



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

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

**“HOMO-DIMERIZACIÓN DE COMPLEJOS
 η^4 -[Fe(CO)₃] DE VINIL CETENAS”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. DIEGO ALEJANDRO RESÉNDIZ LARA



TUTOR: DRA. MA. CARMEN V. ORTEGA ALFARO
ADSCRITA AL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

MÉXICO, D.F. ENERO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

H. Jurado

PRESIDENTE	Dra. Erika Martin Arrieta
VOCAL	Dra. Verónica García Montalvo
VOCAL	Dra. Virginia Montiel Palma
VOCAL	Dr. José Gustavo Ávila Zárraga
SECRETARIO	Dra. Susana Porcel García

El presente trabajo se realizó en el Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica en el Laboratorio de Precursores Organometálicos y Nanopelículas del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de la Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados en el International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT/Simposio Latinoamericano de Coordinación y Organometálica, que se llevó en Huatulco, Oaxaca, México del 13 al 17 de octubre de 2013.

Los resultados obtenidos en este trabajo también fueron presentados en el simposio “Impacto de la Química de Coordinación en 100 años” para conmemorar el centenario del Premio Nobel a Alfred Werner que se llevó a cabo en la Facultad de Química en Ciudad Universitaria, México, D.F., el 3 y 4 de diciembre de 2013.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México

“Por mi raza hablará el espíritu”

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)

Que sin el apoyo económico brindado este trabajo no hubiera sido posible.

(No. de Registro 410126)

A los proyectos CONACyT 129855 y DGAPA IB200312.

Por el apoyo otorgado para el proyecto de investigación.

A los miembros del H. Jurado

Agradezco sinceramente porque sus aportaciones mejoraron notablemente este trabajo.

A la Dra. María del Carmen V. Ortega Alfaro

Por brindarme la libertad de que mi curiosidad diera forma a esta tesis, que costó mucho sacrificio y trabajo, proyecto del que me siento satisfecho y orgulloso.

**Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano, Dr. José G. López Cortés
y a la Dra. Pilar Carreón Castro**

Por todo el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

A los técnicos de los departamentos de Infrarrojo, Espectrometría de Masas, Difracción de Rayos-X y por el apoyo en el manejo del Software.

**Q.F.B. Rocío Patiño, I.Q. Luis Velazco, Dr. Javier Pérez y Dr. Alfredo Toscano del
Instituto de Química, además al Sr. Martín Cruz Villafañe del ICN.**

Por el apoyo técnico a la realización de esta tesis.

A Armando Cortés y Obdulia Sánchez, innegablemente sin ustedes este trabajo no hubiera visto la luz. Que las palabras no alcanzan para describir los momentos vividos, que tampoco son suficientes para agradecer todo su apoyo y cariño.

A Silvia Cruz y Dnéfetm García, por mantener la calidez de nuestra amistad durante todos estos años.

A Antonio Gómez y Alberto Ávila, por hacer de la maestría un lugar más feliz.

A Ricardo Corona, Isabel Alvarado, Jesús Suárez y Octavio Martínez, por esos jueves que salvaban toda mi semana.

A Mariana Lozano, Morelia López, Alejandro Gutiérrez, Alejandro Rivera y a todos mis compañeros del Inorgánica IV.

A Jenny Balam, Alfredo Rosas y Byron López por hacer del trabajo una actividad placentera, aunque tuvo sus bemoles. Agradezco de corazón todo lo que aprendí de ustedes y la amistad que surgió entre batas y matraces.

Dedicatorias

A mis padres, Olga Lara y Braulio Reséndiz,
su amor me abriga y su trabajo y sacrificio
son la esencia que impulsa y forja mi espíritu.

Poco se sabe
Juan Gelman

Yo no sabía que
no tenerte podía ser dulce como
nombrarte para que vengas aunque
no vengas y no haya sino
tu ausencia tan
dura como el golpe que
me di en la cara pensando en vos

A mis hermanos, Thalia y Braulio,
porque siempre nos reconocamos
no importando la distancia o cuánto cambiemos.
Ustedes complementan mi vida.

Écoute, je n'aime pas te faire la morale, mais je vais te donner un conseil qui te servira à jamais. Dans la vie tu rencontreras beaucoup de cons. S'ils te blessent, dis-toi que c'est la bêtise que le pousse à te faire du mal. Ça t'évitera de répondre à leur méchanceté. Car il n'y a rien de pire au monde que l'amertume et la vengeance... Reste toujours digne et intègre à toi-même.

Persepolis, la grand-mère de Marji à Marjane Satrapi.

Escucha, no me gusta sermonear pero te voy a dar un consejo que te servirá siempre. En la vida encontrarás a muchos imbéciles. Si te hieren, piensa que es su estupidez la que les empuja a hacerte daño. Así evitarás responder a su maldad. Porque no hay nada peor en el mundo que el rencor y la venganza... Mantente siempre digna e íntegra a ti misma.

Persépolis, la abuela de Marji a Marjane Satrapi.

Abreviaturas y símbolos

a	Ancha
Å	Amstrong
ATR	Attenuated Total Reflection
CCF	Cromatografía en capa fina
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
COSY	Correlation Spectroscopy
COT	Ciclooctatetraeno
Cp	Ciclopentadienilo
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
Cy	Ciclohexilo
δ	Desplazamiento químico
d	Doblete
D	Debye
DCC	Diciclohexilcarbhidimida
DMSO	Dimetilsulfóxido
E ⁺	Electrófilo
Et	Etilo
Et ₂ O	Dietil éter
eq	Equivalente
eV	Electronvolt
f	Fuerte
FAB ⁺	Fast Atom Bombardment
Fc	Ferrocenilo
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
FVT	Termólisis de alto vacío
g	Gramo
h	Constante de Planck
h	Hora
Hz	Hertz
HETCOR	Heteronuclear Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IE ⁺	Impacto electrónico
iPr	Isopropilo
IR	Espectroscopía de infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
κ	Indica que un ligante se une a heteroátomos o de forma puente no simétrica en complejos polinucleares
K	Kelvin
kcal	Kilocalorías

L	Ligante
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
μ	Indica que un ligante se une de forma puente
m	Multiplete
M	Ion molecular
md	Muy débil
mf	Muy fuerte
mm	Milimetro
Me	Metilo
MeOH	Metanol
min	Minutos
MHz	Megahertz
mmHg	Milímetros de Mercurio
mL	Mililitro
<i>n</i> Bu	Butilo
NEt ₃	Trietilamina
nm	nanómetro
Np	Neopentilo
Nu ⁻	Nucléofilo
OM	Orbital Molecular
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
Rf	Retention factor
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singulete
sa	Singulete ancho
t	Triplete
<i>t</i> Bu	Terbutilo
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
v	Número de onda
UV	Ultravioleta

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
–Cetenas como intermediarios de reacción	2
–Estructura de las cetenas	3
–Preparación de cetenas	5
–Reactividad de cetenas	6
–Cicloadición de cetenas.....	8
–Reactividad de cetenas con complejos organometálicos	10
–Cetenas coordinadas a metales de transición	12
–Preparación de complejos de cetena.....	13
–Reactividad de complejos de cetena	17
–Estructura de vinilcetenas	21
–Preparación de vinilcetenas	22
–Reactividad de vinilcetenas.....	23
–Complejos organometálicos de vinilcetena.....	26
3. Planteamiento del problema	38
4. Hipótesis	40
5. Objetivos	41
6. Análisis y discusión de resultados	42
–Síntesis de 1-ferrocenil-3-aril-2 <i>E</i> -propen-1-onas (ferrocenil chalconas)	42
–Síntesis de complejos [η^2 -1-ferrocenil-3-aril-2 <i>E</i> -propen-1-ona] de tetracarbonilhierro	54
–Síntesis de complejos [η^4 -1-ferrocenil-3-aril-vinilcetenas] de tricarbonilhierro	70
–Síntesis de nuevos complejos dinucleares de hierro (0) η^5 -vinilcetenas, η^3 -alil puenteados por la formación de un enlace C-C	89
7. Conclusiones	113
8. Sección experimental	114
9. Procedimiento experimental y datos espectroscópicos	116

1. Introducción

El estudio de intermediarios reactivos orgánicos sentó las bases para la fundación del área que actualmente se conoce como fisicoquímica orgánica; sin embargo, su aplicación más importante se encuentra dentro del área de la síntesis orgánica. Las investigaciones en este plano, no sólo se centran en especies tales como iones o radicales libres, sino también en otras como carbenos, bencinos y cetenas, todas ellas reconocidas a principios del siglo XX. Los métodos experimentales, así como los avances en los métodos computacionales han permitido realizar estudios más detallados sobre la generación, detección y entendimiento de estos intermediarios.

Las cetenas son sustratos que se han estudiado ampliamente, sobre todo como compuestos versátiles en síntesis orgánica desde su descubrimiento atribuido por Staudinger en 1905, y su estructura de dobles enlaces cumulénicos proveen un espectro único de reactividad que da lugar a un gran número de transformaciones de interés no sólo mecanístico, sino también sintético. Sin embargo, debido a su alta reactividad, la mayoría de las cetenas son preparadas *in situ*, y en muchos de los casos estos intermediarios son sólo sugeridos valiéndose de los productos de reacción obtenidos.

En este contexto, la química organometálica de los complejos de hierro es un área de creciente interés y de retos continuos, ya que una de sus aplicaciones se enfoca al estudio de la estabilización de especies reactivas como las cetenas, lo que permite un entendimiento estructural de estos sustratos orgánicos, al analizar de manera comprensiva el estudio de su reactividad, y este esfuerzo se dirige a su potencial aplicación en la obtención de productos de alto interés sintético.

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se describen los resultados de la obtención de una familia de complejos de tipo [Fe(CO)₃ η^4 -L] (L=ferrocenilvinilcetena) con grupos arilo 4-sustituídos, la cual se obtuvo a partir de una reacción de carbonilación en condiciones suaves de complejos [Fe(CO)₄ η^2 -L] (L=ferrocenilchalcona). El estudio de la reactividad de la familia de ferrocenilvinilcetenas de hierro (0) conllevó a la formación de una familia novedosa de complejos dinucleares de hierro de valencia mixta, en la cual un fragmento [Fe₂(CO)₅] se coordina de modo η^5 -heteropentadienilo abierto y de modo η^3 -alilo, ambos fragmentos unidos por la formación de un nuevo enlace C-C.

2. Antecedentes

-Cetenas como intermediarios reactivos de reacción-

Las cetenas son únicas entre la familia de los cumulenos, las cuales tienen una fuerte tendencia a dimerizar entre sí. Desde su descubrimiento, las cetenas han mantenido una identidad única, y poseen una amplia gama de usos, no sólo en su aplicación como dímeros de cetena en el proceso del fortalecimiento del papel (actuando como agentes hidrofóbicos) o en la manufactura de ácido acético, sino también en aplicaciones farmacéuticas vitales tales como la preparación de antibióticos como las β -lactamas.

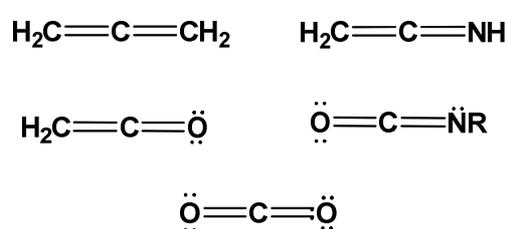


Figura 1. Ejemplos de moléculas de la familia de cumulenos

Los cumulenos son una amplia clase de compuestos, que incluyen a especies como las cetenas, alenos, ceteniminas e isocianatos (figura 1), así como sus análogos donde el átomo de carbono es reemplazado por silicio o germanio; el oxígeno por azufre o selenio, e incluso el nitrógeno por fósforo o arsénico. El patrón distintivo de

enlace de los cumulenos consiste de un átomo central con hibridación sp con enlaces dobles a otros átomos con hibridación sp o sp^2 , dentro del cual se encuentra el dióxido de carbono, CO_2 , cuya falta de reactividad es uno de los motivos principales del calentamiento global.¹

Las cetenas pertenecen a la primera generación de intermediarios reactivos, juntos con los carbocationes, los carbaniones, los radicales libres y los carbenos. Además son los miembros de la familia de cumulenos que han sido estudiados más intensamente, con muchas aplicaciones sintéticas útiles. Las cetenas fueron reconocidas por primera vez en 1905, cuando la difenilcetena, un ejemplo estable y aislable, fue obtenida por deshalogenación de bromuro de α -bromodifenilacetilo. Después de este suceso, se descubrió vertiginosamente el papel de las cetenas como intermediarios reactivos, siendo la cicloadición su reacción más característica, por su aplicación en la formación de β -lactamas.

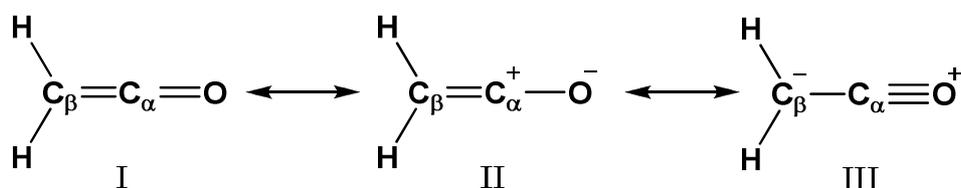
En la literatura se podrá encontrar una inspección comprensiva de las cetenas, así como revisiones y actualizaciones de varios aspectos de su química, incluyendo su historia, reacciones de cetenas catalizadas con bases de Lewis, cicloadiciones formando β -lactamas,

¹ Tidwell, T. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5778-5785.

formación de bis- β -lactamas a partir de bis(cetenas), reacciones de heterodimerización enantioselectivas de cetenas, y el mecanismo de hidratación de cetenas.² Es prudente advertir que el estudio aquí descrito no pretende abarcar lo anteriormente recabado, sino que describirá de forma general la estructura, preparación y reactividad general de cetenas y vinilcetenas orgánicas así como su relación con complejos organometálicos.

-Estructura de las cetenas-

La reactividad de cetenas puede racionalizarse por la polarización de la molécula. Las estructuras resonantes para la cetena (I-III) sugieren que la cetena posee una carga negativa sustancial sobre el oxígeno y C _{β} ; mientras que una carga positiva se localiza en el C _{α} (Esquema1).³



Esquema 1. Estructuras resonantes de la molécula de cetena.

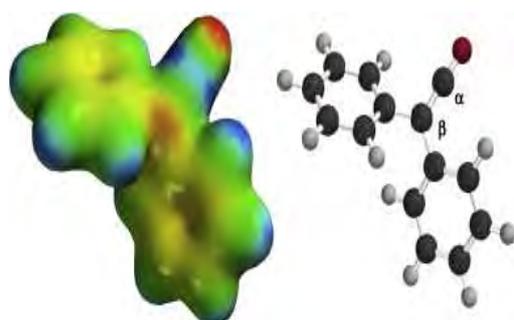


Figura 2. Mapa de densidad electrónica de difenilcetena; rojo=riqueza electrónica, azul=deficiencia electrónica

Estas estructuras resonantes fueron usadas para explicar el momento dipolar de la cetena (1.45 D), el cual es menor en comparación al momento dipolar del formaldehído (2.27 D) y de la acroleína (3.04 D), sugiriendo una carga negativa sobre el C _{β} de la cetena y la posibilidad de menos carga negativa sobre el oxígeno de la cetena (Figura 2), hecho contrario a la carga del oxígeno en la mayoría de cetonas y aldehídos.

² Allen, A. D.; Tidwell, T. T. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7287–7342 y referencias ahí citadas.

Allen, A. D.; Tidwell, T. T. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1081–1096

³ Para mayor información estructural y reactividad de cetenas. Tidwell, T. T. *Ketenes II*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**.

Las propiedades únicas de las cetenas derivan de su estructura cumulénica. El orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, por sus siglas en inglés) se encuentra perpendicular al plano de la cetena y el orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO, por sus siglas en inglés), se encuentra sobre el plano de la cetena (Figura 3). Como consecuencia, se espera que los electrófilos ataquen a las cetenas sobre el átomo de oxígeno o perpendicular al plano de la cetena sobre C_β y que los nucleófilos se acerquen sobre el plano de la cetena C_α.⁴

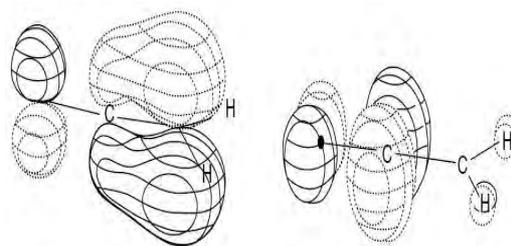


Figura 3. Orbitales moleculares frontera de la molécula de cetena. HOMO (izquierda) v LUMO (derecha)

Una colección amplia de cetenas sintetizadas, permitió su estudio sistemático y una de las conclusiones es que las cetenas pueden ser estabilizadas por sustituyentes conjugados o voluminosos. Por ejemplo, los efectos estéricos sobre C_β estabilizan a la cetena ya que favorecen la protección de los sitios reactivos de la molécula, este factor contribuyó a la estabilidad de difenilcetena. Un estudio computacional publicado en 1991 contribuyó al conocimiento de que las cetenas son estabilizadas por sustituyentes electropositivos, y que hay una relación inversa de la estabilización de cetenas con sustituyentes electronegativos.⁵

Los sustituyentes ejercen fuertes efectos sobre la estabilidad de la cetena y sus propiedades, por ejemplo, se espera que la fluorocetena (CHF=C=O) sea la cetena monosustituida menos estabilizada, ya que combina los efectos de los sustituyentes donadores π y electronegativos sobre la cetena, sin embargo, a pesar de sus propiedades esta cetena puede ser generada y atrapada en disolución a través de su reacción con iminas.⁶

Los sustituyentes electropositivos tienen un efecto opuesto, y pueden llegar a estabilizar cetenas, así como aquellos que son capaces de donar densidad electrónica al grupo carbonilo por conjugación σ - π ; además, los sustituyentes que estabilizan a la cetena pueden actuar como π -ácidos, un ejemplo de ellos son las cetenas silil-sustituidas, que son conocidas por la habilidad del átomo de silicio para estabilizar cargas negativas adyacentes; como se ha reseñado, estas cetenas son preparadas eficazmente.⁷

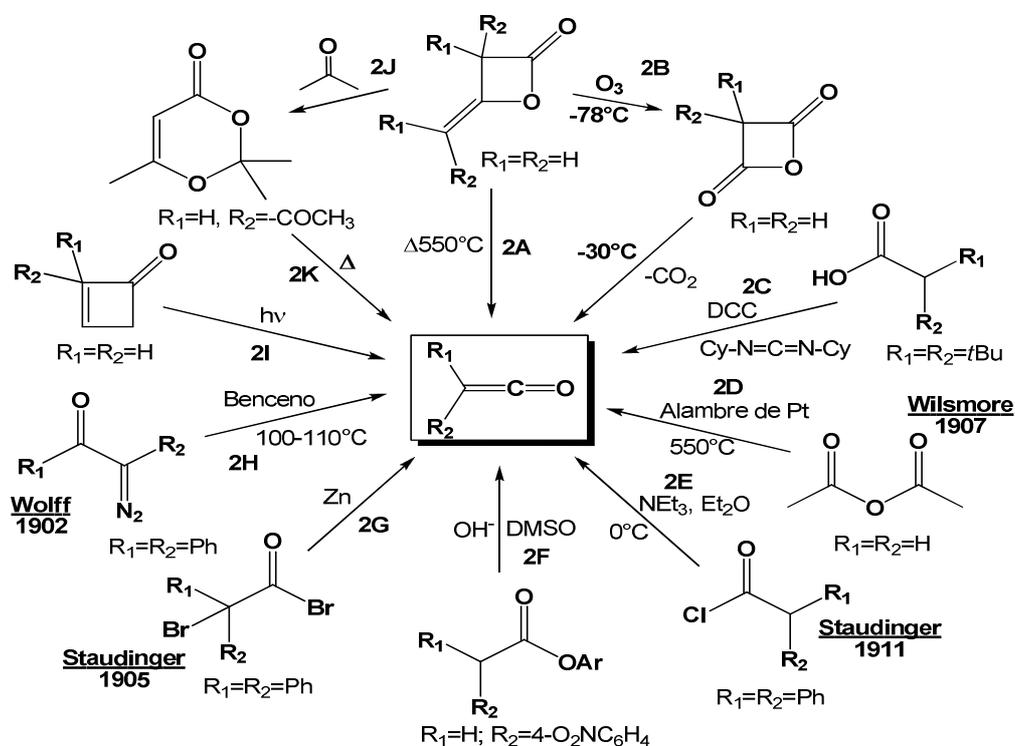
⁴ Cossio, F. P.; Ugalde, J. M.; Lopez, X.; Lecea, B. Palomo, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 995–1004.

⁵ Gong, L.; McAllister, M. A.; Tidwell, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6021-6028.

⁶ Welch, J. T.; Araki, K.; Kaweck, R.; Wichtowski, J. A. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2454-2462.

⁷ Tidwell, T. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5778-5785.

-Preparación de cetenas-



Esquema 2. Métodos de síntesis de cetenas orgánicas.

Las cetenas pertenecen a una familia de intermediarios altamente reactivos por lo que la mayoría de los métodos de preparación implican su generación *in situ* a partir de otros precursores. Existen diversos métodos que se han empleado para su generación, por ejemplo a partir de la pirólisis de dímeros de cetena (**2A**).⁸ La reacción de dímeros de cetena con ozono resulta en la formación de un anhídrido de ácido, y éste por subsecuente descarboxilación, también genera una cetena (**2B**).⁹ En escala de laboratorio, la formación de cetenas puede lograrse en algunos casos a partir de ácidos carboxílicos. Por ejemplo, la cetena estable *t*-Bu₂C=C=O puede aislarse a partir del ácido 2,2-diterbutilacético, usando como agente deshidratante a la diciclohexilcarbodimida (DCC) (**2C**).¹⁰ Otro de los métodos involucra la pirólisis de anhídrido acético, el cual fue el primer método para preparar el

⁸ Andreades, S.; Carlson, H. D. *Org. Synth.* **1973**, *5*, 679–684.

⁹ a) Perrin, C. L.; Arrhenius, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5249–5251.

b) Perrin, C. L.; Magde, D.; Berens, S. J.; Roque, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *45*, 1705–1706.

¹⁰ Olah, G. A.; Wu, A.; Farooq, O. *Synthesis* **1989**, *7*, 568.

dímero de cetena utilizado por Wilsmore (**2D**).¹¹ La preparación y aislamiento de las cetenas por dehidrohalogenación fue confirmado por Staudinger en 1911 (**2E**).¹² Este método se utiliza usualmente con éxito para aislar cetenas sólo cuando éstas son estabilizadas por la presencia de dos grupos arilos o voluminosos. Asimismo, la reacción de 4-nitrofenilacetatos de arilo y medio básico en disolventes polares conduce a la formación de cetena (**2F**), observada por espectroscopia de UV, a través de la formación de un carbanión como intermediario.¹³ La preparación inicial de difenilcetena fue obtenida por Staudinger en 1905 e involucra la reducción de bromuro de α -bromodifenilacetilo con zinc (**2G**).¹⁴ Este procedimiento ha sido utilizado extensamente desde entonces, y también se ha utilizado para la preparación de 1,1 y 2-2-dinaftilcetenas. Otro método auxiliar para la preparación de difenilcetena involucra el rearrreglo de Wolff, partiendo de α -diazocetonas en condiciones térmicas (**2H**).¹⁵ Otro método para la generación de cetenas emplea la apertura fotoquímica de anillos de ciclobutenona (**2I**), que es un problema clásico en química, que conlleva a la formación de un dirradical y las subsecuentes disociaciones ya sea a la cetena o a etileno.¹⁶ Las dioxinonas son productos de reacción de dicetenas y acetona (**2J**), además son precursores convenientes para la formación de acetilcetenas a partir de su termólisis (**2K**). Aunque la preparación de dicetenas en acetona fue un método empleado a escala industrial, la formación de dioxinonas no fue reconocida por mucho tiempo.¹⁷ Como breve conclusión, se puede decir que la preparación de cetenas abarca desde el uso de dímeros de cetenas, el uso de ácidos carboxílicos y sus derivados, así como la utilización de diazocetonas a través de métodos fotoquímicos y termolíticos. Algunos de estos métodos se resumen en el esquema 2.

-Reactividad de cetenas-

Otro aspecto que atañe al estudio de las cetenas es su reactividad, que se puede clasificar en dos grupos principales: las reacciones de adición y de cicloadición, éste último grupo es tan amplio que la descripción de su reactividad se hará por separado. Sin embargo no son las

¹¹ Wilsmore, N. T. M. *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 1938–1941

¹² Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1911**, *44*, 1619–1623.

¹³ Cheong, D. Y.; Yoh, S. D.; Choi, J. H.; Shim, K. T. *J. Korean Chem Soc.* **1992**, *36*, 446–452.

¹⁴ a) Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 1735–1739.

b) Hanford, W. E.; Sauer, J. C. *Org. React.*; Wiley, New York, **1946**, *Vol. 3*, pp. 108–140.

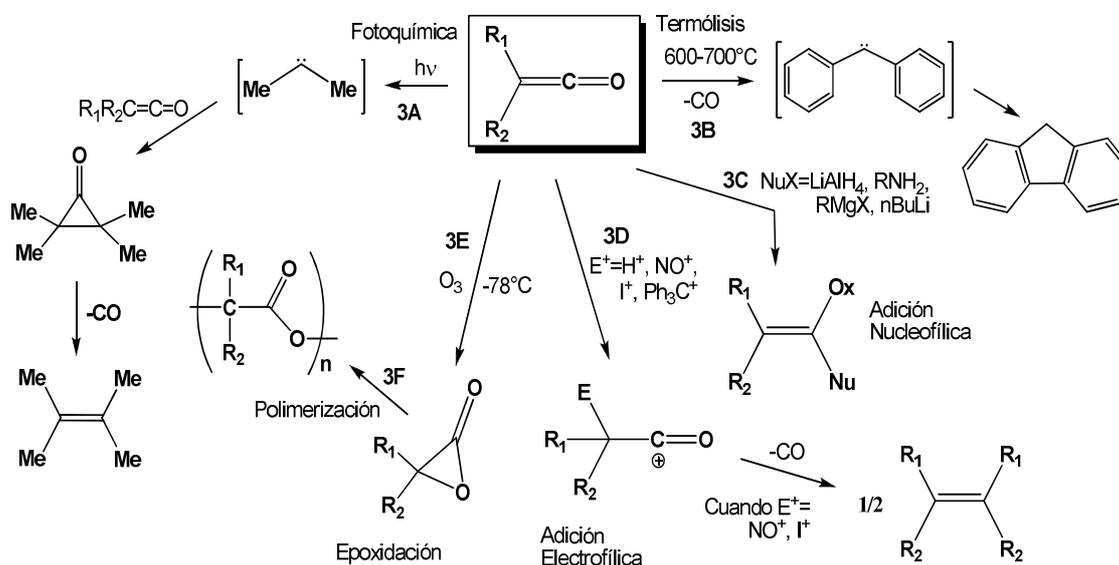
¹⁵ Smith, L. I.; Hoehn, H. H. *Organic Syntheses, Vol. III*; Hornung, E. C., Ed. Wiley, New York, **1955**, pp. 356–358.

¹⁶ a) Benson, S. W.; Kistiakowsky, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 80–86.

b) Das, M. N.; Kern, F.; Coyle, T. D.; Walters, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6271–6274.

¹⁷ Clemens, R. J.; Paquette, L. A. *In Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; Ed. Wiley, New York, **1995**, pp. 5205–5207.

únicas que existen, también podemos encontrar reacciones de tipo fotoquímicas, termolíticas, oxigenación y de polimerización de cetenas.



Esquema 3. Reactividad general de cetenas orgánicas.

Para ilustrar la reactividad de cetenas, tenemos como ejemplo la fotólisis (**3A**) de $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ en disolución de ciclohexano, la cual produce $\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$, y se propone que se forma via ciclopropanona, la cual se observa en IR a 1840 cm^{-1} .¹⁸ Por otro lado, Staudinger y Endle observaron en 1913 que la difenilcetena experimenta termólisis (**3B**) con pérdida de CO y formación de difenilcarbeno, el cual cicliza para formar fluoreno.¹⁹ Como se había mencionado las reacciones de adición por su parte se dividen en:

- Adiciones nucleofílicas (**3C**): las cuales ocurren preferencialmente en el C_α (el cual presenta deficiencia electrónica) de esta forma agentes como LiAlH_4 reducen a la cetena, por su parte las aminas primarias RNH_2 forman parte de las reacciones características para formar amidas. La adición de reactivos de Grignard fue demostrada por Staudinger en 1907, la cual forma enolatos, así como también lo hacen los compuestos organolitados.

¹⁸ Haller, I.; Srinivasan, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1144–1145.

¹⁹ Staudinger, H.; Endle, R. *Chem. Ber.* **1913**, *46*, 1437–1442

- b) Adiciones electrofílicas (**3D**): las cuales ocurren preferencialmente en el C_β, aunque no exclusivamente pues también puede ocurrir en el átomo de oxígeno. De esta forma, la protonación de cetenas se consigue con ácidos del tipo HSO₃F·SbF₅ para formar el correspondiente ion acilio. Éste último también se forma en presencia de [NO][BF₄] o I₂, sin embargo, una subsecuente decarbonilación produce alquenos.²⁰ Por último, la adición de carbocationes también es posible.²¹

Por su parte, la epoxidación de cetenas (**3E**) se logra con ozono a -78°C, y procede a través de una α-lactona, la cual puede polimerizar (**3F**) en condiciones térmicas.²² En el esquema 3 se resumen las reacciones más características de cetenas.

-Cicloadición de cetenas-

Las cetenas poseen una propensión única para facilitar la cicloadición [2+2], incluso cuando otras rutas estén disponibles, y las cicloadiciones [3+2] y [4+2] dan en circunstancias inusuales.

De esta forma la cicloadición del tipo [2+2] incluye a la dimerización de cetenas (**4A**), que fue estudiada por primera vez por Chick y Wilsmore, al aislar la β-iliden-β-lactona una estructura metileno β-lactona.²³ Staudinger por su parte informó la formación de un dímero simétrico, el compuesto 1,2-ciclobutadiona.²⁴ Dentro de este grupo también se encuentran las cicloadiciones de dienos (**4B**), como el ciclopentadieno a cetenas para formar ciclobutanonas,²⁵ y la que ocurre con alquenos (**4C**), en la cual se ha encontrado que el isómero *Z* reacciona preferentemente a su análogo *E*, resultando en reacciones estereoespecíficas.²⁶

²⁰ Olah, G. A.; Alemanyahu, M.; Wu, A.; Farooq, O.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8042–8045.

²¹ Blomquist, A. T.; Holley, R. W.; Sweeting, O. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2356–2358.

²² Wheland, R.; Bartlett, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6057–6058.

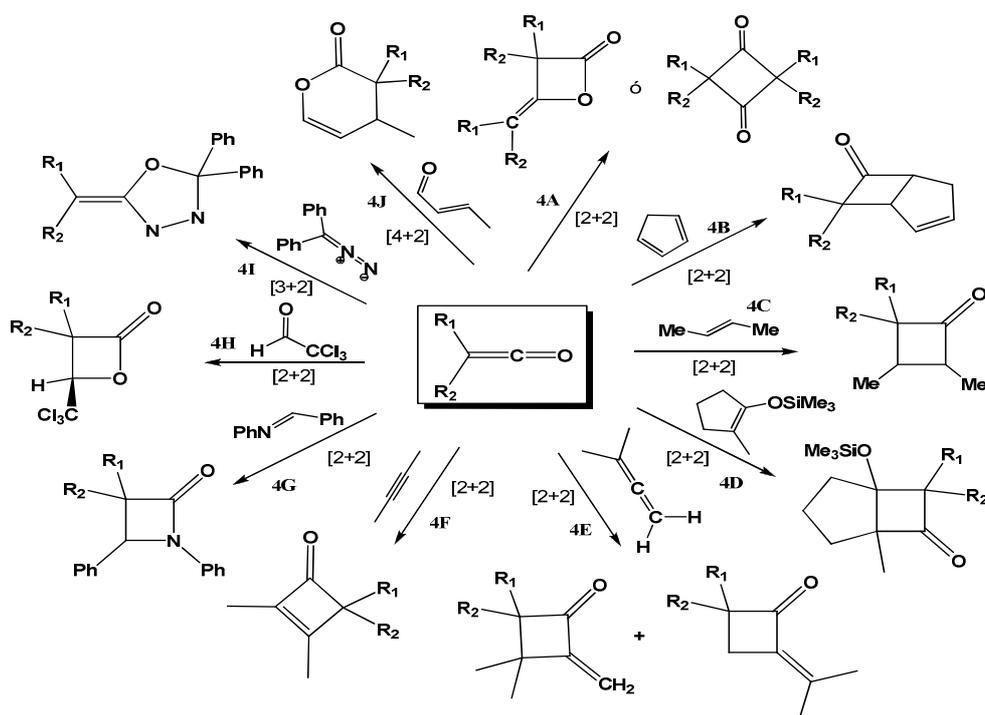
²³ a) Wilsmore, N. T. M. *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 1938–1941.

b) Chick, F.; Wilsmore, N. T. M. *J. Chem. Soc.* **1908**, *93*, 946–950

²⁴ Staudinger, H.; Klever, H. W. *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 968–971.

²⁵ Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1907**, *40*, 115–118.

²⁶ Frey, H. M.; Isaacs, N. J. *J. Chem. Soc. B* **1970**, 830–832.



Esquema 4. Reacciones de cicloadición de cetenas orgánicas.

Por su parte, la adición de alquenos nucleofílicos (**4D**) preserva la estereoquímica del alqueno y su adición es usualmente estereoespecífica en el carbono C_{α} de la cetena, para dar en muchos de los casos el derivado ciclobutanona, que es el termodinámicamente menos estable.²⁷ Además, las cicloadiciones ocurren con otros cumulenos como los alenos (**4E**), las cuales se han examinado profusamente y en cuanto a su estereoquímica han dado resultados interesantes, formando dos isómeros.²⁸ Los alquinos (**4F**) no activados reaccionan con cetenas con grupos electronegativos para formar ciclobutenonas.²⁹ La reacción más estudiada por la importancia de los derivados corresponde a la cicloadición de iminas, conocida comúnmente como la reacción de Staudinger (**4G**), la cual provee una preparación fácil y versátil de β -lactamas.³⁰ Sin embargo, las cicloadiciones de cetenas en

²⁷ Kim, S. K.; Pak, C. S. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6829–6832.

²⁸ a) Moore, H. W.; Gheorghiu, M. D. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 289–328.

b) Duncan, W. G.; Weyler, W., Jr.; Moore, H. W. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4391–4394.

c) Bampfield, H. A.; Brook, P. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 171–172.

²⁹ a) Danheiser, R. L.; Savariar, S. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3299–3302.

b) Ammann, A. A.; Rey, M.; Dreiding, A. S. *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 321–328.

³⁰ a) Staudinger, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *356*, 51–123.

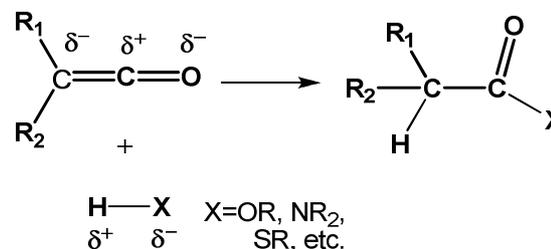
b) Ulrich, H. *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*; Academic Press, New York, 1967, pp. 38–109.

c) Muller, L. L.; Hamer, J. *1,2-Cycloaddition Reactions. The Formation of Three- and Four-Membered Heterocycles*; Wiley-Interscience, New York, 1967.

presencia de grupos carbonilos (**4H**) para formar β -lactonas es bien conocido y es una herramienta experimental valiosa por la utilidad sintética de sus productos. Este método ha adquirido gran importancia desde el desarrollo de métodos que dan alta estereoselectividad en la formación de nuevos centros estereogénicos. Un ejemplo de cicloadición a un grupo carbonilo es el que ocurre con tricloroacetaldehído catalizada por una amina terciaria para formar su respectiva β -lactona con alta estereoselectividad.³¹ Por otro lado, las reacciones de cicloadición [3+2] ocurren con compuestos 1,3 dipolares como diazocompuestos (**4I**) que llevan a la formación de anillos de cinco miembros.³² Por último, las reacciones [4+2] son más limitadas, ya que estas reacciones forman productos como intermediarios iniciales pero después dimerizan a productos de cicloadición [2+2]. No obstante, la formación de lactonas ha sido posible mediante la cicloadición [4+2] entre aldehídos α,β -insaturados (**4J**) y cetenas.³³ En el esquema 4 se sintetizan las reacciones de cicloadiciones de cetenas.

-Reactividad de cetenas con complejos organometálicos-

En esta sección se continúa con la indagación de la reactividad de cetenas, como se ha descrito hasta ahora, las cetenas son moléculas orgánicas reactivas cuya química se ha estudiado desde principios de 1900, en contraste, la química organometálica de cetenas sólo comenzó a desarrollarse seriamente, de forma reciente. Con vista en definir completamente este tipo de química, se ha observado que las cetenas reaccionan con muchos complejos organometálicos dando lugar a una diversidad de productos que pueden ser explicados a partir de la reactividad característica que presentan las cetenas, particularmente la inserción de enlaces polares del tipo H-X sobre el enlace C=C de la cetena (Esquema 5).



Esquema 5. Reacción de adición sobre cetenas orgánicas.

De este modo, existen reacciones de inserción de enlaces metal-ligante hacia cetenas. Dentro de este grupo, se encuentra la inserción de enlaces metal-hidruro hacia cetenas (**6A**), es importante señalar que aunque una variedad de moléculas se insertan hacia enlaces metal-

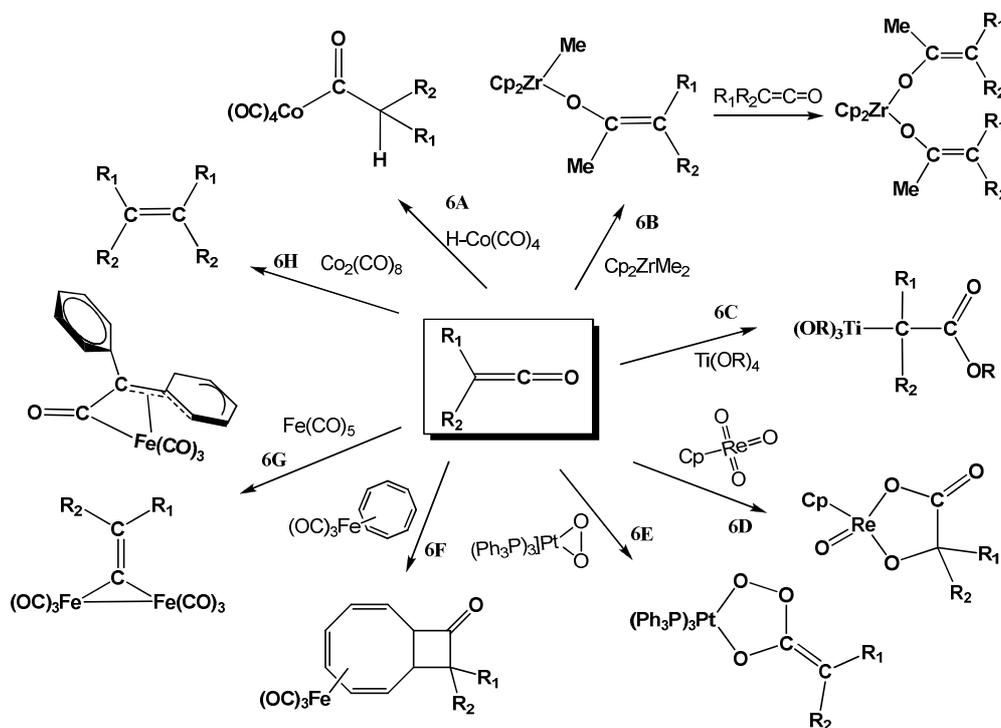
³¹ a) Wynberg, H.; Staring, E. G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 166–168.

b) Wynberg, H.; Staring, E. G. J. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1977–1979.

³² Kirmse, W. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2357–2360.

³³ Young, F. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1346–1348.

hidruro, sólo existen dos ejemplos de tal reacción para cetenas. Una de ellas es la formación de tetracarbonilacilcobalto, que es un intermediario clave en el proceso de hidroformilación, y se sintetiza a partir de la adición de metal-hidruro de una cetena y [HCo(CO)₄].³⁴ Otro tipo de inserción es el de los enlaces metal-alquilo (**6B**), como en el caso de [Cp₂ZrMe₂] cuando reacciona con difenilcetena, que a diferencia de la inserción metal-hidruro, sucede sobre el enlace C=O.³⁵ Similarmente, ocurre la inserción de enlaces metal-OR (**6C**), como en la reacción entre Ti(OR)₄ (R=Et, *i*Pr, Ph) y difenilcetena.³⁶ Por último, también se pueden insertar enlaces del tipo M=O (**6D**), el único ejemplo reportado de reacción de cetenas con complejos óxido-metal involucra una cicloadición [3+2] sobre el enlace Re=O en el complejo CpReO₃.³⁷ La inserción del enlace del tipo M-O₂ (**6E**) se lleva a cabo entre un complejo de paladio dioxigenado y difenilcetena.³⁸



Esquema 6. Reactividad de cetenas orgánicas con complejos organometálicos.

³⁴ Ungváry, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 824-824

³⁵ Gambarotta, S.; Strologo, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 654-660.

³⁶ Blandy, C.; Gervais, D. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *47*, 197-199.

³⁷ Herrmann, W. A.; Serrano, R.; Küsthardt, U.; Ziegler, M.L.; Guggolz, E.; Zahn, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 515-517.

³⁸ Geoffroy, G. L.; Bassner, S. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 7.

Otro tipo de reacción es la de cetenas con ligantes coordinados a un centro metálico (**6F**), como muestra la cicloadición [2+2] entre difenilcetena y (COT)Fe(CO)₃ (COT=ciclooctatetraeno).³⁹ Por otra parte, diversos estudios han descrito la formación de carbenos a partir de la reacción de cetenas con complejos organometálicos. Los carbenos pueden producirse a partir de cetenas por decarbonilación inducida por metal de la cetena o por transferencia del oxígeno de la cetena a un ligante CO para formar CO₂ y un ligante vinilideno. Así, un tipo nuevo de reactividad implica la transformación de cetenas en otro tipo de ligantes (**6G**), un ejemplo de lo último es la reacción de difenilcetena con Fe(CO)₅ para producir el complejo μ -vinilideno junto con otro complejo de cetena.⁴⁰ Por último, las reacciones de cetenas con precursores organometálicos no siempre conllevan a la formación de nuevos complejos sino simplemente a la transformación de las cetenas (**6H**). Por ejemplo, se sabe que el Co₂(CO)₈ promueve la decarbonilación de difenilcetena. Esta reacción involucra la formación inicial de complejos inestables de difenilcarbeno, los cuales se acoplan para formar tetrafeniletileno.⁴¹

-Cetenas coordinadas a metales de transición-

Se han sintetizado complejos organometálicos que contienen ligantes cetena o cetenas sustituidas, sin embargo debido a la gran diversidad de modos de coordinación que presentan, se pueden clasificar en ocho tipos que se ejemplifican en la figura 4.

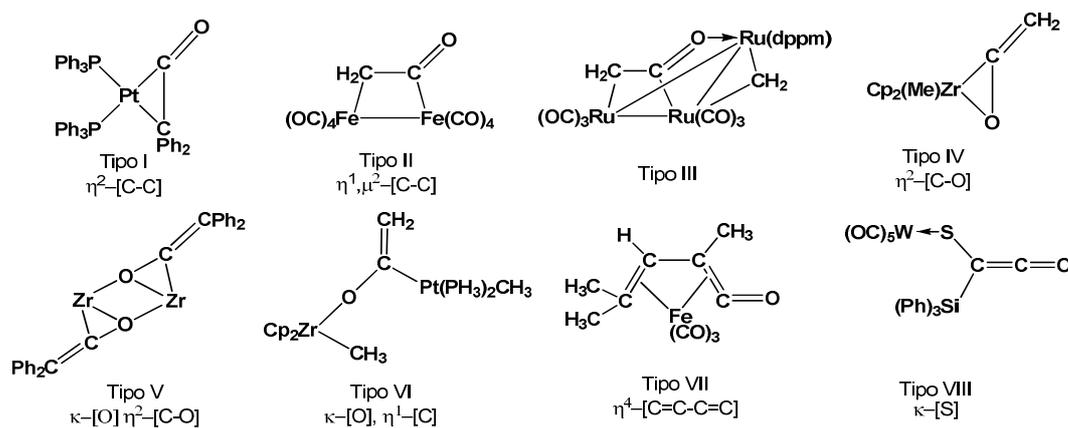


Figura 4. Clasificación de complejos de cetenas de acuerdo a su modo de coordinación.

³⁹ Goldschmidt, Z.; Antebi, S.; Cohen, D.; Goldberg, I. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 347-359.

⁴⁰ a) Mills, O. S.; Redhouse, A. D. *Chem. Commun.* **1966**, 444-445.

b) Mills, O. S.; Redhouse, A. D. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1282-1292.

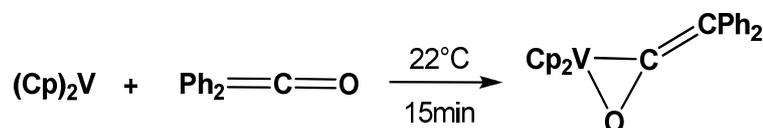
⁴¹ Hong, P.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Nippon Kagaku Zasshi* **1968**, 89, 74.

Los complejos de **tipo I**⁴² son aquellos que presentan una coordinación η^2 -(C-C) unido a sólo un centro metálico, típicamente hallados para metales de transición tardía o media de baja valencia, tal como Mn, Fe, Ni, Pt y W. En complejos de **tipo II**,⁴³ la cetena presenta una coordinación de ligante tipo puente μ^2, η^2 -(C-C) en complejos dinucleares o en cúmulos usualmente con Fe, Ru y Os. El único ejemplo conocido del modo de coordinación **tipo III**, se presenta en un cúmulo de carbonilo de rutenio,⁴⁴ el cual presenta una coordinación del tipo II más la interacción con el átomo de oxígeno de la cetena con un tercer fragmento metálico. Los metales oxofílicos del principio de la serie de transición generalmente se coordinan de dos modos, uno es del tipo η^2 -(C-O) unido a un centro metálico (**tipo IV**)⁴⁵ o a dos centros metálicos formando metalociclos (**tipo V**)⁴⁶ o complejos del **tipo VI**.⁴⁷ Diversos complejos del **tipo VII** son conocidos en donde el ligante cetena se une de forma similar al enlace entre butadieno a centros metálicos, es decir, de tipo η^4 -(C=C-C=C). Dentro de este grupo se encuentran los complejos η^4 -vinilcetena que se describirán más adelante, como ejemplo se muestra un complejos η^4 -vinilcetena de hierro (0).⁴⁸ Para terminar, los complejos de **tipo VIII**, tienen un centro metálico coordinado a uno de los grupos unidos al carbono α de la cetena. Existen pocos ejemplos de este tipo de coordinación dentro de los cuales resalta un complejo carbonílico de tungsteno.⁴⁹ Los modos de coordinación de cetena se muestran en la figura 4.

-Preparación de complejos de cetenas-

Existen diversos métodos sintéticos para preparar complejos de cetena, los más utilizados se listan a continuación:

- a) Adición de cetenas a complejos organometálicos coordinativamente insaturados



Esquema 7. Reacción de adición de cetenas a un complejo de vanadio.

⁴² Miyashita, A.; Shitara, H.; Nohira, H. *Organometallics* **1985**, *4*, 1463–1464.

⁴³ Röper, M.; Strutz, H.; Keim, W. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, C5-C8.

⁴⁴ Holmgren, J. S.; Shapley, J. R.; Wilson, S. R.; Pennington, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 508–510.

⁴⁵ Straus, D. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5499–5500.

⁴⁶ Waymouth, R. M.; Santarsiero, B.D.; Coots, R. J.; Bronikowski, M. J.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1427–1441.

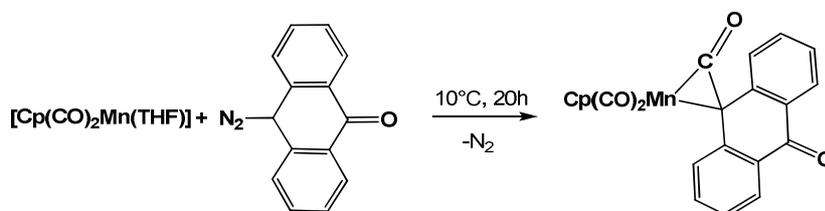
⁴⁷ Ho, S. C. H.; Straus, D. A.; Armantrout, J.; Schaefer, W. P.; Grubbs R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2210–2211.

⁴⁸ King, R. B. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 642–643.

⁴⁹ Hoernig, H.; Walther, E.; Schubert, U. *Organometallics* **1985**, *4*, 1905–1906.

Un ejemplo de adición donde un sitio de coordinación no se encuentra inherentemente es la reacción entre vanadoceno y difenilcetena, en condiciones suaves (Esquema 7).⁵⁰ Esta es la ruta sintética más clara para obtener complejos organometálicos de cetena. Sin embargo, sólo se ha aplicado exitosamente en pocos casos, lo que se debe principalmente a la inestabilidad de complejos de cetena bajo las condiciones de reacción para generar sitios vacantes de coordinación en los precursores sintéticos. Si un sitio de coordinación no está disponible, se pueden generar a partir de la disociación de ligantes débilmente coordinados como el etileno, por el uso de disolventes coordinantes tal como el THF o por fotodisociación de ligantes CO.

b) Carbonilación de complejos carbénicos



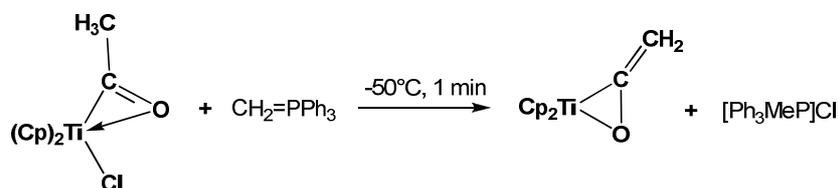
Esquema 8. Reacción de un complejo de manganeso vía carbonilación de un intermediario carbénico.

Existen algunos complejos de cetenas ha sido preparado por la adición de monóxido de carbono a complejos de carbeno previamente formados. Típicamente, los complejos de carbeno terminales producen complejos del tipo I η^2 -(C-C) o del tipo IV η^2 -(C-O) con el ligante unido a sólo un centro metálico, mientras que la carbonilación de complejos carbeno puente conlleva a la formación de complejos μ -cetena del tipo II y III. Un ejemplo es la adición de 9-diazoantrona a dicarbonil(η^5 -ciclopentadienil)(tetrahydrofurano) de manganeso, en el cual se forma el intermediario antronilcarbena (Esquema 8).⁵¹

⁵⁰ Gambarotta, S.; Pasquali, M.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1173–1178.

