), 4.8 (d, 2H, CH_2), 7.27-7.60 (m, 20H, C_6H_5).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ : ppm): 74.16 (C_5H_4), 75.19 (C_5H_4), 76.33 (C_5H_4), 76.72 (C_5H_4), 77.57 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 78.20 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 137.59 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 138.37 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$).

EM-FAB+ m/z (%): 808 (10%) $[\text{M-I}]^+$, 749 (100%) $[\text{M-NC}_2\text{H}_6]^+$, 672 (8%) $[\text{M-C}_6\text{H}_5]^+$, 472 (25%) $[\text{M-SbPh}_2]^+$.

AE (%): Encontrado C: 49.14, H: 3.80; Calculado C: 48.79, H: 4.10.

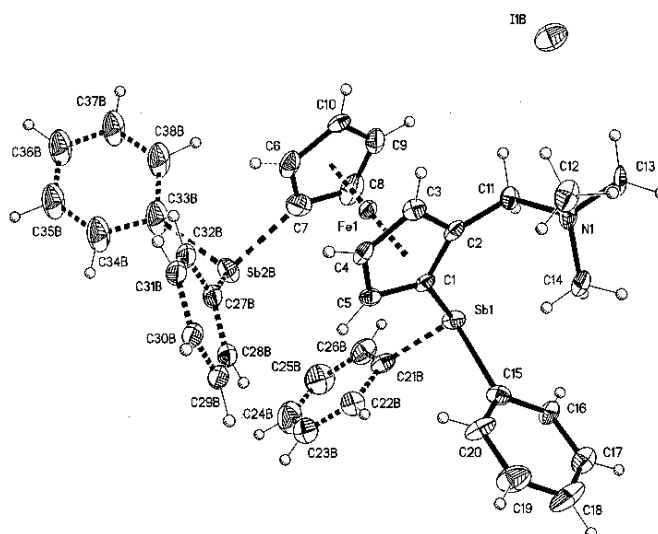


Figura 7.1. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **21**.

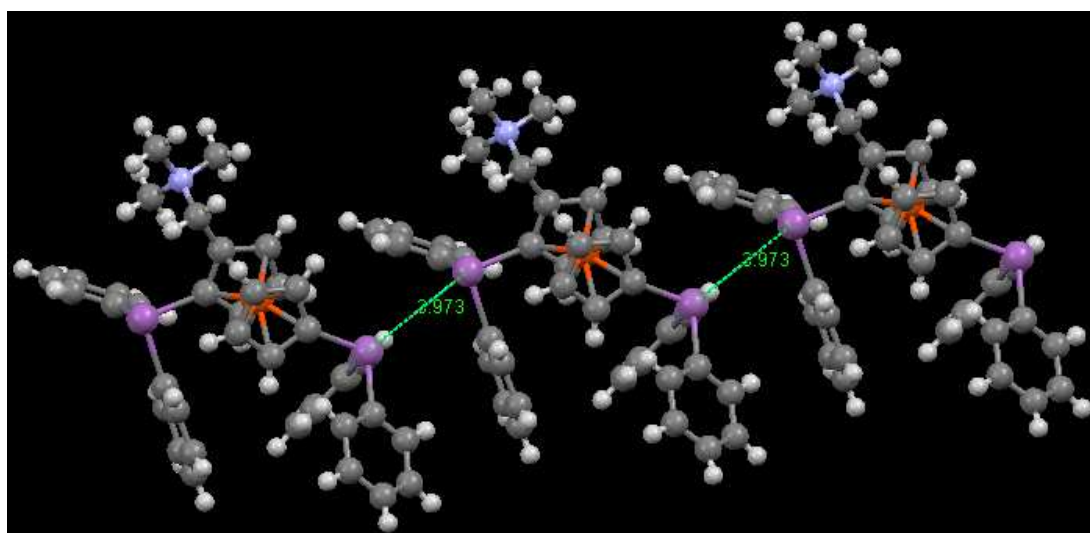


Figura 7.2. Contactos a corta distancia Sb-Sb en el compuesto **21**.

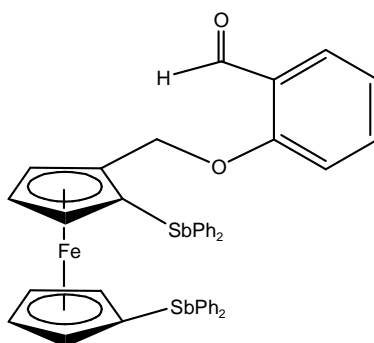
Tabla 7.1

Datos cristalográficos del compuesto 21	
Color y forma cristalina	Discos amarillos
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Tamaño del cristal (mm)	0.29x0.26x0.06
a (Å)	23.504 (2)
b (Å)	15.608 (2)
c (Å)	10.080 (1)
α (°)	90
β (°)	101.165 (2)
γ (°)	90
V (Å³)	3644.3 (6)
Z	4
D_{calc} (gcm⁻³)	1.704
μ (mm⁻¹)	2.737
2θ (°)	1.77-25.39
Reflexiones colectadas	25323
reflexiones independientes	6652
R_{int}	0.0572
R₁ [I > 2σ(I)]	0.0797
GOF	1.170
Δρ máxima/mínima (e Å⁻³)	1.049/-0.971

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 21			
Sb1-C1	2.133(10)	C1-Sb1-C21	92.1 (5)
Sb2-C6	2.138 (19)	C1-Sb1-C15	95.1 (4)
Sb1-C15	2.155 (12)	C15-Sb1-C21	99.1(7)
Sb1-C21	2.21 (2)	C6-Sb2-C27	100.3 (5)
Sb2-C27	2.148 (19)	C6-Sb2-C33	99.7 (6)
Sb2-C33	2.16 (2)	C27-Sb2-C33	94.8 (5)
N-C11	1.505 (13)	C2-C11-N	112.5 (9)

1.5 Síntesis de 1,1'-(difenilestibinil),2-(2-formilfenoximetil) ferroceno **22**

R-OH = salicilaldehído 0.14 mL (1mmol). El compuesto **22** es obtenido como cristales rojos después de recristalizar en una mezcla cloroformo /hexano. Rendimiento: 58%



1,1'-(difenilestibinil)2-(2-formilfenoximetil) ferroceno **22**.

Fórmula empírica: $C_{42}H_{34}FeO_2Sb_2$

Peso: $869.60 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $175\text{-}176 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3043 (C-H aromático), 1741 (C=O), 500 (inclinación del anillo Cp), 490 (estiramiento Fe-Cp), 457 (Sb-C).

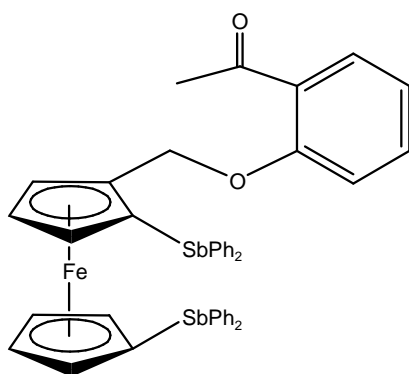
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 4.55 (1H, s, CH, C_5H_4), 4.79 (1H, d, $J = 12 \text{ Hz}$, CH_2), 4.83 (1H, d, $J = 12 \text{ Hz}$, CH_2), 7.29–7.74 (24H, m, C_6H_5 y C_6H_4), 11.05 (1H, s, CHO).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz; δ : ppm): 75.89 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 75.54 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 136.75 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 136.52 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 57.44 (CH_2), 189.58 (CHO).

EM-FAB+ m/z (%): 870 (100%) $[\text{M}]^+$, 749 (29%) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 472 (25%) $[\text{M}-\text{SbPh}_2]^+$, 199 (8%) $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$.

1.6 Síntesis de 1,1'-(difenilestibinil), 2-(2-acetilfenoximetil) ferroceno **23**

R-OH = 2-hidroxiacetofenona 0.13 mL (1mmol). El compuesto **23** es obtenido como cristales amarillos después de recristalizar en una mezcla cloroformo /hexano en un rendimiento del 62%.



1,1'-(difenilestibani)-2-(2-acetilfenoximetil) ferroceno **23**.

Fórmula empírica: $C_{43}H_{36}FeO_2Sb_2$

Peso: $884.07 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $179\text{-}181 \text{ }^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3057 (C–H aromático), 1641 (C=O), 516 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe–Cp), 453 (Sb–C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.63 (3H, s, CH_3), 4.27 (1H, t, C_5H_3), 4.53 (1H, s, CH, C_5H_3), 4.62 (1H, d, $J = 15 \text{ Hz}$, CH_2), 4.93 (1H, d, $J = 15 \text{ Hz}$, CH_2), 6.91–7.74 (24H, m, C_6H_4 , C_6H_5).

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz; δ : ppm): 87.35 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 75.67 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 162.50 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 158.06 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 32.17 (CH_3), 157.98 (C=O).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 884 (100%) $[\text{M}]^+$, 749 (29%) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 472 (20%) $[\text{M}-\text{SbPh}_2]^+$, 199 (43%) $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$.

AE (%): Encontrado C: 59.20, H: 4.13; Calculado C: 58.40, H: 4.11.

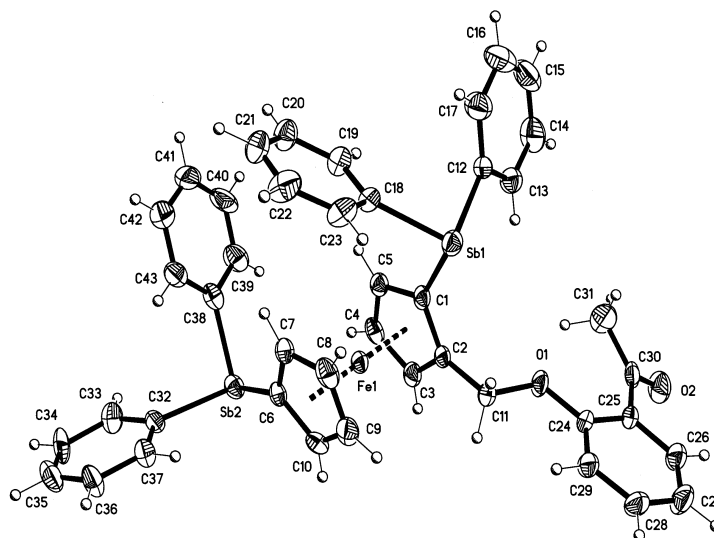


Figura 7.3. Diagrama tipo ORTEP del compuesto **23**.

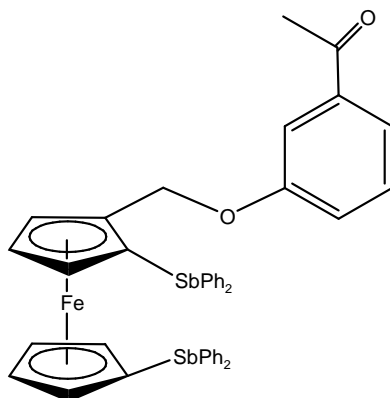
Tabla 7.2

Datos cristalográficos del compuesto 23	
Color y forma cristalina	Discos amarillos
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Tamaño del cristal (mm)	0.238x0.216x0.052
a (Å)	11.263 (1)
b (Å)	14.099 (1)
c (Å)	22.735 (2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å³)	3610.3 (5)
Z	4
D_{calc} (gcm⁻³)	1.627
μ (mm⁻¹)	1.918
2θ (°)	1.70-25.42
Reflexiones colectadas	29715
reflexiones independientes	6632
R_{int}	0.0672
R₁ [I > 2σ(I)]	0.0399
GOF	0.900
$\Delta\rho$ máxima/mínima (e Å⁻³)	1.135/-0.628

Longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el compuesto 23			
Sb1-C1	2.128 (6)	C1-Sb1-C18	97.4 (2)
Sb1-C18	2.135 (5)	C1-Sb1-C12	96.6 (2)
Sb1-C12	2.157 (5)	C18-Sb1-C12	96.1 (2)
Sb2-C6	2.113 (6)	C6-Sb2-C38	96.5 (2)
Sb2-C38	2.132 (7)	C6-Sb2-C32	97.5 (2)
Sb2-C32	2.165 (5)	C38-Sb2-C32	95.8 (2)
O1-C11	1.447 (6)	O1-C2-C11	108.5 (4)

1.7 Síntesis de 1,1'-(difenilestibanyl), 2-(3-acetilfenoximetil) ferroceno **24**

R-OH = 3-hidroxiacetofenona 0.12 mL (1mmol). El compuesto **24** es obtenido como un polvo rojo-naranja en un rendimiento del 62%.



1,1'-(difenilestibanyl), 2-(3-acetilfenoximetil) ferroceno **24**.

Fórmula empírica: $C_{43}H_{36}FeO_2Sb_2$

Peso: $884.07 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $180\text{-}183 \text{ }^\circ\text{C}$

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.52 (3H, s, CH_3), 4.16 (1H, t, C_5H_3), 4.21 (1H, b, C_5H_3), 4.49 (1H, d, $J = 19 \text{ Hz CH}_2$), 4.74 (1H, d, $J = 19 \text{ Hz CH}_2$), 7.19-7.53 (24H, m, C_6H_5 , C_6H_4),

RMN ^{13}C (^1H) (CDCl_3 , 75 MHz; δ : ppm): 32.17 (CH_3), 73.28 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 75.63 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 136.04 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 136.50 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 197.47 (C=O).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 884 (100%) $[\text{M}]^+$, 749 (29%) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 472 (20%) $[\text{M}-\text{SbPh}_2]^+$, 199 (43%) $[\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}]^+$.

AE (%): Encontrado C: 58.65, H: 4.39; Calculado C: 58.40, H: 4.11.

2. Resultados y discusión

Las estibinas **20** a **24** son solubles en disolventes orgánicos polares, siendo insolubles en agua. Dichos compuestos son estables en condiciones normales y funden sin descomposición.

El espectro de infrarrojo lejano para cada uno de los compuestos muestra las vibraciones características del enlace Sb-C, además se observan las vibraciones de los enlaces C-O-C y C=O.

En todos éstos compuestos, el estudio de EM FAB⁺ presenta los picos de los iones moleculares junto con los fragmentos correspondientes a las pérdidas sucesivas de las entidades orgánicas unidas al átomo de antimonio, observándose un patrón de fragmentación similar.

Los protones de las fracciones FcCH₂-R de los compuestos **20** y **21** no son magnéticamente equivalentes a consecuencia de la asimetría de los sustituyentes ciclopentadienilo. Los protones diastereotópicos del metileno dan lugar a un sistema de dobletes tipo AB. En el caso del compuesto **20**, los dobletes son observados a δ 5.57 (d, J= 12.41 Hz), δ 5.04 (d, J= 12.41 Hz), mientras que para el compuesto **21** los sistemas de dobletes AB son observados a δ 4.80 (d, J= 12.48Hz), δ 4.66 (d, J= 12.48 Hz). Un incremento en el valor de la integral de la señal a δ 3.01 en el espectro de RMN ¹H de la estibina **21** es indicativo de la formación de la sal de amonio. También se observa un ligero corrimiento de las señales de las porciones ferrocénlicas y fenílicas hacia campo alto.

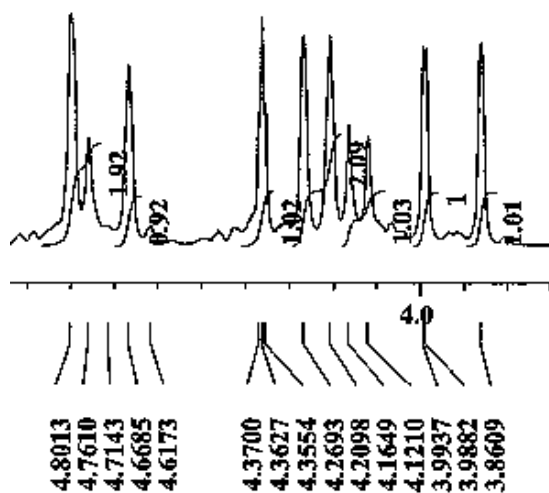


Figura 7.4. Desplazamiento químico de las porciones ferrocénlicas del compuesto **21**.

La estructura molecular del compuesto **21** ha sido confirmada mediante la técnica de cristalografía de rayos-X de monocristal y se muestra en la figura 7.1. Las longitudes y ángulos de enlace seleccionados para éste compuesto se enlistan en la tabla 7.1. El compuesto **21** es monomérico y no presenta interacciones inter- ni intra- moleculares. Posee quiralidad planar a consecuencia de la sustitución 1,2 en uno de los ciclopentadienilos de la porción ferrocénlica y adopta una estructura trigonal plana distorsionada (alrededor del átomo de antimonio) si se considera el par electrónico libre del átomo de antimonio. La distancia promedio del enlace Sb-C es de 2.167 Å, en donde la longitud del enlace Sb-C₅H₅ es de 2.130 Å, que es más corta que la distancia promedio Sb-C₆H₅ en éste compuesto (2.175 Å). Tal efecto es atribuido a las

capacidades electrodonadoras del grupo ferrocénico y a las interacciones $d\pi-p\pi$ del átomo de antimonio con el carbono ferrocénico. El abarrotamiento resultante de los anillos fenilo y ciclopentadienilo provoca que los ángulos de los enlaces Sb-C-C sean asimétricos. Éste compuesto presenta contactos a corta distancia Sb-Sb de 3.973 Å de longitud, que resulta ser ligeramente más corta que la suma de los radios de van der Waals de los dos átomos. Lo anterior es de gran importancia al generarse canales de transmisión electrónica entre las moléculas del material (fig. 7.2). El estudio estructural indica que los anillos ciclopentadienilo en la porción ferrocénica son planos (fig 7.4), presentando un ángulo diedral de 3.4°. Los anillos ciclopentadienilo se encuentran casi eclipsados con ángulos de torsión alrededor de los centroides de los dos anillos que van desde 0.14 hasta 0.34°.

El espectro de RMN ^1H de los compuestos **22-24** presenta similitudes tanto para las fracciones ferrocénicas como para los anillos fenilo. Los protones de las fracciones $\text{FcCH}_2\text{-R}$ no son magnéticamente equivalentes a consecuencia de la asimetría de los sustituyentes ciclopentadienilo. Los protones diastereotópicos del metileno dan lugar a un sistema de dobletes tipo AB. En el caso del compuesto **22**, los dobletes son observados a δ 4.83 (d, $J= 11.95\text{Hz}$), δ 4.58 (d, $J = 11.95 \text{ Hz}$), mientras que para los compuestos **23** y **24** los sistemas de dobletes AB son observados a δ 4.93 (d, $J= 12.58\text{Hz}$), δ 4.62 (d, $J = 12.58 \text{ Hz}$) y δ 4.74 (d, $J= 12.22\text{Hz}$), δ 4.49 (d, $J= 12.22 \text{ Hz}$) respectivamente. Adicionalmente, un singulete en aproximadamente 11.04 ppm en el espectro de RMN ^1H del compuesto **22** puede ser asignado al hidrógeno del grupo aldehído.

Como consecuencia de enlace $d\pi-p\pi$ entre el metal y los átomos del carbono, se observa un mayor desplazamiento químico tanto para los protones aromáticos como para los ferrocénicos que se encuentran adyacentes al enlace Sb-C. Éste mayor desplazamiento químico también es observado en el espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$.

La estructura molecular del compuesto **23** ha sido confirmada mediante la técnica de cristalografía de rayos-X de monocristal y se muestra en la figura 7.3. Las longitudes y ángulos de enlace seleccionados para éste compuesto se enlistan en la tabla 7.2. El compuesto **23** es monomérico y no se observan interacciones inter- ni intra moleculares. El compuesto posee quiralidad planar a consecuencia de la sustitución 1,2 en uno de los ciclopentadienilos de la porción ferrocénica y adopta una estructura de pirámide trigonal distorsionada (alrededor del átomo de antimonio) si se considera el par electrónico libre del átomo de antimonio. La distancia promedio del enlace Sb-C es de 2.140 Å. En donde la longitud promedio de los enlaces $\text{Sb-C}_5\text{H}_4$ es de 2.120 Å, que es más corta que la distancia promedio $\text{Sb-C}_6\text{H}_5$ en éstos compuestos (2.147 Å). Tal efecto es atribuido a las capacidades electrodonadoras del grupo ferrocénico y a las interacciones $d\pi-p\pi$ del átomo de antimonio con el carbono ferrocénico. La distancia Sb-C del grupo Cp

1,2-disustituído, presenta un ligero alargamiento en la longitud de enlace (2.128 Å) en comparación con la longitud del enlace Sb-C del grupo Cp monosustituído (2.113 Å). Lo anterior es provocado por la influencia estérica que presenta el segundo sustituyente en el anillo Cp. El compuesto cristalizó en la forma enantioméricamente pura S_p , lo cual fue confirmado con el parámetro de Flack (-0.03 (2)). Los anillos feniloC12-C17 y C(38)-C(43) son aproximadamente coplanares y el ángulo diedro es de 13.95°. Los anillos ciclopentadienilo se encuentran casi eclipsados con un ángulo de torsión alrededor de los centroides de los dos anillos que van desde 0.33 hasta 0.52°, mientras que el ángulo diedro de los anillos ciclopentadienilos es de 1.89° (figura 7.5).

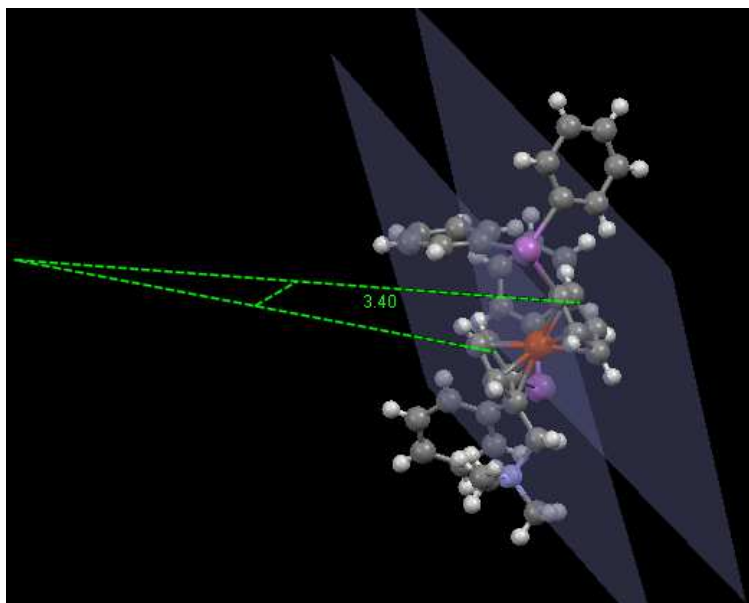


Figura 7.4. Ángulo diedro del compuesto **21**.

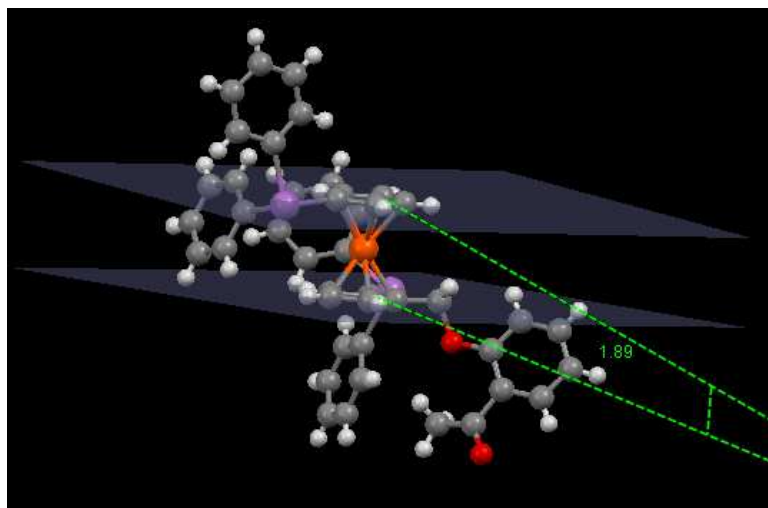


Figura 7.5. Ángulo diedro del compuesto **23**.

Capítulo VIII

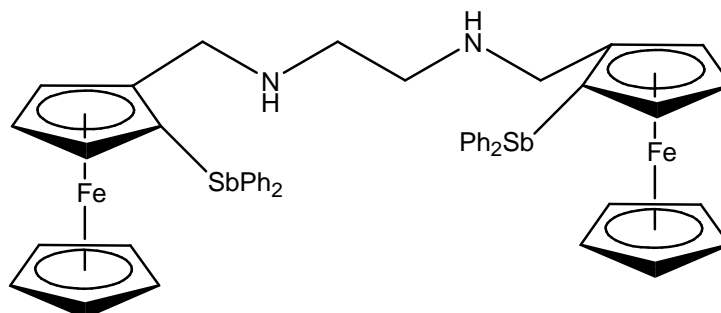
Compuestos organoantimónicos con sustituyentes derivados de ferroceno conectados a través de un núcleo orgánico

1. Síntesis general

En un matraz bola, se añade un núcleo orgánico y una sal de amonio de una ferrocenilestibina a una mezcla de 2.76 g (20 mmol) de K_2CO_3 en acetonitrilo. Después de agitar la mezcla por 24 horas a $80^\circ C$, el disolvente es evaporado y la mezcla es lavada con 30 ml de agua destilada, extraída con cloroformo y secada con Na_2SO_4 anhidro.

1.1 Síntesis de N^1, N^2 -bis {2-(difenilestibinil) ferrocenilmetil} etilendiamina **25**

Núcleo orgánico: etilendiamina 0.12 mL (2 mmol); Sal de amonio: *Rac*-difenil((*N,N*-trimetilaminometilferrocenil)yodo)estibina 2.580 g (4 mmol). El compuesto **25** es obtenido como un polvo amarillo. Rendimiento: 75%.



N^1, N^2 -bis {2-(difenilestibinil) ferrocenilmetil} etilendiamina **25**.

Fórmula empírica: $C_{48}H_{46}Fe_2N_2Sb_2$

Peso: $1005.56 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: $194-196^\circ C$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3060.53 (C-H aromático), 1625.82 (N-H), 498 (inclinación del anillo Cp), 486 (estiramiento Fe-Cp), 455.85 (Sb-C).

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz; δ : ppm): 1.78 (4H, d, CH_2-NH), 2.50 (2H, b, NH), 3.84 (2H, d, $J = 12 \text{ Hz}$, CH_2), 4.07 (5H, s, C_5H_5), 7.25-7.33 (20H, m, C_6H_5).

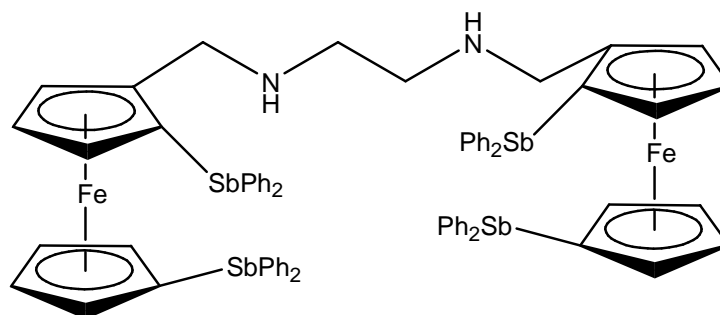
RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , 75 MHz; δ : ppm): 29.80 (CH_2), 30.42 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2$), 69.15 (C_5H_5), 70.24 (C_5H_3), 71.52 (C_5H_3), 74.16 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 136.59 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 140.57 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 1006 (3%) [M] $^+$, 532 (10%) [M-FcSbPh_2] $^+$, 473 (100%) [$\text{M-N}_2\text{C}_2\text{H}_6$] $^+$.

AE (%): Encontrado C: 57.20, H: 4.59; Calculado C: 57.28, H: 4.61.

1.2 Síntesis de N^1, N^2 -bis [1,1'-bis(difenilestibinil) ferrocenil] metil etilendiamina **26**

Núcleo orgánico: etilendiamina 0.12 mL (2 mmol); Sal de amonio: *Rac*- yoduro de 1,1'-(difenilestibinil)-2-(*N,N,N*-trimetilaminometil)ferroceno 3.676 g (4 mmol). El compuesto **26** es obtenido como un polvo naranja en un rendimiento del 52%.



N^1, N^2 -bis [1,1'-bis(difenilestibinil) ferrocenil] metil etilendiamina **26**

Fórmula empírica: $\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{Sb}_4$

Peso: 1557.21 g mol^{-1}

Punto de fusión: 199-201 $^\circ\text{C}$

IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3060.53 (C-H aromático), 1625.82 (N-H), 455.85 (Sb-C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 1.22 (4H, d, CH_2), 2.08 (2H, b, NH), 3.63 (5H, s, C_5H_3), 4.74 (2H, d, C_5H_3), 7.25-7.42 (40H, m, C_6H_5).

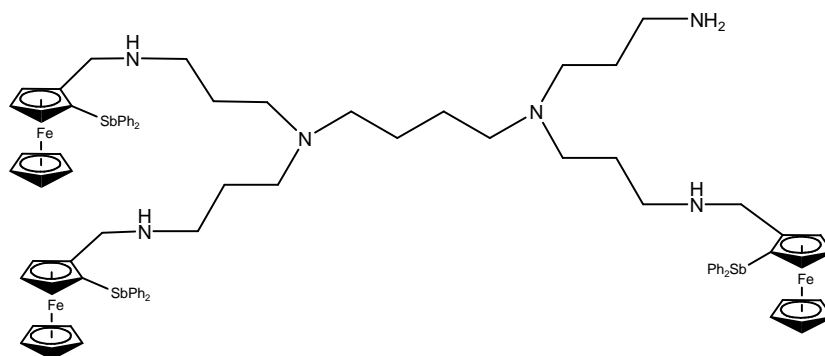
RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , 75 MHz; δ : ppm): 52.82 (CH_2), 68.09 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2$), 71.46 (C_5H_3), 72.52 (C_5H_3), 73.09 (C_5H_3), 76.33 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 78.24 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 138.37 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 137.61 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 1556 (3%) [M] $^+$, 808 (10%) [$\text{M-CH}_2\text{FcSbPh}_2$] $^+$, 749 (100%) [$\text{M-N}_2\text{C}_2\text{H}_4$] $^+$.

AE (%): Encontrado C: 55.20, H: 4.19; Calculado C: 55.48, H: 4.27.

1.3 Síntesis de tris- N^1, N^1, N^2 {1-(difenilestibinilferrocenil)metil] aminopropil- N^2 -aminopropil-1,4-butanodiamina **27**

En un tubo Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.036 g (2 mmol) de N, N, N', N' -Tetrakis(3-aminopropil)-1,4-butanodiamina y 1.6 g (3 mmol) de *Rac*- Difenil-(2-acetoxiferrocenil) estibina **13** en una mezcla de MeOH/THF 50:50. Después de agitar la mezcla por 72 horas a 80°C, el disolvente es evaporado y la mezcla es lavada con 30 mL de agua destilada, extraída con cloroformo y secada con Na_2SO_4 anhidro. El compuesto (**27**) es obtenido como un polvo naranja en un rendimiento del 32%.



tris- N^1, N^1, N^2 {1-(difenilestibinilferrocenil)metil]aminopropil- N^2 -aminopropil-1,4-butanodiamina **27**.

Fórmula empírica: $\text{C}_{85}\text{H}_{88}\text{Fe}_3\text{N}_6\text{Sb}_3$

Peso: 1725.50g mol^{-1}

Punto de fusión: 215-217 °C

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 1.22 (4H, d, CH_2), 2.08 (2H, b, NH), 3.63 (5H, s, C_5H_3), 4.74 (2H, d, C_5H_3), 7.25-7.42 (m, 40H, C_6H_5).

RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , 75 MHz; δ : ppm): 52.82 (CH_2), 68.09 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2$), 71.46 (C_5H_3), 72.52 (C_5H_3), 73.09 (C_5H_3), 76.33 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 78.24 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 137.61 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 138.37 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$).

EM-FAB $^+$ m/z (%): 1676 (5%) [$\text{M-C}_3\text{H}_8\text{N}$] $^+$, 1104 (30%) [$\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{Fc}_2\text{Sb}_2\text{N}_3$] $^+$, 473 (50%) [$\text{CH}_2\text{FcSbPh}_2$] $^+$

AE (%): Encontrado C: 59.40, H: 5.19; Calculado C: 59.11, H: 5.14.

2. Resultados y discusión

Las estibinas **25** a **27** son solubles en disolventes orgánicos polares, siendo insolubles en agua. Dichos compuestos son estables en condiciones normales y funden sin descomposición.

El espectro de infrarrojo lejano muestra las vibraciones características de los enlaces Sb-C y N-H.

En todos éstos compuestos, el estudio de EM FAB+ presenta los picos de los iones moleculares junto con los fragmentos correspondientes a las pérdidas sucesivas de las entidades orgánicas unidas al átomo de antimonio, observándose un patrón de fragmentación similar.

Los estudios de RMN-¹H de todos estos compuestos presentan señales anchas. En el caso del compuesto **25**, los protones de las fracciones FcCH₂-R son observados a δ 4.41 (b) y δ 4.36 (b). Estas señales deberían comportarse como un sistema AB a causa de la asimetría de los sustituyentes ciclopentadienilo, sin embargo, el ensanchamiento de las señales no permite la visualización de dicho fenómeno. El ensanchamiento de las señales también es indicativo de la presencia de estereoisómeros en la muestra de análisis de éste compuesto. En el espectro de RMN-¹³C {¹H} se observan señales dobles, pudiendo asignar dos desplazamientos químicos para una misma clase de carbono, encontrándose, por ejemplo, señales correspondientes al carbono C₆H₅-Sb a 139.89 y 138.30 ppm, C₅H₃-Sb a 91.96 y 91.38 ppm, así como señales de los carbonos C₅H₅ (Fc) en 69.18 y 69.15 ppm y señales CH₂-Fc a 49.27 y 48.32 ppm. Un decremento en el valor de la integral de la señal a δ 3.70 en el espectro de RMN ¹H de la estibina **25** al agregar D₂O es indicativo de que tal desplazamiento corresponde a los protones del grupo NH.

En el compuesto **26** el ensanchamiento y complejidad de las señales presentadas en los experimentos de RMN- ¹H y ¹³C aumentan considerablemente a causa de la introducción de dos grupos -SbPh₂ las posiciones 1'- de los grupos ferrocénlicos. Los protones de las fracciones FcCH₂-R son observados a δ 4.78 (b) y δ 4.36 (b) en el experimento de RMN ¹H, mientras que en RMN ¹³C {¹H} las señales de los carbonos C₆H₅-Sb se observan a δ 138.37, 138.29 y 137.61, siendo esta última señal atribuible a la porción -SbPh₂ en posición 1'. El análisis por medio de RMN- ¹H del compuesto **27** presenta señales anchas en 1.59 y 2.34 ppm correspondientes a los grupos NH₂ y NH respectivamente. Los protones correspondientes a las fracciones FcCH₂-R se localizan a δ 4.36. Las señales en RMN ¹³C {¹H} para los carbonos C₆H₅-Sb se localizan a 140.12, 136.78 y 136.45 ppm respectivamente. El experimento bidimensional RMN-COSY muestra correlaciones entre los protones de los grupos CH₂ y los protones de los ciclopentadienilos 1,2-disustituídos, así como con los protones de los grupos NH y NH₂, mientras que en el espectro bidimensional RMN-HMBC es posible observar correlaciones a través de 2 y 3 enlaces entre los protones de los grupos NH y NH₂ con los carbonos de los metilenos del núcleo orgánico, así como la interacción entre los protones de los grupos ferrocénlicos 1,2 disustituídos con los carbonos de los grupos CH₂.

Capítulo IX

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación aportan importantes conocimientos a la química de los compuestos organoantimónicos, continuando con el estudio de ligantes que presentan interacciones intramoleculares de hipervalencia Sb-N y Sb-O por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristal. A continuación se presentan las conclusiones obtenidas a partir de la investigación realizada para el desarrollo de esta tesis:

- Se logró la síntesis de nuevos compuestos organoantimónicos conteniendo el enlace C_{Fc}-Sb en su estructura de manera satisfactoria. Además, la metodología implicada en la síntesis de ésta clase de compuestos permite la síntesis de derivados de ferroceno que incluyen uno o más heteroátomos donadores en su estructura, lo cual es de relevancia en el uso de éstos compuestos como ligantes para la formación de compuestos de coordinación con metales de transición.
- La técnica de rayos X de monocristal revela que en estado sólido, únicamente el compuesto **21** presenta contactos a corta distancia metal-metal, mientras que en el resto de los compuestos no existen interacciones intermoleculares por lo que son monoméricos.
- Se comprobó la eficacia de las estibinas **10**, **13** y **14** como ligantes bidentados, como puede observarse en la formación de los compuestos **11**, **15** y **16**.
- Los compuestos **10** y **17** son tripodales, ya que pueden coordinarse empleando el átomo de antimonio y los tres heteroátomos de los sustituyentes.

Finalmente, las perspectivas que este trabajo ha planteado son muchas y se encuentran en áreas diversas. El estudio de las propiedades de los ligantes estibínicos en presencia de otros metales de transición, y en especial de su aplicación en sistemas de catálisis homogénea, constituirá un proyecto de gran interés.

En el área de la química de coordinación, será interesante estudiar las propiedades de los ligantes **10** y **17** actuando de manera tripodal, de forma semejante en la que actúan algunos compuestos de fósforo y arsénico.

El estudio de todos los compuestos por las distintas técnicas de análisis térmico será de vital importancia para la determinación de su posible utilidad como precursores en el desarrollo de materiales con aplicaciones en dispositivos electrónicos.

Capítulo X

Referencias

- [1] P. L. Pauson; *J. Organomet. Chem* 2001, 3-6, 637.
- [2] E. O. Fischer; P. Fab, W. Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a *J. Chem. Sci.* 1952, 7, 377.
- [3] J. D. Dunitz; In *Organic Chemistry: Its language and its state of the art.* 1993, p 9-23.
- [4] D. R. Williams; *Chem. Rev.*, 1972, 72, 203.
- [5] L. Westman, K. L. Rinehart; *Acta Chem. Scan.* 1962, 16, 1199.
- [6] H. Egger, K. Schlogl; *J. Organomet. Chem.* 1964, 2, 398.
- [7] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog; *Angew. Chem. Inter. Ed.* 1966, 5, 385.
- [8] G. Arrayas, J. Adrio, C. Carretero; *Angew. Chemie. Int. Ed.* 2006, 45, 7674.
- [9] J. L. Musher; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1969, 8, 54.
- [10] G. N. Lewis; *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; The Chemical Catalog Co: New York, NY, 1923; Chapter 8.
- [11] I. Langmuir; *Science* 1921, 54, 59.
- [12] S. Sugden; *Parachor and Valency*; Knopf: New York, NY, 1930; Chapter 6.
- [13] R. E. Rundle; *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 1327.
- [14] G. Pimentel; *J. Chem. Phys.* 1951, 19, 446.
- [15] T. B. Brill; *J. Chem. Educ.* 1973, 50, 392.
- [16] J. C. Martin; *Science* 1983, 221, 509.
- [17] W. Kutzelnigg; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1984, 23, 272.
- [18] P. Von Ragué Van Schleyer; *Eng. News*, 1984, 62, 4; Smith D. W.; *J. Chem. Educ.* 2005, 82, 1202.
- [19] R. J. Gillespie; E. A. Robinson; *Inorg. Chem.* 1995, 34, 978.
- [20] C. Lowig, E. Schweizer; *Liebigs Ann. Chem* 1850, 75, 315.
- [21] Liu Yong-Hong, Liu Xiao-Lan, Lei Xin-You, Liu Liiu, Wang Yun-Pu *Yingyoung Huaxue* 001, 18(2), 146; *Chemical Abstracts* 2001, 134, 341802x.
- [22] P. Sharma, A. Cabrera, J. L. Arias, R. Le Legadec, R.L Manzo, M. Sharma; *Main Group Met. Chem.* 1999, 22, 95.
- [23] R. M. Gómez, P. Sharma, J. L. Arias, J. F. Pérez, L. Velasco, A. Cabrera; *J. Molecular Catálisis (A)* 2001, 170, 271.
- [24] A. Berry; *Polyhedron* 1999, 18, 2690.
- [25] J. Shin, W. Hsu, T. C. Hsu, G. B. Stringfellow, R. W. Geddrige Jr.; *J. Electron Mater.* 1995, 24, 1563.
- [26] T. Murafuji, T. Mutoh, K. Satoh, K. Tsunenary, N. Azum, H. Suzuki; *Organometallics* 1995, 14, 3848.

- [27] M. Weimann; A. Gehrig, B. Schiemenz, G. Huttner, B. Nuber, G. Reinwald, H. Lang; *J. Organomet. Chem.* 1998, 563, 61.
- [28] M. Drger, H.M. Hoffmann; *J. Organomet. Chem.* 1987, 320, 273.
- [29] M. Weinman, A. Gehrig, B. Schiemenz, G. Huttner, B. Nuber, G. Reinwald, H. Lang; *J. Organomet. Chem.* 1998, 563, 3147.
- [30] Y. Takaguchi, A. Hosowaka, S. Yamada, J. Motoyoshishya, H. Aoyama; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1998, 5299.
- [31] L.M. Opris, A. Silvestru, C. Silvestru, H.J. Breunig, E. Lork; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2003, 4367.
- [32] H.J. Breunig, I. Ghesner, M.E. Ghesner, E. Lork; *Inorg. Chem.* 2003, 42, 1751.
- [33] P. Sharma, D.A. Castillo, N. Rosas, A. Cabrera, E. Gomez, A. Toscano, F. Lara, S. Hernandez, G. Espinosa; *J. Organomet. Chem.* 2004, 689, 2583.
- [34] P. Sharma, J.G. López, C. Ortega, N. Rosas, A. Cabrera, C. Álvarez, A. Toscano, E. Reyes; *Inorg. Chem. Commun.* 2006, 9, 85.
- [35] P. Sharma, D. Pérez, N. Rosas, A. Cabrera, A. Toscano; *J. Organomet. Chem.* 2006, 691, 579.
- [36] T. Tokunaga, H. Seki, S. Yasuie, M. Ikoma, J. Kurita, K. Yamaguchi; *Tetrahedron* 2000, 56, 8833.
- [37] Y. Yamamoto, X. Chen, K. Akiba; *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7906.
- [38] M. C. Bonnet, A. L. Monteiro, I. Tkatchenko; *J. Mol. Catal.* 1999, 143, 131.
- [39] M. Kawana, S. Nakamura, E. Watanabe, H. Urata; *J. Organomet. Chem.* 1997, 542, 185.
- [40] P. Sharma, A. Cabrera, M. Sharma, C. Álvarez, J. L. Arias, R. M. Gómez, S. Z. Hernández; *Anorg. Alleg. Chem.* 2000, 626, 2330.
- [41] M. Raghunath, W. Gao, X. Zhang; *Tetrahedron: Asymmetry* 2005, 16, 3676.
- [42] R. J. Gillespie, I. Haargittai; "The VSEPR Model of Molecular Geometry" Allyn and Bacon, Boston, Ma. 1991.
- [43] P. Sharma, N. Rosas, A. Cabrera, A. Toscano, M. J. Silva, D. Pérez, L. Velasco, J. Pérez, R. Gutiérrez; *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, 3286.
- [44] K. Jacob, N. Siedel, F. Voigt, A. Fischer, C. Pietzsch, J. Holecek, A. Lycka, M. Fontani, E. Grigiotti, P. Zanello; *J. Prakt. Chem.* 2000, 342, 574.
- [45] G. Iftime, C. Moreau-Bossuet, E. Manoury, G. Balavoine; *Chem. Commun.* 1996, 527.
- [46] J. Emsley; *The Elements*, third ed. Clarendon, Oxford, 1998.
- [47] A. Montes, R. Kemmitt, J. Fawcett, D. Russell; *J. Organomet. Chem.* 1997, 528, 59.
- [48] J. Azizian, R.M.G. Roberts, J. Silver; *J. Organomet. Chem.* 1986, 303, 397.
- [49] R.V. Honeychuck, M.O. Okoroafor, L-H. Shen, C.H. Brubaker; *Organometallics* 1986, 5, 482.

