



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“REACTIVIDAD DE FERROCENILVINILCETENAS EN CONDICIONES
OXIDANTES”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

RAMÍREZ BELMÁN MARÍA GUADALUPE

No. de cuenta: 410023587

DIRECTORA

DRA. MARIA DEL CARMEN V. ORTEGA ALFARO

CO-ASESOR

M. en C. ALFREDO ROSAS SÁNCHEZ



MEXICO D.F, 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



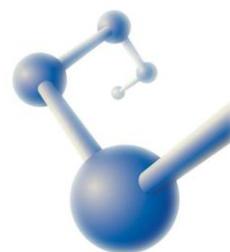
UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.

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. Ma. Del Carmen V. Ortega Alfaro y el Co-asesor M. en C. Alfredo Rosas Sánchez.



H. JURADO

| | |
|------------|---|
| PRESIDENTE | Q. Francisco Silva Flores |
| VOCAL | Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro |
| SECRETARIO | Dra. Eloísa Anleu Avila |
| SUPLENTE | Q.F.I María del Carmen Niño de Rivera Oyarzabal |
| SUPLENTE | Q. Martha Ortiz Rojas |

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por darme la oportunidad de re alizar mi sueño y seguir adelante en mi formación académica.

Al Instituto de Ciencias Nucleares

Por el apoyo brindado dentro de sus instalaciones durante este periodo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Por la beca, porque gracias a ello, fue posible mi estancia en este proyecto de investigación.

(No. de registro: 20737)

A la Dra. Ma. del Carmen V. Ortega Alfaro

Por permitirme formar parte de su grupo de investigación, y abrirme las puertas de un mundo desconocido para mí, por motivarme y sembrarme el hambre de ir un paso más allá. Por brindarme su apoyo en todo momento y por estar siempre ahí cuando uno toca a su puerta.

A su manera ha sido capaz de ganarse mi lealtad y admiración, así como sentirme en deuda con usted por todo lo recibido durante este tiempo.

Al Dr. José G. López Cortés

Por todo el apoyo que me ofreció durante mi estancia y por sus valiosas aportaciones para la realización de este trabajo.

A los miembros del H. Jurado

Por brindarme su tiempo y sus observaciones para mejorar este trabajo.

A los técnicos de los departamentos de Infrarrojo, Espectrometría de Masas, Q.F.B. Rocío Patiño, I.Q. Luis Velazco y Dr. Javier Pérez del Instituto de Química, además al Sr. Martín Cruz Villafañe del ICN. Por el apoyo técnico a la realización de esta tesis

A mis compañeros del laboratorio

Gracias por su ayuda; por hacerme sentir en casa y brindarme su amistad y así mismo por compartirme un poquito de su sabiduría y hacer de la ciencia algo divertido y lleno de pasión.

Gracias Jenny por enseñarme que los tropiezos son parte del camino; Morelia por ser una mujer brillante que inspira a los grandes logros; Cesar por esa peculiar forma de transmitir tu conocimiento; Byron por hacerme conocer el límite de mi paciencia; Diego porque eres una prueba de que si se quiere se puede; Vianney gracias por tu amistad; A los chicos de laboratorio de Inorgánica 4 por apoyarme en la caracterización de mis compuestos. Agradezco de corazón todas las atenciones que tuvieron hacía conmigo.

A Alfredo Rosas

Gracias por la dedicación que le diste a este trabajo, muchas gracias por esa complicidad y por todo tu apoyo, por la paciencia y las ganas de hacer bien las cosas, por los jalones de orejas, por compartirme tu conocimiento y por obligarme a ser mejor cada día. Gracias por brindarme tu amistad y tu comprensión por ser consejero y oído. Gracias por todo.

A mis guías académicos aquellos profesores que han dejado una huella en mí.

DEDICATORIAS

A DIOS

Que medio fuerza y fé para creer lo que me parecía imposible terminar.

A MIS PADRES

Indudablemente este trabajo se los dedico a ustedes Carmen Belmán y Antolino Ramírez. Gracias por confiar en mí; han sido unos padres ejemplares; su esfuerzo y sacrificio es lo que me ha impulsado a lograr mis metas.

A mi mamá por ser una guerrera de la vida; gracias por amarme, y respetarme por darme la libertad de equivocarme y darme la mano para levantarme. TE AMO MAMÁ.

A mi papá porque a pesar de la distancia que nos separa me has apoyado en todo y me has hecho entender el verdadero objetivo de tu ausencia. TE AMO PAPÁ
Los llevo siempre en mi corazón.

A TI HERMANA

Gracias por estar siempre en el momento indicado, por apoyarme en cada decisión y por ser mi estrellita en tiempos de oscuridad. ERES LA MEJOR TE AMO CLARIBEL.

MARISOL

Gracias por tu apoyo incondicional y por darme aliento para concluir mi meta. Gracias por inyectarle motivación y felicidad a mis días y por demostrarme que los sueños se hacen realidad. MUCHAS GRACIAS.

GRACIAS....

A Peluchin por ser mi amigo fiel de toda la vida.

...