⁵¹ Herrmann, W. A.; Plank, J.; Ziegler, M. L.; Weidenhammer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3133–3135.

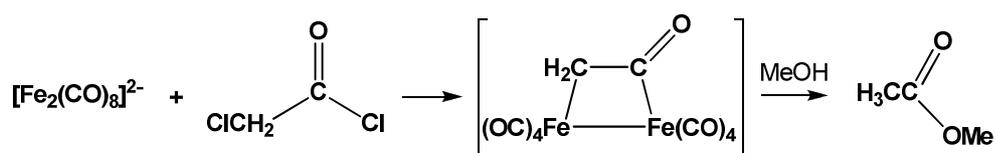
c) Desprotonación de complejos acilo



Esquema 9. Desprotonación de un complejo de titanio mediada por iluro.

Los ligantes cetena también han sido formados por la desprotonación de ligantes acilo. La generalidad de este método sintético involucra la desprotonación de ligantes acilo que es el factor limitante en esta reacción, ya que existen otros tipos de ligantes que son susceptibles a experimentar desprotonación, tal como sucede con los ligantes ciclopentadienilos, en los cuales su desprotonación es preferente con respecto a los ligantes acilo. Sin embargo, sigue siendo un área fructífera de investigación, particularmente con los metales del principio de la serie de transición, donde parece ser que funciona mejor este tipo de reacción. Para ilustrar, un complejo mononuclear η^2 -acetilo de titanio se trató con el iluro $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ para formar un complejo monoclear del tipo IV, vía desprotonación del fragmento acilo, dando como subproducto cloruro de trifenilmetilfosfonio (Esquema 9).⁴⁵

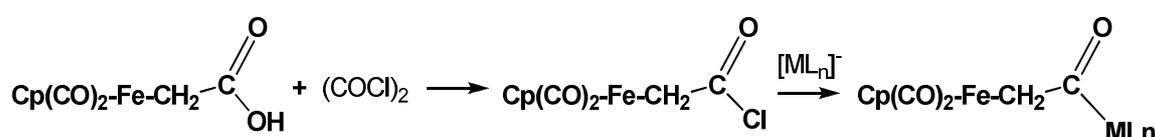
d) Adición de complejos carbonílicos aniónicos a cloruro de cloroacetilo.



Esquema 10. Reacción de adición de un complejo aniónico de hierro a un cloruro de ácido.

Dos ejemplos informados en la literatura muestran que el desplazamiento de ambos cloruros de $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ ha sido utilizado para formar complejos μ -cetena. En un caso, el complejo no pudo ser aislado tras la reacción del anión metálico octacarbonildiferrato con cloruro de cloroacetilo, no obstante, evidencia de la formación del complejo μ -cetena se deriva de la producción de acetato de metilo cuando se trata con metanol (Esquema 10).⁴³

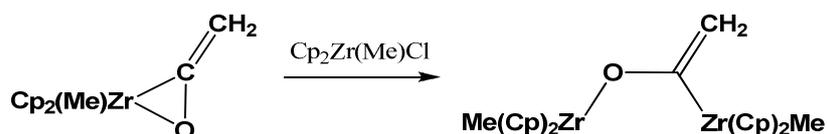
Con una selección adecuada de precursores y de condiciones de reacción, la utilidad general de este método sintético pareciera ser amplio. Sin embargo, este tipo de reactividad sufre complicaciones ocasionadas por reacciones de transferencia electrónica debido al poder reductor de los aniones carbonílicos metálicos que generalmente se utilizan. Además, el complejo de cetena resultante suele no ser estable en este medio de reacción. Una importante variación de este método promete tener generalidades considerables y consta de la reacción de aniones metálicos con $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{CH}_2\{\text{O}\}\text{Cl}$, que se genera *in situ* (Esquema 11).



Esquema 11. Formación de complejos μ -cetena bimetalicos.

Una variedad de aniones se han utilizado, tales como $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]^-$, $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})_2\text{Fe}]^-$, $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Mo}]^-$, $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}]^-$, $[(\text{CO})_5\text{Mn}]^-$, y los productos μ -cetena son lo suficientemente estables para sobrevivir a la purificación por cromatografía.⁵²

e) Modificación de otros complejos de cetena



Esquema 12. Formación de un complejo dinuclear de circonio.

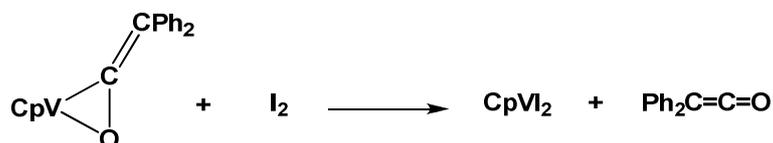
Otro método sintético que ha sido utilizado con frecuencia para preparar nuevos complejos de cetena comprende la modificación de la esfera de coordinación existente de complejos de cetena previamente formados. Por ejemplo, el complejo de tipo VI se forma a partir de un complejo de cetena del tipo IV η^2 -(C-O) que reacciona con Cp_2ZrMeCl (Esquema 12).⁴⁵

⁵² Akita, M.; Kondoh, A.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1296-1298.

-Reactividad de complejos de cetena-

Como se ha mencionado, las cetenas libres son moléculas muy reactivas y hasta donde se han estudiado el comportamiento de las cetenas coordinadas, también hay indicios que presentan una reactividad alta. Estos ligantes son susceptibles tanto al ataque nucleofílico como electrofílico, también experimentan reacciones de inserción y pueden ser hidrogenadas para producir aldehídos o alcoholes. Sin embargo, debe enfatizarse que la reactividad de complejos de cetena es un área que ha sido abandonada, con relativamente pocos estudios llevados a cabo. En esta sección se resumen las clases de reacción más importantes y se relatan a continuación:

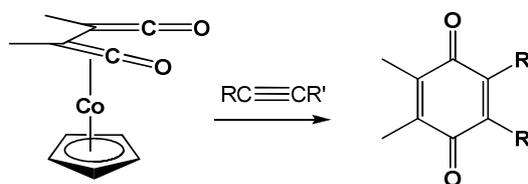
a) Desplazamiento del ligante cetena



Esquema 13. Oxidación mediada por I₂ de un complejo de vanadio.

En variados complejos, se ha encontrado que el ligante cetena es desplazado fácilmente por otros ligantes. Por ejemplo, la liberación del ligante cetena desde un complejo de tipo IV se logró por oxidación con I₂ (Esquema 13).⁵⁰

b) Reacciones de inserción

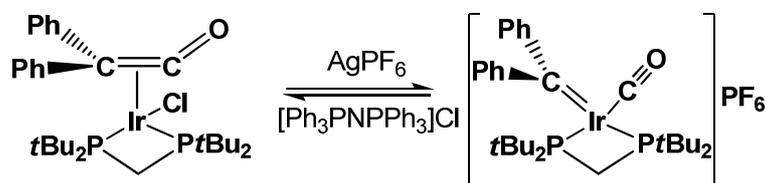


Esquema 14. Formación de quinonas a partir de la adición de alquinos a un complejo de cobalto.

En términos generales, la reacción de inserción es aquella en la cual, algún ligante se inserta entre el enlace metal-cetena. Estas reacciones pueden proveer ventajas mientras suministren una manera de incorporar el sintón cetena hacia productos de reacción

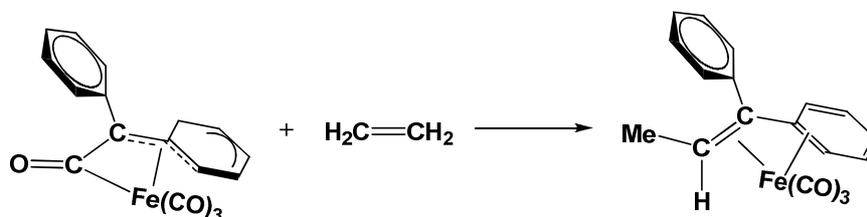
orgánicos de alto valor sintético. Un buen ejemplo es la adición de alquinos a un complejo inusual de *bis*(cetena) que conlleva a la formación de quinonas sustituidas (Esquema 14).⁵³

En el trabajo publicado por Grotjahn y colaboradores⁵⁴, se reportó una reacción de inserción muy particular, un complejo de difenilcetena coordinado a iridio (I) puede ocasionar ruptura del ligante incluso a temperatura ambiente hacia una unidad de CO y de difenilcarbeno, en el mismo centro metálico (Esquema 15). Se muestra que tal reacción, los ligantes carbeno y CO pueden acoplarse nuevamente por adición de cloruro. Esta reacción abre el panorama para estudiar la interconversión fundamental de carbeno y CO a cetena, en ambas direcciones en el mismo fragmento metálico.



Esquema 15. Reacción de inserción del ligante cetena a un centro metálico de iridio.

c) Decarbonilación de cetenas coordinadas



Esquema 16. Formación de un complejo etilideno de hierro.

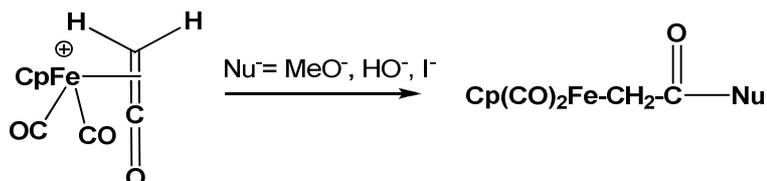
Existen reacciones reportadas en las cuales un ligante cetena coordinado sobrelleva un proceso de decarbonilación previo a la formación de cualquier otro producto. Un claro indicio que el carbonilo de la cetena puede migrar hacia el metal proviene de un estudio de intercambio con ¹³CO con (CO)₃Fe{Ph₂C=C=O}, en el cual se concluye que el carbonilo de la

⁵³ Jewell, C. F. Jr.; Liebeskind, L. S.; Williamson, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6715–6716.

⁵⁴ Grotjahn, D. B.; Bikzhanova, G. A.; Collins, L. S. B.; Concolino, T.; Lam, K.-C.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5222–5223.

cetena y los carbonilos metálicos son igualmente enriquecidos con ¹³CO en agitación bajo atmósfera de ¹³CO a 22°C por tres días. Más evidencia de la decarbonilación del ligante cetena es este complejo que surgió de la reacción con etileno para formar un grupo etilideno (Esquema 16).⁵⁵

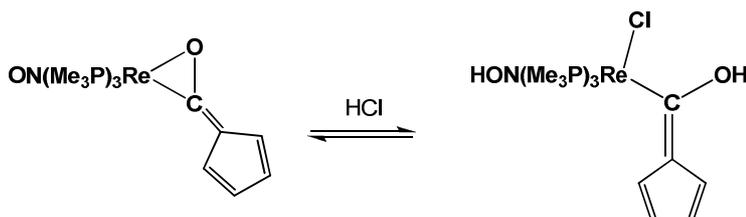
d) Ataque nucleofílico a cetenas coordinadas.



Esquema 17. Ataque nucleofílico a un complejo de cetena de hierro.

Una de las reacciones características de cetenas libres es su reacción con nucleófilos sobre el átomo de carbono α . Una cuestión importante concierne en cómo las cetenas coordinadas, y particularmente el tipo de coordinación, afecta a la reactividad de este ligante. Mientras solo unos cuantos estudios se han llevado a cabo, los resultados indican que el carbono α sigue siendo susceptible al ataque nucleofílico, pero la reactividad general del ligante se atenúa por la coordinación del metal. No obstante, en el caso del complejo catiónico [Fe{CH₂CO}]⁺, el ataque nucleofílico con I⁻, OMe⁻ u OH⁻ se ve favorecido (Esquema 17).⁵⁶

e) Ataque electrofílico a cetenas coordinadas



Esquema 18. Protonación de un complejo de renio.

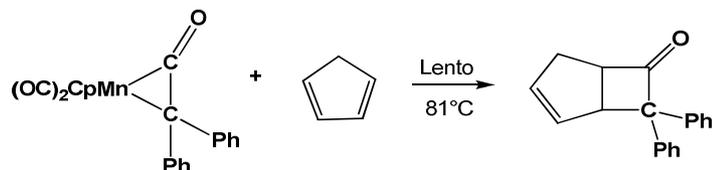
Mientras que los complejos cetena enlazados por (C, O) no parecen ser candidatos idóneos a un ataque nucleofílico, estos sí experimentan adiciones electrofílicas, ya sea en el oxígeno del carbonilo de la cetena o al carbono β , lo cual se ve favorecido en los complejos de metales

⁵⁵ Bkouche-Waksman, I.; Ricci, J. S. Jr.; Koetzle, T. F.; Weichmann, J.; Herrmann, W. A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1492–1499.

⁵⁶ Bodnar, T. W.; Cutler, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5926–5928.

oxofílicos como el Ti o Zr. En este caso, se presenta la adición de H⁺ en el oxígeno del carbonilo de la cetena de un complejo organometálico de renio, formando un compuesto tipo enolato (Esquema 18).⁵⁷

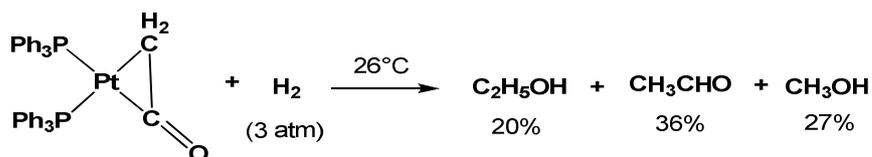
f) Reacciones de cicloadición



Esquema 19. Adición de ciclopentadienilo a un complejo de manganeso.

Una reacción característica de cetenas libres es la cicloadición a sustratos orgánicos insaturados. Sorpresivamente, sólo existe un reporte de una reacción similar con ligantes de cetena coordinados a un centro metálico de manganeso (Esquema 19).⁵⁸ En este estudio se encontró que la reactividad fue mucho más lenta que la cetena libre Ph₂C=C=O con ciclopentadienilo bajo condiciones de reacción comparables, lo que indica la desactivación de la cetena debido a su coordinación o bien a una menor rapidez de disociación de la cetena del metal

g) Hidrogenación



Esquema 20. Formación de aldehídos y alcoholes a partir de la hidrogenación de un complejo de platino.

Las cetenas han sido planteadas como intermediarios importantes en la reducción catalizada por metales del monóxido de carbono a hidrocarburos, así la hidrogenación de cetenas coordinadas ha cobrado gran relevancia con el propósito de comprobar esta propuesta. Algunos ejemplos de tal reacción dan como productos comunes aldehídos y

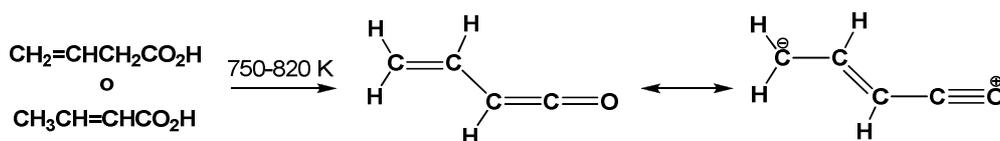
⁵⁷ Casey, C.P.; O'Connor, J. M.; Haller, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3172–3177.

⁵⁸ Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 335–336.

alcoholes (Esquema 20). Es importante mencionar que no todos los complejos de cetena llevan a cabo tal reducción, como indica la falta de reactividad del complejo $\text{Ru}_3(\text{dppm})(\text{CO})_7(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CH}_2\text{CO})$ cuando se trató con H_2 (80psi, 110°C)⁵⁹

-Estructura de vinilcetenas-

La vinilcetena se genera por pirólisis del ácido vinilacético.⁶⁰ El momento dipolar medido en fase gaseosa para este compuesto indica que la conformación *anti* se favorece, el valor de 0.97 D del momento dipolar de vinilcetena se atribuye a la donación electrónica π del fragmento cetena como se muestra en el esquema 21, sin embargo, esta interacción no ha sido establecida por cálculo energéticos⁶¹ Estudios computacionales confirmaron que la conformación *anti* es más estable que la correspondiente *syn* por 1.7 kcal/mol.⁶² El espectro de RMN-¹³C de vinilcetena, colectado a -70°C en $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$, mostró un desplazamiento δ 109 ppm, para el grupo CH_2 , el cual es consistente con la deslocalización de carga negativa del grupo terminal CH_2 .⁶³



Esquema 21. Formación de vinilcetenas a partir de pirólisis de algunos ácidos.

Algunos estudios computacionales han mostrado que las vinilcetenas presentan mayor estabilidad por conjugación en comparación del compuesto análogo metilcetena, y con un grado de estabilización parecido a la conjugación del compuesto 1,3-butadieno.⁶⁴ El sustituyente trimetilsililo en el C_β de la cetena, también ayuda a estabilizar a vinilsililcetenas, lo que permite la formación de estos intermediarios con un mayor tiempo de vida media.⁶⁵ Las cetenas con sustituyentes voluminosos permiten su aislamiento y que sean resistentes a la dimerización, asimismo se ha observado que los efectos estéricos sobre

⁵⁹ Holmgren, J. S.; Shapley, J. R.; Wilson, S. R; Pennington, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 508-510.

⁶⁰ Mohmand, S.; Hirabayashi, T.; Bock, H. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2609-2621

⁶¹ Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Woodruff, M. *Austr. J. Chem.* **1979**, *32*, 2103-2109.

⁶² Gong, L.; McAllister, M. A.; Tidwell, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6021-6028

⁶³ Trahanovsky, W. S.; Surber, B. W.; Wilkes, M. C.; Preckel, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6779-6781.

⁶⁴ a) Gong, L.; McAllister, M. A.; Tidwell, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6021-6028.

b) Allen, A. D.; Andraos, J.; Kresge, A. J.; McAllister, M. A.; Tidwell, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1848-1879.

c) McAllister, M. A.; Tidwell, T. T. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4506-4515.

⁶⁵ a) Danheiser, R. L.; Sard, H. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4810-4812.

b) Tang, P. C.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1132-1133.

C_β estabilizan a la cetena ya que favorecen la protección de los sitios reactivos de la molécula (Figura 5).⁶⁶

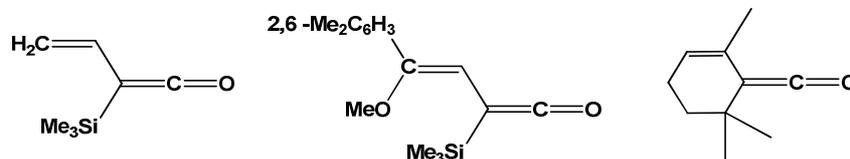
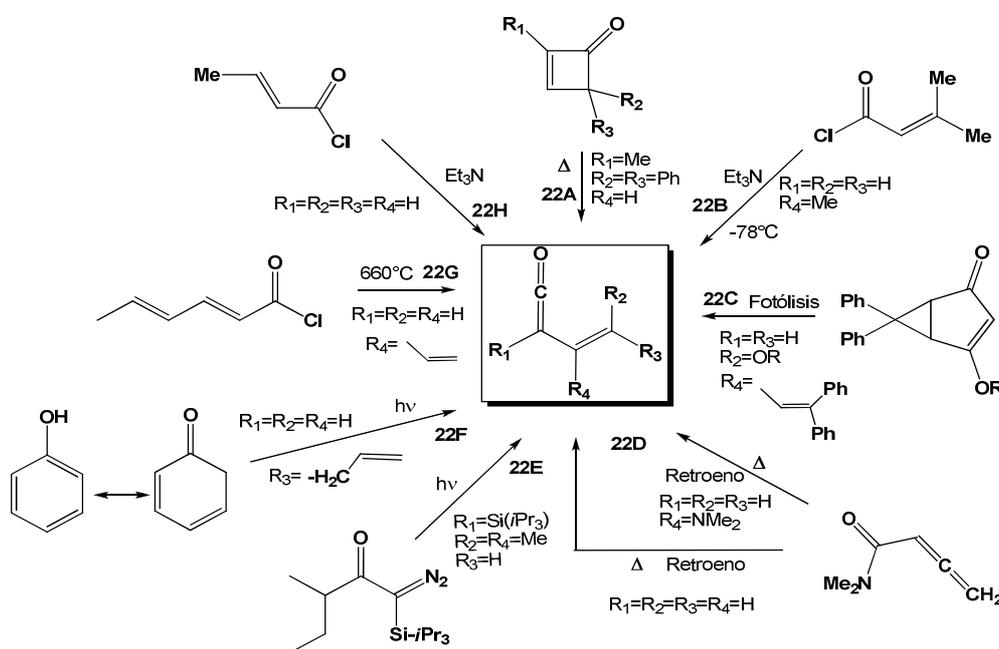


Figura 5. Ejemplos de vinilcetenas estabilizados por grupos electrodonadores o voluminosos.

-Preparación de vinilcetenas-

Existen diversos métodos para generar vinilcetenas orgánicas, no obstante, la mayoría de los métodos proponen su formación como intermediarios de reacción. Dentro de los métodos comunes para preparar vinilcetenas se encuentra la apertura de anillos de ciclobutenona, la cual se ha estudiado computacionalmente, y se encontró que tienen una energía de activación de 21 kcal/mol (**22A**).⁶⁷



Esquema 22. Métodos de síntesis de vinilcetenas orgánicas.

⁶⁶ Allen, A. D.; Stevenson, A.; Tidwell, T. T. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2843–2848.

⁶⁷ Nguyen, M. T.; Ha, T.-K.; More O'Ferrall, R. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3251–3256.

Otro método involucra la reacción de cloruro de β,β -dimetilacrililo con trietilamina en CH₂Cl₂ a -78°C, en el cual se propuso como intermediario no observado a la alquencilcetena (**22B**).⁶⁸ Por otro lado, una vinilcetena se formó a partir de la fotólisis en fase sólida del compuesto cristalino ciclopropanociclopentenona (**22C**), observado por RMN. Esta vinilcetena sufre una subsecuente ciclización para formar una vinilcetona cíclica.⁶⁹ También las alenilamidas se rearrreglan en una reacción retro-eno a una mezcla de alquencilcetenas bajo condiciones de termólisis de alto vacío (FVT por sus siglas en inglés) (**22D**).⁷⁰ El rearrreglo fotoquímico de Wolff de α -diazocetonas es una ruta general para formar α -trialquilsililalquencilcetenas (**22E**).⁷¹ La *Z*-(1,3-butadienil)cetena se forma también por pirolisis de la 2,4-ciclohexadiona (**22F**), y se identificó a partir de su espectro de infrarrojo y ultravioleta-visible.⁷² Asimismo, por medio de pirolisis de alto vacío del cloruro de ácido 2,4 hexadienilo se reportó la formación de una mezcla de conformeros *E/Z* de vinilcetenas (**22G**).⁷³ Por último, la dehidroclorinación de cloruro de crotonilo mediada por trietilamina forma una vinilcetena, la cual se atrapó *in situ* por medio de una cicloadición [2+2] (**22H**).⁷⁴ En el esquema 22, se resumen las reacciones más habituales para generar vinilcetenas.

-Reactividad de vinilcetenas-

Como se mencionó anteriormente, las vinilcetenas funcionan generalmente como intermediarios de reacción y en la mayoría de las ocasiones, su presencia se advierte de acuerdo a la reactividad característica de las cetenas, las cuales incluyen a las cicloadiciones y a los ataques nucleofílicos sobre el C _{α} del grupo ceteno. La síntesis eficiente y regioespecífica de anillos aromáticos altamente sustituidos representa un gran reto en síntesis orgánica,⁷⁵ en este sentido, una aproximación convergente es la cicloadición [4+2] de vinilcetenas con alquinos, sin embargo, las vinilcetenas son usualmente inestables y experimentan cicloadición [2+2] sobre la reacción con alquinos, así como consigo mismas.

⁶⁸ Corey, E. J.; Roberts, B. E.; Dixon, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 193–196.

⁶⁹ Zimmerman, H. E.; Sebek, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3677–3690.

⁷⁰ Bibas, H.; Wong, M. W.; Wentrup, C. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 237–248.

⁷¹ a) Loebach, J. L.; Bennett, D. M.; Danheiser, R. L. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8380–8389.

b) Loebach, J. L.; Bennett, D. M.; Danheiser, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9690–9691.

c) Bennett, D. M.; Okamoto, I.; Danheiser, R. L. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 641–644.

⁷² a) Jerina, D. M.; Witkop, B.; McIntosh, C. L.; Chapman, O. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5578–5580.

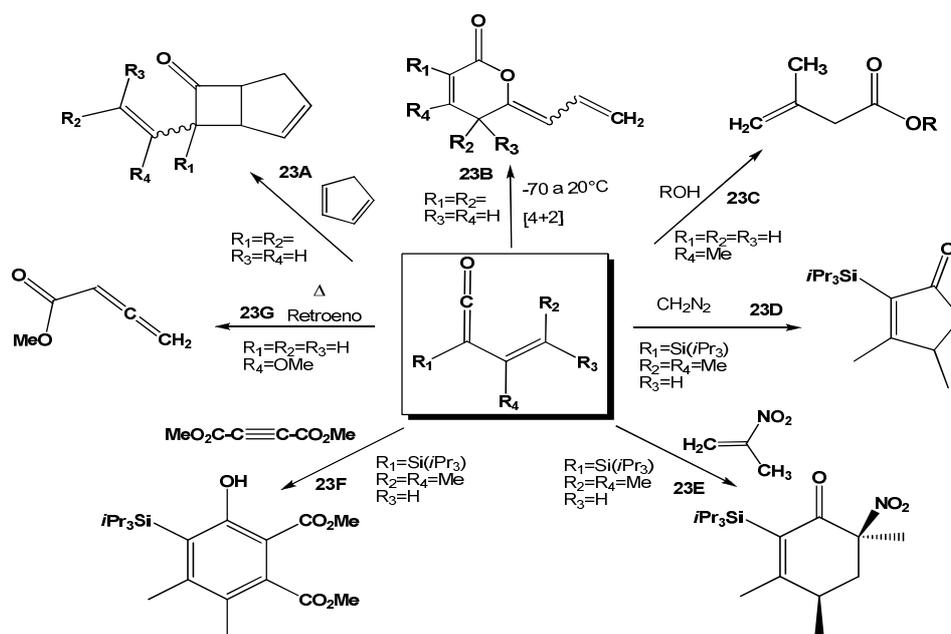
b) Capponi, M.; Gut, I.; Wirz, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 344–345.

⁷³ Dehmlow, E. V.; Slopianka, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 170.

⁷⁴ a) Jackson, D. A.; Rey, M.; Dreiding, A. S. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2330–2344.

b) Jackson, D. A.; Rey, M.; Dreiding, A. S. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4817–4820.

⁷⁵ *Tetrahedron* **2008**, *64*, 757–968.



Esquema 23. Reactividad de vinilcetenas orgánicas.

A continuación se describe la reactividad general de vinilcetenas orgánicas, por ejemplo, la vinilcetena generada *in situ* experimenta una cicloadición [2+2] cuando se adiciona ciclopentadienilo para formar el bicyclo[3.2.0]heptano (**23A**).⁷³ Por otro lado, el compuesto vinilcetena(buta-1,3-dienona) dimeriza en una heterociclización [4+2] (**23B**).⁷⁶ Asimismo, el intermediario vinilcetena, generado *in situ* se atrapa mediante una reacción *in situ* con la adición de geraniol, formando el correspondiente éster (**23C**).⁶⁸ A su vez, las sililvinilcetenas reaccionan con diazoalcanos para formar ciclopentenonas (**23D**). También alquenos (**23E**) y alquinos (**23F**) activados reaccionan por cicloadiciones [4+2] con vinilcetenas para formar ciclohexenonas y fenoles, respectivamente.⁷¹ De igual forma, mediante métodos *ab initio* ha sido posible calcular las barreras energéticas de los rearrreglos de vinilcetenas a acilalenos que involucran la migración térmica del grupo metoxilo a través de un estado de transición cíclico, lo cual ha sido comprobado experimentalmente (**23G**).⁷⁷

⁷⁶ Trahanovsky, W. S.; Surber, B. W.; Wilkes, M. C.; Preckel, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6779–6781.

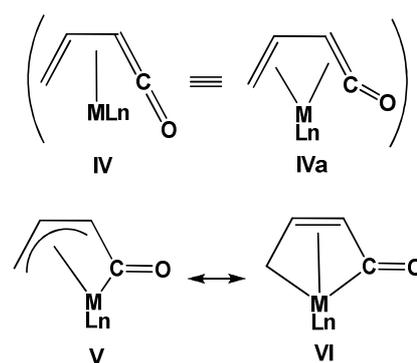
⁷⁷ Bibas, H.; Wong, M. W.; Wentrup, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9582–9583.

-Complejos organometálicos de vinilcetenas-

El estudio de complejos de metales de transición con ligantes η^4 -vinilcetenas comenzó con el aislamiento del primer complejo realizado por King en 1963.⁷⁸ Desde ese entonces, el estatus de estos complejos ha cambiado de ser simplemente compuestos con estructura novedosa a convertirse en precursores útiles en la síntesis de compuestos orgánicos. También han sido considerados como intermediarios importantes en ciertos mecanismos de reacción, particularmente en la reacción de benzanulación de Dötz.⁷⁹ El desarrollo de la química de este tipo de compuestos ha aumentado dramáticamente en los últimos años, particularmente en la espera de impulsar un método analítico para comprender su reactividad.

Antes de comenzar con la descripción de este tipo de compuestos, es útil considerar algunos aspectos estructurales de los complejos η^4 -vinilcetenas. Sobre el curso de la investigación de este tipo de moléculas, ha quedado claro que existen tres formas canónicas que contribuyen al enlace. Los autores generalmente escogen representar a los complejos con una sola forma canónica particular, apoyados en evidencia cristalográfica y estudios de reactividad para seleccionar una estructura como la mejor representación. La estructura η^4 -vinilcetena puede ser representada en distintas formas (**IV**, **IVa**, **V**, **VI**, **VII**) pero fundamentalmente implica que el fragmento metálico está comprometido en el enlace en distintos grados con los cuatro átomos de carbono del esqueleto butadienilideno (Esquema 24).

Las estructuras (**IV**) y (**IVa**) denominadas [1-oxo- η^4 -buta-1,3-dienilo] son generalmente utilizadas cuando se están considerando reacciones subsecuentes del ligante vinilcetena. La otra alternativa es la forma (**V**) llamada [1-oxo-(2-4 η)-but-2-en-1-ilo] o de forma abreviada κC^1 -(2-4 η), la cual se plantea sobre estudios cristalográficos que muestran similitud en las distancias de enlace del fragmento terminal C₄ con sistemas π -alilo análogos. Algunas reacciones conllevan una inserción formal en el enlace metal-acilo, y por esta razón la forma (**V**) es la representación más



Esquema 24. Representación de modos de coordinación de complejos η^4 de vinilcetenas.

⁷⁸ King, R. B. *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 642-643.

⁷⁹ Dötz, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 644-645.

ilustrativa en este caso. Finalmente, la estructura (VI) denominada [1-oxo-(2,3 η)-but-2-en-1,4-diilo] o de manera abreviada κC^1 - κC^4 -(2-3 η) ha sido usada frecuentemente para mostrar que la de complejación del fragmento central C₂-C₃ (enlazado de forma π) es un proceso viable desde el punto de vista mecanístico. Esta transformación se ha sugerido como la primera de varias reacciones de complejos de vinilcetenas.

Sin embargo, los modos de coordinación anteriores no son los únicos encontrados para este tipo de complejos, también se hallan complejos coordinados de otro tipo (Figura 6) los cuales son complejos organometálicos de niobio⁸⁰ con modo de coordinación de la cetena del tipo [1-oxo-2-fenilbut-1,3-diendiilo- κC^1 , κO] y titanio,⁸¹ con una forma de coordinación similar. Además de un ejemplo de rodio⁸² con un modo de coordinación del tipo [1-oxo-2,3-dietilbut-2-en-1,4-diilo].

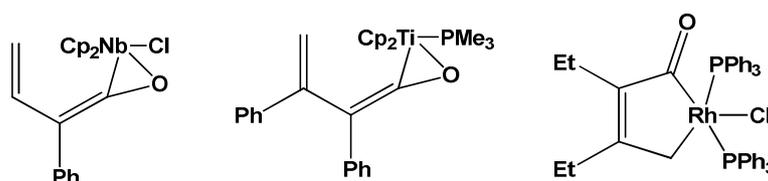


Figura 6. Ejemplos de complejos vinilcetenas con formas de coordinación alternativas.

De aquí en adelante, se enfocará esta revisión a la descripción de complejos de tipo η^4 . Los complejos η^4 -vinilcetenas se han sintetizado con metales de transición de los grupos 5, 6, 7, 8 y 9 de la tabla periódica, dentro de los cuales destacan complejos con Cr, Mo, W, Mn, V, Co y Fe.

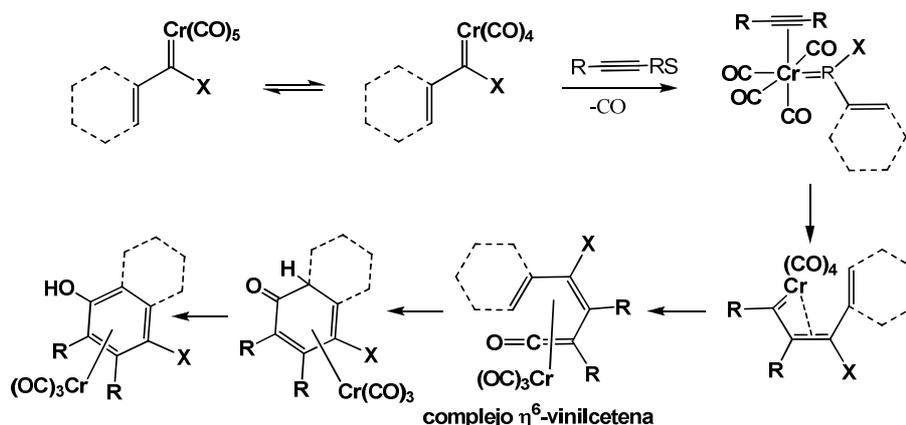
-Complejos organometálicos de vinilcetena-

Los metales de transición, por su habilidad de estabilizar intermediarios de especies reactivas, ofrecen alternativas poderosas para la síntesis de sistemas aromáticos altamente sustituidos. La reacción de complejos de carbenos de Fischer con alquinos para formar hidroquinonas ha sido ampliamente estudiada y modificada.

⁸⁰ Kerr, M. E.; Bruno, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3183-3184.

⁸¹ Meinhart, J. D.; Santarsiero, B. D.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3318.

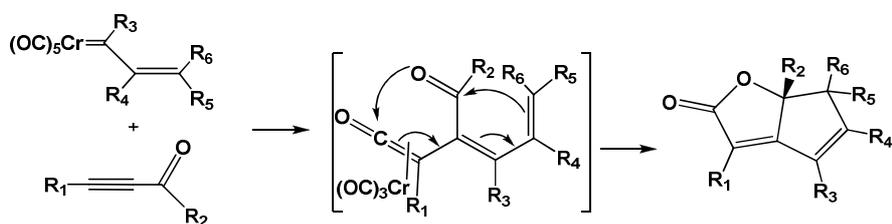
⁸² Huffman, M. A.; Liebeskind, L. S.; Pennington, W. T. *Organometallics* **1992**, *11*, 255-266.



Esquema 25. Mecanismo generalmente aceptado de la reacción de benzanulación [3+2+1].

Una vasta evidencia indica que esta importante transformación procede a través de intermediarios de complejos de vinilceteno, como se muestra en el mecanismo de reacción (generalmente aceptado) de la benzanulación en la reacción de Dötz⁸³, que se ilustra en el esquema 25.

El análisis de distribuciones de producto se ha utilizado para manifestar la presencia de η^4 -vinilceteno en la reacción de Dötz. Wulff ha estudiado las reacciones de distintos carbenos de cromo aril-sustituidos y de acuerdo a los datos recabados ha concluido que los complejos de η^4 -vinilceteno son intermediarios clave.⁸⁴ Asimismo, aisló lactonas bicíclicas que son productos característicos de la reacción de vinilcarbenos y cetoalquinos, en la cual se propone un intermediario vinilceteno de conjugación cruzada (Esquema 26).⁸⁵



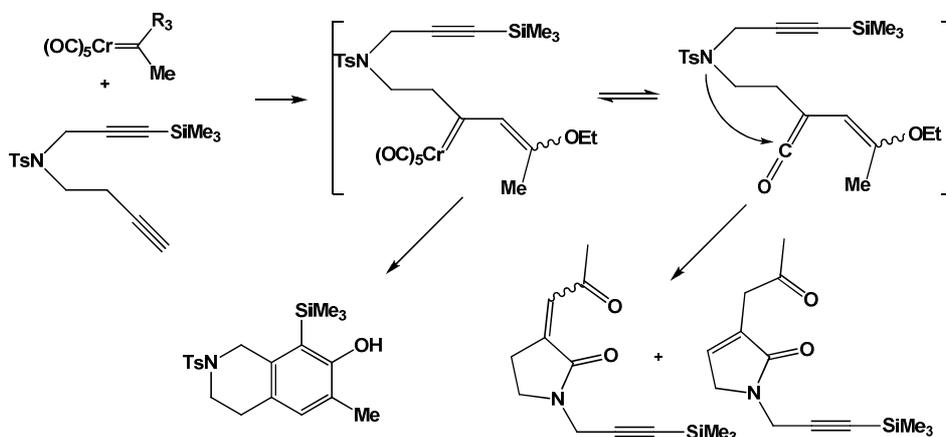
Esquema 26. Formación de lactonas bicíclicas.

⁸³ Dötz, K. H.; Stedel, J. Jr. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3227–3274.

⁸⁴ Bos, M. E.; Wulff, W. D.; Miller, R. A.; Chamberlin, S.; Brandvold, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9293–9319.

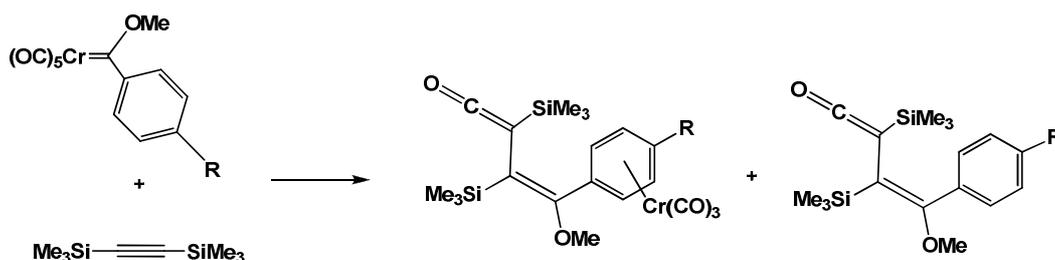
⁸⁵ Brandvold, T. A.; Wulff, W. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1645–1647.

El grupo de Mori estudió la reacción de carbenos de cromo con alquinos con unidad 4-amidobutiril, donde se postula que un complejo vinilcetena es atacado nucleofílicamente por la amina, la cual da como productos una mezcla de lactamas y naftol (Esquema 27).⁸⁶



Esquema 27. Formación de lactonas y fenoles.

Sin embargo, la evidencia más contundente de la intermediación de complejos η^4 -vinilcetena en la reacción de anulación de Dötz es el aislamiento de vinilcetenas de la reacción de pentacarbonil[metoxi(aril)carbeno]cromo (0) con bis(trimetilsilil)acetileno (Esquema 28).⁸⁷



Esquema 28. Formación de vinilcetenas como intermediarios de la reacción Dötz.

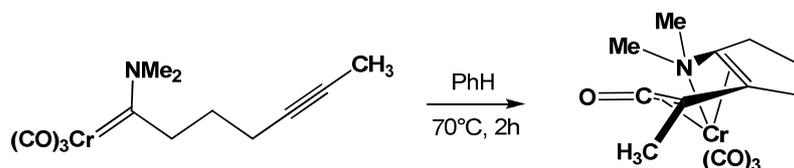
Las variantes promovidas por cromo de la electrociclización de dienilcetenas han sido explotadas por los grupos de Merlic y Wulff, quienes aislaron un complejo η^4 -vinilcetena de

⁸⁶ Ochifuji, N.; Mori, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9501-9504.

⁸⁷ a) Dötz, K. H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 954-955.

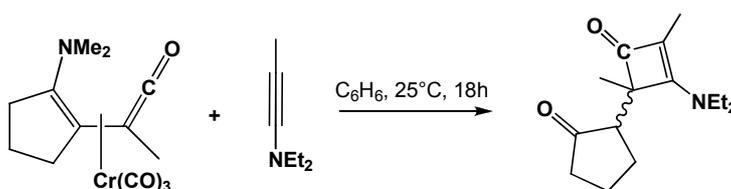
b) Dötz, K. H.; Fügen-Köster, B. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1449.

cromo como resultado de la reacción intramolecular de un complejo de un carbeno de Fischer con un alquino,⁸⁸ el cual es la mejor evidencia de que complejos de vinilcetena son intermediarios de reacción en la reacción de Dötz. Este complejo es el primer complejo η^4 -vinilcetena del grupo 6 que se ha aislado (Esquema 29).



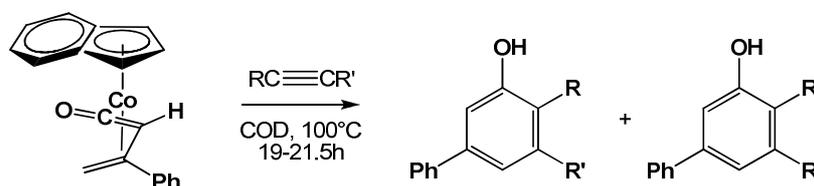
Esquema 29. Formación del complejo η^4 -vinilcetena de cromo.

Asimismo, el complejo η^4 -vinilcetena de cromo reacciona con dietilpropinilamina para formar un cicloaducto [2+2] (Esquema 30).⁸⁸



Esquema 30. Reacción de cicloadición de un complejo η^4 -vinilcetena de cromo.

Liebeskind reportó la síntesis de fenoles a partir de alquinos y complejos de vinilcetenas de cobalto, los cuales fueron preparados partiendo de ciclobutenonas (Esquema 31),⁸⁹ y subsecuente a esto, se descubrió una variante catalizada por níquel (Esquema 32).⁹⁰

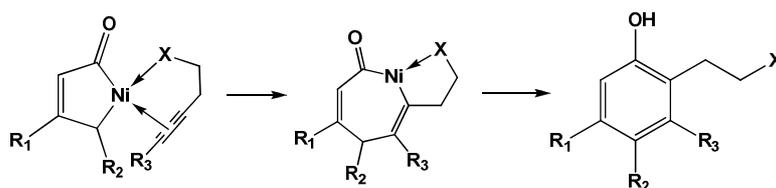


Esquema 31. Formación de fenoles a partir de un complejo η^4 -vinilcetena de cobalto.

⁸⁸ Anderson, B. A.; Wulff, W. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8615–8617.

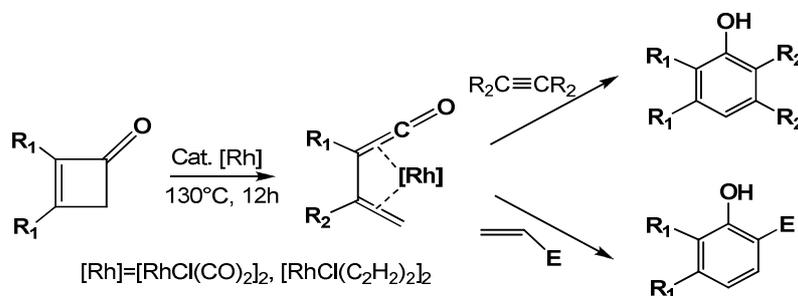
⁸⁹ Huffman, M. A.; Liebeskind, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8617–8618.

⁹⁰ Huffman, M. A.; Liebeskind, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2771–2772.



Esquema 32. Formación de fenoles a partir de un complejo vinilcetena de níquel.

Recientemente, Kondo y Mitsudo reportaron otra reacción para sintetizar fenoles, catalizada por rodio (Esquema 33).⁹¹ La limitante de este método es que las vinilcetenas generadas se preparan sólo a partir de ciclobutenonas.



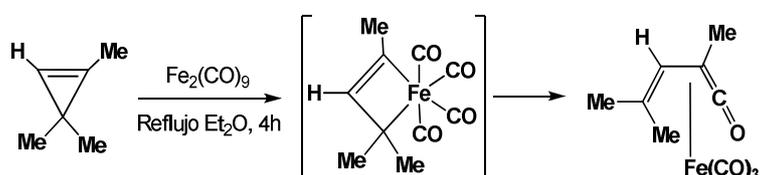
Esquema 33. Formación de fenoles que involucra un intermediario η^4 -vinilcetena de rodio.

Como se ha visto hasta ahora, se han encontrado muchos complejos η^4 -vinilcetenas que son estables y fáciles de manipular, no obstante, son limitadas las investigaciones que se han llevado a cabo sobre su reactividad, lo que implica que dentro de los diversos métodos de preparación de estos complejos, muchos de ellos produjeron rendimientos bajos o su síntesis resultó poco eficiente. Una ventaja notable del hierro sobre el cromo en el proceso de benzanulación, es el hecho de que los productos arenos no se complejan comúnmente con el hierro, a diferencia de los de cromo. La disponibilidad de complejos aislables η^4 de vinilcetenas de hierro disponibles de distintas fuentes provee una solución factible a la reacción de cicloadición dado el bajo costo del hierro.⁹²

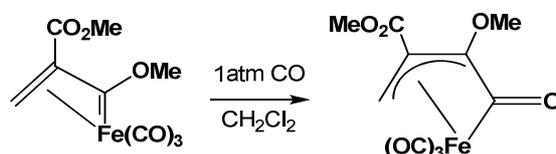
⁹¹ Kondo, T.; Niimi, M.; Nomura, M.; Wada, K.; Mitsudo, T. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2837-2839.

⁹² Sherry, B. D.; Fürstner, A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500-1511.

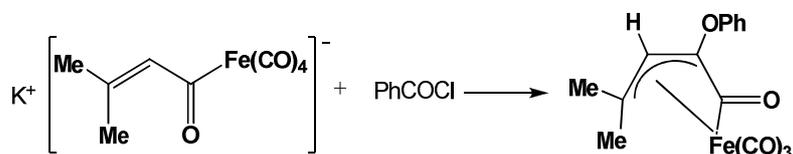
El área sintética más amplia dentro de la química η^4 -vinilcetena se encuentra en su complejación con fragmentos de hierro (0). Su preparación se lleva a cabo por diversos métodos, que incluyen la inserción de sustratos ciclopropenos⁹³ (Esquema 34), carbonilación de complejos vinilcarbenos⁹⁴ (Esquema 35) y numerosos métodos que involucran la generación *in situ* de complejos de vinilcarbeno⁹⁵ (Esquema 36). Los métodos previamente descritos no sólo se aplican para la formación de complejos de hierro, sino que son métodos generales para la síntesis de complejos η^4 -vinilcetena que incluyen a otros metales de transición. La diversidad de métodos preparativos ha permitido el aislamiento de un gran número de complejos η^4 -vinilcetena de hierro (0), de los cuales, muchos consisten en sólidos cristalinos, particularmente estables al aire.



Esquema 34. Síntesis de un complejo η^4 -vinilcetena de hierro vía inserción a ciclopropenos.



Esquema 35. Síntesis de un complejo κC^1 -(2,4 η)-vinilcetena de hierro vía carbonilación de un complejo (2,3 η)-1-ilideno.



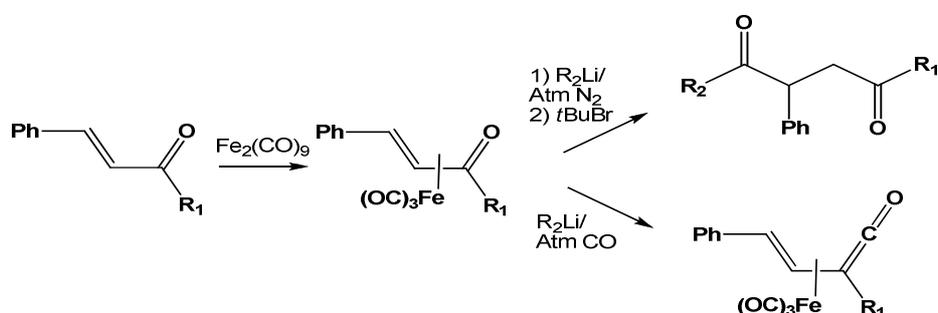
Esquema 36. Síntesis de un complejo κC^1 -(2,4 η)-vinilcetena de hierro presumiblemente vía un complejo (2,3 η)-1-ilideno.

⁹³ Binger, P.; Cetinkaya, B.; Krüger, C. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 63-72.

⁹⁴ Mitsudo, T.; Sasaki, T.; Takegami, Y.; Watanabe, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 252-253.

⁹⁵ Mitsudo, T.; Ishihara, A.; Kadokura, M.; Watanabe, Y. *Organometallics* **1986**, *5*, 238-244.

Otro método que involucra la generación *in situ* de complejos de vinilcarbeno, es el utilizado por Gibson durante un estudio de la reactividad de complejos tricarbonil[η^4 -vinilcetona]hierro,⁹⁶ en el cual adiciona reactivos alquil litiados bajo atmósfera de N₂ que permiten la generación de 1,4-dicetonas en buenos rendimientos, sin embargo, cuando se reemplaza la atmósfera de nitrógeno por una atmósfera de CO, bajo las mismas condiciones de reacción, lleva a la producción de complejos organometálicos identificados como vinilcetenas de tricarbonilhierro (Esquema 37). La importancia de este método reside en su practicidad, ya que conlleva sólo dos pasos de reacción a partir de precursores de fácil obtención y manipulación, a diferencia de los métodos descritos previamente.



Esquema 37. Síntesis de 1,4-dicetonas y complejos η^4 -vinilcetena de hierro a partir de cetonas α,β -insaturadas.

Basándose en la fácil obtención de complejos Fe(CO)₃[η^4 -vinilcetenas] no es extraño encontrar que su reactividad ha sido altamente explorada. La reacción de complejos tricarbonil (η^4 -vinilcetenas)hierro en condiciones térmicas con sustratos isonitrilos (**35A**), dan como resultado complejos vinilcetenimina de tricarbonilhierro.⁹⁷ A su vez, estos complejos fueron examinados y se descubrió que cuando se utilizan agentes alquil litiados, atacan sobre el carbono β de la cetena, después de agitación y un proceso de oxidación (**35B**), se obtienen amidas β, γ -insaturadas.⁹⁸ Por su parte, el tratamiento de complejos Fe(CO)₃[η^4 -vinilcetena] con el anión derivado de trimetilfosfonoacetato (**35C**), produjeron satisfactoriamente complejos vinilaleno de tricarbonilhierro.⁹⁹ También se han ensayado la reactividad de complejos de η^4 -vinilcetena de hierro (0) con una amplia gama de nucleófilos

⁹⁶ Danks, T.N.; Rakshit, D.; Thomas, S.E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 2091-2093.