Apéndice

Artículos



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchemTris-(1,2-*N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl)stibine and its heterotrimetallic complexD. Pérez^a, P. Sharma^{a,*}, N. Rosas^a, A. Cabrera^a, J.L. Arias^b, F. del Rio-Portilla^a, J. Vazquez^a, R. Gutierrez^c, A. Toscano^a^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., México^b Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Departamento de Química, UNAM, Cuautitlán Izcalli, Estado de México 54700, México^c Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, Puebla 72001, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 May 2008

Received in revised form 9 August 2008

Accepted 11 August 2008

Available online 15 August 2008

Keywords:

Stibine

Ferrocene

Heterotrimetallic

Platinum complex

Hypervalent antimony

ABSTRACT

New tertiary chloro-bis(1,2-*N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl)stibine (**1**) and tris-(1,2-*N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl)stibine ligand (**2**) containing CH₂NMe₂ pendent arm at the *ortho*-position have been synthesized. Stibine (**2**) reacts with PtCl₄²⁻ and hetero trimetallic *cis*-PtCl₂L (**3**) complex is obtained, where stibine (**2**) acts as a bidentate ligand. All these compounds were characterized by various physico-chemical methods and their molecular structures were determined by X-ray diffraction analyses. It is to be noted that tris(1,2-aminomethylferrocenyl)stibine represents the first example of a structurally characterized ferrocenyl pnictogen where three 1,2-disubstituted ferrocenyl groups are attached to the central antimony atom and phosphorus analogue of the stibine is missing in the literature. Stibine (**1**) shows a hypervalent Sb–N interaction while stibine (**2**) does not show this interaction in solid state.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently the chemistry of hypervalent compounds bearing heavier pnictogens (in particular Sb, Bi) has attracted interest [1–6]. Intramolecular interactions between antimony and sp³-nitrogen atoms have been widely reported [7–13], and 2(Me₂NCH₂)C₆H₄- and 8-(Me₂N)C₁₀H₆- moieties have often been applied to stabilize organoantimony molecular complexes, cations, or compounds containing metal–metal bonds [9–13].

Ferrocenylmethyl species (FcN) has been used as ligand over past several years. There are many reports on the silicon, aluminum, and tin substituted FcN derivatives [14–16]. Recently our group has reported the first ferrocenylstibines containing 2-dimethylaminomethyl- and 2-dimethylaminoethyl-side chains and Sb–N hypervalent interactions were observed in their molecular structure [17,18]. In view of the existence of a few reports in the literature on ferrocene bonded antimony and our interest in functionalized triarylstibines ligands, especially those comprising triple substitution in *ortho*-positions [7,19–21] and considering the unique stereoelectronic properties of the ferrocene framework for the synthesis of new ferrocenylstibine dendrimers, here, we wish to report the synthesis and structural characterization of new tertiary chloro-bis(1,2-ferrocenyl)stibine (**2**), tris(1,2-ferro-

enyl)stibine ligand (**2**) and heterotrimetallic platinum complex of stibine (**2**).

2. Results and discussion

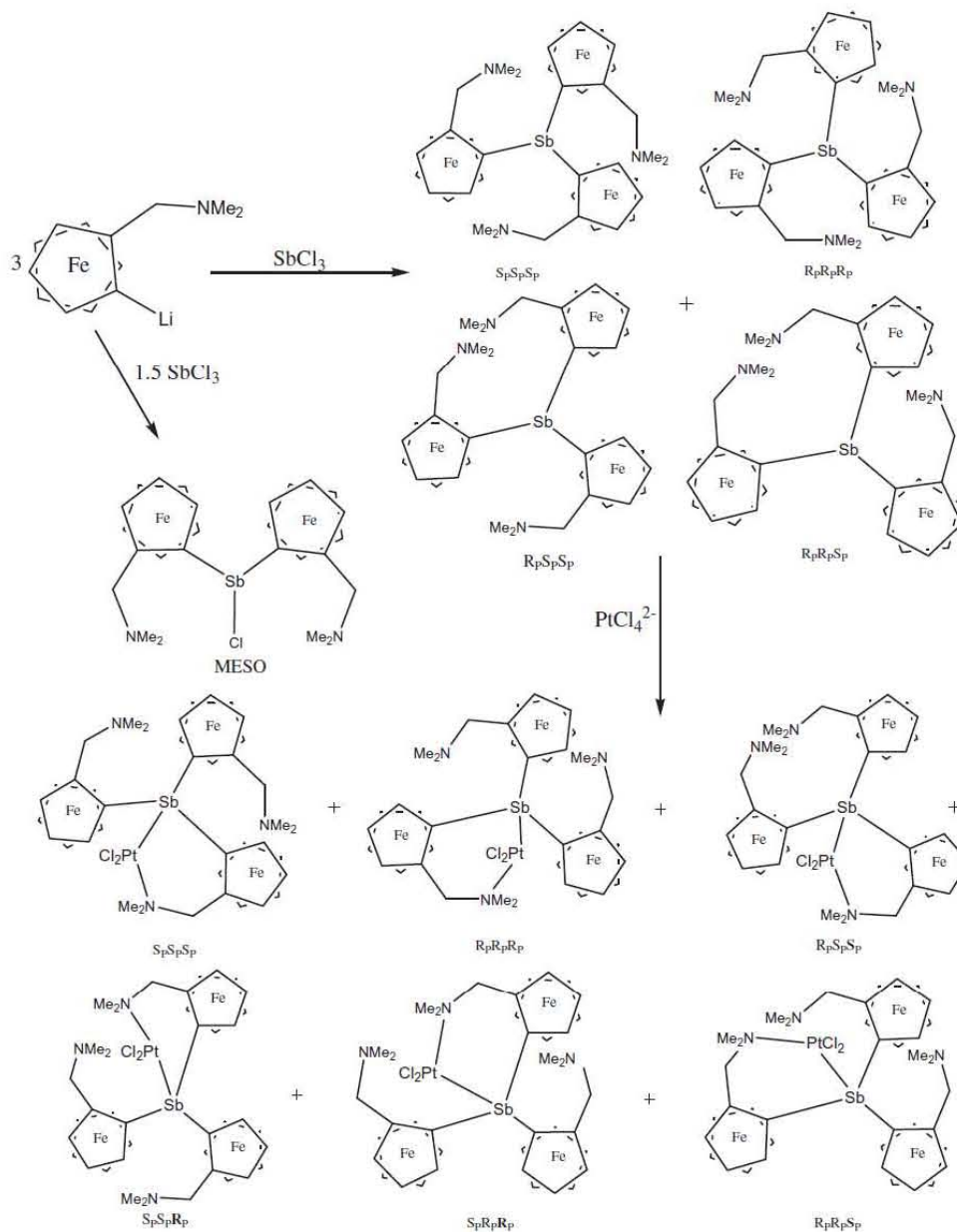
The yellowish orange crystalline stibine (**1**) and (**2**) were prepared via a salt elimination reaction of 2-lithiated (*N,N*-dimethylamino)methylferrocene in 2:1 and 3:1 molar ratio respectively with SbCl₃ in ether at –78 °C. Stibine (**2**) forms complex PtCl₂ · L (**3**) after reacting with [PtCl₄]²⁻ in acetone–water as shown in scheme 1.

Stibine (**1**) and (**2**) and platinum complex (**3**) are soluble in polar organic solvents e.g. chloroform, dichloromethane. These compounds are insoluble in water and have little solubility in non polar solvents e.g. hexane, pentane. These two stibine ligands and platinum complex are stable and melt without decomposition.

For all the compounds, the FAB⁺ spectra molecular ion peaks were observed along with fragments corresponding to the successive loss of organic entities attached to antimony atom. In the far IR spectra of these compounds, Sb–C vibrations were observed for all the compounds and Pt–Cl vibrations for complex (**3**) have been observed. For all the compounds, the assignment of individual proton signals in the ¹H NMR spectra was based on J_{HH} coupling constant values and was confirmed by COSY and HETCOR experiments. The molecular structures of (**1**), (**2**), and (**3**) have been confirmed by X-ray crystallography as shown in Figs. 1–3. All the

* Corresponding author. Fax: +52 555 6162217.

E-mail address: pankajsh@servidor.unam.mx (P. Sharma).



Scheme 1.

three compounds possess planar chirality. The complex (3) was crystallized in enantiomerically pure form and corresponds to the diastereoisomer R_pS_pS_p which was confirmed by Flack parameter, while compound (1) and (2) corresponds to meso (R_pS_p) and R_pR_pS_p (S_pS_pR_p) diastereoisomers, respectively.

Though Sb–N interaction was observed in the structural characterizations, evidence for such interaction could not be detected in ¹H NMR spectra of stibine (1). In ¹H NMR spectra of stibine (1), in CDCl₃ at 25°, both NMe₂ substituents are magnetically equivalent, resulting in only one signal for both methyl groups. However, the methylene protons of the FcN moiety of (1) are not magnetically equivalent. This phenomenon has been observed in the ¹H

NMR spectra of complexes containing both monodentate and bidentate 1,2-disubstituted ferrocenyl ligands [22,23]. It is also a consequence of the asymmetry of the disubstituted Cp ring. The diastereotopic methylene protons give rise to two AB doublets. In the case of (1), the doublets are observed at δ 3.68 (d, J_{HH} = 13.76 Hz), δ 3.05 (d, J_{HH} = 13.76 Hz). The ¹H NMR data of (1) (FcN)₂SbCl show the presence of only one diastereomer either *rac*- or *meso*- (because of the presence of a C₂-axis in both the diastereoisomers), in each diastereomer only one set of signals for both FcN groups appears. It was not possible to assign the signal to the appropriate diastereomer. But X-ray crystallographic determination of (1), it was found that (1) embody the RS-(FcN)₂SbCl_(meso).

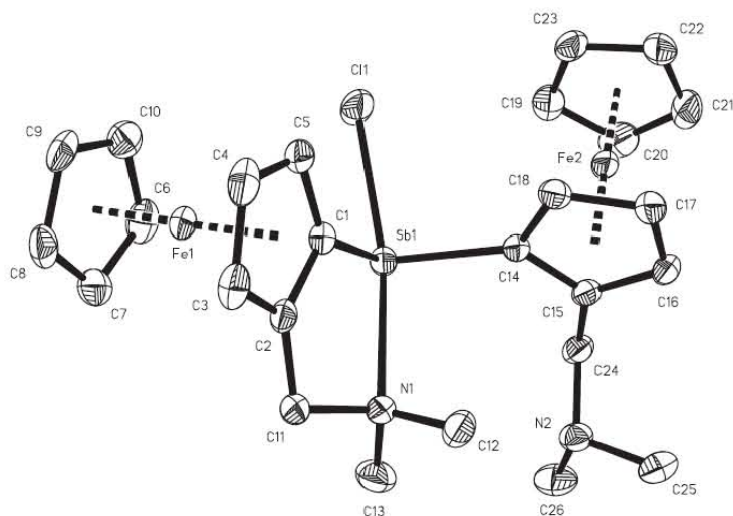


Fig. 1. Molecular structure of chloro-bis(*N, N*-1,2-dimethylaminomethylferrocenyl) stibine (**1**).

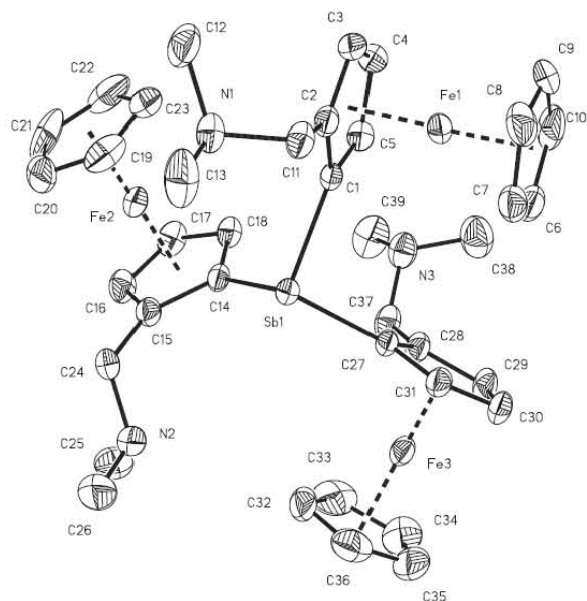


Fig. 2. Molecular structure of tris(*N, N*-1,2-dimethylaminomethylferrocenyl)stibine (**2**).

Considering the crystal structure, one can assume that the ^1H NMR spectral assignment is presumably for meso-(FcN) $_2$ SbCl compound. Similarly in the ^{13}C NMR spectra non existence of two set of signals was observed confirming the presence of one diastereomer.

The ^1H and ^{13}C NMR spectra of (**2**) and (**3**) clearly demonstrate the magnetic non-equivalence of the proton and carbon nuclei in different FcN ligands. For the complex (**3**), ^1H NMR signals appeared at slightly downfield in comparison to the free ligand.

Tris(1,2-*N, N*-dimethylaminomethylferrocenyl) stibine ligand (**2**) presents 4 signals for each type of nucleus, ^1H and ^{13}C , due to

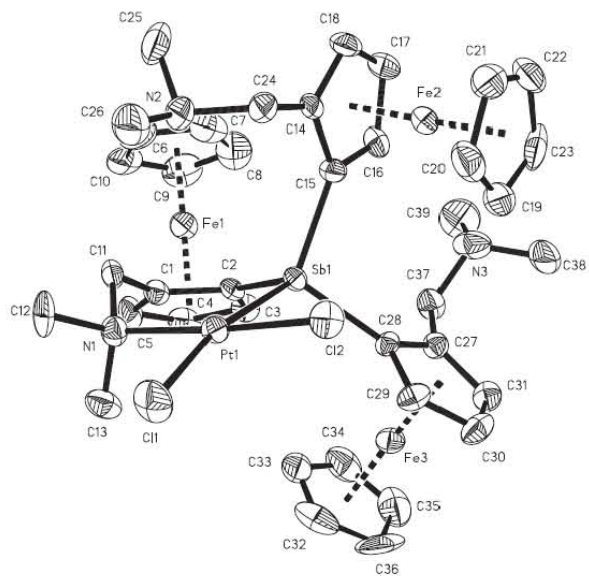


Fig. 3. Molecular structure of *cis*-dichloro [(tris(2-*N, N*-dimethylaminomethyl ferrocenyl) stibino-*N, Sb*)] platinum(II) (**3**).

the presence of two pairs of enantiomers. It was possible to distinguish between the $R_pR_pR_p$ or $S_pS_pS_p$ enantiomer pair with $R_pR_pS_p$ or $S_pS_pR_p$ enantiomer pairs. The ligands with C_3 symmetry $R_pR_pR_p$ or $S_pS_pS_p$ are indistinguishable enantiomers within NMR experiments and they show one set of signals (FcN group A type) twice the integrals in comparison with those diastereomers which have lost the C_3 symmetry ($R_pR_pS_p$ or $S_pS_pR_p$ enantiomer, to say FcN group B, C, and D types). Using 2D NMR experiments (COSY, HETCOR, HSQC, HMBC and NOESY), it was possible to assign all signals for the diastereomers present in solution. It could be observed in Fig. 4 that the $R_pR_pS_p$ or $S_pS_pR_p$ enantiomeric pair shall produce three set of signals for each FcN group, as observed in the ^1H and ^{13}C NMR experiments. However, it was not possible to differentiate the

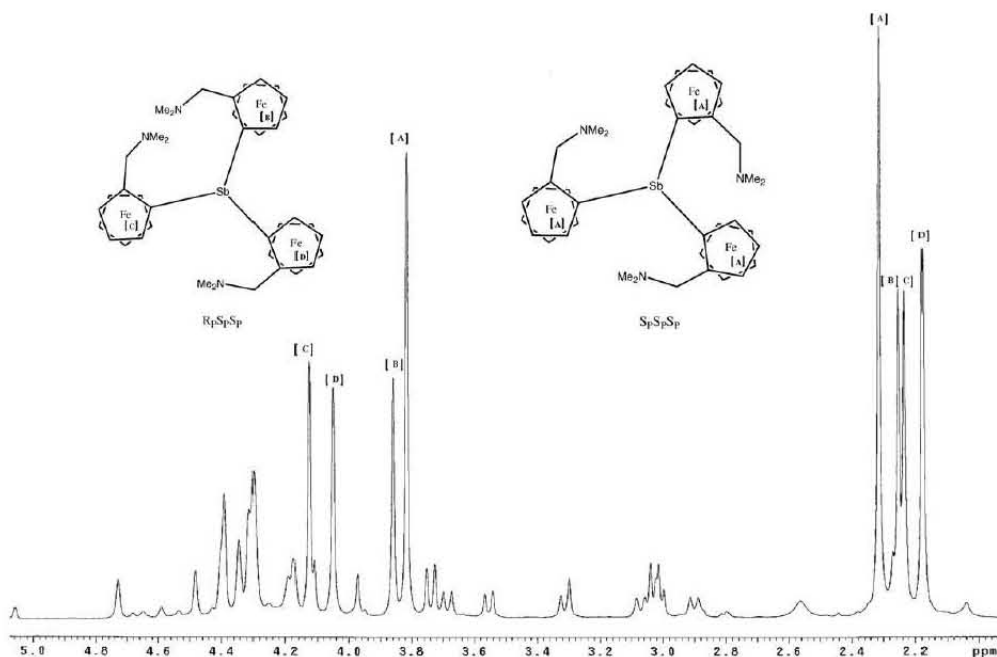


Fig. 4. ^1H NMR of stibine (**2**) showing the chemical shifts for two pairs of enantiomers (for complete assignment see Section 3).

FcN groups between types B, C and D. ^1H NMR spectra recorded at 40 °C and 60 °C present are not different than room temperature spectrum. Similarly in complex (**3**) there exists three pairs of enantiomers and three set of signals for the complex were observed in the ^1H and ^{13}C NMR spectra. It was concluded that the solution of the complex (**3**) shows the presence of six diastereoisomers and a spontaneous resolution occurred upon crystallization and the complex crystallized in enantiomerically pure $R_pS_pS_p$ diastereoisomer.

Crystal data for all structural analyses are given in Table 1. Selected bond lengths and angles for all compounds are listed in Table 2. The average $\text{Sb}-\text{C}_{\text{ferrocenyl}}$ bond length found in these ferrocenylstibines is 2.123 Å, which is slightly shorter than that found in the other known tertiary stibines containing $\text{Sb}-\text{C}_{\text{aryl}}$ bond, this observation was also reported earlier [17,18]. It is to be noted that tris(1,2-aminomethylferrocenyl)stibine representing the first example of a structurally characterized ferrocenyl pnictogen where three 1,2-disubstituted ferrocenyl rings are attached to the central

Table 1
Crystallographic data for compounds 1–3

Compounds	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{Fe}_3\text{N}_3\text{Sb}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClFe}_2\text{N}_2\text{Sb}$	$\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Fe}_3\text{N}_3\text{PtSb} \cdot \text{CHCl}_3$
Formula weight	848.10	641.44	1233.46
Crystal color and shape	Red prism	Orange plates	Orange prism
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_12_12_1$
Crystal size (mm)	$0.334 \times 0.222 \times 0.146$	$0.232 \times 0.216 \times 0.078$	$0.168 \times 0.136 \times 0.112$
a (Å)	12.3051(8)	23.725(1)	13.2143(7)
b (Å)	12.4813(8)	12.156(1)	14.1122(7)
c (Å)	14.2224(9)	18.108(1)	23.642(1)
α (°)	67.886(1)	90	90
β (°)	78.059(2)	104.310(1)	90
γ (°)	66.203(1)	90	90
V (Å ³)	1847.7(2)	5060.3(5)	4408.8(4)
Z	2	8	4
D_{calc} (g/cm ³)	1.524	1.684	1.858
μ (mm ⁻¹)	1.908	2.314	5.065
2θ (°)	1.55–32.48	1.77–25.36	1.68–32.52
Reflections collected	35815	20923	61485
Independent reflections	13068	4631	15946
R_{int}	0.0610	0.0506	0.0769
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0620	0.0277	0.0454
Flack parameter			–0.017(4)
GOF	1.003	0.896	0.981
Max/min $\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	1.423/–0.700	0.555/–0.458	3.894/–1.491

Table 2
Selected bond length (Å) and selected bond angles (°) for compounds 1–3

Compound 1	Compound 2		Compound 3		
Sb–C1	2.122(3)	Sb–C14	2.138(3)	Sb–C2	2.095(5)
Sb–C14	2.140(3)	Sb–C27	2.140(3)	Sb–C15	2.102(5)
Sb–C11	2.538(1)	Sb–C1	2.144(3)	Sb–C28	2.128(5)
Sb–N1	2.553(2)	C14–Sb–C27	103.65(12)	Pt–Sb	2.5162(4)
C1–Sb–C14	98.61(11)	C14–Sb–C1	96.96(12)	Pt–C1	2.3450(16)
C1–Sb–C11	86.88(8)	C27–Sb–C1	96.93(12)	Pt–C2	2.2896(15)
C14–Sb–C11	96.77(8)			Pt–N1	2.113(4)
C1–Sb–N1	72.85(9)				
C14–Sb–N1	88.24(9)			C2–Sb–C15	106.8(2)
				C2–Sb–C28	105.9(2)
				C15–Sb–C28	105.6(2)
				C2–Sb–Pt	105.34(14)
				C15–Sb–Pt	120.36(16)
				C28–Sb–Pt	111.95(15)
				N1–Pt–Sb	96.51(12)

antimony atom and phosphorus analogue of this stibine is still missing in the literature.

In compound (1) distance between nitrogen atom of one of the NMe₂ group and the central antimony atom is 2.553(2) Å, which is much shorter (68%) than the sum of their Van der Waals radii (3.74 Å). This Sb–N distance is slightly longer than the covalent bond length of 2.11 Å [24]. This result indicates hypervalent bond formation between antimony and nitrogen. This hypervalent Sb–N interaction was not observed in other two compounds (2) and (3). The structure is very similar to chloro-bis(*N,N*-dimethylaminoethylferrocenyl)stibine reported earlier, where Sb–N distance is slightly longer 2.584(5) Å [18]. In this compound, the geometry about antimony atom is distorted pseudo trigonal bipyramid.

In compound (2), the geometry around the antimony atom is distorted tetrahedral with one lone pair of electron and the molecule has a pyramidal geometry. The average Sb–C distances fall within the limits found in related organoantimony structures.

The platinum complex crystallizes with one molecule of chloroform as a solvent of crystallization. A very few structures of platinum stibine complexes are reported in literature. In this heterotrimeric complex, the stibine ligand (2) acts as a bidentate chelating Sb, N-type ligand. Platinum is in square planar geometry and the Pt–Sb bond length (2.516 Å) found in compound is similar to the Pt–Sb bond length observed in reported *cis*-[PtCl₂(SbPh₃)₂] complex [2.502(1) Å] [25] and *cis*-dichloro[tris(2-*N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl)phenylstibino-*N,Sb*]platinum(II) (2.494 Å) [7]. The Pt–Cl bond *trans* to antimony is 2.345 Å and is shorter than the Pt–Cl bond length reported in *cis*-[PtCl₂Sb(C₆H₄CH₂NMe₂)₃] (2.360 Å), where the ligand behaves in bidentate fashion. The geometry around antimony is distorted tetrahedral. This is the third structural determination of a Pt–stibine complex containing a Pt–Cl bond *trans* to stibine ligand.

3. Experimental

All the solvents were distilled immediately prior to use. All the reactions were performed under an atmosphere of oxygen-free, dry nitrogen. Melting points were obtained on a MEL-TEMP II Fisher and are uncorrected. EI and FAB⁺ mass spectra were recorded on a JEOL SX102 double-focusing mass spectrometer with reverse geometry using a 6-kV Xenon beam (10 am); nitrobenzyl alcohol was used as matrix for recording the mass spectra. IR spectra were recorded on a Nicolet-Magna 750 FT-IR spectrometer as nujol mulls. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded in CDCl₃ on a JEOL ECLIPSE 300 (¹H: 300.5311 MHz; ¹³C: 75.5757 MHz) and on a VARIAN UNITY INOVA 500 (¹H: 499.98 MHz; ¹³C: 125.73 MHz) spectrometers. Chemical shift were referenced with internal TMS.

Signals were assigned using 1D ¹H and ¹³C, and 2D COSY, HETCOR, HSQC, HMBC and NOESY (0.6 s mixing time) experiments.

3.1. X-ray crystallography

The X-ray intensity data were measured at 293 K on a Bruker SMART APEX CCD-based X-ray diffractometer using a monochromatized Mo K α radiation (λ 0.71073 Å). The detector was placed at a distance of 4.837 cm from the crystals in all cases. Analysis of the data showed in all cases negligible decays during data collections. An analytical face indexed absorption correction was applied. Crystal structures were refined by full-matrix least squares. SMART software (data collection and data reduction) and SHELXTL were used for solution and refinement of the structures.

3.2. Syntheses

3.2.1. Synthesis of chloro-bis(*N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl)stibine (1)

A solution of antimony trichloride (1.36 g, 6 mmol) in ether (10 ml), α (*N,N*-dimethylamino)methylferrocenyl lithium (2.95 g, 11.8 mmol) {synthesized *in situ* according to reported method [14]}, was added dropwise under a nitrogen atmosphere at –20 °C with continuous stirring. The mixture was further stirred for 24 h at room temperature and then reaction was quenched with ice. After extraction with dichloromethane (3 \times 10 ml) and drying over sodium sulfate, solvent was removed under vacuum. The compound was dried and recrystallized from chloroform and after concentration gives the orange product. Yield 59%; m.p. 135–137 °C; IR (ν cm⁻¹): 492 (Sb–C), 3094 (C–H aromatic). FAB⁺ *m/z*: 641 (4%) [M]⁺, 605 (100%) [M–Cl]⁺, 517 (12%) [M–Cl–2NMe₂]⁺, 363 (13%) [M–FcCH₂NMe₂Sb]⁺, 242 (23%) [FcCH₂NMe₂]⁺; ¹H NMR (CDCl₃, δ in ppm): 2.17 (s, 12H, NMe₂), 3.05 (d, *J*_{HH} = 13.76 Hz, 2H, CH₂), 3.68 (d, *J*_{HH} = 13.76 Hz, 2H, CH₂), 4.23 (s, 10H, CH, C₅H₅), 4.21–4.26 (m, 6H, CH, C₅H₃); ¹³C NMR (CDCl₃, δ in ppm): 46.16 (NMe₂), 60.00 (CH₂), 69.34 (CH, C₅H₃), 69.65 (CH, C₅H₃), 69.75 (CH, C₅H₅), 73.25 (CH, C₅H₃), 86.93 (C–Sb), 90.86 (C–CH₂).

3.2.2. Synthesis of tris(*N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl)stibine (2)

A solution of antimony trichloride (0.75 g, 3.3 mmol) in ether (10 ml), α (*N,N*-dimethylamino)ethylferrocenyllithium (2.49 g, 10 mmol) {synthesized *in situ* according to reported method [14]}, was added dropwise under a nitrogen atmosphere at –20 °C with continuous stirring. The mixture was further stirred for 24 h at room temperature and then reaction was quenched with ice. After extraction with dichloromethane (3 \times 10 ml) and drying over sodium sulfate, solvent was removed under vacuum. The compound was dried and recrystallized from chloroform and after concentration gives the orange product. Yield 59%; m.p. 128–130 °C; IR (ν cm⁻¹): 492 (Sb–C), 3094 (C–H aromatic). EI *m/z*: 847 (26%) [M]⁺, 803 (35%) [M–NMe₂]⁺, 715 (8%) [M–3NMe₂]⁺, 605 (57%) [M–FcCH₂NMe₂]⁺, 363 (13%) [SbFcCH₂NMe₂]⁺, 242 (97%) [FcCH₂NMe₂]⁺; ¹H NMR (CDCl₃, δ in ppm): R_pR_pR_p and S_pS_pS_p: 2.32 (s, 6H, NMe₂), 3.04 (d, 12.5 Hz, 1H, CH₂), 3.75 (d, 12.5 Hz, 1H, CH₂), 3.82 (s, 5H, CH, C₅H₅), 4.31 (s, 2H, C₅H₃), 4.40 (s, 1H, C₅H₃); ¹³C NMR (CDCl₃, δ in ppm): 45.69 (NMe₂), 60.55 (CH₂), 69.56 (CH, C₅H₅), 69.60 (CH, C₅H₃), 71.14 (CH, C₅H₃), 74.67 (CH, C₅H₃), 75.85 (C–Sb), 89.97 (C–CH₂); R_pR_pS_p, type B: ¹H NMR (CDCl₃, δ in ppm): 2.26 (s, 6H, NMe₂), 3.02 (d, 12.3 Hz, 1H, CH₂), 3.69 (d, 12.3 Hz, 1H, CH₂), 3.87 (s, 5H, CH, C₅H₅), 4.35 (m, 1H, C₅H₃), 4.42 (m, 1H, C₅H₃), 4.74 (m, 1H, C₅H₃); ¹³C NMR (CDCl₃, δ in ppm): 45.87 (NMe₂), 60.54 (CH₂), 69.60 (CH, C₅H₅), 69.79 (CH, C₅H₃), 71.94 (CH, C₅H₃), 76.24 (CH, C₅H₃), 75.55 (C–Sb), 89.97 (C–CH₂); type C: ¹H NMR (CDCl₃, δ in ppm): 2.24 (s, 6H, NMe₂), 3.08

(d, 13.3 Hz, 1H, CH₂), 3.56 (d, 13.3 Hz, 1H, CH₂), 4.14 (s, 5H, CH, C₅H₅), 4.18 (s, 1H, CH, C₅H₅), 4.32 (m, 1H, CH, C₅H₅), 4.35 (m, 1H, CH, C₅H₅); ¹³C NMR (CDCl₃, δ in ppm): 45.46 (NMe₂), 59.62 (CH₂), 69.34 (CH, C₅H₅), 69.6 (CH, C₅H₅), 75.72 (CH, C₅H₅), 71.30 (CH, C₅H₅), 72.83 (C–Sb), 89.95 (C–CH₂); type D: ¹H NMR (CDCl₃, δ in ppm): 2.19 (s, 6H, NMe₂), 2.91 (d, 12.8 Hz, 1H, CH₂), 3.32 (d, 12.8 Hz, 1H, CH₂), 4.06 (s, 5H, CH, C₅H₅), 4.31 (s, 1H, CH, C₅H₅), 4.40 (m, 1H, CH, C₅H₅), 4.49 (m, 1H, CH, C₅H₅); ¹³C NMR (CDCl₃, δ in ppm): 45.64 (NMe₂), 59.62 (CH₂), 69.28 (CH, C₅H₅), 69.6 (CH, C₅H₅), 72.82 (CH, C₅H₅), 76.87 (CH, C₅H₅), 71.57 (C–Sb), 89.90 (C–CH₂).

3.2.3. *cis*-Dichloro [(tris(2-*N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl)-stibino-*N,Sb*)]platinum(II) (3)

To a solution of (2) (0.19 mmol) in acetone (20 ml) was added K₂PtCl₄ in water. The mixture was stirred for 12 h. The resultant mixture was filtered to remove any undissolved material and filtrate was concentrated to obtain a yellow powder, which was recrystallized from chloroform–hexane mixture (80:20). Yield: 40%; m.p. 128–130 °C; IR (ν cm⁻¹): 490 (Sb–C), 3090 (C–H aromatic), 317 and 325 (Pt–Cl); FAB⁺ *m/z*: 1113 (9%) [M]⁺, 1069 (4%) [M–NMe₂]⁺, 1043 (8%) [M–2Cl]⁺, 834 (2%) [M–Cl₂FcCH₂]⁺, 800 (8%) [M–Cl₂FcCH₂NMe₂]⁺, 605 (8%) [M–PtCl₂FcCH₂NMe₂]⁺, 363 (9%) [SbFcCH₂NMe₂]⁺, 242 (100%) [FcCH₂NMe₂]⁺; ¹H NMR (CDCl₃, δ in ppm): 2.94 (d, 1H, CH₂), 3.01 (d, 1H, CH₂), 3.15 (d, 1H, CH₂), 3.34 (d, 1H, CH₂), 3.53 (d, 1H, CH₂), 3.72 (d, 1H, CH₂), 2.19 (s, 6H, NMe₂), 2.28 (s, 6H, NMe₂), 2.29 (s, 6H, NMe₂), 3.82 (s, 5H, CH, C₅H₅), 4.15 (s, 5H, CH, C₅H₅), 4.37 (m, 5H, CH, C₅H₅), 3.84 (m, 3H, CH, C₅H₅), 4.08 (m, 3H, CH, C₅H₅), 4.22 (m, 3H, CH, C₅H₅); ¹³C NMR (CDCl₃, δ in ppm): 45.49 (NMe₂), 45.78 (NMe₂), 45.84 (NMe₂), 59.63 (CH₂), 60.50 (CH₂), 60.55 (CH₂), 69.29 (CH, C₅H₅), 69.45 (CH, C₅H₅), 69.54 (CH, C₅H₅), 70.48 (CH, C₅H₅), 71.16 (CH, C₅H₅), 71.34 (CH, C₅H₅), 71.94 (CH, C₅H₅), 72.83 (CH, C₅H₅), 73.26 (CH, C₅H₅), 73.76 (CH, C₅H₅), 74.03 (CH, C₅H₅), 74.6 (CH, C₅H₅), 79.24 (C–Sb), 79.86 (C–Sb), 79.95 (C–Sb).

4. Supplementary material

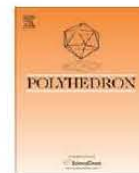
CCDC 681012 and 681014 contain the supplementary crystallographic data for compounds 1–3. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgements

Authors are thankful to DGAPA(IN205507) for financing the work. We are also thankful to Ing. Luis Velasco Ibarra and Dr. Javier Perez Flores for their assistance in mass spectral studies.

References

- [1] T. Murafuji, T. Mutoh, K. Satoh, K. Tsunenari, N. Azuma, H. Suzuki, *Organometallics* 14 (1995) 3848.
- [2] M. Weinman, A. Gehrig, B. Schiemenz, G. Huttner, B. Nuber, C. Reiwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 563 (1998) 61.
- [3] Y. Takaguchi, A. Hosowaka, S. Yamada, J. Motoyoshishya, H. Aoyama, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. I* (1998) 3147.
- [4] D.A. Atwood, A.H. Cowley, J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta* 198–200 (1992) 271.
- [5] H. Suzuki, T. Murafuji, Y. Matano, N. Azuma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1993) 2969.
- [6] P. Sharma, D. Pérez, N. Rosas, A. Cabrera, A. Toscano, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 579.
- [7] P. Sharma, D.A. Castillo, N. Rosas, A. Cabrera, E. Gomez, A. Toscano, F. Lara, S. Hernandez, G. Espinosa, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 2593.
- [8] C.J. Karmalt, A.H. Cowley, R.D. Culp, R.A. Jones, S. Kamepalli, N.C. Norman, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2770.
- [9] T. Tokunaga, H. Seki, S. Yasuike, M. Ikoma, J. Kurita, K. Yamaguchi, *Tetrahedron* 56 (2000) 8833.
- [10] T. Tokunaga, H. Seki, S. Yasuike, M. Ikoma, J. Kurita, K. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* 41 (2000) 1031.
- [11] H.J. Breunig, I. Ghesner, M.E. Ghesner, E. Lork, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1751.
- [12] L.M. Opris, A. Silvestru, C. Silvestru, H.J. Breunig, E. Lork, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2003) 4367.
- [13] S. Kamepalli, C.J. Karmalt, R.D. Culp, A.H. Cowley, R.A. Jones, N.C. Norman, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6179.
- [14] K. Jacob, N. Siedel, F. Voigt, A. Fischer, C. Pietzsch, J. Holecek, A. Lycka, M. Fontani, E. Grigiotti, P. Zanello, *J. Prakt. Chem.* 342 (2000) 574.
- [15] F. Voigt, K. Jacob, N. Seidel, C. Pietzsch, P. Zanello, *J. Prakt. Chem.* 342 (2000) 666.
- [16] K. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 197.
- [17] P. Sharma, J.G. Lopez, C. Ortega, N. Rosas, A. Cabrera, C. Alvarez, A. Toscano, E. Reyes, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 85.
- [18] J. Vazquez, P. Sharma, A. Cabrera, A. Toscano, S. Hernández, J. Perez, R. Gutierrez, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 3486.
- [19] R.M. Gomez, P. Sharma, J.L. Arias, J.F. Perez, L. Velasco, A. Cabrera, *J. Mol. Catal. (A)* 170 (2001) 271.
- [20] A. Cabrera, P. Sharma, J.L. Arias, J.F. Perez, L. Velasco, R.M. Gomez, *J. Mol. Catal. (A)* 212 (2004) 19.
- [21] P. Sharma, A. Cabrera, R. Lagadec, R. Manzo, J.L. Arias, M. Sharma, *Main Group Met. Chem.* 22 (1999) 95.
- [22] J. Azizian, R.M.G. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 397.
- [23] R.V. Honeychuck, M.O. Okoroafor, L.-H. Shen, C.H. Brubaker, *Organometallics* 5 (1986) 482.
- [24] J. Emsley, *The Elements*, third ed., Clarendon, Oxford, 1998.
- [25] O.F. Wendt, A. Scodinu, L.I. Elding, *Inorg. Chim. Acta* 277 (1998) 237.



Preparation of new 1,2-disubstituted ferrocenyl stibine derivatives containing ether/thioether pendant arm from a quaternary ferrocenyl ammonium salt

D. Pérez, P. Sharma*, A. Cabrera, N. Rosas, I. Arellano, A. Toscano, S. Hernández

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Coyoacán 04510, México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 May 2009

Accepted 25 June 2009

Available online 30 June 2009

Keywords:

Ferrocene

Stibines

Heterobimetallic

X-ray structures

ABSTRACT

New 1,2-disubstituted ferrocenyl stibines viz. containing $-\text{CH}_2\text{OR}$ or $-\text{CH}_2\text{SR}$ pendant arm at the *ortho*-position have been synthesized and characterized by various physicochemical methods. These new ferrocenylstibines were prepared by the nucleophilic substitution reaction of diphenyl[(*N,N,N*-trimethylaminomethylferrocenyl)iodide]stibine by different phenols and thiol viz. *o*-salicylaldehyde, *m*-hydroxyacetophenone, *o*-hydroxyacetophenone and furan-2-ylmethylthiol. Molecular structures of stibines (2), (3), (4) and (5) have been determined by X-ray crystallography. Molecular structures show that none of these heterobimetallic compounds possess hypervalent interaction in the solid state. This type of interaction was found in similar compounds with CH_2NR_2 pendant arm.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

There is a growing interest in ferrocenyl ligands bearing one or more heteroatom donor centers in their structure, because of their unique coordination chemistry and their applications in catalysis [1–11]. In this regard, 1,2- and 1,1'-disubstituted ferrocenylphosphines are important well known compounds, however, ferrocenyl stibines are scanty. Recently our group has reported the synthesis and crystal structures of different ferrocenylstibines, some of which show Sb–N hypervalent bonding [12,13]. In contrast to the common occurrence of Sb–N intramolecular interactions only few examples of complexes with Sb–O intramolecular coordination have been reported. The presence of an Sb–O intramolecular interaction was found in compounds containing [2-(O=CH)C₆H₄]– [14] and 2-[EtOC(CF₃)₂]C₆H₄– [15] coordinating units.

On the other side, for the introduction of ferrocenylmethyl group in nucleophilic substrates, most of the attention was paid to quaternary ammonium salts of *N,N*-trimethylaminomethylferrocene. In particular, new reactions of *N*-, *C*-, *S*- and *P*-ferrocenylmethylation of different compounds were performed with the use of [(*N,N,N*-trimethylaminomethylferrocenyl)iodide] (1a) [15,16]. Also there appears only one report on the one-pot alkylation of [1-*N,N*-dimethylaminomethyl-2-diphenylphosphino]ferrocene (1b) with benzyl bromide and subsequent replacement of the ammonium group with a nucleophile [17]. Very recently our group has reported the synthesis of some 1,2-disubstituted ferrocenyl stibines, from the quaternary ferrocenyl stibine ammonium

salt by nucleophilic substitution with different primary amines and secondary heterocyclic amines [18].

Considering the vast number of ferrocene ligands, the unique stereoelectronic properties of the ferrocene framework, existence of a very few reports on ferrocene bonded antimony in the literature and our interest in stibine ligands, this work was undertaken.

2. Results and discussion

All the compounds were synthesized by the nucleophilic substitution reaction of diphenyl[(*N,N,N*-trimethylaminomethylferrocenyl)iodide]stibine salt [12] with different phenols or thiol in acetonitrile (Scheme 1).

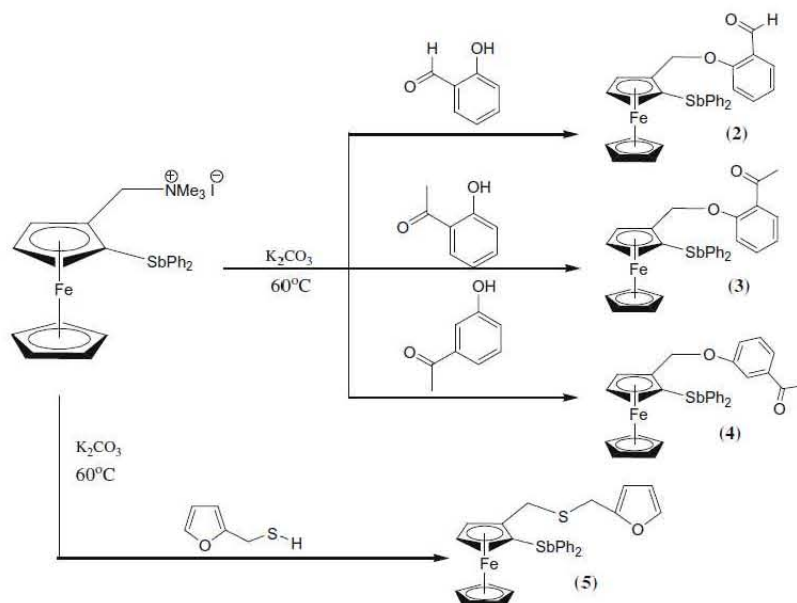
All these stibines (1–5) are air stable, melt without decomposition and are soluble in polar organic solvents e.g. chloroform, dichloromethane and are insoluble in water and show little solubility in non polar solvents e.g. hexane, pentane. In the far IR spectra of these compounds, Sb–C vibrations were observed and carbonyl vibrations were also observed for compounds (2–4). For all these compounds, in the FAB⁺ spectra molecular ion peaks were observed along with fragments corresponding to the successive loss of organic entities attached to antimony atom. A similar fragmentation pattern was observed in all these compounds.

In all the compounds, the assignment of individual proton signals in the ¹H NMR spectra was based on *J*_{HH} coupling constant values and was confirmed by COSY and HETCOR experiments.

In the ¹H spectra of these compounds a similar chemical shift pattern was observed for ferrocene fraction and phenyl rings. A singlet observed at approx. 4.2 ppm in the ¹H spectra of all these stibines, can be assigned to the unsubstituted Cp ring protons.

* Corresponding author.

E-mail address: pankajsh@servidor.unam.mx (P. Sharma).



Scheme 1.

The methylene protons of the $\text{FcCH}_2\text{O-}/\text{FcCH}_2\text{S-}$ moiety are not magnetically equivalent. This phenomenon has been observed in the ^1H NMR spectra of complexes containing both monodentate and bidentate 1,2-disubstituted ferrocenyl ligands [19,20]. This is also a consequence of the asymmetry of the disubstituted Cp ring.

As expected a higher chemical shift for both aromatic and ferrocenyl protons adjacent to Sb–C bond, as a consequence of the $d\pi\text{-}p\pi$ bond between the metal and the carbon atoms in comparison to those of similar ferrocenyl phosphines [21]. This higher chemical shift is also observed in ^{13}C NMR spectrum of these compounds with respect to phosphines.