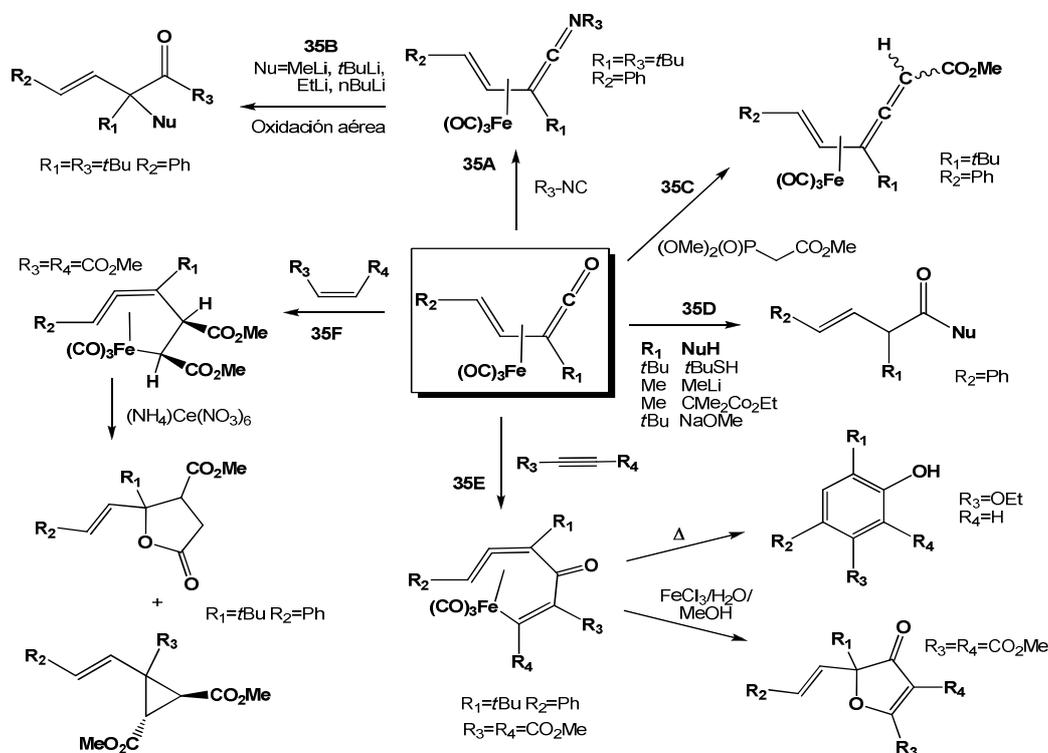
⁹⁷ Alcock, N.W.; Richards, C.J.; Thomas, S.E. *Organometallics* **1991**, *10*, 231-238.

⁹⁸ L. Hill, C.J. Richards and S.E. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1085-1086.

⁹⁹ a) Hill, L.; Saberi, S. P.; Slawin, A. M. Z.; Thomas, S. E.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1290-1292.

b) Saberi, S. P.; Thomas, S. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 259-265.

(35D), la adición de átomos azufre, carbono, oxígeno y nitrógeno con carácter nucleofílico, ha ocurrido en el carbono α de la cetena para generar productos carbonílicos β , γ -insaturados.



Esquema 38. Reactividad de complejos η^4 -vinilcetena de hierro.

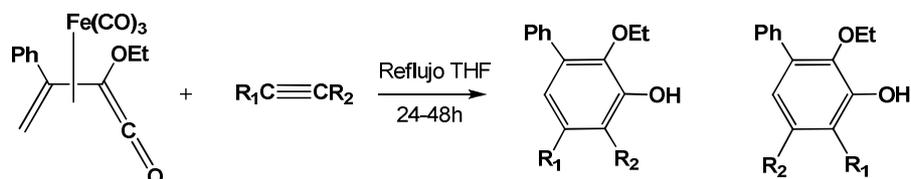
Por otro lado, los productos mayoritarios de las reacciones con alquinos con estos complejos de hierro fueron productos de inserción de alquinos (35E), los cuales formaron furan-3-onas y en algunos casos, fenoles.¹⁰⁰ Por último, los complejos tricarbonyl[η^4 -vinilcetena]hierro pueden reaccionar con alquenos activados formando aductos como productos de inserción (35F). La oxidación subsecuente de éstos, produce ciclopropanos y lactonas susituidas.¹⁰¹ La reactividad de complejos η^4 -vinilcetenas de hierro (0) se ilustra en el esquema 38.

La falta de quimio y/o regioselectividad en reacciones de cicloadición es un problema importante en síntesis. El estudio de complejos Fe(CO)₃[η^4 -vinilcetena] se retomó en la década pasada con el objeto de acceder a la síntesis eficiente y regioespecífica de anillos

¹⁰⁰ Morris, K. G.; Saberi, S. P.; Thomas, S. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 209-211.

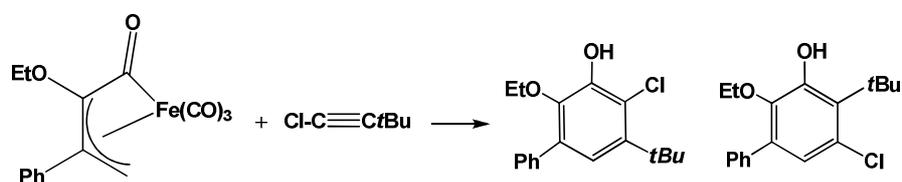
¹⁰¹ Gibson, S. E.; Saberi, S. P.; Slawin, A. M. Z.; Stanley, P. D.; Ward, M. F.; Williams, D. J.; Worthington, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1995**, 2147-2154.

aromáticos altamente sustituidos que no se había logrado hasta entonces. Estudios realizados en 2006, indican que tanto alquinos con sustituyentes electrodonadores como electroattractores, rápidamente experimentan cicloadiciones con complejos de vinilcetena para formar ésteres monoetilados de catecol (Esquema 39).¹⁰²



Esquema 39. Formación de catecoles a partir de complejos η^4 -vinilcetena de hierro y alquinos.

A su vez, Tam reportó cicloadiciones [2+2] catalizadas por rutenio de norborenos con haluros de alquino,¹⁰³ y cicloadiciones intramoleculares [4+2] catalizadas por rodio de haloalquinos unidos por dienos.¹⁰⁴ Estas investigaciones inspiraron recientemente, la reactividad entre haloalquinos con complejos de vinilcetenas de hierro (Esquema 40).¹⁰⁵



Esquema 40. Formación de catecoles a partir de complejos κC^1 -(2,4 η)-vinilcetena de hierro y haloalquinos.

Hasta aquí queda claro que uno de los aspectos más valiosos de la química de cetenas se encuentra dentro del grupo de los complejos de vinilcetena, en el cual los ligantes no son extremadamente reactivos como en su forma libre. El uso de vinilcetenas complejadas permite el fácil acceso a una clase de sintones que sería difícil de manejar y en el peor de los escenarios, inasequible en forma libre. La relativa estabilidad de muchos complejos de vinilcetenas también ha permitido su aislamiento de mezclas de reacción, dando una idea sobre el mecanismo de muchas transformaciones orgánicas y organometálicas.

¹⁰² Darbasie, N. D.; Schnatter, W. F. K.; Warner, K. F.; Manolache, N. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 963-966.

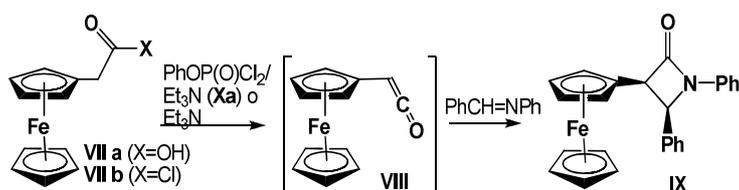
¹⁰³ Villeneuve, K.; Riddell, N.; Jordan, R. W.; Tsui, G. C.; Tam, W. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4543-4546.

¹⁰⁴ Yoo, W.-J.; Allen, A.; Villeneuve, K.; Tam, W. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5853-5856.

¹⁰⁵ Truong, J.; Caze, V.; Akhani, R. K.; Joshi, M. K.; Kakalis, L.; Matsunaga, N.; Schnatter, W. F. K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 921-923.

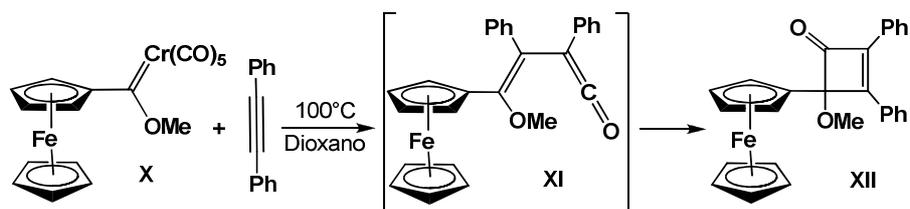
A pesar de las investigaciones extensas de cetenas y sus derivados, no se había descrito hasta hace algunos años la formación de ferrocenilcetenas y sólo se encuentran algunos ejemplos en la literatura, en donde se propone la formación de estas especies como intermediarios de reacción, como a continuación se ejemplifica.

Uno de los pocos ejemplos encontrados en la literatura para la obtención de ferrocenilcetenas (**VIII**) propone dos posibles metodologías para la preparación de este compuesto (Esquema 41), la primera involucra el tratamiento del ácido (**VIIa**), con PhOP(O)Cl₂ y Et₃N; y en la segunda se utiliza el cloruro de ácido (**VIIb**) y Et₃N. En ambos casos, el intermediario (**VIII**) si bien no fue aislado, se capturó con una reacción de cicloadición [2 + 2] utilizando una imina, tal como PhCH=NPh, dando como producto la *cis*- β -lactama (**IX**).¹⁰⁶



Esquema 41. Síntesis de *cis*- β -lactama vía un intermediario ferrocenilcetena.

Por otro lado, la termólisis de un complejo tipo ferrocenilcarbeno de cromo (**X**), en la presencia de difenilacetileno da como producto la ciclobutenona (**XII**) en una reacción que implica la adición del alquino a (**X**) formando como intermediario la ferrovinilcetena (**XI**), la cual conlleva mediante un proceso de ciclización al producto (**XV**) (Esquema 42).¹⁰⁷



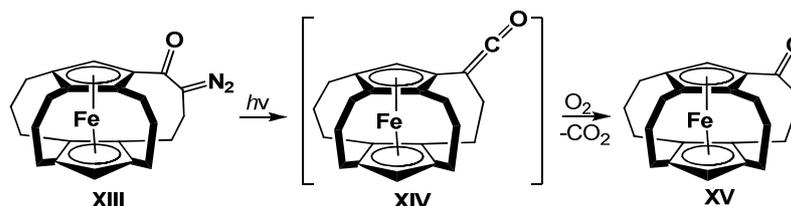
Esquema 42. Formación de ciclobutenona vía un intermediario ferrocenilvinilcetena.

De igual modo, un intermediario de tipo ferrocenilcetena (**XIV**) se genera por la contracción de anillos de ferroceno formando puentes transanulares por un rearrreglo de Wolff (Esquema

¹⁰⁶ Bonini, B. F.; Femoni, C.; Comes-Franchini, M.; Fochi, M.; Mazzanti, G.; Ricci, A.; Varchi, G. *Synlett* **2001**, 1092-1096

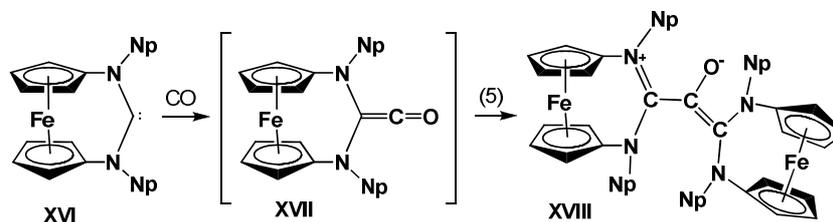
¹⁰⁷ Zora, M.; Güngör, E. Ü. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4733-4735.

43), durante el proceso de fotólisis de (XIII) para formar (XV). La evidencia de la formación de la cetena (XIV) aportada en este estudio, es que su oxidación accidental por aire, genera la cetona (XV). La contracción de anillos por rearrreglo de Wolff fue también demostrado en ferrocenos con uno, dos y hasta tres puentes transanulares.¹⁰⁸



Esquema 43. Formación de ferrocenilcetena vía un rearrreglo de Wolff en un compuesto ferrocénico transanular.

Similarmente, un diaminocarbeno estable que incluye el grupo ferroceno (XVI) adiciona una unidad de monóxido de carbono para formar *in situ* la cetena (XVII) (Esquema 44), la cual reacciona inmediatamente con un carbeno adicional para generar un enolato zwitteriónico aislable (XVIII).¹⁰⁹



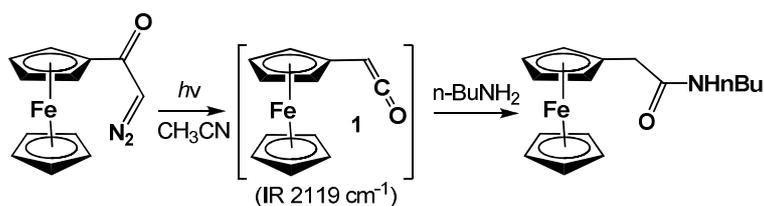
Esquema 44. Formación de ferrocenilcetena vía carbonilación de un compuesto diaminocarbeno.

No fue hasta 2006 que Tidwell y colaboradores desarrollaron la síntesis de ferrocenilcetenas a través de un rearrreglo de Wolff (Esquema 45), aportando evidencia de la presencia de este intermediario con espectroscopia de UV y de IR con resolución temporal, la demostración de este intermediario se realizó mediante la reacción con *n*-BuNH₂ para dar la correspondiente amida.¹¹⁰

¹⁰⁸ Hisatome, M.; Watanabe, J.; Yamashita, R.; Yoshida, S.; Yamakawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 490-494.

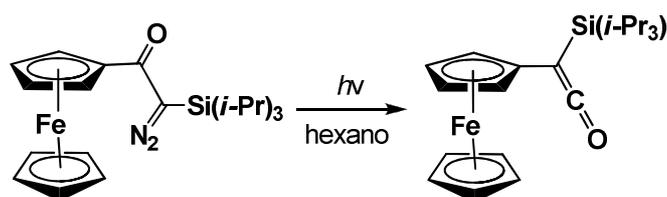
¹⁰⁹ Siemeling, U.; Farber, C.; Bruhn, C.; Leibold, M.; Selent, D.; Baumann, W.; von Hopffgarten, M.; Goedecke, C.; Frenking, G. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 697-704.

¹¹⁰ Aguilar-Aguilar, A.; Allen, A. D.; Peña-Cabrera, E.; Fedorov, A.; Fu, N.; Henry-Riyad, H.; Kobayashi, S.; Leuninger, J.; Schmid, U.; Tidwell, T. T.; Verma, R. *J. Org. Chem.* **2005**, *71*, 9556-9561.



Esquema 45. Evidencia de la presencia de ferrocenilcetena vía ataque nucleofílico de una amina primaria.

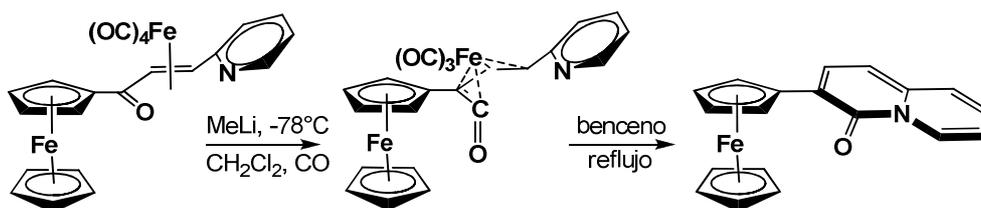
Las investigaciones anteriores revelaron que las ferrocenilcetenas son intermediarios de vida corta y altamente reactivos. No obstante, el grupo de Tidwell en 2007 sintetizó una ferrocenilcetena estable, aprovechando los efectos estabilizadores conocidos de los grupos sililos. En este caso, la ferrocenilcetena se generó a través de un rearrreglo de Wolff (Esquema 46), este compuesto pudo cristalizarse y del análisis por difracción de Rayos-X de monocristal se pudo calcular el ángulo de enlace C-C-O de 176.6°. ¹¹¹



Esquema 46. Síntesis de una ferrocenilcetena estable y aislable.

A pesar de lo anterior, el aislamiento y caracterización de ferrocenilcetenas sólo se limita a un solo ejemplo. Esto puede racionalizarse de la siguiente forma: los estudios computacionales y experimentales indican que las ferrocenilcetenas están menos estabilizadas y son más reactivas que las fenilcetenas,³ esto es consistente con los efectos desestabilizadores conocidos de sustituyentes donadores sobre las cetenas, y la gran habilidad del grupo ferrocenilo como donador de electrones.

¹¹¹ Fu, N.; Allen, A. D.; Kobayashi, S.; Tidwell, T. T. *Arkivoc* **2007**, 143-150.



Esquema 47. Síntesis de ferrocenilquinolizina a través de un complejo estable de ferrocenilvinilcetena de hierro (0).

Con el propósito de obtener un mejor entendimiento de la interacción de los ligantes tipo ferrocenilvinilcetena con centros metálicos de bajo estado de oxidación como el hierro (0), en este trabajo se propone extender la metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación, empleando una familia de ferrocenilchalconas que incluyan diferentes grupos con características electrónicas distintas que nos permita relacionar las interacciones aceptoras/donadoras de los sustituyentes en el grupo arilo, con la coordinación del enlace C=C al centro metálico. Esto permitirá a su vez, realizar un estudio sistemático de la reacción de carbonilación para la obtención de ferrocenilvinilcetenas, empleando como sustratos a complejos de tipo η^2 de ferrocenilchalconas y será posible evaluar el efecto electrónico de los sustituyentes en la formación de las cetenas.

De igual forma, se estudiará la reactividad de los complejos de las ferrocenilvinilcetenas previamente sintetizadas en reacciones de dimerización, promovidas en condiciones térmicas.

4. Hipótesis

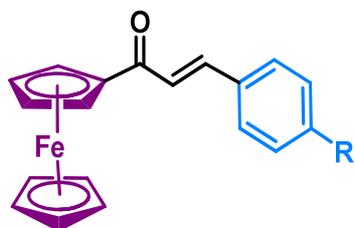
Con base en lo descrito anteriormente, el estudio de los complejos $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^4\text{-ferrocenilvinilcetena}]$ sólo se limita a un ejemplo que incluye como sustituyente al grupo 2-piridilo, lo cual no permite establecer un estudio apropiado de correlación estructura-reactividad, entonces si se amplía la familia de este tipo de complejos, tomando en cuenta el fenómeno de conjugación cruzada de los ligantes, cuando se sustituya el grupo piridilo por otros fragmentos que presenten efectos electrónicos por inducción y resonancia en los ligantes ferrocenilchalcona, se podría establecer una relación directa del papel de los sustituyentes en la estabilización de complejos del tipo $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^4\text{-ferrocenilvinilcetena}]$.

5. Objetivos

General

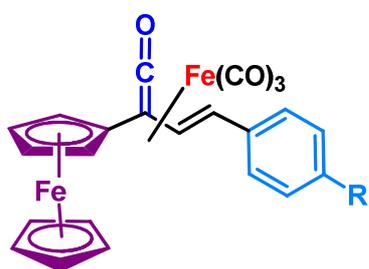
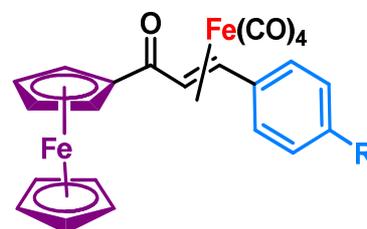
Realizar un estudio sistemático para la obtención de una familia de complejos tipo Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetena] mediante una reacción de carbonilación en condiciones suaves, con el propósito de estudiar los efectos electrónicos de los sustituyentes incluidos sobre los ligantes de partida y su influencia en la estabilización de los complejos de ferrocenilvinilcetena obtenidos. Asimismo se estudiará la reactividad de estos complejos en reacciones de dimerización promovidas térmicamente.

Particulares



- Sintetizar y caracterizar una familia de ferrocenilcetonas α,β -insaturadas, mediante una reacción de condensación aldólica Claisen-Schmidt entre acetilferroceno y distintos benzaldehídos *para*-sustituidos, con grupos tanto electrodonadores como electroattractores.

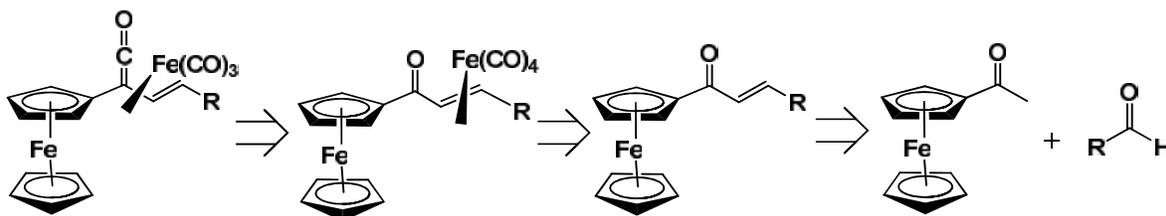
- Sintetizar y caracterizar una familia de complejos Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalcona] obtenida a partir de la reacción de los precursores ferrocenilchalcona con Fe₂(CO)₉.



- Sintetizar y caracterizar una familia de Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetena] formada a partir de una reacción de carbonilación en condiciones suaves, de complejos de Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalcona]. Correlacionar el efecto de los distintos sustituyentes en la estabilización de los complejos de ferrocenilvinilcetena.
- Estudiar la reactividad de los complejos Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetena] obtenidos hacia reacciones de dimerización promovidas en condiciones térmicas.

6. Análisis y discusión de resultados

Como se ha referido hasta el momento, uno de los intereses principales de este trabajo es preparar nuevos complejos η^4 -ferrocenilvinilcetonas. Para lograr la síntesis de tal entidad molecular, se plantea el siguiente esquema retrosintético. Una alternativa eficiente para sintetizar complejos η^4 -ferrocenilvinilcetonas como compuestos estables y aislables (intermediarios enmascarados) puede ser con el uso de la metodología experimental reportada por Ortega-Alfaro y colaboradores, en la cual se hacen reaccionar complejos de tipo Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalconas] bajo condiciones suaves de carbonilación, partiendo de ferrocenil cetonas α,β -insaturadas disponibles, las cuales a su vez se obtienen por medio de una condensación aldólica Claisen-Schmidt (Esquema 48).



Esquema 48. Análisis retrosintético para la formación de complejos η^4 -ferrocenilvinilcetonas.

-Síntesis de 1-ferrocenil-3-arylprop-2-*E*-en-1-onas (ferrocenil chalconas)-

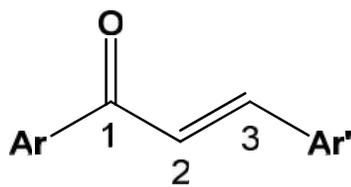


Figura 8. Estructura de 1,3-diarilprop-2-en-1-ona.

El término chalconoide¹¹⁴ ha sido utilizado para designar a la familia de compuestos que poseen un esqueleto 1,3-diarilpropano, el cual puede ser funcionalizado por la presencia de los grupos olefínicos, ceto e/o hidroxilo en la cadena de propano. Los compuestos más comunes y más generalizados del grupo chalconoide son las chalconas, como coloquialmente se conocen y reciben el nombre de 1,3-diarilprop-2-en-1-ona, de acuerdo a la nomenclatura IUPAC (Figura 8). Las chalconas a su vez se generan naturalmente y son precursores naturales de los flavonoides.

¹¹⁴ Pinto, D. C. G. A; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Elguero, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4, 747-755.

Para un grupo estructuralmente simple de compuestos y fácilmente accesibles desde un punto de vista sintético, la asociación de las chalconas a procesos que presentan actividad biológica es diversa y muy variada. De este modo, son pocas las familias de compuestos que destacan por su amplia actividad biológica, y las chalconas pertenecen a este grupo privilegiado de compuestos, ya que presentan actividad antimalaria, antiprotzoaria, antiinflamatoria, inmunomodulatoria, hacia la inhibición de óxido nítrico, citotóxica y anticancerígena.¹¹⁵ Además, sus aplicaciones se extienden a su uso en el área de óptica no lineal¹¹⁶ y como precursores de sensores fluorescentes.¹¹⁷

En particular, las ferrocenil chalconas (Figura 9) pertenecen a una familia de chalconas donde uno de los anillos de fenilo en la estructura 1,3-diarilpropano es sustituido por un grupo ferrocenilo, y han presentado por igual una amplia gama de aplicaciones que van desde su uso como moléculas de interés hacia la actividad antimalarial¹¹⁸ e *in vitro* antitumoral,¹¹⁹ así como a la actividad antiplasmodial,¹²⁰ además su uso se extiende como colorantes basados en cromógenos con potenciales propiedades en óptica no lineal¹²¹ y materiales electroactivos fluorescentes.¹²²

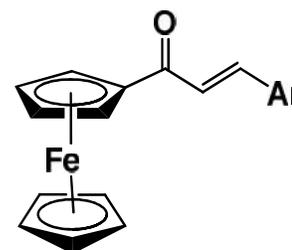


Figura 9. Estructura de 1-ferrocenil-3-arylprop-2*E*-en-1-ona.

La síntesis de las chalconas es generalmente realizada a través de una condensación aldólica cruzada catalizada por base, del tipo Claisen-Schmidt (Esquema 49). Debido a que este método es el más práctico, fácil y eficaz se llevó a cabo la síntesis de una familia de ferrocenilchalconas con esta metodología.

Los compuestos **1a-f** se sintetizaron a través de la condensación de Claisen-Schmidt en medio básico. Esta reacción se llevó a cabo utilizando acetilferroceno y distintos benzaldehídos sustituidos en posición 4, con un exceso de NaOH, obteniéndose las ferrocenilchalconas deseadas con buenos rendimientos, después de la correspondiente purificación.

¹¹⁵ Bhat, B.; Dhar, K.; Puri, S.; Saxena, A.; Shanmugavel, M.; Qazi, G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 3177-3180.

¹¹⁶ Zhao, B.; Lu, W. Q.; Zhou, Z.H.; Wub, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1513-1517.

¹¹⁷ Rurack, K.; Brick, J.; Schulz, B.; Maus, M.; Resch-Genger, U. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6171-6188.

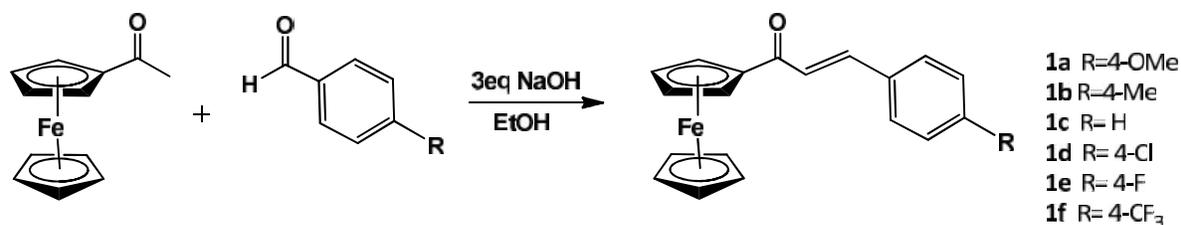
¹¹⁸ Wu, X.; Wilairat, P.; Go, M.L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 2299-2302.

¹¹⁹ Fouda, M. F. R.; Abd-Elzaher, M.M.; Abdelsamaia, R.A.; Labib, A. A. *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, *21*, 613-625.

¹²⁰ Wu, X.; Tiekink, E. R. T.; Kostetski, I.; Kocherginsky, N.; Tan, A. L. C.; Khoo, S. B.; Wilairat, P.; Go, M. L. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2006**, *27*, 175-187.

¹²¹ Asiri, A. M. *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 907-915.

¹²² Delavaux-Nicot, B.; Fery-Forgue, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *10*, 1821-1825.



Esquema 49. Síntesis de los ligantes ferrocenilchalconas.

Los compuestos sintetizados son sólidos, estables a temperatura ambiente, de color rojo-vino. Los puntos de fusión así como el rendimiento de cada compuesto se muestran en la tabla 1. De la familia de ferrocenilchalconas sintetizadas, todas ellas han sido reportadas en la literatura,¹²³ aunque en este trabajo se obtuvieron con mayor rendimiento, con condiciones de reacción modificadas.

Tabla 1. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos **1a-f**

Compuesto	R	Experimental		Literatura ¹²³	
		Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)
1a	OMe	85	149-150	51	122-123
1b	Me	97	163-165	57	169-170
1c	H	93	134-135	68	130-131
1d	Cl	93	152-153	51	155-156
1e	F	89	151-152	50	148-149
1f	CF ₃	71	168-170	40	171-172

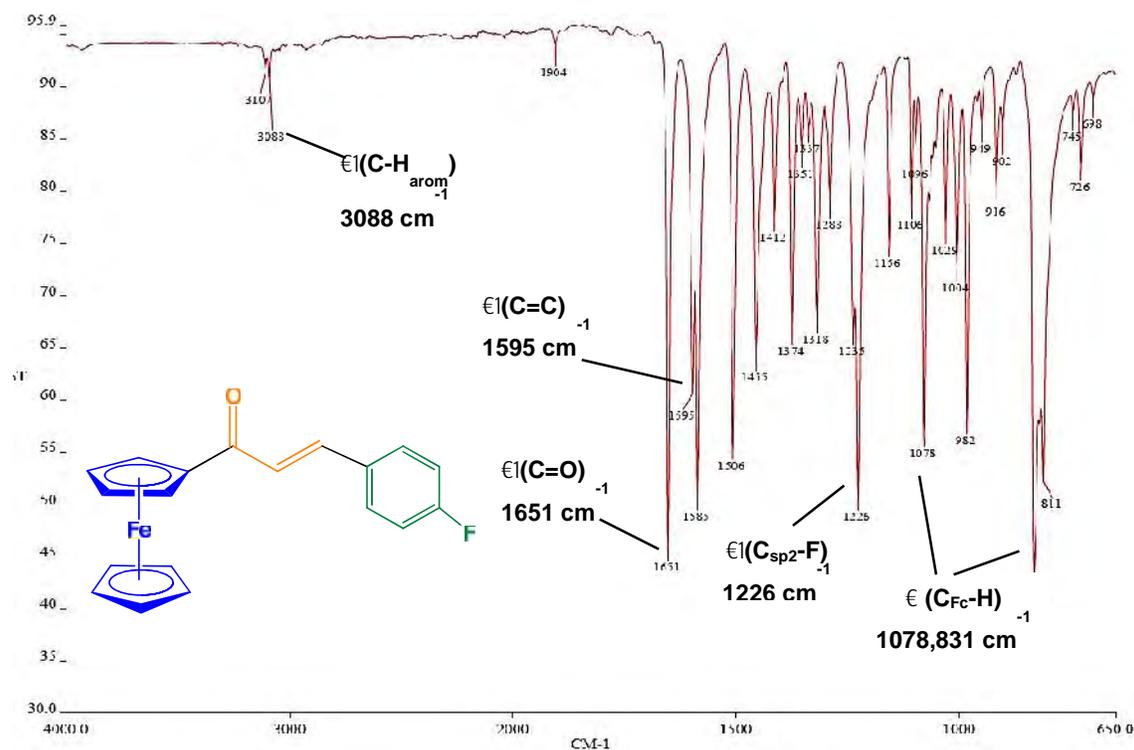
La elucidación estructural de los compuestos **1a-f** se realizó utilizando las técnicas espectroscópicas siguientes: infrarrojo, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C.

-Espectroscopia de infrarrojo-

En forma general, podemos clasificar las bandas de absorción para los compuestos **1a-f** en tres regiones principalmente. La primera región que abarca el intervalo de 3080-3090 cm⁻¹, donde aparecen bandas de intensidad débil y que corresponden a la vibración de $\nu(C_{sp^2}-H)$ para los anillos fenilo. De manera análoga, la región entre 1640-1650 cm⁻¹ presenta bandas bien definidas de intensidad fuerte que se relacionan con la vibración del enlace $\nu(C=O)$. Asimismo, se observa en la zona de 1570-1600cm⁻¹, distintas bandas de intensidades que

¹²³ Muller, T. J.; Conradie, E. E. *Polyhedron* **2010**, *33*, 257-266.

varían de débiles a medianas y se asignan a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$. Por último, se identifican también un par de bandas de absorción para el grupo ferrocenilo¹²⁴ asignadas para la vibración $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ sobre el plano en la región 1002-1055 cm^{-1} y para la vibración $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ fuera del plano en la región 816-837 cm^{-1} .



Espectro 1. Espectro de infrarrojo para el compuesto **1e**.

Para ilustrar, se describe a continuación el espectro de infrarrojo para el compuesto **1e**, en el cual el anillo fenilo se encuentra *para*-sustituido por un grupo flúor, el cual presenta una vibración $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-F})$ alrededor de 1226 cm^{-1} . En el espectro 1 también se observan entre 3107 y 3088 cm^{-1} bandas de intensidad débil que corresponde a la vibración de $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}_{\text{arom}})$ para el anillo fenilo. Una banda característica en las ferrocenilchalconas, es la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{O})$, de manera específica esta banda aparece en 1651 cm^{-1} , como una banda fina de intensidad fuerte. Del mismo modo, una banda fina de intensidad media ubicada en 1595 cm^{-1} se asigna a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$. Por último, las bandas de absorción para la vibración $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ del grupo ferrocenilo sobre y fuera del plano se encuentran respectivamente en 1078 y 831 cm^{-1} .

¹²⁴ Nefedov, V.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, *81*, 517-520.

Para resumir, en la tabla 2 se encuentran los datos de las vibraciones de los enlaces más representativos correspondientes a los compuestos **1a-f**.

Tabla 2. Resumen espectroscópico de infrarrojo para **1a-f**, $\nu(\text{cm}^{-1})$.

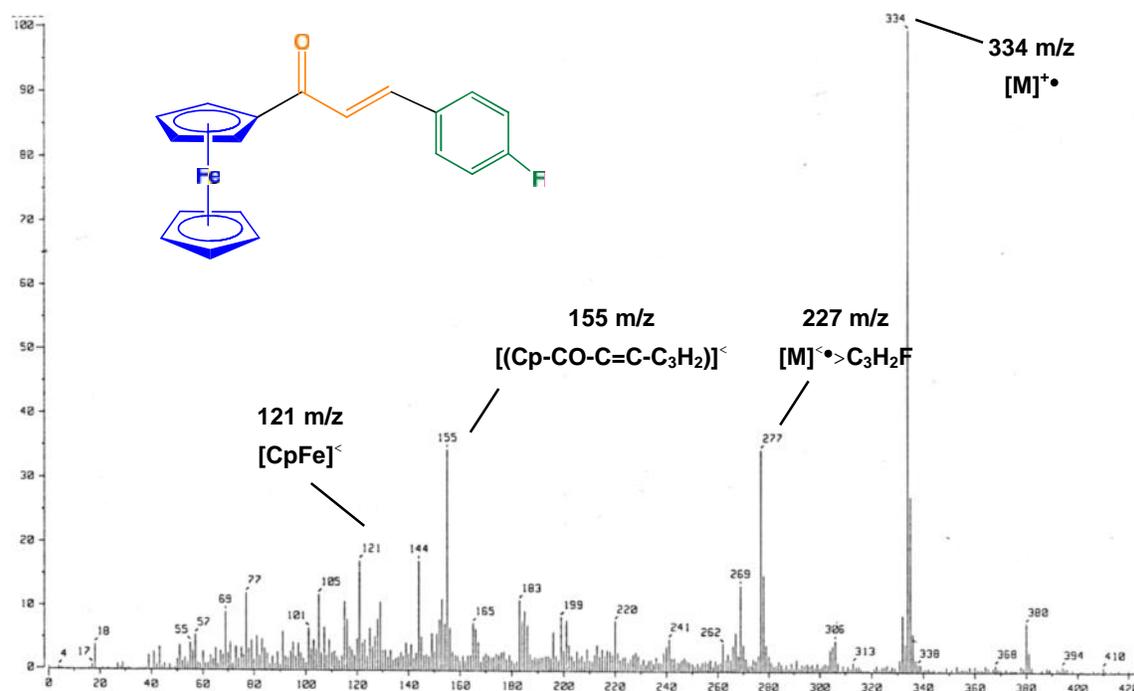
Compuesto	R	$\epsilon(\text{C-H}_{\text{arom}})$	$\epsilon(\text{C=O})$	$\epsilon(\text{C=C})$
1a	OMe	3083	1645	1579
1b	Me	3081	1645	1585
1c	H	3086	1648	1594
1d	Cl	3094	1650	1593
1e	F	3088	1651	1595
1f	CF ₃	3085	1651	1596

-Espectrometría de masas-

Para las ferrocenil chalconas **1a-f** se utilizó la técnica de impacto electrónico (IE⁺). En los compuestos sintetizados se observó un patrón de fragmentación similar que puede disponerse de la siguiente manera. En todos los casos, se advierte una señal que se designa como pico base que simultáneamente corresponde al ión molecular $[\text{M}]^{+\bullet}$, el cual es el pico que corrobora la masa molecular de cada una de las ferrocenil chalconas. Análogamente, los fragmentos comunes en todos los compuestos tienen correspondencia con los fragmentos siguientes: $[\text{M}]^{+\bullet}\text{-Cp}$ y $[\text{FeCp}]^{+\bullet}$.

Para ejemplificar, se analiza el compuesto **1e** (Espectro 2), en el cual se observa el ión molecular $[\text{M}]^{+\bullet}$ con una relación $m/z=334$, que a su vez es igual al pico base y es la señal que confirma el peso molecular del compuesto. Además, se observa la pérdida de $m/z=57$ que indica la presencia de un átomo de flúor en anillos aromáticos, este pico se observa en $m/z=277$ y se asigna a $[\text{M}]^{+\bullet}\text{-C}_3\text{H}_2\text{F}$. Por otro lado, se observa el fragmento en $m/z=269$ que corresponde a la pérdida de un anillo ciclopentadienilo de la unidad de ferroceno $[\text{M}]^{+\bullet}\text{-Cp}$ del compuesto. Asimismo, los fragmentos $[\text{Cp-CO-C=C-C}_3\text{H}_2]^+$ y $[\text{Cp-Fe}]^+$ tienen una relación m/z de 155 y 121, respectivamente.

A continuación, se reportan los picos y las abundancias relativas de los fragmentos comunes que tienen los compuestos **1a-f** (Tabla 3).

Espectro 2. Espectro de masas para el compuesto **1e**.

A continuación, se reportan los picos y las abundancias relativas de los fragmentos comunes que tienen los compuestos **1a-f** (Tabla 3).

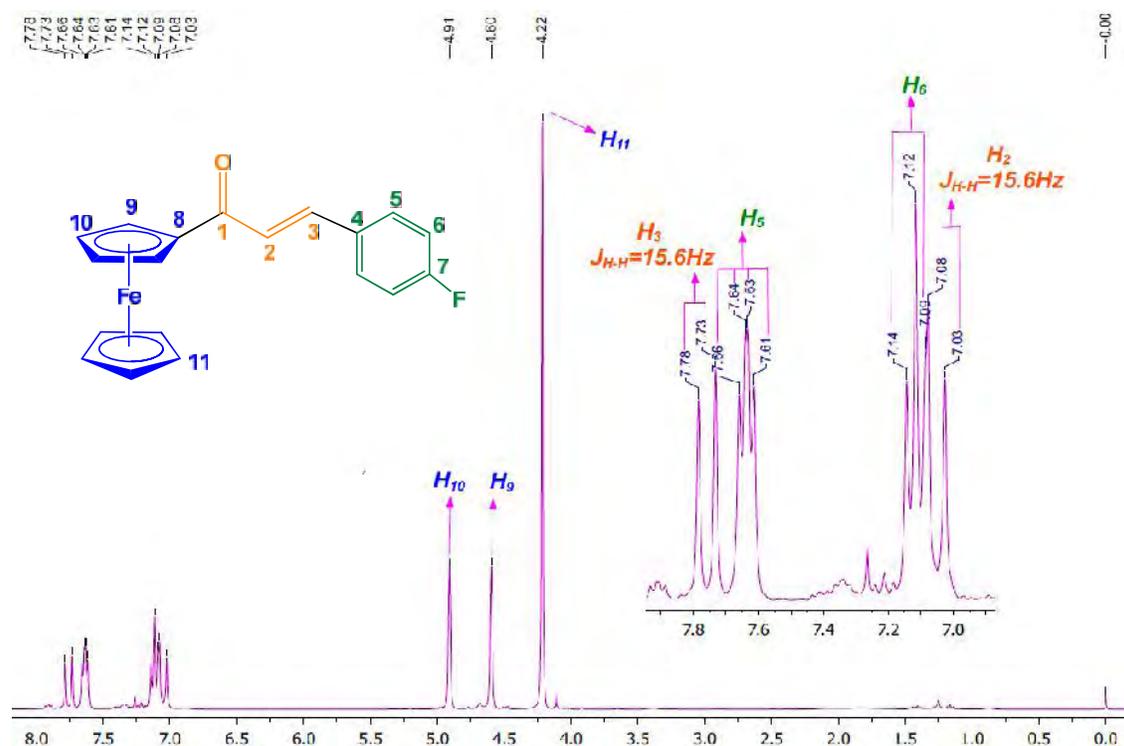
Tabla 3. Resumen espectroscópico de E.M. para **1a-f**.

Compuesto	R	$[M]^{<N}$ m/z (a.r.)	$[M]^{<N}>Cp$ m/z (a.r.)	$[FeCp]^{<}$ m/z (a.r.)
1a	OMe	346 (100)	281 (17)	121 (11)
1b	Me	330 (100)	265 (22)	121 (12)
1c	H	316 (100)	251 (16)	121 (9)
1d	Cl	350 (100)	285 (10)	121 (9)
1e	F	334 (100)	269 (18)	121 (18)
1f	CF ₃	384 (100)	319 (3)	121 (4)

-Resonancia magnética nuclear ¹H-

Los espectros de RMN-¹H de los compuestos **1a-f** presentan señales muy similares entre ellos, puesto que en su estructura poseen en común al grupo ferrocenilo, al grupo arilo 4-sustituido y al sistema α,β -insaturado. En este último, los protones que se encuentran unidos al doble enlace, el cual puede presentar isomería *E* o *Z*, conforman un sistema típico en RMN-¹H del tipo AB, el cual consiste en dos señales dobles y se define cuando existen dos

protones químicamente no equivalentes pero acoplados fuertemente entre sí con una diferencia pequeña de desplazamiento ($\Delta\delta$) entre ellas.



Espectro 3. Espectro de RMN-¹H para el compuesto **1e**.

Generalmente, los isómeros *E* son termodinámicamente más estables que sus análogos *Z* y un modo de diferenciar uno del otro, es hacer uso de los valores de la constante de acoplamiento de los enlaces de hidrógeno unidos al doble enlace, que para un sistema AB de isomería *E* oscilan en los 15 Hz, de ahí que, establecer la geometría de este enlace se puede hacer sin ambigüedad.¹²⁵

Para ilustrar, el sistema AB en el compuestos **1e** se observa en 7.05 y 7.75 ppm, como una señal doble para cada protón, el cálculo de la constante de acoplamiento tiene un valor de 15.6 Hz, de manera que el tipo de isomería que presenta el doble enlace se asigna de tipo *E*, lo que es característico para todas las chalconas sintetizadas.

¹²⁵ Lovász, T.; Túrós, G.; Găină, L.; Csámpai, A.; Frigyes, D.; Fábíán, B.; Silberg, I. A.; Sohár, P. *J. Mol. Struct.* **2005**, *751*, 100-108.

Tabla 4. Resumen espectroscópico de RMN-¹H para los compuestos **1a-f**, δ (ppm), J (Hz).

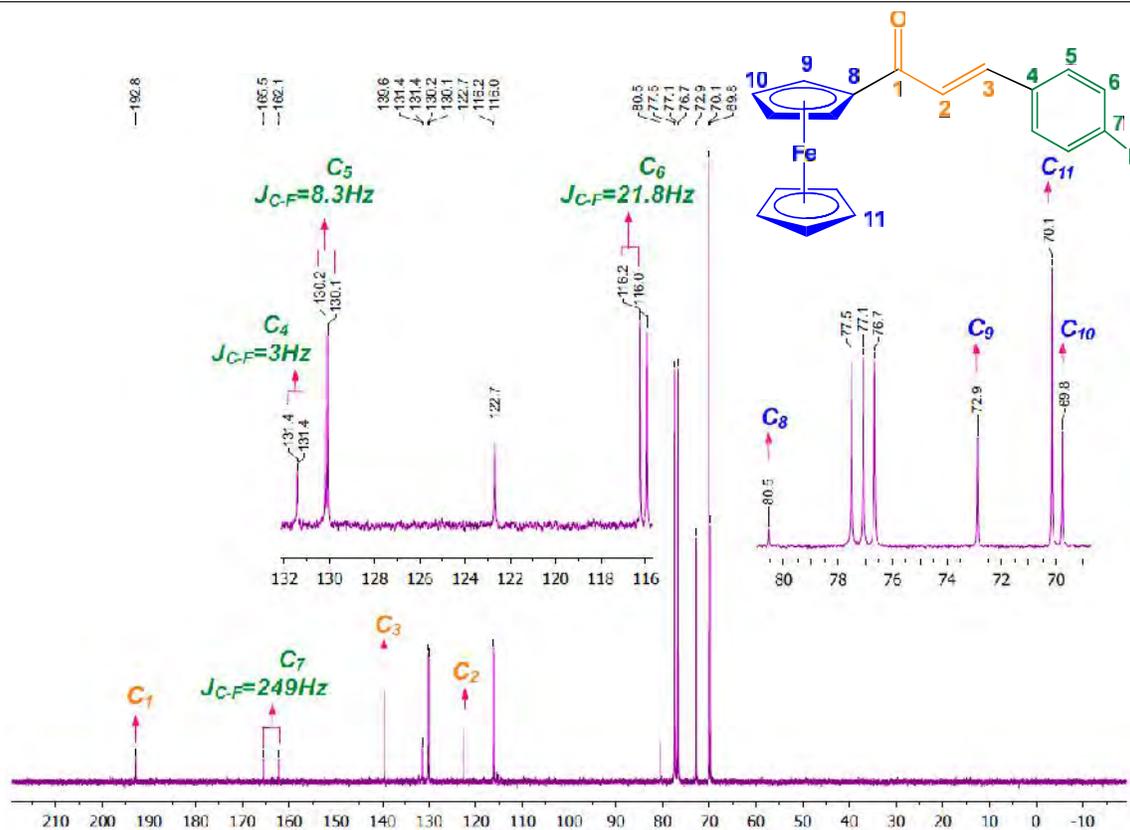
		Ferrocenilo			Sistema α,β insaturado		Fenilo			
	R	H ₁₁	H ₁₀	H ₉	H ₂	H ₃	H ₅	H ₆	H ₇	H _{7a}
1a	OMe	4.20 (s)	4.56 (s)	4.90 (s)	7.02 (d) $J=15.6$	7.76 (d) $J=15.6$	7.60(d) $J=8.1$	6.94 (d) $J=8.4$	----	3.84 (s)
1b	Me	4.21 (s)	4.58 (s)	4.91 (s)	7.09 (d) $J=15.6$	7.78 (d) $J=15.6$	7.55 (d) $J=7.5$	7.23 (d) $J=7.8$	----	2.40 (s)
1c	H	4.22 (s)	4.59 (s)	4.91 (s)	7.13 (d) $J=15.6$	7.80 (d) $J=15.6$	7.66 (sa)	7.42 (sa)	7.42 (s)	----
1d	Cl	4.22 (s)	4.60 (s)	4.91 (s)	7.08 (d) $J=15.6$	7.74 (d) $J=15.6$	7.58 (d) $J=8.4$	7.40 (d) $J=8.4$	----	----
1e	F	4.21 (s)	4.59 (s)	4.91 (s)	7.05 (d) $J=15.6$	7.75 (d) $J=15.6$	7.63 (m) $J_{H-F}=5.7$	7.11 (m) $J_{H-F}=8.4$	----	----
1f	CF ₃	4.22 (s)	4.63 (s)	4.92 (s)	7.16 (d) $J=15.6$	7.79 (d) $J=15.6$	7.37- 7.66(m)	7.37- 7.66(m)	----	----

Resonancia magnética nuclear ¹³C

Análogamente al análisis de resonancia magnética nuclear de ¹H, los espectros de RMN-¹³C de los compuestos **1a-f** presentan señales similares entre ellos, entre las que destacan el carbono del grupo carbonilo, los carbonos que conforman el doble enlace del sistema α,β -insaturado, así como los carbonos cuaternarios de los anillos fenilo y los carbonos de los anillos de ciclopentadienilo que conforman la unidad de ferroceno.

Para ejemplificar, se analizan las señales del espectro 4 del compuesto **1e**. En frecuencias bajas encontramos las señales correspondientes a la unidad de ferroceno. Las señales en 69.7 y 72.8 ppm, corresponden al C₁₀ y C₉ del anillo ciclopentadienilo sustituido, respectivamente. Por otro lado, en 70.1 ppm se observa una señal de gran intensidad que corresponde a los carbonos del anillo ciclopentadienilo sin sustituir. En 80.54 ppm se encuentra el carbono cuaternario C₈.

El acoplamiento del núcleo ¹⁹F, no sólo se limita al núcleo de ¹H sino también presenta acoplamiento con ¹³C, por lo tanto, es común observar en los compuestos fluorocarbonados que las señales de ¹³C se desdoblan por acoplamiento a ¹⁹F a una distancia de uno a cuatro enlaces por las mismas razones expuestas en la sección anterior. Por lo anterior, el cálculo de la constante de acoplamiento J_{C-F} , ayuda igualmente a establecer la posición de los carbonos que conforman al anillo respecto al átomo de flúor de un modo más sistemático; entre mayor sea el valor de J_{C-F} , la distancia de separación entre enlaces es menor.



Espectro 4. Espectro de RMN-¹³C para el compuesto **1e**.

Asimismo, en la zona de aromáticos, se distinguen fácilmente cuatro señales dobles, las cuales presentan distintos valores en su constante de acoplamiento J_{C-F} . En 116.1 ppm, se observa una señal doble con una $J_{C-F}=21.8$ Hz, de igual forma se observa en 130.4 ppm una señal con $J_{C-F}=8.3$ Hz, en 131.43 ppm una señal doble tiene una $J_{C-F}=3$ Hz y por último, en 163.82 ppm una señal posee una $J_{C-F}=249$ Hz. De este modo, la señal con el valor mayor se asigna al átomo de carbono unido directamente al átomo de flúor (C_7) y el de menor valor se designa al carbono cuaternario (C_4), el cual es el más alejado con respecto a la posición del átomo de flúor. Las señales de los carbonos orto y meta, se designan para la $J_{C-F}=8.3$ Hz, para el C_5 y $J_{C-F}=21.8$ Hz para el C_6 , respectivamente.

Se observan además las señales para los carbonos α y β del doble enlace, en 122.7 ppm (C_2) y 139.6 ppm (C_3), respectivamente. Por último, la señal ubicada a la mayor frecuencia se encuentra en 192.8 ppm, la cual se asignan al carbono del grupo carbonilo (C_1). En la tabla 5, se muestran los datos de RMN-¹³C más representativos de los compuestos **1a-f**.

Para resumir, se puede argumentar que la metodología experimental empleada para obtener las ferrocenil chalconas fue eficiente y práctica, con base en los rendimientos de reacción obtenidos, los cuales fueron muy buenos. Este método implica que se pueden utilizar distintos aldehídos 4-sustituídos, sin importar la naturaleza electrónica de los mismos.

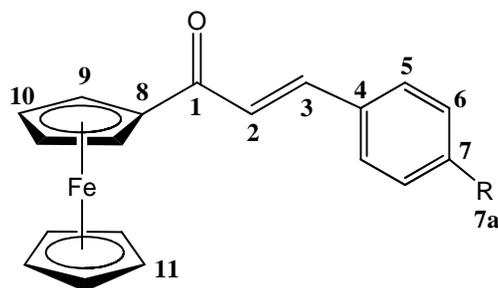


Tabla 5. Resumen espectroscópico de RMN-¹³C para los compuestos **1a-f**, δ (ppm), J (Hz)

		Ferrocenilo				Sistema α,β insaturado				Fenilo			
	R	C ₁₁	C ₁₀	C ₉	C ₈	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C _{7a}
1a	OMe	70.1	69.7	72.6	80.9	193.1	120.8	140.7	127.9	130.0	114.4	161.4	55.5
1b	Me	70.1	69.7	72.7	80.7	193.1	122.0	140.9	132.5	128.3	129.7	140.9	21.6
1c	H	70.2	69.8	72.8	80.5	192.1	123.1	140.8	135.3	128.3	129.0	130.2	---
1d	Cl	70.2	69.8	73.0	80.5	192.7	124.0	139.4	133.7	129.4	129.0	136.0	---
1e	F	70.2	69.8	72.9	80.5	192.8	122.7	139.6	131.4(d) $J_{CF}=3$	130.1(d) $J_{CF}=8.3$	116.1(d) $J_{CF}=21.8$	163.8(d) $J_{CF}=249$	---
1f	CF ₃	70.2	69.8	73.1	80.3	192.5	125.2	138.9	138.7	128.4	125.9(q) $J_{CF}=3.8$	131.5(q) $J_{CF}=32.3$	123.9(q) $J_{CF}=270$

-Síntesis de complejos tetracarbonil[η^2 -1-ferrocenil-3-arylprop-2E-en-1-ona]hierro-

Las cetonas α,β -insaturadas no limitan sus aplicaciones a procesos de orden biológico, también pertenecen a una clase de compuestos de alta versatilidad en síntesis orgánica debido a su particular reactividad¹²⁸ y al hecho de que forman parte de bloques

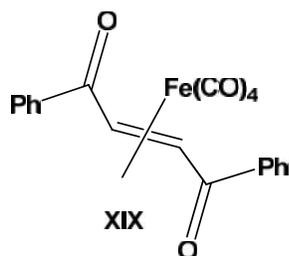


Figura 10. Estructura de complejos de tipo

constructores utilizados para sintetizar una gran diversidad de compuestos heterocíclicos.¹²⁹ Dado que en su estructura las chalconas contienen dobles enlaces conjugados C=C y C=O, este tipo de compuestos han sido utilizados para coordinar metales de transición en bajos estados de oxidación, ejemplo de ello es el complejo tetracarbonil- η^2 -(*trans*-1,2-dibenzoiletileno) de hierro (0) (XIX),¹³⁰ en el cual sólo el doble enlace C=C se coordina, con una hapticidad de orden 2 (Figura 10).

Sin embargo, la coordinación de las chalconas no limitan su modo de coordinación hacia el caso anterior, igualmente estos ligantes se coordinan hacia centros metálicos con ambos enlaces dobles conjugados C=C y C=O, por ejemplo, los tricarbonil- η^4 -benzilideneacetona) de hierro (0), siendo el modo de coordinación más común para este tipo de ligantes (Figura 11).¹³¹

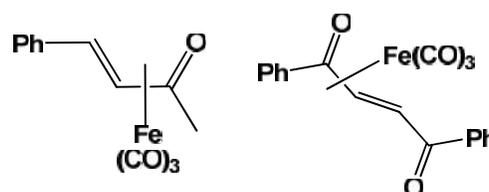


Figura 11. Estructura de complejos de tipo η^4 .

En este contexto, los complejos η^2 de ferrocenil chalconas de tricarbonilhierro (0) han sido poco estudiados y sólo se encuentran algunos ejemplos en la literatura (Figura 12).¹³² Cabe destacar que sus análogos η^4 no se encuentran aún descritos.

¹²⁸ Chebanov, V.; Gurley, T. W.; Desenko, S. M. *Azaheterocycles Based on α, β -Unsaturated Carbonyls*; Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York, **2008**.

¹²⁹ Joule, J. A.; Mills, K. *Heterocyclic Chemistry*, Wiley, 5a. Ed. **2010**.

¹³⁰ Álvarez-Toledano, C.; Hernández-Ortega, S.; Bèrnes, S.; Gutiérrez-Pérez, R.; García-Mellado, O. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 49-54.

¹³¹ Knolker, H. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2941-2961 y referencias ahí citadas.

¹³² a) Nesmeyanov, A. N.; Shul'pin, G. B.; Rybin, L. V.; Gubenko, N. T.; Rybinskaya, M. I.; Petrovsk, P. V.; Robas, V. I. *Zhurnal Obshchei Khimii* **1974**, *44*, 2032-2041.

b) Nesmeyanov, A. N.; Shul'pin, G. B.; Fedorov, L. A.; Petrovskii, P. V.; Rybinskaya, M. I. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *69*, 429-435.

c) Kempmann, C.; Grosser, R.; Schürmann, M.; Preut, H.; Eilbracht, P. *Acta Cryst* **1998**, *1*, C54.

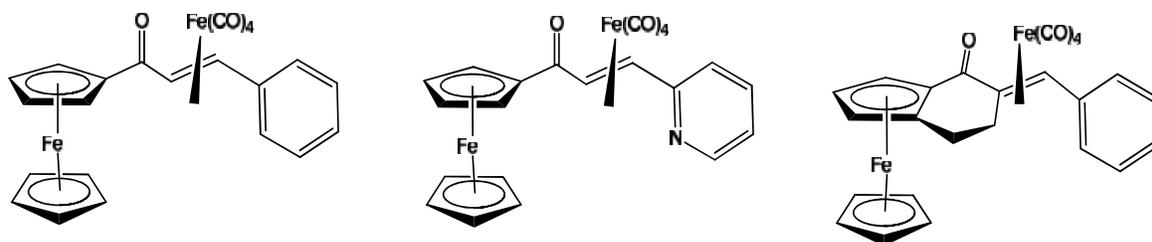
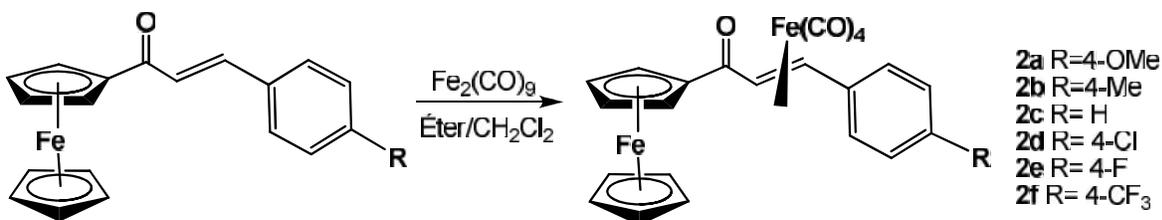


Figura 12. Compuestos del tipo η^2 de ferrocenil chalconas de tricarbonilhierro (0) reportadas en la literatura.

Como se propuso en el análisis retrosintético, estos complejos son precursores de los complejos $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^4\text{-ferrocenilvinilcetenas}]$, por lo que se comenzó la siguiente etapa con el propósito de obtener una familia de complejos η^2 y/o η^4 a partir de las ferrocenil chalconas, preparadas en la etapa anterior. Con un propósito alterno, la síntesis de este tipo de complejos proveerá un estudio sistemático sobre las propiedades electrónicas del sustituyente R de las ferrocenil chalconas hacia la estabilización de la interacción metal-ligante.

La síntesis de los complejos η^2 de ferrocenil chalconas de tricarbonilhierro (0) se llevó a cabo utilizando la metodología experimental reportada por Rosas-Sánchez,¹³³ para complejos de hierro análogos.



Esquema 50. Síntesis de los complejos η^2 de ferrocenil chalconas de tricarbonilhierro (0).

La síntesis de estos complejos involucró la disolución de las ferrocenil chalconas respectivas, bajo atmósfera de argón y en condiciones anhidras, en una mezcla de disolventes éter etílico/ CH_2Cl_2 , a la cual se añadió 1.5 eq de nonacarbonildihierro $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ que permanece suspendido en la disolución. La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante

¹³³ Rosas-Sánchez, A. *Síntesis de Aril Vinil Cetenas Vía una Reacción de Carbonilación*. Tesis de Maestría. UNAM 2011

un periodo de cuatro a cinco horas, hasta que se observó la desaparición total del Fe₂(CO)₉ (Esquema 50).

Los complejos Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalconas] (**2a-f**) son sólidos de coloración rojo ladrillo, con rendimientos prácticamente cuantitativos, que funden con descomposición. Es importante mencionar que se almacenan en refrigeración y son inestables en disolución.

En la tabla 6, se muestran los puntos de descomposición y los rendimientos de los complejos **2a-f**.

Tabla 6. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos **2a-f**

Compuesto	R	Rendimiento (%)	Punto de descomposición (°C)
2a	OMe	95	149-150
2b	Me	99	127-129
2c	H	92	134-135
2d	Cl	96	152-153
2e	F	97	151-152
2f	CF ₃	98	144-146

La síntesis de complejos carbonilhierro en donde se parte de ligantes α,β -insaturados y Fe₂(CO)₉ como precursor organometálico en condiciones térmicas, involucra la generación *in situ* de una especie [Fe(CO)₄] coordinativamente insaturada, la cual se coordina la ligante para generar en primer lugar el complejo Fe(CO)₄[η^2 -chalcona], que posteriormente puede experimentar una reacción de intercambio de ligante para dar lugar a la formación del complejo Fe(CO)₃[η^4 -chalconas] correspondiente.^{134,135}

Durante el desarrollo de este trabajo experimental, se tiene evidencia de la formación de los complejos Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalconas] y Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilchalconas], sin embargo, el primero es el que se favorece en las condiciones de reacción previamente descritas, el cual se aísla como producto principal y se observa como trazas la formación de su análogo Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilchalcona].

Antes de comenzar con la descripción de su caracterización, es preciso mencionar que el enlace entre el fragmento [Fe(CO)₄] y el enlace C=C de la cetona α,β -insaturada puede racionalizarse en términos del modelo Dewar-Chat-Duncanson para adquirir un

¹³⁴ Brodie, A. M.; Johnson, B. F. G.; Josty, P. L.; Lewis, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2031-2035.

¹³⁵ Weiss, E.; Stark, K.; Lancaster, J.E.; Murdock, M. D. *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 288-297.

entendimiento de la relación de interdependencia de los enlaces metal-carbonilo y metal-olefina (figura 13).

Este modelo involucra la sinergia entre la donación σ desde el orbital π lleno de la olefina hacia el metal y la retrodonación π desde los orbitales d llenos del metal hacia los orbitales π^* de la olefina, lo que resulta en un aumento en la distancia C-C y en un desdoblamiento de los sustituyentes fuera del plano de la olefina, alejados del centro metálico.¹³⁶ Es importante hacer notar, que la aproximación de este modelo ha sido menos utilizada para complejos de olefinas conjugadas,¹³⁷ y en específico para enonas coordinadas a $\text{Fe}(\text{CO})_3$ en forma η^4 .

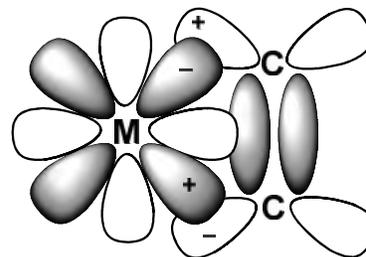


Figura 13. Modelo de Chatt-Dewar-Duncanson aplicado a olefinas.

Para poder explicar la selectividad de estos ligantes hacia la coordinación η^2 al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, vale la pena realizar un análisis sobre la estructura de los ligantes empleados. Un estudio computacional de los distintos modos de unión del ligante 4-fenil-1-oxabuta-1,3-eno hacia el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ haciendo uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés),¹³⁸ permitió realizar un análisis estructural sobre todos los modos de coordinación posibles, por ejemplo, la coordinación del fragmento metálico tipo η^2 hacia el enlace C=C ó C=O, la coordinación de tipo σ al par electrónico del heteroátomo al metal, así como del tipo η^3 a través del fragmento C=C-C o C=O-C. De este modo, se calcularon las energías relativas de estos isómeros para encontrar el que resultara más estable. Este cálculo hizo uso de parámetros como la optimización de la geometría, la dependencia del disolvente y un estudio mecánico-cuántico de infrarrojo para el cálculo de las frecuencias de vibración de los ligantes carbonilo, los cuales se cotejaron con datos experimentales. En suma, se encontró que, para el complejo $\text{Fe}(\text{CO})_4$ [4-fenil-1-oxabuta-1,3-dieno], los modos de coordinación σ al par electrónico del heteroátomo y η^2 hacia el enlace C=C son energéticamente equivalentes, no obstante, la estructura antepuesta es del tipo η^2 -olefina, ya que es la única forma encontrada de acuerdo con las observaciones

¹³⁶ a) Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C71.

b) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.

¹³⁷ Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 20-25.

¹³⁸ Danks, T.N.; Wagner, G.; *Dalton Trans.* **2005**, 2933-2940.

experimentales.¹³⁹ De acuerdo a lo expuesto con anterioridad, se puede explicar la selectividad de la formación de los complejos η^2 -Fe(CO)₄[ferrocenil chalcona].

La caracterización de todos los complejos se llevó a cabo mediante las técnicas espectroscópicas convencionales como infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C.

Con base en el modelo anterior, se describe la espectroscopia de los complejos y los cambios que presentan con respecto a los ligantes en su forma libre.

-Espectroscopia de infrarrojo-

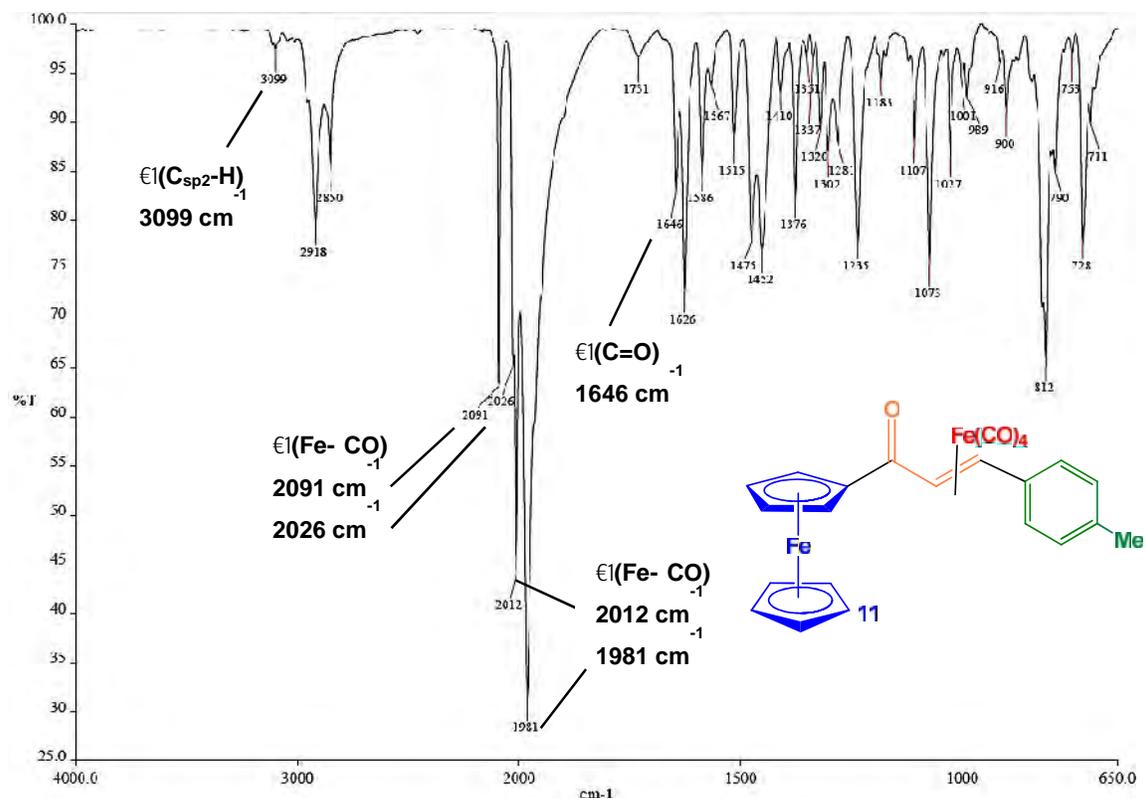
La espectroscopia de infrarrojo es una técnica que proporciona considerable información para caracterizar a los complejos carbonílicos, por la conexión directa entre el número de absorciones C-O y la estructura molecular. Otra ventaja de este método es que hay pocas absorciones en el rango de 1800 a 2000 cm⁻¹, con excepción de las que se deben a las vibraciones de elongación C-O. Para verificar lo anterior, se realizaron los espectros de infrarrojo, tanto en disolución como en estado sólido, para los complejos **2a-f**.

En los espectros en estado sólido se pueden clasificar las bandas de absorción en tres regiones principalmente. La primera región abarca el intervalo de 3080-3090 cm⁻¹, donde se encuentran bandas de intensidad débil y que se asignan a la vibración del enlace ν (C_{sp²}-H) del grupo fenilo. De igual forma, la región entre 1960-2060 cm⁻¹ presenta bandas de intensidad media a fuerte y se relacionan a la vibración de los enlaces ν (CO) de los carbonilos unidos directamente al metal. Por último, se observa en la zona de 1610-1660 cm⁻¹ una banda de intensidad débil bien definida y se designan a la frecuencia vibracional del enlace ν (C=O), lo que indica la coordinación η^2 del ligante al fragmento [Fe(CO)₄].

Para ejemplificar, se analiza a continuación el espectro de infrarrojo para el compuesto **2b** en estado sólido. En el espectro **5** se observan alrededor 3099 cm⁻¹, bandas de intensidad débil que corresponden a la vibración de ν (C-H_{arom}). Se observan entre 2060-1960 cm⁻¹ señales que corresponden a las vibraciones de los carbonilos metálicos.

¹³⁹ a) Bernès, S.; Toscano, R. A.; Cano, A. C.; Mellado, O. G.; Alvarez-Toledano, C.; Rudler, H.; Daran, J.-C. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 15-24.

b) Elzinga, J.; Hogeveen, H. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 745-746.



Espectro 5. Espectro de infrarrojo para el compuesto **2b**.

En particular para **2b**, se observa una banda de intensidad media en 2091 cm^{-1} y 2 bandas de intensidad fuerte en 2012 y 1981 cm^{-1} , y en 2026 cm^{-1} una señal no definida, que en conjunto corresponden a la vibración del enlace $\nu(\text{CO})$ de los carbonilos que conforman al fragmento organometálico de hierro, coordinado al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del ligante ferrocenil chalcona. Además, se observa otra banda característica para estos complejos en 1646 cm^{-1} , como una banda de intensidad débil que corresponde a la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la ferrocenil chalcona, que se encuentra ligeramente desplazada a frecuencias más bajas con respecto al ligante en su forma libre (1651 cm^{-1}). Cabe hacer notar que esta banda ubicada en la región entre $1640\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ es una evidencia de que el doble enlace $\text{C}=\text{O}$ no se encuentra coordinado al fragmento metálico. En la tabla 7, se muestran las señales comunes de infrarrojo en estado sólido para los compuestos **2a-f**.

Tabla 7. Resumen espectroscópico de infrarrojo en estado sólido para **2a-f**.

Compuesto	R	$\epsilon(\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}})$		$\epsilon(\text{CO})_{\text{Met}}$			$\epsilon(\text{C=O})$
2a	OMe	3085	2089	2023	----	1987	1647
2b	Me	3099	2091	2026	2012	1981	1646
2c	H	3086	2090	2024	2010	1980	1650
2d	Cl	3087	2088	2028	2007	1996	1650
2e	F	3090	2089	1999	1979	1954	1658
2f	CF ₃	3085	2091	2033	1989	----	1617

Sin embargo, los espectros de infrarrojo en estado sólido no proveen información suficiente para determinar la estructura molecular de los complejos, ya que la técnica de IR-ATR sólo provee información espectral sobre la superficie de la muestra que se encuentra en contacto directo con la superficie del cristal ATR y es por esto que es aplicado en la caracterización de capas en vez de la caracterización de propiedades en bulto.¹⁴⁰

Tomando esto en consideración, se realizaron los espectros de infrarrojo en disolución para la serie **2a-f**. Así, es posible determinar de manera indirecta la simetría local alrededor del átomo central que depende en gran medida del número y las intensidades de los estiramientos de las bandas de los grupos carbonilo unidos al átomo metálico. Regularmente, la simetría de un complejo carbonílico se determina simplemente contando el número de bandas en el infrarrojo. El número esperado de bandas activas en el IR se puede estimar a través de la teoría de grupos.

Por ejemplo, en el caso del complejo Fe(CO)₅, que sería el compuesto más simple relacionado estructuralmente con los compuestos **2a-f**, se considera cada vibración de elongación C-O como un vector. De esta manera, en el complejo Fe(CO)₅, el cual presenta una geometría de bipirámide trigonal con simetría D_{3h}, sólo muestran dos modos vibracionales A₂' + E' que presentan actividad en el infrarrojo, por lo tanto, se espera que el espectro de infrarrojo del Fe(CO)₅ muestre dos bandas de elongación C-O.¹⁴¹

Cuando un grupo carbonilo de las posiciones ecuatoriales o apicales se reemplaza por algún ligante distinto, se espera que la simetría del complejo organometálico cambie y por lo tanto, el número de las bandas asociadas a los grupos carbonilo. Cuando se reemplaza un CO de la

¹⁴⁰ Bugay, D. E. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2001**, *48*, 43-65.

¹⁴¹ Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. Oxford University Press, México, **1997**, 4^a Ed.

posición apical, el complejo cambia a la simetría C_{3v} , con tres modos vibracionales activos en IR del tipo $2A_1 + E$, y se espera que el espectro muestre tres bandas de elongación C–O.

En cambio, cuando se reemplaza un CO de la posición ecuatorial, el complejo cambia a la simetría C_{2v} , y entonces presenta 4 modos vibracionales activos en el IR que son $2A_1 + B_1 + B_2$, de tal manera que se esperan cuatro bandas de elongación C–O.¹⁴²

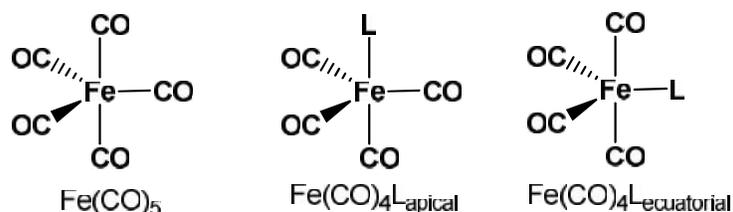
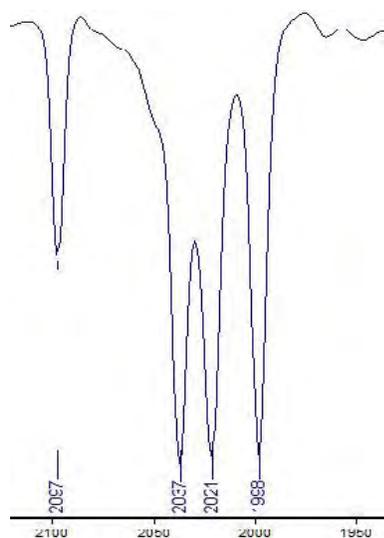


Figura 14. Estructura de compuestos monometálicos de hierro (0) monosustituídos.



Espectro 6. Espectro de IR en disolución de ciclohexano para el compuesto **2f**.

Para los compuestos $\text{Fe(CO)}_4[\eta^2\text{-ferrocenilchalconas}]$ **2a-f**, cuyos espectros fueron determinados en disolución de ciclohexano, muestran cuatro bandas de intensidad de media a fuerte, que son típicas de carbonilos metálicos terminales en la región de $1970\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$. Como ejemplo, se muestra el espectro 6 de infrarrojo del compuesto **2f**, que presenta una banda de intensidad media en 2097 cm^{-1} y tres bandas de intensidad fuerte en 1998 , 2021 y 2037 cm^{-1} , por lo que se propone una simetría del tipo C_{2v} , que presenta cuatro modos de vibración activos en IR, lo que sugiere que el doble enlace de la ferrocenil chalcona se encuentra coordinado en posición ecuatorial, adoptando una geometría de bipirámide trigonal. Dicha geometría se observó por análisis de rayos X en el complejo $\text{Fe(CO)}_4[\eta^2\text{-1-ferrocenil-3-piridilprop-2-en-1-onal}]$, análogo a los complejos **2a-f**.¹¹³

En la tabla 8, se muestran las señales comunes de la zona de carbonilos metálicos del infrarrojo en disolución de ciclohexano para los compuestos **2a-f**.

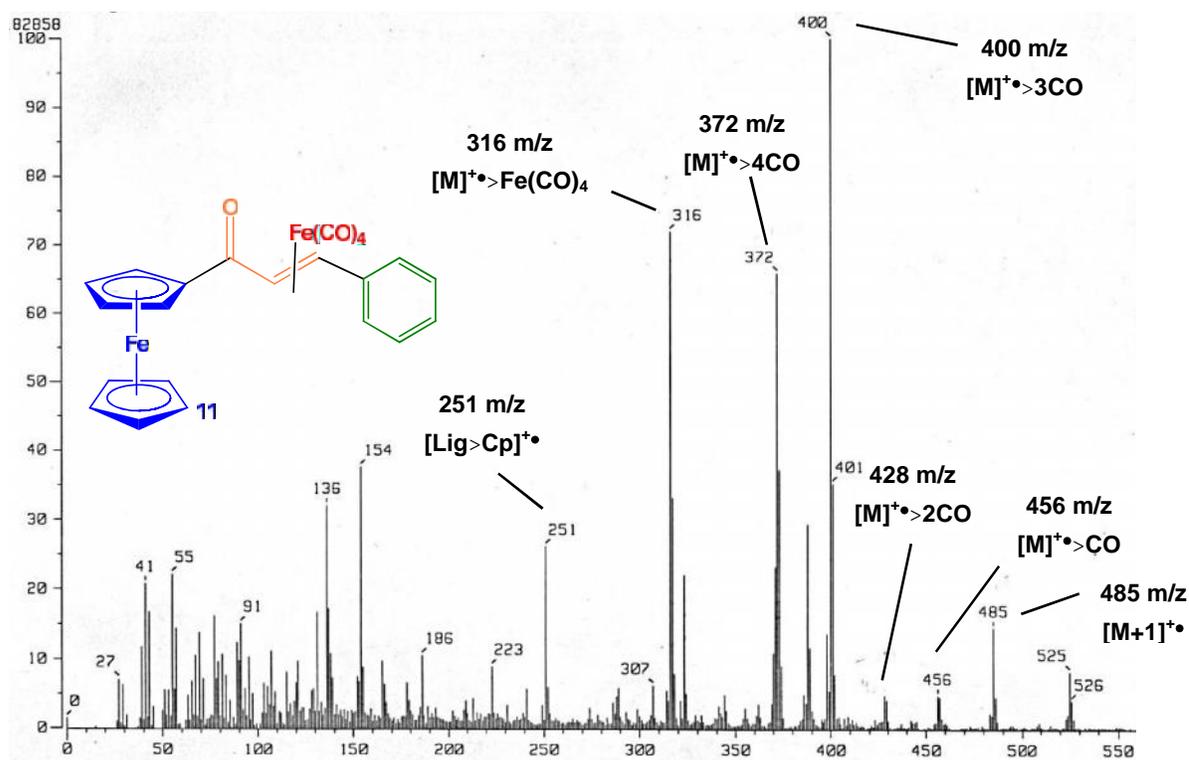
¹⁴² Elschenbroich, C. *Organometallics* Wiley, Alemania, 2006, 3a. Ed.

Tabla 8. Resumen espectroscópico de infrarrojo en disolución de ciclohexano para **2a-f**.

Compuesto	R	$\epsilon(\text{CO})_{\text{Met}}$			
2a	OMe	2092	2029	2015	1989
2b	Me	2093	2030	2016	1991
2c	H	2094	2032	2018	1992
2d	Cl	2095	2034	2019	1995
2f	CF ₃	2097	2037	2021	1998

-Espectrometría de masas-

Los complejos fueron caracterizados mediante espectrometría de masas, empleando la técnica de bombardeo de átomos acelerados (FAB⁺, por sus siglas en inglés). En los complejos sintetizados se advierte un patrón de fragmentación común que puede analizarse de la siguiente forma. En la mayoría de los complejos, se observa el pico del ion molecular $[\text{M}+1]^+$, así como pérdidas sucesivas de 28 unidades de *masa/carga*, relacionadas al proceso de fragmentación de carbonilos metálicos, los cuales resultan en los iones fragmento $[\text{M}]^+-\text{CO}$, $[\text{M}]^+-2(\text{CO})$, $[\text{M}]^+-3(\text{CO})$ y $[\text{M}]^+-4(\text{CO})$, respectivamente. De igual forma, el fragmento $[\text{M}]^+-\text{Fe}(\text{CO})_4$ puede observarse, el cual es evidencia de la coordinación de este fragmento metálico al ligante.

**Espectro 7.** Espectro de masas para el compuesto **2c**.

Para ilustrar, se analiza en el espectro 7 del compuesto **2c**, en el cual el ion molecular [M+1]⁺ se observa con una relación de $m/z=485$, señal que confirma el peso molecular del complejo. Además, se observa el proceso de fragmentación de pérdidas sucesivas de carbonilos metálicos del complejo con una relación m/z de 456, 428, 400 y 372 para los iones fragmento [M]⁺-CO, [M]⁺-2CO, [M]⁺-3CO; [M]⁺-4CO, respectivamente. De igual forma, la señal con relación $m/z=316$ confirma la pérdida del fragmento metálico [Fe(CO)₄]. Por último, se puede ver en $m/z=251$, la pérdida de un anillo ciclopentadienilo del grupo ferrocenilo del ligante.

En seguida, se recopilan en la tabla 9, los picos y las abundancias relativas de los fragmentos comunes que presentan los complejos **2a-f**.

Tabla 9. Resumen espectroscópico de FAB⁺ para **2a-f**.

Compuesto	R	[M+1] ^{<n} m/z (a.r.)	[M] ^{<n} >CO m/z (a.r.)	[M] ^{<n} >2CO m/z (a.r.)	[M] ^{<n} >3CO m/z (a.r.)	[M] ^{<n} >4CO m/z (a.r.)	[M] ^{<n} >Fe(CO) ₄ m/z (a.r.)
2a	OMe	515(16)	486(4)	458(2)	430(72)	402(39)	346(75)
2b	Me	---	---	---	414(24)	386(41)	330(28)
2c	H	485(15)	456(6)	428(5)	400(100)	372(66)	316(72)
*2d	Cl	---	---	---	434(3)	406(5)	350(87)
2e	F	503(9)	474(2)	---	418(96)	390(97)	334(100)
2f	CF ₃	556(6)	524(4)	---	468(73)	440(100)	384(72)

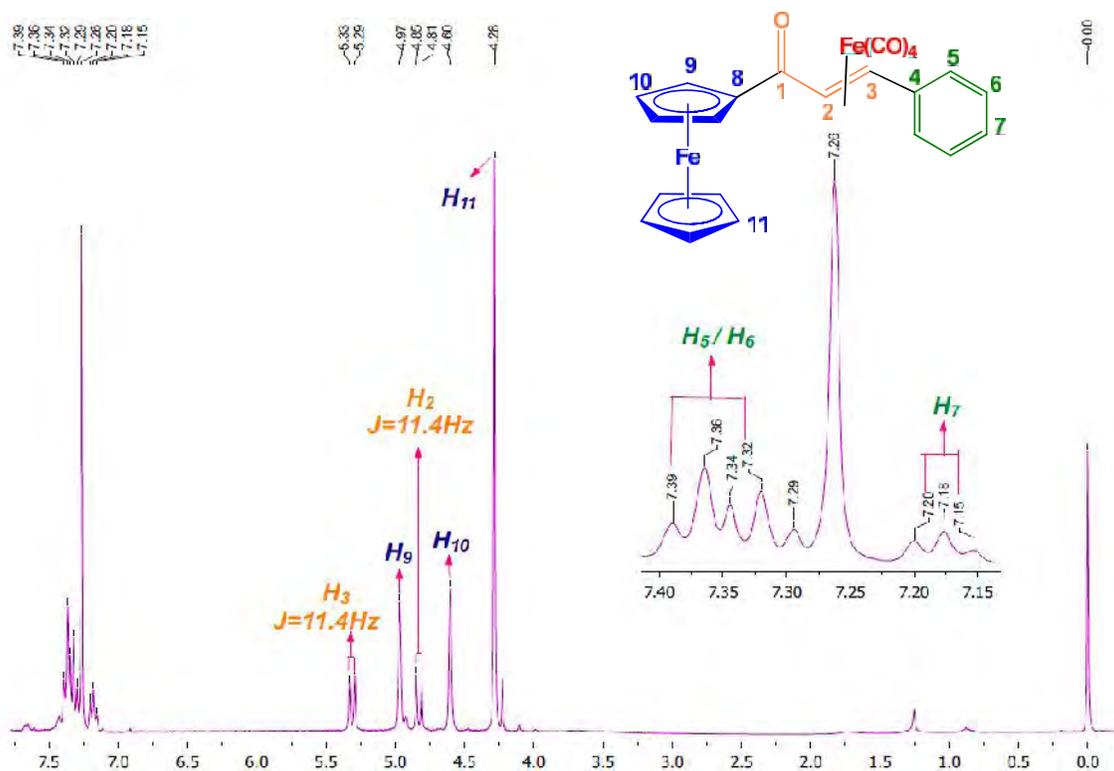
*Impacto electrónico

-Resonancia magnética nuclear ¹H-

Los complejos **2a-f** presentan entre ellos desplazamientos químicos semejantes, debido a la similitud estructural que poseen. El sistema AB, que consta de dos señales dobles, definido para los dos protones del doble enlace carbono-carbono exhibe cambios significantes cuando son comparados con respecto al espectro del ligante libre. Principalmente, las resonancias de los protones del grupo vinílico H₂ y H₃, ambos manifiestan cambios a frecuencias bajas comparados con las resonancias de los protones correspondientes en el ligante libre como consecuencia de la coordinación al fragmento metálico.

Para ejemplificar, se analizan los desplazamientos químicos del compuesto **2c**. Para comenzar, en el espectro 8, se observa en 4.28 ppm un singulete que integra para cinco protones que se asigna al anillo de ciclopentadienilo no sustituido. A su vez, se designan dos singuletes en 4.60 y 4.96 ppm, a los pares de protones, como H₁₀ y H₉, respectivamente.

En la zona de aromáticos, en el intervalo comprendido entre 7.15-7.19 ppm, se encuentra un multiplete que integra para un protón, el cual se asigna como H₇. De manera análoga, un multiplete entre 7.32-7.42 ppm que integra para cuatro protones se asignan al par de protones H₅ y H₆.



Espectro 8. Espectro de RMN-¹H para el compuesto **2c**.

Por último, se analiza el sistema AB del sistema vinílico. Para el sistema de la chalcona PhCH=CH-C(O)-Fc, la resonancia para el par de protones H₂ y H₃ se observa como dos dobletes a δ 7.13 y 7.80 ppm, respectivamente, en el ligante libre **1c**. En el complejo **2c** la resonancia de H₂ y H₃ se desplaza a frecuencias bajas, a δ 4.82 y 5.31 ppm, respectivamente. Cuando se compara con el ligante libre, el cambio en el desplazamiento para los protones H₂ es $\Delta\delta$ 2.31 ppm y para H₃ es $\Delta\delta$ 2.49 ppm; y la constante de acoplamiento J_{H-H} entre los dos átomos de hidrógeno decrece debido a la complejación, de 15.6 Hz a 11.4 Hz, con conformación *anti*. Los cambios observados en el espectro de RMN sobre la coordinación son predichos con base en el modelo Dewar-Chat-Duncanson que se utiliza para describir la interacción entre la ferrocenil chalcona y el metal. Conforme la retrodonación del metal al

doble enlace aumenta, el enlace C=C se debilita y se aproxima a un enlace sencillo. En la figura 14 se muestran representaciones de enlace límite.

En la figura de la izquierda predomina la donación de densidad electrónica del alqueno al metal, mientras que en la derecha la retrodonación π ha llenado por completo el OM π^* , reduciendo el orden de enlace a uno. Como consecuencia, la planaridad original de la olefina se pierde, con los sustituyentes alejados con respecto al centro metálico y otros sustituyentes. En casos extremos, los átomos de carbono enlazados al metal se aproximan a la hibridación sp^3 tetraédrica. Así, el enlace puede ser descrito como un compuesto metálico cíclico denominado metalaciclopropano.¹⁴³

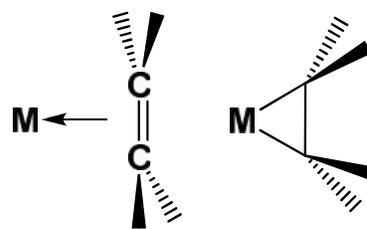
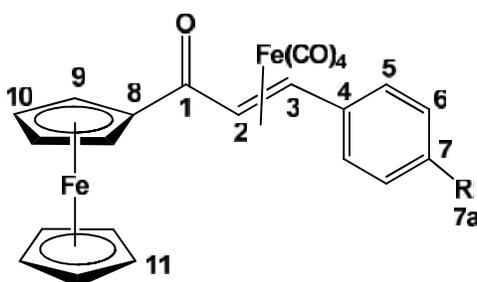


Figura 14. Representación de los modelos límites de coordinación metal-alqueno.

Por consiguiente, si consideramos al enlace del complejo **2c** como una combinación de las dos formas resonantes anteriores, entonces es claro que, en ambos casos, H_2 y H_3 se encuentran unidos a dos átomos de carbonos con una hibridación intermedia entre sp^2 y sp^3 , lo que explica la disminución en el ángulo diedro $H_2-C_2-C_3-H_3$ como resultado de la coordinación del fragmento $[Fe(CO)_4]$ al doble enlace carbono-carbono y por lo tanto, la disminución de la constante de acoplamiento J_{H-H} , del ligante libre al ligante coordinado. Asimismo, la coordinación del enlace C=C hacia el centro metálico protege a los protones que conforman el sistema AB, lo que tiene como consecuencia el desplazamiento a frecuencias bajas.

A continuación, se resumen en la tabla 10, los datos de los desplazamientos químicos comunes a los compuestos **2a-f**.



¹⁴³ Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry: Fundamental Concepts and Applications*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New York, 1986

Tabla 10. Resumen espectroscópico de RMN-¹H para los compuestos **2a-f**, δ (ppm), J (Hz).

	R	Ferrocenilo			Sistema α,β insaturado		Fenilo			
		H ₁₁	H ₁₀	H ₉	H ₂	H ₃	H ₅	H ₆	H ₇	H _{7a}
2a	OMe	4.27 (s)	4.59 (s)	4.96 (s)	4.82 (s)	5.33 (s)	7.31 (s)	6.87 (s)	----	3.82 (s)
2b	Me	4.27 (s)	4.59 (s)	4.96 (s)	4.83 (d) $J=11.1$	5.31 (d) $J=10.8$	7.26 (s)	7.13 (s)	----	2.32 (s)
2c	H	4.28 (s)	4.60 (s)	4.97 (s)	4.82 (d) $J=11.4$	5.31 (d) $J=11.4$	7.32- 7.42(m)	7.32- 7.42(m)	7.15- 7.19(m)	----
2d	Cl	4.27 (s)	4.60 (s)	4.94- 4.96(m)	4.73 (d) $J=11.4$	5.22 (d) $J=11.1$	7.28- 7.41 (m)	7.28- 7.41 (m)	----	----
2e	F	4.27 (s)	4.62 (s)	4.96 (s)	4.75 (d) $J=10.8$	5.23 (d) $J=10.8$	7.56 (s)	7.45 (s)	----	----
2f	CF ₃	4.27 (s)	4.62 (s)	4.97 (s)	4.75 (d) $J=11.1$	5.22 (d) $J=10.8$	7.57 (d) $J=7.2$	7.44 (d) $J=7.2$	----	----

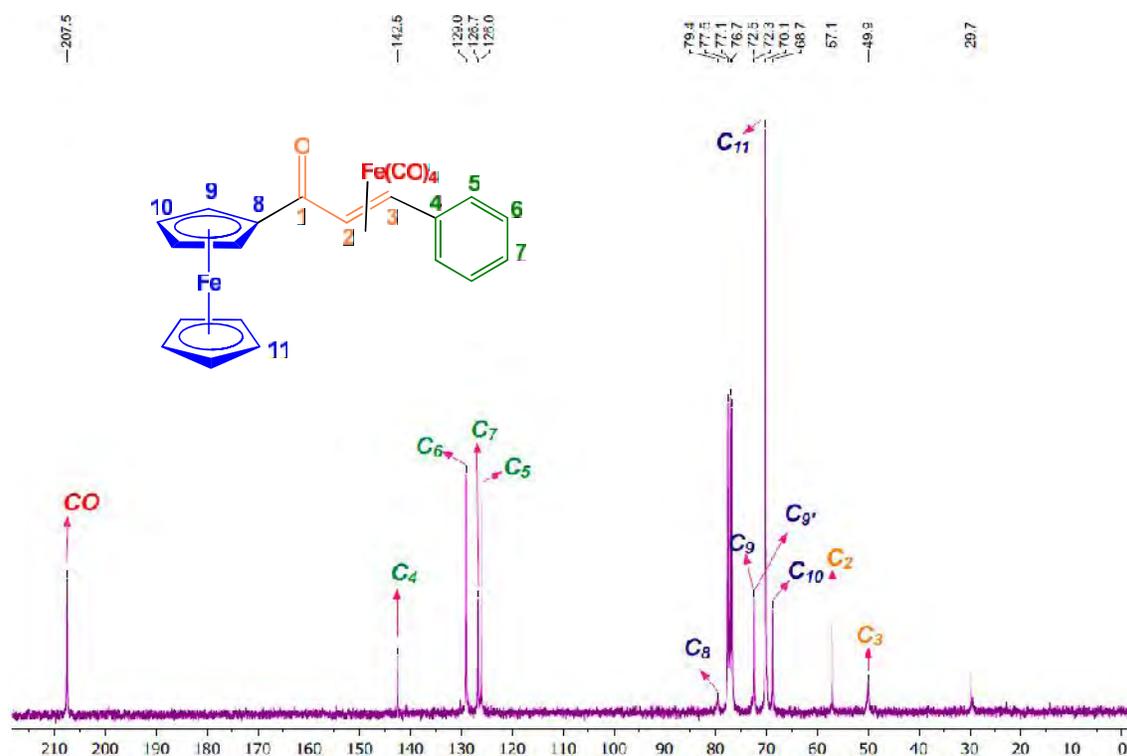
Resonancia magnética nuclear ¹³C

De forma similar a la sección anterior, el análisis de resonancia magnética nuclear de ¹³C de los complejos **2a-f** presentan señales similares entre ellos, entre las que destacan las correspondientes a los carbonilos metálicos, los carbonos que son parte del sistema vinílico, así como los carbonos cuaternarios de los anillos arilo y los carbonos que conforman las unidades de ciclopentadienilos en el grupo ferrocenilo.

Para ilustrar, en seguida se describe el espectro de resonancia magnética nuclear de ¹³C del compuesto **2c** (Espectro 9). Para comenzar, se analizan las señales que conforman al sistema AB del complejo. Para el sistema de la chalcona PhCH=CH-C(Fc)=O, las resonancias para el par de carbonos C₂ y C₃ se observan a δ 123.1 y 140.8 ppm, respectivamente. En el espectro del complejo **2c** a frecuencias bajas se advierten las señales correspondientes para los carbonos α y β del doble enlace, en 57.1 ppm (C₂) y 68.7 ppm (C₃), respectivamente. El cambio en el desplazamiento de coordinación para el carbono C₂ es $\Delta\delta$ 66 ppm y para el C₃ es $\Delta\delta$ 72.1 ppm.

Lo anterior se explica con el mismo modelo que se utilizó para explicar los cambios en el sistema AB en RMN-¹H, si se considera al enlace entre el sistema vinílico y el centro metálico del complejo **2c** como una combinación de dos formas resonantes (expuestas anteriormente) se tiene que, los dos átomos de carbono poseen una hibridación intermedia entre sp² y sp³, lo que justifica el desplazamiento de las señales desde campo bajo hacia

campo alto y por lo tanto, corrobora la coordinación del enlace C=C hacia el fragmento metálico $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$.



Espectro 9. Espectro de RMN- ^{13}C para el compuesto **2c**.

De forma análoga, en frecuencias bajas se encuentran también las señales correspondientes al grupo ferrocenilo. En 70.1 ppm se observa una señal ancha de gran intensidad, la cual se asigna al C_{11} , que es la correspondiente al anillo de ciclopentadienilo sin sustituir. Además, alrededor de 68.7 ppm, se observa una señal de intensidad baja que se asigna al par de carbonos C_{10} . Por otro lado, se observa en 72.3 y 72.4 ppm dos señales que corresponden al par de carbonos C_9 . Por último, se observa en 79.5 ppm, una señal de intensidad baja que se asigna al carbono cuaternario C_8 .

Del mismo modo, en la zona de aromáticos, se manifiestan cuatro señales, en 126.0 y 128.9 ppm, se observan dos señales de intensidad media, las cuales se asignan como C_5 y C_6 , respectivamente. En 126.6 ppm, se distingue una señal de intensidad menor a las anteriores, la cual se designa como el C_7 . La señal que se encuentra a frecuencias más altas de estas cuatro, que a su vez, es la de menor intensidad de todas, se encuentra en 142.5 ppm y es la correspondiente al carbono cuaternario (C_4).

Finalmente, en campo bajo, a 207.5 ppm se encuentra una señal de intensidad media que se asigna a los carbonilos metálicos. Cabe destacar, que para la serie **2a-f** no se logró observar resonancia alguna en el espectro entre la zona de 190 y 160 ppm, que corresponde a la zona de carbonílicos orgánicos, a excepción del complejo **2f**, que destaca por tener una señal en 199.3 ppm, que se asignó como carbono base del grupo carbonilo.

En resumen, se presentan los datos de desplazamiento químico característicos de los complejos **2a-f** en la tabla 11.

La evidencia espectroscópica de RMN-¹H y RMN-¹³C sugiere que la coordinación del ligante ferrocenil chalcona es de forma η^2 , en caso contrario se hubieran esperado señales de acuerdo a la literatura para un modo de coordinación η^4 .¹⁴⁴ La ausencia de la señal del carbonilo de la cetona α,β -insaturada puede deberse a que el proceso de relajación de este núcleo no es el mismo para el resto de la molécula, por lo que se realizarán experimentos de RMN empleando otros parámetros de adquisición, para determinar la particularidad de esta señal.

Una vez obtenidos y caracterizados los complejos, se puede argumentar que se logró la síntesis eficiente de una familia de diferentes complejos Fe(CO)₄[η^2 -1-ferrocenil-3-aryl-2*E*-propen-1-ona] en condiciones de reacción suaves.

¹⁴⁴ Moulton, B. E.; Duhme-Klair, A. K.; Fairlamb, I. J. S., Lynam, J. M. ; Whitwood, A. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 6354-6365

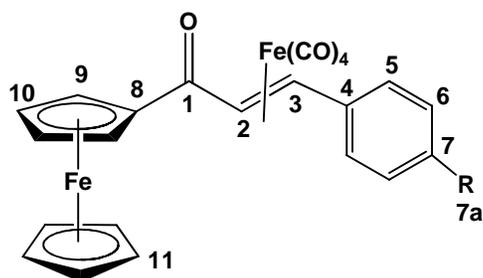
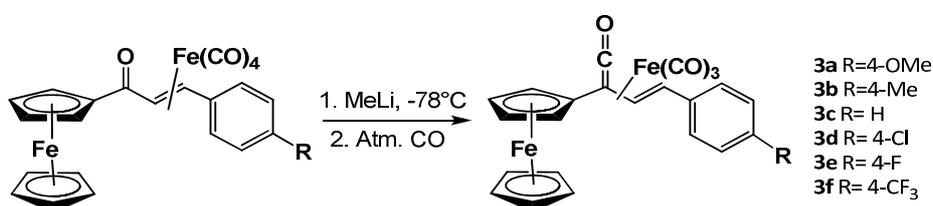


Tabla 11. Resumen espectroscópico de RMN-¹³C para los compuestos **2a-f**, δ (ppm), J (Hz).

		Ferrocenilo				Sistema α,β insaturado				Fenilo			
	R	C ₁₁	C ₁₀	C ₉	C ₈	C _{MET}	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C _{7a}
2a	OMe	70.1	68.7	72.3 72.4	79.6	207.9	58.0	50.4	130.0	127.2	114.4	158.4	58.0
2b	Me	70.1	68.7	72.3 72.4	79.5	207.7	57.6	50.1	136.6	125.9	127.0	139.3	21.2
2c	H	70.1	68.7	72.3 72.5	79.6	207.5	57.1	49.9	142.5	126.0	129.0	126.7	---
2d	Cl	70.1	68.7	72.4 72.5	79.3	207.2	55.4	49.7	141.3	129.2	127.1	132.0	---
2e	F	70.1	68.7 69.8	72.4 72.5	---	207.4	56.0	50.2	128.3	127.4 $J_{CF}=8.3$	116.0 $J_{CF}=21.8$	161.4 $J_{CF}=245$	---
2f	CF ₃	70.1	68.8 69.8	72.5 72.6	79.2	206.8	54.3	49.3	147.0	127.0	122.3 $J_{CF}=3.8$	128.1 $J_{CF}=32.3$	---

-Síntesis de complejos tricarbonil[η^4 -3-aryl-1-ferrocenilvinilcetenas]hierro (0)-

Con el propósito de estudiar los efectos electrónicos de diferentes sustituyentes ubicados en posición *para* de un anillo aromático en complejos de vinilcetena de hierro, se llevó a cabo la obtención de una nueva familia de complejos Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetenas] modificando el método reportado por Thomas y colaboradores.¹⁴⁵ El método utilizado involucra el tratamiento de diferentes complejos Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalconas] con el reactivo organolitado MeLi, en disolución de CH₂Cl₂, bajo atmósfera de monóxido de carbono (Esquema 51).



Esquema 51. Síntesis de complejos Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetenas]

La formación de las correspondientes cetenas fue monitoreada por cromatografía en capa fina, observándose que el tiempo de reacción total para la síntesis de estos complejos se consigue en cuatro horas después de agregar el agente organolitado.