The molecular structures of (2–5) have been confirmed by X-ray crystallography and are shown in Figs. 1–4. Crystal data for all structural analyses are given in Table 1. Selected bond lengths and angles for all compounds are listed in Table 2. All these compounds are monomeric in nature and no significant inter or intramolecular interactions were observed. All these compounds possess planar chirality. Single crystals of (2–5) were obtained by slow diffusion of hexane in dichloromethane solution. Few other ferrocenyl stibines have previously been characterized by X-ray diffraction. All compounds adopt a mononuclear distorted trigonal pyramidal structure considering the lone pair of the antimony atom.

The average Sb– $\text{C}_{\text{ferrocenyl}}$ bond length found in these ferrocenyl-stibines is 2.126 Å, which is slightly shorter than that Sb– C_{phenyl} bond length presented by other tertiary stibine, a similar observation was reported earlier also [22,8]. This shortening Sb– $\text{C}_{\text{ferrocenyl}}$ bond length is ascribed to the effect of bidentate and electron

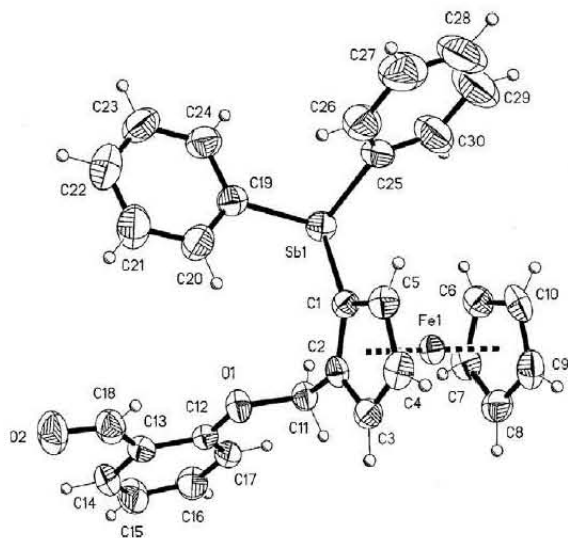


Fig. 1. ORTEP diagram of diphenyl [2-(2-hydroxy-benzaldehyde) methylferrocenyl]stibine (2).

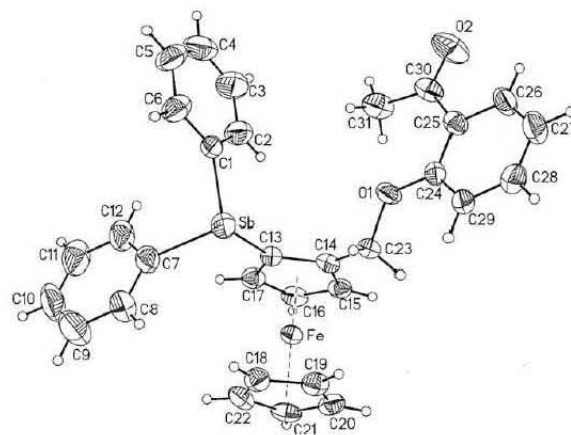


Fig. 2. ORTEP diagram of diphenyl [2-(2-acetyl-hydroxyphenyl) methylferrocenyl]stibine (3). One o-acetylphenoxy fragment distorted is not drawn.

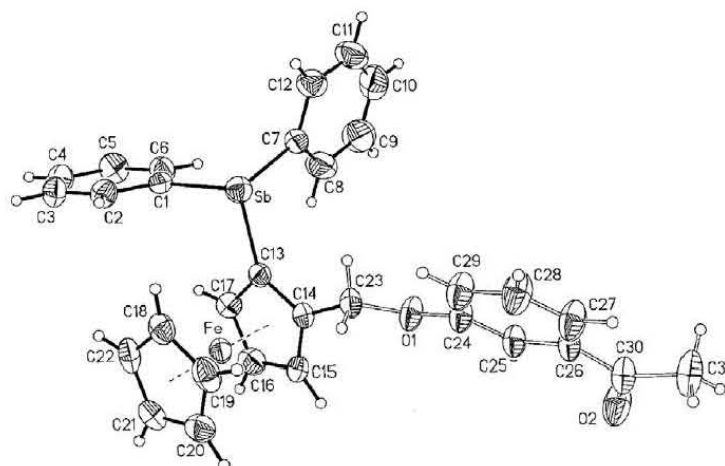
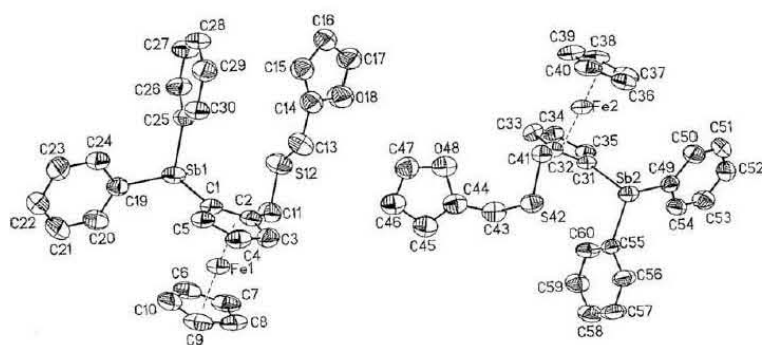
Fig. 3. ORTEP diagram of diphenyl [2-(3-acetyl-4-hydroxyphenyl) methylferrocen-1-yl]stibine (4). One *m*-acetylphenoxy fragment distorted is not drawn.

Fig. 4. ORTEP diagram of diphenyl [2-(furan-2-ylmethylthio) methylferrocen-1-yl]stibine (5).

Table 1
Crystallographic data for compounds 2–5.

Compound	2	3	4	5
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₅ FeO ₂ Sb	C ₃₁ H ₂₇ FeO ₂ Sb	C ₃₁ H ₂₇ FeO ₂ Sb	C ₂₈ H ₂₅ FeOSSb
Formula weight	595.10	609.13	609.13	587.14
Crystal color and shape	yellow plates	yellow prism	yellow prism	Red prism
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /C	P2 ₁ /C	P1	P1
Crystal size mm	0.412 × 0.362 × 0.048	0.34 × 0.12 × 0.04	0.22 × 0.10 × 0.04	0.28 × 0.22 × 0.15
<i>a</i> (Å)	22.742(2)	22.9382(14)	7.4906(6)	10.6155(12)
<i>b</i> (Å)	8.630(1)	8.5981(5)	10.1133(8)	15.1319(18)
<i>c</i> (Å)	13.283(4)	13.9076(8)	17.5075(14)	16.827(2)
α (°)	90	90	93.048(2)	110.291(2)
β (°)	105.391(1)	107.8080(10)	97.913(2)	99.988(2)
γ (°)	90	90	94.106(2)	96.150(2)
<i>V</i> (Å ³)	2513.5(4)	2611.5(3)	1307.61(18)	2455.6(5)
<i>Z</i>	4	4	2	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.573	1.549	1.547	1.588
μ (mm ⁻¹)	1.677	1.616	1.613	1.794
2 θ (°)	1.86–25.38	1.86–25.00	1.18–25.00	1.56–25.34
Reflections collected	20 328	20 695	10 750	20 394
Independent reflections	4589	4599	4603	8946
<i>R</i> _{int}	0.0512	0.0567	0.0369	0.0228
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0345	0.0417	0.0410	0.0450
Goodness-of-fit (GOF)	1.000	1.001	1.000	1.000
Maximum/minimum $\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	0.926/−0.322	0.641/−0.284	0.641/−0.301	0.933/−0.398

Table 2
Selected bond length (Å) and selected bond angles (°) for compounds 2–5.

Compound 2		Compound 3		Compound 4	
Sb–C1	2.127(3)	Sb–C1	2.141(4)	Sb–C1	2.146(4)
Sb–C19	2.146(3)	Sb–C7	2.148(4)	Sb–C7	2.156(4)
Sb–C25	2.149(4)	Sb–C13	2.119(4)	Sb–C13	2.132(4)
C2–C11	1.485(4)	C14–C23	1.491(5)	C14–C23	1.486(6)
C11–O1	1.447(3)	C23–O1	1.441(4)	C23–O1	1.402(7)
O1–C12	1.364(4)	O1–C24	1.212(5)	O1–C24	1.374(9)
C18–O2	1.205(4)	C30–O2		C30–O2	1.228(11)
C1–Sb–C19	96.51(12)	C13–Sb–C1	96.34(16)	C13–Sb–C1	93.71(16)
C1–Sb–C25	96.06(13)	C13–Sb–C7	96.23(16)	C13–Sb–C7	97.79(16)
C19–Sb–C25	95.09(14)	C1–Sb–C7	94.89(17)	C1–Sb–C7	98.75(16)
C12–O1–C11	118.4(2)	C24–O1–C23	118.4(3)	C24–O1–C23	122.5(6)
O2–C18–C13	123.7(4)	O2–C30–C25	118.8(4)	O2–C30–C26	121.4(9)
O1–C11–C2	108.4(2)	O1–C23–C14	108.5(3)	O1–C23–C14	116.3(4)
O1–C12–C17	124.2(3)	O1–C24–C25	117.3(4)	O1–C24–C29	123.9(8)
Compound 5					
Sb1–C1	2.132(4)	Sb2–C31	2.122(4)		
Sb1–C19	2.166(5)	Sb2–C49	2.155(4)		
Sb1–C25	2.143(4)	Sb2–C55	2.152(4)		
C2–C11	1.489(6)	C32–C41	1.495(5)		
C11–S12	1.808(5)	C41–S42	1.817(4)		
S12–C13	1.794(6)	S42–C43	1.805(5)		
C13–C14	1.506(8)	C43–C44	1.511(10)		
C1–Sb–C19	96.85(16)	C31–Sb2–C49	95.52(15)		
C1–Sb–C25	96.11(16)	C31–Sb2–C55	96.26(15)		
C19–Sb–C25	96.62(17)	C49–Sb2–C55	96.94(16)		
C11–S12–C13	101.4(3)	C41–S42–C43	99.9(2)		
C2–C11–S12	115.0(3)	C32–C41–S42	113.0(3)		
C14–C13–S12	111.0(5)	C44–C43–S42	113.4(14)		
C17–O18–C14	108.5(6)	C47–O48–C44	105.5(8)		

donating. This may be due to the $p\pi-d\pi$ bonding to a greater extent and thus shortening of Sb–C_{ferrocenyl} bond length in all the compounds [12].

The unit cell of compound (4) contains two independent molecules per asymmetric unit. The *m*-acetylphenoxy portion is disordered and it was modeled in two major contributions. The average Sb–C bond length value is 2.142 Å, with a Sb–C_{ferrocenyl} bond length of 2.135 Å, which is slightly larger than those found in compounds (2) and (3).

The Sb–C_{ferrocenyl} bond distances found in compounds (2–5) are slightly larger than Sb–C_{ferrocenyl} bond lengths found in previously reported stibine (2.124 Å) [12,13], which may be due to the electron withdrawing capabilities of the organic moiety. In these stibines, similar bond distances and bond angles of the ferrocenyl – CH₂OR/–CH₂SR groups have been observed without any significant changes.

In compounds (2), (3), (4) and (5) geometry around antimony is pyramidal, showing average C–Sb–C angles of 95.91, 95.82, 96.74 and 96.37 respectively which are not very similar to the bond angles found in other tertiary stibines [23–25]. It is worthy to note that there is no evidence of Sb–O or Sb–S intramolecular interactions, which is probably caused by stereoelectronic factors in compounds (2–5). This type of interaction was found in similar compounds with CH₂NR₂ pendant arm.

3. General synthesis

All the solvents were distilled immediately prior to use. All the reactions were performed under an atmosphere of oxygen-free dry nitrogen. Melting points were obtained on a MEL-TEMP II Fisher and are uncorrected. FAB⁺ mass spectra were recorded on a JEOL SX102 double-focusing mass spectrometer with reverse geometry using a 6-kV Xenon beam (10 am); nitrobenzyl alcohol was used as matrix for recording the mass spectra. ¹H and ¹³C NMR spectra

were recorded in CDCl₃ or CD₃OD on JEOL ECLIPSE 300 (¹H: 300.5311 MHz; ¹³C: 75.5757) spectrometer.

3.1. Diphenyl [2-(2-hydroxy-benzaldehyde) methylferrocen-1-yl]stibine (2)

In a Schlenk tube, under N₂, 0.14 mL (1 mmol) of salicylaldehyde were added to a mixture of 0.645 g (1 mmol) of *Rac*-diphenyl[(*N,N*-trimethylaminomethylferrocenyl)iodide]stibine (1) [12] and 1.38 g (10 mmol) of K₂CO₃ in acetonitrile. After stirring for 8 h at 80 °C the solvent was evaporated and the mixture was extracted with a water/chloroform mixture and dried with Na₂SO₄ anhydrous. Compound (2) was obtained as red crystals after recrystallization from a chloroform/hexane mixture. Yield: 75%, IR (ν cm⁻¹): 3041.46 (C–H aromatic), 11681.38 (C=O), 484.90 (Sb–C) ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz; δ : ppm): 4.55 (1H, s, CH, C₃H₅), 4.91, 5.05 (2H, d², J = 10 Hz, CH₂), 7.25–7.36 (14H, m, Ph), 4.13 (5H, s, C₅H₅); 10.02 (1H, s, CHO), ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz; ppm): 75.45(C_{FC}–Sb), 138.16(C_{Ph}–Sb), 52.85 (CH₂), 189.6(CHO), 69.28(C₅H₅), MS-FAB⁺ *m/z* (%): 595 (90%) [M]⁺, 473 (100%) [M–C₇H₅O₂]⁺, 275 (15%) [M–C₁₇H₁₇FeO₂]⁺, 199 (18%) [C₁₁H₁₀Fe]⁺.

3.2. Diphenyl [2-(2-acetyl-hydroxyphenyl) methylferrocen-1-yl]stibine (3)

By following the same procedure used for the preparation of (2), the red–orange product (3) was obtained after 8 h stirring from *Rac*-diphenyl[(*N,N*-trimethylaminomethyl ferrocenyl)iodide]stibine (1) (0.645 g, 1 mmol) and 1-(2-hydroxyphenyl)-ethanone (0.13 mL, 1 mmol). Yield: 80%, IR (ν cm⁻¹): 3060.33 (C–H aromatic), 1661.13 (C=O), 487.02 (Sb–C) ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz; δ : ppm): 4.55 (1H, s, CH, C₃H₅), 6.97–7.22 (14H, m, Ph), 4.09, 5.25 (2H, d², J = 8 Hz CH₂), 4.09 (5H, s, C₅H₅), 2.28 (3H, s, CH₃), ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz; ppm): 87.30(C_{FC}–Sb), 138.63(C_{Ph}–Sb),

31.02 (CH₃), 158(C=O), 69.25 (C₅H₅), MS-FAB⁺ *m/z* (%): 608 (34%) [M]⁺, 473 (75%) [M–C₈H₇O₂]⁺, 275 (46%) [M–C₁₉H₁₇FeO₂]⁺, 199 (100%) [C₁₁H₁₀Fe]⁺.

3.3. Diphenyl [2-(3-acetyl-hydroxyphenyl) methylferrocen-1-yl]stibine (4)

By following the same procedure used for the preparation of (2), the red–orange product (4) was obtained after 8 h stirring from *Rac*-diphenyl [(*N,N*-trimethylaminomethylferrocenyl) iodide]stibine (1) (0.645 g, 1 mmol) and 1-(3-hydroxyphenyl)-ethanone (0.12 mL, 1 mmol). Yield: 79%, IR (ν cm⁻¹): 3047.11 (C–H aromatic), 1683.25 (C=O), 484.90 (Sb–C), ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz; δ : ppm): 4.53 (1H, s, C₃H₅), 7.24–7.36 (14H, m, Ph), 4.84, 4.98 (2H, d², *J* = 7 Hz CH₂), 4.12 (5H, s, C₅H₅), 2.52 (3H, s, CH₃), ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz; ppm): 75.28 (C_{FC}–Sb), 139.38 (C_{PH}–Sb), 30.41 (CH₂), 69.28 (C₅H₅), 198.17 (C=O), MS-FAB⁺ *m/z* (%): 608 (100%) [M]⁺, 473 (84%) [M–C₈H₇O₂]⁺, 275 (33%) [M–C₁₉H₁₇FeO₂]⁺, 199 (74%) [C₁₁H₁₀Fe]⁺.

3.4. Diphenyl [2-(furan-2-ylmethylthio) methylferrocen-1-yl]stibine (5)

By following the same procedure used for the preparation of (2), the red–orange product (5) was obtained after 8 h stirring from *Rac*-diphenyl[(*N,N*-trimethylaminomethylferrocenyl) iodide]stibine (1) (0.645 g, 1 mmol) and 2-furyl-mercaptane (0.1 mL, 1 mmol). Yield: 74%, IR (ν cm⁻¹): 3476 (O–H), 3057 (C–H aromatic), 1063 (C–S), 452 (Sb–C) ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz; δ : ppm): 3.80 (1H, s, C₃H₅), 7.22–7.58 (10H, m, Ph), 4.25, 4.37 (2H, d², *J* = 10 Hz CH₂), 6.27 (2H, d, *J* = 15 Hz, C₄H₃O), 3.99 (5H, s, C₅H₅) 6.05 (1H, d, *J* = 15 Hz, C₄H₃O), ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz; ppm): 89.98 (C_{FC}–Sb), 32.6(CH₂), 136.9 (C_{PH}–Sb), 69.37(C₅H₅) MS-FAB⁺ *m/z* (%): 586 (100%) [M]⁺, 473 (84%) [M–C₅H₅SO]⁺, 397 (7%) [M–C₁₀H₁₀SO]⁺, 275 (10%) [M–C₁₇H₁₅FeSO]⁺, 199 (74%) [C₁₁H₁₀Fe]⁺.

4. X-ray crystallography

The X-ray intensity data were measured at 293°K on a Bruker SMART APEX CCD-based X-ray diffractometer by using monochromated Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å). The detector was placed at a distance of 4.837 cm from the crystals in all cases. Empirical absorption correction's and SHELXTL V 6.12 (Sheldrick, 2000) program were used for compounds 2 and 3. For compounds 4 and 5 the absorption correction method was multi-scans and the program used was SADABS, Bruker (2004). SADABS and SAINT-PLUS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Supplementary data

CCDC 719548, 719549, 719550 and 719551 contain the supplementary crystallographic data for compounds 2, 3, 4 and 5. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk

Acknowledgement

Authors are grateful to DGAPA, UNAM for granting a project (IN 206809).

References

- [1] F.A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* 637 (2001) 18.
- [2] O.B. Sutcliffe, M.R. Bryce, *Tetrahedron: Asymmetry* 14 (2003) 2297, and references quoted therein.
- [3] A. Federman Neto, A.C. Pelegrino, V.A. Darin, *Trends Organomet. Chem.* 4 (2002) 147.
- [4] S. Cabrera, O.G. Mancheno, R.G. Arayas, I. Alonso, P. Mauleon, J.C. Carretero, *Pure Appl. Chem.* 78 (2006) 257.
- [5] R. Gomez Arayas, J. Adrio, J.C. Carretero, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 7674.
- [6] R.C.J. Atkinson, V.C. Gibson, N.J. Long, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 313.
- [7] T.J. Colacot, *Chem. Rev.* 103 (2003) 3101.
- [8] H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* 344 (2002) 17, and references quoted therein.
- [9] R.C. Atkinson, V.C. Gibson, N.J. Long, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 313.
- [10] T.J. Colacot, *Platinum Met. Rev.* 45 (2001) 22.
- [11] U. Siemeling, T.-C. Auch, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 584.
- [12] P. Sharma, J.G. López, C. Ortega, N. Rosas, A. Cabrera, C. Álvarez, A. Toscano, E. Reyes, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 82.
- [13] J. Vázquez, P. Sharma, A. Cabrera, A. Toscano, S. Hernández, J. Pérez, R. Gutiérrez, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 3486.
- [14] P. Barbaro, C. Bianchini, G. Giambastiani, S.L. Parisel, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2131.
- [15] M. Lotz, K. Polbom, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 41 (2002) 4708.
- [16] F. Spindler, C. Malan, M. Lotz, M. Kesselgruber, U. Pittelkow, A. Rivas-Nass, O. Briel, H.U. Blaser, *Tetrahedron: Asymmetry* 15 (2004) 2299.
- [17] T. Sturm, W. Weissensteiner, F. Spindler, *Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 160.
- [18] A.M. Ortiz, P. Sharma, D. Pérez, N. Rosas, A. Cabrera, L. Velasco, A. Toscano, S. Hernández, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 2037.
- [19] M. Weinman, A. Gehrig, B. Schiemenz, G. Huttner, B. Nuber, G. Reiwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 563 (1998) 3147.
- [20] Y. Takaguchi, A. Hosowaka, S. Yamada, J. Motoyoshishya, H. Aoyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1998) 5299.
- [21] R. Malacea, L. Routaboul, E. Manoury, J.C. Daran, R. Poli, *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 1469.
- [22] H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Catal.* 19 (2002) 3, and references quoted therein.
- [23] P. Sharma, N. Rosas, A. Cabrera, A. Toscano, M.J. Silva, D. Pérez, L. Velasco, J. Pérez, R. Gutiérrez, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 3286.
- [24] J. Vela, P. Sharma, A. Cabrera, C. Álvarez, N. Rosas, S. Hernández, A. Toscano, *J. Organomet. Chem.* 634 (2001) 5.
- [25] P. Sharma, A. Cabrera, N. Rosas, S. Hernández, R. Lelagadec, J. Valdés, J.L. Arias, *Main Group Met. Chem.* 21 (1998) 303.

Synthesis, Characterization and Crystal Structures of 1,2-Disubstituted Ferrocenyl Stibines

Diego Pérez^a, Pankaj Sharma^a, Ana M. Ortiz^a, Armando Cabrera^a, Simon Hernández^a, Alfredo Toscano^a, and René Gutiérrez^b

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, México D.F.

^b Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla, Puebla 72001, México

Reprint requests to Dr. Pankaj Sharma. Fax: 52-55-56162217. E-mail: pankajsh@servidor.unam.mx

Z. Naturforsch. **2012**, *67b*, 36–40; received November 4, 2011

New 1,2-disubstituted ferrocenyl stibines containing a $-\text{CH}_2\text{OR}$ pendant arm were synthesized and characterized by various spectral and analytical methods. Nucleophilic substitution of *rac*-diphenyl[(2-trimethylammoniomethylferrocen-1-yl)]stibine iodide by methanol produces compound $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OMe})\text{SbPh}_2$ (**1**). The acetylation of diphenyl(2-dimethylaminomethylferrocen-1-yl)stibine by acetic anhydride affords compound $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)\text{SbPh}_2$ (**2**), which on further reaction with sodium hydroxide affords the alcohol $\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})\text{SbPh}_2$ (**3**). The molecular structures of the stibines **1**, **2** and **3** were determined by X-ray crystallography. None of the heterobimetallic compounds containing a $-\text{CH}_2\text{OR}$ arm shows hypervalent interactions in the solid state. By contrast, hypervalent interactions were found in ferrocenyl stibines with a $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ pendant arm.

Key words: 1,2-Disubstituted Ferrocene, Organoantimony, Stibine, X-Ray Structures

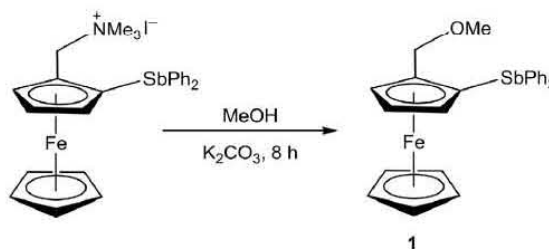
Introduction

Ferrocenyl ligands with one or more heteroatom donor centers are of interest because of their applications in enantioselective catalysis, rigid conformational behavior and planar chirality combination [1–7]. In this regard, 1,2-disubstituted ferrocenyl phosphines are well known compounds which are synthesized from *N,N*-dimethylaminomethylferrocene (Ugi amine) and have a number of industrial applications [8]. However, the number of reports decreases as we go from lighter to higher pnictogens, and there exist only a few examples of ferrocenyl stibines in the literature [9, 10]. Very recently our group has reported the synthesis of some 1,2-disubstituted ferrocenyl stibines, by nucleophilic substitution on quaternary ferrocenyl stibine ammonium salts with different primary amines and heterocyclic secondary amines [11], and some of these ferrocenyl stibines present Sb-N hypervalent interactions. Our group has also reported the synthesis of ether and thioether derivatives from quaternary ferrocenyl stibine ammonium salts by nucleophilic substitution with different phenols and thiols [12]. In these stibines, intramolecular Sb-O coordination was not observed. Considering the vast number of ferrocene ligands, the unique stereoelectronic properties of the ferrocene framework, the existence of very few reports on

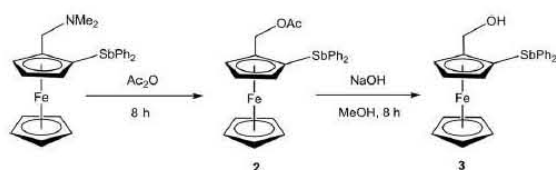
ferrocenes bonded to antimony atoms in the literature, and our interest in stibine ligands, this work was undertaken.

Results and Discussion

rac-diphenyl[(2-trimethylammoniomethylferrocen-1-yl)]stibine iodide and *rac*-diphenyl(2-dimethylaminomethylferrocen-1-yl)stibine were obtained as reported in the literature [11, 12]. Compound **1** was prepared by a nucleophilic attack of MeOH on the ammonium salt (Scheme 1), and compound **2** was synthesized by an acetylation of the amine. A subsequent saponification reaction of the acetate with 2 M NaOH in a methanol/THF mixture finally afforded compound **3** (Scheme 2).



Scheme 1. Synthetic route to compound **1**.

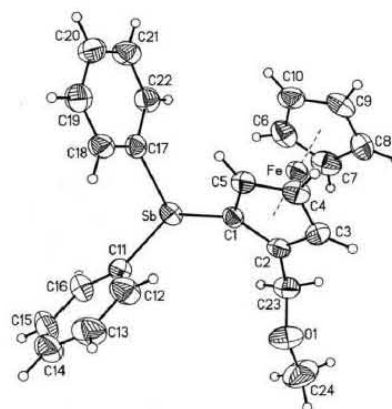
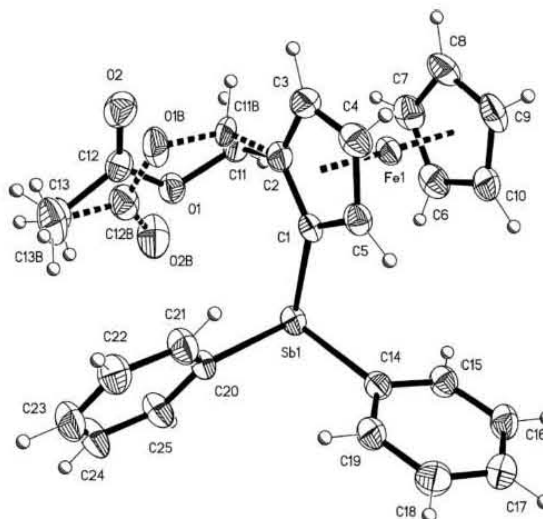
Scheme 2. Synthetic procedure for compounds **2** and **3**.

All three stibines **1–3** are air stable, melt without decomposition and are soluble in polar organic solvents, *e. g.* chloroform or dichloromethane, and are insoluble in water and show little solubility in non polar solvents, *e. g.* hexane or pentane.

For all three new compounds, in the (+)-FAB spectra molecular ion peaks were observed along with fragments corresponding to the successive loss of organic entities attached to the antimony atoms. The assignment of individual proton signals in the ^1H NMR spectra was based on signal integral values and confirmed by COSY and HETCOR experiments.

In the ^1H spectra a similar chemical shift pattern was observed for the ferrocene fraction and the phenyl rings. The methylene protons of the FcCH_2O moieties are not magnetically equivalent. This phenomenon has been observed in the ^1H NMR spectra of complexes containing both monodentate and bidentate 1,2-disubstituted ferrocenyl ligands as well [9–11, 13, 14]. The stereoheterotopic methylene protons give rise to two AB doublets. A singlet observed at *ca.* 4.1 ppm in the ^1H spectra of the stibines can be assigned to the unsubstituted Cp ring protons. Higher chemical shifts were observed for both aromatic and ferrocenyl protons adjacent to the Sb–C bond in all compounds in comparison to those of similar ferrocenyl phosphines [15]. Such higher chemical shifts are also observed in the ^{13}C NMR spectra with respect to phosphines.

Single crystals of compounds **1–3** were obtained by slow diffusion of hexane in chloroform solutions. The molecular structures of **1**, **2** and **3** have been confirmed by X-ray crystallography and are shown in Figs. 1–3. Crystal data for all structural analyses are given in Table 1. Selected bond lengths and angles for all compounds are listed in Table 2. Compounds **1** and **2** are monomeric in nature, and no significant inter- or intramolecular interactions were observed, while compound **3** presents hydrogen bonding interactions. It is worth noting that all compounds possess planar chirality as a consequence of the 1,2-disubstitution on the ferrocenyl Cp ring. Few other ferrocenyl stibines have previously been characterized by

Fig. 1. ORTEP view of diphenyl(2-methoxymethylferrocen-1-yl)stibine (**1**).Fig. 2. ORTEP view of diphenyl[(2-acetoxymethylferrocen-1-yl)]stibine (**2**).

X-ray diffraction. The antimony atoms adopt distorted trigonal pyramidal structures without considering the lone pairs of electrons with bond angles at Sb smaller than 100° . compound **1** presents an average Sb–C bond length of 2.148(3) Å. The crystal structure of compound **2** presents disorder in the acetate fragment and was modeled in two major contributions. The average Sb–C bond length is 2.144(3) Å. Compound **3** also presents an Sb–C average bond length of 2.144(3) Å and shows hydrogen bonding with an $\text{H}(1\text{A})\cdots\text{O}(1)$ distance of 2.49 Å and an $\text{O}(1)\text{--H}(1\text{A})\cdots\text{O}(1)\#1$ angle of 126.9° . The average Sb–C_{ferrocenyl} bond length found in the ferrocenyl stibines is 2.126(3) Å, which

Compounds	1	2	3	Table 1. Crystallographic data for compounds 1–3.
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₃ FeOSb	C ₂₅ H ₂₃ FeO ₂ Sb	C ₂₃ H ₂₁ FeOSb	
Formula weight	505.02	533.03	491.00	
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	
Crystal size, mm ³	0.34 × 0.22 × 0.18	0.244 × 0.158 × 0.152	0.22 × 0.10 × 0.04	
<i>a</i> , Å	7.6488(13)	7.919(1)	7.4987(10)	
<i>b</i> , Å	10.3899(17)	10.311(1)	10.4577(13)	
<i>c</i> , Å	13.429(2)	13.440(1)	13.1717(17)	
α , deg	76.262(2)	92.351(2)	70.984(2)	
β , deg	88.746(2)	92.507(2)	82.760(2)	
γ , deg	83.095(2)	95.767(2)	84.154(2)	
<i>V</i> , Å ³	1029.1(3)	1089.7(2)	966.7(18)	
<i>Z</i>	2	2	2	
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.63	1.62	1.69	
μ (MoK α), cm ⁻¹	2.0	1.9	2.1	
<i>F</i> (000), e	504	532	488	
<i>hkl</i> range	±9, ±12, ±16	±9, ±12, ±16	−8 → 9, ±12, ±15	
2 θ , deg	2.03–25.37	1.99–25.36	1.64–25.38	
Refl. measured / unique / <i>R</i> _{int}	8536 / 5759 / 0.038	12117 / 3994 / 0.024	8025 / 3527 / 0.054	
Param. refined	245	310	245	
<i>R</i> (<i>F</i>) / <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^{a,b} (all refl.)	0.0347 / 0.0598	0.0308 / 0.0645	0.0319 / 0.0621	
GOF(<i>F</i> ²) ^c	0.954	1.039	1.000	
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max / min), e Å ⁻³	0.47 / −0.36	0.52 / −0.24	0.78 / −0.48	

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$;
^b $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$,
 $w = [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$, where
 $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$; ^c GoF =
 $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$.

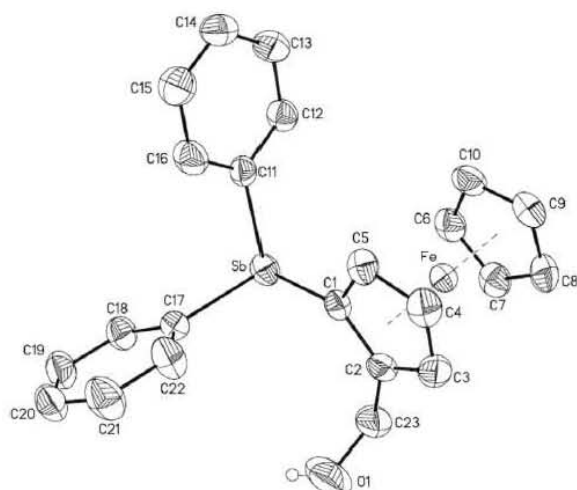


Fig. 3. ORTEP view of diphenyl[(2-hydroxymethylferrocenyl)]stibine (3).

is shorter than the average Sb–C_{phenyl} bond length of these compounds (2.156(3) Å) and is also slightly shorter than Sb–C_{phenyl} bond lengths in other tertiary stibines. A similar observation was reported earlier [11, 12]. This shortening of the Sb–C_{ferrocenyl} bond lengths is ascribed to the electron-donating ability of the ferrocenyl group [11].

In summary, three new 1,2-disubstituted ferrocenyl stibines containing a –CH₂OR pendant arm have been synthesized and characterized. Molecular structures of

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for 1, 2, and 3 with estimated standard deviations in parentheses.

	1	2	3		
Sb–C1	2.130(3)	Sb–C1	2.123(3)	Sb–C1	2.125(3)
Sb–C11	2.157(3)	Sb–C14	2.157(3)	Sb–C11	2.153(3)
Sb–C17	2.159(3)	Sb–C20	2.153(3)	Sb–C17	2.154(3)
C2–C23	1.491(3)	C2–C11	1.500(5)	C2–C23	1.494(5)
C23–O1	1.391(4)	C2–C11B	1.498(6)	C23–O1	1.408(4)
O1–C24	1.429(4)	O1–C11	1.457(8)	C23–O1A	1.401(6)
C11–Sb–C17	96.3(1)	C1–Sb–C20	95.7(1)	C1–Sb–C11	94.2(1)
C1–Sb–C11	98.0(1)	C1–Sb–C14	94.4(1)	C1–Sb–C17	95.8(1)
C11–Sb–C17	96.3(1)	C20–Sb–C14	98.0(1)	C11–Sb–C17	97.2(1)

these ferrocenyl stibines 1, 2 and 3 have been determined by X-ray crystallography. None of these heterobimetallic compounds possesses hypervalent interaction in the solid state. This type of interaction was found previously in similar compounds with –CH₂NR₂ pendant arms.

Experimental Section

General

All solvents were distilled immediately prior to use, and the reactions were performed under an atmosphere of oxygen-free dry nitrogen. Melting points were obtained on a MEL-TEMP II Fisher instrument and are uncorrected. (+)-FAB mass spectra were recorded on a Jeol SX102 double-focusing mass spectrometer with reverse geometry using a 6 kV xenon beam and nitrobenzyl alcohol as matrix. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded in CDCl₃

on a Jeol Eclipse 300 spectrometer (^1H : 300.5311 MHz; ^{13}C : 75.5757 MHz).

Diphenyl[(2-methoxymethylferrocen-1-yl)]stibine (1)

In a Schlenk tube, under N_2 , 10 mL of methanol was added to a mixture of 0.645 g (1 mmol) of *rac*-diphenyl[(2-trimethylammoniomethylferrocen-1-yl)]stibine iodide and 1.38 g (10 mmol) of K_2CO_3 in 5 mL of acetonitrile. After stirring for 8 h at 80 °C the solvent was evaporated, and the mixture was extracted with chloroform and dried with anhydrous Na_2SO_4 . Compound **1** was obtained as orange-yellow crystals after recrystallization from a chloroform/hexane mixture. Yield: 38%. – IR (film): $\nu = 3048$ (C–H aromatic), 1261 (C–O), 1093–1020 (C–O–C), 455 cm^{-1} (Sb–C). – ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 4.55$ (s, 1 H, CH, C_3H_5), 4.16, 4.37 (AB, 2 H, $J = 10.6$ Hz, CH_2), 7.25–7.56 (m, 10 H, Ph), 4.04 (s, 5 H, C_5H_5); 3.14 (s, 3 H, OCH_3). – ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 57.7$ (OCH_3), 69.1 (C_5H_5), 70.7 (CH_2), 71 ($\text{C}_{\text{Fc-Sb}}$), 71.3 (C_{Fc}), 72.0 (C_{Fc}), 74.6 (C_{Fc}), 89.5 ($\text{C}_{\text{Fc-O}}$), 128.1 (C_{Ph}), 128.6 (C_{Ph}), 136.9 (C_{Ph}), 139.8 ($\text{C}_{\text{Ph-Sb}}$). – MS ((+)-FAB): m/z (%) = 504 (100) $[\text{M}]^+$, 473 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$, 427 (10) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 275 (10) $[\text{SbPh}_2]^+$. – Elemental analysis (%): calcd. C 57.06, H 4.59; found C 56.87, H 4.48.

Diphenyl[(2-acetoxymethylferrocen-1-yl)]stibine (2)

In a Schlenk tube, under N_2 , 7 mL of acetic anhydride was added to a mixture of 0.516 g (1 mmol) of *rac*-diphenyl-(*N,N*-dimethylaminomethylferrocenyl)stibine and 15 mL of CHCl_3 . After stirring for 8 h at 80 °C the solvent was evaporated, and the mixture was extracted with chloroform and dried with anhydrous Na_2SO_4 . compound **2** was obtained as yellow crystals after recrystallization from a chloroform/hexane mixture. Yield: 89%. – IR film: $\nu = 3043$ (C–H aromatic), 1730 (C=O), 1220–1060 (C–O), 454 (Sb–C) cm^{-1} . – ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.15$ (s, 3 H, COCH_3), 3.78 (1 H, d, CH, C_3H_5), 4.10 (s, 5 H, C_5H_5), 4.31 (1 H, t, CH, C_3H_5), 4.49 (1 H, d (broad), CH, C_3H_5), 4.93, 5.05 (AB, 2 H, $J = 10.4$ Hz, CH_2), 7.26–7.39 (m, 10 H, Ph). – ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 87.21$ ($\text{C}_{\text{Fc-Sb}}$), 75.34 ($\text{C}_{\text{Fc-CH}_2\text{OAc}}$), 73.28 (C_{Fc}), 71.31 (C_{Fc}), 63.52 (C_{Fc}), 69.17 (C_5H_5), 136.76 ($\text{C}_{\text{Ph-Sb}}$), 135.91 (C_{Ph}), 128.69 (C_{Ph}), 128.31 (C_{Ph}), 63.52 (CH_2), 166.50 (OC). – MS ((+)-FAB):

m/z (%) = 533 (100%) $[\text{M}]^+$, 473 (24) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]^+$, 275 (10) $[\text{SbPh}_2]^+$. – Elemental analyses (%): calcd. C 56.31, H 4.35; found C 56.03, H 4.22.

Diphenyl[(2-hydroxymethylferrocen-1-yl)]stibine (3)

In a Schlenk tube, under N_2 , 10 mL of an aqueous NaOH solution (2 M) was added to a solution of 0.533 g (1 mmol) of compound **2** in 2 mL of methanol and 15 mL of THF. After stirring for 6 h at 80 °C the solvents were evaporated, and the mixture was extracted with chloroform and dried with anhydrous Na_2SO_4 . Compound **3** was obtained as yellow crystals after recrystallization from a chloroform/hexane mixture. Yield: 78%. – IR film: $\nu = 3049$ (C–H aromatic), 3464 (C–O), 1214 (C–O), 451 (Sb–C) cm^{-1} . – ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.44$ (s, 1 H, OH), 4.02 (t, 1 H, CH, C_3H_5), 4.10 (s, 5 H, C_5H_5), 4.29 (d, 1 H, CH, C_3H_5), 4.39 (broad, 1 H, CH, C_3H_5), 4.34, 4.45 (AB, 2 H, $J = 10.7$ Hz, CH_2), 7.29–7.36 (m, 10 H, Ph). – ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 63.52$ (CH_2), 74.7 ($\text{C}_{\text{Fc-CH}_2\text{OH}}$), 61.57 (C_{Fc}), 68.37 (C_5H_5), 70.92 (C_{Fc}), 71.38 (C_{Fc}), 93.19 ($\text{C}_{\text{Fc-Sb}}$), 137.17 ($\text{C}_{\text{Ph-Sb}}$), 136.71 (C_{Ph}), 135.92 (C_{Ph}), 128.74 (C_{Ph}), 166.50 (OC). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 490 (100) $[\text{M}]^+$, 472 (2) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 413 (6) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 394 (26) $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 275 (10) $[\text{SbPh}_2]^+$. – Elemental analyses (%): calcd. C 56.24, H 4.31; found C 57.03, H 4.18.

Crystal structure determinations

The X-ray intensity data were measured at 293 K on a Bruker SMART APEX CCD-based X-ray diffractometer by using monochromatized $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The detector was placed at a distance of 4.837 cm from the crystals in all cases. Empirical absorption corrections were applied. The program SHELXTL (version 6.12) was used for all calculations.

CCDC 806069–806071 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data-request/cif.

Acknowledgement

We gratefully acknowledge financial support by the Dirección General De Asuntos para Academicos (DGAPA, UNAM, project no. IN206809).

- [1] O. B. Sutcliffe, M. R. Bryce, *Tetrahedron-Asymmetry* **2003**, *14*, 2297–2325.
 [2] S. Cabrera, O. G. Mancheno, R. G. Arrayas, I. Alonso, P. Mauleon, J. C. Carretero, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 257–265.
 [3] R. Gomez Arrayas, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew.*

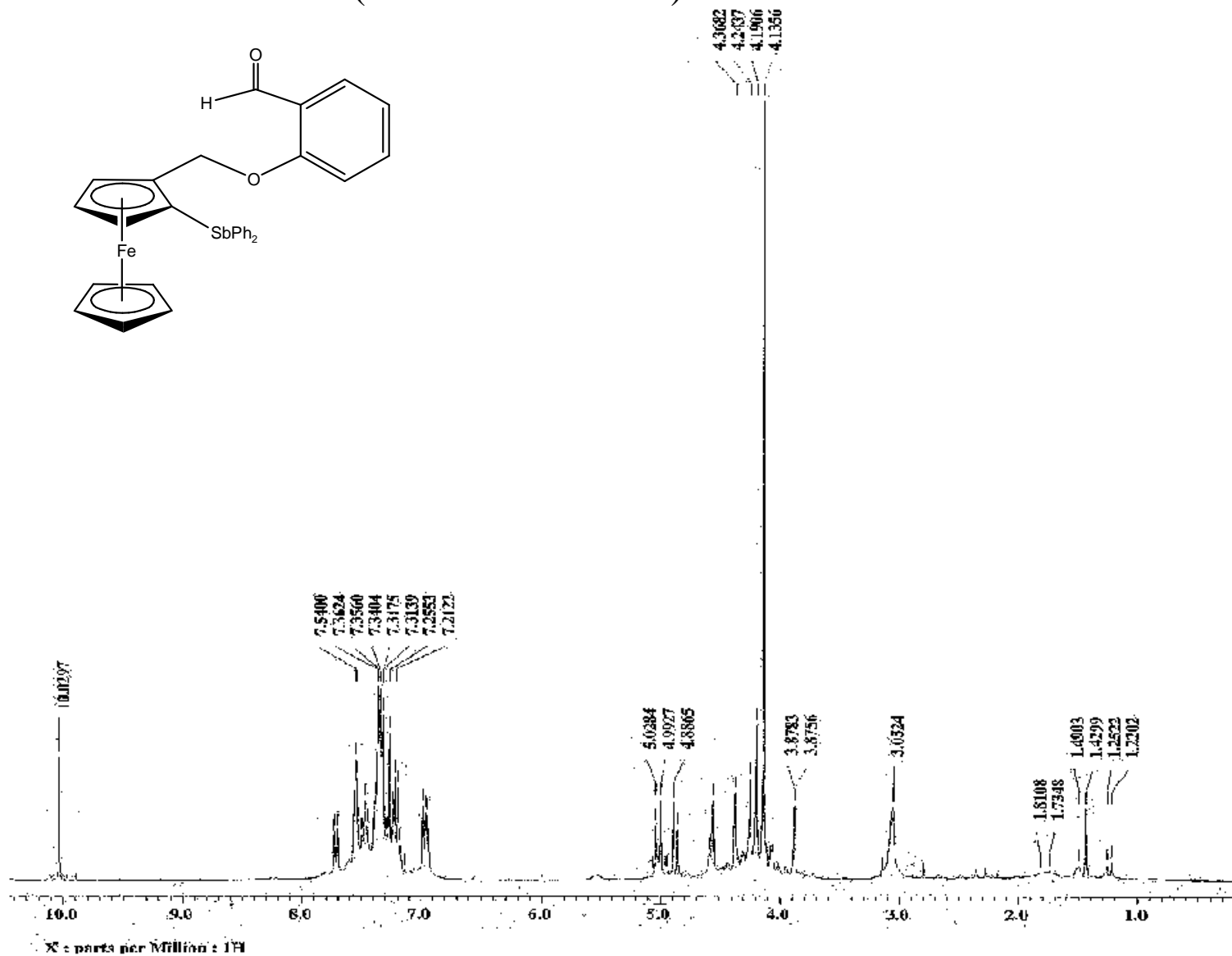
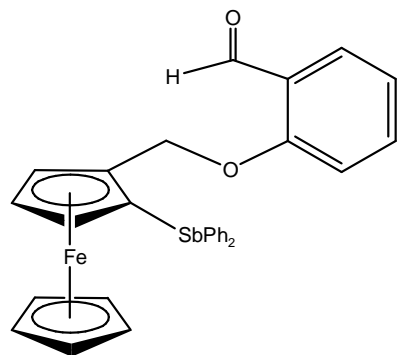
Chem. **2006**, *118*, 7836–7878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 7674–7715.