Los complejos Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetenas] **3a-f** sintetizados son sólidos estables a temperatura ambiente y presentan un color rojo intenso. En la tabla 12, se presentan los puntos de descomposición y rendimientos de cada compuesto. Cabe resaltar, que ninguno de estos complejos han sido reportado en la literatura hasta ahora.

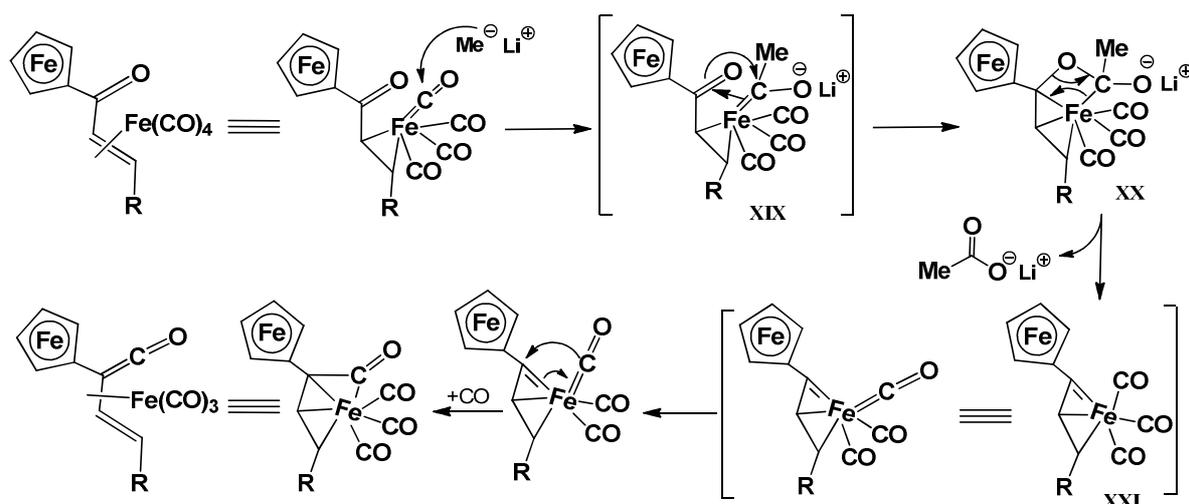
Tabla 12. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos **3a-f**

Compuesto	R	Rendimiento (%)	Punto de descomposición (°C)
3a	OMe	59	113-114
3b	Me	66	97-99
3c	H	78	109-110
3d	Cl	50	116-117
3e	F	62	100-101
3f	CF ₃	61	118-120

¹⁴⁵ Alcock, N.W.; Richards, C. J.; Thomas, S. E. *Organometallics* **1991**, *10*, 231-238.

El mecanismo de reacción propuesto para la obtención de los complejos ferrocenilvinilcetena (Esquema 52), se basa en la propuesta descrita anteriormente por Thomas para explicar la transformación de complejos Fe(CO)₃[η^4 -vinilcetonas] en presencia de agentes organolitados a complejos Fe(CO)₃[η^4 -vinilcetenas].¹⁴⁴

En este caso se propone que el agente organolitado se adiciona nucleofílicamente a uno de los carbonilos metálicos, para generar un intermediario acilmetalato (XIX), posteriormente esta especie experimenta una reacción intramolecular tipo metátesis entre el intermediario acilmetalato (XX) y el grupo cetona presente en el ligante dando lugar a la formación de una especie vinilcarbeno de hierro (0) (XXI), la cual experimenta una reacción de inserción de monóxido de carbono, generando así la vinilcetena coordinada en forma η^4 al fragmento metálico, la presencia de la atmósfera de monóxido de carbono, permite que se facilite este proceso, así como la obtención de la ferrocenil vinilcetena como un complejo de hierro estable, coordinativamente saturado.



Esquema 52. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención de vinil cetenas de hierro.

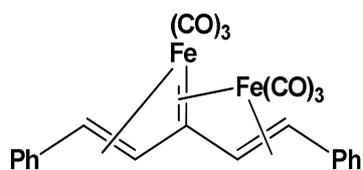


Figura 15. Complejo μ -alquilideno de hierro (0).

El intermediario vinil carbeno de hierro (0) (XXI) propuesto en el mecanismo de reacción anterior, fue aislado y se confirmó su estructura por difracción de Rayos-X de monocristal por Álvarez Toledano y colaboradores,¹⁴⁶ quienes logran aislarlo como un complejo μ -alquilideno de hierro (0) (Figura 15). Este hallazgo

¹⁴⁶ Bernès, S.; Toscano, R. A.; Cano, A. C.; García-Mellado, O.; Álvarez-Toledano, C.; Rudler, H.; Daran, J.-D. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 15-24.

aporta evidencia experimental que permite soportar este mecanismo de reacción.

La resolución estructural de los complejos **3a-f** se realizó a través de la interpretación de las técnicas espectroscópicas convencionales, tales como: infrarrojo, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C.

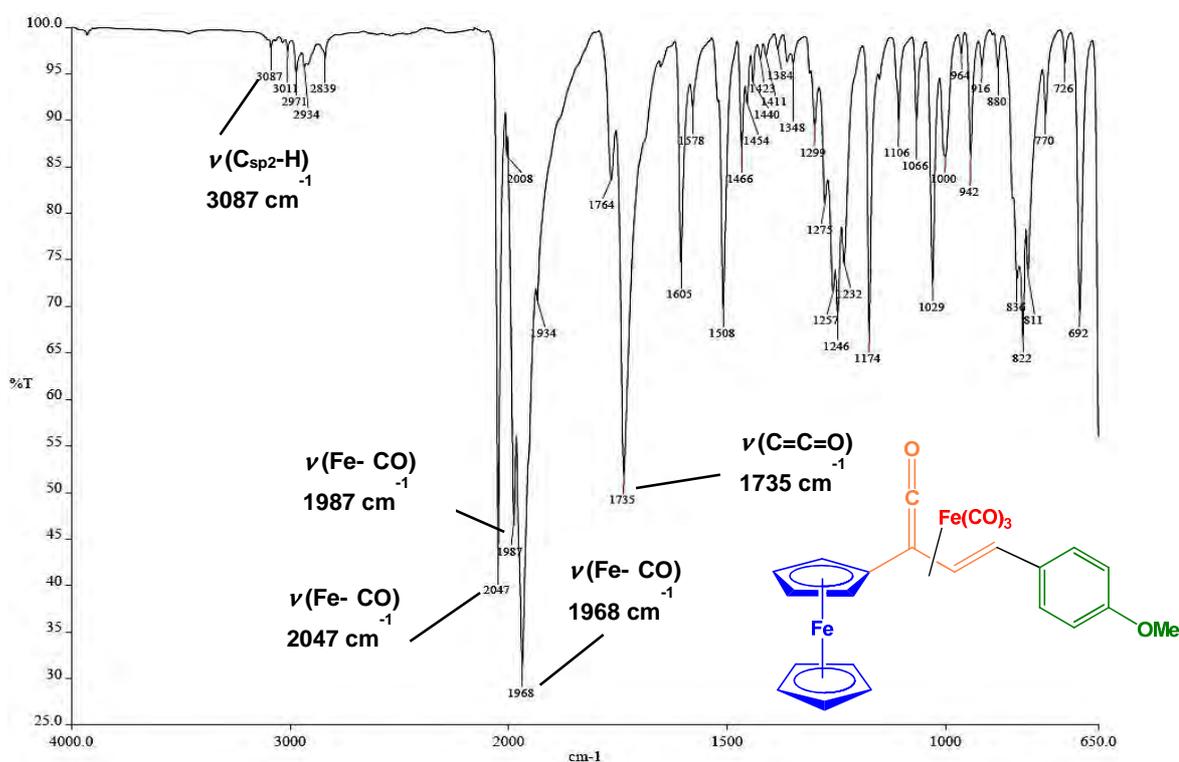
-Espectroscopia de infrarrojo-

Como se había mencionado en el capítulo anterior, la espectroscopia de infrarrojo es una técnica que proporciona considerable información para caracterizar a los complejos carbonílicos por la conexión directa entre el número de absorciones C–O y la estructura molecular. Para verificar lo anterior, también se realizaron los espectros de infrarrojo, tanto en disolución como en estado sólido, para los complejos **3a-f**.

A partir de los espectros obtenidos en estado sólido para los complejos **3a-f**, de manera general se pueden clasificar las bandas de absorción para esta serie de complejos en tres regiones principalmente. La primera región abarca el intervalo de 3080-3090 cm⁻¹, donde se encuentran bandas de intensidad débil y que se asignan a la vibración del enlace $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$. En la región entre 1960-2060 cm⁻¹ se presentan bandas de intensidad fuerte con buena definición y se relacionan a la vibración de los enlaces $\nu(\text{CO})$ del fragmento metálico. Por último, se observa en la zona de 1730-1740 cm⁻¹ una banda de intensidad fuerte bien definida que se asigna a la frecuencia vibracional del enlace $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$, lo que indica la formación del complejo de ferrocenilvinilcetena.

Para ejemplificar, se analiza a continuación el espectro de infrarrojo (Espectro 10) para el compuesto **3a**. En el espectro se observan entre 3011 y 3087 cm⁻¹ bandas de intensidad débil que corresponden a la vibración de $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$. Al igual que en los complejos de Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalcona], se observan entre 2060-1960 cm⁻¹, señales que corresponden a las vibraciones de los carbonilos metálicos.

En específico para **3a**, se observa una banda de intensidad fuerte bien definida en 2047 cm⁻¹, y una banda ancha que incluye dos señales en 1968 y 1987 cm⁻¹, estas bandas en conjunto se asignan a la vibración de estiramiento de los enlaces $\nu(\text{CO})$ de los carbonilos metálicos del complejo.



Espectro 10. Espectro de infrarrojo para el compuesto **3a**.

Por último, la banda más característica de estos complejos se observa en 1735 cm^{-1} , como una banda de intensidad media bien definida que corresponde a la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$. Cabe hacer notar que la banda en la región entre $1640\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ que se observa en las ferrocenil chalconas desaparece, comprobando que ya no está presente el grupo carbonilo orgánico de la enona $\nu(\text{C}=\text{O})$.

En la tabla 13 se recopilan las vibraciones de los enlaces comunes correspondientes a los complejos **3a-f**, en estado sólido.

Tabla 13. Resumen espectroscópico de infrarrojo para **3a-f**

Compuesto	R	$\nu(\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}}$	$\nu(\text{M-C}\equiv\text{O})$			$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$
3a	OMe	3087	2047	1987	1968	1735
3b	Me	3089	2050	1989	1971	1737
3c	H	3087	2051	1992	1969	1737
3d	Cl	3010	2061	2001	----	1715
3e	F	3086	2055	1972	1966	1733
3f	CF ₃	3087	2063	2007	1973	1736

Al igual que en los complejos Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalcona], los espectros de infrarrojo en estado sólido no arrojaron información suficiente, por lo que se realizaron los espectros de infrarrojo en disolución.

Como se discutió en la sección anterior, y tomando como referencia el comportamiento del complejo homoléptico Fe(CO)₅, cuando dos de las posiciones ecuatoriales o apicales se reemplazan por ligantes distintos al monóxido de carbono, la simetría del complejo organometálico cambia y el número y las intensidades de las bandas de carbonilos son distintas. Por ejemplo, si se reemplazan los ligantes de las posiciones apicales del complejo Fe(CO)₅, el complejo presenta la simetría D_{3h} , con un solo modo de vibración activo en IR del tipo E', y el espectro muestra sólo una banda de elongación C–O de intensidad fuerte. En cambio, cuando se reemplaza un ligante de la posición apical y uno de la posición ecuatorial, el complejo presenta la simetría C_s y presenta tres modos vibracionales activos en el IR que son $2A' + A''$; en este caso el espectro presenta tres bandas de elongación C–O de intensidad fuerte.¹³⁰ Por otra parte, se ha observado en complejos similares del tipo Fe(CO)₃[η^4 -vinilcetena],¹⁴⁷ que los espectros de IR en disolución presentan el número e intensidad de bandas de elongación del enlace $\nu(C=O)$ de carbonilos metálicos terminales, típicos en sistemas con una simetría del tipo C_s .¹⁴⁸

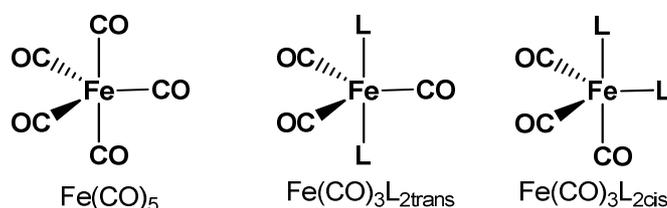
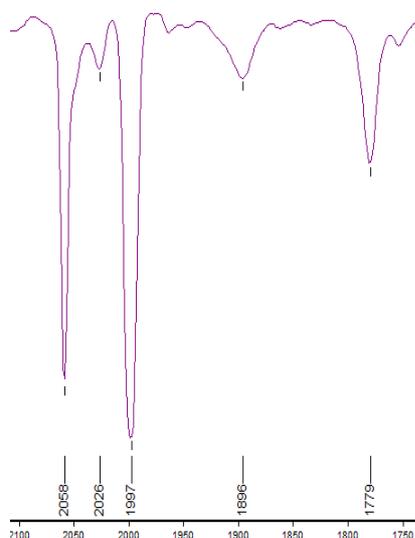


Figura 16. Estructura de compuestos monometálicos de hierro (0) disustituidos.

Para los compuestos Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetena] **3a-f**, los espectros determinados en disolución de ciclohexano, muestran en común una banda de intensidad débil y dos bandas de intensidad fuerte, en el intervalo de 1890-2060 cm^{-1} , que son típicas de carbonilos metálicos terminales; además de una banda de intensidad media alrededor de 1780-1790 cm^{-1} , que se asigna a la vibración $\nu(C=C=O)$.

¹⁴⁷ Brodie, A. M.; Johnson, B. F. G.; Josty, P. L.; Lewis, J. *J. Chem Soc. Dalton. Trans.* **1972**, 2031-2035.

¹⁴⁸ Pettit, R.; Emerson, G. F. *Adv. Organometallic Chem.* **1964**, *1*, 1-46.



Espectro 11. Espectro de IR en disolución de ciclohexano para el compuesto **3b**.

Como ejemplo, se muestra el espectro 11 de infrarrojo del compuesto **3b**, que presenta una banda de intensidad débil en 1986 cm^{-1} y dos bandas de intensidad fuerte en 1997 y 2058 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los carbonilos metálicos. La banda de intensidad media en 1779 cm^{-1} se asigna a la elongación del enlace $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$. El número e intensidad de las bandas de carbonilos metálicos, se aproximan más a una simetría del tipo C_s que del tipo D_{3h} , sin embargo, de las tres bandas activas en IR, sólo dos presentan una intensidad fuerte y la intensidad de la banda alrededor de 1980-90 cm^{-1} no corresponde con lo predicho, por lo tanto, se infiere que la geometría de bipirámide trigonal del complejo podría encontrarse de

forma distorsionada, lo que causaría ese efecto.

Con estos resultados, se puede hacer una primera aproximación sobre la disposición de los ligantes alrededor del átomo de hierro (0): el ligante η^4 -[ferrocenilvinilcetena] estaría ocupando una posición apical y otra ecuatorial, mientras que dos de los grupos carbonilos ocuparían las dos posiciones ecuatoriales restantes y un tercer grupo carbonilo estaría situado en la otra posición apical. Los compuestos **3a-f** concuerdan con el número e intensidad de bandas en el IR de los carbonilos metálicos para compuestos del tipo $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^4\text{-RCH}=\text{CH-C}(\text{O})\text{R}']$.¹⁴⁴

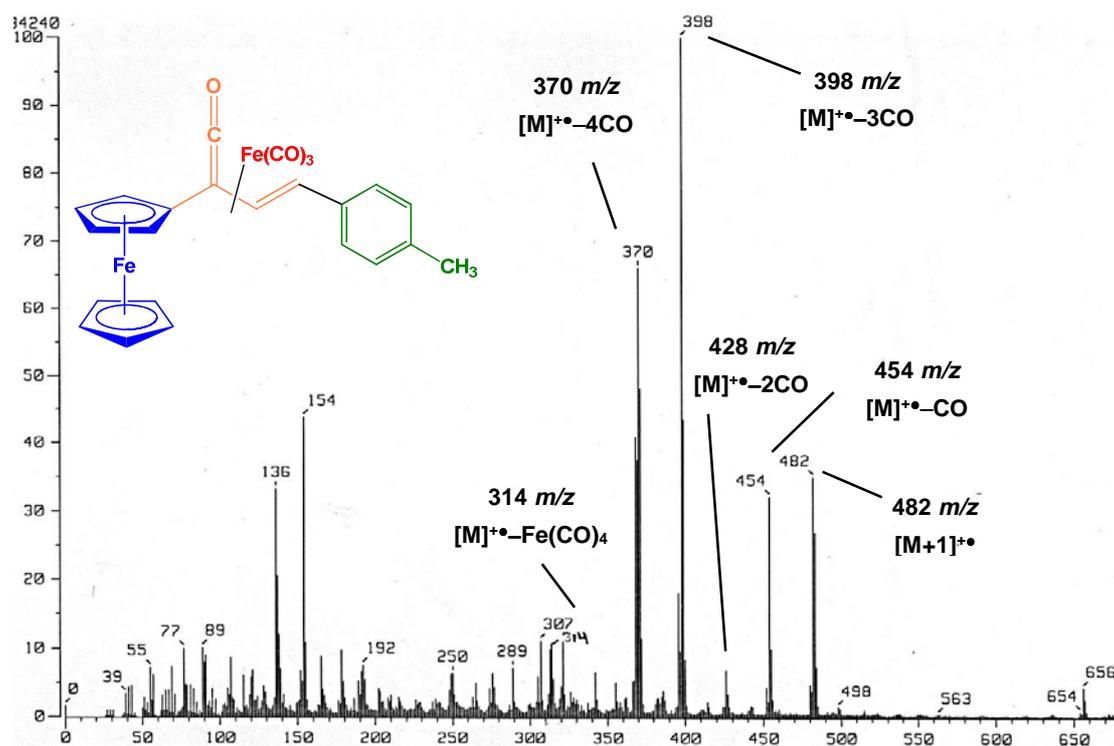
En la tabla 14, se muestran las señales comunes de la zona de carbonilos del infrarrojo en disolución de ciclohexano para los compuestos **3a-f**.

Tabla 14. Resumen espectroscópico de infrarrojo en disolución de ciclohexano para **3a-f**.

Compuesto	R	$\nu(\text{CO})_{\text{Met}}$			$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$
2a	OMe	2057	2026	1996	1778
2b	Me	2058	2026	1997	1779
2c	H	2059	2026	1999	1782
2d	Cl	2060	2026	2000	1779
2e	F	2062	2026	2003	1782

-Espectrometría de masas-

Para determinar el peso molecular y el patrón de fragmentación asociado a los complejos η^4 -[ferrocenilvinilcetena] también se utilizó la técnica de bombardeo de átomos acelerados (FAB⁺, por sus siglas en inglés). En los complejos sintetizados se advierte un patrón de fragmentación común, que puede analizarse de la siguiente forma. En todos los complejos **3a-f**, se observa el pico del ion molecular $[M]^+$, el cual confirma el peso molecular del complejo. Por otro lado, se observa el patrón de pérdidas sucesivas de 28 unidades de *masa/carga*, relacionadas al proceso de fragmentación de carbonilos metálicos y a la pérdida del carbonilo correspondiente a la unidad de cetena, los cuales resultan en los iones fragmento $[M]^+-CO$, $[M]^+-2CO$, $[M]^+-3CO$ y $[M]^+-4CO$, respectivamente. De igual forma, se observa el fragmento $[M]^+-Fe(CO)_4$, el cual es evidencia de la coordinación del fragmento organometálico al ligante.



Espectro 12. Espectro de masas para el compuesto **3b**.

Para ilustrar, se describe el espectro del compuesto **3b** (Espectro 12), en el cual se observa el ion molecular [M]⁺ con una relación $m/z=482$, el cual concuerda con peso molecular esperado para este complejo. Además, se observa con una relación m/z de 454, 426, 398 y 370, los iones fragmento [M]⁺-CO, [M]⁺-2CO, [M]⁺-3CO; [M]⁺-4CO, respectivamente, los cuales se forman durante el proceso de fragmentación de los carbonilos metálicos y a la disociación del grupo C=O perteneciente al grupo cetena del complejo. Para finalizar, se puede designar en $m/z=314$, el fragmento [M]⁺-Fe(CO)₄.

En la tabla 15 se muestran los datos más relevantes, correspondientes a las pérdidas comunes entre los complejos **3a-f**.

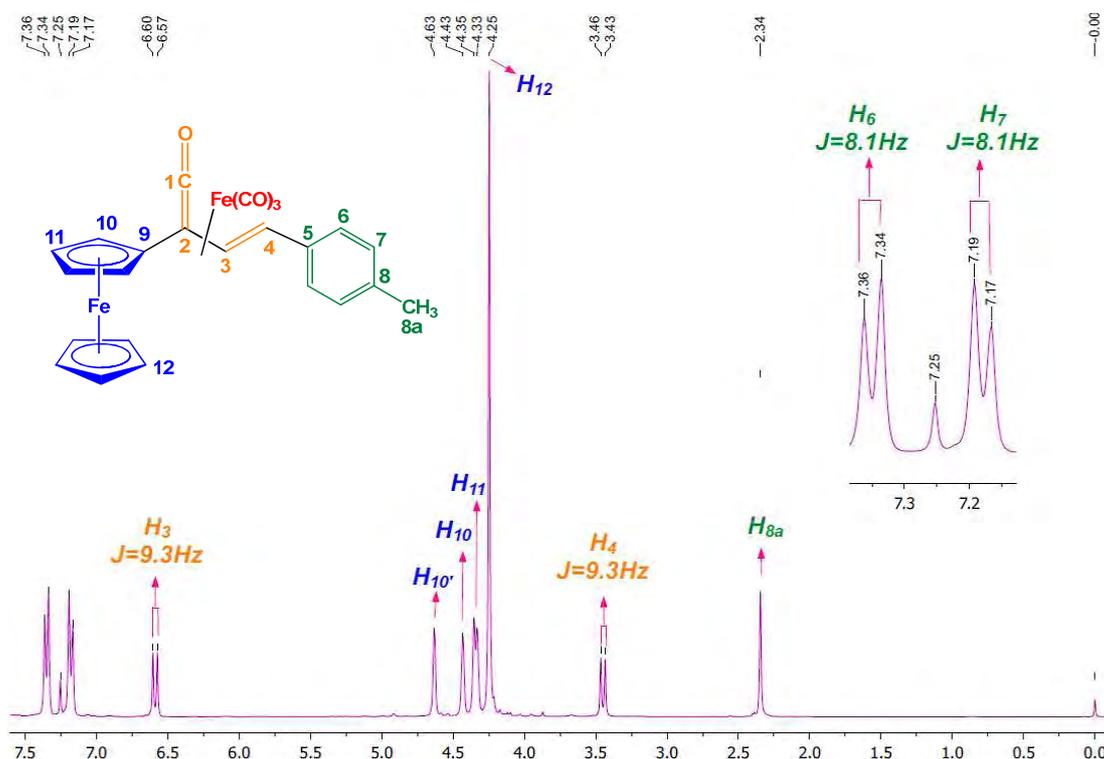
Tabla 15. Resumen espectroscópico de FAB⁺ para **3a-f**.

	R	[M] ⁺ <i>m/z</i> (a.r.)	[M] ⁺ -CO <i>m/z</i> (a.r.)	[M] ⁺ -2CO <i>m/z</i> (a.r.)	[M] ⁺ -3CO <i>m/z</i> (a.r.)	[M] ⁺ -4CO <i>m/z</i> (a.r.)	[M] ⁺ -Fe(CO) ₄ <i>m/z</i> (a.r.)
3a	OMe	498 (3)	470 (3)	442 (1)	414 (12)	386 (8)	330 (1)
3b	Me	482(35)	454(32)	426(6)	398(100)	370(66)	314(11)
3c	H	468 (12)	440 (11)	412 (3)	384 (45)	356 (22)	300 (4)
3d	Cl	502 (4)	474 (3)	---	418 (31)	390 (35)	350 (3)
3e	F	486 (14)	458 (19)	430 (7)	402 (100)	374 (92)	318 (22)
3f	CF ₃	536(20)	508(16)	480(5)	452(100)	424(42)	368(7)

-Resonancia magnética nuclear ¹H-

Los complejos **3a-f** presentan entre ellos desplazamientos químicos semejantes, debido a la similitud estructural que poseen. Así como en el caso de los complejos Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalcona], el sistema AX definido para el sistema vinílico presenta cambios con respecto al espectro del ligante libre. Esto es, las resonancias de los dos protones del grupo vinílico H₃ y H₄, manifiestan cambios y se desplazan hacia frecuencias bajas comparados con respecto a la posición de los protones correspondientes en el ligante libre.

Para ilustrar, se describen las señales del espectro de RMN-¹H para el complejo **3b** (Espectro 13). Para comenzar, se encuentra en 2.34 ppm una señal singulete que integra para tres protones que se asigna al grupo metilo (H_{8a}). De manera análoga, en 4.24 ppm, se observa un singulete que integra para cinco protones, el cual se designa inequívocamente al anillo de ciclopentadienilo no sustituido (H₁₂). Igualmente, en 4.34 ppm se observa una señal que integra para dos protones, el cual corresponde al par de protones H₁₁ del anillo sustituido.



Espectro 13. Espectro de RMN-¹H para el compuesto **3b**.

Asimismo, en 4.43 y 4.63 ppm se observan dos señales singuletes anchas de la misma intensidad que integran para un protón cada uno, las cuales se asignan al par de protones H₁₀ y H_{10'}. Cabe resaltar, que en el complejo Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetenal], este par de protones se desdoblan en dos singuletes anchos a diferencia de esta misma señal vista en el ligante libre y en el complejo Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalcona]. Se sugiere que este desdoblamiento sucede debido a la cercanía de uno de los protones H₁₀ o H_{10'} al segundo centro metálico, generando ambientes magnéticos distintos entre ellos. Por otro lado, en la zona de aromáticos, en 7.17 y 7.34 ppm observamos un sistema clásico AA'BB', debido al anillo de benceno *para*-sustituido. La constante de acoplamiento J_{HH} calculadas para estos protones es de 8.1 Hz, valor que se asocia a las constantes típicas de hidrógenos vecinales en un sistema bencénico.¹²⁷

Por último, se analizan las señales que conforman al sistema AX del complejo de Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetenal]. Para el sistema observado en el ligante libre **1b**, la resonancia para el par de protones H₃ y H₄ se observa como dos dobletes acoplados en δ 7.09 y 7.78 ppm,

respectivamente. En el complejo **3b**, la resonancia del par H₃ y H₄ se desplaza a frecuencias bajas, ubicándose en δ 3.44 y 6.58 ppm, respectivamente. El cambio en el desplazamiento para los protones H₃ es $\Delta\delta$ 3.65 ppm y para H₄ es $\Delta\delta$ 1.2 ppm; y la constante de acoplamiento J_{H-H} entre los dos átomos de hidrógeno disminuye como consecuencia de la complejación al fragmento metálico de 15.6 Hz a 9.3 Hz, lo cual concuerda con a la literatura.

Realizando un análisis más a fondo sobre la espectroscopia de RMN de ¹H para estos complejos, es necesario considerar el modelo de enlace descrito anteriormente, donde la estructura de las ferrocenilvinil cetenas puede ser descrita como una combinación de las estructuras canónicas.

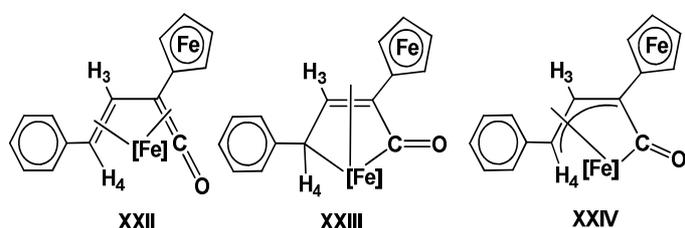


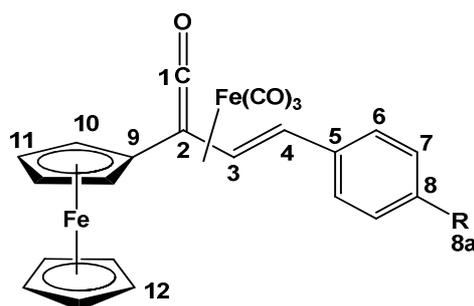
Figura 17. Estructuras resonantes del modelo de enlace aplicado para complejos η^4 -ferrocenilvinilcetenas.

Para explicar la diferencia de desplazamiento químico entre los protones del sistema AX, se considera el enlace en el complejo como una combinación de las estructuras **XXII**, **XXIII** y **XXIV** (Figura 17), entonces es claro que, en

las formas **XXII** y **XXIII**, el H₃ está unido a un carbono con hibridación sp², por consiguiente, solo hay un pequeño cambio observado en el desplazamiento químico para este protón, el cual se debe a la coordinación ($\Delta\delta \approx 1.2$ ppm).

En contraste, H₄ estaría unido a un carbono sp³ en la forma resonante **XXIII**, lo que explica el mayor cambio en desplazamiento químico ($\Delta\delta \approx 3.7$ ppm) debido a la coordinación al centro metálico cuando es del tipo $[\kappa^1-C^1, \kappa^1-C^4-\eta^2-(C^2-C^3)]$. De igual forma que en los complejos Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalcona], la disminución en el ángulo diedro H₃-C₃-C₄-H₄ se establece como resultado de la coordinación del fragmento [Fe(CO)₃] al sistema diénico y por lo tanto, la disminución de la constante de acoplamiento J_{H-H} del ligante libre, con respecto al ligante coordinado.

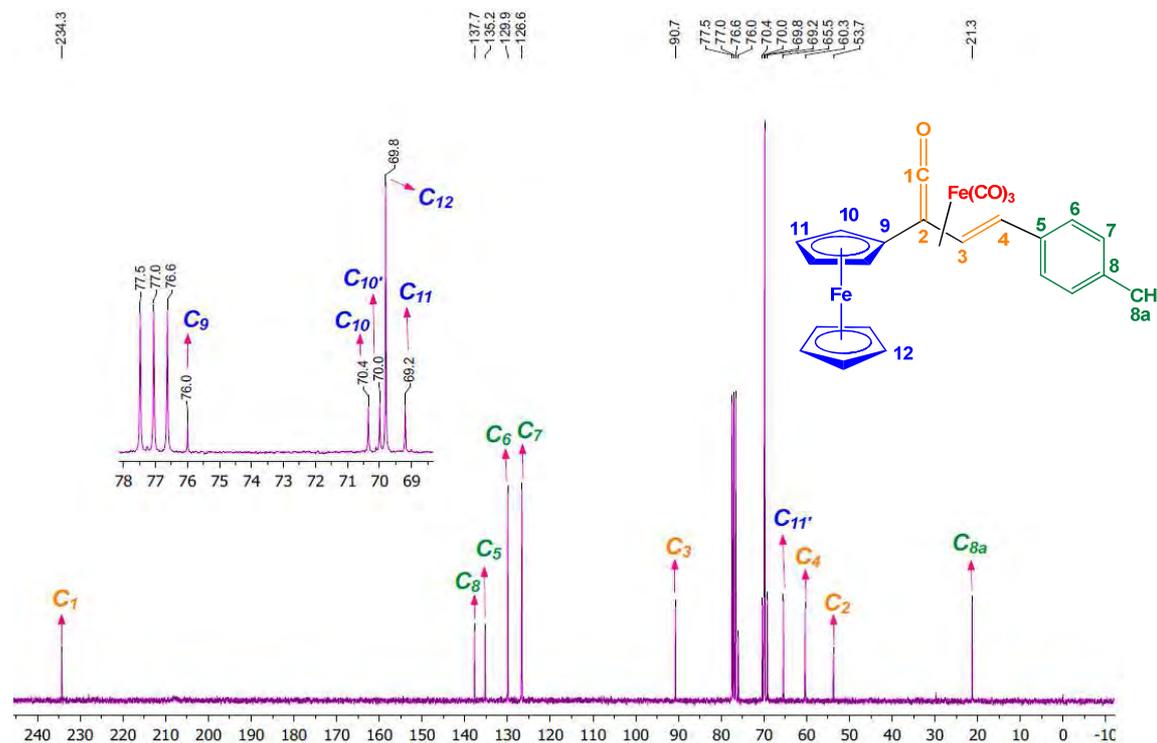
Para finalizar, en la tabla 16 se resumen los desplazamientos químicos comunes a los complejos **3a-f**.

**Tabla 16.** Resumen espectroscópico de RMN-¹H para los compuestos **3a-f**, δ (ppm), J (Hz).

		Ferrocenilo			Sistema α,β insaturado		Fenilo			
	R	H ₁₂	H ₁₁	H ₁₀ /H _{10'}	H ₃	H ₄	H ₆	H ₇	H ₈	H _{8a}
3a	OMe	4.24 (s)	4.33 (s)	4.42 (s) 4.62 (s)	6.53(d) $J=9.3$	3.50(d) $J=9.3$	7.40 (d) $J=8.4$	6.91 (d) $J=8.4$	----	3.83 (s)
3b	Me	4.24 (s)	4.34 (s)	4.43 (s) 4.63 (s)	6.58(d) $J=9.3$	3.44(d) $J=9.3$	7.34 (d) $J=8.1$	7.17 (d) $J=8.1$	----	2.34 (s)
3c	H	4.25 (s)	4.34 (s)	4.44 (s) 4.64 (s)	6.61(d) $J=8.4$	3.41(d) $J=8.4$	7.29- 7.43(m)	7.29- 7.43(m)	7.29- 7.43(m)	----
3d	Cl	4.25 (s)	4.34 (s)	4.45 (s) 4.63 (s)	6.56(d) $J=9.2$	3.33(d) $J=9.2$	7.36- 7.38(m)	7.36- 7.38(m)	----	----
3e	F	4.25n (s)	4.34 (s)	4.44 (s) 4.63 (s)	6.54(d) $J=9.3$	3.38(d) $J=9.3$	7.41 (m)	7.07 (m)	----	----
3f	CF ₃	4.26 (s)	4.35 (s)	4.47 (s) 4.65 (s)	6.62 (d) $J=9$	3.29(d) $J=9$	7.61(d) $J=7.2$	7.52 (d) $J=7.2$	----	----

-Resonancia magnética nuclear de ¹³C-

De manera similar, los complejos **3a-f** presentan en sus espectros de RMN-¹³C patrones de señales similares entre ellos, en las que sobresalen los carbonos que conforman los anillos de ciclopentadienilo del grupo ferrocénico, además de los carbonos que conforman el anillo de benceno *para*-sustituido. De igual modo, se observan los carbonos característicos del grupo cetena (C=C=O), que brindan evidencia fundamental para determinar la estructura de este tipo de complejos. Por último, se observan las señales de los átomos de carbono que conforman al sistema vinílico, los cuales presentan cambios significativos con respecto a este mismo sistema en el ligante libre.



Espectro 14. Espectro de RMN-¹H para el compuesto **3b**.

En seguida, se describe el espectro de resonancia magnética nuclear de ¹³C del compuesto **3b** (Espectro 14). Primeramente, se analizan las señales que conforman al sistema vinílico del complejo. Para el sistema de la chalcona PhCH=CH-C(O)Fc, las resonancias para el par de carbonos C₃ y C₄ se observan a δ 122.0 y 140.9ppm, respectivamente. En el espectro del complejo **3b** las señales correspondientes para los carbonos α y β del doble enlace se observan a frecuencias bajas, en 90.7 ppm (C₃) y 60.3 ppm (C₄), respectivamente. El cambio en el desplazamiento para el carbono C₃ es $\Delta\delta$ 31.3 ppm y para el C₄ es $\Delta\delta$ 80.6 ppm, lo cual se debe a la coordinación de este fragmento al [Fe(CO)₃].

Para explicar el desplazamiento de las señales de los átomos de carbono que forman parte del doble enlace, se toma como modelo la combinación de estructuras canónicas anteriormente descritas (Figura 17), y entonces se puede suponer que en las formas **XXII** y **XXIII**, el C₃ posee un mayor carácter de hibridación sp² en ambas estructuras, no obstante hay un desplazamiento químico hacia campo alto para esta señal con respecto al ligante libre ($\Delta\delta \approx 31.3$ ppm), lo cual corrobora la coordinación hacia el fragmento metálico [Fe(CO)₃]. Por el contrario, el C₄ en la forma resonante **XXIII**, presentaría una importante

contribución hacia una hibridación sp^3 , siguiendo un modelo de coordinación de tipo η^1 , lo que permitiría explicar el gran cambio en desplazamiento químico ($\Delta\delta \approx 80.6$ ppm) en este átomo de carbono con respecto al ligante libre.

Consistente con la información recopilada en la literatura de complejos de cetenas¹⁴⁹, la resonancia magnética de carbono en el complejo **3b** presenta los desplazamientos para C₁ y C₂ en 234.2 y 54.0 ppm, respectivamente.

De igual forma, se observan en frecuencias bajas, las señales correspondientes al grupo ferrocenilo, por ejemplo en 69.8 ppm se puede ver una señal de gran intensidad, la cual se asigna al C₁₁, que es la correspondiente al anillo de ciclopentadienilo sin sustituir. Además, se observa en 65.4 y 69.2 ppm, las señales correspondientes a los carbonos C₁₁ y C_{11'} del anillo sustituido; en 70.0 y 70.3 ppm se observan las señales para el par de carbonos C₁₀ y C_{10'}. Por último, se observa en 76.0 ppm, una señal de intensidad baja correspondiente al carbono cuaternario del anillo de ciclopentadienilo sustituido (C₉).

Del mismo modo, en la zona de aromáticos, se aprecian cuatro señales. En 126.6 y 129.9 ppm, se observan dos señales de intensidad media, las cuales se asignan como C₇ y C₆, respectivamente. En 135.2 ppm, se distingue una señal de intensidad menor a las anteriores, la cual se designa como el C₅, que es el carbono cuaternario unido al sistema vinílico. La señal que se encuentra a frecuencias más altas de estas cuatro, se encuentra en 137.7 ppm y es la correspondiente al carbono cuaternario (C₄). Adicionalmente, se observa una señal a frecuencias más bajas, ubicada en 21.3 ppm, la cual corresponde al carbono del grupo metilo presente en el anillo arilo *para*-sustituido.

Por último, se destaca el hecho de que a temperatura ambiente no se observa una señal que se pueda asignar a los carbonilos metálicos. Un comportamiento similar se ha reportado en complejos del tipo $Fe(CO)_3[\eta^4-RCH=CH-C(O)R]$,¹⁴⁴ a los que incluso después de experimentos de RMN-¹³C con largos tiempos de adquisición, en combinación con tiempos largos de relajación, no se lograron observar las señales de los grupos carbonilo. Cuando se bajó la temperatura a 285 K, se lograron visualizar tres señales en la zona típica de carbonilos metálicos terminales, y se sugirió que un proceso fluxional se está llevando a cabo, consistente con una rotación de tipo “torniquete” alrededor del eje del [FeCO₃]-ligante

¹⁴⁹ Geoffroy, G. I.; Bassner, S. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 33-42.

con barreras de rotación entre 13.5 y 14.7 kcal/mol.¹⁵⁰ Un efecto similar ha sido reportado para el compuesto Fe(CO)₃[η^4 -PhCH=CH-C(O)Me] a través de su espectro de RMN ¹³C.¹⁵¹

De acuerdo a lo anterior, se sugiere que en los complejos **3a-f** se estaría llevando a cabo un proceso fluxional similar, y como perspectiva de este proyecto, se realizarán experimentos de resonancia de temperatura variable para comprobar el fenómeno de fluxionalidad, con el propósito de obtener evidencia de este efecto en complejos η^4 -ferrovinilcetenas.

En síntesis, se recopilan los datos de desplazamiento químico característicos de los complejos **3a-f** en la tabla 17.

¹⁵⁰ Kruczynski, L.; Takats, J. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3140-3147.

¹⁵¹ Vichi, E. J. S.; Fujiwara, F. Y.; Stein, E. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 286-290.

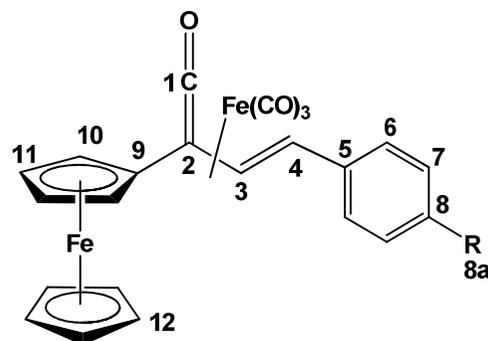


Tabla 17. Resumen espectroscópico de RMN-¹³C para los compuestos **3a-f**, δ (ppm), J (Hz)

		Ferrocenilo				Sistema α,β insaturado					Fenilo			
	R	C ₁₂	C _{11/ C_{11'}}	C _{10/ C_{10'}}	C ₉	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C _{8a}
3a	OMe	69.8	65.4 69.2	69.9 70.3	76.1	234.5	53.5	90.2	61.1	130.2	128.0	114.7	159.3	55.4
3b	Me	69.8	65.5 69.2	70.0 70.4	76.0	234.3	53.7	90.7	60.3	135.3	130.0	127.0	137.7	21.3
3c	H	69.8	65.5 69.2	70.1 70.4	75.8	234.2	54.1	91.0	59.5	127.6	129.2	126.7	138.4	----
3d	Cl	69.9	65.5 69.3	70.3 70.6	75.5	233.8	54.4	90.8	57.8	133.3	129.5	127.8	137.3	----
3e	F	69.8	65.5 69.2	70.1 70.5	75.6	233.9	54.0	90.7	58.4	134.4(d) $J_{CF}=3.8$	128.1 (d) $J_{CF}=7.5$	116.3(d) $J_{CF}=21.8$	162.1(d) $J_{CF}=246.8$	----
3f	CF ₃	69.9	65.5 69.3	70.3 70.7	75.1	233.3	54.8	91.1	56.1	142.9	126.6	126.1(q) $J_{CF}=3.8$	129.1(d) $J_{CF}=32.3$	124.1(d) $J_{CF}=207$

-Difracción de Rayos X-

Para el caso del complejo **3d** se elucidó su estructura completamente con base en un estudio de difracción de Rayos-X de monocristal. La proyección ORTEP (figura 18) confirma que el fragmento [Fe(CO)₃] se encuentra coordinado al sistema vinil cetena se coordina a través de los carbonos C(1)-C(2)-C(3)-C(4), con una hapticidad de cuatro.

Las distancias de enlace para C(1)-C(2), C(2)-C(3) y C(3)-C(4) son 1.471(5) Å, 1.402(4) Å y 1.405(4) Å, respectivamente. Las distancias entre C(2)-C(3) y C(3)-C(4) se encuentran en el intervalo de aquellas encontradas en complejos conocidos del tipo Fe[η^3 -alilo].¹⁵² La distancia C(1)-C(2) es más larga que las distancias típicas en enlaces dobles carbono-carbono coordinados a hierro (0) y su distancia es típica de enlaces sencillos C(sp²)-C(sp²).¹⁵³ Los ángulos de torsión para C(5)-C(2)-C(3)-C(4) es -179.6(3)° y C(2)-C(3)-C(4)-C(15) es -171.4(3)°, lo que indica que el sistema de enlace η^4 -[vinilcetena] se encuentra casi plano.

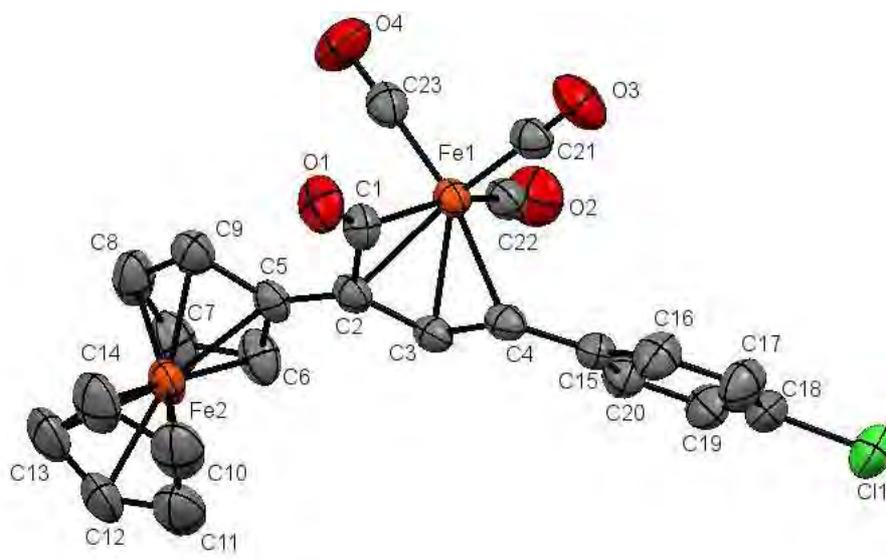


Figura 18. Proyección tipo ORTEP para el complejo η^4 -ferrovinilcetena **3d**.

¹⁵² Cotton, F.A.; Frenz, B.A.; Troup, J.M. *J. Organometallic Chem.* **1973**, *61*, 337-346.

¹⁵³ Mills, O. S.; Robinson, G. *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 421-422.

Las distancias de enlace para Fe(1)-C(1), Fe(1)-C(2), Fe(1)-C(3) y Fe(1)-C(4) son 1.926(3) Å, 2.121(3) Å, 2.109(3) Å y 2.209(3) Å, respectivamente. La distancia Fe(1)-C(1) es mucho más corta que la esperada para un complejo del tipo π . Incluso es más corta que las distancias de enlaces típicas para complejos del tipo acilo (1.96-1.97 Å).¹⁵⁴ Esto sugiere que el carbono del carbonilo base de cetena participa más fuertemente en la retrodonación metal-ligante que los otros tres átomos que conforman el sistema η^4 -vinilcetena, posiblemente debido a la electronegatividad del átomo de oxígeno unido a C(1).

El ligante ferrocenilvinilcetena y el fragmento metálico Fe(CO)₃ adopta una simetría local *C_s*. Las distancias de enlace entre el enlace C(22)-O(2) que presenta un valor de 1.122(4) Å y los enlaces C(21)-O(3) y C(23)-O(4) que son de 1.133(4) Å y 1.141(4) Å, respectivamente, muestran una variación sistemática como la que presentan sistemas del tipo Fe(CO)₃[1,3-ciclohexadienol].

Similarmente, los ángulos de enlace para C(23)-Fe(1)-C(22) y C(23)-Fe(1)-C(21) son 93.52(17)° y 95.25(17)°, respectivamente. Además, el ángulo de enlace formado por C(23)-Fe(1) y el centroide del enlace (C1-C2) tiene un valor de 93.65°, lo que sugiere que el grupo carbonilo C(23)-O(4) se encuentra en una posición apical con respecto a los átomos C(21), C(22) y el centroide C1-C2. Mientras que el ángulo de enlace C(23)-Fe(1) y el centroide formado por el enlace C3-C4 muestra un valor de 152.75°, lo que indica que el centroide se encuentra en posición apical con respecto al carbonilo C(23)-O(4). Esta disposición de los ligantes alrededor del centro metálico provoca una gran distorsión en la geometría bipirámide trigonal propuesta (Figura 19).

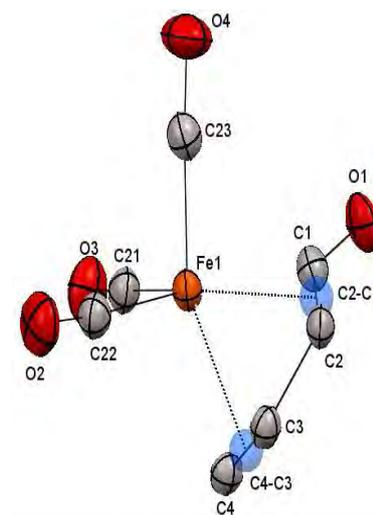


Figura 19. Representación de la geometría alrededor del átomo de Fe(1)

El ángulo de enlace del grupo cetena O(1)-C(1)-C(2) es 136.8°, el cual se encuentra acorde con los datos cristalográficos informados para otras ferrocenilcetenas coordinadas.¹¹³ Si bien este ángulo de enlace en una cetena libre debería acercarse a linealidad, en este caso la coordinación del enlace C(1)-C(2) al átomo de hierro Fe(1), provoca un cambio importante en

¹⁵⁴ Churchill, M. R.; Chang, S. W. Y. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1680-1685.

la geometría del átomo C(1), el cual se encuentra intermedio entre una hibridación del tipo sp (ángulo de enlace ideal 180°) y sp² (ángulo de enlace ideal 120°).

En resumen, las distancias y ángulos de enlace de **3d** corresponden a otros complejos η^4 -vinilcetena de hierro con grupos alquilos o arilos sobre el ligante vinilcetena.¹⁵⁵ La discusión anterior refuerza que el modelo de enlace entre el metal y el ligante vinilcetena no puede ser descrito adecuadamente por una simple estructura, es decir, que su geometría es el resultado de distintas contribuciones de enlace canónicas.

En la tabla 18 se muestran los datos cristalográficos más relevantes para el complejo **3d**, así como las distancias y ángulos selectos en la tabla 19.

Tabla 18. Datos cristalográficos del complejo η^4 -ferrovinilcetena **3d**.

Compuesto	3d
Fórmula	C ₂₃ H ₁₅ ClFe ₂ O ₄
Peso Molecular (g/mol)	502.50
Tamaño del cristal (mm)	0.378x0.185x0.082
Descripción	Prisma
Color	Rojo
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Parámetros de celda (Å, °)	a= 15.0252(8) α =90 b= 6.5941(3) β =105.572(1) c=21.3121(11) γ =90
Volumen (Å ³)	2036.75(18)
Z	4
D _{calc} (Mg/m ³)	1.639
No. de reflexiones colectadas	16452
No. de reflexiones independientes	3712(0.0579)
No. de reflexiones observadas	3712
No. de parámetros	317
R ^a	0.0420
R _w ^b	0.0656
GOOF en F ²	1.024

¹⁵⁵ Newton, M. G.; Pantaleo, N. S.; R. Bruce King, R. B.; Chu, C. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 10-12.

Tabla 19. Parámetros de enlace seleccionados para complejo η^4 -ferrovinilcetena **3d**.

DISTANCIAS DE ENLACE (Å)					
Fe(1)-C(1)	1.926(3)	Fe(1)-C(23)	1.777(4)	C(21)-O(3)	1.133(4)
Fe(1)-C(2)	2.121(3)	C(1)-C(2)	1.471(5)	C(22)-O(2)	1.122(4)
Fe(1)-C(3)	2.109(3)	C(2)-C(3)	1.402(4)	C(23)-C(4)	1.141(4)
Fe(1)-C(4)	2.209(3)	C(3)-C(4)	1.405(4)	C(4)-C(15)	1.472(4)
Fe(1)-C(21)	1.792(4)	C(1)-O(1)	1.192(4)	C(2)-C(5)	1.470(5)
Fe(1)-C(22)	1.862(4)				
ÁNGULOS DE ENLACE (°)					
C(1)-Fe(1)-C(2)	42.30(13)	C(21)-Fe(1)-C(3)	127.66(15)	C(3)-C(2)-Fe(1)	70.21(18)
C(1)-Fe(1)-C(3)	72.23(14)	C(22)-Fe(1)-C(3)	90.90(14)	C(3)-C(4)-Fe(1)	67.22(19)
C(1)-Fe(1)-C(4)	80.06(14)	C(23)-Fe(1)-C(3)	134.88(15)	C(4)-C(3)-Fe(1)	74.89(19)
C(4)-Fe(1)-O(1)	37.6(2)	C(21)-Fe(1)-C(4)	89.90(14)	C(5)-C(2)-Fe(1)	126.4(2)
C(2)-Fe(1)-C(4)	68.15(13)	C(22)-Fe(1)-C(4)	98.30(14)	C(15)-C(4)-Fe(1)	121.9(2)
C(3)-Fe(1)-C(2)	38.72(12)	C(23)-Fe(1)-C(4)	165.95(15)	O(1)-C(1)-Fe(1)	146.2(3)
C(3)-Fe(1)-C(4)	37.89(12)	C(21)-Fe(1)-C(22)	101.63(15)	O(1)-C(1)-C(2)	136.8(3)
C(21)-Fe(1)-C(1)	103.55(15)	C(23)-Fe(1)-C(21)	95.25(16)	C(2)-C(3)-C(4)	119.6(3)
C(22)-Fe(1)-C(1)	154.75(15)	C(23)-Fe(1)-C(22)	93.52(17)	C(3)-C(2)-C(1)	112.0(3)
C(23)-Fe(1)-C(1)	86.01(16)	C(1)-C(2)-Fe(1)	61.77(17)	C(3)-C(2)-C(5)	124.8(3)
C(21)-Fe(1)-C(2)	140.33(15)	C(2)-C(1)-Fe(1)	75.93(19)	C(5)-C(2)-C(1)	122.0(3)
C(22)-Fe(1)-C(2)	113.54(14)	C(2)-C(3)-Fe(1)	71.08(19)	C(3)-C(4)-C(15)	124.4(3)
C(23)-Fe(1)-C(2)	100.15(15)				

-Síntesis de nuevos complejos dinucleares de hierro (I) η^5 -vinilcetenas, η^3 -alil puenteados por la formación de un enlace C-C.-

Una de las áreas de mayor interés y en donde se encuentra una mayor cantidad de ejemplos de vinilcetenas estabilizadas mediante su coordinación a metales de transición, se encuentra dentro de los complejos con un fragmento de hierro (0). Su preparación se ha conseguido por métodos discutidos anteriormente, incluyendo inserción hacia un sustrato de ciclopropano y carbonilación de complejos η^4 -vinilcarbena. Esto ha permitido el aislamiento de algunos complejos η^4 -vinilcetena de hierro (0) como sólidos cristalinos estables. Asimismo, el aislamiento y caracterización de complejos η^4 -vinilcetena de hierro (0) ha permitido realizar estudios mecanísticos mediante los cuales se ha logrado atrapar algunos intermediarios propuestos para la reacción de Dötz.

De hecho, gran parte de la evidencia para el mecanismo de esta reacción ha sido proporcionada por inferencia de especies relacionadas con hierro. En este contexto, la reactividad de los complejos η^4 -ferrocenilvinilcetena de hierro (0) ha sido menos que explorada, por lo que su estudio es relevante para incrementar el conocimiento de este tipo de química.

Como se ha planteado en secciones anteriores, en este trabajo se desarrolló la síntesis de una familia complejos de tipo Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetenas] con el propósito de establecer una correlación estructura-actividad, considerando los posibles efectos electrónicos ejercidos por los sustituyentes presentes en los ligantes.

Una vez sintetizados y caracterizados los complejos Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetenas], se inició el estudio de reactividad de esta familia. Así, con el propósito de establecer una metodología experimental sistemática, se realizaron distintos ensayos para encontrar las mejores condiciones para reacciones de tipo pericíclicas, como la reactividad observada en el complejo Fe(CO)₃[η^4 -1-ferrocenil-3-piridilvinilcetena]¹¹³ evaluando la concentración, diferentes disolventes y distintos métodos de activación.

Se comenzaron los ensayos con el complejo **3e** bajo condiciones térmicas con cinco horas de reacción, en atmósfera de argón. Las reacciones se monitorearon a través de cromatografía en capa fina (CCF).

Inicialmente, se tomaron 100 mg del complejo **3e** y se disolvieron en 10 mL de benceno y la disolución se llevó a una temperatura de reflujo de 80°C. Al final del tiempo de reacción se observó que gran parte del complejo precursor **3e** no reaccionó completamente, así como la aparición de un compuesto nuevo y lo que parecía ser la cetona α,β -insaturada **1e**. Esta última observación se corroboró con CCF, utilizando como punto de comparación el ligante **1e**, y resultó que tenían el mismo factor de retención (Rf). No conforme con esto, se obtuvo el experimento de RMN-¹H y se comparó con aquél de la chalcona **1e**, y de esta forma observamos la formación de la ferrocenil chalcona **1e**, a partir del complejo de ferrocenilvinilcetena **3e**, lo que implica la participación de algún intermediario de reacción que permite este proceso reversible.

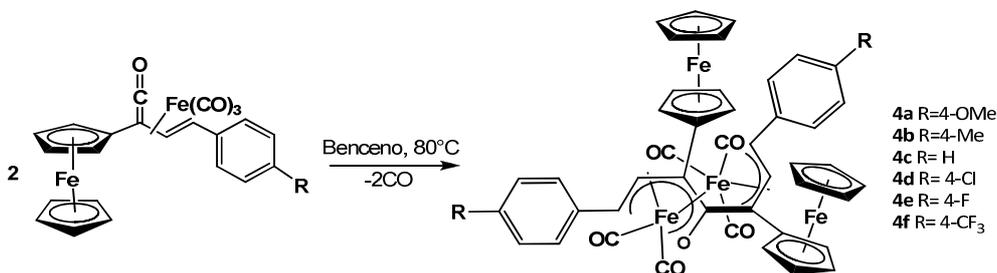
Por otro lado, continuando con los ensayos, se aumentó la concentración del medio de reacción, de esta forma, se disolvieron 100 mg del compuesto **3e** en 5 mL de benceno, en las mismas condiciones de reflujo. De esta manera, se observó el incremento en la cantidad obtenida del producto nuevo, la disminución de la ferrocenilchalcona **1e** y también se notó que la cantidad del complejo precursor **3e** disminuyó. Con el objetivo de mejorar la reactividad de este complejo, se decidió cambiar el disolvente por tolueno, observándose por medio de CCF que el producto nuevo no se forma, y sólo se observa por medio de CCF, el complejo de cetena **3e** y ferrocenil chalcona **1e**, las cuales no se pudieron aislar ni cuantificar debido a que se obtuvieron en trazas.

Por último, se realizaron dos ensayos utilizando las mejores condiciones exploradas hasta ese momento, que consistían en aumentar la concentración del medio de reacción. Así, se ensayó con 200 mg de **3e** disueltos en 5 mL de benceno y se modificó la temperatura a 60°C, en este ensayo no se logró la formación del complejo nuevo antes visto, lo que dio pauta a que la temperatura es importante en la formación del complejo nuevo observado previamente. Para finalizar, se aumentó la cantidad del complejo **3e** a 300 mg y se disolvieron en 5 mL de benceno a la temperatura de reflujo. De esta manera, se observó la formación del complejo nuevo pero no la del ligante ferrocenil chalcona **1e**. Por esta razón, se decidieron establecer estas condiciones de reacción para continuar con el estudio de reactividad de los complejos Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetenas]. Los experimentos hasta ahora descritos se resumen en la tabla 20 donde podemos comparar las distintas condiciones de reacción.

Tabla 20. Resumen de condiciones de reacción.

Condiciones	Cetena Inicial 3e (mg)	Cetena Recuperada 3e(mg)	Cetona α,β -insaturada 1e(mg)	Productos Nuevo (mg) 4e
Benceno (10mL, 80°C)	100	63	11	19
Benceno (5mL, 80°C)	100	24	<5mg	40
Tolueno (10mL, 110°C)	100	Se observa por CCF	Se observa por CCF	No se observa
Benceno (5mL, 60°C)	200	112	42	No se observó
Benceno (5mL, 80°C)	300	99	No se observó	110.8

De este modo, se obtuvieron novedosos complejos a partir del tratamiento térmico de complejos Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetenas] en reflujo de benceno durante 5 horas, en un medio de reacción concentrado. La estructura de los complejos nuevos se describe en el esquema 53.

**Esquema 53.** Síntesis de complejos dinucleares de hierro (I).

Los nuevos complejos obtenidos son compuestos tetranucleares de hierro de valencia mixta, ya que dentro de la misma molécula encontramos dos unidades de ferrocenilo con el metal en estado de oxidación (II) y por otro lado encontramos la unidad dinuclear de hierro con estado de oxidación (I). Los complejos **4a-f** fueron obtenidos a partir de dos unidades de complejos de ferrocenil vinil cetenas **3a-f**, los cuales son sólidos estables a temperatura ambiente y presentan un color morado intenso.

En la tabla 21 se presentan los rendimientos y los puntos de descomposición de cada compuesto. Cabe resaltar, que ninguno de estos complejos han sido reportado en la literatura hasta ahora.

Tabla 21. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos **4a-f**

Compuesto	R	Rendimiento (%)	Punto de descomposición (°C)
4a	OMe	44	121-123
4b	Me	30	158-160
4c	H	37	88-90
4d	Cl	39	148-150
4e	F	39	78-79
4f	CF₃	28	156-158

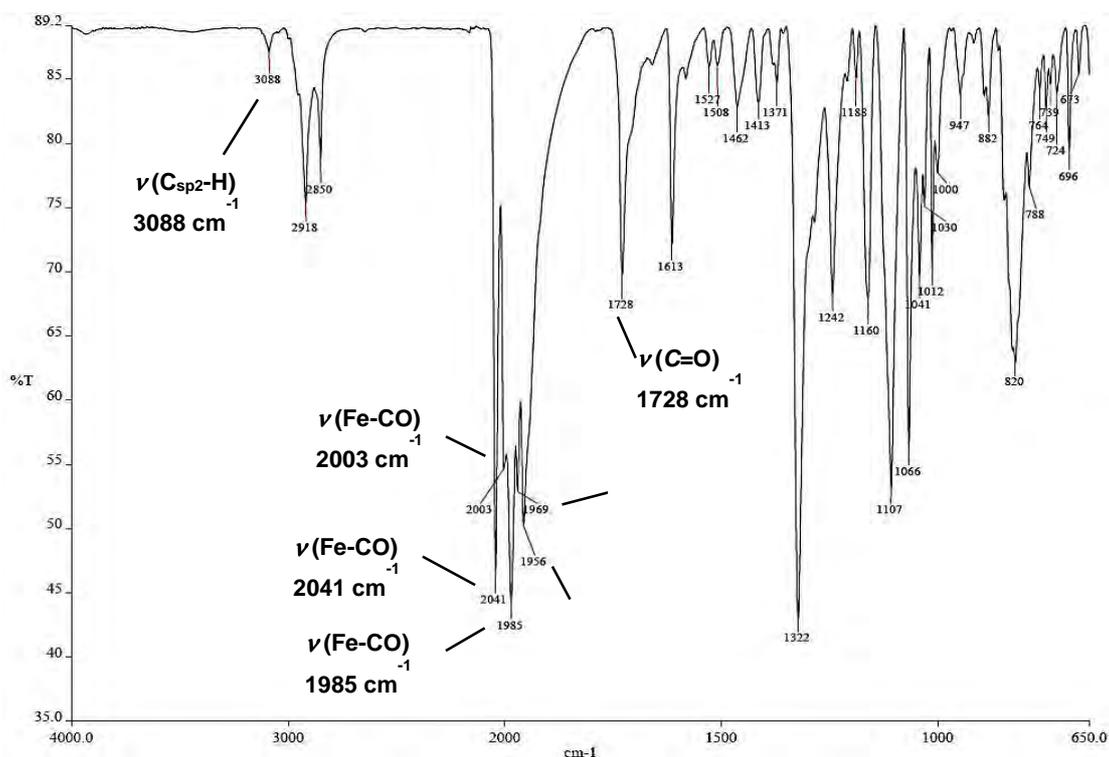
La resolución estructural, que a continuación se describirá, de los complejos **4a-f** se realizó a través de la interpretación de las técnicas espectroscópicas convencionales, tales como: infrarrojo, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C. La elucidación completa se logró a partir de un cristal adecuado para su uso en la difracción de rayos X de monocristal.

-Espectroscopia de infrarrojo-

De manera general, se puede clasificar las bandas de absorción de los complejos **4a-f** en tres regiones principalmente. La primera región abarca el intervalo de 3080-3090 cm⁻¹, donde se encuentran bandas de intensidad débil y que se asignan a la vibración del enlace $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$. De igual forma, la región entre 1960-2060 cm⁻¹ presenta bandas de intensidad fuerte con buena definición y se relacionan a la vibración de los enlaces $\nu(\text{CO})$ de los fragmentos metálicos. Y por último, se observa en la zona de 1730-1740 cm⁻¹ una banda de intensidad media bien definida y se designa a la frecuencia vibracional del enlace $\nu(\text{C=O})$, que corresponde a la vibración del grupo C=O, en el ligante del complejo dinuclear,

Para ejemplificar, se analiza a continuación el espectro 15 de infrarrojo para el compuesto **4f**. En el espectro se observan en 3088 cm⁻¹ bandas de intensidad débil que corresponden a la vibración de $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$. Se observan entre 2045 y 1960 cm⁻¹ señales que corresponden a las vibraciones de los carbonilos metálicos. En específico para **4f**, se observan bandas de intensidad fuerte en 2041, 2003, 1985, 1969 y 1956 cm⁻¹, asociadas a la vibración del enlace $\nu(\text{CO})$ de los carbonilos metálicos que conforman al fragmento dinuclear organometálico de hierro [Fe(CO)₃-Fe(CO)₂]. Por último, una banda de intensidad media se observa en 1728

cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{O})$ en la molécula. Cabe hacer notar que la banda anterior tiene una vibración similar a la correspondiente del enlace $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$ del complejo **3f**, que corresponde a la vibración del enlace cumulénico cetena en la región de 1736 cm^{-1} por lo que se puede inferir que la vibración de 1728 cm^{-1} en el complejo dinuclear es vestigio del enlace de cetena y la disminución de la absorción en el espectro indica que el enlace $\text{C}=\text{O}$ en el complejo dinuclear posiblemente se encuentra coordinado.



Espectro 15. Espectro de infrarrojo para el compuesto **4f**.

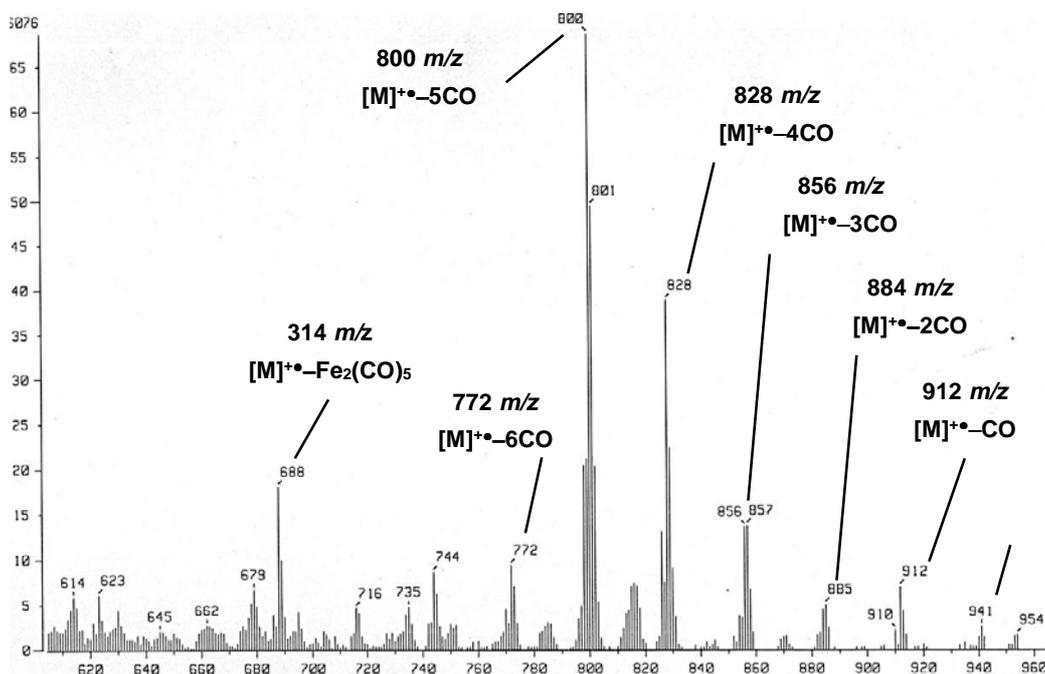
En la tabla 22 se recopilan las vibraciones de los enlaces comunes correspondientes a los complejos **4a-f**.

Tabla 22. Resumen espectroscópico de infrarrojo para **4a-f**

	R	$\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$	$\nu(\text{M-C}\equiv\text{O})$			$\nu(\text{C}=\text{O})$
2a	OMe	3088	2032	1970	1936	1732
2b	Me	3087	2034	1978	1937	1730
2c	H	3084	2035	1972	1936	1732
2d	Cl	3090	2037	1975	1937	1730
2e	F	3086	2035	1974	1937	1731
2f	CF ₃	3088	2041	1969	1956	1728

-Espectrometría de masas-

Para determinar el peso molecular y el patrón de fragmentación asociado a los complejos dinucleares de hierro (I) también se utilizó la técnica de bombardeo de átomos acelerados (FAB⁺, por sus siglas en inglés). En los complejos sintetizados se advierte un patrón de fragmentación común que puede analizarse de la siguiente forma. Sólo en algunos los complejos **4a-f**, se observa el pico del ión molecular [M+1]⁺, el cual confirma el peso molecular del complejo. Por otro lado, se observa el patrón de pérdidas sucesivas de 28 unidades de *masa/carga*, relacionadas al proceso de fragmentación de carbonilos metálicos y a la pérdida del carbonilo correspondiente a la unidad tipo cetena, los cuales resultan en los iones fragmento [M]⁺-CO, [M]⁺-2CO, [M]⁺-3CO, [M]⁺-4CO, [M]⁺-5CO y [M]⁺-6CO, respectivamente. De igual forma, el fragmento [M]⁺-Fe₂(CO)₅ puede observarse, el cual es evidencia de la coordinación del fragmento dinuclear organometálico al ligante.



Espectro 16. Expansión del espectro de masas para el compuesto **4a**.

Para ilustrar, se describe el espectro 16 del compuesto **4a**, en el cual se observa el ion molecular $[M+1]^+$ con una relación $m/z=941$, el cual concuerda al peso molecular esperado del complejo dinuclear. Además, se observa con una relación m/z de 912, 884, 856, 828, 800 y 772, el proceso de fragmentación debido a las pérdidas sucesivas de carbonilos metálicos y a la disociación del grupo carbonilo base de tipo cetena del complejo, a través de los iones fragmento $[M]^+-CO$, $[M]^+-2CO$, $[M]^+-3CO$; $[M]^+-4CO$, $[M]^+-5CO$ y $[M]^+-6CO$, respectivamente. Para finalizar, se puede designar en $m/z=688$ el fragmento $[M]^+-Fe_2(CO)_5$.

En la tabla 23 se muestran los datos más relevantes, correspondientes a las pérdidas comunes entre los complejos **4a-f**.

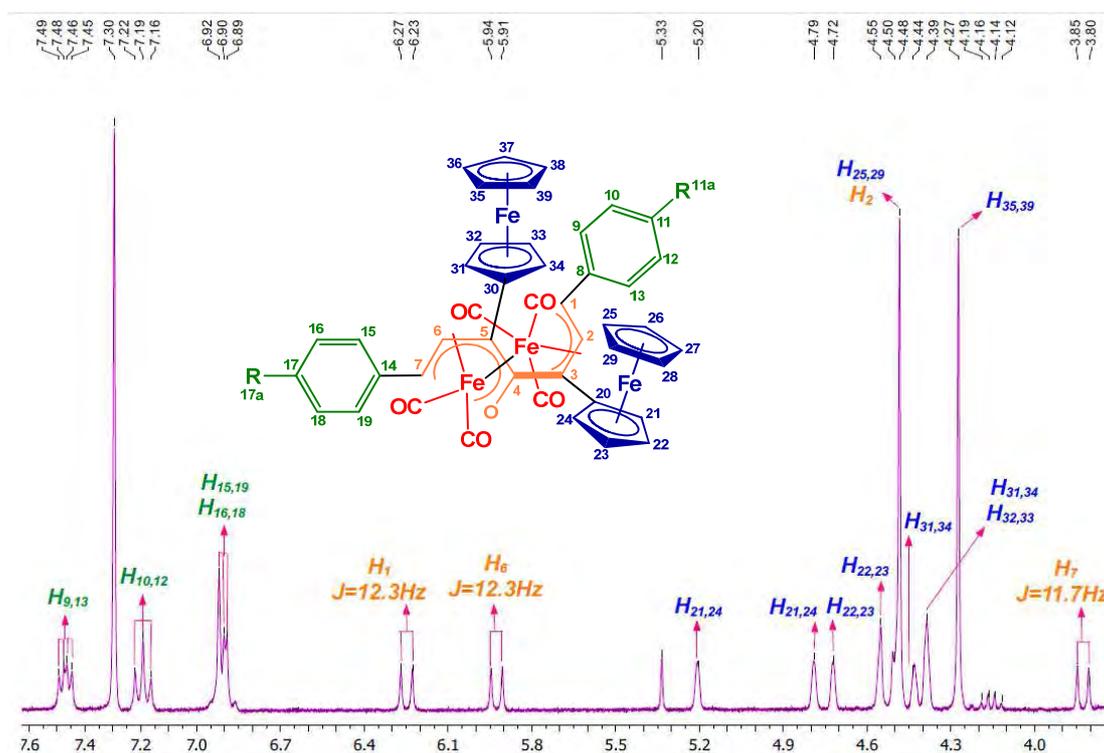
Tabla 23. Resumen espectroscópico de FAB⁺ para **4a-f**.

	R	$[M+1]^+$ m/z(a.r.)	$[M]^+-CO$ m/z(a.r.)	$[M]^+-2CO$ m/z(a.r.)	$[M]^+-3CO$ m/z(a.r.)	$[M]^+-4CO$ m/z (a.r.)	$[M]^+-5CO$ m/z(a.r.)	$[M]^+-6CO$ m/z(a.r.)	$[M]^+-Fe_2(CO)_5$ m/z (a.r.)
4a	OMe	941(3)	912(7)	884(4)	856(13)	828(38)	800(69)	772(9)	688(18)
4b	Me	----	880(4)	852(1)	824(5)	796(17)	768(42)	740(8)	----
4c	H	----	852(6)	824(2)	796(5)	768(17)	740(19)	712(7)	628(5)
4d	Cl	950(4)	921(9)	893(5)	865(12)	837(48)	807(78)	779(6)	697(10)
4e	F	917(4)	888(9)	860(4)	832(8)	804(41)	776(32)	748(5)	664(7)
4f	CF ₃	----	----	960(2)	932(3)	904(13)	876(28)	----	764(5)

-Resonancia magnética nuclear ¹H-

Los complejos **4a-f** presentan entre ellos desplazamientos químicos semejantes, debido a la similitud estructural que poseen. Además, como en el caso de los complejos Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalcona] y Fe(CO)₃[η^4 -ferrocenilvinilcetena], el sistema AB definido para el sistema vinílico de estos complejos presenta cambios con respecto al espectro del ligante libre. Es importante mencionar que en los compuestos dinucleares **4a-f** se encuentran dos sistemas AB, que corresponden a las resonancias de los dos pares de protones de los grupos vinílicos H₁-H₂ y H₆-H₇. Las señales que corresponden a los grupos ferrocenilo y arilo 4-sustituido se ven duplicadas de igual manera, lo que sugiere que estos grupos poseen ambientes magnéticos distintos.

Para ejemplificar, se describen las señales del espectro 17 de RMN-¹H para el complejo **4e**. Para comenzar, se analizan las señales que conforman a los sistemas AB del complejo dinuclear [Fe₂(CO)₅].



Espectro 17. Espectro de RMN-¹H para el compuesto **4e**.

Para determinar el cambio de los desplazamiento de los sistemas AB en el complejo **4e**, se compara con el sistema de la chalcona $\text{PhC}_6\text{H}=\text{C}_\alpha\text{H}-\text{C}(\text{O})\text{Fc}$ en el ligante libre **1e**. La resonancia para el par de protones H_α y H_β se observa como dos dobletes a δ 7.05 y 7.75 ppm, respectivamente. En el complejo **4e**, la resonancia del primer par del sistema H_2 y H_1 se desplaza a frecuencias bajas, a δ 4.48 y 6.24 ppm, respectivamente. Análogamente, la resonancia del segundo par H_7 y H_6 , se desplazan hacia δ 3.82 y 5.92 ppm. El cambio en el desplazamiento para los protones H_α del primer sistema es $\Delta\delta$ 2.45 ppm y para el segundo par es $\Delta\delta$ 3.14 ppm. De manera similar, el cambio para los protones H_β para el primer sistema es $\Delta\delta$ 1.55 ppm y para el segundo $\Delta\delta$ 1.88 ppm; y la constante de acoplamiento $J_{\text{H-H}}$ entre los dos átomos de hidrógeno de ambos sistemas AB disminuye, como consecuencia de la complejación al fragmento metálico de 15.6 Hz a 12.3 Hz para el primer sistema y para el segundo a 12 Hz.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente, se diferencian las señales de dos grupos ferrocenilos, por ejemplo se encuentran dos señales singuletes en 4.27 ppm y 4.48 ppm que integran para cinco protones cada una, las cuales se designan sin duda alguna a los anillos

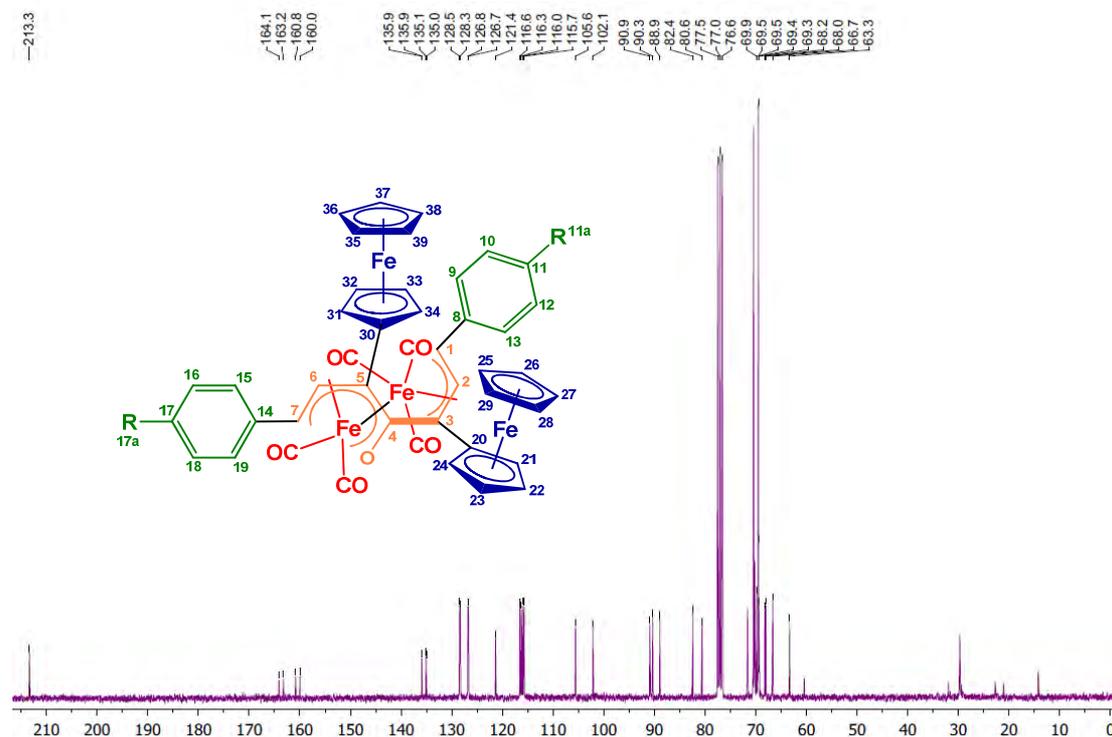
de ciclopentadienilo no sustituido (H₂₅₋₂₉ y H₃₅₋₃₉). Asimismo, en la zona comprendida entre 4.27 y 4.79 ppm se observan las señales que corresponden a los protones de los anillos ciclopentadienilo monosustituídos. De esta forma, encontramos que las señales de un primer anillo se encuentran en 4.79 ppm y 5.20 ppm para los protones H_{21,24}; y en 4.55 ppm y 4.72 ppm que se asignan para el par H_{22,23}. De forma análoga, para el segundo anillo ciclopentadienilo monosustituído, el par H_{31,34} se ubica en 4.38 ppm y 4.43 ppm, y para el otro par H_{32,33} en un singulete que integra para tres protones, en 4.38 ppm.

Igualmente, en la zona de aromáticos se distinguen señales que revelan la presencia de dos anillos fenilo 4-sustituídos. En uno de los anillos observamos un sistema AA'BB'X en 7.19 y 7.4 ppm, que es típico para anillos aromáticos sustituidos con F en posición *para*. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, las señales para este sistema no alcanzan a resolverse apropiadamente por lo que el cálculo de la constante de acoplamiento J_{H-F} y J_{H-H} no es posible. Por lo tanto, la asignación de los protones se realizó con base en el desplazamiento típico de sistemas aromáticos de este tipo,¹²⁷ así, se asignan los protones H_{10,12} a las señales a frecuencias más bajas (7.19 ppm) y para el par H₉₋₁₃, las señales en 7.4 ppm. Además, un multiplete que integra para 4 protones entre 6.89-6.92 ppm, se asigna al segundo anillo de fenilo *para*-sustituído.

Para finalizar, en la tabla 24 se resumen los desplazamientos químicos comunes a los complejos **4a-f**.

-Resonancia magnética nuclear de ¹³C-

Análogamente al análisis de resonancia magnética nuclear de ¹H, los complejos **4a-f** presentan en sus espectros de RMN-¹³C patrones de señales similares entre ellos y también señales duplicadas como en el caso de RMN-¹H, en las que sobresalen los carbonos que conforman los anillos de ciclopentadienilo del grupo ferrocénico, además de los carbonos que conforman el anillo de benceno *para*-sustituído. De igual modo, se observan los carbonos que conforman los sistemas AB de los sistemas vinílicos, que presentan cambios significativos con respecto a este mismo sistema en el ligante libre. Por último, algunos carbonos cuaternarios característicos que brindan evidencia fundamental para determinar la estructura de este tipo de complejos y la formación de un enlace C-C nuevo.



Espectro 18. Espectro de RMN-¹³C para el compuesto **4e**.

A continuación, se detalla el espectro 19 de resonancia magnética nuclear de ¹³C del compuesto **4e**. Primeramente, se analizan las señales que conforman los sistemas AB del complejo. Para el sistema de la chalcona PhCH=CH-C(O)Fc, las resonancias para el par de carbonos C_α y C_β se observan a δ 122.7 y 139.6 ppm, respectivamente. En el espectro del complejo **4e**, las señales del primer sistema AB, C₂ y C₁ se observan en 90.9 ppm y 105.6, respectivamente. De igual forma, las señales para el segundo sistema, C₇ y C₆ se localizan en 63.3 ppm y 90.3 ppm, correspondientemente. El cambio en el desplazamiento para el carbono C_α en el primer sistema es Δδ 31.8 ppm y para el segundo es Δδ 59.4 ppm; y para el C_β para el primer sistema es Δδ 34 ppm y para el segundo sistema es Δδ 49.3 ppm.

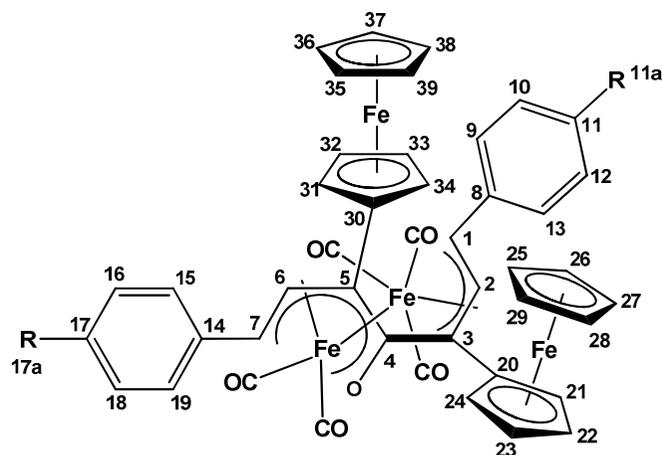
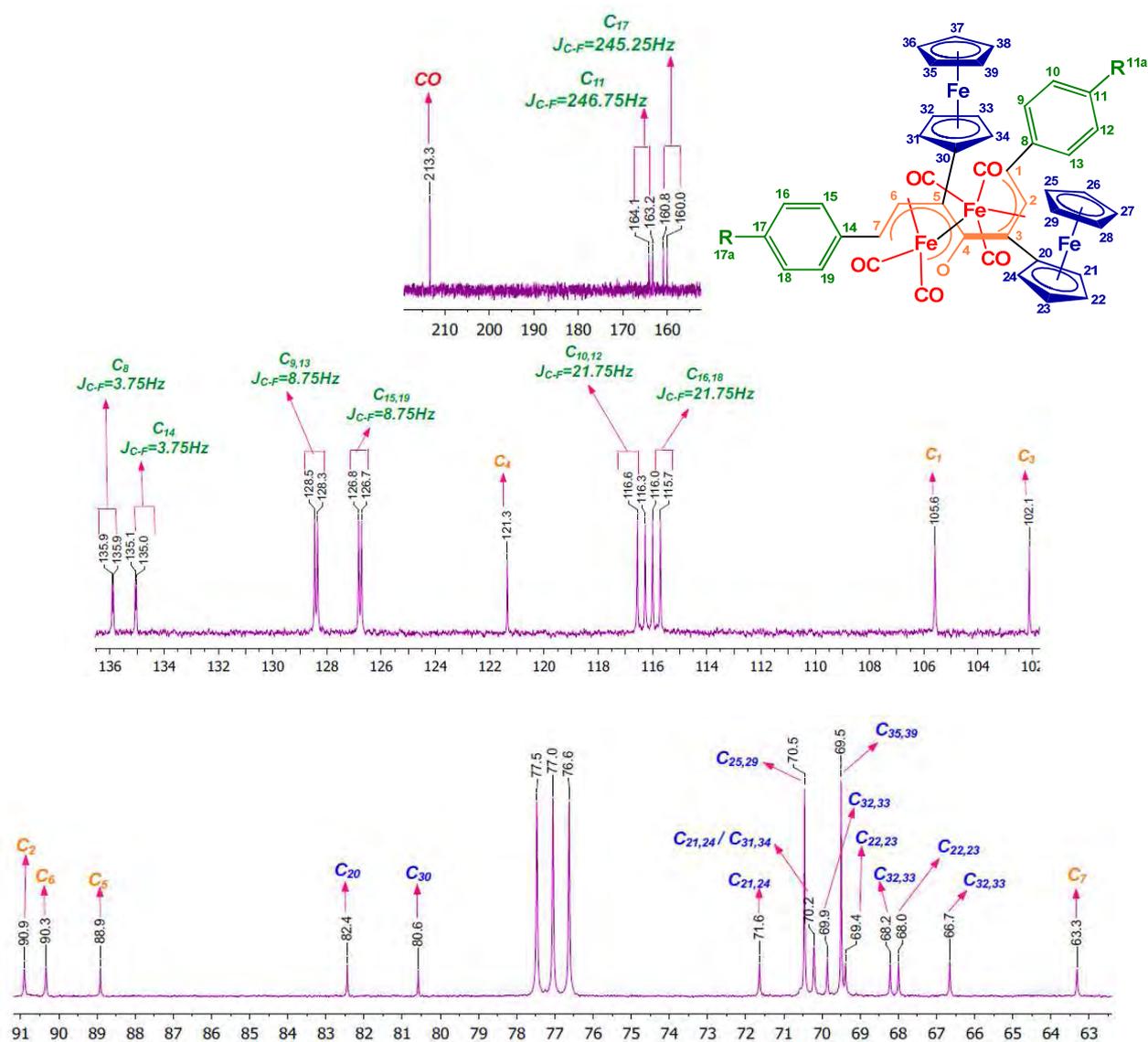


Tabla 24. Resumen espectroscópico de RMN-¹H para los compuestos **4a-f**, δ (ppm), J (Hz).

R	Sistema AB		Fenilo 1				Fenilo 2			Ferrocenilo 1			Ferrocenilo 2					
	H ₁	H ₂	H ₆	H ₇	H _{9,13}	H _{10,12}	H ₁₁	H _{11a}	H _{15,19}	H _{16,18}	H ₁₇	H _{17a}	H _{21,24}	H _{22,23}	H _{25,29}	H _{31,34}	H _{32,33}	H _{35,39}
4a OMe	6.20 (d) $J=12.3$	4.60 (d) $J=12.3$	5.87 (d) $J=12$	3.91 (s)	7.42 (d) $J=8.1$	6.99 (d) $J=8.1$	----	3.88 (s)	6.87 (d) $J=8.1$	6.70 (d) $J=8.1$	----	3.73(s)	4.75(s)/ 5.17 (s)	4.53(s)/ 4.69(s)	4.44 (s)	4.44(s)/ 4.37(s)	4.33(s)	4.22 (s)
4b Me	6.27 (d) $J=12.3$	4.52- 4.56 (m) $J=12.3$	5.94 (d) $J=12.3$	3.84 (d) $J=12$	7.37 (d) $J=7.8$	7.26 (d) $J=7.8$	----	2.40 (s)	6.96 (d) $J=7.8$	6.83 (d) $J=7.8$	----	2.23(s)	4.75(s)/ 5.17(s)	4.52- 4.56(m)/ 4.69(s)	4.44 (s)	4.37 (s)	4.33 (s)	4.22 (s)
4c H	6.31 (d) $J=12.3$	4.50- 4.55 (m) $J=12.3$	5.99 (d) $J=12$	3.82 (d) $J=12$	7.42- 7.47 (m) $J=12$	7.42- 7.47 (m) $J=12$	7.36- 7.38 (m) $J=12$	----	7.09- 7.18 (m) $J=8.4$	6.92- 7.18 (m) $J=8.4$	6.92- 6.94 (m) $J=8.4$	----	4.76(s)/ 5.18(s)	4.50- 4.55(m) /4.70(s)	4.45 (s)	4.39(s)/ 4.45(s)	4.34(s)	4.23 (s)
4d Cl	6.24 (d) $J=12$	4.44(s)	5.92 (d) $J=12$	3.73(d) $J=12$	7.39- 7.42(m)	7.39- 7.42(m)	----	----	7.12 (d) $J=8.4$	6.84 (d) $J=8.4$	----	----	4.75(s)/ 5.16 (s)	4.51(s)/ 4.68(s)	4.44 (s)	4.35(s)/ 4.40- 4.41(m)	4.31(s)/ 4.35 (s)	4.23 (s)
4e F	6.24 (d) $J=12.3$	4.48(s)	5.92 (d) $J=12.3$	3.82 (d) $J=11.7$	7.46 (q) $J_H=5.4$	7.19 (t) $J_H=8.4$	----	----	6.89- 6.92 (m) $J=7.8$	6.89- 6.92 (m) $J=7.5$	----	----	4.79(s)/ 5.20(s)	4.55(s)/ 4.72(s)	4.48 (s)	4.38(s)/ 4.43(s)	4.38(s)	4.27 (s)
4f CF ₃	6.34 (d) $J=12$	4.46(s)	6.02(d) $J=11.7$	3.71(d) $J=12$	7.71(d) $J=7.8$	7.55(d) $J=7.5$	----	----	7.41(d) $J=7.8$	7.00(d) $J=7.5$	----	----	4.78(s)/ 5.18(s)	4.55(s)/ 4.70(s)	4.46 (s)	4.37(s)	4.37(s)/ 4.46 (s)	4.25 (s)



Espectro 19. Ampliaciones por zonas del espectro de RMN-¹³C para el compuesto **4e**.

Por otro lado, se observan en frecuencias bajas las señales correspondientes a dos grupos ferrocenilos. En 69.5 ppm y 70.5 ppm se pueden ver dos señales de gran intensidad, las cuales se asignan al C₃₅₋₃₉ y C₂₅₋₂₉, respectivamente, que son las correspondientes a los anillos de ciclopentadienilo sin sustituir. Además, se observa en 68.0 ppm y 69.4 ppm, las señales pertenecientes a los carbonos C_{22,23} de un anillo ciclopentadienilo monosustituido; y en 70.2 ppm y 71.6, se ven las señales para el par de carbonos C_{21,24}. Al mismo tiempo, se distinguen las señales del otro anillo ciclopentadienilo monosustituido en 66.7 ppm y 68.2 ppm, para los carbonos C_{32,33}; en 69.9 ppm y en 70.21 ppm se observan las señales para el

par de carbonos C_{31,34}. Finalmente, en 80.58 ppm y 82.4 ppm, hay dos señales de intensidad baja correspondientes a los carbonos cuaternarios de los anillos de ciclopentadienilos sustituidos (C₂₀ y C₃₀).

Del mismo modo, en la zona de aromáticos, se manifiestan ocho señales dobles, las cuales presentan distintos valores en su constante de acoplamiento J_{C-F} y se asignan para dos anillos bencénicos 4-sustituidos, diferentes. En 115.9 ppm y 116.4 ppm, se observan dos señales dobles con una $J_{C-F}=21.8$ Hz, de igual forma en 126.8 ppm y 128.4 ppm se encuentran dos señales con $J_{C-F}=8.8$ Hz. De igual modo, se ubican en 135.1 ppm y 135.9 ppm dos señales dobles que poseen una $J_{C-F}=3.8$ Hz y por último, en 161.6 ppm y 162.5 ppm, un par de señales que tienen una J_{C-F} entre 245-246 Hz. De este modo, la señal con el valor mayor de $J_{C-F}=245-246$ Hz, se designa a los átomos de carbono unidos directamente al átomo de flúor (C₁₁ y C₁₇) y las señales con la constante de menor valor ($J_{C-F}=3.8$ Hz) se designan a los carbonos cuaternarios (C₈ y C₁₄), los cuales son los más alejados con respecto a la posición del átomo de flúor. Las señales de los carbonos *orto* y *meta*, se designan para la $J_{C-F}=8.8$ Hz, para los C_{9,13} y C_{15,19}; y $J_{C-F}=21.8$ Hz para el C_{10,12} y C_{16,18}, respectivamente.

Por último, se observan tres nuevos carbonos cuaternarios que se localizan en 88.9 ppm, 102.1 ppm y 121.4 ppm, que se asignan como C₅, C₃ y C₄, respectivamente. El carbono más desplazado a frecuencias altas se asignó a C₄, el cual se puede distinguir como el carbono que fue base de cetena en el complejo **3e**, al cual le corresponde un desplazamiento de 233.9 ppm, en el complejo de partida. El cambio de desplazamiento del carbono base de cetena del complejo **3e** al carbono C₄ del complejo dinuclear **4e** es de $\Delta\delta$ 131.8 ppm, lo que sugiere un cambio de hibridación del carbono, que pasó de la hibridación sp en el complejo de vinilcetena **3e** a un carbono con hibridación sp², sugerido por el desplazamiento químico del carbono C₄, el cual se encuentra en zona de dobles enlaces. Lo anterior, sugiere que un enlace carbono-carbono se formó a partir de dos unidades de complejos de vinilcetena de hierro (0). Por otro lado, tenemos los carbonos C₃ y C₅, los cuales están unidos a un grupo ferrocenilo. Ambos presentan desplazamientos distintos, lo que sugiere que estos carbonos presentan un ambiente electrónico diferente, el C₅ que se encuentra en el sistema η^5 -heteroalilo, posee una hibridación sp², mientras que el C₃ posee una hibridación intermedia sp²/sp³, por lo anterior, se puede asignar al C₅ la señal con el desplazamiento con la frecuencia más alta (102.1 ppm) y al C₃ la señal en 88.9 ppm. Como síntesis, se muestra en la tabla 25 los datos de RMN-¹³C más representativos de los compuestos **4a-f**.

La asignación completa de las señales observadas en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C, se hizo haciendo uso de experimentos adicionales de correlación homonuclear COSY y correlación heteronuclear HETCOR. Como perspectiva, se pretende realizar experimentos bidimensionales adicionales del tipo NOESY y HMBC, para corroborar la asignación propuesta.

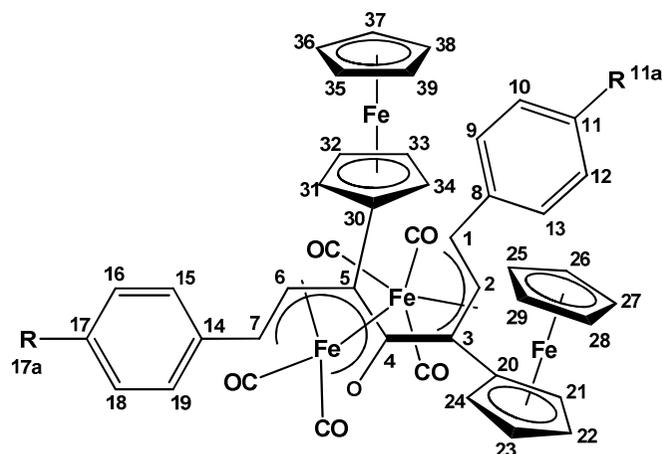
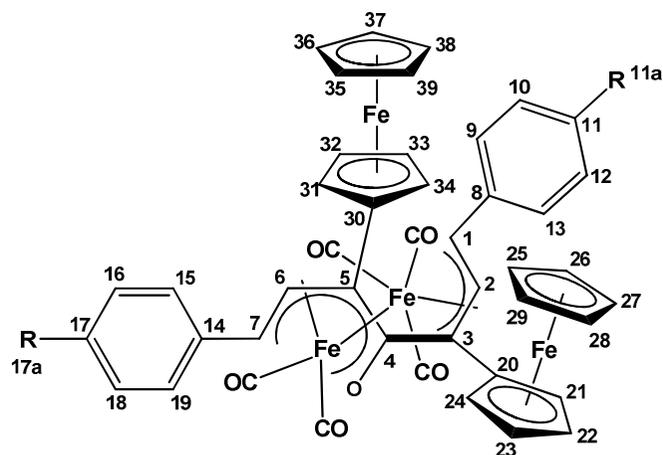


Tabla 25. Resumen espectroscópico de RMN-¹³C para los compuestos **4a-c**, δ (ppm), J (Hz).

R	Esqueleto Base				Fenilo 1					Ferrocenilo 1				C=O
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₈	C _{9,13}	C _{10,12}	C ₁₁	C _{11a}	C ₂₀	C _{21,24}	C _{22,23}	C ₂₅₋₂₉	MET
4a OMe	104.4	92.6	89.5	121.1	132.1	128.2	114.8	159.6	55.4	82.8	70.1/71.7	67.8/69.2	70.4	213.7
	Esqueleto Base				Fenilo 2					Ferrocenilo 2				220.0
	C ₅	C ₆	C ₇		C ₁₄	C _{15,19}	C _{16,18}	C ₁₇	C _{17a}	C ₃₀	C _{31,34}	C _{32,33}	C ₃₅₋₃₉	
	101.7	90.3	62.2		131.3	126.6	114.3	158.6	55.2	79.7	69.6/70.3	66.7/68.2	69.4	
4b Me	Esqueleto Base				Fenilo 1					Ferrocenilo 1				C=O
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₈	C _{9,13}	C _{10,12}	C ₁₁	C _{11a}	C ₂₀	C _{21,24}	C _{22,23}	C ₂₅₋₂₉	MET
	105.2	91.9	89.4	121.3	136.6	126.8	130.1	138.0	21.4	82.7	70.1/71.6	67.9/69.3	70.4	213.4
	Esqueleto Base				Fenilo 2					Ferrocenilo 2				219.9
C ₅	C ₆	C ₇		C ₁₄	C _{15,19}	C _{16,18}	C ₁₇	C _{17a}	C ₃₀	C _{31,34}	C _{32,33}	C ₃₅₋₃₉		
102.1	90.8	64.8		136.2	125.3	129.5	137.0	21.2	80.2	69.7/70.2	66.7/68.3	69.5		
4c H	Esqueleto Base				Fenilo 1					Ferrocenilo 1				C=O
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₈	C _{9,13}	C _{10,12}	C ₁₁	C _{11a}	C ₂₀	C _{21,24}	C _{22,23}	C ₂₅₋₂₉	MET
	105.8	91.2	89.2	121.4	128.0	129.3	126.9	139.9	----	82.6	70.2/71.6	68.0/69.4	70.4	211.0
	Esqueleto Base				Fenilo 2					Ferrocenilo 2				213.3
C ₅	C ₆	C ₇		C ₁₄	C _{15,19}	C _{16,18}	C ₁₇	C _{17a}	C ₃₀	C _{31,34}	C _{32,33}	C ₃₅₋₃₉		
102.3	91.1	64.3		126.8	128.8	125.4	139.2	----	80.6	69.8/70.2	66.7/68.3	69.5		


Tabla 25. Resumen espectroscópico de RMN-¹³C para los compuestos **4d-f**, δ (ppm), J (Hz)

R	Esqueleto Base				Fenilo 1					Ferrocenilo 1					C _{MET}
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₈	C _{9,13}	C _{10,12}	C ₁₁	C _{11a}	C ₂₀	C _{21,24}	C _{22,23}	C ₂₅₋₂₉		
4d Cl	105.8	90.9	88.7	121.5	133.8	129.6	128.0	138.5	----	82.3	70.2/71.6	68.1/69.4	70.5	213.2 219.4 8	
	Esqueleto Base				Fenilo 2					Ferrocenilo 2					
	C ₅	C ₆	C ₇	C ₁₄	C _{15,19}	C _{16,18}	C ₁₇	C _{17a}	C ₃₀	C _{31,34}	C _{32,33}	C ₃₅₋₃₉			
	102.4	89.6	62.6	132.4	129.1	126.4	137.8	----	81.0	69.9/70.3	66.6/68.2	69.5			
4e F	Esqueleto Base				Fenilo 1					Ferrocenilo 1					207.0 213.4
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₈	C _{9,13}	C _{10,12}	C ₁₁	C _{11a}	C ₂₀	C _{21,24}	C _{22,23}	C ₂₅₋₂₉		
	105.6	90.9	88.9	121.4	135.9	128.4	116.4	163.7	----	82.4	70.2/71.6	68.0/69.4	70.5		
	Esqueleto Base				Fenilo 2					Ferrocenilo 2					
C ₅	C ₆	C ₇	C ₁₄	C _{15,19}	C _{16,18}	C ₁₇	C _{17a}	C ₃₀	C _{31,34}	C _{32,33}	C ₃₅₋₃₉				
	102.1	90.3	63.3	135.1	126.8	115.9	160.4	----	80.6	69.9/70.2	66.7/68.2	69.5			
	Esqueleto Base				Fenilo 1					Ferrocenilo 1					
C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₈	C _{9,13}	C _{10,12}	C ₁₁	C _{11a}	C ₂₀	C _{21,24}	C _{22,23}	C ₂₅₋₂₉			
106.7	91.4	88.2	121.8	143.8	127.0	126.3	129.6	124.2	82.0	70.2/71.6	66.6/68.3	70.5			
	Esqueleto Base				Fenilo 2					Ferrocenilo 2					
C ₅	C ₆	C ₇	C ₁₄	C _{15,19}	C _{16,18}	C ₁₇	C _{17a}	C ₃₀	C _{31,34}	C _{32,33}	C ₃₅₋₃₉				
102.9	88.0	61.5	143.4	125.3	125.8	128.9	124.1	82.0	70.1/70.4	60.4/68.2	69.6				
						$J_{CF}=3.75$	$J_{CF}=32.25$	$J_{CF}=270$							

-Difracción de Rayos-X-

Para el caso del complejo dinuclear **4e** se confirmó su estructura plenamente con base en el estudio de difracción de Rayos-X de monocristal, el cual mostró que se trata de un complejo dinuclear de hierro (I) de tipo [Fe(CO)₂-Fe(CO)₃] (Figuras 20). Los datos cristalográficos, y las distancias y ángulos selectos se muestran en las tablas 26 y 27, respectivamente.