- [4] T. J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, *103* 3101–3118.
 [5] T. J. Colacot, *Platinum Met. Rev.* **2001**, *45*, 22–30.
 [6] U. Siemeling, T.-C. Auch, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 584–594.

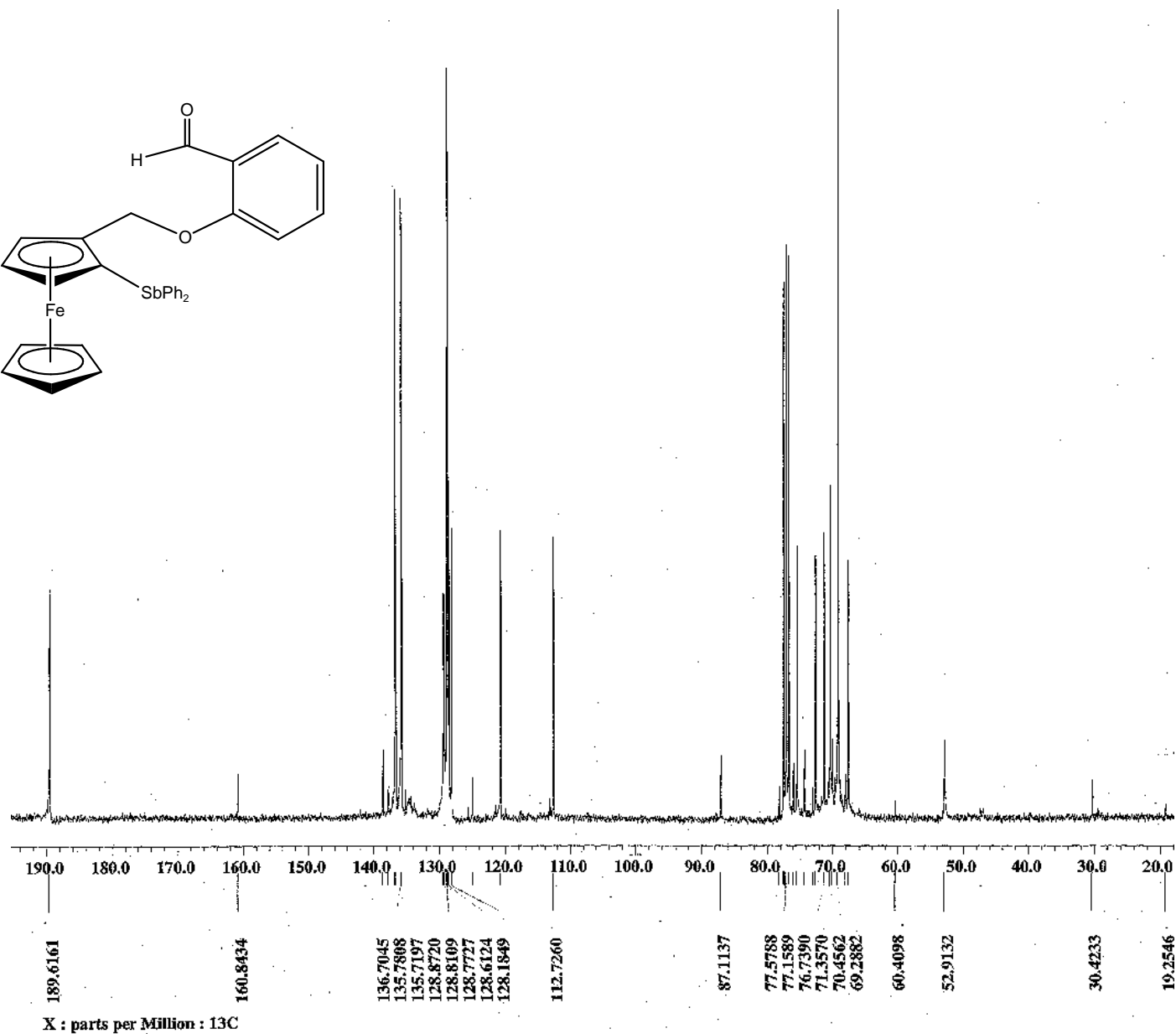
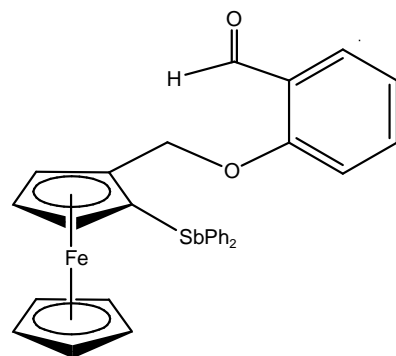
- [7] C. Bianchini, A. Meli, W. Oberhauser, P.W.N.M. van Leeuwen, M.A. Zuideveld, Z. Freixa, P.C.J. Kamer, A.L. Spek, O.V. Gusev, A.M. Kalsin, *Organometallics* **2003**, *22*, 2409–2421.
- [8] H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 17–31.
- [9] P. Sharma, J.G. López, C. Ortega, N. Rosas, A. Cabrera, C. Álvarez, A. Toscano, E. Reyes, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 82–85.
- [10] J. Vázquez, P. Sharma, A. Cabrera, A. Toscano, S. Hernández, J. Pérez, R. Gutiérrez, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3486–3491.
- [11] A.M. Ortiz, P. Sharma, D. Pérez, N. Rosas, A. Cabrera, L. Velasco, A. Toscano, S. Hernández, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2037–2042.
- [12] D. Pérez, P. Sharma, A. Cabrera, N. Rosas, I. Arellano, A. Toscano, S. Hernández, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3115–3119.
- [13] M. Weinman, A. Gehrig, B. Schiemenz, G. Huttner, B. Nuber, G. Reiwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 3147–3149.
- [14] Y. Takaguchi, A. Hosowaka, S. Yamada, J. Motoyoshishya, H. Aoyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 5299–5302.
- [15] R. Malacea, L. Routaboul, E. Manoury, J.C. Daran, R. Poli, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1469–1477.

Apéndice
Espectroscopía

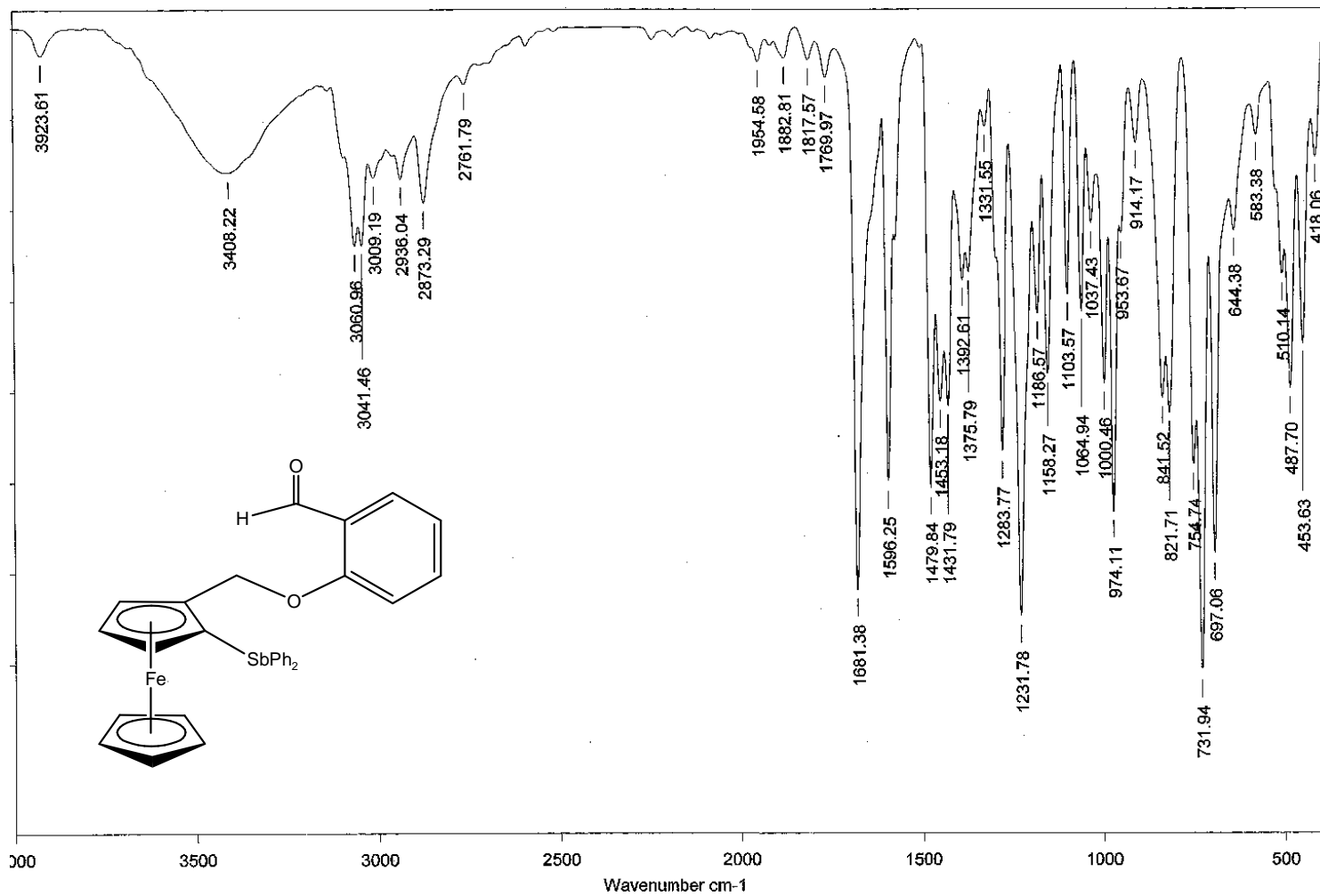
Difenil- 2(2-formilfenoximetil) ferrocenil estibina 2



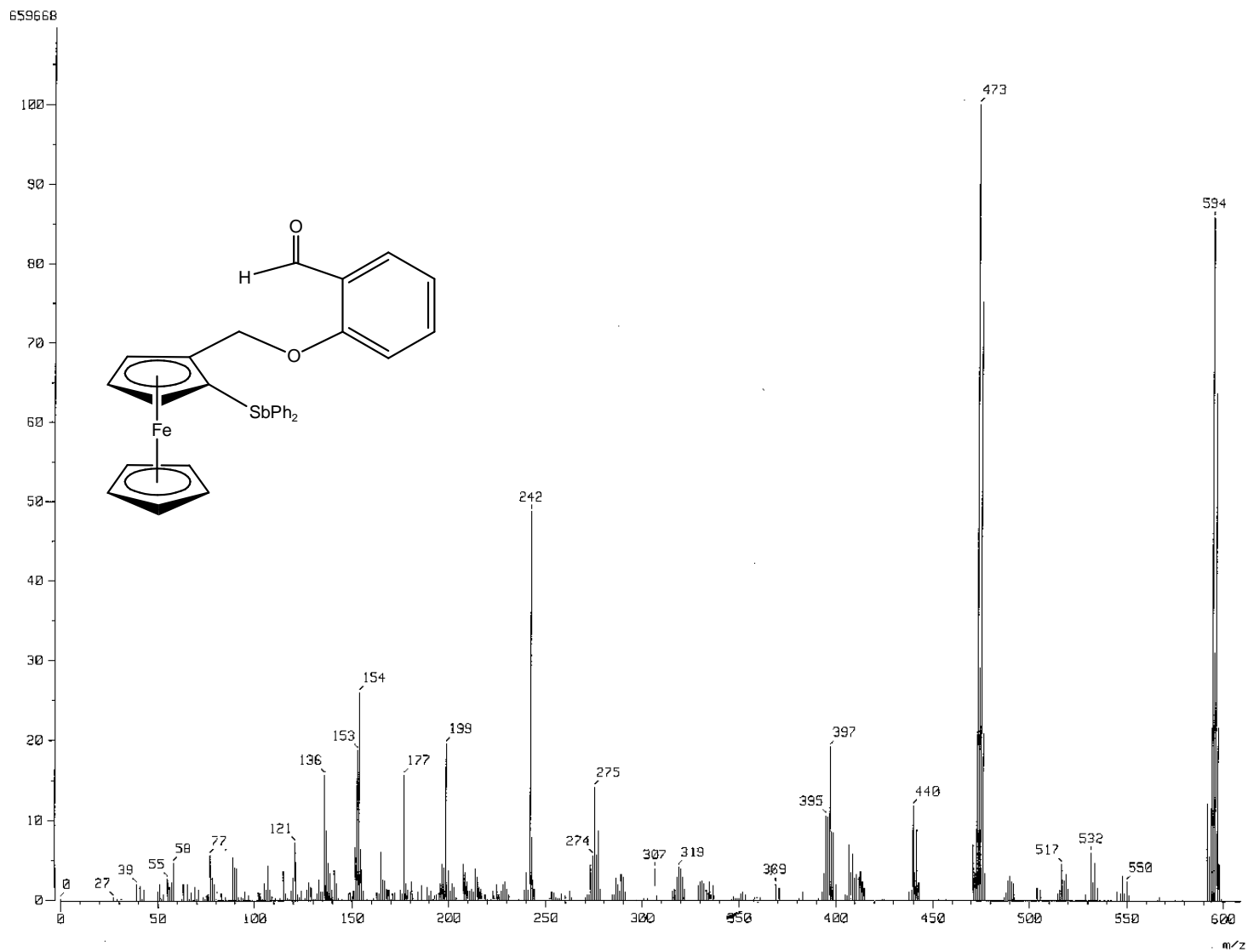
RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 4.13 (5H, s, C_5H_5), 4.55 (1H, s, CH, C_5H_3), 4.91 (2H, d, $J = 10$ Hz, CH_2), 5.05 (2H, d, $J = 10$ Hz, CH_2), 7.25–7.36 (14H, m, C_6H_5), 10.02 (1H, s, CHO).



RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , 75 MHz; ppm): 52.85 (CH_2), 67.73 (C_5H_3), 69.28(C_5H_5), 69.27(C_5H_3), 71.34(C_5H_3), 72.63(C_5H_3), 75.45($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 112.72 (C_6H_5), 128.18 (C_6H_5), 128.77 (C_6H_5), 128.81 (C_6H_5), 128.87 (C_6H_5), 135.71 (C_6H_5), 135.78 (C_6H_5), 138.16($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 189.6(CHO).

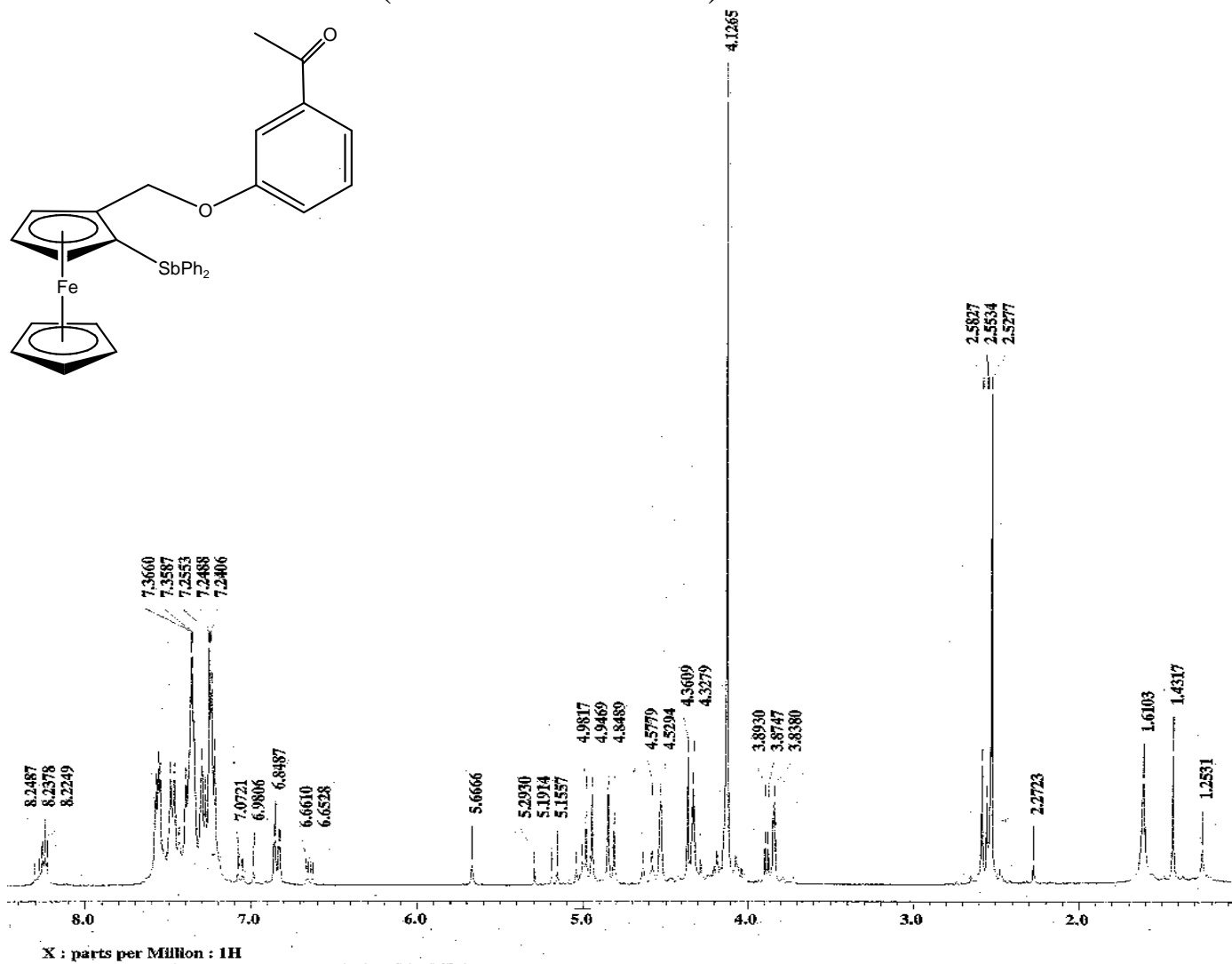


IR (v cm⁻¹): 3060 (C-H, Cp), 3041 (C-H aromático), 1681 (C=O), 510 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe-Cp), 453 (Sb-C).

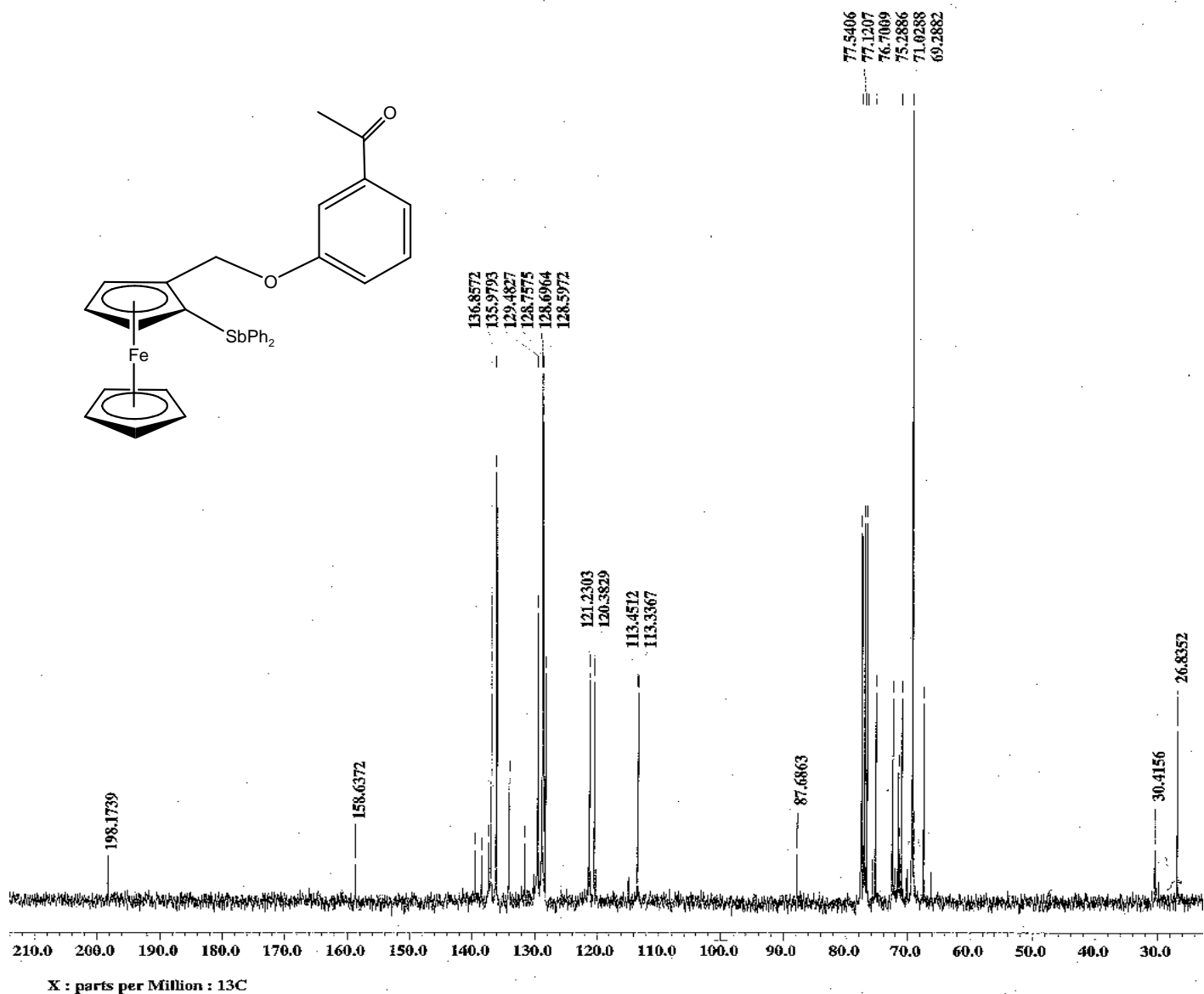


EM-FAB⁺ *m/z* (%): 595 (90%) [M]⁺, 473 (100%) [M-C₇H₅O₂]⁺, 275 (15%) [M-C₁₇H₁₇FeO₂]⁺, 199 (18%) [C₁₁H₁₀Fe]⁺.

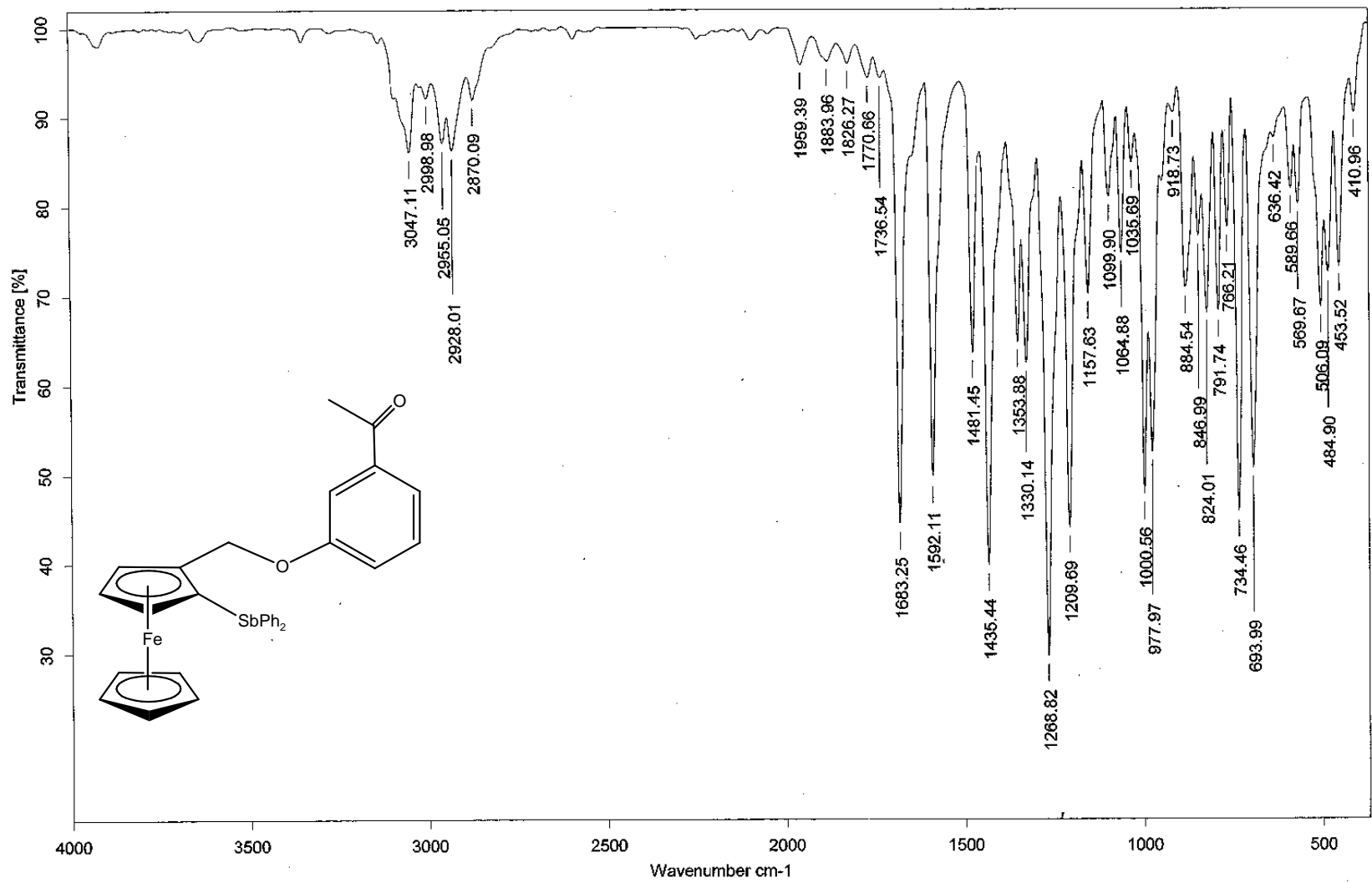
Difenil -2(3-acetilfenoximetil) ferrocenil estibina 4



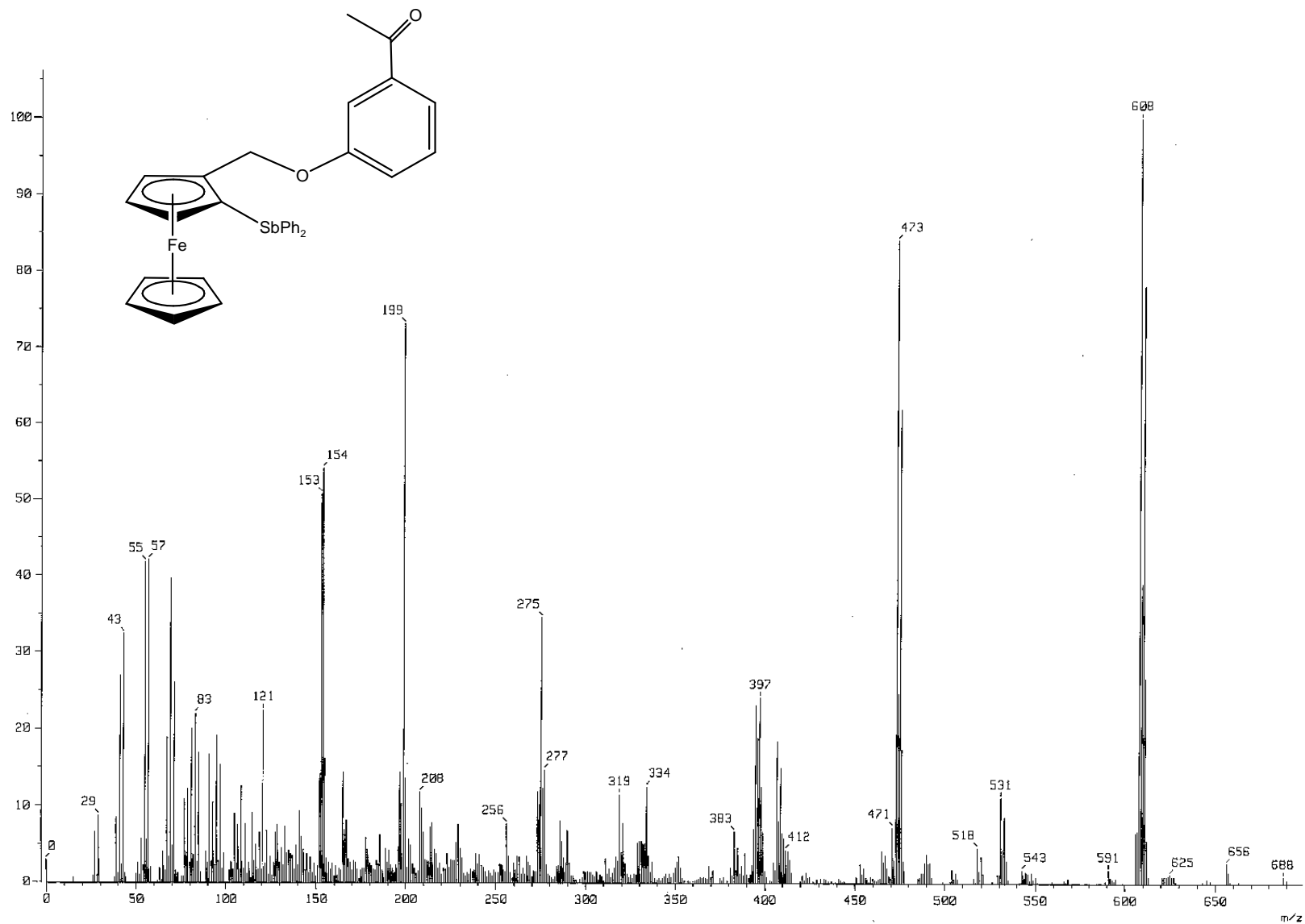
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm): 2.52 (3H, s, CH₃), 4.12(5H, s, C₅H₅), 4.53(1H, s, C₃H₃), 4.84(2H, d, J = 7Hz CH₂), 4.98(2H, d, J = 7Hz, CH₂), 7.24- 7.36(14H, m, C₆H₅).



RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz; ppm): 30.41 (CH_2), 67.40 (C_5H_3), 69.28 (C_5H_5), 71.02 (C_5H_3), 72.45 (C_5H_3), 75.28 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 113.22 (C_6H_5), 120.36 (C_6H_5), 121.22 (C_6H_5), 128.24 (C_6H_5), 128.59 (C_6H_5), 128.69 (C_6H_5), 128.75 (C_6H_5), 129.47 (C_6H_5), 136.21 (C_6H_5), 136.98 (C_6H_5), 139.38 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 198.17 (C=O).

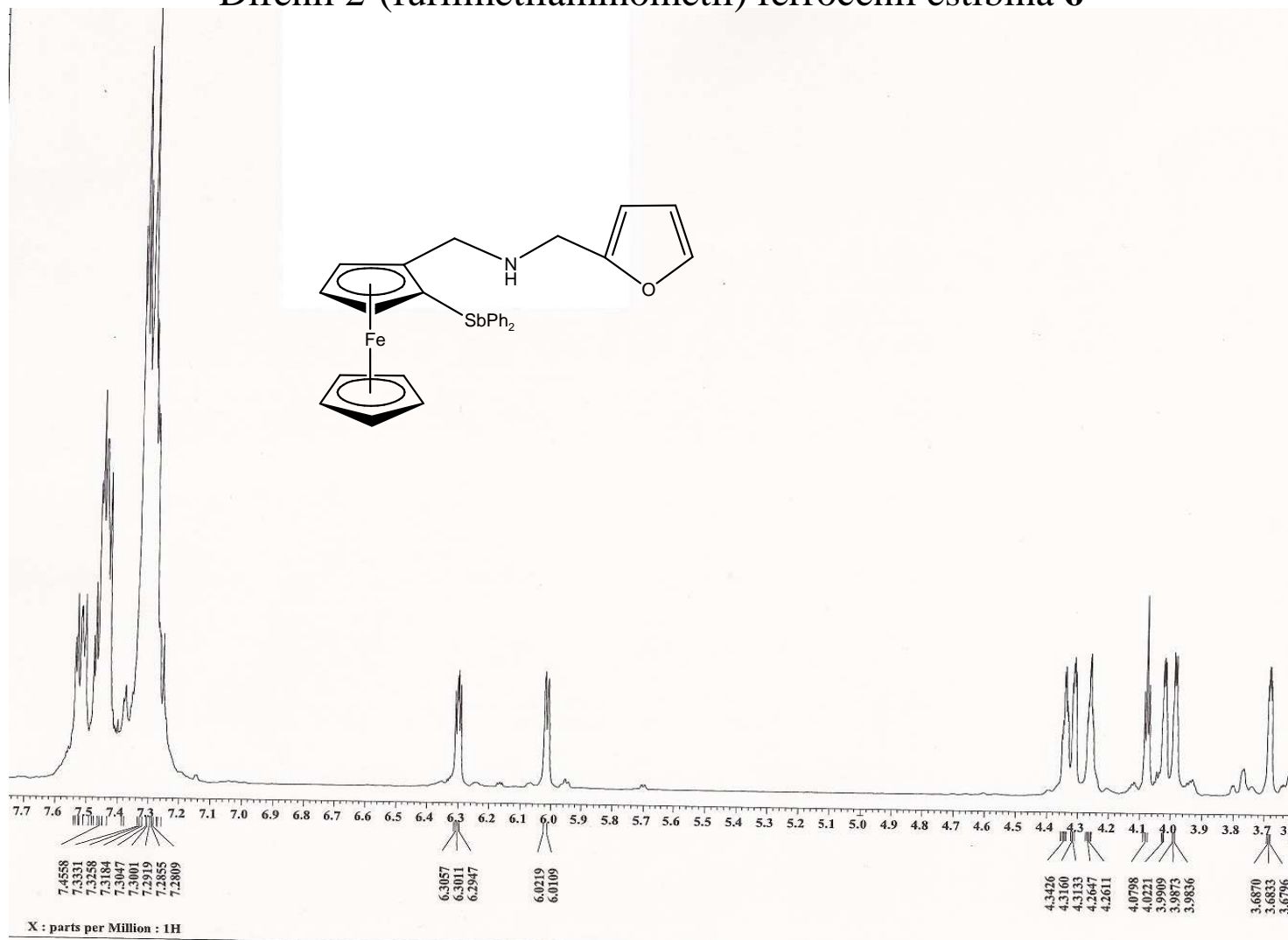


IR (ν cm⁻¹): 3047 (C-H, Cp), 2955 (C-H aromático), 1683 (C=O), 506 (inclinación del anillo Cp), 484 (estiramiento Fe-Cp), 453 (Sb-C).

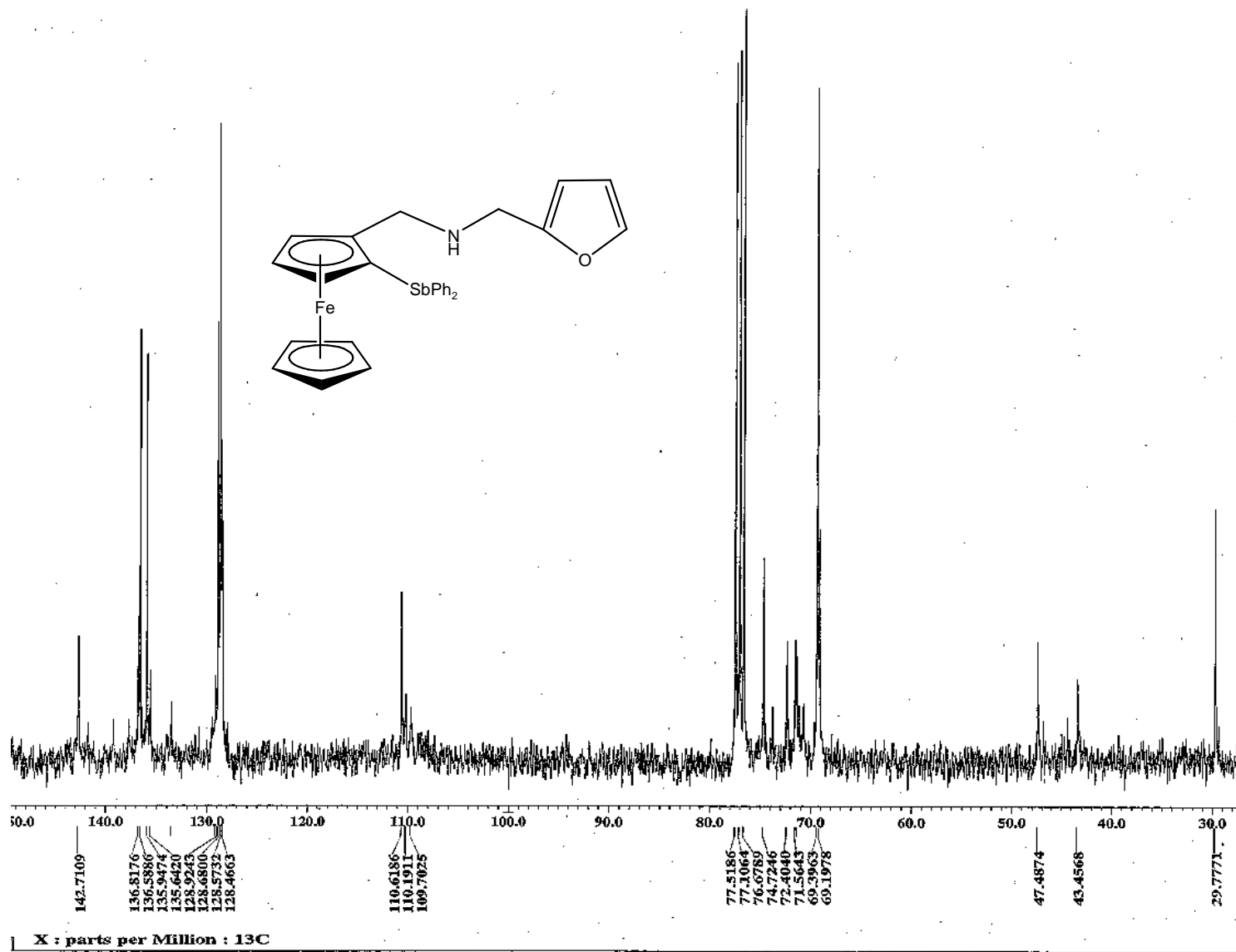


EM-FAB⁺ *m/z* (%): 608 (100%) [M]⁺, 473 (84%) [M-C₈H₇O₂]⁺, 275 (33%) [M-C₁₉H₁₇FeO₂]⁺, 199 (74%) [C₁₁H₁₀Fe]⁺.