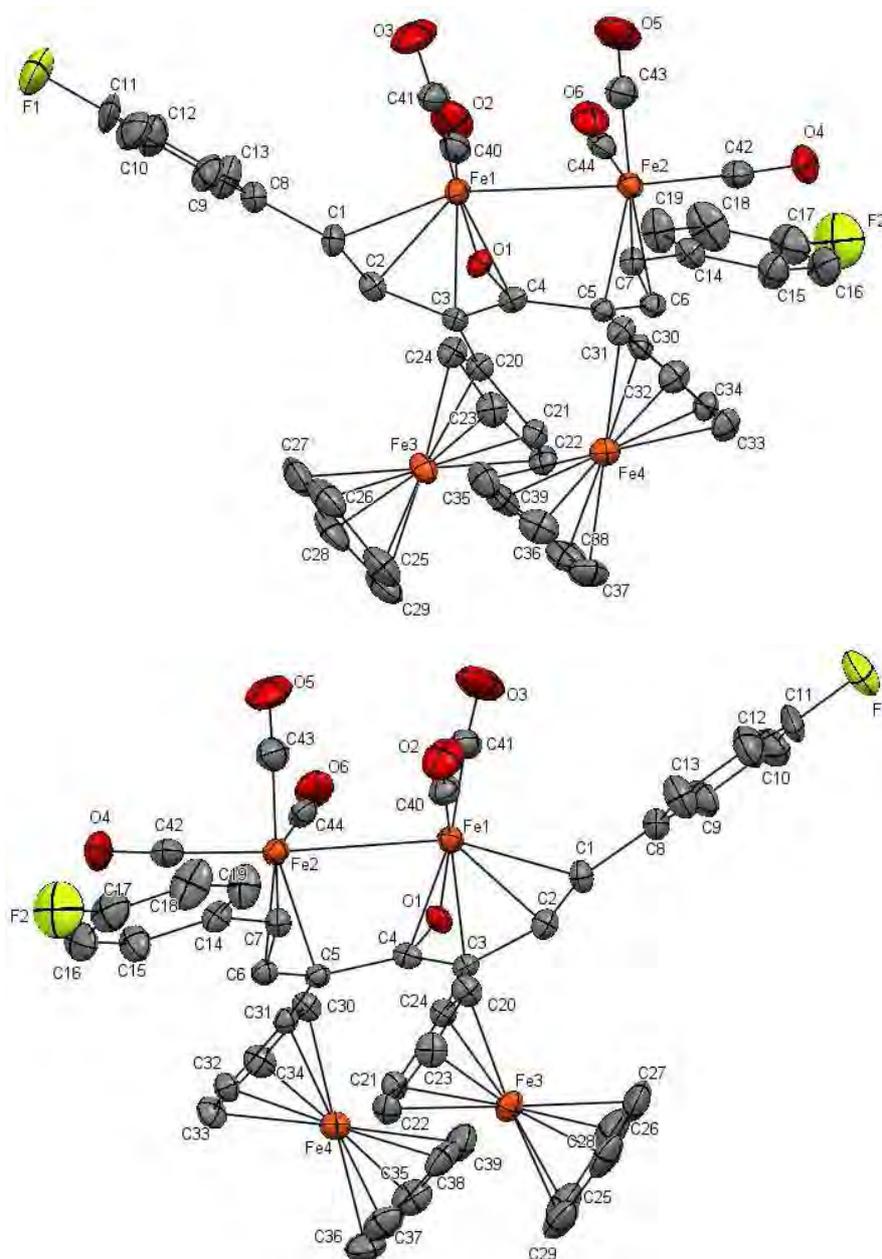


Figura 20. Dos vistas para la proyección de tipo ORTEP para el complejo **4e**.

Tabla 26. Datos cristalográficos del complejo dinuclear **4e**.

Compuesto	4e	
Fórmula	C ₄₄ H ₃₀ O ₆ Fe ₄ F ₂	
Peso Molecular (g/mol)	916.09	
Tamaño del cristal (mm)	0.484x0.112x0.110	
Descripción	Aguja	
Color	Rojo	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	Cc	
Parámetros de celda (Å, °)	a= 18.5979(15)	$\alpha=90$
	b= 25.245(2)	$\beta=107.016(5)$
	c=10.5028(9)	$\gamma=90$
Volumen (Å ³)	4715.2(7)	
Z	4	
D _{calc} (Mg/m ³)	1.455	
No. de reflexiones colectadas	25956	
No. de reflexiones independientes	8432(0.0801)	
No. de reflexiones observadas	8432	
No. de parámetros	624	
R ^a	0.0466	
R _w ^b	0.0625	
GOOF en F^2	0.985	

$$^a R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o, \quad ^b R_w(F_o)^2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w F_o^4]^{1/2}$$

El fragmento orgánico resultante de la formación de un nuevo enlace C-C, puentea a los dos átomos de Fe (I) y se coordina de forma η^5 -vinilcetenilo: η^3 -alilo. El fragmento heteropentadienilo abierto [C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-O(1)] del ligante está unido al fragmento [Fe(CO)₂] de forma η^5 , mientras que el η^3 -alilo se encuentra coordinado al fragmento [Fe(CO)₃]. En el complejo **4e**, las distancias entre el Fe(1) y los átomos de carbono que conforman el heteropentadienilo son Fe(1)-C(1)= 2.223(7) Å, Fe(1)-C(2)= 2.122(7) Å, Fe(1)-C(3)= 2.148(7) Å, Fe(1)-C(4)= 2.054(7) Å, las cuales están de acuerdo a las distancias de enlaces sencillos Fe-C. Asimismo, la distancia Fe(1)-O(1)=2.011(4), corresponde para un enlace Fe-O sencillo de acuerdo a lo reportado en la literatura.¹⁵⁶

Por otro lado, la distancia característica de un enlace C=O en cetonas α,β -insaturadas se encuentra entre los valores 1.225(1) y 1.231(1) Å, de acuerdo a lo publicado en la literatura.¹⁵⁷ En el compuesto **4e**, la distancia C(4)-O(1) es mayor a las típicas de un enlace C=O conjugado, lo que sugiere una disminución del orden de enlace entre estos dos átomos. La distancia del enlace C(4)-O(1) en el sistema de coordinación η^5 es 1.310(10) Å, la cual es

¹⁵⁶ Ortega-Jiménez, F.; Ortega-Alfaro, M. C.; López-Cortés, J. G.; Gutiérrez-Pérez, R.; Toscano, R. A.; Velasco-Ibarra, L.; Peña-Cabrera, E.; Alvarez-Toledano, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4127–4133.

¹⁵⁷ Muller, T. J.; Conradie, J.; Erasmus, E. *Polyhedron* **2012**, *33*, 257–266.

similar comparada con distancias de enlaces C-O en sistemas acíclicos de oxopentadienilo de rutenio [η^5 -CH₂C(R)-CHC(R)ORu(PR₃)₂] [1.259(8)-1.296(6) Å],¹⁵⁸ y aquellos de compuestos del tipo [Cp*Ru(2,4-Me₂- η^5 -oxopentadienilo)] [1.348(11) Å]¹⁵⁹ y [Cp*Ru(2,4-Me₂- η^5 -oxopentadienilo)₂(μ^2 -ZnCl₂)] [1.392(6) y 1.332(6) Å].¹⁶⁰

Por otra parte, una distancia característica para enlaces sencillos C-C es 1.53 Å, mientras que la distancia para enlaces dobles no conjugados C=C es 1.32 Å. La distancia C-C para compuestos que exhiben deslocalización se encuentran típicamente entre 1.32 y 1.53 Å.¹⁶¹ La distancia de los enlaces que conforman el fragmento oxopentadienilo acíclico son C(1)-C(2)=1.396(10) Å, C(2)-C(3)=1.441(10) Å y C(3)-C(4)=1.447(10) Å. Con base en lo anterior, se puede argumentar que el sistema [C(1)-C(2)-C(3)-C(4)] sufre deslocalización electrónica entre estos átomos, de acuerdo a las distancias de enlace que presentan, las cuales son semejantes a otros sistemas oxopentadienilo de rutenio.¹⁵⁸

Realizando un análisis más estricto del compuesto **4e**, la distancia del enlace C(1)-C(2) es la menor dentro del sistema [1.396(10) Å], y se encuentra cercana a los valores típicos de un

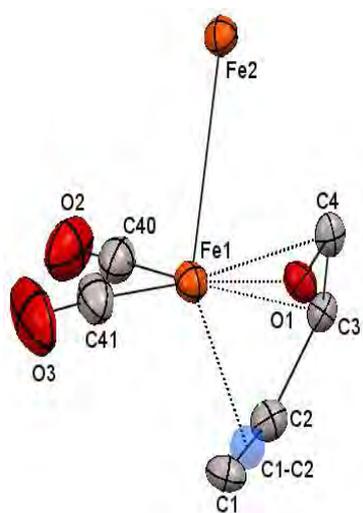


Figura 21. Representación de la geometría alrededor del átomo de Fe(1)

doble enlace aislado C=C. De igual forma, el enlace C(3)-C(4) es más largo en comparación a C(1)-C(2) y como ya se había descrito, el enlace C(4)-O(1) presenta una distancia atípica para un doble enlace C=O. En relación con el análisis anterior, se podría sugerir que el átomo de Fe(1) se coordina a los átomos [C(1)-C(2)] de forma η^2 y de forma η^3 -heteroalilo a [C(3)-C(4)-O(1)].

Los ángulos de enlace alrededor del átomo central Fe(1) en las posiciones *cis* son: Fe(2)-Fe(1)-C(40) de 90.0(3)°; Fe(2)-Fe(2)-C(41) de 100.7(3)°, Fe(2)-Fe(1)-C(3) de 92.98(18)°, Fe(2)-Fe(1)-O(1) de 82.2(2)°. Otros ángulos en la posición *cis* son: C(40)-Fe(1)-C(41) de 92.3(4)°, C(40)-Fe(1)-C(3) de 100.7(3)°, C(41)-

¹⁵⁸ Reyna-Madrigal, A.; Moreno-Gurrola, A.; Pérez-Camacho, O.; Navarro-Clemente, M. E.; Juárez-Saavedra, P.; Leyva-Ramírez, M. A.; Arif, A. M.; Ernst, R. D.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics* **2012**, *31*, 7125-7145.

¹⁵⁹ Navarro-Clemente, M. E.; Juárez-Saavedra, P.; Cervantes-Vásquez, M.; Paz-Sandoval, M. A.; Ernst, R. D.; Arif, A. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 592-605.

¹⁶⁰ Sánchez-Castro, M. E.; Paz-Sandoval, M. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 6071-6082.

¹⁶¹ a) Hildebrandt, A.; Ruffer, T.; Erasmus, E.; Swarts, J.C.; Lang, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 4900-4905.

b) Allen, F.H.; Kennard, O.; Watson, D.G.; Brammer, L.; Orpen, A.G.; Taylor, R.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, *1*, S1-S19

Fe(1)-O(1) de 101.5(3)°. Por otro lado, los ángulos de enlace entre los átomos C(40)-Fe(1) y el centroide C(1)-C(2) tiene un valor 103.21° y el ángulo entre C(41)-Fe(1) y el centroide C(1)-C(2) es de 108.22°. Estos ángulos se encuentran alejados de 90°, que sería el valor característico de una geometría octaédrica ideal. De la misma forma, el ángulo de enlace en posición *trans* de Fe(2)-Fe(1) con el centroide C(1)-C(2) tiene un valor de 147.39°. Este ángulo también presenta una gran distorsión, ya que se encuentra alejado del valor de 180° asociado a la posición *trans* para una geometría octaédrica ideal (Figura 21).

Analizando la otra parte de la estructura del complejo **4e**, el fragmento [C(5)-C(6)-C(7)] se encuentra coordinado de forma η^3 al átomo Fe(2). Las distancias entre el Fe(1) y los átomos de carbono que conforman el η^3 -alilo son Fe(2)-C(5)= 2.153(6) Å, Fe(2)-C(6)= 2.083(7) Å y Fe(2)-C(7)= 2.185(7) Å, las cuales están de acuerdo a las distancias de enlaces sencillos Fe-C. La distancia entre los átomos de carbono que conforman el fragmento alilo son C(5)-C(6)=1.420(9) Å y C(6)-C(7)=1.412(9) Å, a los cuales se les atribuye deslocalización electrónica entre sus átomos y se encuentran dentro del valor aceptado para enlaces de este tipo.¹⁶² Dentro de este marco, la geometría que adquiere el segundo átomo metálico Fe(2) también es octaédrica distorsionada.

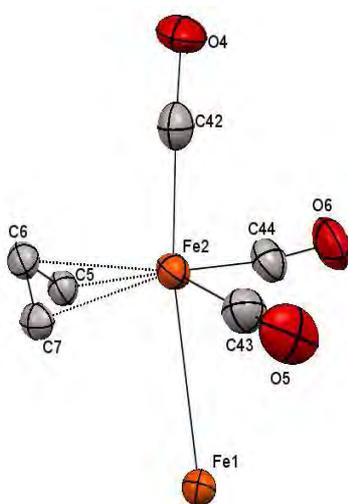


Figura 22. Representación de la geometría alrededor del átomo de Fe(2)

Los ángulos de enlace alrededor del átomo central Fe(1) en las posiciones *cis* son: C(42)-Fe(2)-C(43) de 95.2(4)°, C(42)-Fe(2)-C(44) de 92.3(3)°, C(42)-Fe(2)-C(5) de 104.2 (3)°, C(42)-Fe(2)-C(7) de 101.7(3)°. Otros ángulos en la posición *cis* son: C(5)-Fe(2)-C(44) de 94.4(2)°, C(44)-Fe(2)-C(43) de 97.6(4)° y C(43)-Fe(2)-C(7) de 92.9(4)°. Los ángulos de enlace con respecto al átomo de Fe(1) son: Fe(1)-Fe(2)-C(5) de 76.26(18)°, Fe(1)-Fe(2)-C(7) de 90.09(18)°, Fe(1)-Fe(2)-C(43) de 87.5(3)° y Fe(1)-Fe(2)-C(44) de 75.52(17)°. Como se puede observar, los ángulos alrededor del átomo de Fe(1) muestran valores alejados de la idealidad (90°) en mayor o menor medida, y aunque se podría describir el poliedro de coordinación como octaédrico, el sistema se encuentra muy distorsionado.

¹⁶² Alvarez-Toledano, C.; Cano, A. C.; Toscano, R. A.; Parlier, A.; Rudler, H. *Bull. Chem. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 601-609.

Asimismo, el ángulo de enlace en posición *trans* de C(42)-Fe(2)-Fe(1) tiene un valor de 167.8(3)°, el cual se aleja del valor ideal de 180° esperado para los sustituyentes ubicados en posición *trans* para una geometría octaédrica ideal (Figura 22).

Tabla 27. Parámetros de enlace seleccionados para el complejo dinuclear **4e**.

DISTANCIAS DE ENLACE (Å)					
Fe(1)-Fe(2)	2.8022(14)	C(2)-C(3)	1.441(9)	Fe(2)-C(42)	1.789(9)
Fe(1)-C(1)	2.223(7)	C(3)-C(4)	1.447(9)	Fe(2)-C(43)	1.794(10)
Fe(1)-C(2)	2.122(7)	C(4)-C(5)	1.477(9)	Fe(2)-C(44)	1.758(4)
Fe(1)-C(3)	2.148(7)	C(4)-O(1)	1.310(7)	C(5)-C(6)	1.420(9)
Fe(1)-C(4)	2.054(6)	C(40)-O(2)	1.154(9)	C(6)-C(7)	1.412(9)
Fe(1)-O(1)	2.011(4)	C(41)-O(3)	1.145(10)	C(42)-O(4)	1.136(10)
Fe(1)-C(40)	1.743(9)	Fe(2)-C(5)	2.153(6)	C(43)-O(5)	1.137(10)
Fe(1)-C(41)	1.775(9)	Fe(2)-C(6)	2.083(7)	C(44)-O(6)	1.173(7)
C(1)-C(2)	1.396(10)	Fe(2)-C(7)	2.185(7)		
ÁNGULOS DE ENLACE (°)					
C(1)-Fe(1)-O(1)	76.6(2)	C(4)-Fe(1)-C(2)	73.5(3)	C(43)-Fe(2)-C(7)	92.9(4)
C(1)-Fe(1)-C(2)	37.4(3)	O(1)-Fe(1)-C(3)	67.7(2)	C(43)-Fe(2)-C(44)	97.6(4)
C(2)-Fe(1)-C(3)	39.4(2)	C(4)-Fe(1)-C(1)	91.5(5)	C(44)-Fe(2)-C(5)	94.4(2)
C(3)-Fe(1)-C(4)	40.2(3)	C(3)-Fe(1)-C(1)	72.0(3)	C(44)-Fe(2)-C(6)	131.5(3)
C(4)-Fe(1)-O(1)	37.6(2)	C(1)-C(2)-Fe(1)	75.3(4)	C(44)-Fe(2)-C(7)	161.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)	129.9(7)	C(2)-C(3)-Fe(1)	69.3(4)	C(4)-C(5)-C(6)	124.6(6)
C(2)-C(3)-C(4)	119.9(6)	C(3)-C(4)-Fe(1)	73.4(4)	C(5)-C(6)-C(7)	125.4(6)
C(3)-C(4)-O(1)	114.4(6)	C(4)-O(1)-Fe(1)	73.0(3)	C(3)-C(4)-C(5)	127.4(6)
C(41)-Fe(1)-C(1)	90.8(3)	C(2)-C(1)-Fe(1)	67.4(4)	C(5)-C(4)-O(1)	118.1(6)
C(41)-Fe(1)-C(2)	126.4(3)	C(8)-C(1)-Fe(1)	125.4(5)	C(5)-Fe(2)-Fe(1)	76.26(18)
C(41)-Fe(1)-C(3)	161.1(4)	C(4)-C(3)-Fe(1)	66.4(4)	C(6)-Fe(2)-Fe(1)	98.4(2)
C(41)-Fe(1)-C(4)	136.4(3)	C(20)-C(3)-Fe(1)	133.8(5)	C(7)-Fe(2)-Fe(1)	90.09(18)
C(41)-Fe(1)-O(1)	101.5(3)	O(1)-C(4)-Fe(1)	69.4(3)	C(42)-Fe(2)-Fe(1)	167.8(3)
C(41)-Fe(1)-Fe(2)	100.7(3)	C(5)-C(4)-Fe(1)	122.1(5)	C(43)-Fe(2)-Fe(1)	87.5(3)
C(40)-Fe(1)-C(41)	92.3(4)	C(3)-C(2)-Fe(1)	71.3(4)	C(44)-Fe(2)-Fe(1)	75.52(17)
C(40)-Fe(1)-C(1)	110.0(3)	O(2)-C(40)-Fe(1)	177.8(8)	C(6)-C(5)-Fe(2)	67.8(4)
C(40)-Fe(1)-C(2)	94.9(3)	O(3)-C(41)-Fe(1)	176.1(8)	C(4)-C(5)-Fe(2)	95.4(4)
C(40)-Fe(1)-C(3)	100.7(3)	C(5)-Fe(2)-C(6)	39.1(2)	C(30)-C(5)-Fe(2)	120.5(5)
C(40)-Fe(1)-C(4)	127.2(3)	C(6)-Fe(2)-C(7)	38.5(3)	C(7)-C(6)-Fe(2)	74.7(4)
C(40)-Fe(1)-O(1)	101.5(3)	C(5)-Fe(2)-C(7)	70.9(2)	C(6)-C(7)-Fe(2)	66.8(4)
C(40)-Fe(1)-Fe(2)	90.0(3)	C(42)-Fe(2)-C(5)	104.2(3)	C(14)-C(7)-Fe(2)	126.2(5)
O(1)-Fe(1)-Fe(2)	81.11(13)	C(42)-Fe(2)-C(6)	88.9(3)	C(5)-C(6)-Fe(2)	73.1(4)
C(1)-Fe(1)-Fe(2)	156.6(2)	C(42)-Fe(2)-C(7)	101.7(3)	O(4)-C(42)-Fe(2)	177.2(8)
C(2)-Fe(1)-Fe(2)	132.25(19)	C(42)-Fe(2)-C(43)	95.2(4)	O(5)-C(43)-Fe(2)	178.7(9)
C(3)-Fe(1)-Fe(2)	92.98(18)	C(42)-Fe(2)-C(44)	92.3(3)	O(6)-C(44)-Fe(2)	174.2(5)
C(4)-Fe(1)-Fe(2)	66.1(2)	C(43)-Fe(2)-C(5)	156.7(3)		
O(1)-Fe(1)-Fe(2)	82.2(2)	C(43)-Fe(2)-C(6)	130.6(4)		

Por otro lado, la estructura del compuesto **4e** confirma que tuvo lugar un acoplamiento C-C. El nuevo enlace C(4)-C(5) tiene un valor de distancia de 1.477(9) Å, el cual es el más grande encontrado para un enlace C-C en la molécula, y se encuentra cercano al valor asociado para un enlace sencillo C-C. El átomo C(4) en el complejo dinuclear es el vestigio del átomo base de cetena en su correspondiente complejo **3e**, al cual se le atribuye una hibridación de tipo sp. La suma de los ángulos de enlace alrededor del átomo C(4) tiene un valor de 359.9 °, lo

que confirma una geometría trigonal plana alrededor de este átomo, que se puede asociar con una hibridación de tipo sp^2 para C(4).

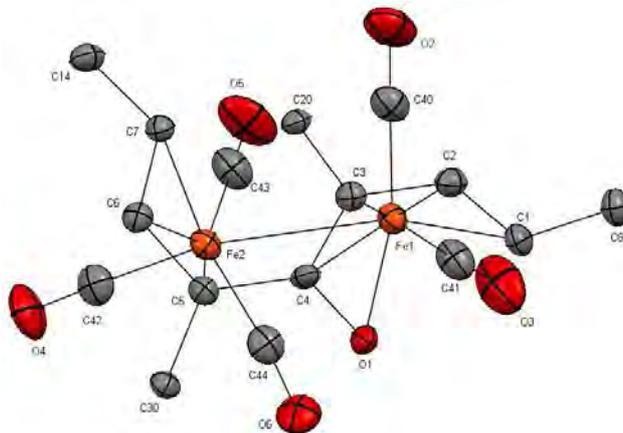


Figura 23. Proyección de tipo ORTEP sin sustituyentes del complejo **4e**.

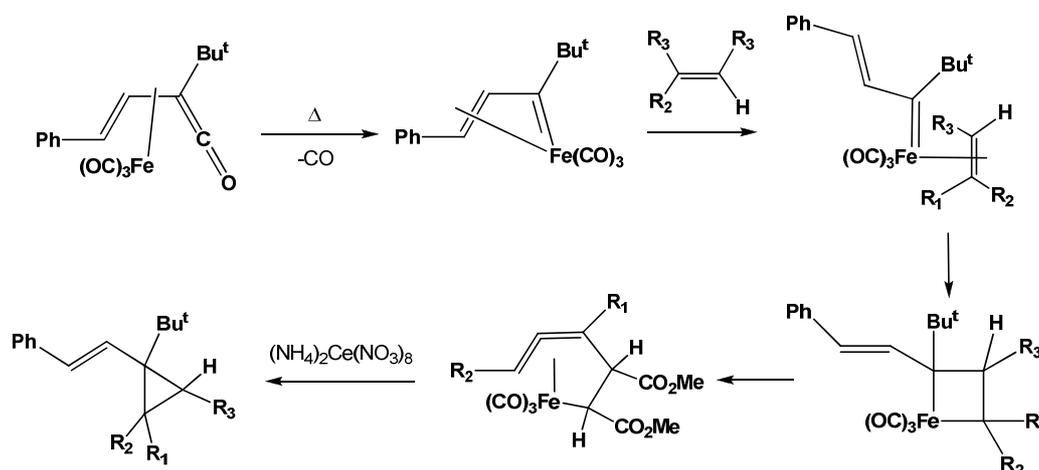
Conviene advertir que en la proyección ORTEP (figura 23) muestra que existen dos fragmentos organometálicos de hierro enlazados Fe(1)-Fe(2) y estos a su vez forman un ciclo de cuatro miembros con los átomos del nuevo enlace formado C(4) y C(5). La distancia de enlace que presentan los núcleos Fe-Fe [2.8022(14)] es más larga que aquellas en complejos dinucleares con ligantes orgánicos voluminosos no-punteados, por ejemplo, la distancia Fe-Fe en $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2]$ es de 2.560(1) Å¹⁶³ y en $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(t\text{-Bu}))_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2]$ corresponde a 2.551(1) Å¹⁶⁴. Las diferencias existentes entre estos complejos y el complejo **4e** se pueden adjudicar al hecho de que el enlace C(4)-C(5) es el puente entre dos modos de coordinación distintos η^5 -vinilcetenilo: η^3 -alilo, los cuales provocan que el enlace Fe(1)-Fe(2) se alargue para compensar el espacio de estereo-coordinación adoptado por ellos.

Para explicar la formación de estos nuevos complejos dinucleares **4a-f**, se propone el mecanismo de reacción descrito en el esquema 55, en el que se sugiere la formación de un intermediario vinilcarbeno de hierro (0), el cual se encuentra en equilibrio con el complejo $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^4\text{-vinilcetenal}]$. Esta propuesta, se basa en el resultado obtenido, cuando esta reacción se lleva cabo en condiciones diluidas y que da lugar a la formación de la cetona α,β -insaturada, generada posiblemente por la oxidación del vinil carbeno intermediario.

¹⁶³ Teller, R. G.; Williams, J. M. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2770–2773.

¹⁶⁴ McArdle, P.; O'Neil, L.; Cunningham, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 1335–1338.

Cabe mencionar que este equilibrio ha sido propuesto previamente por otros autores, con base en los resultados obtenidos en reacciones de inserción con alquenos, los cuales dan lugar a la formación de aductos a través de una cicloadición [2+2], que por subsecuente oxidación, dan como productos ciclopropanos. (Esquema 54).¹⁶⁵



Esquema 54. Mecanismo propuesto para la obtención de ciclopropanos.

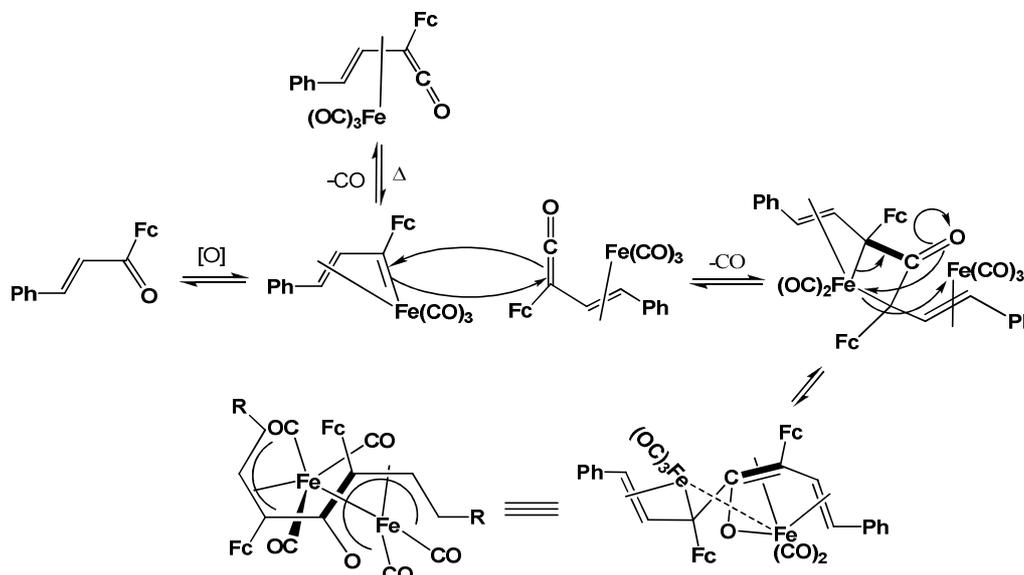
Durante la reacción anterior, la decarbonilación de un complejo $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^3\text{-vinilcetena}]$ de tiene lugar y acontece la interconversión a un complejo $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^3\text{-vinilcarbeno}]$.¹⁶⁶ En este trabajo se propone que la interconversión del complejo vinilcetena-vinilcarbeno, es el paso lento de reacción y requiere energía, la cual es proporcionada por las condiciones térmicas en las que ocurre la reacción.

Teniendo en cuenta este equilibrio, entonces el vinilcarbeno de hierro se cicloadiciona de forma [2+2] con el complejo de la vinilcetena remanente para formar un anillo de cuatro miembros, en ambas especies se promueve reacciones de decarbonilación por las condiciones térmicas, para generar las especies coordinativamente insaturadas que permitan la obtención de especies estables a 18 electrones. El intermediario metalociclobutano se transpone generando un intermediario enolato, el cual posteriormente a través del átomo de oxígeno permite la formación de un arreglo estructural tipo η^5 -heteropentadienilo y η^3 -alilo.

¹⁶⁵ Gibson, S. E.; Saberi, S. P.; Slawin, A. M. Z.; Stanley, P. D.; Ward, M. F.; Williams, D. J.; Worthington, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2147-2154.

¹⁶⁶ Klimes, J.; Weiss, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 205.

Durante este proceso se forma un nuevo enlace Fe-Fe, lo cual justifica la formación de un complejo dinuclear de hierro (I) estable a 18 electrones (Esquema 55).



Esquema 55. Mecanismo propuesto para la obtención de complejos dinucleares de hierro (I).

Por último, con base en los resultados obtenidos y de acuerdo al diseño estructural del sistema de estudio, se puede argumentar que no obstante la diversidad de grupos funcionales en el anillo arilo 4-sustituido, los efectos electrónicos de estos grupos no dirigen la reactividad de los complejos η^4 -[ferrocenil-3-aryl-vinilcetenas] de tricarbonyl hierro (0) hacia los nuevos complejos dinucleares **4a-f**, ya que siempre se forma del mismo producto. En cambio, se puede pensar que los efectos estéricos, regidos por el sustituyente ferrocenilo, ayudan a la quimioselectividad de la dimerización de dos unidades de ferrocenil vinilceteno, favoreciendo un control en el acoplamiento termolítico de un complejo carbénico de hierro (0) y una unidad del complejo ferrocenilvinilceteno de hierro (0), con formación de un nuevo enlace C-C y la pérdida de dos moléculas de monóxido de carbono. Una de las perspectivas de estudio de los complejos dinucleares de hierro (I) de valencia mixta obtenidos en este trabajo, es que se puede sistematizar la metodología de síntesis a sistemas dinucleares de mayor complejidad, lo que conllevaría a la formación de nuevos sistemas heterobimetálicos.

7. Conclusiones

- Se logró la síntesis de una familia de 1-ferrocenil-3-aryl-2-*E*-propen-1-onas con mejores rendimientos a los encontrados en la literatura, lo cual se consiguió a través de una modificación al procedimiento experimental reportado.
- Se establecieron las condiciones sintéticas para realizar una familia de complejos de tipo Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalconas] en excelentes rendimientos, los cuales se coordinaron de forma regioselectiva al enlace C-C del sistema enona.
- La formación de una familia de complejos del tipo η^4 -ferrocenil-3-aryl-vinilcetenas de tricarbonilhierro a partir de los precursores Fe(CO)₄[η^2 -ferrocenilchalconas] es una novedosa técnica sintética, observándose que las propiedades electrónicas de los sustituyentes estudiados no afectan de forma directa la estabilidad de los complejos vinilcetenas.
- El estudio de la reactividad de los complejos de η^4 -ferrocenil-3-aryl-vinilcetenas en condiciones térmicas condujo a la formación de una familia novedosa de complejos dinucleares de Fe (I). Se propone que la obtención de estos complejos se logra a partir del proceso de decarbonilación de una especie η^4 -ferrocenilvinilcetena, la cual genera un intermediario η^3 -ferrocenilvinilcarbeno, que es atrapado *in situ* por otra especie ferrocenilvinilcetena, mediante una reacción [2+2].
- Asimismo, fue posible determinar inequívocamente que la coordinación del fragmento [Fe₂(CO)₅] en el complejo dinuclear resultante se encuentra de forma η^5 -heteropentadienilo abierto y una unidad alilo de forma η^3 , en donde ambas unidades estructurales se unen gracias a la formación de un nuevo enlace C-C.

8. Sección Experimental

Todas las reacciones se monitorearon por cromatografía en capa fina (CCF) utilizando cromatofolios de aluminio Alugram Sil G/UV²⁵⁴ de 0.25 mm como fase estacionaria y sistemas de hexano/acetato de etilo como fase móvil en distintas proporciones. Se utilizaron como reveladores una lámpara de luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm y vapores de yodo.

La purificación de algunos productos se hizo mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice (malla 70-230) y como fase móvil mezclas de hexano/acetato de etilo y hexano/diclorometano, según la polaridad de los compuestos de interés.

Otro de los métodos de purificación empleados fue cromatografía en placa preparativa, los cromatofolios fueron preparados con MN-Silica Gel/UV₂₅₄ para cromatografía en capa fina para placas de vidrio de 20x20 cm.

Disolventes

Los disolventes utilizados (acetato de etilo, agua destilada, benceno, diclorometano, etanol, éter etílico, hexano) se adquirieron de proveedores comerciales y se utilizaron sin ningún tratamiento previo, salvo el diclorometano que se requirió en grado anhidro.

Reactivos

Los reactivos usados son productos comerciales con grado reactivo de marca Sigma-Aldrich® y se emplearon sin tratamiento adicional alguno. A excepción del nonacarbonildihierro [Fe₂(CO)₉] que fue sintetizado de acuerdo al método experimental previamente reportado en la literatura¹, el cual se mantuvo en refrigeración a una temperatura de 4°C.

Equipos

-Espectroscopia de infrarrojo (IR)-

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con las muestras en estado sólido con un espectrofotómetro de marca Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con un accesorio

¹ Braye, H. E.; Hubel, W. *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 168.

de polarización ATR. Las frecuencias de las bandas se reportan en número de onda (cm^{-1}) y los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} .

Las abreviaturas utilizadas para las intensidades relativas de las bandas se detallan a continuación: (a) = ancha, (mf) = muy fuerte, (f) = fuerte, (m) = mediana, (d) = débil, (md) = muy débil.

-Espectrometría de masas (E.M.)-

La espectrometría de masas se realizó utilizando un espectrómetro JEOL JMS-AX505 Ha a 70 eV, presión 10^{-5} mmHg a 10^{-4} mmHg, empleando las técnicas de impacto electrónico (IE^+) y de bombardeo de átomos acelerados (FAB^+ , por sus siglas en inglés).

Los valores de las señales se muestran en unidades de masa/carga (m/z) seguidas de la intensidad relativa respecto al pico base (100%)

-Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)-

Los espectros de resonancia magnética nuclear de los núcleos ^1H y ^{13}C se determinaron con un equipo Bruker 300 a una frecuencia de 300.52 MHz y 75.56 Mhz, respectivamente. El disolvente empleado fue cloroformo deuterado (CDCl_3) y todos los espectros fueron adquiridos a temperatura ambiente.

Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm), las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz) y se empleó como referencia interna tetrametilsilano (TMS, $\delta=0$). La multiplicidad de las señales encontradas en los espectros se encuentra indicada como señal simple (s), doble (d), triple (t).

-Punto de fusión-

Para la determinación de los puntos de fusión se empleó un aparato Stuart Melting Point Apparatus SMP10 y los valores no están corregidos.

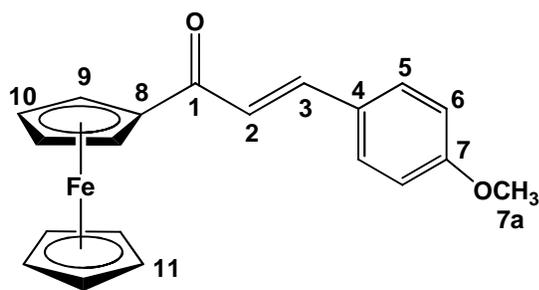
9. Procedimiento Experimental

-Síntesis de las cetonas α,β insaturadas (1a-f)-

En un matraz de bola, se disuelven 3eq de NaOH en 25mL de etanol, el cual se coloca en un baño de hielo. Posteriormente, se añade 1,2eq del aldehído correspondiente. Por otro lado, en un embudo de adición, se coloca acetilferroceno disuelto en la mínima cantidad de etanol, el cual se adiciona lentamente al seno de reacción. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 24 h, al cabo de ese tiempo se procede a evaporar el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción se redissuelve en 25mL de CH₂Cl₂, la fase orgánica se lava dos veces con agua destilada, se seca con Na₂SO₄ anhidro y se evapora. La purificación se lleva a cabo por cromatografía en columna de gel de sílice empacada con hexano y se utilizó como fase móvil mezclas de hexano/acetato de etilo.

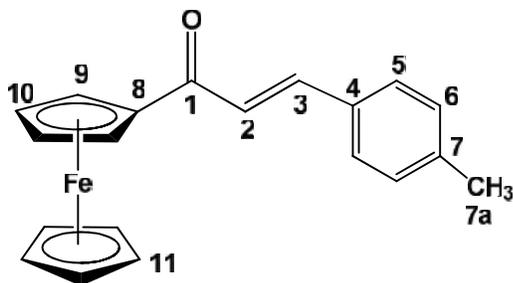
Datos Espectroscópicos

(1a) 3-(4'-METOXIFENIL)-1-FERROCENILPROP-2E-EN-1-ONA



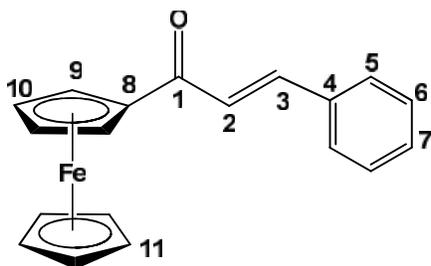
Sólido morado con punto de fusión de 149-150 °C, (C₂₀H₁₈FeO₂) P.M. 346 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3008,3083 (C_{ar}-H); 1645 (C=O); 1579(C=C). E.M. (IE⁺, 70eV) m/z (%) : 346 (100) [M]⁺; 331 (4) [M-CH₃]⁺; 281 (17) [(M-Cp)]⁺; 121 (11) [(Cp-Fe)]⁺.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.8 (s, 3H, H_{7a}); 4.2 (s, 5H, H₁₁); 4.56 (s, 2H, H₁₀); 4.90 (s, 2H, H₉); 6.94 (d, 2H, H₆); 7.02 (d, 1H, H₂, $J=15.6$ Hz); 7.60 (d, 2H, H₅); 7.76 (d, 1H, H₃, $J=15.3$ Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 55.5 (C_{7a}); 69.7 (C₁₀); 70.1 (C₁₁); 72.6 (C₉); 80.6 (C₈); 114.4 (C₆); 120.8 (C₂); 127.9 (C₄); 130.0 (C₅); 140.7 (C₃); 161.4 (C₇); 193.1 (C₁).

(1b) 3-(4'-METILFENIL)-1-FERROCENILPROP-2E-EN-1-ONA

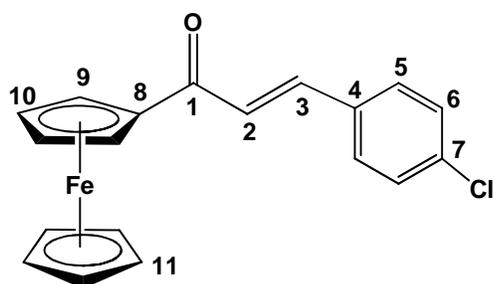
Sólido morado con punto de fusión de 163-165 °C, (C₂₀H₁₈FeO) P.M. 330 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3110,3081 (C_{ar}-H); 1645 (C=O); 1585(C=C). E.M. (IE⁺, 70eV) m/z (%) : 330 (100) [M]⁺; 265 (22) [M-Cp]⁺; 237 (5) [M-(Cp-CO)]⁺; 157 (10) [M-(C₄H₄FeCp)]⁺; 121 (12) [Fe-Cp]⁺. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 2.40 (s, 3H, H_{7a}); 4.21 (s, 5H, H₁₁); 4.58

(s, 2H, H₁₀); 4.91 (s, 2H, H₉); 7.09 (d, 1H, H₂, $J=15.6\text{Hz}$); 7.23 (d, 2H, H₆, $J=7.8\text{Hz}$); 7.55 (d, 2H, H₅, $J=7.5\text{Hz}$); 7.78 (d, 1H, H₃, $J=15,6\text{ Hz}$). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 21.6 (C_{7a}); 69.7 (C₁₀); 70.1 (C₁₁); 72.7 (C₉); 80.7 (C₈); 122.0 (C₂); 128.3 (C₅); 129.7 (C₆); 132.5 (C₄); 140.6 (C₇); 140.9 (C₃); 193.1 (C₁).

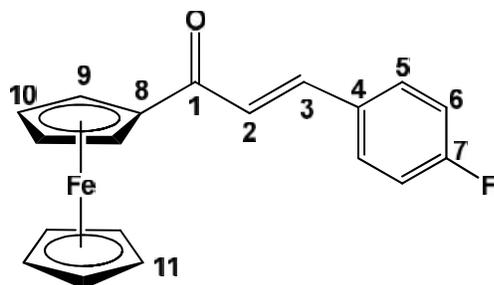
(1c) 3-FENIL-1-FERROCENILPROP-2E-EN-1-ONA

Sólido morado con punto de fusión de 134-135 °C (C₁₉H₁₆FeO) P.M. 316 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3101,3086 (C_{ar}-H); 1648 (C=O); 1594(C=C). E.M. (IE⁺, 70eV) m/z (%) : 316 (100) [M]⁺; 251 (16) [M-Cp]⁺; 121 (9) [(Cp-Fe)]⁺. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 4.22 (s, 5H, H₁₁); 4.59 (s, 2H, H₁₀); 4.91 (s, 2H, H₉); 7.13 (d, 1H, H₂, $J=15.6\text{Hz}$); 7.42 (s, 3H, H₆ y H₇); 7.66 (s, 2H, H₅); 7.80 (d, 1H, H₃, $J=15,6\text{ Hz}$).

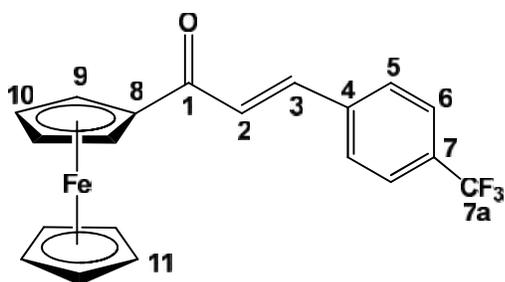
RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 69.8 (C₁₀); 70.2 (C₁₁); 72.8 (C₉); 80.5 (C₈); 123.1 (C₂); 128.3 (C₅); 129.0 (C₆); 130.2 (C₇); 135.3 (C₄); 140.8 (C₃), 193.0 (C₁).

(1d) 3-(4'-CLOROFENIL)-1-FERROCENILPROP-2*E*-EN-1-ONA

Sólido morado con punto de fusión de 152-153 °C (C₁₉H₁₅ClFeO) P.M. 350.5 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3094 (C_{ar}-H); 1650 (C=O); 1593(C=C). E.M. (IE⁺, 70eV) m/z (%) : 350,352 (100, 34) [M, M+2]⁺; 316 (5) [M-Cl]⁺; 285 (10) [(M-Cp)]⁺; 165 (14) [M-(CpFeCp)]⁺; 121 (9) [Fe-Cp]⁺. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 4.22 (s,5H, H₁₁); 4.60 (s, 2H, H₁₀); 4.91 (s, 2H, H₉); 7.08 (d, 1H, H₂, $J=15.6\text{Hz}$); 7.40 (d, 2H, H₆); 7.58 (d, 2H, H₅); 7.74 (d, 1H, H₃, $J=15,6\text{ Hz}$). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 69.8 (C₁₀); 70.2 (C₁₁); 73.0 (C₉); 80.5 (C₈); 124.0 (C₂); 129.2 (C₆); 129.4 (C₅); 133.7 (C₄); 136.0 (C₇) 139.4 (C₃); 192.7 (C₁).

(1e) 3-(4'-FLUOROFENIL)-1-FERROCENILPROP-2*E*-EN-1-ONA

Sólido morado con punto de fusión de 151-152 °C, (C₁₉H₁₅FFeO) P.M. 334 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3107, 3088 (C_{ar}-H); 1651 (C=O); 1595 (C=C); 1226 (C_{ar}-F). E.M. (IE⁺, 70eV) m/z (%) : 334 (100) [M]⁺; 277 (34) [M-(C₃H₂F)]⁺; 269 (18) [M-Cp]⁺; 155 (34) [(Cp-CO-C=C-C₃H₂)]⁺; 121 (18) [(Cp-Fe)]⁺. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 4.21 (s,5H, H₁₁); 4.59 (s, 2H, H₁₀); 4.91 (s, 2H, H₉); 7.05 (d, 1H, H₂, $J=15.6\text{Hz}$); 7.10 (m, 2H, H₆); 7.63 (m, 2H, H₅); 7.75 (d, 1H, H₃, $J=15,6\text{ Hz}$). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 69.8 (C₁₀); 70.2 (C₁₁); 72.9 (C₉); 80.5 (C₈); 116.1 (d, C₆, $J_{\text{C-F}}=21.75\text{ Hz}$); 122.7 (C₂); 130.1 (d, C₅, $J_{\text{C-F}}=8.25\text{Hz}$); 131.4 (d, C₄, $J_{\text{C-F}}=3\text{Hz}$); 139.6 (C₃); 163.8 (d,C₇, $J_{\text{C-F}}=249\text{Hz}$), 192.8 (C₁).

(1f) 3-(4'-TRIFLUOROMETILFENIL)-1-FERROCENILPROP-2-*E*-EN-1-ONA

Sólido morado con punto de fusión de 168-170 °C, (C₂₀H₁₅F₃FeO) P.M. 384 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹): 3085 (C_{ar}-H); 1651 (C=O); 1596(C=C). E.M. (IE⁺, 70eV) m/z (%): 384 (100) [M]⁺; 365 (3) [M-F]⁺; 244 (3) [M-FeCp-F]⁺; 195 (5) [M-FeCp-CF₃]⁺; 157 (16) [(CH-Ph-CF₃)⁺; 121 (4) [Fe-Cp]⁺. RMN ¹H (CDCl₃, 300

MHz) : 4.22 (s, 5H, H₁₁); 4.63 (s, 2H, H₁₀); 4.92 (s, 2H, H₉); 7.16 (d, 1H, H₂, $J=15.6$ Hz); 7.71 (m, 4H, H₅ y H₆); 7.79 (d, 1H, H₃, $J=16.2$ Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 69.8 (C₁₀); 70.21 (C₁₁); 73.1 (C₉); 80.3 (C₈); 125.2 (C₂); 123.9 (q, C_{7a}, $J_{\text{C-F}}=270$ Hz); 125.2 (C₃); 125.9 (q, C₆, $J_{\text{C-F}}=3.75$ Hz); 128.4 (C₅); 131.5 (q, C₇, $J_{\text{C-F}}=32.25$ Hz), 138.7 (C₄); 138.9 (C₂); 192.5 (C₁).

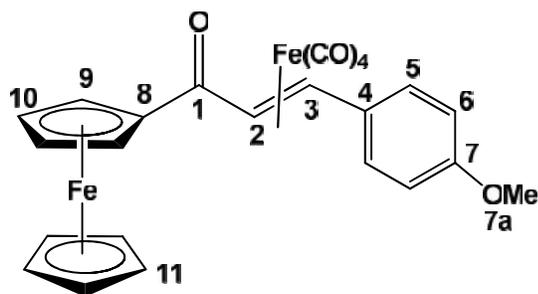
Procedimiento Experimental

-Síntesis de los complejos Fe(CO)₄[γ^2 -ferrocenilchalconas] (2a-f)-

En un matraz de bola se disuelve 1eq de la ferrocenil chalcona correspondiente en una mezcla de CH₂Cl₂/éter etílico anhidro, con una proporción de 2:1, respectivamente. El sistema se purga durante 10min y en seguida, se adicionan 1.5eq de nonacarbonildihierro. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 4 a 5 horas bajo atmósfera de argón. Al finalizar ese tiempo, la mezcla de reacción se filtra por una columna previamente empacada con Na₂SO₄ anhidro, celita y alúmina neutra. El filtrado se evapora y la subsecuente purificación se lleva a cabo utilizando una placa preparativa de gel de sílice, la cual utiliza como fase móvil mezclas de hexano/acetato de etilo. La fracción deseada se recupera mediante una extracción sólido-líquido con CH₂Cl₂. Posteriormente, se evapora el disolvente a presión reducida, obteniéndose el producto deseado puro.