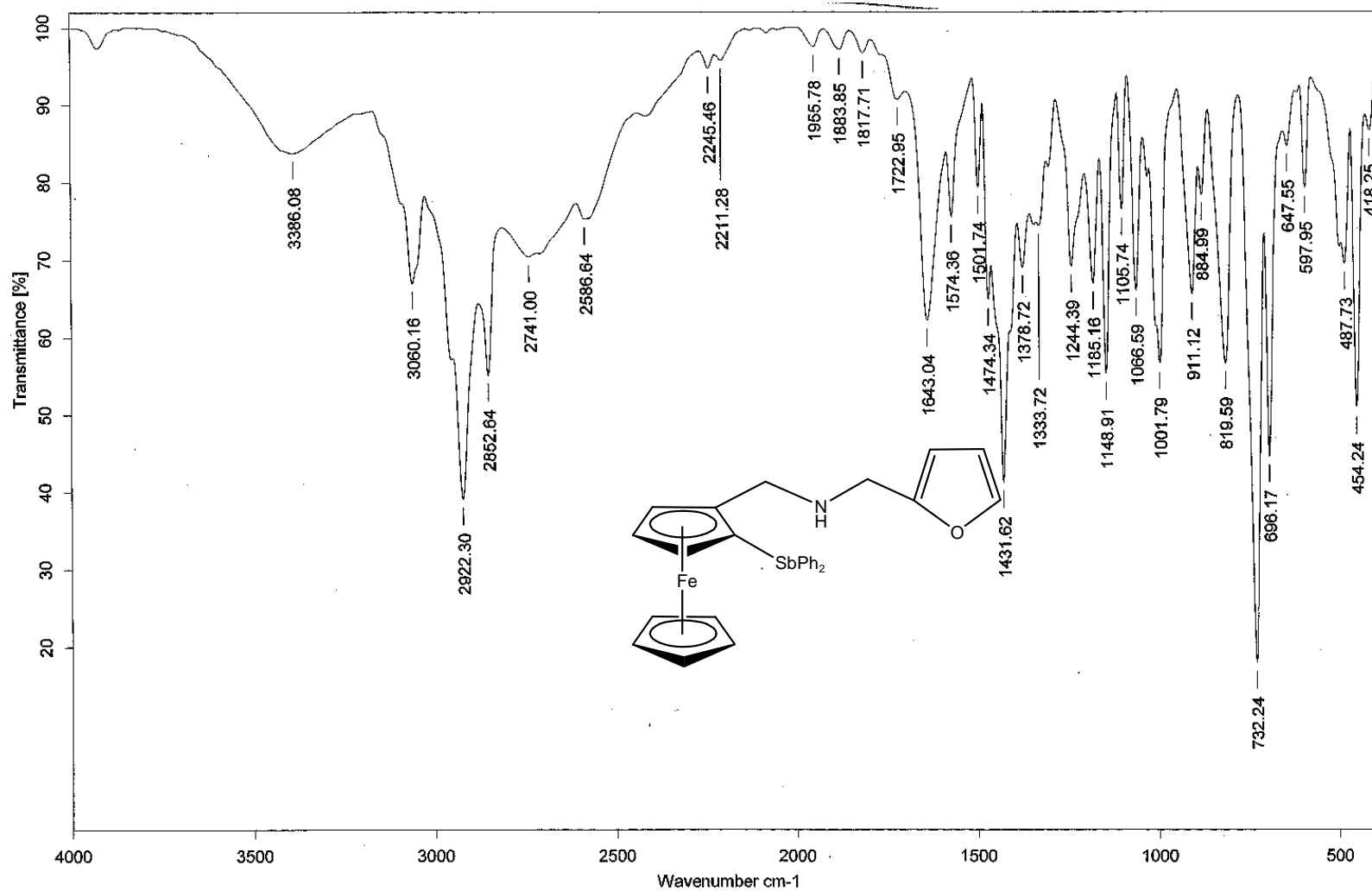
Difenil 2-(furilmetilaminometil) ferrocenil estibina **6**



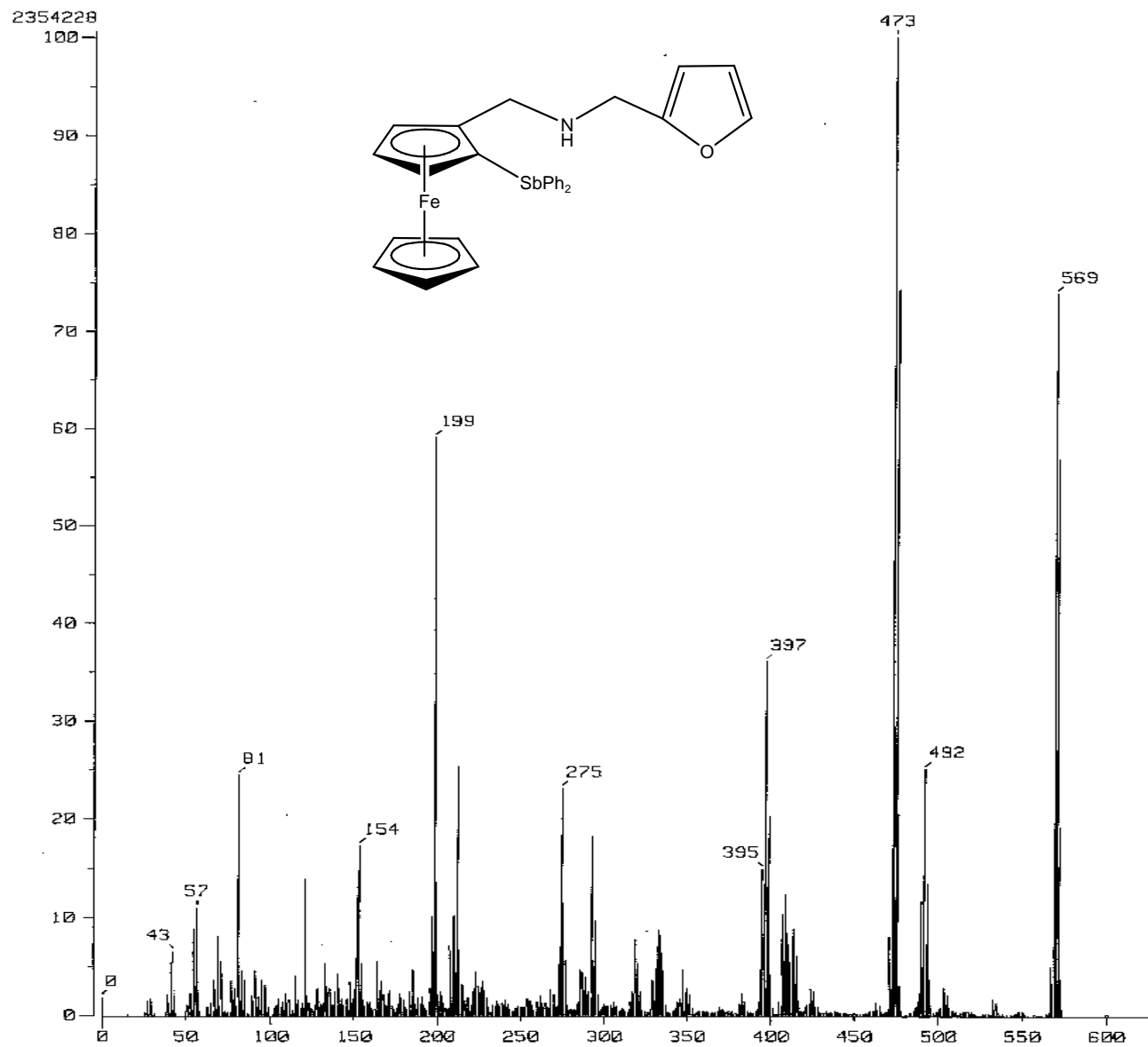
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm): 2.17 (1H, s, NH), 3.36 (d, 1H, J = 13.21 Hz, CH₂), 3.45 (d, 1H, J = 14.58 Hz, CH₂), 3.56 (d, 1H, J = 12.38 Hz, CH₂), 3.62 (d, 1H, J = 13.21 Hz, CH₂), 3.72 (m, 1H, CH, C₅H₃), 4.07 (s, 5H, C₅H₅), 4.23 (t, 1H, CH, C₅H₃), 4.42 (m, 1H, CH, C₅H₃), 6.03 (d, 1H, J = 0.83 Hz, CH, C₄H₃O), 6.27 (m, 1H, J = 1.93 Hz, CH, C₄H₃O), 7.25–7.57 (m, 11H, C₆H₅ y C₄H₃O).



RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl₃, 75 MHz; ppm): 43.45 (CH₂-NH), 47.48 (C₄H₃O), 63.97 (C₅H₃), 69.19 (C₅H₅), 70.40 (C₅H₃), 71.56 (C₅H₃), 74.72 (C₅H₃-Sb), 110.61 (C₄H₃O), 128.92 (C₆H₅), 135.94 (C₆H₅), 136.81 (C₆H₅-Sb).

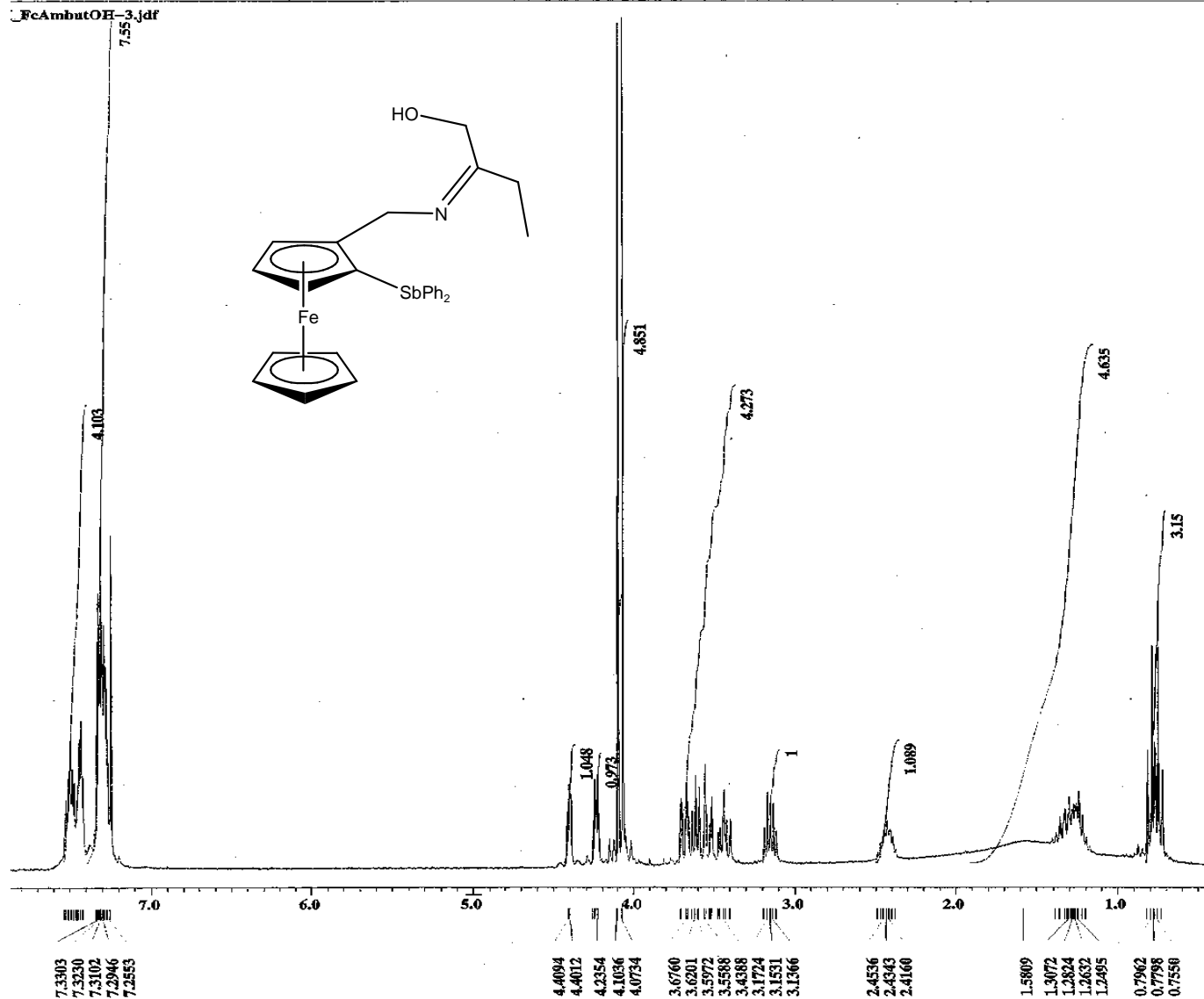


IR (ν cm⁻¹): 3386 (N–H), 1185 (N–H) 3060 (C–H, Cp), 2922 (C–H aromático), 498 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe–Cp), 454 (Sb–C).



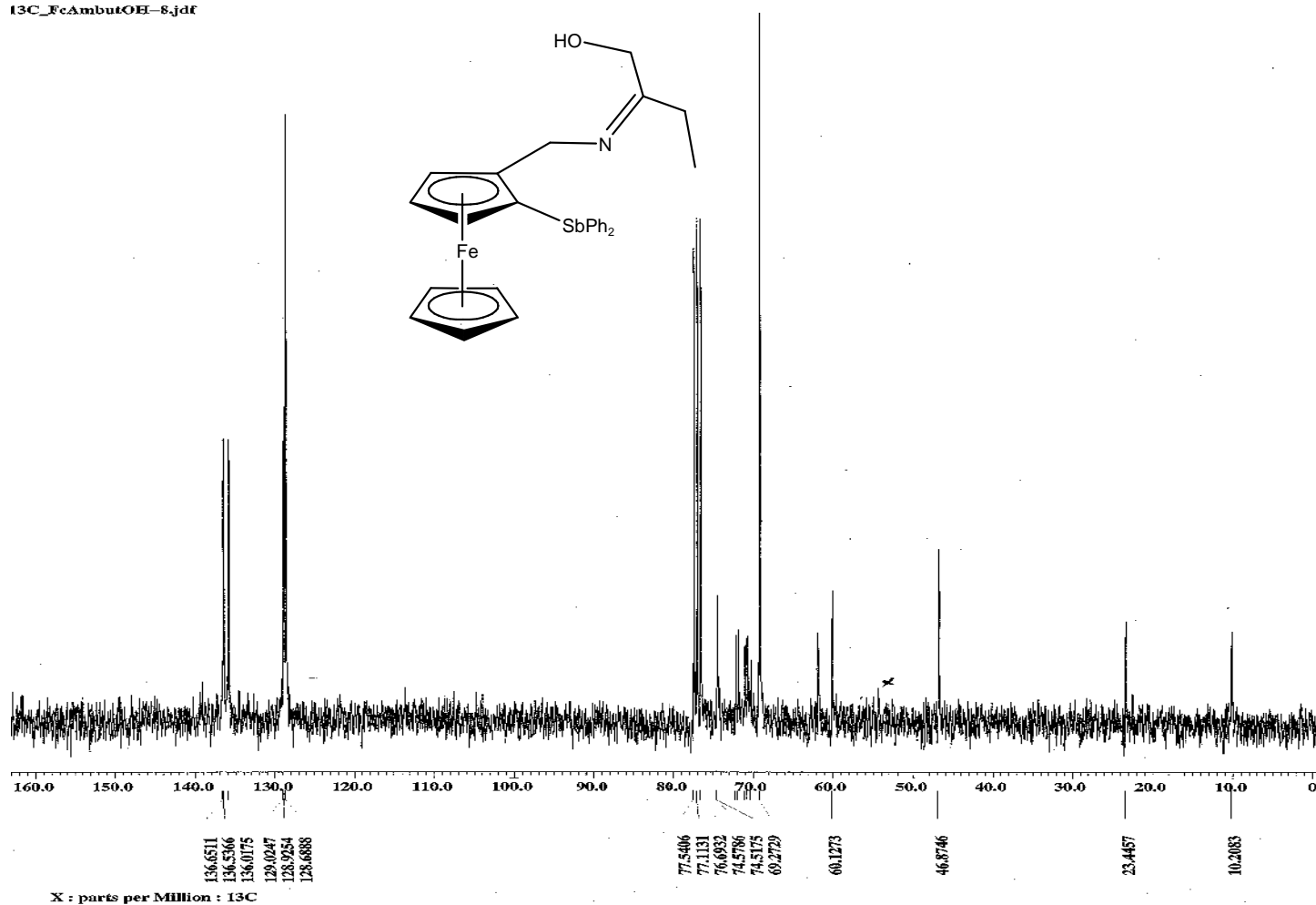
EM-FAB⁺ *m/z* (%): 569 (75%) [M]⁺, 473 (100%) [M-C₅H₆ON]⁺, 397 (36%) [M-C₆H₅]⁺, 275 (23%) [SbPh₂]⁺, 199 (59%) [FcCH₂]⁺.

Difenil 2-(1-hidroxi-2-butanimino)-N- metilferrocenil estibina 8

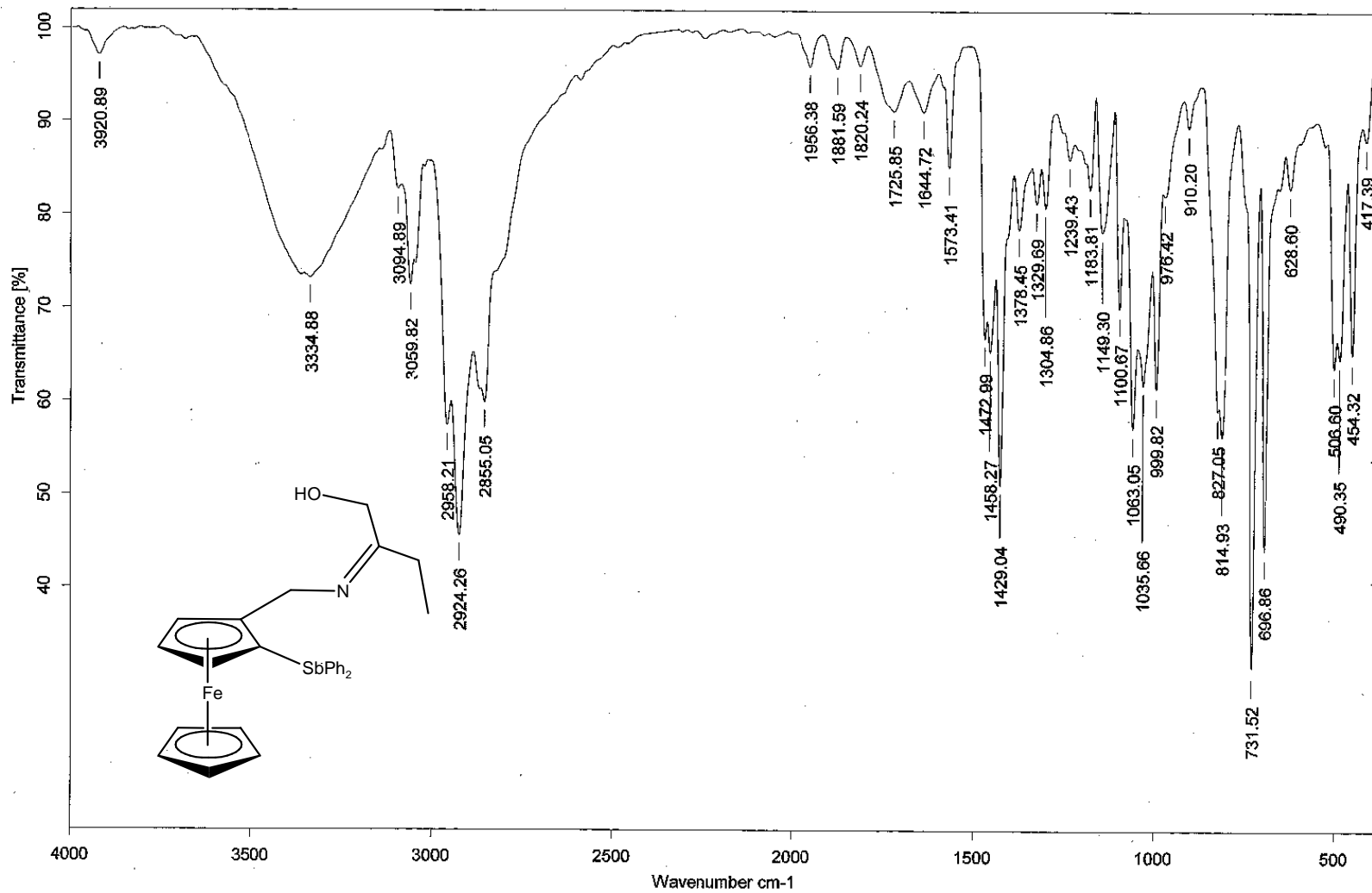


RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm): 3.36 (d, 1H, J = 13.21 Hz, CH₂), 3.45 (d, 1H, J = 14.58 Hz, CH₂), 3.56 (d, 1H, J = 12.38 Hz, CH₂), 3.62 (d, 1H, J = 13.21 Hz, CH₂), 3.72 (m, 1H, CH, C₅H₃), 3.83 (s, 10H, C₅H₅), 4.23 (t, 1H, CH, C₅H₃), 4.42 (m, 1H, CH, C₅H₃), 7.25–7.57 (m, 10H, C₆H₅).

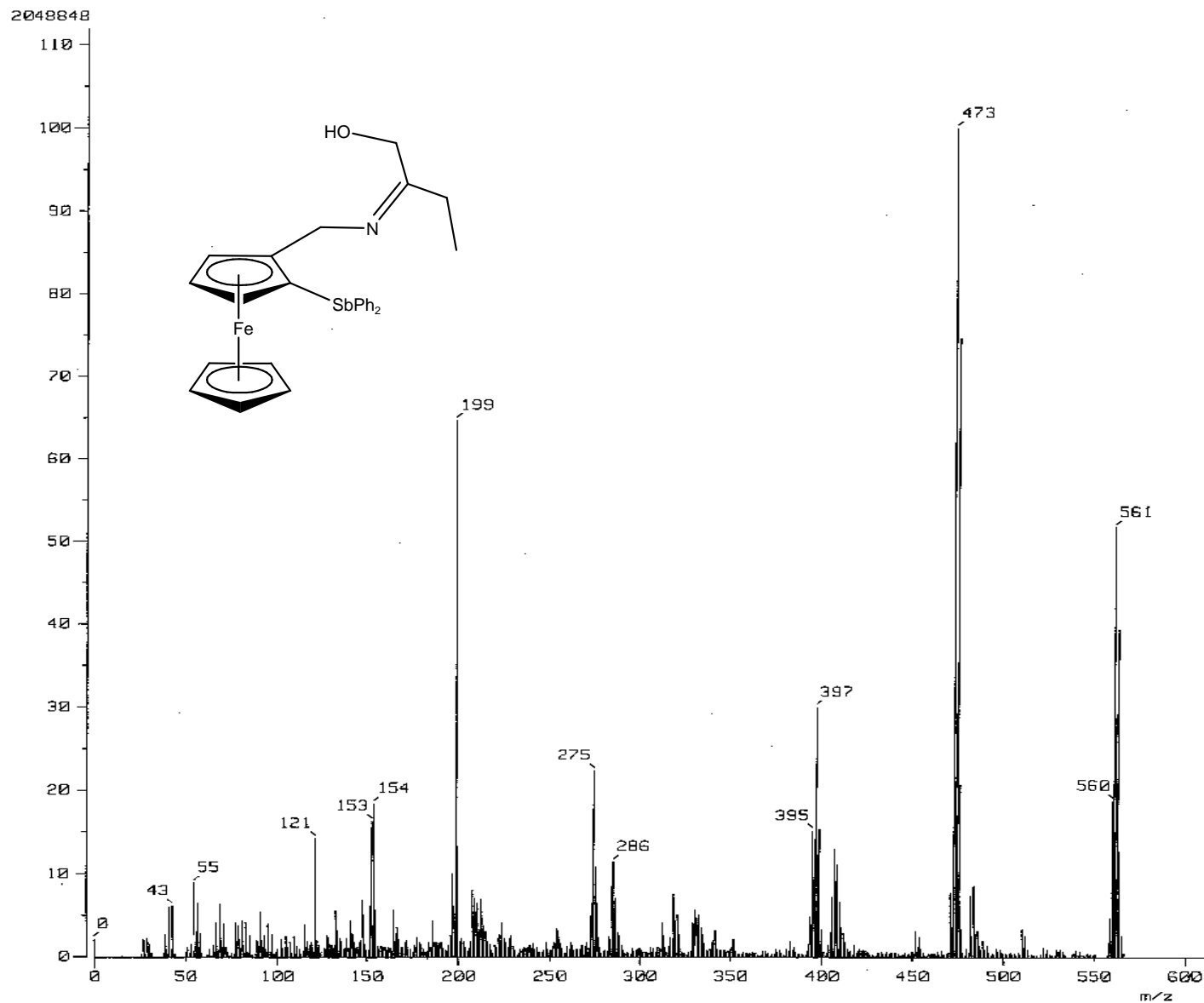
13C_FcAmbutOH-8.jdt



RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , 75 MHz; ppm): 10.29 (CH_3), 23.49 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 46.87 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 69.13 (C_5H_5), 70.35 (C_5H_3), 71.16 (C_5H_3), 71.92 (C_5H_3), 72.24 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 129.02 (C_6H_5), 135.92 (C_6H_5), 136.01 (C_6H_5), 136.65 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$).

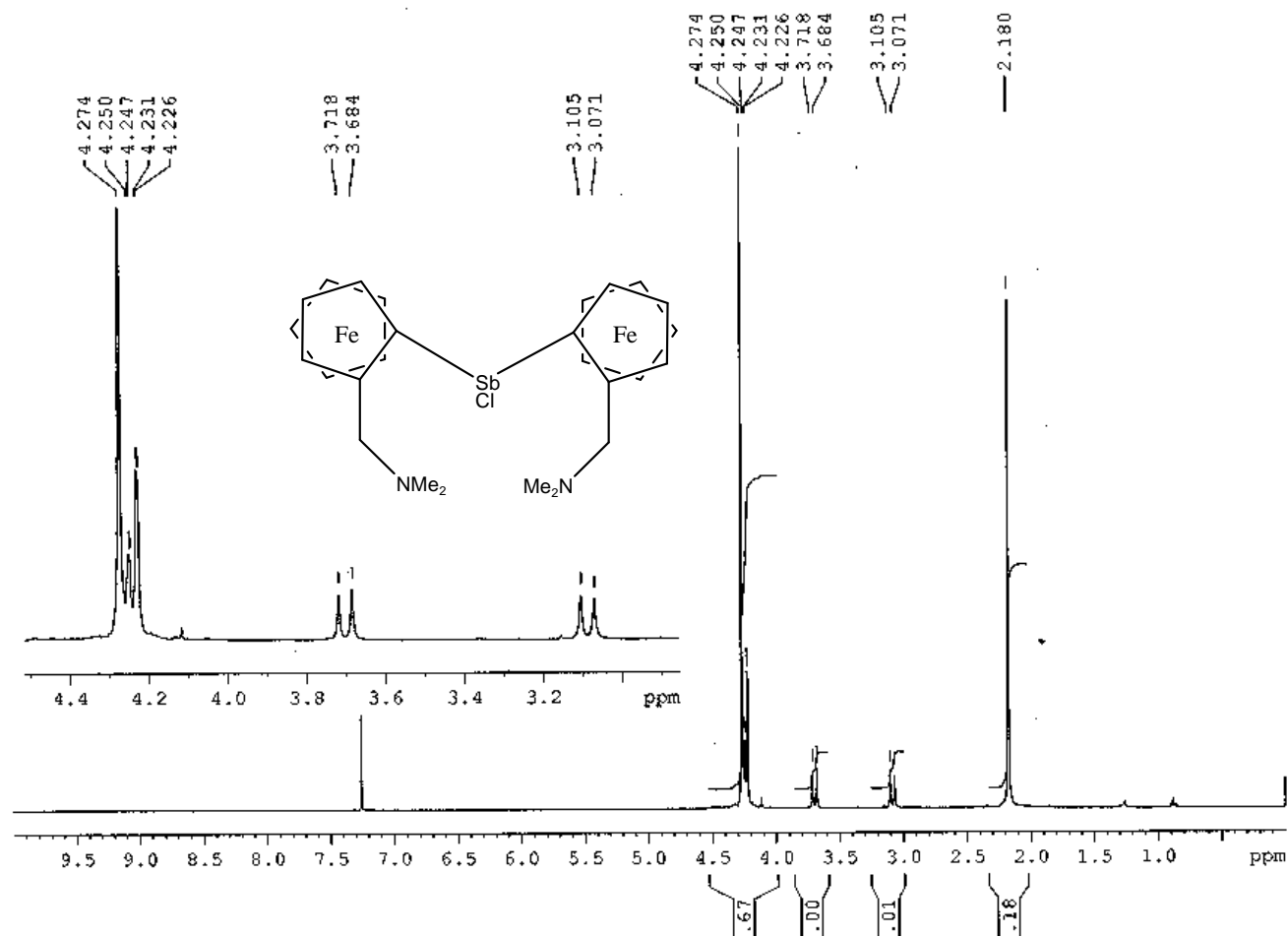


IR (v cm⁻¹): 3334 (OH), 3094 (C–H, Cp), 2924 (C–H aromático), 1063 (N–C), 506 (inclinación del anillo Cp), 490 (estiramiento Fe–Cp), 454.32 (Sb–C).

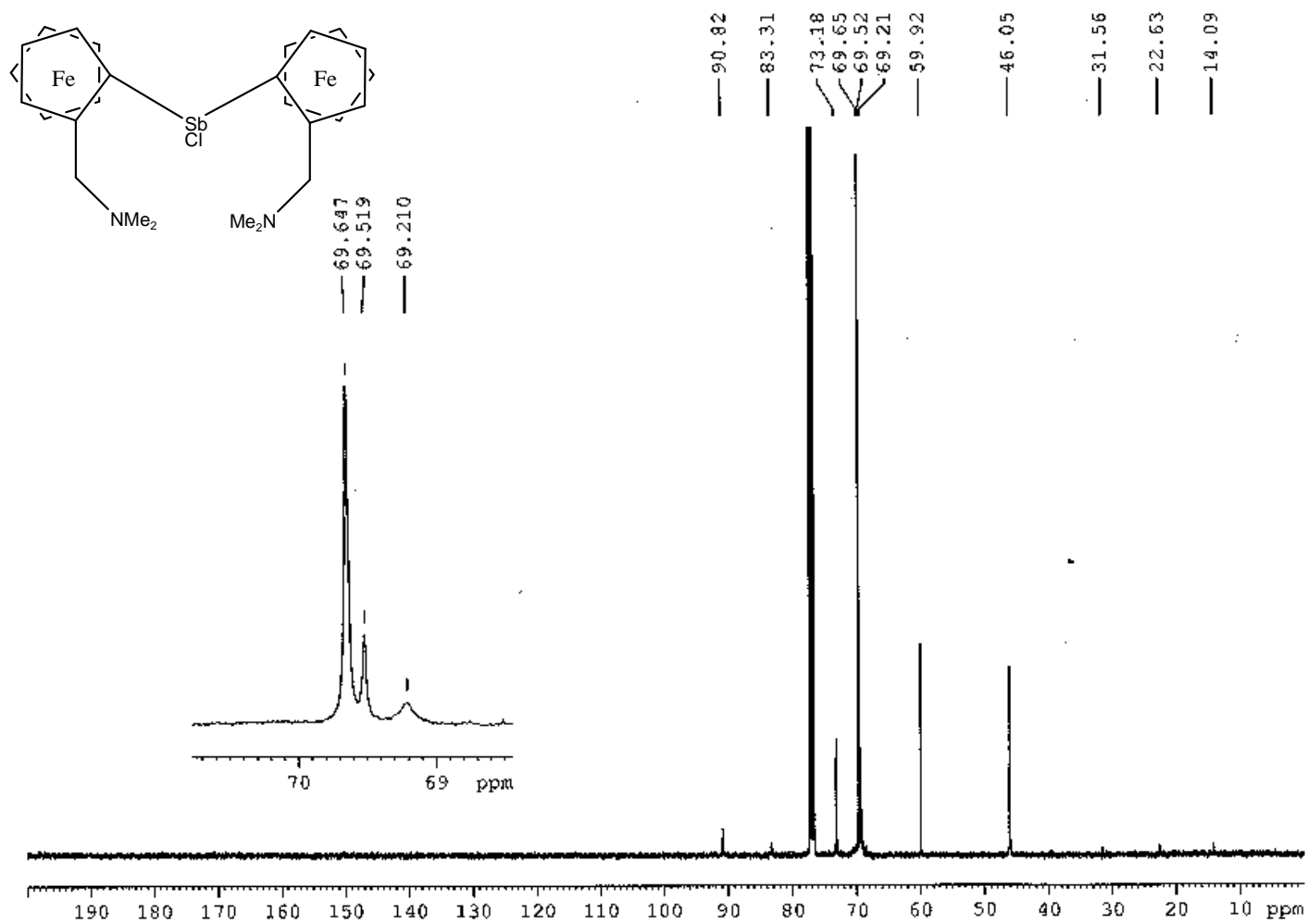


EM-FAB⁺ *m/z* (%): 561 (50%) [M]⁺, 473 (100%) [M-C₅H₆ON]⁺, 397 (30%) [M-C₆H₅]⁺, 275 (23%) [SbPh₂]⁺, 199 (65%) [FcCH₂]⁺.

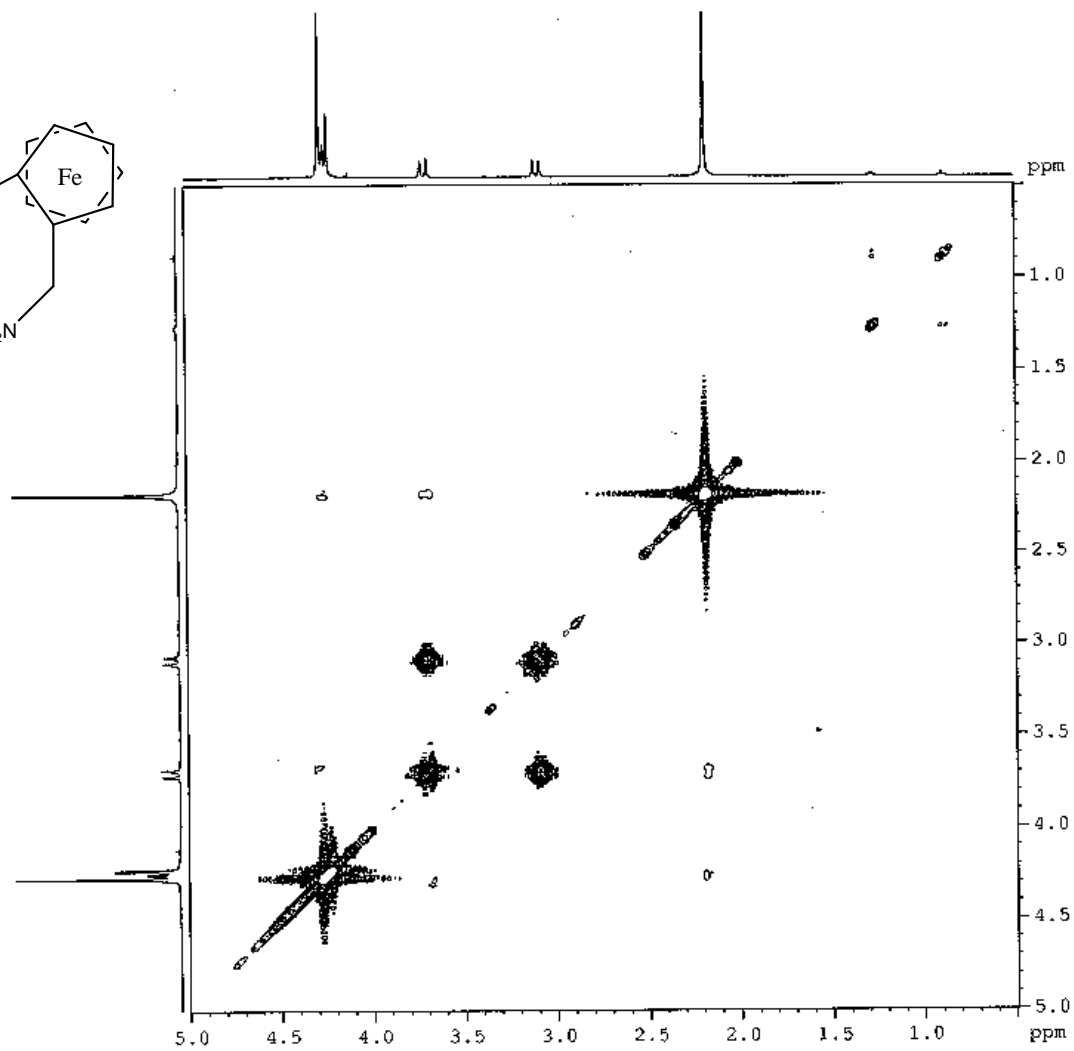
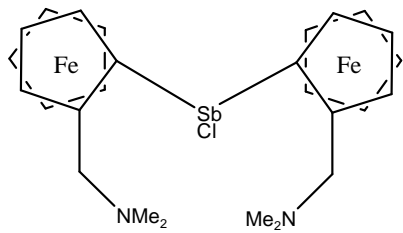
Cloro bis-2-(N, N-dimetilaminometil) ferrocenil estibina 9

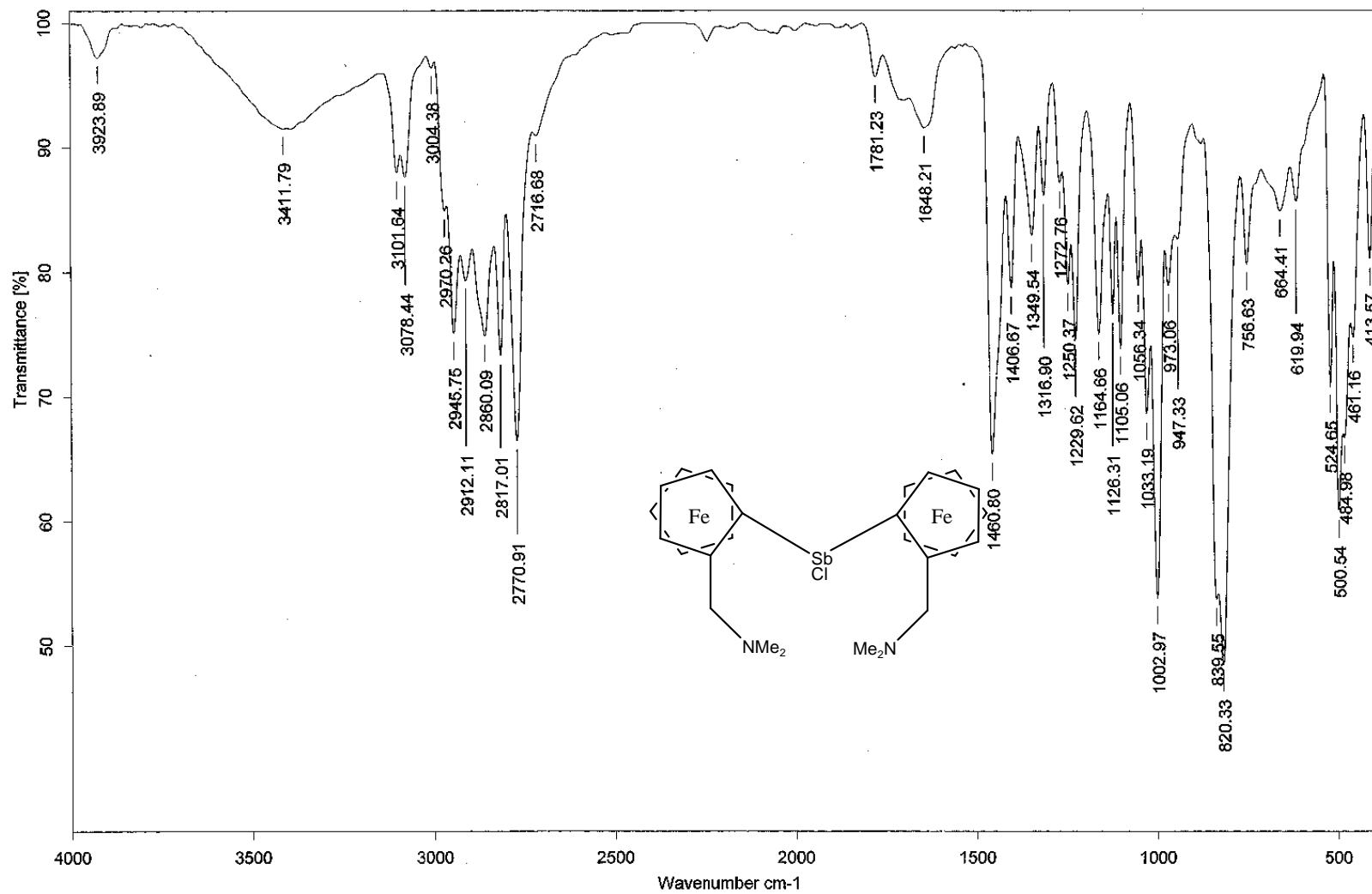


RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm): 2.17 (s, 12H, NMe₂), 3.05 (d, J = 13.76 Hz, 2H, CH₂), 3.68 (d, J = 13.76 Hz, 2H, CH₂), 4.23 (s, 10H, CH, C₅H₅), 4.21–4.26 (m, 6H, CH, C₅H₅).

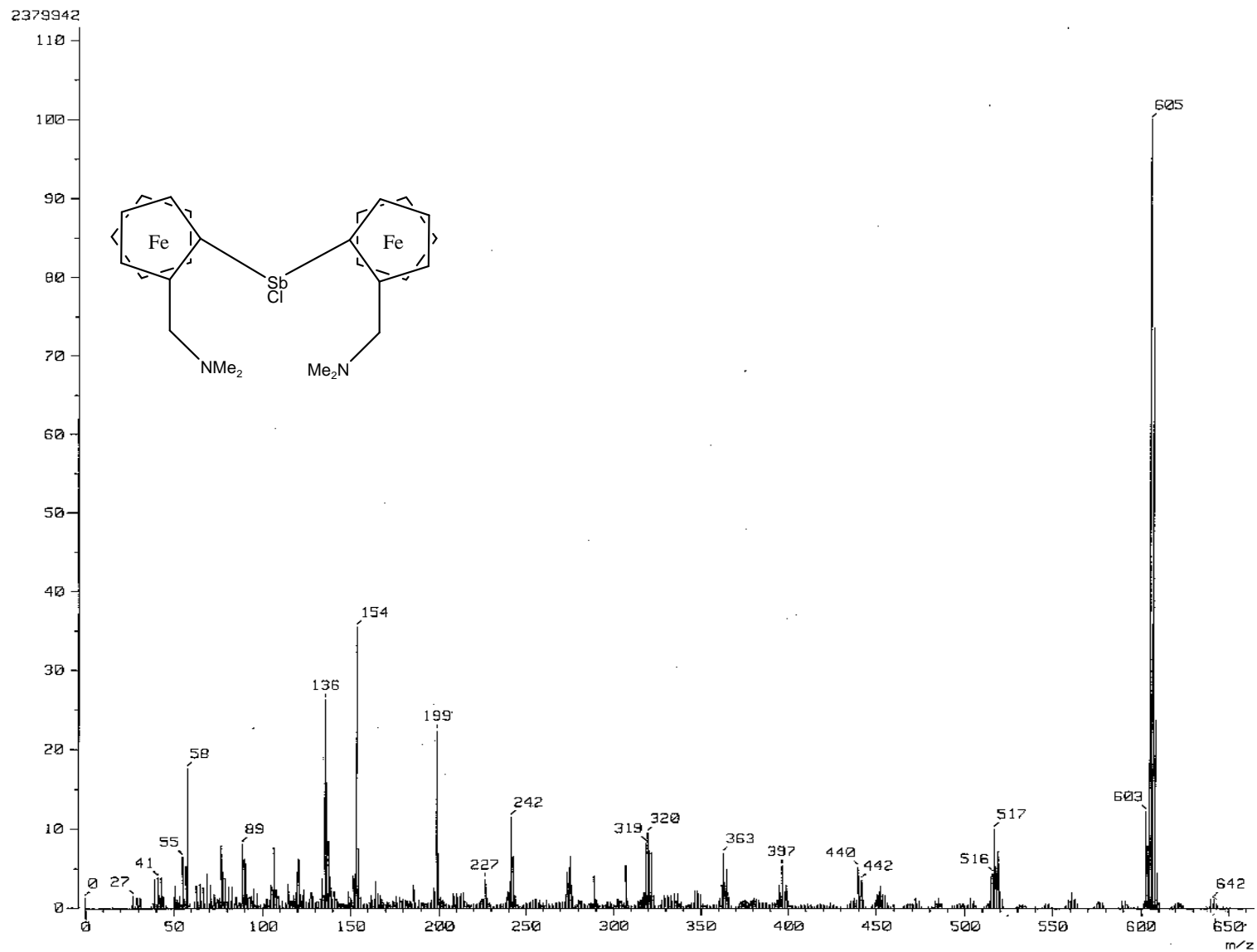


RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , d: ppm): 46.16 (CH_3), 60.00 (CH_2), 69.34 (C_5H_3), 69.65 (C_5H_5), 69.75 (C_5H_3), 73.25 (C_5H_3), 86.93 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2$), 90.86 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$).



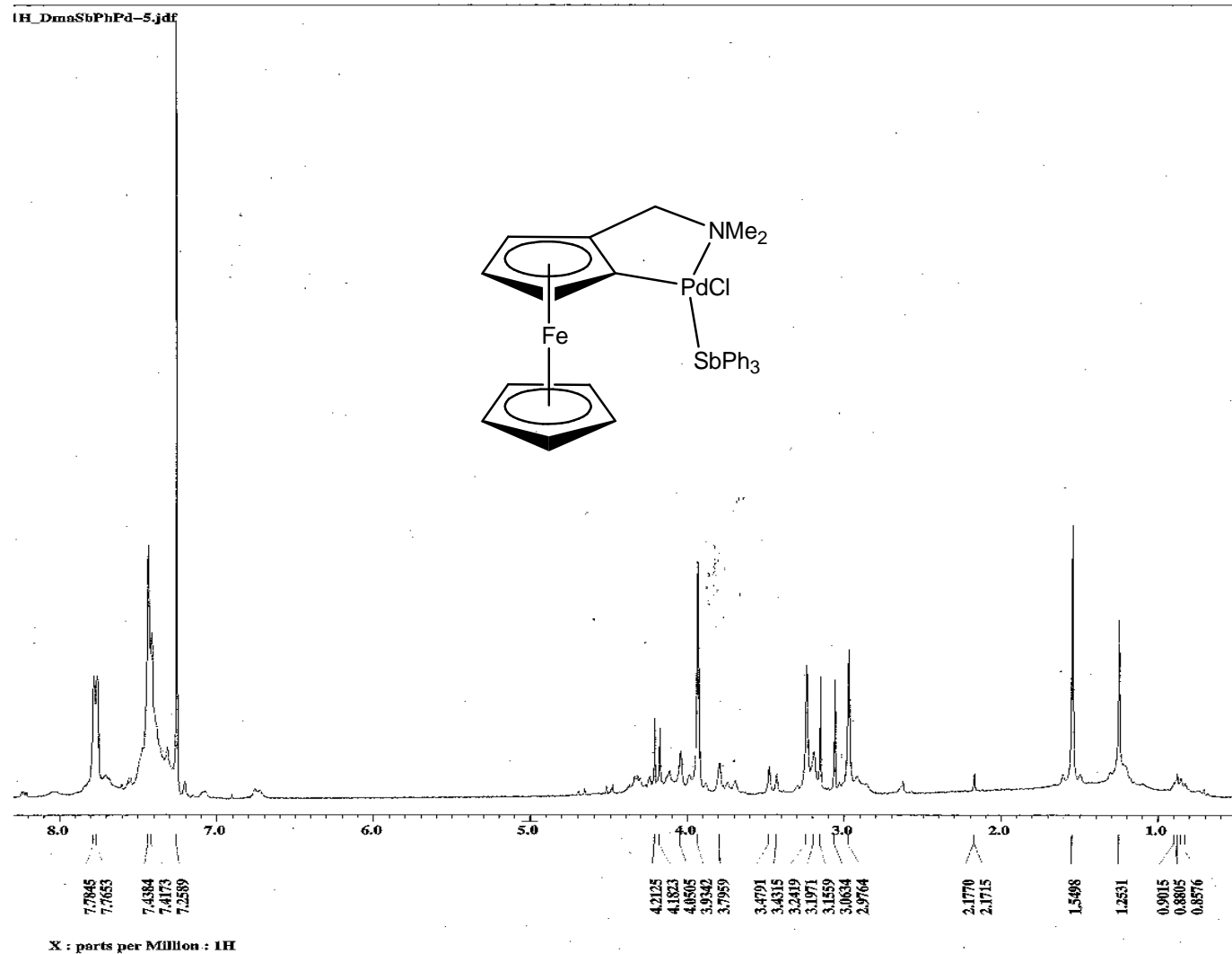


IR (v cm⁻¹): 3094 (C–H aromático), 3058 (C–H, Cp), 509 (inclinación del anillo Cp), 490 (estiramiento Fe–Cp), 464 (Sb–C).



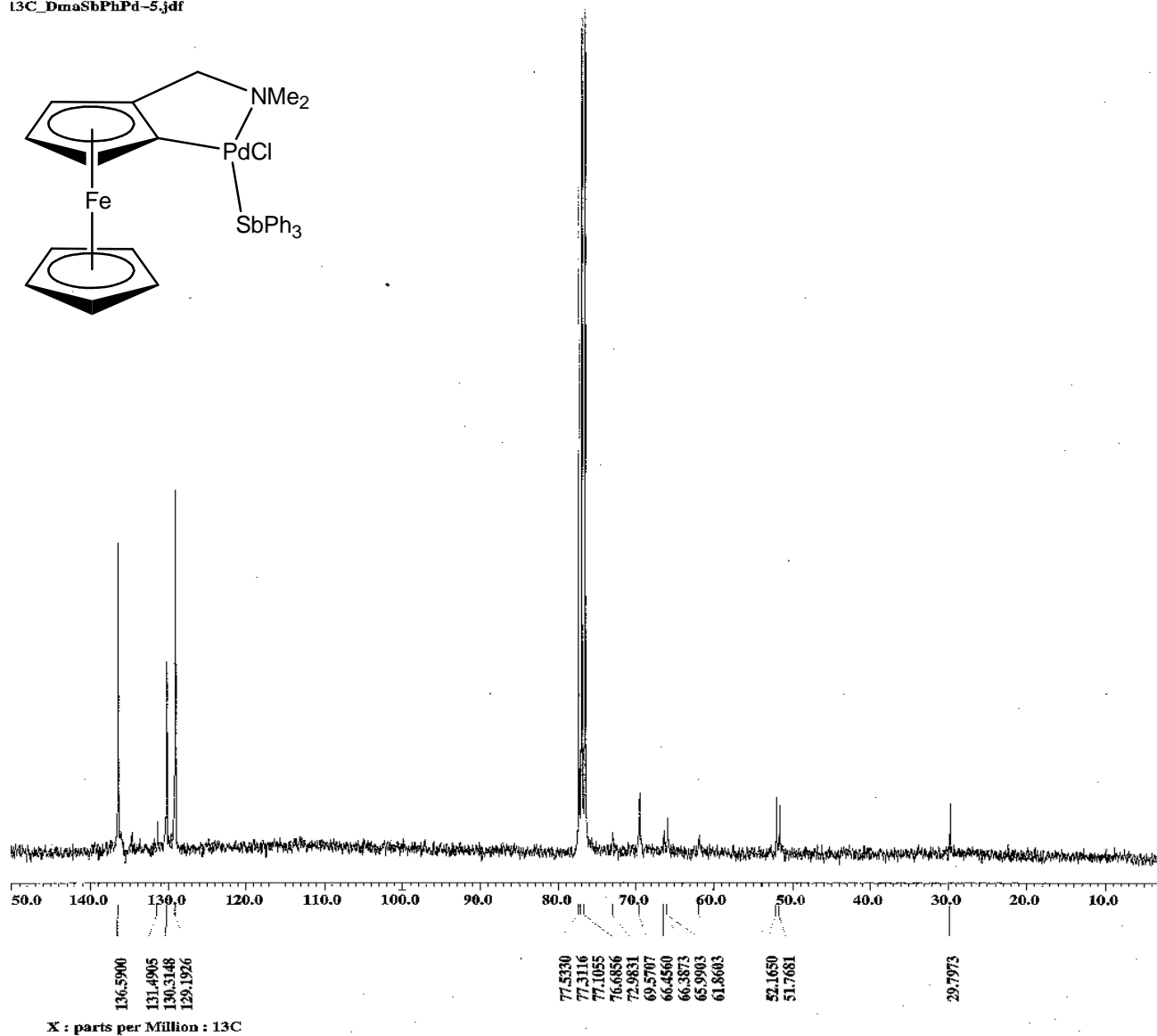
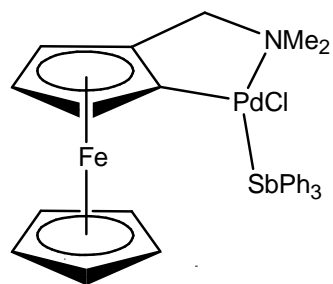
EM-FAB⁺ *m/z* (%): 642 (4%) [M]⁺, 605 (100%) [M-Cl]⁺, 517 (12%) [M-ClN₂C₄H₁₂]⁺, 363 (13%) [M-FcCH₂NMe₂Sb]⁺, 242 (23%) [FcCH₂NMe₂]⁺.

Cloro (2-N,N-dimetilaminometilferrocenil) trifenilestibino paladio (II) 12



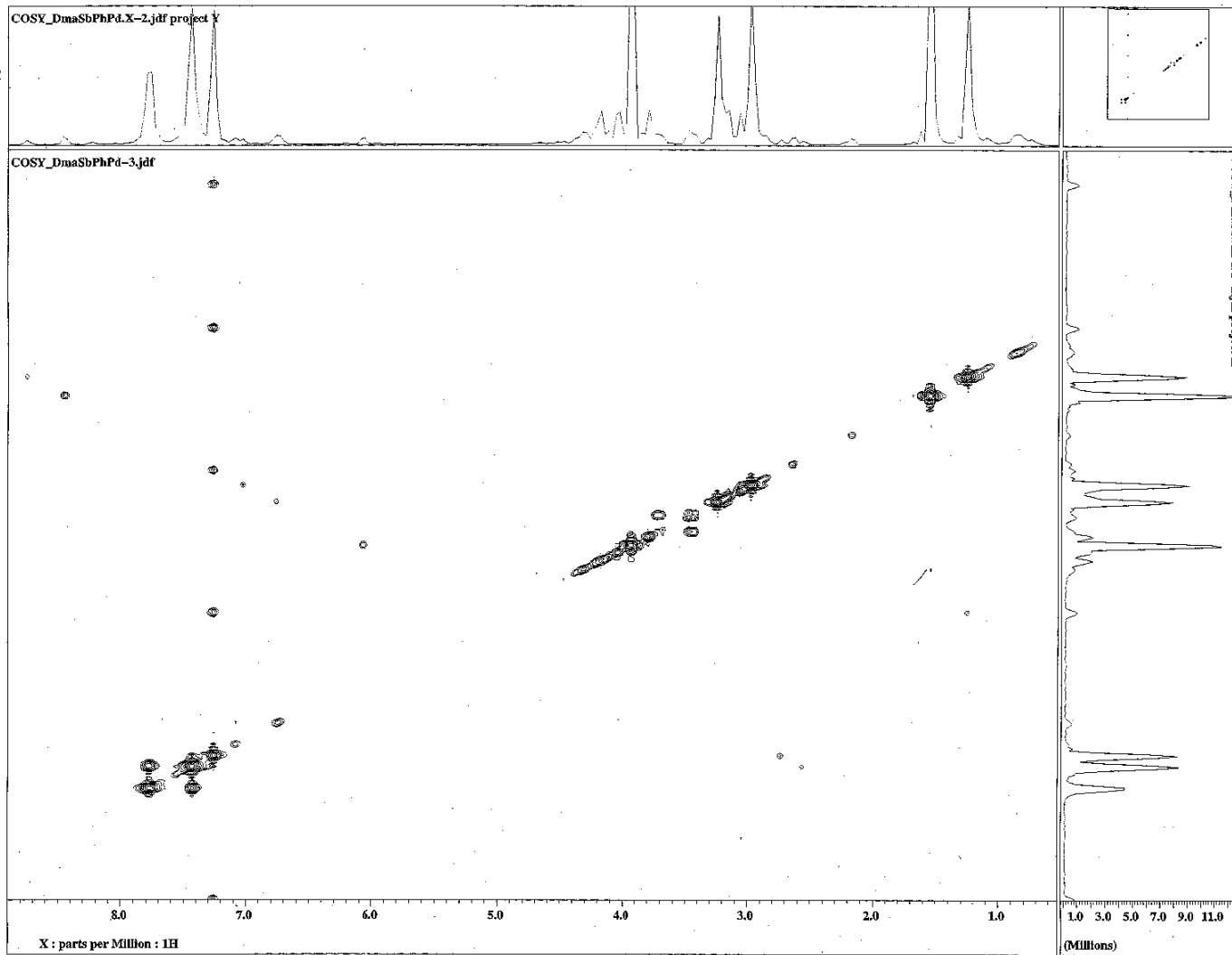
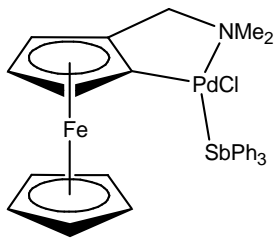
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm): 4.21 (d, 1H, CH₂), 1.2531 (s, 3H, CH₃), 1.5498 (s, 3H, CH₃), 3.23 (d, 2H, CH, C₅H₃), 4.05 (s, 5H, CH, C₅H₅), 7.78-7.43 (m, 15H, CH, C₆H₅), 3.15 (t, 1H, CH, C₅H₃).

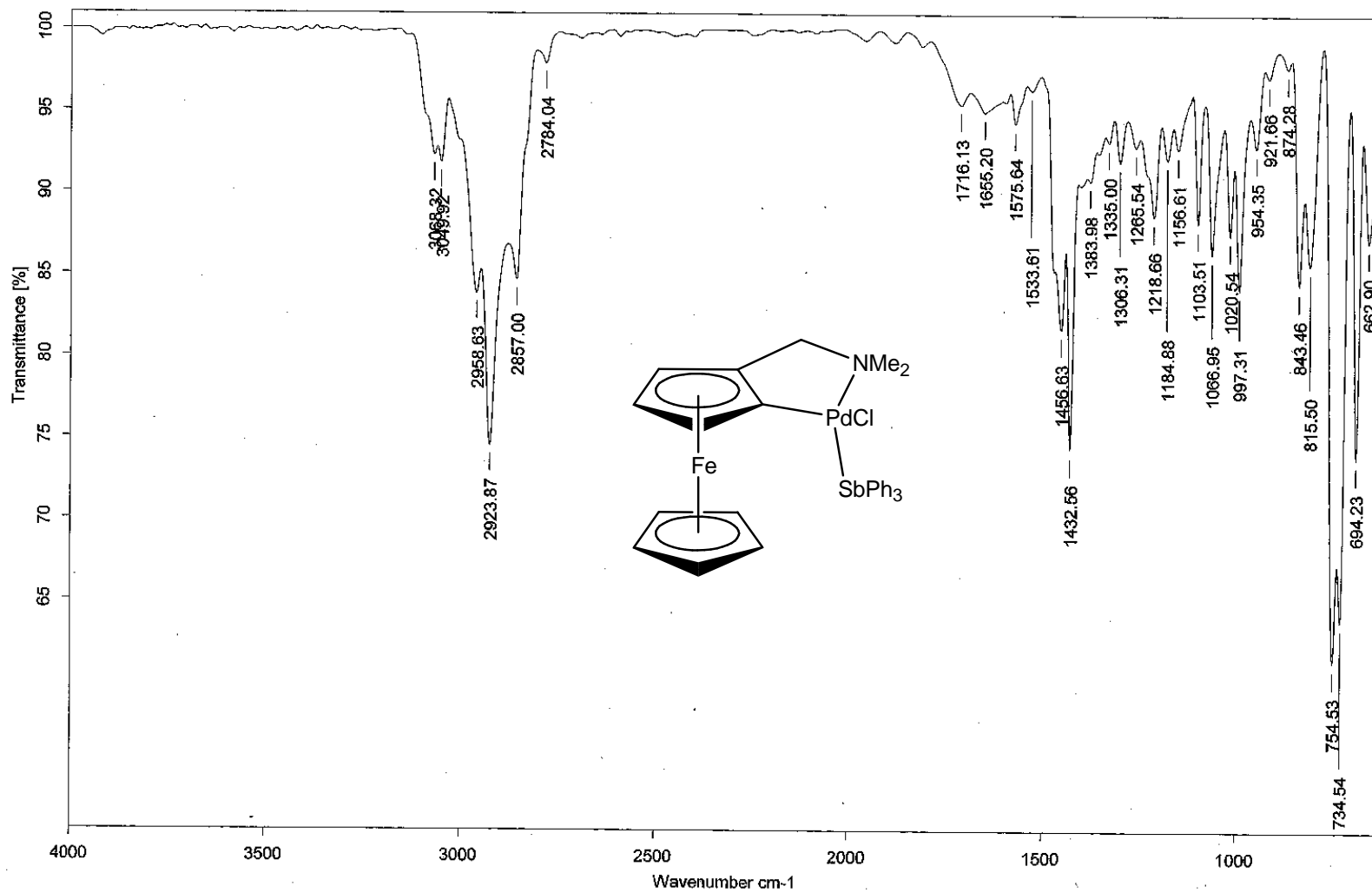
13C_DmaSbPhPd-5.jdf



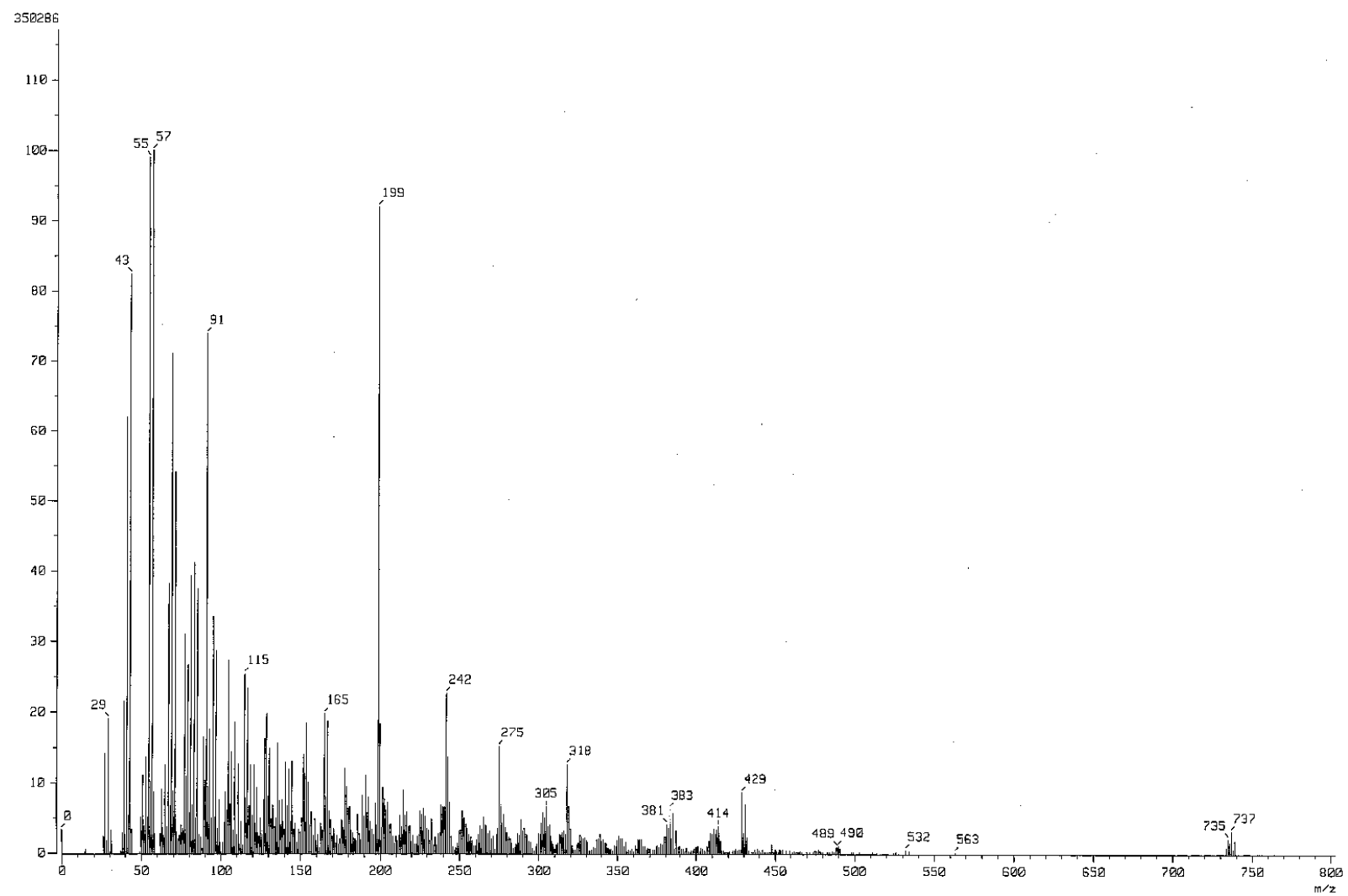
X : parts per Million : 13C

RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , δ : ppm): 29.79 (CH_3), 51.76 (CH_2), 52.16 (C_5H_3), 66.38 (C_5H_3), 66.45 (C_5H_3), 69.57 (C_5H_3), 70.48 (C_5H_5), 72.98 (C_5H_3 -Pd), 129.19 (C_6H_5), 130.31 (C_6H_5), 136.59 (C_6H_5 -Sb).



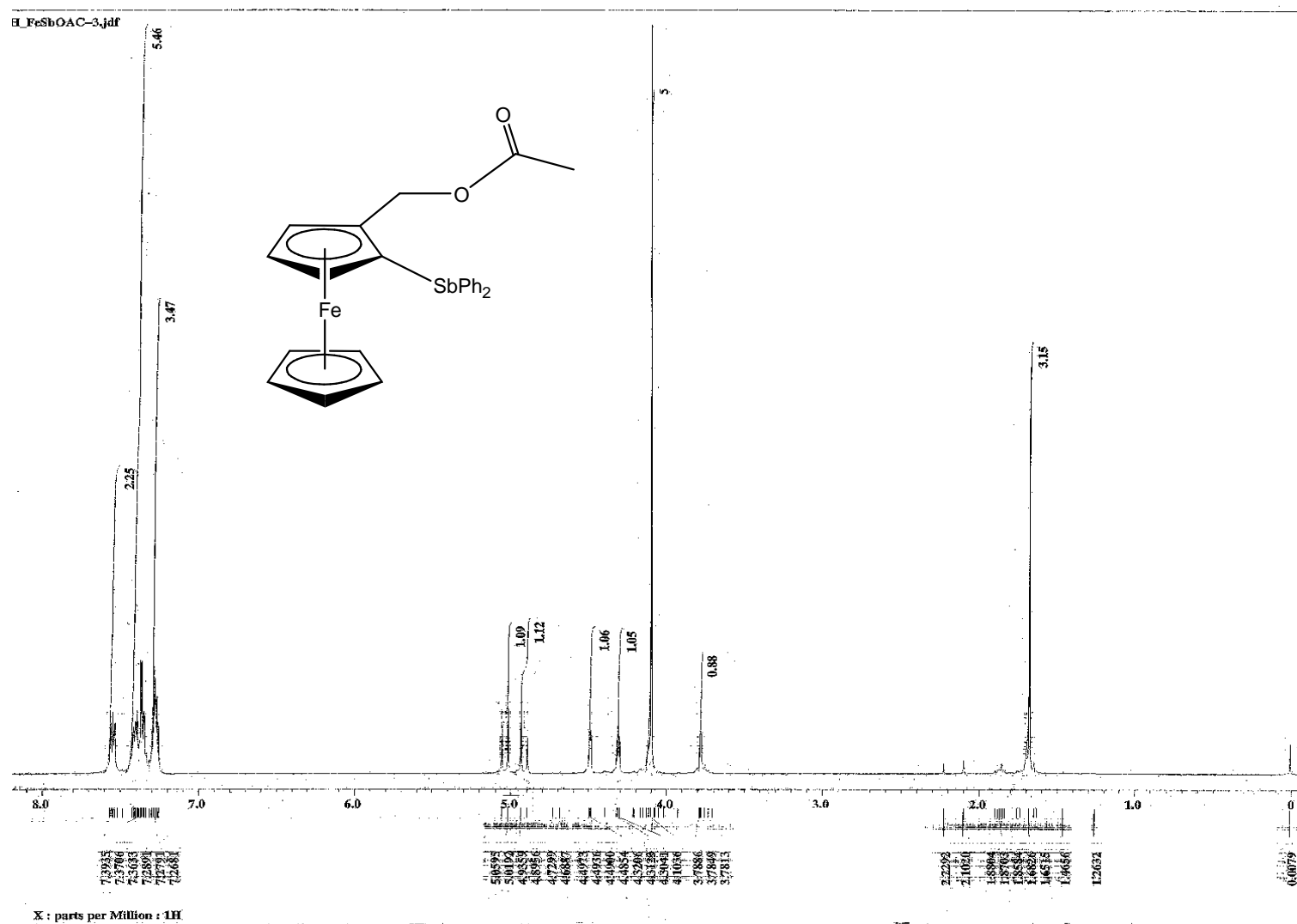


IR (v cm⁻¹): 3050 (C–H, Cp), 2923 (C–H aromático), 501 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe–Cp), 478 (Sb–C).

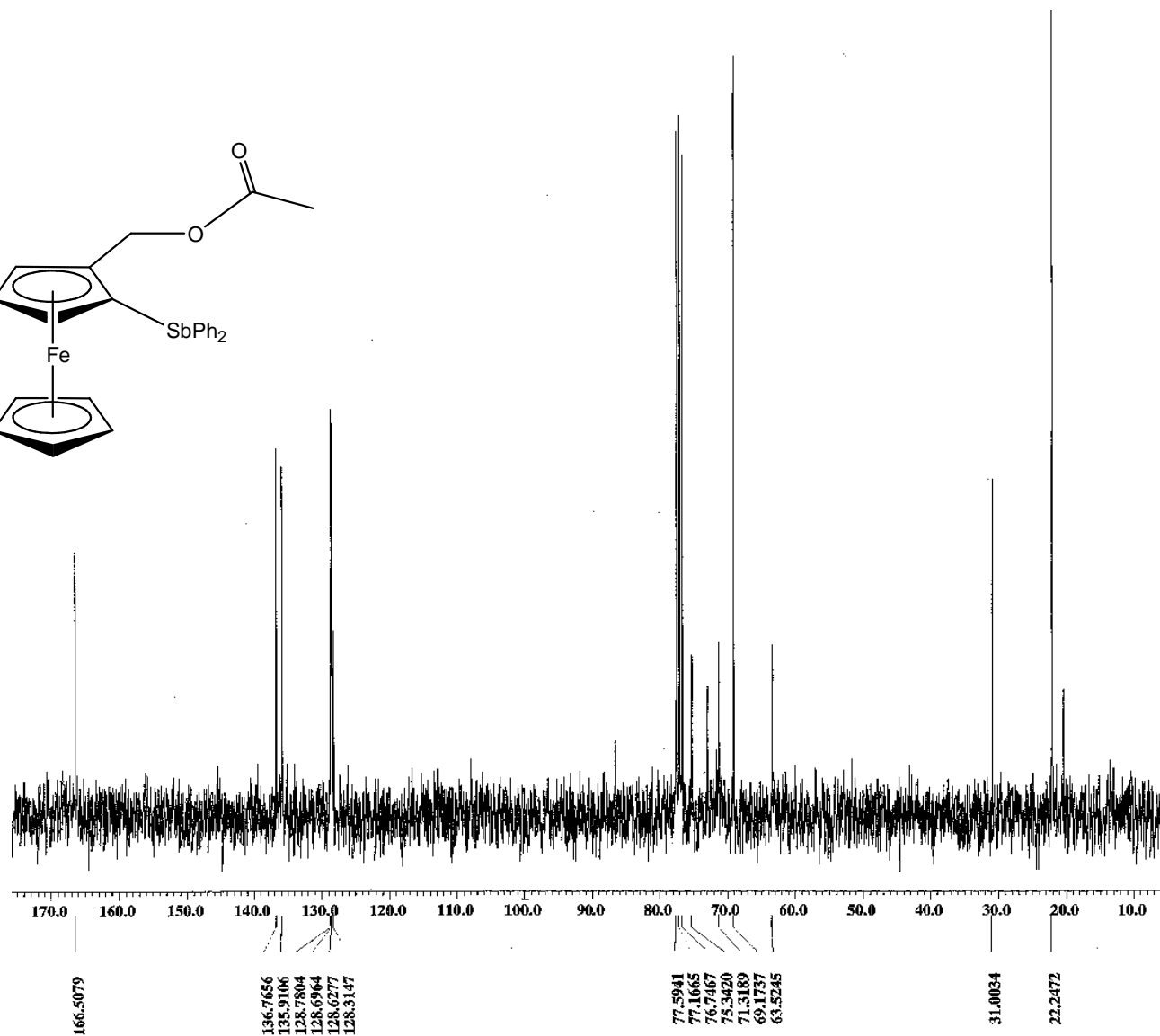
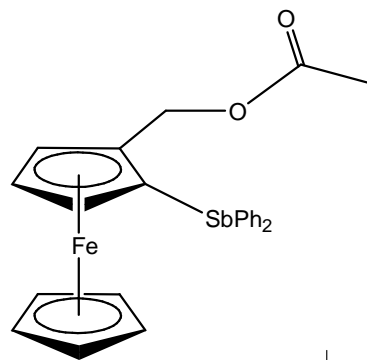


EM-FAB⁺ *m/z* (%):737 (5%) [M]⁺, 383(5%) [SbFcCH₂NMe₂]⁺, 242 (25%) [FcCH₂NMe₂]⁺

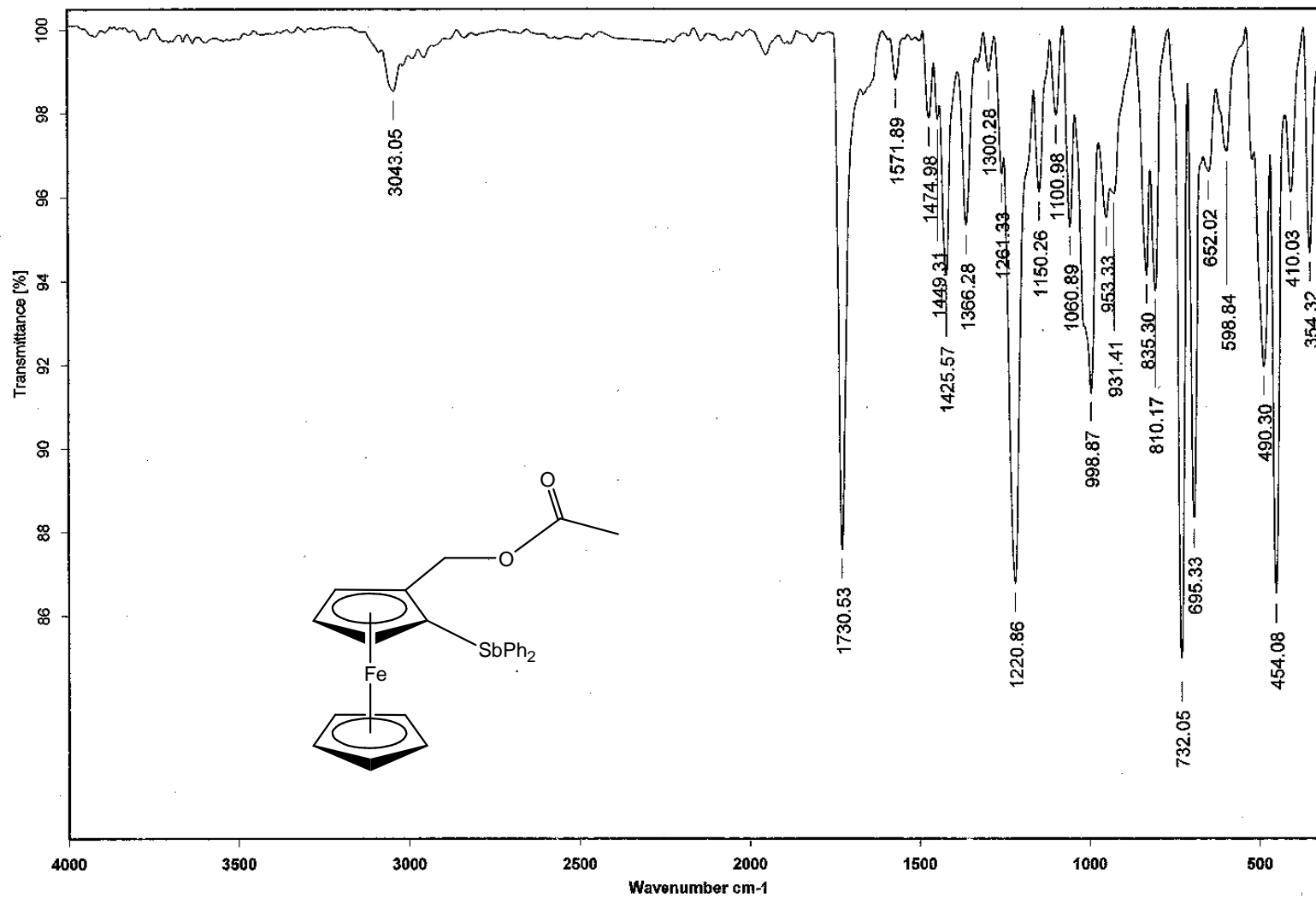
Difenil-(2-acetoximetil)ferrocenil estibina **13**



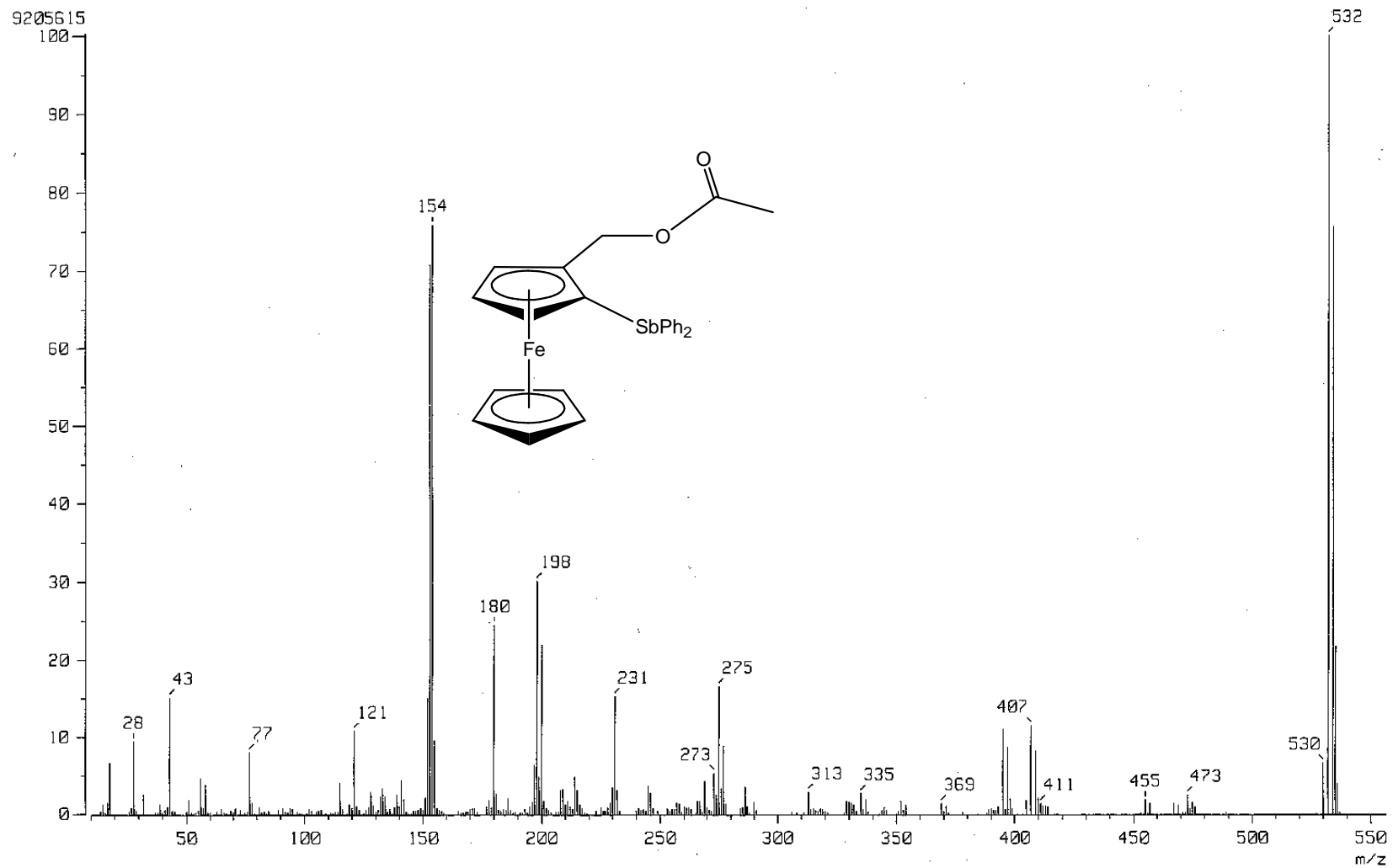
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm): 3.15 (s, 3H, COCH₃), 4.10 (s, 5H, C₅H₅), 4.49 (1H, s, C₅H₃), 4.93 (1H, d, J = 10.4 Hz, CH₂), 5.05 (1H, d, J = 10.4 Hz, CH₂), 7.26-7.39 (m, 10H, C₆H₅).



RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ : ppm): 63.52(CH_2), 69.17(C_5H_5), 71.31 (C_5H_3), 75.34 (C_5H_3), 76.74 (C_5H_3), 77.59 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2\text{OAc}$), 87.21 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 128.31 (C_6H_5), 128.69(C_6H_5), 135.91(C_6H_5), 136.76 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 166.50 (OC).

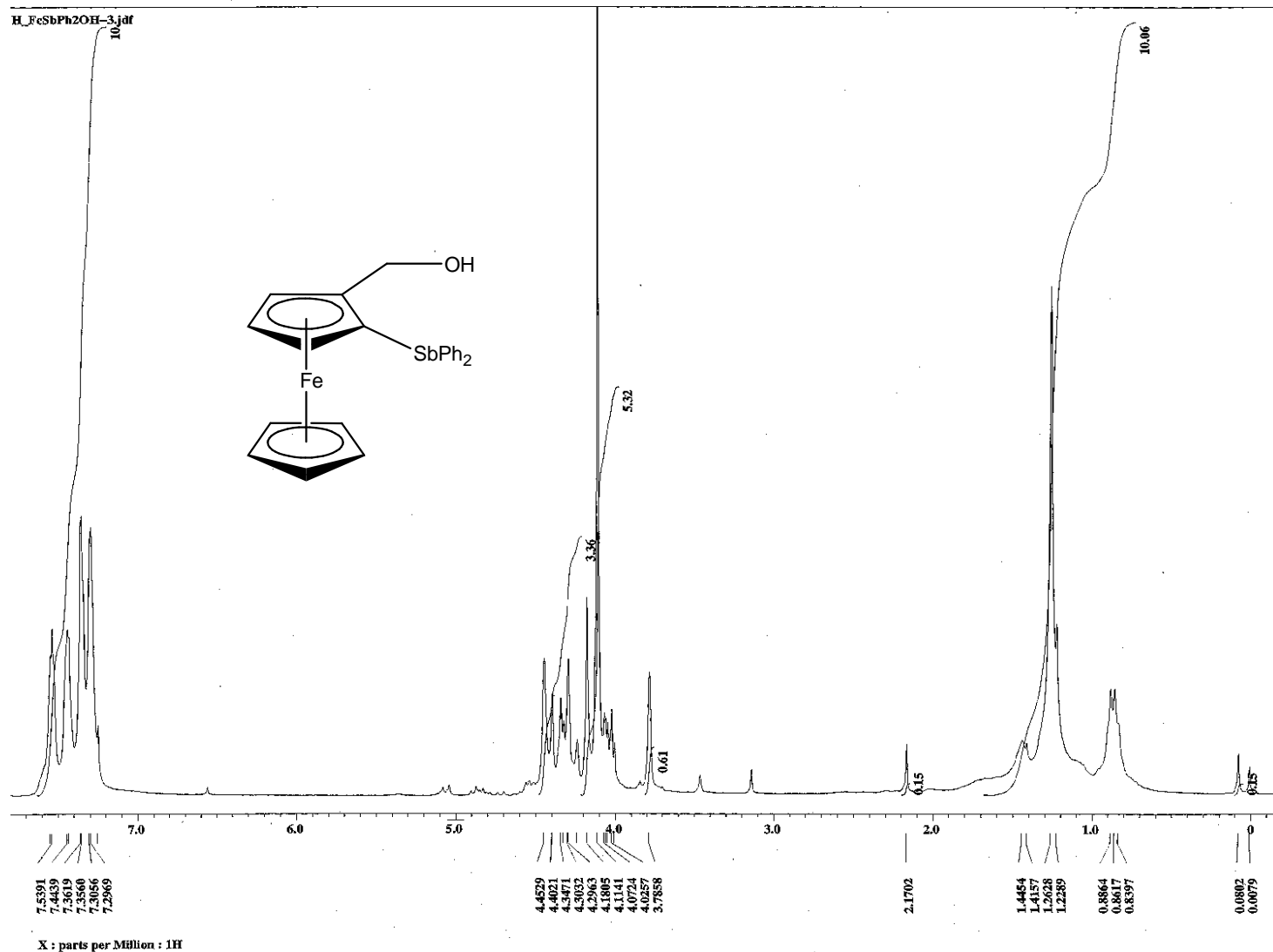


IR (ν cm⁻¹): 3043 (C–H aromático), 1730 (C=O), 1220-1060 (CO), 490 (inclinación del anillo Cp), 454 (estiramiento Fe-Cp), 410 (Sb–C).

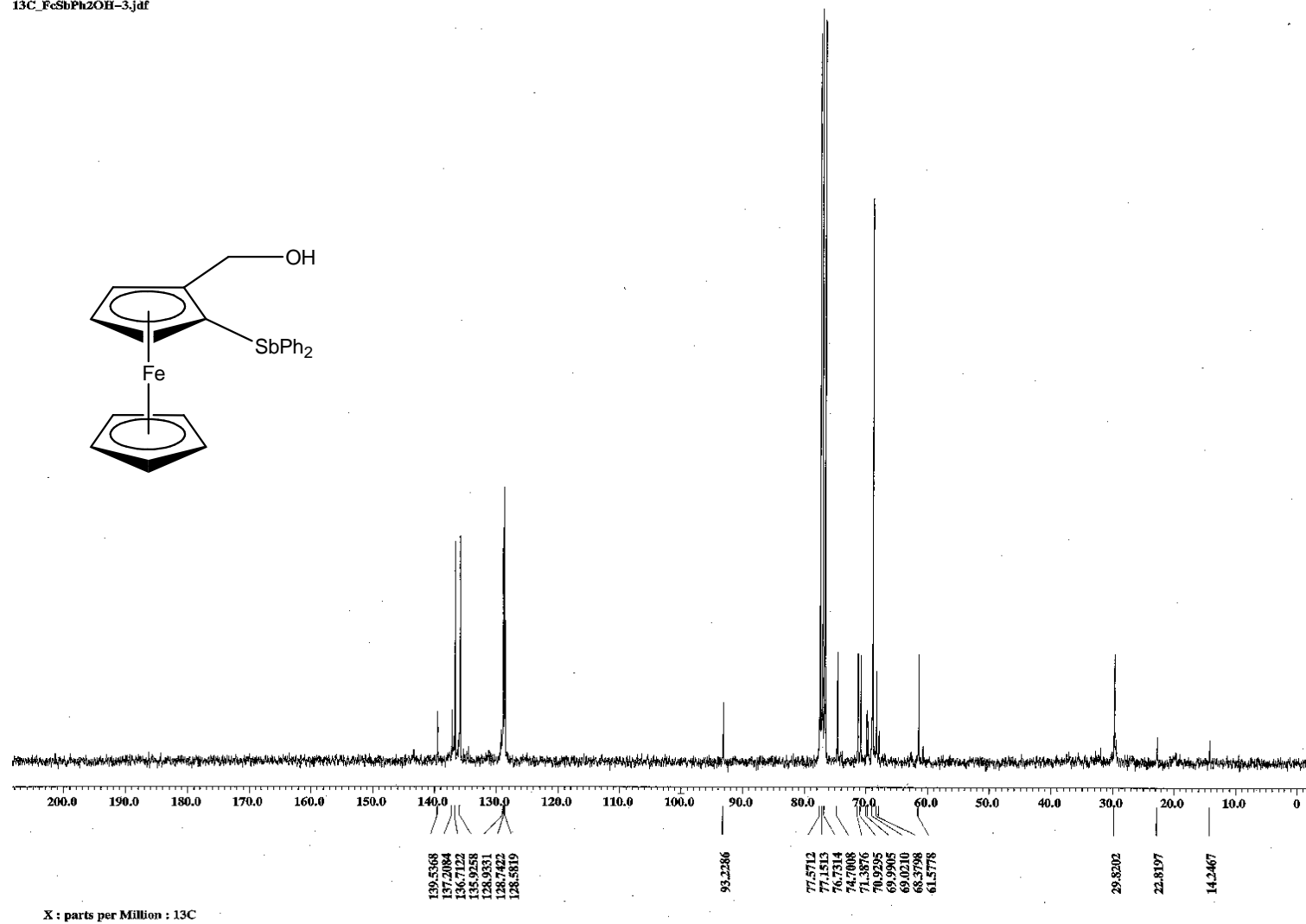


EM-IE m/z (%): 532 (100%) $[M]^+$, 473 (24%) $[M - C_2H_3O_2]^+$, 275 (10%) $[SbPh_2]^+$

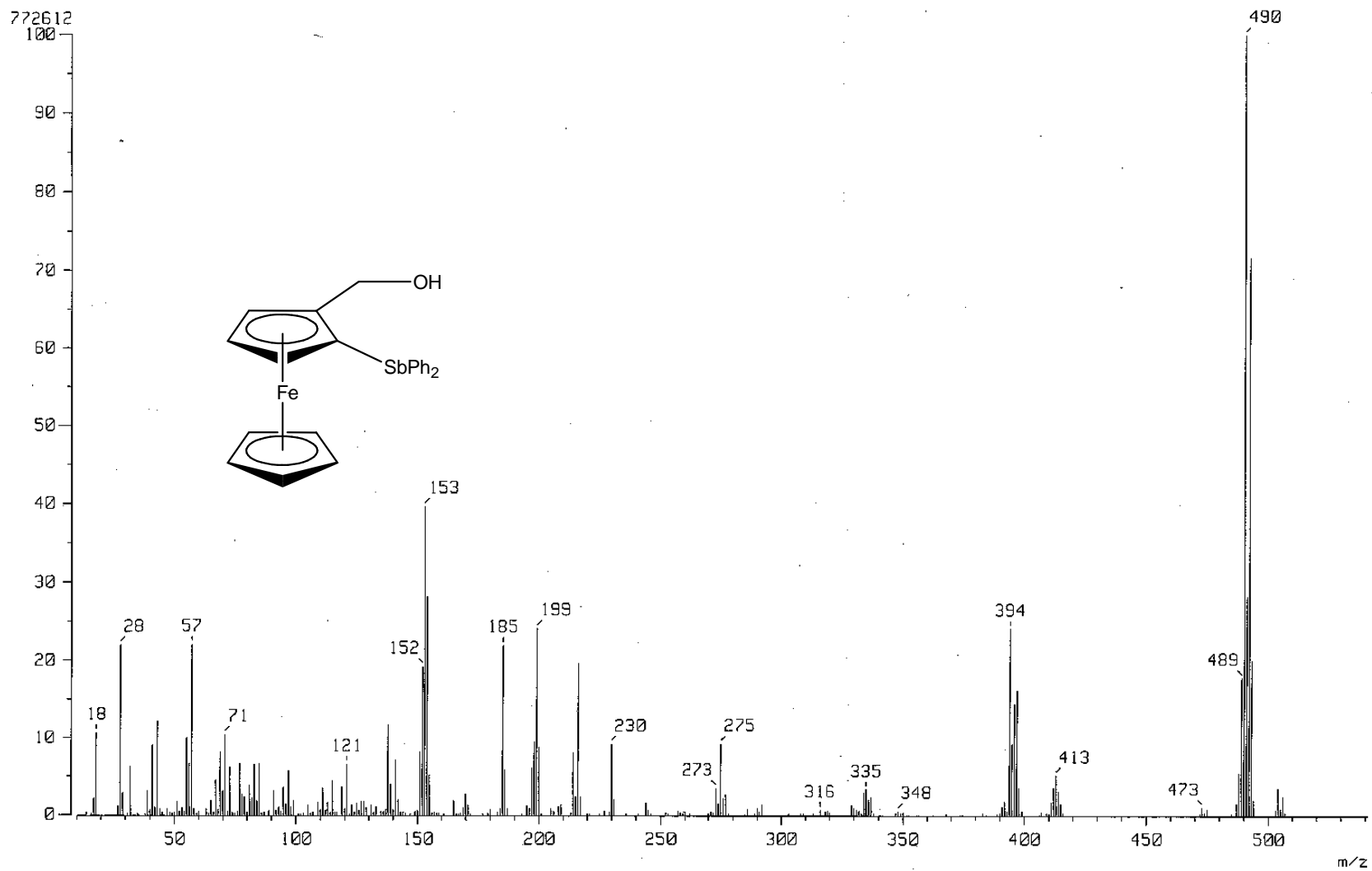
Difenil-(2-hidroximetil)ferrocenil estibina 14



RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 1.44 (1H, s, OH), 4.10 (5H, s, C_5H_5), 4.34 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, CH_2), 4.39 (s, 1H, CH, C_5H_3), 4.45 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, CH_2), 7.29-7.36 (10H, m, C_6H_5).