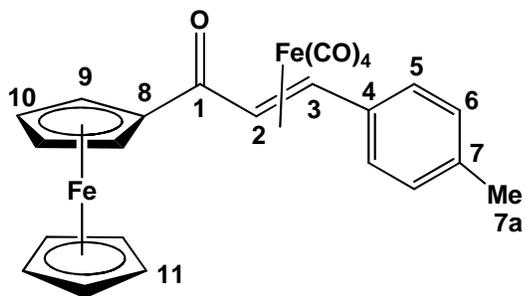
Datos Espectroscópicos

(2a) TETRACARBONIL[3-(4'-METOXIFENIL)-1-FERROCENIL-(2-3y)-PROP-2E-EN-1-ONA]HIERRO



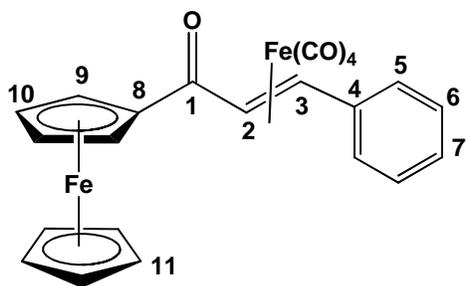
Sólido rojo con punto de descomposición de 149-150 °C, (C₂₄H₁₈Fe₂O₆) P.M. 514 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3085, 3006 (C_{ar}-H); 2089, 2023, 1987 (M-C≡O); 1647 (C=O). E.M. (FAB⁺) m/z (%) : 515 (16) [M+1]⁺; 486 (4) [M-(C≡O)]⁺; 458 (2) [M-2(C≡O)]⁺; 430 (72) [M-3(C≡O)]⁺; 402 (39) [M-4(C≡O)]⁺; 346 (75) [M-Fe(CO)₄]⁺; 281 (17) [M-Fe(CO)₄-Cp]⁺. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.82 (s, 3H, H_{7a}); 4.27 (s, 5H, H₁₁); 4.59 (s, 2H, H₁₀); 4.82 (s_a, 1H, H₂); 4.96 (s, 2H, H₉); 5.33 (s_a, 1H, H₃); 6.87 (s, 2H, H₆); 7.31 (s, 2H, H₅). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 58.0 (C_{7a}); 50.4 (C₃); 58.0 (C₂); 68.7 (C₁₀); 70.1 (C₁₁); 72.3 (C₉ o C_{9'}); 72.4 (C₉ o C_{9'}); 79.6 (C₈); 114.4 (C₆); 127.2 (C₅); 130.0 (C₄); 158.4 (C₇), 207.9 (M-C≡O).

(2b) TETRACARBONIL[3-(4'-METILFENIL)-1-FERROCENIL-(2-3y)-PROP-2E-EN-1-ONA]HIERRO

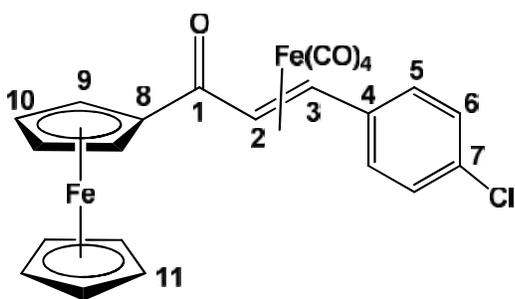


Sólido rojo con punto de descomposición de 127-129 °C, (C₂₄H₁₈Fe₂O₅) P.M. 498 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3099 (C_{ar}-H); 2091, 2026, 2012, 1981 (M-C≡O); 1646 (C=O). E.M. (FAB⁺) m/z (%) : 414 (24) [M-3(C≡O)]⁺; 386 (41) [M-4(C≡O)]⁺; 330 (28) [M-Fe(CO)₄]⁺; 265 (22) [M-Fe(CO)₄-Cp]⁺; 237

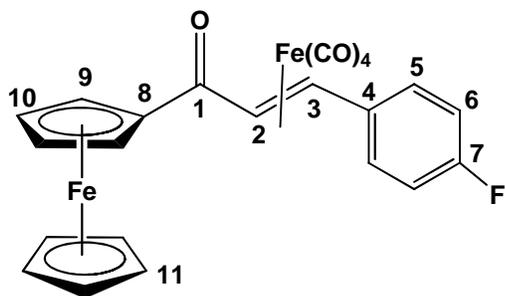
(10) [M-Fe(CO)₄-Cp-(C=O)_{org}]⁺. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 2.32 (s, 3H, H_{7a}); 4.27 (s, 5H, H₁₁); 4.59 (s, 2H, H₁₀); 4.83 (d, 1H, H₂, $J=11.1$ Hz); 4.96 (s, 2H, H₉); 5.31 (d, 1H, H₃, $J=10.8$ Hz); 7.13 (s, 2H, H₆); 7.26 (s, 2H, H₅). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 21.2 (C_{7a}); 50.1 (C₃); 57.6 (C₂); 68.7 (C₁₀); 70.1 (C₁₁); 72.3 (C₉ o C_{9'}); 72.4 (C₉ o C_{9'}); 79.5 (C₈); 125.9 (C₅); 129.7 (C₆); 136.6 (C₇), 139.3 (C₄); 207.7 (M-C≡O).

(2c) TETRACARBONIL[3-FENIL-1-FERROCENIL-(2-3 η)-PROP-2 E -EN-1-ONA]HIERRO

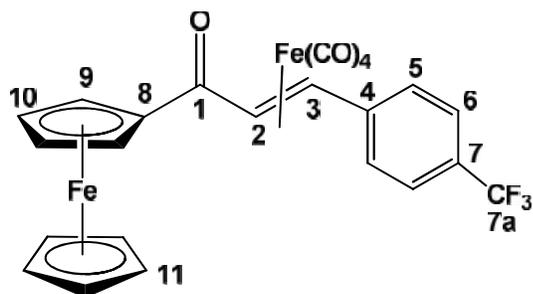
Sólido rojo con punto de descomposición de 134-135 °C, (C₂₃H₁₆Fe₂O₅) **P.M.** 484 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3101 (C_{ar}-H); 2090, 2025, 2010, 1980 (M-C≡O); 1624 (C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 485 (15) [M+1]⁺; 456 (6) [M-(C≡O)]⁺; 400 (100) [M-3(C≡O)]⁺; 372 (66) [M-4(C≡O)]⁺; 316 (72) [M-Fe(CO)₄]⁺; 251 (24) [M-Fe(CO)₄-Cp]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 4.28 (s, 5H, H₁₁); 4.60 (s, 2H, H₁₀); 4.82 (d, 1H, H₂, $J=11.4$ Hz); 4.96 (s, 2H, H₉); 5.31 (d, 1H, H₃, $J=11.4$ Hz); 7.15-7.19 (m, 1H, H₇); 7.32-7.42 (m, 4H, H₅ y H₆). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 49.9 (C₃); 57.1 (C₂); 68.7 (C₁₀); 70.1 (C₁₁); 72.3 (C₉ o C₉); 72.5 (C₉ o C₉); 79.6 (C₈); 126.0 (C₅); 126.7 (C₇); 129.0 (C₆), 142.5 (C₄); 207.5 (M-C≡O).

(2d) TETRACARBONIL[3-(4'-CLOROFENIL)-1-FERROCENIL-(2-3 η)-PROP-2 E -EN-1-ONA]HIERRO

Sólido rojo con punto de descomposición de 152-153 °C, (C₂₃H₁₅ClFe₂O₅) **P.M.** 517.5 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3087 (C_{ar}-H); 2088, 2028, 2007, 1996 (M-C≡O); 1650 (C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 434 (3) [M-3(C≡O)]⁺; 406 (5) [M-4(C≡O)]⁺; 350 (87) [M-Fe(CO)₄]⁺; 285 (10) [M-Fe(CO)₄-Cp]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 4.27 (s, 5H, H₁₁); 4.60 (s, 2H, H₁₀); 4.73 (d, 1H, H₂, $J=11.4$ Hz); 4.95 (m, 2H, H₉); 5.22 (d, 1H, H₃, $J=11.1$ Hz); 7.28-7.41 (m, 4H, H₅ y H₆). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 49.7 (C₃); 55.4 (C₂); 68.7 (C₁₀); 70.1 (C₁₁); 72.4 (C₉ o C₉); 72.5 (C₉ o C₉); 79.3 (C₈); 127.1 (C₆); 129.2 (C₅); 132.0 (C₇), 141.3 (C₄); 207.2 (M-C≡O).

(2e) TETRACARBONIL[3-(4'-FLUOROFENIL)-1-FERROCENIL-(2-3y)-PROP-2E-EN-1-ONA]HIERRO

Sólido rojo con punto de descomposición de 151-152 °C, (C₂₃H₁₅FFe₂O₅) **P.M.** 502 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3090, 3041 (C_{ar}-H); 2089, 1999, 1979, 1954 (M-C≡O); 1600 (C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 503 (9) [M+1]⁺; 474 (2) [M-(C≡O)]⁺; 418 (96) [M-3(C≡O)]⁺; 390 (97) [M-4(C≡O)]⁺; 334 (100) [M-Fe(CO)₄]⁺; 306 (34) [M-Fe(CO)₄-(C=O)_{org}]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 4.27 (s, 5H, H₁₁); 4.62 (s, 2H, H₁₀); 4.75 (d, 1H, H₂, $J=10.8\text{Hz}$); 4.96 (s, 2H, H₉); 5.23 (d, 1H, H₃, $J=10.8\text{Hz}$); 7.45 (s, 2H, H₆); 7.56 (s, 2H, H₅). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 50.2 (C₃); 56.0 (C₂); 68.7 (C₁₀ o C_{10'}); 69.8 (C₁₀ o C_{10'}); 70.1 (C₁₁); 72.4 (C₉ o C_{9'}); 72.5 (C₉ o C_{9'}); 116.0 (d, C₆, $J_{\text{C-F}}=21.75\text{Hz}$); 127.4 (d, C₅, $J_{\text{C-F}}=8.25\text{Hz}$); 128.3 (C₄), 161.4 (d, C₇, $J_{\text{C-F}}=244.5\text{Hz}$); 207.4 (M-C≡O).

(2f) TETRACARBONIL[3-(4'-TRIFLUOROMETILFENIL)-1-FERROCENIL-(2-3y)-PROP-2E-EN-1-ONA]HIERRO

Sólido rojo con punto de descomposición de 144-146 °C, (C₂₄H₁₅F₃Fe₂O₅) **P.M.** 552 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3085 (C_{ar}-H); 2091, 2033, 1989 (M-C≡O); 1617 (C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 553 (6) [M+1]⁺; 524 (4) [M-(C≡O)]⁺; 468 (73) [M-3(C≡O)]⁺; 440 (100) [M-4(C≡O)]⁺; 384 (72) [M-Fe(CO)₄]⁺; 365 (9) [M-Fe(CO)₄-F]⁺; 327 (7) [M-Fe(CO)₄-F₃]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 4.27 (s, 5H, H₁₁); 4.62 (s, 2H, H₁₀); 4.75 (d, 1H, H₂, $J=11.1\text{Hz}$); 4.97 (s, 2H, H₉); 5.22 (d, 1H, H₃, $J=10.8\text{Hz}$); 7.44 (d, 2H, H₆, $J=7.2\text{Hz}$); 7.57 (d, 2H, H₅, $J=7.2\text{Hz}$). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 49.3 (C₃); 54.3 (C₂); 68.8 (C₁₀ o C_{10'}); 69.8 (C₁₀ o C_{10'}); 70.1 (C₁₁); 72.5 (C₉ o C_{9'}); 72.6 (C₉ o C_{9'}); 79.2 (C₈); 122.3 (C₆, $J_{\text{C-F}}=3.8\text{Hz}$); 128.1 (C₇, $J_{\text{C-F}}=32.3\text{Hz}$); 127.0 (C₅), 147.0 (C₄); 206.8 (M-C≡O).

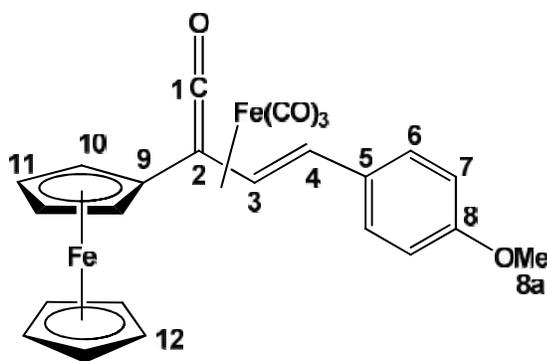
Procedimiento Experimental

-Síntesis de los tricarbonil[η^4 -3-aryl-1-ferrocenilvinilcetenas]hierro (0) (3a-f)-

En un matraz de bola bajo atmósfera de argón, se disuelve 1 eq del complejo η^2 -[Fe(CO)₄] de las ferrocenil chalcona correspondiente en 20mL de CH₂Cl₂ anhidro. El matraz se coloca en un baño de hielo seco/acetona a una temperatura de -78°C. En seguida, se adicionan 1.1 eq de metil litio, el cual se añade lentamente y directo al seno de reacción. La mezcla de reacción se deja en agitación de 45 min a 1 hora, a -78°C. Al término de ese periodo de tiempo, se procede a realizar el cambio de atmósfera de argón a monóxido de carbono. A partir de ese momento, la mezcla de reacción se deja 4h más en agitación y se deja elevar la temperatura hasta alcanzar la del ambiente. Finalmente, la mezcla de reacción se eluye por una columna, previamente empacada con Na₂SO₄ anhidro, celita y alúmina neutra. La mezcla de reacción se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice y se utiliza como fase móvil mezclas de hexano/CH₂Cl₂.

Datos Espectroscópicos

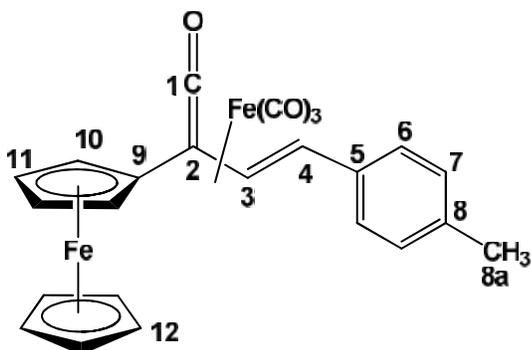
(3a) TRICARBONIL[4-(4'-METOXIFENIL)-2-FERROCENIL-1-OXO-(1-4y)-BUT-1,3E-DIENILO]HIERRO



Sólido rojo con punto de descomposición de 113-114 °C, (C₂₄H₁₈Fe₂O₅) P.M. 498 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3011, 2971 (C_{ar}-H); 2047, 1987, 1968 (M-C≡O); 1735 (C=C=O). **E.M.** (FAB⁺) *m/z* (%) : 498 (3) [M]⁺; 470 (3) [M-(C≡O)]⁺; 442 (1) [M-(C≡O)]⁺; 414 (12) [M-3(C≡O)]⁺; 386 (8) [M-4(C≡O)]⁺; 330 (1) [M-Fe(CO)₃-CO]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.50 (d, 1H, H₄, *J*=9.3Hz); 3.83

(s, 3H, H_{8a}); 4.24 (s, 5H, H₁₂); 4.33 (m, 2H, H₁₁); 4.42 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 4.62 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 6.53 (d, 1H, H₃, *J*=9.3Hz); 6.91 (d, 2H, H₇, *J*=8.4Hz); 7.40 (d, 2H, H₆, *J*=8.4Hz). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 53.5 (C₂); 55.4 (C_{8a}); 61.1 (C₄); 65.4 (C₁₁ o C_{11'}); 69.2 (C₁₁ o C_{11'}); 69.8 (C₁₂); 69.9 (C₁₀ o C_{10'}); 70.3 (C₁₁ o C_{11'}); 76.1 (C₉); 90.2 (C₃); 114.8 (C₇); 128.0 (C₆); 130.2 (C₅); 159.3 (C₈), 234.5 (C₁).

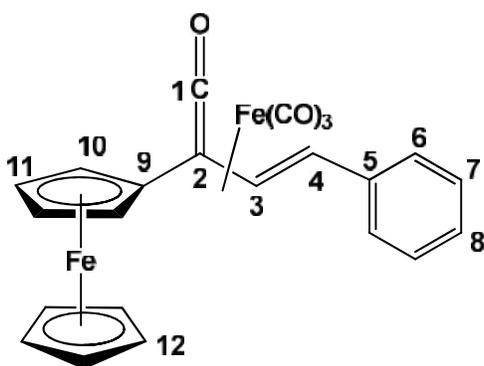
(3b) TRICARBONIL[4-(4'-METILFENIL)-2-FERROCENIL-1-OXO-(1-4y)-BUT-1,3E-DIENILO]HIERRO



Sólido rojo con punto de descomposición de 97-99 °C, (C₂₄H₁₈Fe₂O₄) P.M. 482 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3089, 3027 (C_{ar}-H); 2050, 1989, 1971 (M-C≡O); 1737 (C=C=O). E.M. (FAB⁺) m/z (%) : 482 (35) [M]⁺; 454 (32) [M-(C≡O)]⁺; 426 (6) [M-2(C≡O)]⁺; 398 (100) [M-3(C≡O)]⁺; 370 (66) [M-4(C≡O)]⁺; 314 (11) [M-Fe(CO)₃-CO]⁺; 307 (10) [M-3(C≡O)-PhCH₂]⁺.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 2.34 (s, 3H, H_{8a}); 3.44 (d, 1H, H₄, $J=9.3\text{Hz}$); 4.24 (s, 5H, H₁₂); 4.34 (d, 2H, H₁₁); 4.43 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 4.63 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 6.58 (d, 1H, H₃, $J=9.6\text{Hz}$); 7.17 (d, 2H, H₇, $J=7.8\text{Hz}$); 7.34 (d, 2H, H₆, $J=8.1\text{Hz}$). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 21.3 (C_{8a}); 53.7 (C₂); 60.3 (C₄); 65.5 (C₁₁ o C_{11'}); 69.2 (C₁₁ o C_{11'}); 69.8 (C₁₂); 70.0 (C₁₀ o C_{10'}); 70.4 (C₁₀ o C_{10'}); 76.0 (C₉); 90.7 (C₃); 127.0 (C₇); 130.0 (C₆); 135.2 (C₅); 137.7 (C₈), 234.3 (C₁).

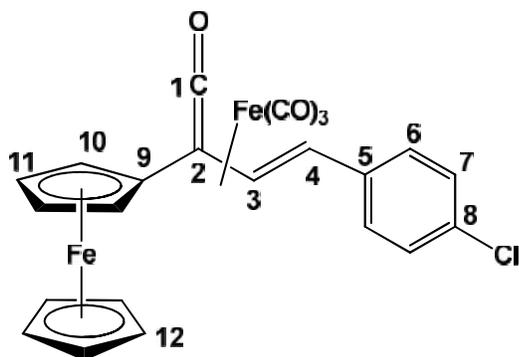
(3c) TRICARBONIL[4-FENIL-2-FERROCENIL-1-OXO-(1-4y)-BUT-1,3E-DIENILO]HIERRO



Sólido rojo con punto de descomposición de 109-110 °C, (C₂₃H₁₆Fe₂O₄) P.M. 468 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3087, 2918 (C_{ar}-H); 2051, 1992, 1969 (M-C≡O); 1737(C=C=O). E.M. (FAB⁺) m/z (%) : 468 (12) [M]⁺; 440 (11) [M-(C≡O)]⁺; 412 (3) [M-2(C≡O)]⁺; 384 (45) [M-3(C≡O)]⁺; 356 (22) [M-4(C≡O)]⁺; 300 (4) [M-Fe(CO)₃-CO]⁺. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.41 (d, 1H, H₄, $J=8.4\text{Hz}$); 4.25 (s, 5H, H₁₂); 4.34 (s, 2H, H₁₁); 4.44 (s,

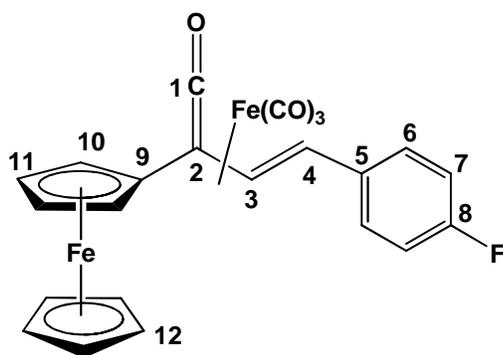
1H, H₁₀ o H_{10'}); 4.64 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 6.61 (d, 1H, H₃, $J=8.4\text{Hz}$); 7.29-7.43 (m, 5H, H₆, H₇, H₈). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 54.0 (C₂); 59.5(C₄); 65.5 (C₁₁ o C_{11'}); 69.2 (C₁₁ o C_{11'}); 69.8 (C₁₂); 70.1 (C₁₀ o C_{10'}); 70.4 (C₁₀ o C_{10'}); 75.8 (C₉); 91.0 (C₃); 126.7 (C₇); 127.6 (C₅); 129.2 (C₆); 138.4 (C₈), 234.2 (C₁).

(3d) TRICARBONIL[4-(4'-CLOROFENIL)-2-FERROCENIL-1-OXO-(1-4y)-BUT-1,3E-DIENILO]HIERRO

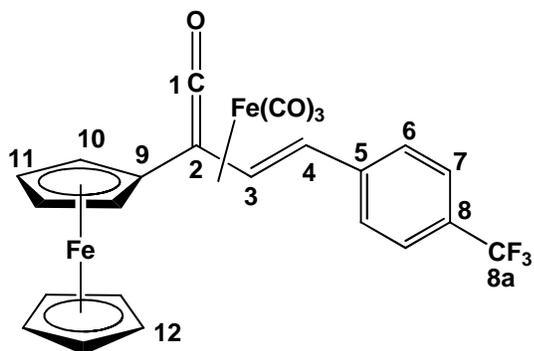


Sólido rojo con punto de descomposición de 116-117 °C, (C₂₃H₁₅ClFe₂O₄) P.M. 502.5 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3010, 2932 (C_{ar}-H); 2061, 2001 (M-C≡O); 1715 (C=C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 502 (4) [M]⁺; 474 (3) [M-(C≡O)]⁺; 418 (31) [M-3(C≡O)]⁺; 390 (35) [M-4(C≡O)]⁺; 350 (3) [M-Fe(CO)₃-CO]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.33 (d, 1H, H₄, $J=9.18$ Hz); 4.25 (s, 5H, H₁₂); 4.34 (m, 2H, H₁₁); 4.45 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 4.63 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 6.56 (d, 1H, H₃, $J=9.18$ Hz); 7.36-7.38 (m, 4H, H₆, H₇). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 54.4 (C₂); 57.8 (C₄); 65.5 (C₁₁ o C_{11'}); 69.3 (C₁₁ o C_{11'}); 69.9 (C₁₂); 70.3 (C₁₀ o C_{10'}); 70.6 (C₁₀ o C_{10'}); 75.5 (C₉); 90.8 (C₃); 127.8 (C₇); 129.5 (C₆); 133.3 (C₅); 137.3 (C₈), 233.8 (C₁).

(3e) TRICARBONIL[4-(4'-FLUOROFENIL)-2-FERROCENIL-1-OXO-(1-4y)-BUT-1,3E-DIENILO]HIERRO



Sólido rojo con punto de descomposición de 100-101 °C, (C₂₄H₁₈FFe₂O₄) P.M. 486 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3086, 2923 (C_{ar}-H); 2055, 1996, 1972 (M-C≡O); 1733 (C=C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 486 (14) [M]⁺; 458 (19) [M-(C≡O)]⁺; 430 (7) [M-2(C≡O)]⁺; 402 (100) [M-3(C≡O)]⁺; 374 (92) [M-4(C≡O)]⁺; 318 (22) [M-Fe(CO)₃-CO]⁺; 317 (18) [M-4(C≡O)-C₃H₂F]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.38 (d, 1H, H₄, $J=9.3$ Hz); 4.25 (s, 5H, H₁₂); 4.34 (m, 2H, H₁₁); 4.44 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 4.63 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 6.54 (d, 1H, H₃, $J=9.3$ Hz); 7.07 (m, 2H, H₇); 7.41 (m, 2H, H₆). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 54.0 (C₂); 58.4 (C₄); 65.5 (C₁₁ o C_{11'}); 69.2 (C₁₁ o C_{11'}); 69.8 (C₁₂); 70.1 (C₁₀ o C_{10'}); 70.5 (C₁₀ o C_{10'}); 75.6 (C₉); 90.7 (C₃); 116.3 (d, C₇, $J_{C-F}=21.75$ Hz); 128.1 (d, C₆, $J_{C-F}=7.5$ Hz); 134.4 (d, C₅, $J_{C-F}=3.75$ Hz); 162.1 (d, C₈, $J_{C-F}=246.75$ Hz), 233.9 (C₁)

(3f) TRICARBONIL[4-(4'-TRIFLUOROMETILFENIL)-2-FERROCENIL-1-OXO-(1-4y)-BUT-1,3 E-DIENILO]HIERRO

Sólido rojo con punto de descomposición de 118-120 °C, (C₂₄H₁₅F₃Fe₂O₄) P.M. 536 g/mol. IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3087 (C_{ar}-H); 2063, 2007, 1973 (M-C≡O); 1736 (C=C=O). E.M. (FAB⁺) *m/z* (%) : 536 (20) [M]⁺; 508 (16) [M-(C≡O)]⁺; 480 (5) [M-2(C≡O)]⁺; 452 (100) [M-3(C≡O)]⁺; 424 (42) [M-4(C≡O)]⁺; 368 (7) [M-Fe(CO)₃-CO]⁺; 349 (13) [M-Fe(CO)₃-CO-F]⁺; 330 (30) [M-Fe(CO)₃-CO-F₂]⁺; 311 (8) [M-Fe(CO)₃-

CO-F₃]⁺. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.29 (d, 1H, H₄, *J*=8.7Hz); 4.26 (s, 5H, H₁₂); 4.35 (s, 2H, H₁₁); 4.47 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 4.65 (s, 1H, H₁₀ o H_{10'}); 6.62 (d, 1H, H₃, *J*=9Hz); 7.52 (d, 2H, H₇, *J*=7.2Hz); 7.61 (d, 2H, H₆, *J*=7.2Hz). RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 54.8 (C₂); 56.1 (C₄); 65.5 (C₁₁ o C_{11'}); 69.3 (C₁₁ o C_{11'}); 69.9 (C₁₂); 70.3 (C₁₀ o C_{10'}); 70.7 (C₁₀ o C_{10'}); 75.1 (C₉); 91.1 (C₃); 124.1 (d, C_{8a}, *J*_{C-F}=207 Hz); 126.1 (q, C₇, *J*_{C-F}=3.8 Hz); 126.6 (C₆); 129.1 (d, C₈, *J*_{C-F}=32.25 Hz), 142.9 (C₅), 233.3 (C₁)

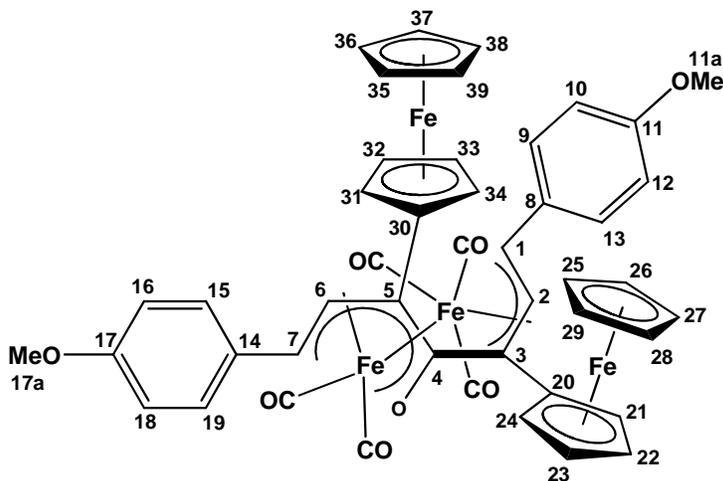
Procedimiento Experimental

-Síntesis de los complejos dinucleares de hierro (I) de valencia mixta (4a-f)-

Se adiciona a un matraz de bola la ferrocenil cetena correspondiente, la cual se disuelve en 5mL de benceno. La disolución con el complejo se pone a reflujo durante 5 horas bajo atmósfera de argón. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtra por una columna, previamente empacada con Na₂SO₄ anhidro y celita, para remover sales de hierro formadas. La purificación se consigue finalmente mediante cromatografía en placa preparativa de sílice, empleando como fase móvil mezclas de hexano/acetato de etilo. La fracción de interés se aísla y extrae con CH₂Cl₂ y se elimina la fase estacionaria mediante filtración. Posteriormente, se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose el producto deseado en forma sólida.

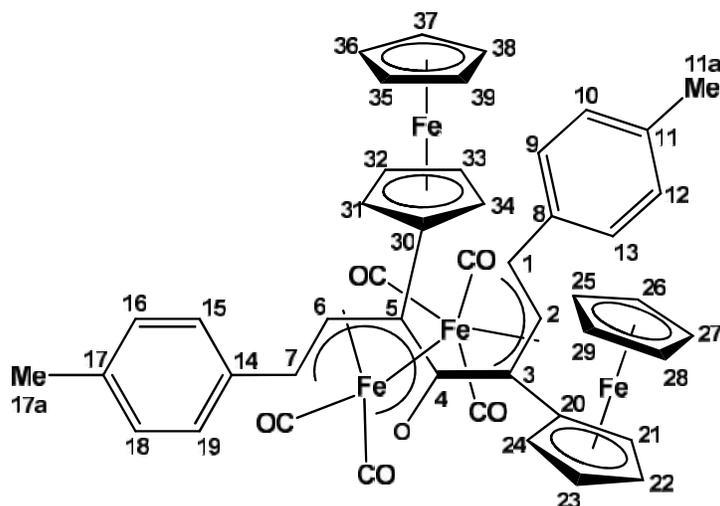
Datos Espectroscópicos

(4a) [1,7-DI(4'-METOXIFENIL)-3,5-DIFERROCENIL-4-OXO-|O--{1|O-(4,7y):2(1-3y)}-HEPTA-1,4,6-TRIEN-1-ILO](PENTACARBONIL-1|²C,2|³C)DIHIERRO(Fe>Fe)



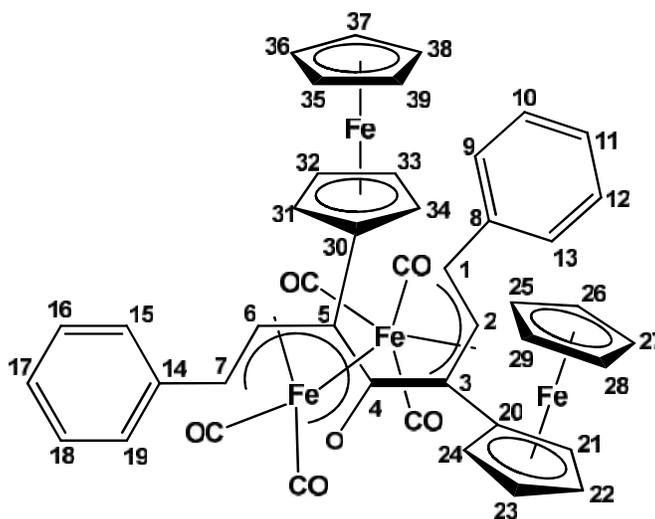
Sólido morado oscuro con punto de descomposición de 121-123 °C, (C₄₆H₃₆Fe₄O₈) **P.M.** 940 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3088, 2918 (C_{ar}-H); 2032, 1970, 1936 (M-C≡O); 1732(C=C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 941 (3) [M+1]⁺; 912 (7) [M-(C≡O)]⁺; 884 (4) [M-2(C≡O)]⁺; 856 (13) [M-3(C≡O)]⁺; 828 (38) [M-4(C≡O)]⁺; 800 (69) [M-5(C≡O)]⁺, 772 (9) [M-6(C≡O)]⁺; 688 (18) [M-Fe₂(CO)₅]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.73 (s, 3H, H_{17a}); 3.88 (s, 3H, H_{11a}); 3.91 (s, 1H, H₇); 4.22 (s, 5H, H₃₅₋₃₉); 4.33 (s, 2H, H_{32,33}); 4.44 (s, 6H, H₂₅₋₂₉, H_{31,34}); 4.53 (s, 1H, H_{22,23}); 4.60 (d, 1H, H₂, $J=12.3\text{Hz}$); 4.69 (s, 1H, H_{22,23}); 4.75 (s, 1H, H_{21,24}); 5.17 (s, 1H, H_{21,24}); 5.87 (d, 1H, H₆, $J=12\text{Hz}$); 6.20 (d, 1H, H₁, $J=12\text{Hz}$); 6.70 (d, 2H, H_{16,18}, $J=8.1\text{Hz}$); 6.87 (d, 2H, H_{15,19}, $J=8.1\text{Hz}$); 6.99 (d, 2H, H₆, $J=8.1\text{Hz}$); 7.42 (d, 2H, H_{9,13}, $J=8.1\text{Hz}$). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 55.2 (C_{17a}); 55.4 (C_{11a}); 65.2 (C₇); 66.7 (C_{32,33}); 67.8 (C_{22,23}); 68.2 (C_{32,33}); 69.2 (C_{22,23}); 69.4 (C₃₅₋₃₉); 69.6 (C_{31,34}); 70.1 (C_{21,24}); 70.3 (C_{31,34}); 70.4 (C₂₅₋₂₉); 71.7 (C_{21,24}); 79.7 (C₃₀); 82.8 (C₂₀); 89.5 (C₃); 90.3 (C₆); 92.6 (C₂); 101.7 (C₅); 104.4 (C₁); 114.3 (C_{16,18}); 114.8 (C_{10,12}); 121.1 (C₄); 126.6 (C_{15,19}); 128.2 (C_{9,13}); 131.3 (C₁₄); 132.1 (C₈); 158.6 (C₁₇); 159.6 (C₁₁); 213.7, 220.0 (M-C≡O).

(4b) [1,7-DI(4'-METILFENIL)-3,5-DIFERROCENIL-4-OXO-|O--{1|O-(4,7y):2(1-3y)}-HEPTA-1,4,6-TRIEN-1-ILO](PENTACARBONIL-1|²C,2|³C)DIHIERRO(Fe>Fe)



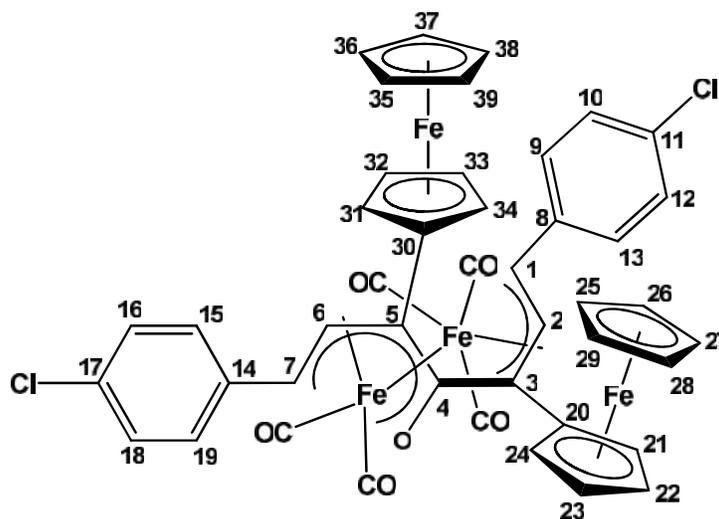
Sólido morado oscuro con punto de descomposición de 158-160 °C, (C₄₆H₃₆Fe₄O₆) P.M. 908 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3087 (C_{ar}-H); 2034, 1978, 1958, 1937 (M-C≡O); 1730 (C=C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 880 (4) [M-(C≡O)]⁺; 852 (1) [M-2(C≡O)]⁺; 824 (5) [M-3(C≡O)]⁺; 796 (17) [M-4(C≡O)]⁺; 768 (42) [M-5(C≡O)]⁺, 740 (8) [M-6(C≡O)]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 2.23 (s, 3H, H_{17a}); 2.40 (s, 3H, H_{11a}); 3.84 (d, 1H, H₇, $J=12\text{Hz}$); 4.22 (s, 5H, H₃₅₋₃₉); 4.33 (s, 2H, H_{32,33}); 4.37 (s, 1H, H_{31,34}); 4.44 (s, 5H, H₂₅₋₂₉); 4.52-4.56 (m, 2H, H_{22,23}, H₂); 4.69 (s, 1H, H_{22,23}); 4.75 (s, 1H, H_{21,24}); 5.17 (s, 1H, H_{21, 24}); 5.94 (d, 1H, H₆, $J=12.3\text{Hz}$); 6.27 (d, 1H, H₁, $J=12.3\text{Hz}$); 6.83 (d, 2H, H_{16,18}, $J=7.8\text{Hz}$); 6.96 (d, 2H, H₁₅₋₁₉, $J=7.8\text{Hz}$); 7.26 (d, 2H, H_{10,12}, $J=7.8\text{Hz}$); 7.37 (d, 2H, H_{9,13}, $J=7.8\text{Hz}$). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 21.2 (C_{17a}); 21.4 (C_{11a}); 64.8 (C₇); 66.7 (C_{32,33}); 67.9 (C_{22,23}); 68.3 (C_{32,33}); 69.3 (C_{22,23}); 69.5 (C₃₅₋₃₉); 69.7 (C_{31,34}); 70.1 (C_{21,24}); 70.2 (C_{31,34}); 70.4 (C₂₅₋₂₉); 71.6 (C_{21,24}); 80.2 (C₃₀); 82.7 (C₂₀); 89.4 (C₃); 90.8 (C₆); 91.9 (C₂); 102.1 (C₅); 105.2 (C₁); 121.3 (C₄); 125.3 (C_{15,19}); 126.8 (C_{9,13}); 129.5 (C_{16,18}); 130.1 (C_{10,12}); 136.2 (C₁₄); 136.6 (C₈); 137.0 (C₁₇); 138.0 (C₁₁); 213.4, 219.9 (M-C≡O)

(4c) [1,7-DIFENIL-3,5-DIFERROCENIL-4-OXO-O- η^1 -{1|O-(4,7 η):2(1-3 η)}-HEPTA-1,4,6-TRIEN-1-ILLO](PENTACARBONIL-1|²C,2|³C)DIHIERRO(Fe \gg Fe)



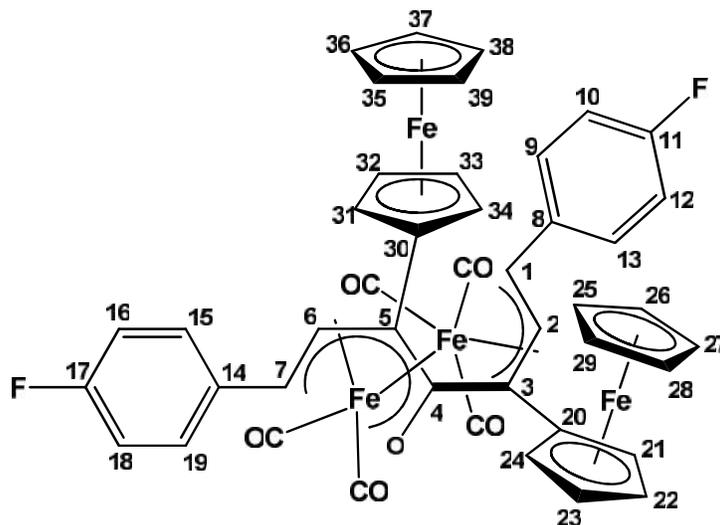
Sólido morado oscuro con punto de descomposición de 88-90 °C, (C₄₄H₃₂Fe₄O₆) **P.M.** 880 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3084, 2919 (C_{ar}-H); 2035, 1972, 1936 (M-C≡O); 1732(C=C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 852 (6) [M-(C≡O)]⁺; 824 (2) [M-2(C≡O)]⁺; 796 (5) [M-3(C≡O)]⁺; 768 (17) [M-4(C≡O)]⁺; 740 (19) [M-5(C≡O)]⁺, 712 (7) [M-6(C≡O)]⁺; 628 (5) [M-Fe₂(CO)₅]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.82 (d, 1H, H₇, $J=12$ Hz); 4.23 (s, 5H, H₃₅₋₃₉); 4.34 (s, 2H, H_{32,33}); 4.39 (s, 1H, H_{31,34}); 4.45 (s, 6H, H₂₅₋₂₉, H₃₁₋₃₄); 4.50-4.55 (m, 2H, H_{22,23}, H₂); 4.70 (s, 1H, H_{22,23}); 4.76 (s, 1H, H_{21,24}); 5.18 (s, 1H, H_{21,24}); 5.99 (d, 1H, H₆, $J=12$ Hz); 6.92-6.94 (m, 2H, H_{16,18}, H_{17a}); 7.09-7.18 (m, 3H, H₁₆₋₁₈, H_{15,19}); 7.36-7.38 (m, 1H, H_{11a}); 7.42-7.47 (m, 4H, H_{10,12}, H_{9,13}). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 64.3 (C₇); 66.7 (C_{32,33}); 68.0 (C_{22,23}); 68.3 (C_{32,33}); 69.4 (C_{22,23}); 69.5 (C₃₅₋₃₉); 69.8 (C_{31,34}); 70.2 (C_{21,24}); 70.2 (C_{31,34}); 70.4 (C₂₅₋₂₉); 71.6 (C_{21,24}); 80.6 (C₃₀); 82.6 (C₂₀); 89.2 (C₃); 91.1 (C₆); 91.2 (C₂); 102.3 (C₅); 105.8 (C₁); 121.4 (C₄); 125.4 (C_{16,18}); 126.8 (C₁₄); 126.9 (C_{10,12}); 128.0 (C₈); 128.8 (C_{15,19}); 129.3 (C_{9,13}); 139.2 (C₁₇); 139.9 (C₁₁); 211.0, 213.3, 219.8 (M-C≡O)

(4d) [1,7-DI(4'-CLOROFENIL)-3,5-DIFERROCENIL-4-OXO-|O--{1|O-(4,7y):2(1-3y)}-HEPTA-1,4,6-TRIEN-1-ILO](PENTACARBONIL-1|²C,2|³C)DIHIERRO(Fe>Fe)



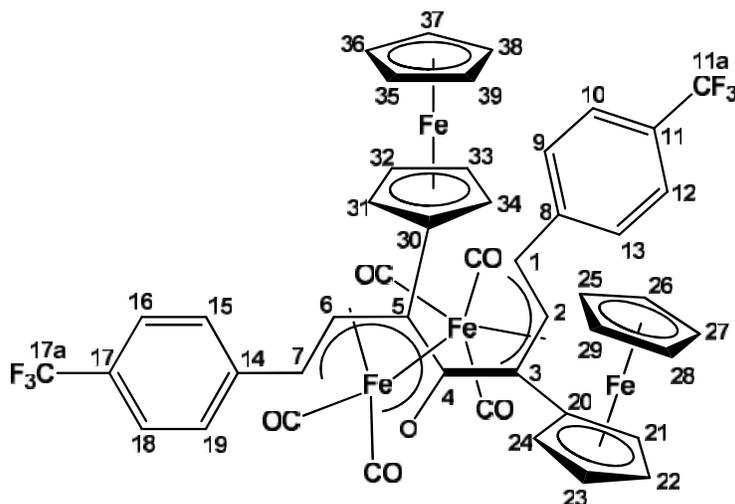
Sólido morado oscuro con punto de descomposición de 148-150 °C, (C₄₄H₃₀Cl₂Fe₄O₆) **P.M.** 949 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3090, 2922 (C_{ar}-H); 2037, 1975, 1937 (M-C≡O); 1730(C=C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 950 (4) [M+1]⁺; 921 (9) [M-(C≡O)]⁺; 893 (5) [M-2(C≡O)]⁺; 865 (12) [M-3(C≡O)]⁺; 837 (48) [M-4(C≡O)]⁺; 807 (78) [M-5(C≡O)]⁺, 779 (6) [M-6(C≡O)]⁺; 697 (10) [M-Fe₂(CO)₅]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.73 (d, 1H, H₇, $J=12\text{Hz}$); 4.23 (s, 5H, H_{35,39}); 4.31 (s, 1H, H_{32,33}); 4.35 (s, 2H, H_{31,34}, H_{32,33}); 4.40-4.41 (m, 1H, H_{31,34}); 4.44 (s, 6H, H₂, H_{31,34}); 4.51 (s, 1H, H_{22,23}); 4.68 (s, 1H, H_{22,23}); 4.75 (s, 1H, H_{21,24}); 5.16 (s, 1H, H_{21,24}); 5.92 (d, 1H, H₆, $J=12\text{Hz}$); 6.24 (d, 2H, H₁, $J=12\text{Hz}$); 6.84 (d, 2H, H_{16,18}, $J=8.4\text{Hz}$); 7.12 (d, 2H, H_{15,19}, $J=8.4\text{Hz}$); 7.39-7.42 (m, 4H, H_{9,13}, H_{10,12}). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 62.6 (C₇); 66.6 (C_{32,33}); 68.1 (C_{22,23}); 68.2 (C_{32,33}); 69.4 (C_{22,23}); 69.5 (C₃₅₋₃₉); 69.9 (C_{31,34}); 70.2 (C_{21,24}); 70.3 (C_{31,34}); 70.5 (C₂₅₋₂₉); 71.6 (C_{21,24}); 81.0 (C₃₀); 82.3 (C₂₀); 88.7 (C₃); 89.6 (C₆); 90.9 (C₂); 102.4 (C₅); 105.8 (C₁); 121.5 (C₄); 126.4 (C_{16,18}); 128.0 (C_{10,12}); 129.1 (C_{15,19}); 129.6 (C_{9,13}); 132.4 (C₁₄); 133.8 (C₈); 137.8 (C₁₇); 138.5 (C₁₁); 213.2, 219.5 (M-C≡O).

(4e) [1,7-DI(4'-FLUOROFENIL)-3,5-DIFERROCENIL-4-OXO- | O--{1 | O-(4,7y):2(1-3y)}-HEPTA-1,4,6-TRIEN-1-ILO](PENTACARBONIL-1 | ²C,2 | ³C)DIHIERRO(Fe>Fe)



Sólido morado oscuro con punto de descomposición de 78-79°C, (C₄₄H₃₀F₂Fe₄O₆) **P.M.** 916 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3086, 2919 (C_{ar}-H); 2035, 1974, 1937 (M-C≡O); 1731(C=C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 917 (4) [M+1]⁺; 888 (9) [M-(C≡O)]⁺; 860 (4) [M-2(C≡O)]⁺; 832 (8) [M-3(C≡O)]⁺; 804 (41) [M-4(C≡O)]⁺; 776 (32) [M-5(C≡O)]⁺, 748 (5) [M-6(C≡O)]⁺; 664 (7) [M-Fe₂(CO)₅]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.82 (d, 1H, H₇, $J=11.7\text{Hz}$); 4.27 (s, 5H, H₃₅₋₃₉); 4.38 (s, 3H, H_{31,34}, H_{32,33}); 4.43 (s, 1H, H_{32,33}); 4.48 (s, 6H, H₂, H₂₅₋₂₉); 4.55 (s, 1H, H_{22,23}); 4.72 (s, 1H, H_{22,23}); 4.79 (s, 1H, H_{21,24}); 5.20 (s, 1H, H_{21,24}); 5.92 (d, 1H, H₆, $J=12.3\text{Hz}$); 6.24 (d, 2H, H₁, $J=12.3\text{Hz}$); 6.89-6.92 (m, 4H, H_{15,19}, H_{16,18}); 7.19 (t, 2H, H_{15,19}, $J_{\text{HF}}=8.4\text{Hz}$); 7.46 (q, 2H, H_{9,13}, $J_{\text{HF}}=5.4\text{Hz}$). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 63.3 (C₇); 66.7 (C_{32,33}); 68.0 (C_{22,23}); 68.2 (C_{32,33}); 69.4 (C_{22,23}); 69.5 (C₃₅₋₃₉); 69.9 (C_{31,34}); 70.2 (C_{21,24}, C_{31,34}); 70.5 (C₂₅₋₂₉); 71.6 (C_{21,24}); 80.6 (C₃₀); 82.4 (C₂₀); 88.9 (C₃); 90.3 (C₆); 90.9 (C₂); 102.1 (C₅); 105.6 (C₁); 115.9 (d, C_{16,18}, $J_{\text{C-F}}=21.75\text{Hz}$); 116.4 (d, C_{10,12}, $J_{\text{C-F}}=21.75\text{Hz}$); 121.4 (C₄); 126.78 (d, C_{15,19}, $J_{\text{C-F}}=8.75\text{Hz}$); 128.4 (d, C_{9,13}, $J_{\text{C-F}}=8.75\text{Hz}$); 135.1 (d, C₁₄, $J_{\text{C-F}}=3.75\text{Hz}$); 135.9 (d, C₈, $J_{\text{C-F}}=3.75\text{Hz}$); 161.6 (d, C₁₇, $J_{\text{C-F}}=245.25\text{Hz}$); 162.5 (d, C₁₁, $J_{\text{C-F}}=245.25\text{Hz}$); 207.0, 213.4 (M-C≡O).

(4f) [1,7-DI(4'-TRIFLUOROMETILFENIL)-3,5-DIFERROCENIL-4-OXO-|O--{1|O-(4,7y):2(1-3y)}-HEPTA-1,4,6-TRIEN-1-ILO](PENTACARBONIL-1|²C,2|³C)DIHIERRO(Fe>Fe)



Sólido morado oscuro con punto de descomposición de 156-158 °C, (C₄₆H₃₀F₆Fe₄O₆) **P.M.** 1016 g/mol. **IR** (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm⁻¹) : 3088 (C_{ar}-H); 2041, 2003, 1985, 1969, 1956 (M-C≡O); 1731(C=C=O). **E.M.** (FAB⁺) m/z (%) : 960 (2) [M-2(C≡O)]⁺; 932 (3) [M-3(C≡O)]⁺; 904 (13) [M-4(C≡O)]⁺; 876 (28) [M-5(C≡O)]⁺, 764 (5) [M-Fe₂(CO)₅]⁺. **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 3.71 (d, 1H, H₇, *J*=12Hz); 4.25 (s, 5H, H₃₅₋₃₉); 4.37 (s, 3H, H_{31,34}, H_{32,33}); 4.46 (s, 7H, H₂, H₂₅₋₂₉, H_{32,33}); 4.55 (s, 1H, H_{22,23}); 4.70 (s, 1H, H_{22,23}); 4.78 (s, 1H, H_{21,24}); 5.18 (s, 1H, H_{21,24}); 6.02 (d, 1H, H₆, *J*=11.7Hz); 6.34 (d, 2H, H₁, *J*=12Hz); 7.00 (d, 2H, H_{16,18}, *J*=7.5Hz); 7.41 (d, 2H, H_{15,19}, *J*=7.8Hz); 7.55 (d, 2H, H_{10,12}, *J*=7.5Hz); 7.71 (d, 2H, H_{9,13}, *J*=7.8Hz). **RMN** ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) : 60.4 (C_{32,33}); 61.5 (C₇); 66.6 (C_{22,23}); 68.2 (C_{32,33}); 68.3 (C_{22,23}); 69.6 (C₃₅₋₃₉); 70.1 (C_{31,34}); 70.2 (C_{21,24}); 70.4 (C_{31,34}); 70.5 (C₂₅₋₂₉); 71.6 (C_{21,24}); 82.0 (C₃₀); 82.1 (C₂₀); 88.0 (C₆); 88.2 (C₃); 91.4 (C₂); 102.9 (C₅); 106.7 (C₁); 121.8 (C₄); 124.1 (q, C_{17a}, *J*_{CF}=270Hz); 124.2 (q, C_{11a}, *J*_{CF}=270Hz); 125.3 (C_{15,19}); 125.8 (q, C_{16,18}, *J*_{CF}=3.75Hz); 126.3 (d, C_{10,12}, *J*_{CF}=3.75Hz); 127.0 (C_{9,13}); 128.9 (q, C₁₇, *J*_{CF}=32.25Hz); 129.6 (q, C₁₁, *J*_{CF}=32.25Hz); 212.9, 219.1 (M-C≡O)