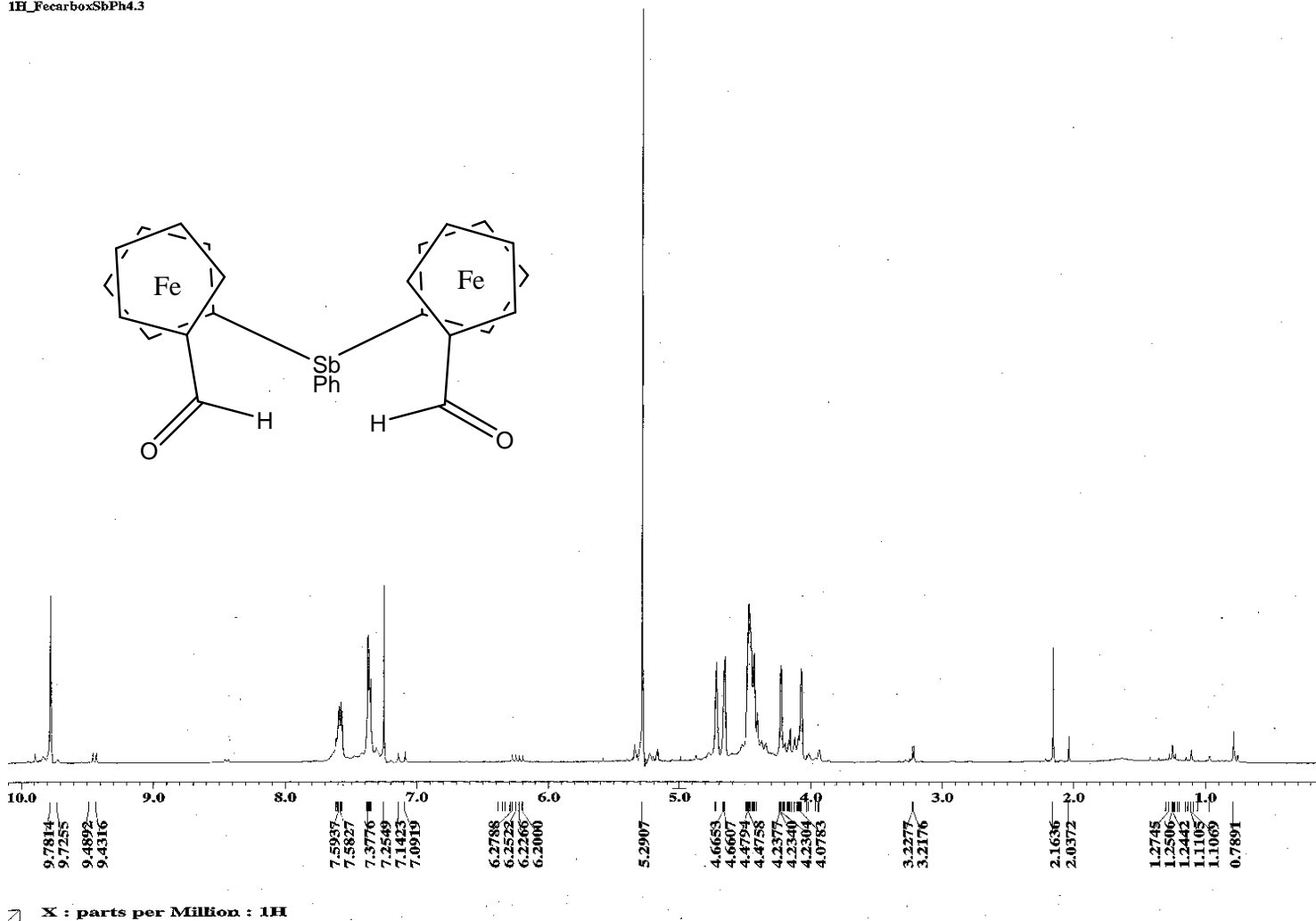
RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl₃, δ : ppm): 61.57 (C₅H₃), 63.52 (CH₂), 68.37(C₅H₅), 70.92 (C₅H₃), 71.38 (C₅H₃), 74.7 (C₅H₃-CH₂OH), 93.19 (C₅H₃-Sb), 128.74 (C₆H₅), 135.92(C₆H₅), 136.71(C₆H₅), 137.17 (C₆H₅-Sb), 166.50 (OC).



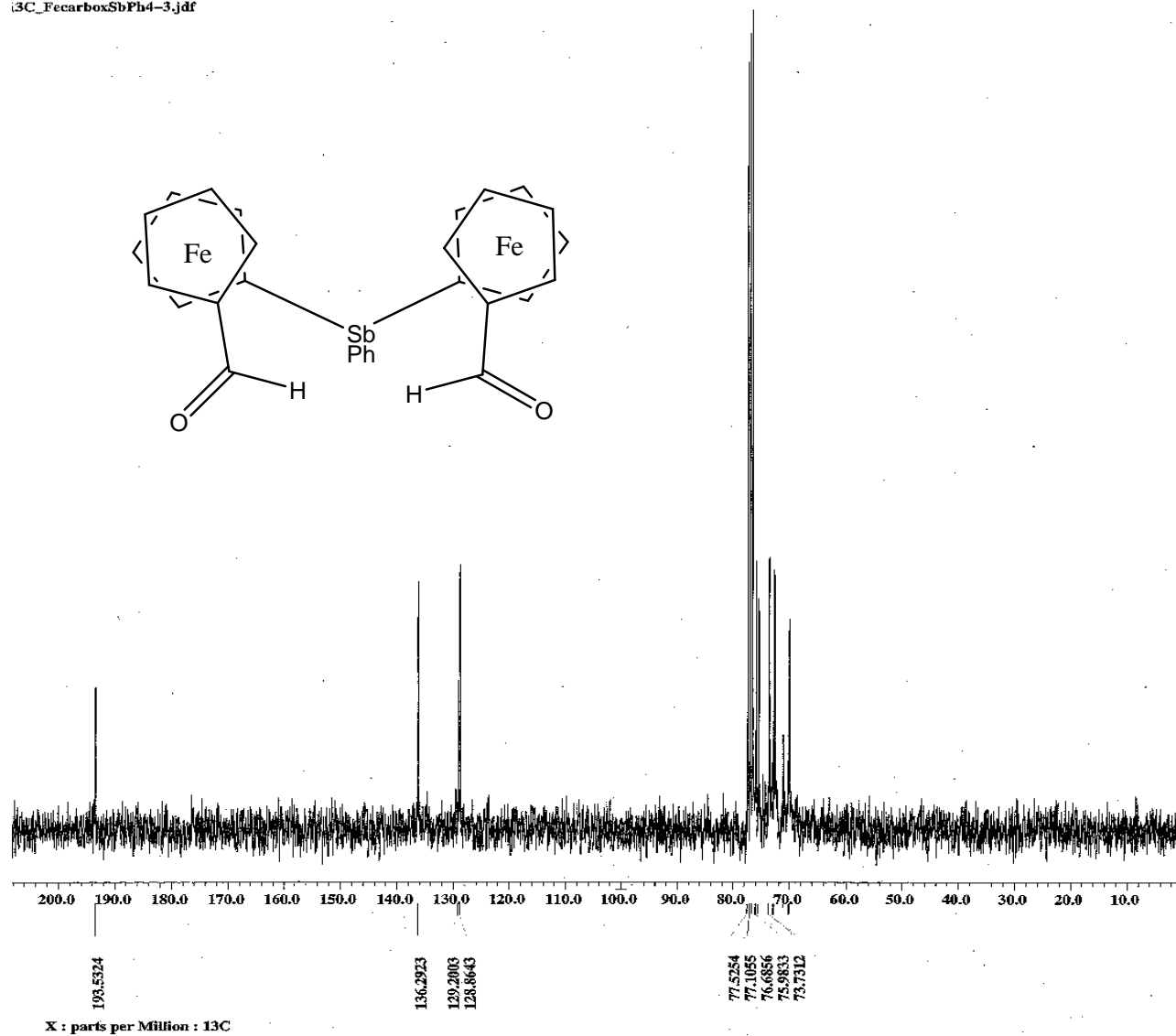
EM-FAB⁺ *m/z* (%): 490 (100%) [M]^{·+}, 472 (2%) [M- H₂O]^{·+}, 413 (6%) [M-C₆H₅]^{·+}, 394 (26%) [M-(H₂O, C₆H₅)]^{·+}, 275 (10%) [SbPh₂]^{·+}.

Fenil bis (1'-formil) ferrocenil estibina 18

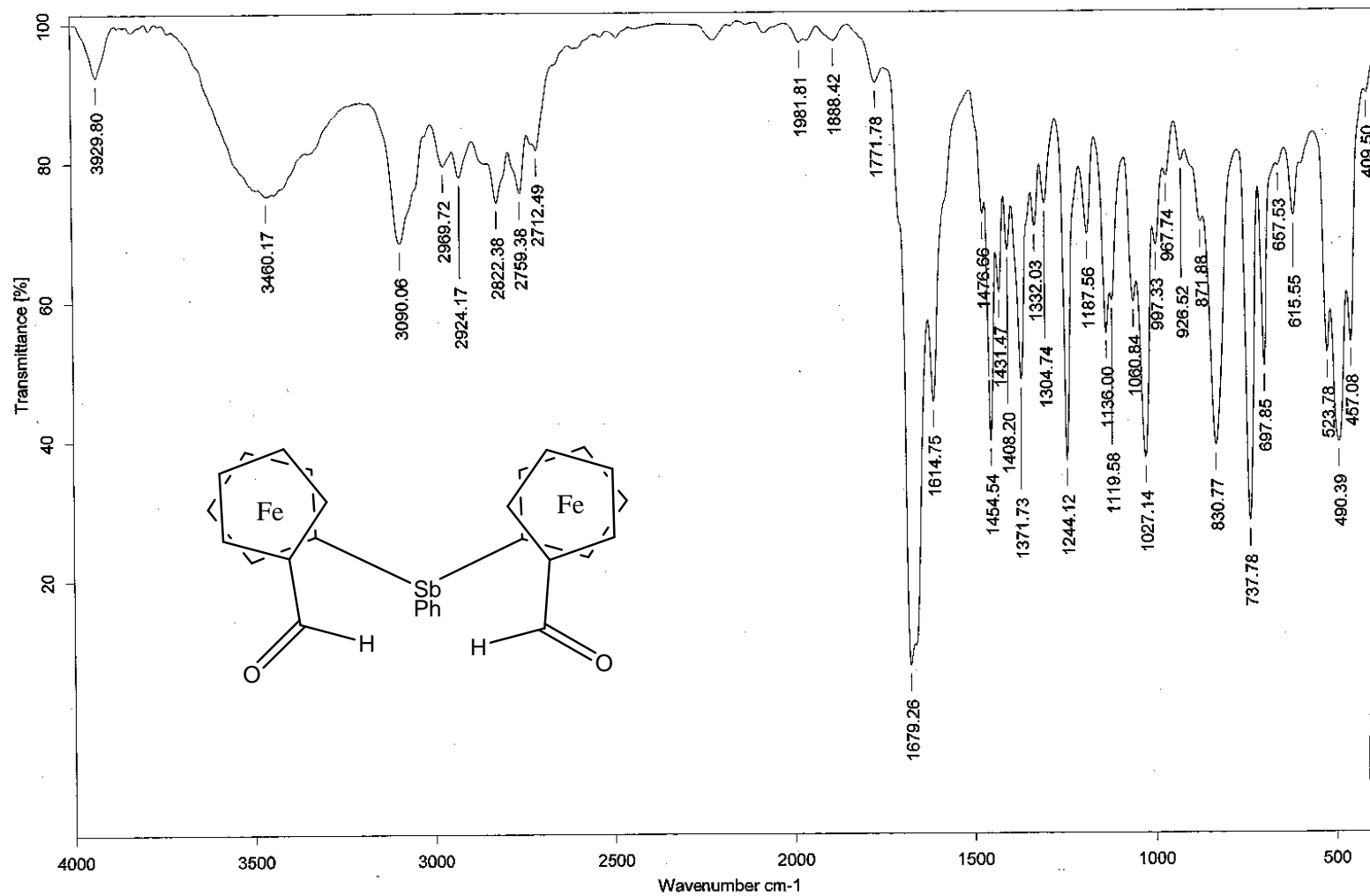
1H_FecarboxSbPh4.3



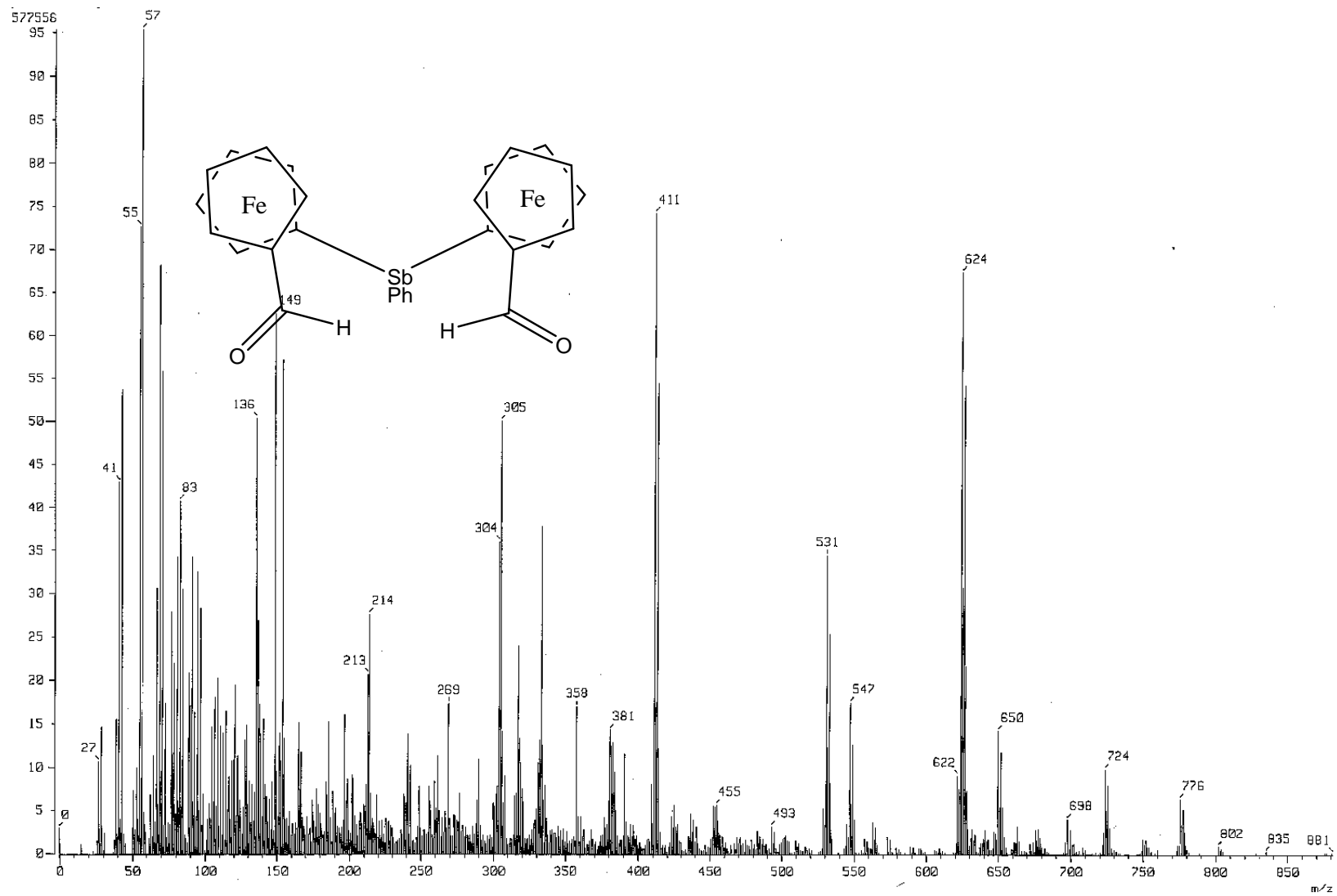
RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz; δ : ppm): 4.23 (d, 2H, J = 1.65 Hz, C₅H₄), 4.24 (d, 2H, J = 1.65 Hz, C₅H₄), 4.66 (d, 2H, J = 1.65 Hz, C₅H₄), 4.42 (d, 2H, J = 1.65 Hz, C₅H₄), 7.37-7.59 (m, 2H, C₆H₅), 9.78 (s, 1H, CHO).



RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ : ppm): 70.10 (C_5H_4), 70.28 (C_5H_4), 72.76 (C_5H_4), 72.94 (C_5H_4), 75.98 (C_5H_4 -Sb), 76.05 (C_5H_4 -CHO), 136.37 (C_6H_5 -Sb), 193.53 (CHO).

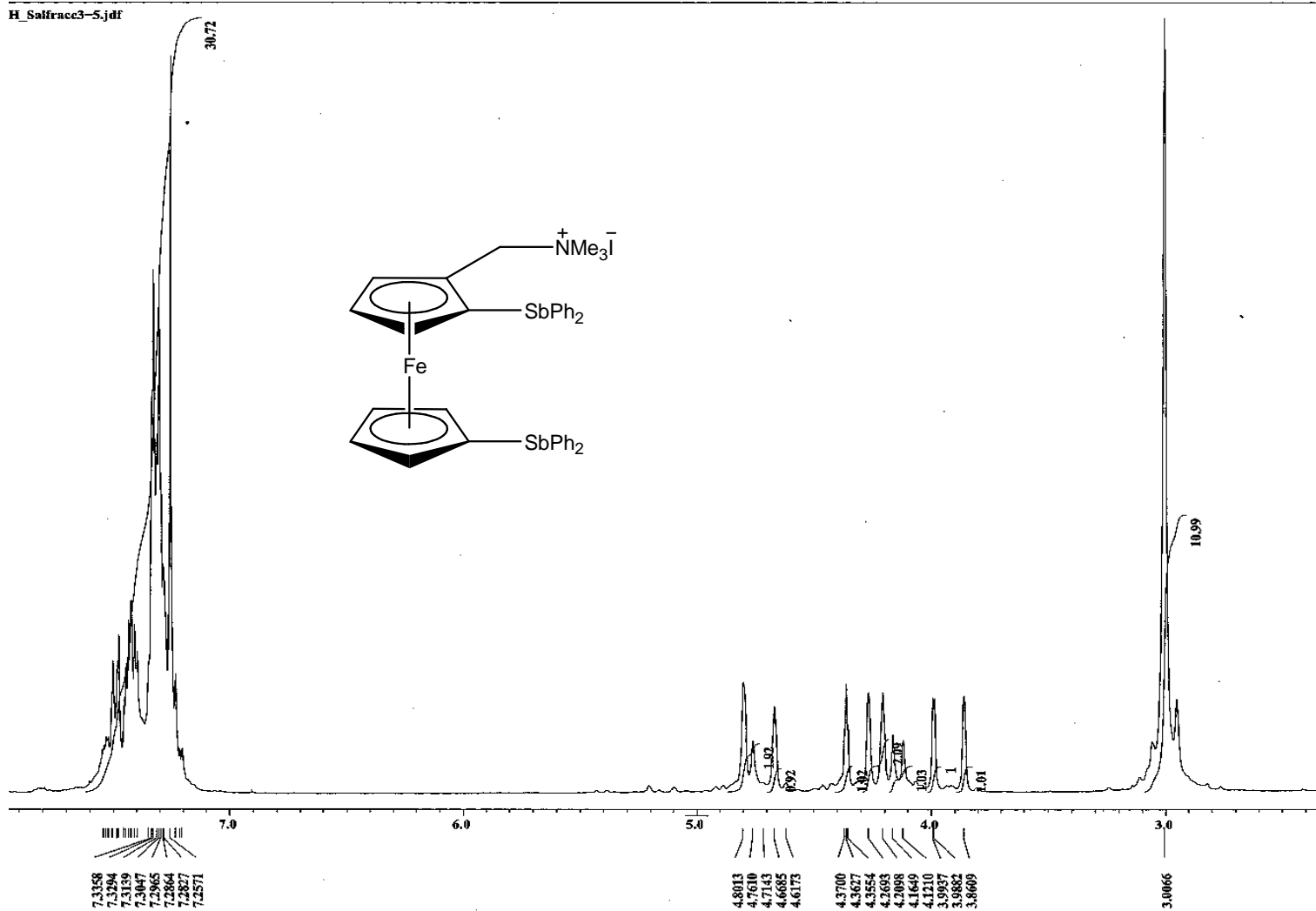


IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3090 (C–H aromático), 2969 (C–H, Cp), 2924.17 (CHO), 1679.26 (C=O), 523(inclinación del anillo Cp), 490 (estiramiento Fe-Cp), 457 (Sb–C).



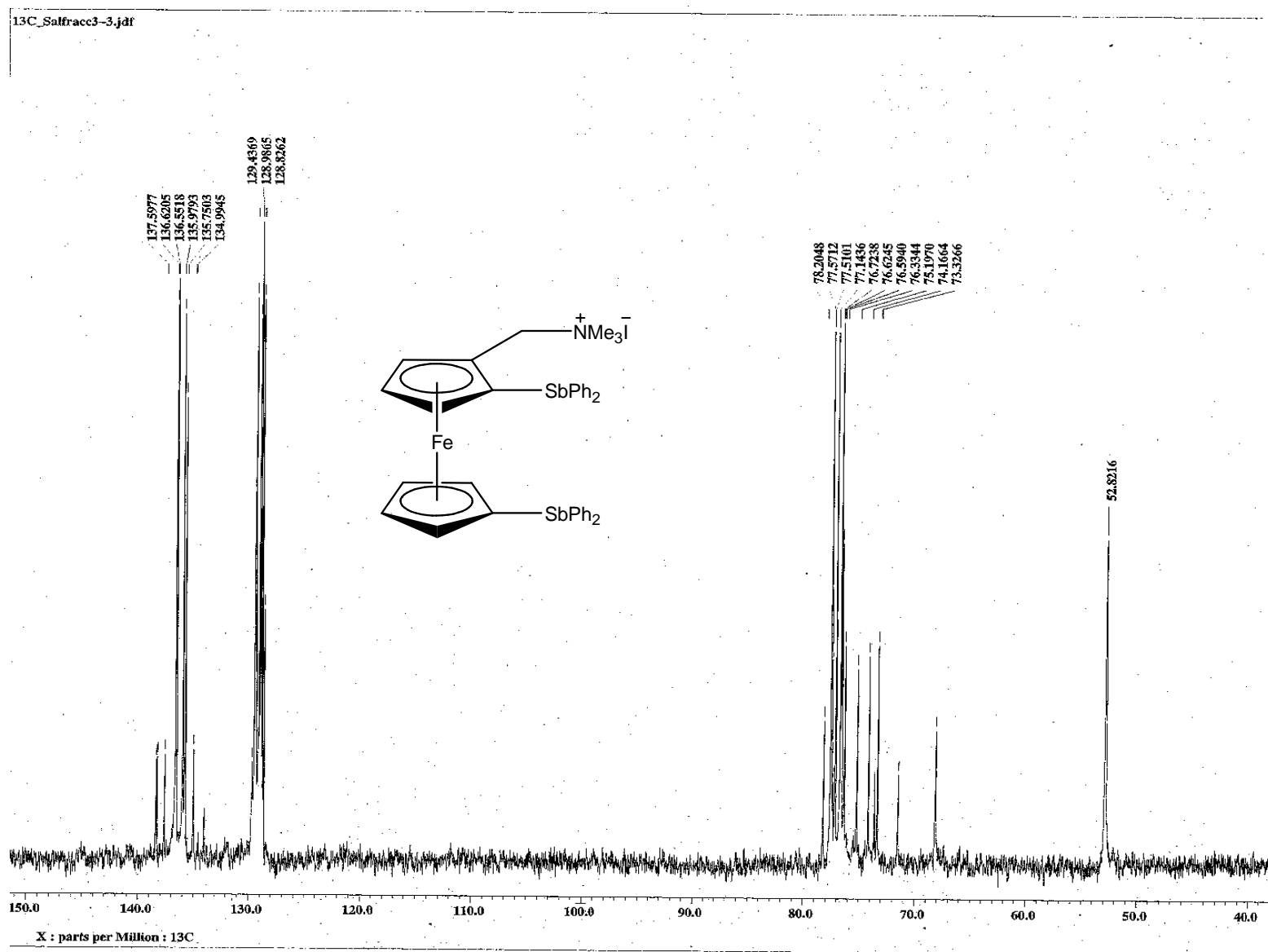
EM-FAB⁺ *m/z* (%): 616 (65%) [M]⁺, 411 (54%) [M-FcCHO]⁺, 124 (15%) [FcCHO]⁺, 29 (25%) [CHO]⁺

Yoduro de 1,1'-(difenilestibinil)-2-(N,N,N-trimetilaminometil)ferroceno **21**

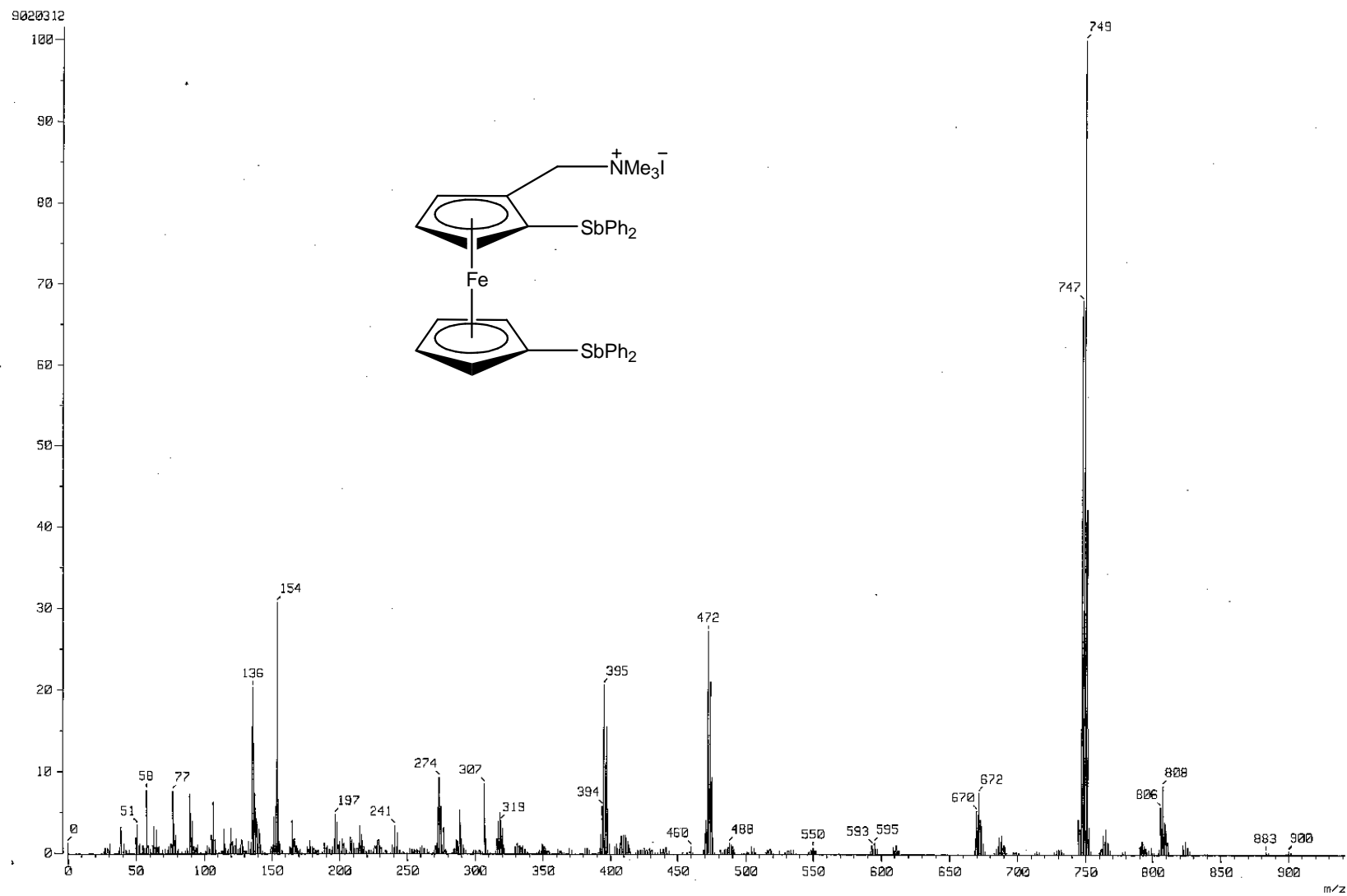


X : parts per Million : 1H

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 3.99 (d, 2H, C_5H_4), 4.37 (t, 2H, C_5H_4), 4.76 (d, 2H, C_5H_4), 4.8 (d, 2H, CH_2), 7.27-7.60 (m, 20H, C_6H_5).

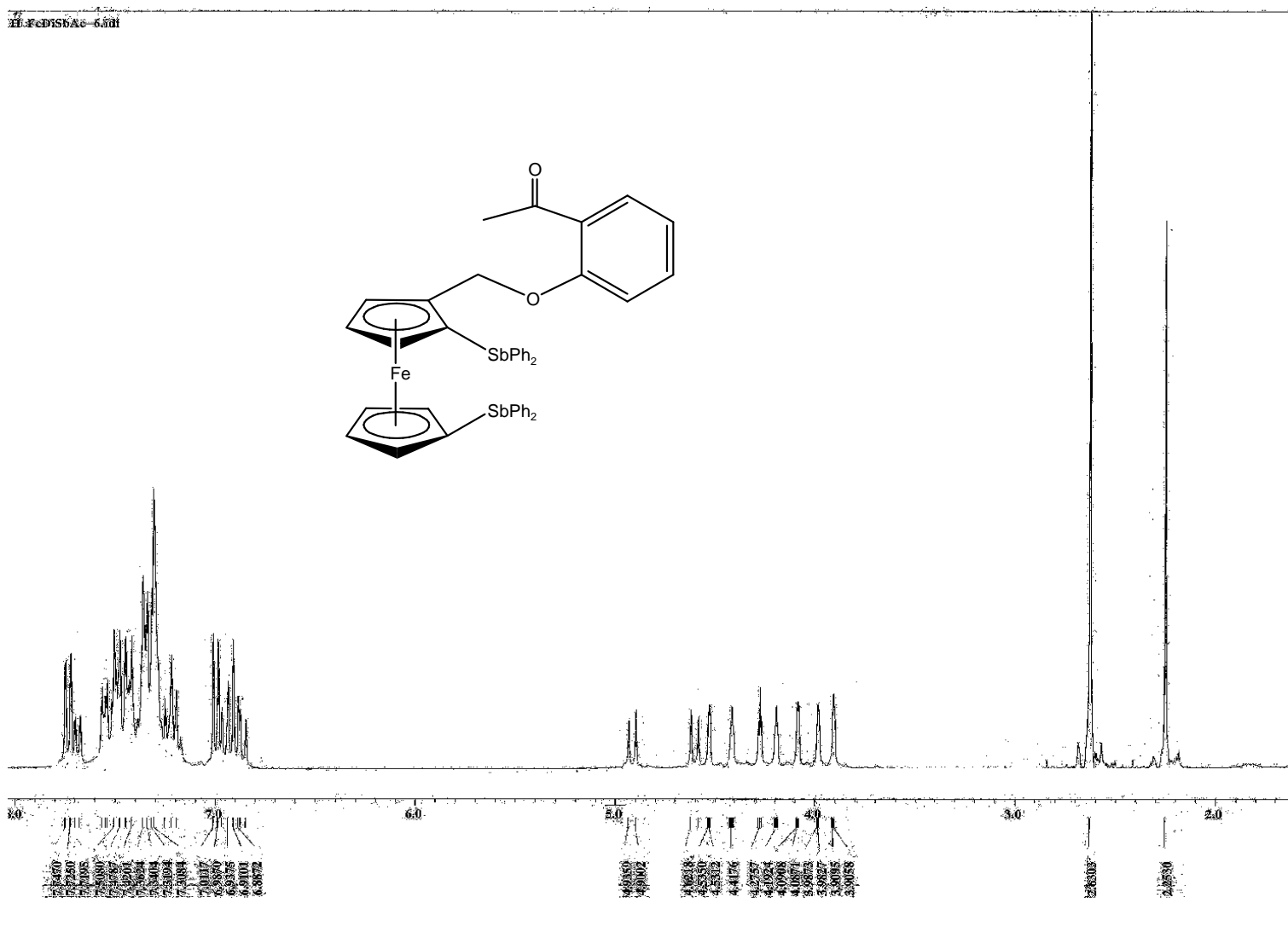


RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , δ : ppm): 74.16 (C_5H_4), 75.19 (C_5H_4), 76.33 (C_5H_4), 76.72 (C_5H_4), 77.57 (C_5H_4 -Sb), 78.20 (C_5H_4 -Sb), 137.59 (C_6H_5 -Sb), 138.37 (C_6H_5 -Sb).



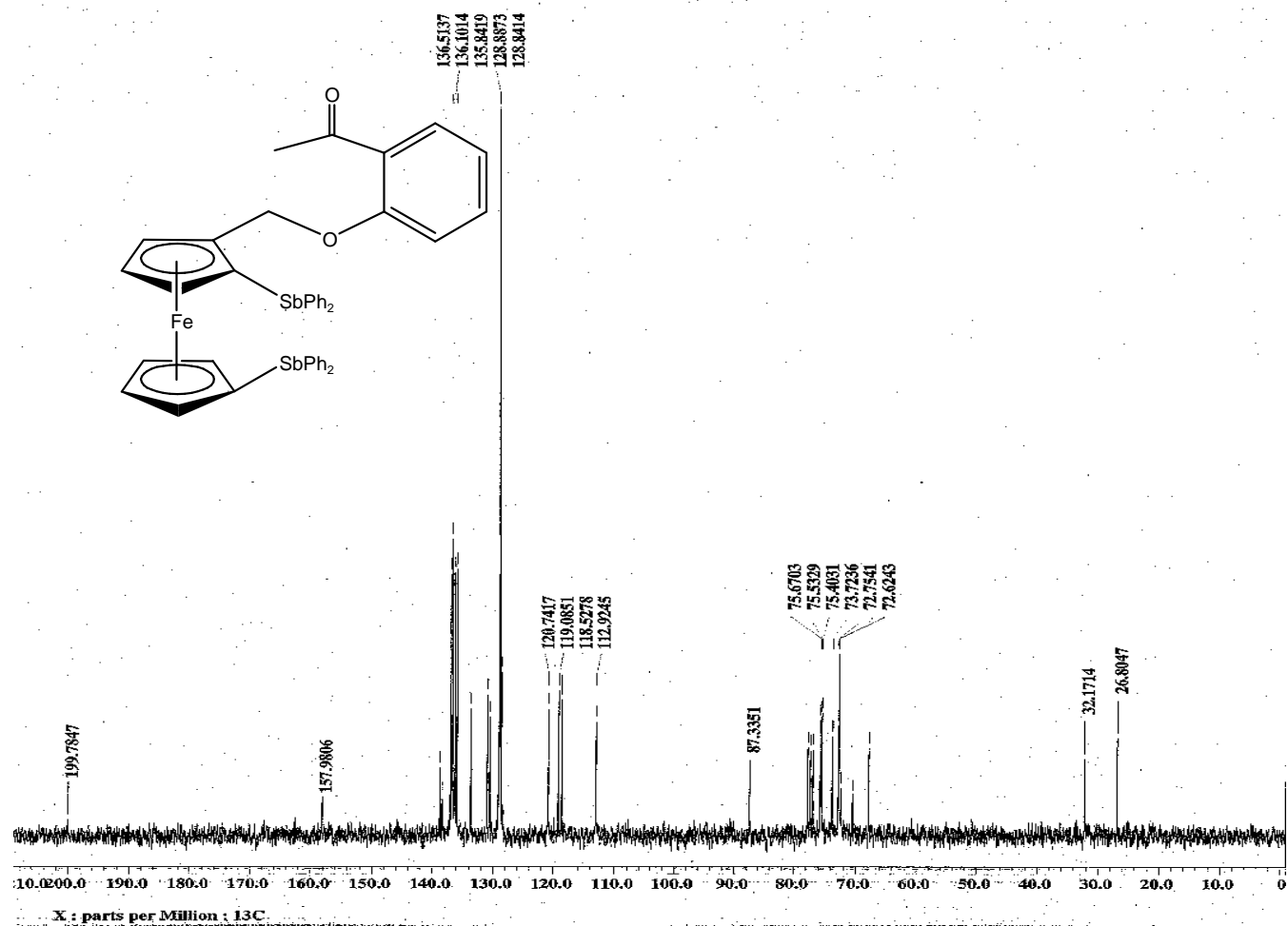
EM-FAB+ m/z (%): 808 (10%) [M-I]⁺, 749 (100%) [M-NC₂H₆]⁺, 672 (8%) [M-C₆H₅]⁺, 472 (25%) [M-SbPh₂]⁺.

Yoduro de 1,1'-(difenilestibinil)-2-(N,N,N-trimetilaminometil)ferroceno **21**

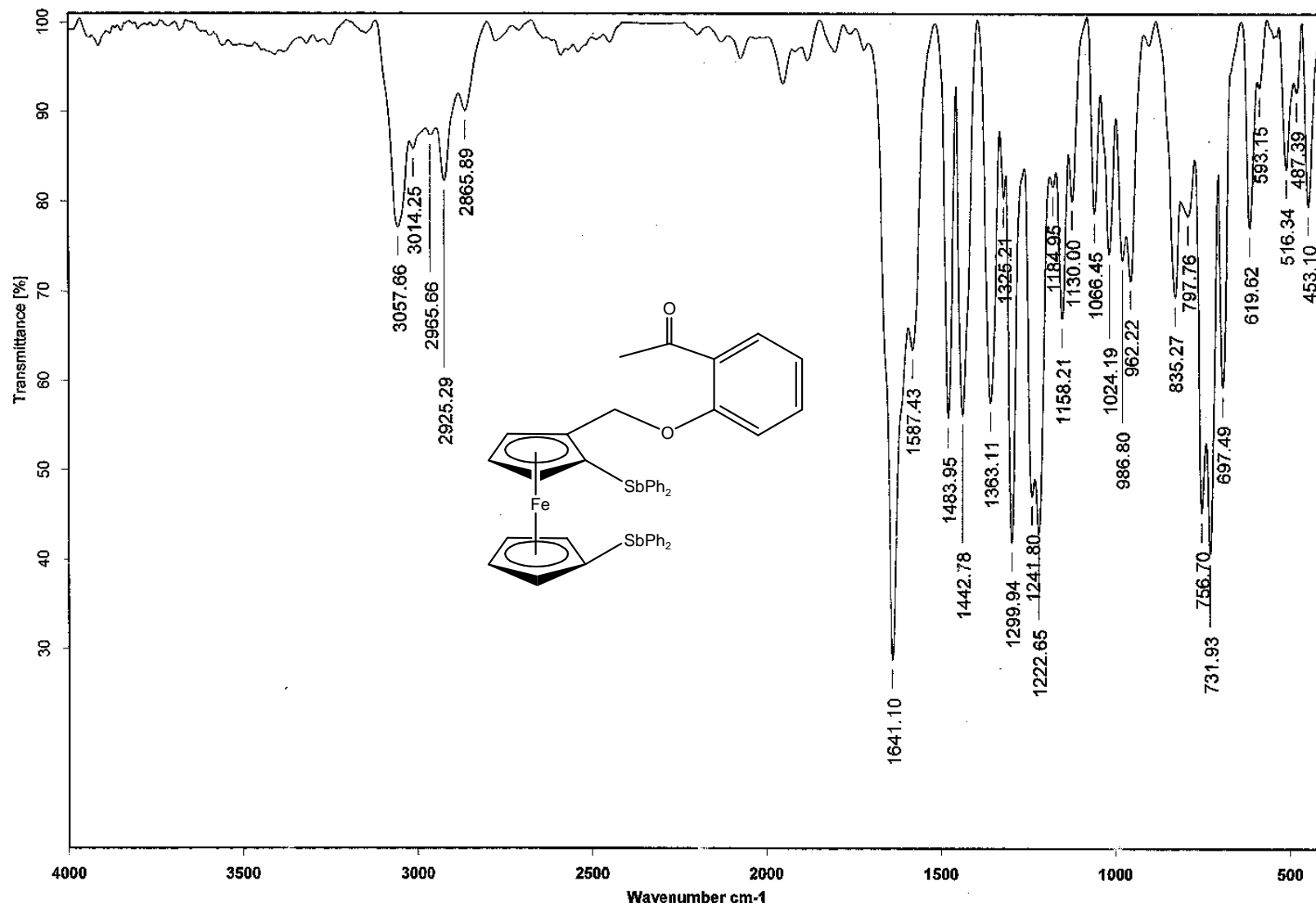


RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz; δ : ppm): 2.63 (3H, s, CH_3), 4.27 (1H, t, C_5H_3), 4.53 (1H, s, CH, C_5H_3), 4.62 (1H, d, J = 15 Hz, CH_2), 4.93 (1H, d, J = 15 Hz CH_2), 6.91-7.74 (24H, m, C_6H_4 , C_6H_5).

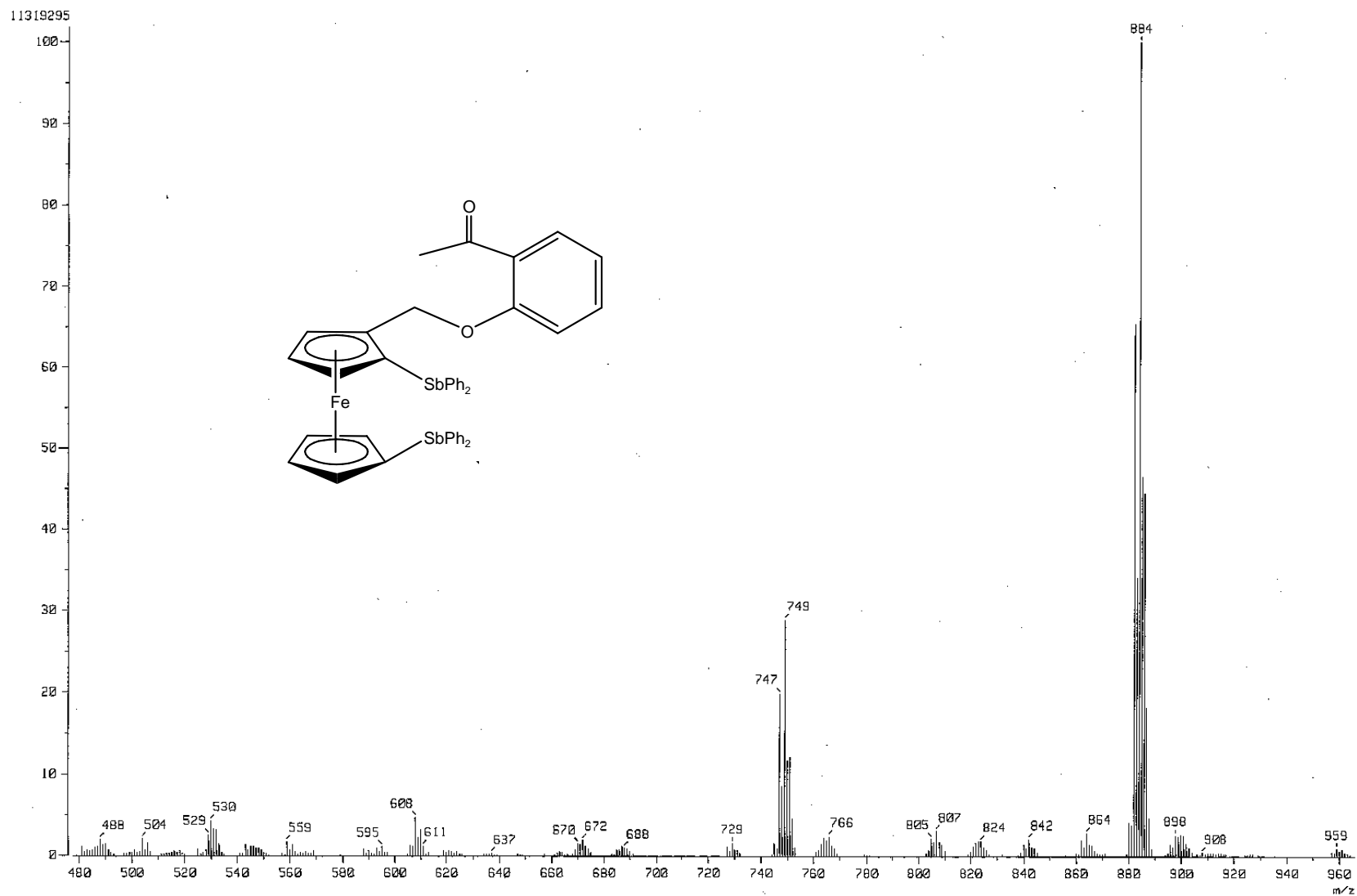
13C_FeDiSbAc-5.jar



RMN ¹³C {¹H} (CDCl₃, 75 MHz; δ: ppm): 87.35 (C₅H₃-Sb), 75.67 (C₅H₄-Sb), 162.50 (C₆H₅-Sb), 158.06 (C₆H₅-Sb), 32.17 (CH₃), 157.98(C=O).

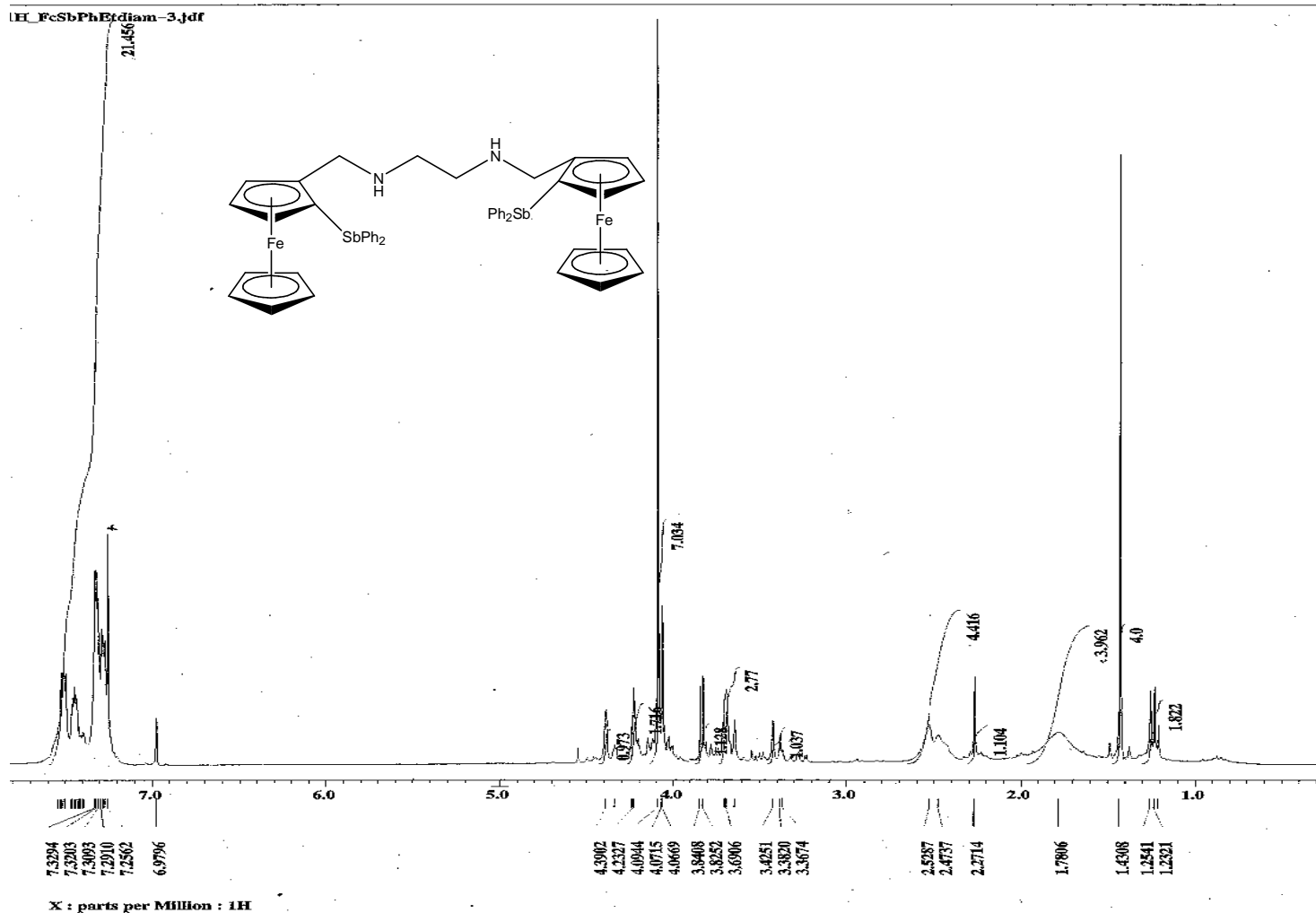


IR (ν cm⁻¹): 3057 (C-H aromático), 1641 (C=O), 516 (inclinación del anillo Cp), 487 (estiramiento Fe-Cp), 453 (Sb-C).



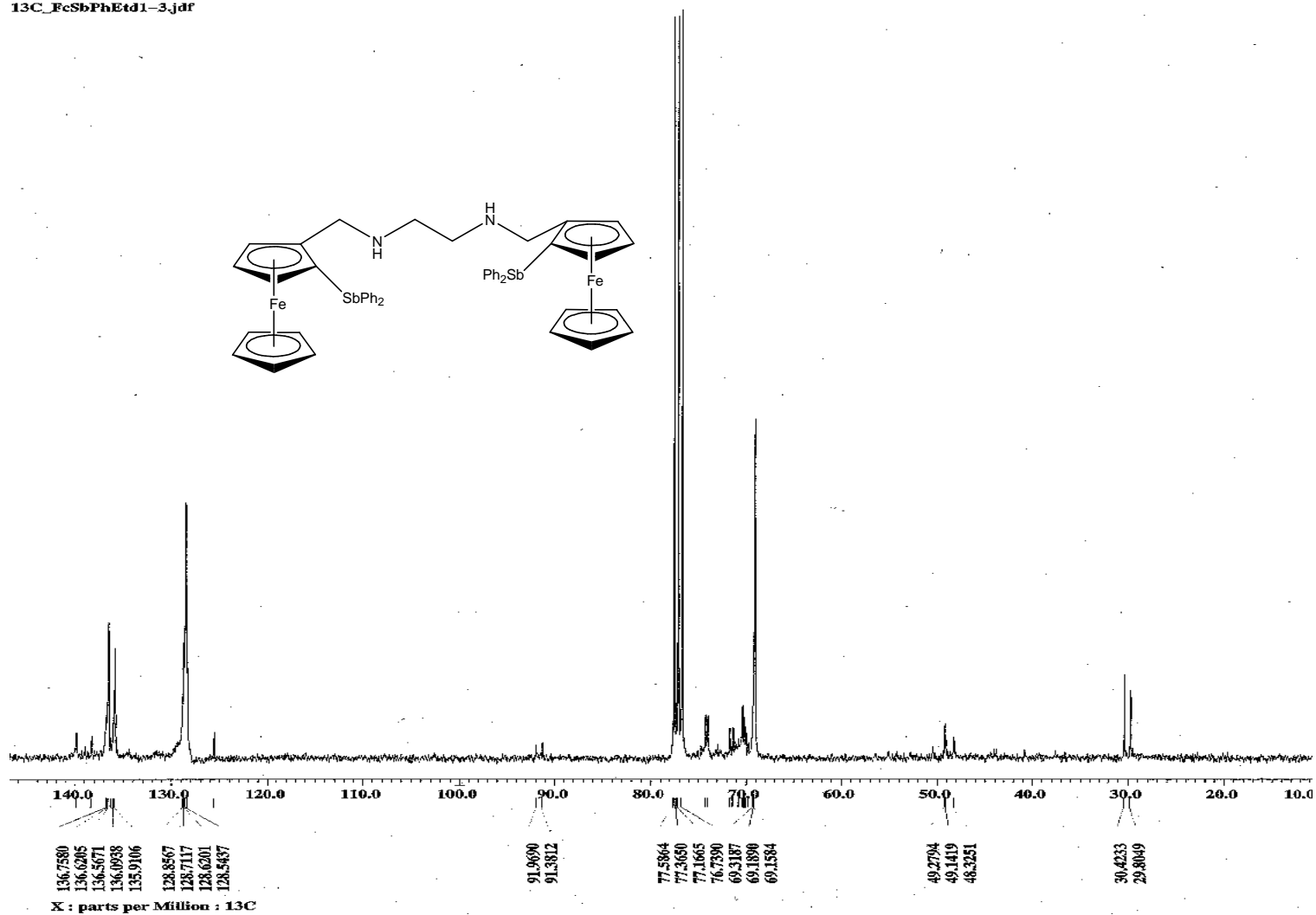
EM-FAB⁺ *m/z* (%): 884 (100%) [M]⁺, 749 (29%) [M-C₇H₅O₂]⁺, 472 (20%) [M-SbPh₂]⁺, 199 (43%) [C₁₁H₁₀Fe]⁺.

N¹,N²-bis {2-(difenilestibinil) ferrocenilmetil} etilendiamina **25**

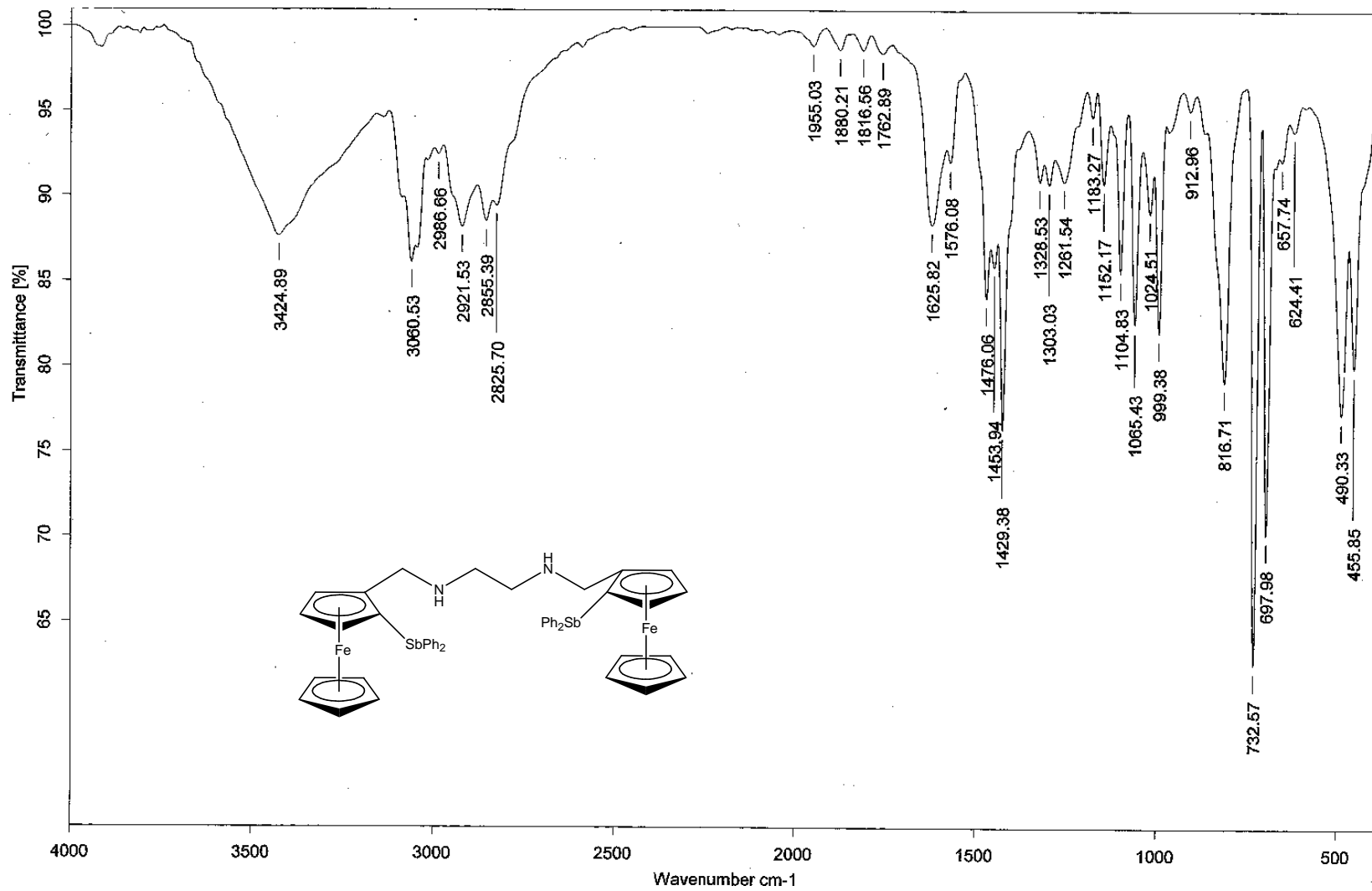


RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm): 1.78 (4H, d, CH₂-NH), 2.50 (2H, b, NH), 3.84 (2H, d, J = 12 Hz, CH₂), 4.07 (5H, s, C₅H₅), 7.25-7.33 (20H, m, C₆H₅).

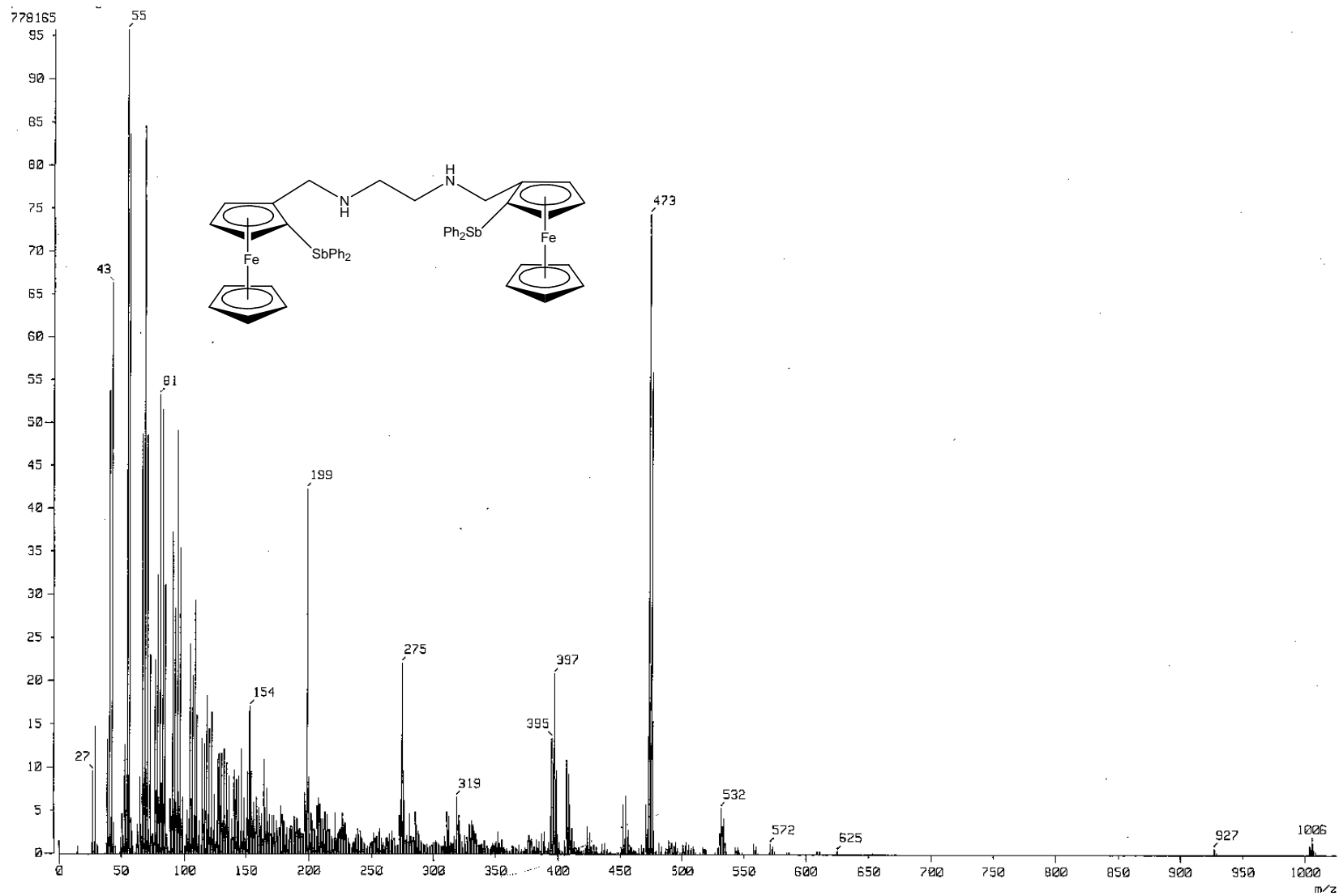
13C_FcSbPhEtd1-3.jdr



RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl_3 , 75 MHz; δ : ppm): 29.80 (CH_2), 30.42 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2$), 69.15 (C_5H_5), 70.24 (C_5H_3), 71.52 (C_5H_3), 74.16 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 136.59 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 140.57 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$).

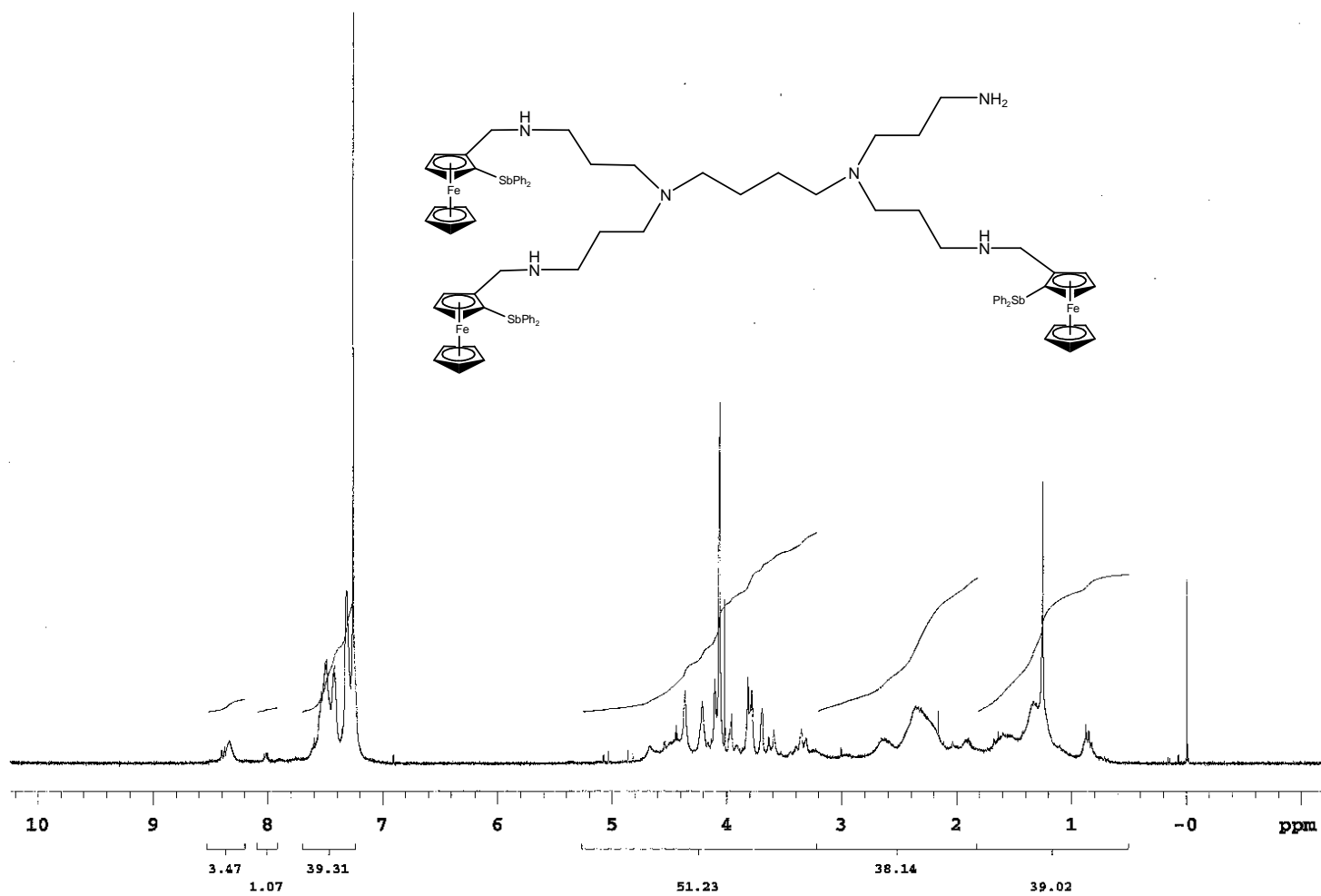


IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3060.53 (C-H aromático), 1625.82 (N-H), 498 (inclinación del anillo Cp), 486 (estiramiento Fe-Cp), 455.85 (Sb-C).

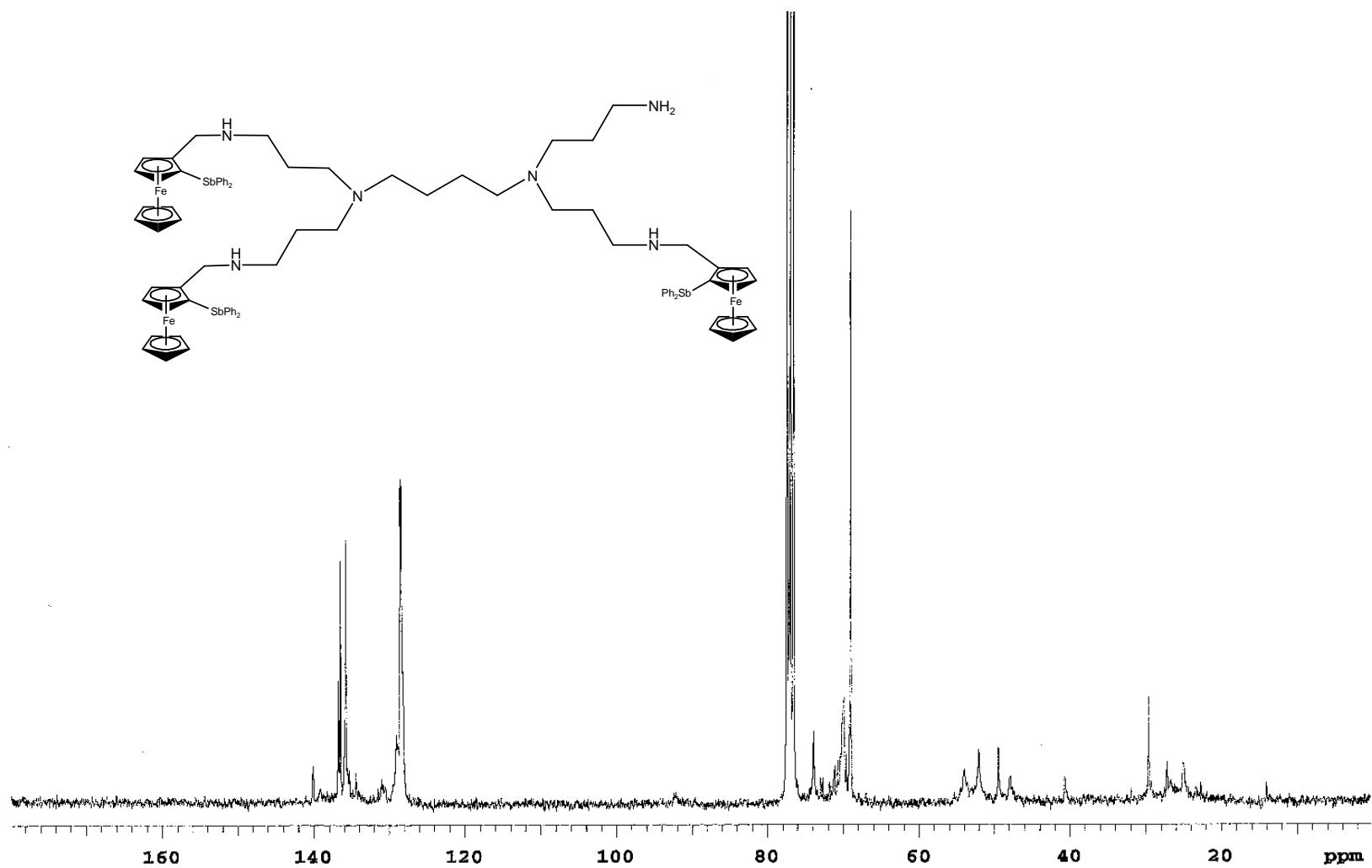


EM-FAB⁺ m/z (%): 1006 (3%) $[\text{M}]^+$, 532 (10%) $[\text{M}-\text{FcSbPh}_2]^+$, 473 (100%) $[\text{M}-\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_6]^+$.

tris-N¹,N¹,N²{ 1-(difenilestibinilferrocenil)metil]aminopropil-N²-aminopropil-1,4-butanodiamina **27**

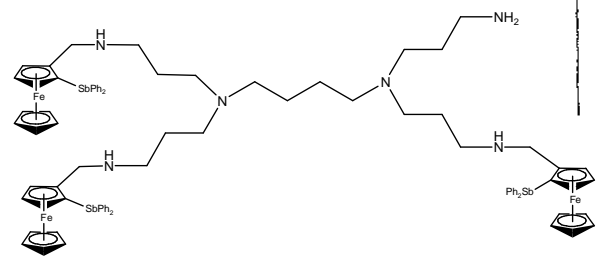
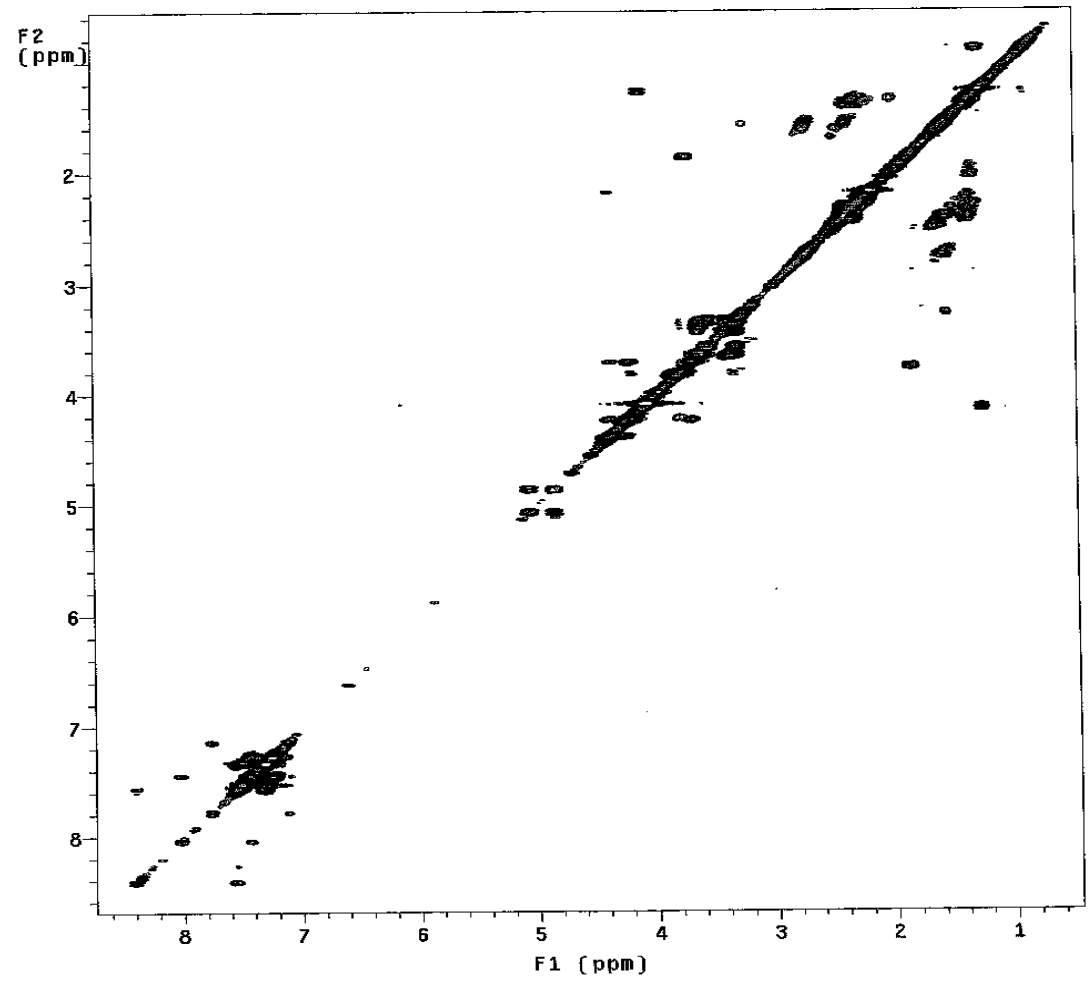
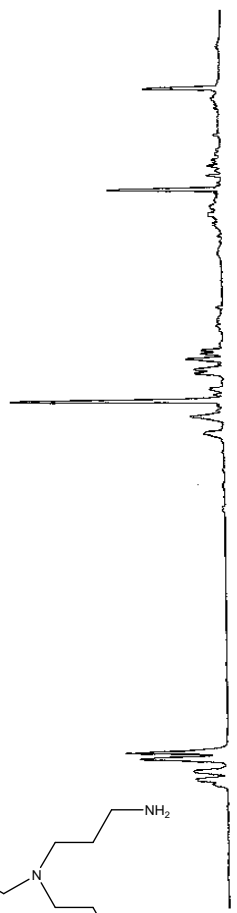
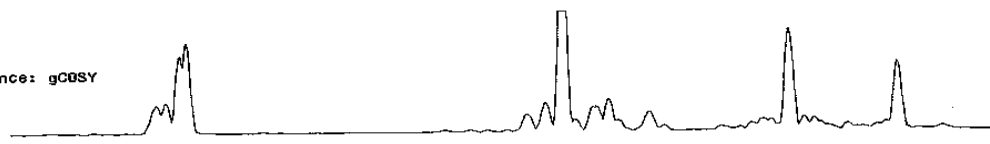


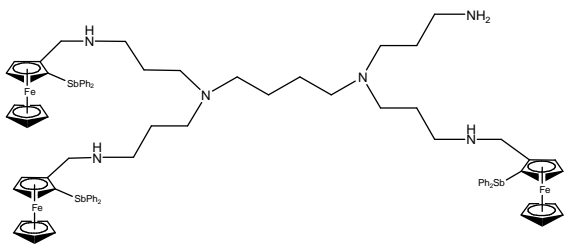
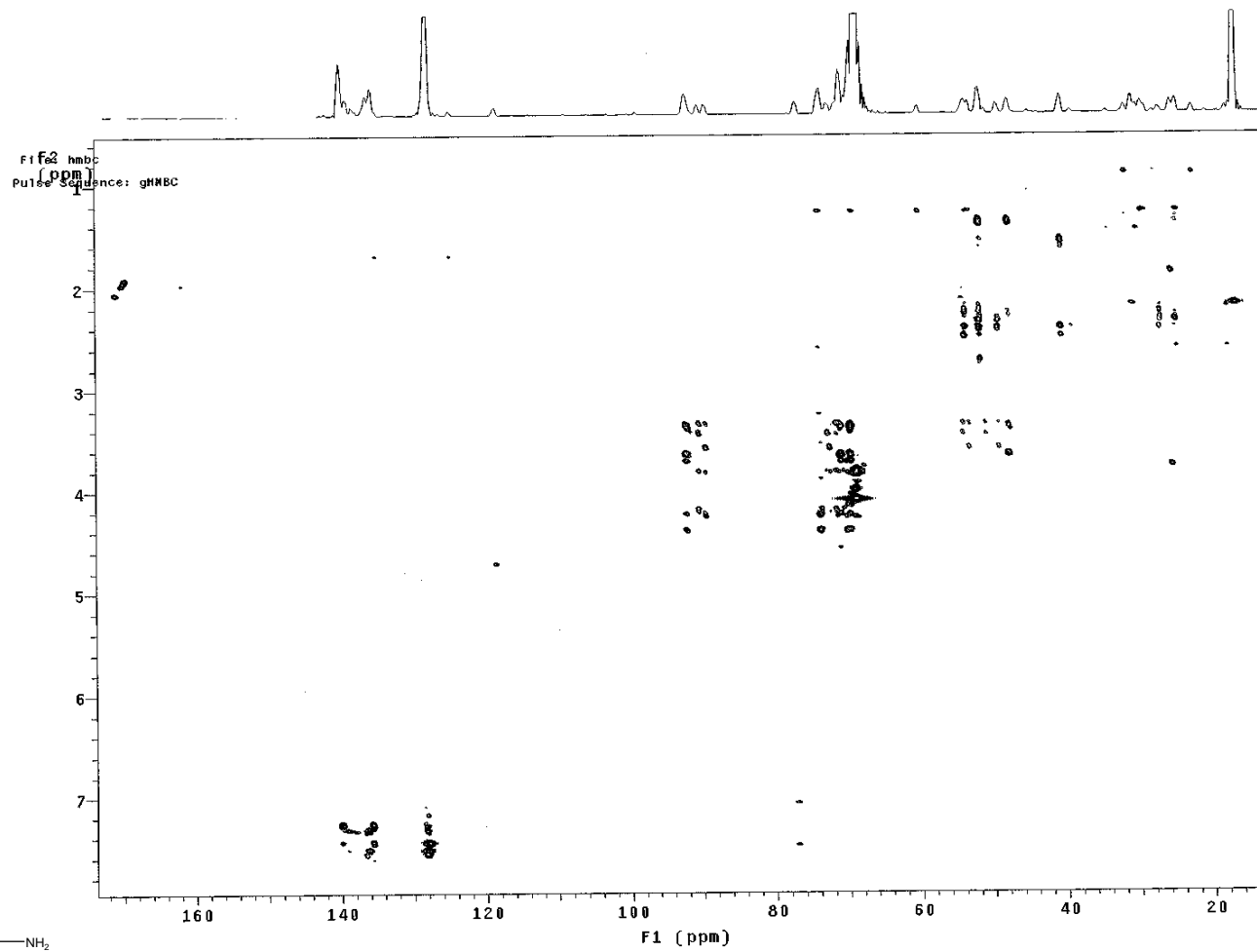
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm): 1.22 (4H, d, CH₂), 2.08 (2H, b, NH), 3.63 (5H, s, C₅H₃), 4.74 (2H, d, C₅H₃), 7.25-7.42 (m, 40H, C₆H₅).



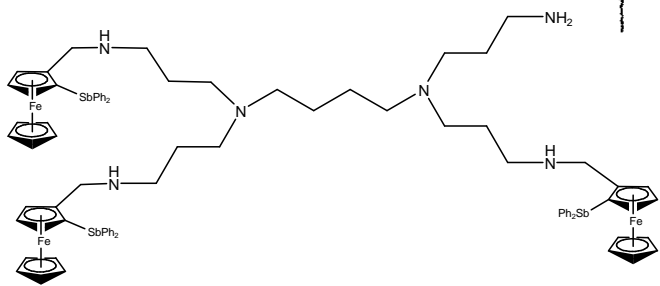
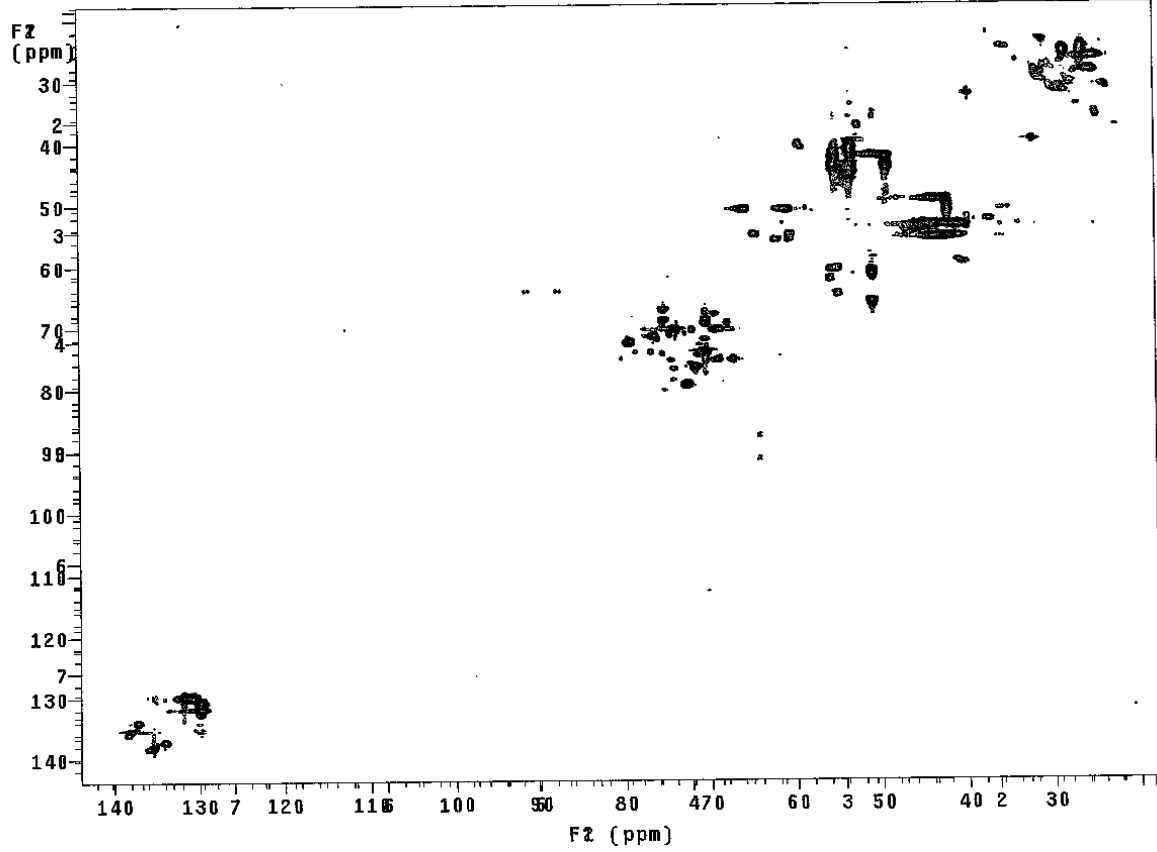
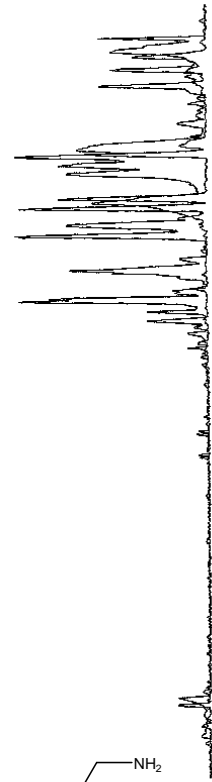
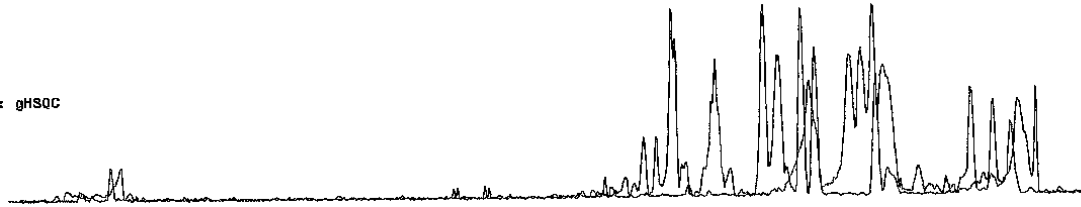
RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz; δ : ppm): 52.82 (CH_2), 68.09 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-CH}_2$), 71.46 (C_5H_3), 72.52 (C_5H_3), 73.09 (C_5H_3), 76.33 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{-Sb}$), 78.24 ($\text{C}_5\text{H}_3\text{-Sb}$), 137.61 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$), 138.37 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Sb}$).

File: cosy
Pulse Sequence: gCDSY





File: hsqc
Pulse Sequence: gHSQC



157