*Le doy gracias a la vida,
por las cosas simples
y también por las complejas.
Por las alegrías, por las tristezas,
por los sueños logrados
y por lo que aún quedan por lograr.
pues eso me indica que aún tengo que avanzar.
Gracias por mi familia, por mis amigos, los reales
que son pocos y por los virtuales que son más .*

*Y también le agradezco al cielo por los que no son mis amigos,
porque ponen la diferencia y la reflexión en mi conciencia.
Gracias por las experiencias que he tenido
en este espacio de vida, de transitar presurosa
unas veces, a paso lento otras
saboreando mis vivencias.
Lloro y rio, sufro y gozo, y a pesar
de mis tristezas, soy feliz,
porque tengo tantas cosas*

*Porque lo material es de este mundo
y cuando me vaya no me llevaré nada
tengo amor, tengo confianza tengo
sentimientos fuertes
Gracias le doy a la vida.*

“Nunca dejarse abatir ni por los seres ni por los acontecimientos” Marie Curie

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

| | |
|-------------------|---|
| A | Ancha |
| Å | Amstrong |
| ATR | Attenuated Total Reflection |
| CCF | Cromatografía en capa fina |
| CDCl ₃ | Cloroformo deuterado |
| Cp | Ciclopentadienilo |
| Cp* | Pentametilciclopentadienilo |
| δ | Desplazamiento químico |
| d | Doblete |
| D | Debye |
| DCC | Diciclohexilcarbodiimida |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| E ⁺ | Electrófilo |
| Et | Etilo |
| Et ₂ O | Diethyl éter |
| eq | Equivalente |
| eV | Electronvolt |
| 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 | Espectroscopia de infrarrojo |
| J | Constante de acoplamiento |
| K | Kelvin |
| kcal | Kilocalorías |

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

| | |
|------------------|--|
| 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 |
| nBu | Butilo |
| NEt ₃ | Trietilamina |
| nm | nanómetro |
| Np | Neopentilo |
| Nu ⁻ | Nucléofilo |
| OM | Orbital Molecular |
| Ph | Fenilo |
| ppm | Partes por millón |
| Rf | Retention factor |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| s | Singulete |
| sa | Singulete ancho |
| t | Triplete |
| tBu | Terbutilo |
| THF | Tetrahidrofurano |
| TMS | Tetrametilsilano |
| v | Número de onda |
| UV | Ultravioleta |

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| 1.-INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 2.-ANTECEDENTES..... | 2 |
| - Condensación aldólica..... | 2 |
| - Condensación Claisen-Schmidt..... | 3 |
| - Compuestos organometálicos..... | 5 |
| - Carbonilos metálicos..... | 5 |
| - Ligantes en complejos organometálicos..... | 8 |
| - Modo de enlace η^2 y η^4 | 9 |
| - Cumúlenos..... | 11 |
| - Cetenas..... | 12 |
| - Métodos de Síntesis de cetenas..... | 14 |
| - Reactividad de cetenas..... | 15 |
| - Reacciones de adición..... | 15 |
| - Reacciones de cicloadición de cetenas..... | 16 |
| - Reacciones pericíclicas..... | 18 |
| - Reacciones electrocíclicas de vinilcetenas..... | 18 |
| - Vinilcetenas coordinadas a fragmentos metálicos..... | 19 |
| 3.-PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 22 |
| 4.-OBJETIVOS..... | 23 |
| 5.-ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 25 |
| - Síntesis de ferrocenilcetonas α,β -insaturadas..... | 25 |
| - Síntesis de complejos tetracarbonil[η^2 -(1-ferrocenil-3-arylprop-2E-en-1-ona) hierro (0)..... | 33 |
| - Síntesis de complejos tricarbonil[η^4 -(3-aryl-1-ferrocenil-vinilcetenas)] hierro (0)..... | 40 |
| - Evaluación de complejos tricarbonil[η^4 -(3-aryl-1-ferrocenilvinilcetenas)] hierro (0) frente a agentes oxidantes..... | 46 |
| 6.-CONCLUSIONES..... | 56 |
| 7.-SECCIÓN EXPERIMENTAL..... | 57 |
| 8.-ANEXO. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos sintetizados..... | 70 |
| 9.- BIBLIOGRAFIA..... | 77 |

1.-INTRODUCCIÓN

La química organometálica es una de las áreas más importantes de la química contemporánea que se ocupa de los compuestos que tienen un fragmento orgánico unido a un metal a través de un enlace directo metal-carbono.

En la actualidad, la química organometálica constituye un puente importante entre la química orgánica clásica y la química inorgánica, pues sus fundamentos están basados en el estudio de complejos metálicos y su interacción con una gran variedad de moléculas orgánicas. Numerosas rutas de síntesis, empleadas en la industria, están basadas en reacciones que involucran distintos compuestos organometálicos y continuamente se investigan y desarrollan nuevos procesos que involucran a este tipo de especies.

En este contexto, las transformaciones que se llevan a cabo empleando complejos carbonílicos de hierro, como $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, y su coordinación frente a sistemas α,β insaturados para generar complejos de tipo η^2 y η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$ ha sido de gran interés, prestando especial atención a su reactividad frente a una gran cantidad de nucleófilos.

Una de las aplicaciones más importantes que presentan los complejos carbonilhierro se enfoca en su uso como estabilizadores de especies altamente reactivas, como las cetenas. Debido a esto, un gran número de investigadores han enfocado su trabajo al estudio y aplicación de estos intermediarios, por lo que a la fecha existen diversas líneas de investigación dirigidas al diseño de nuevos métodos de síntesis y al estudio de su reactividad cuando se encuentran coordinadas a diversos metales.

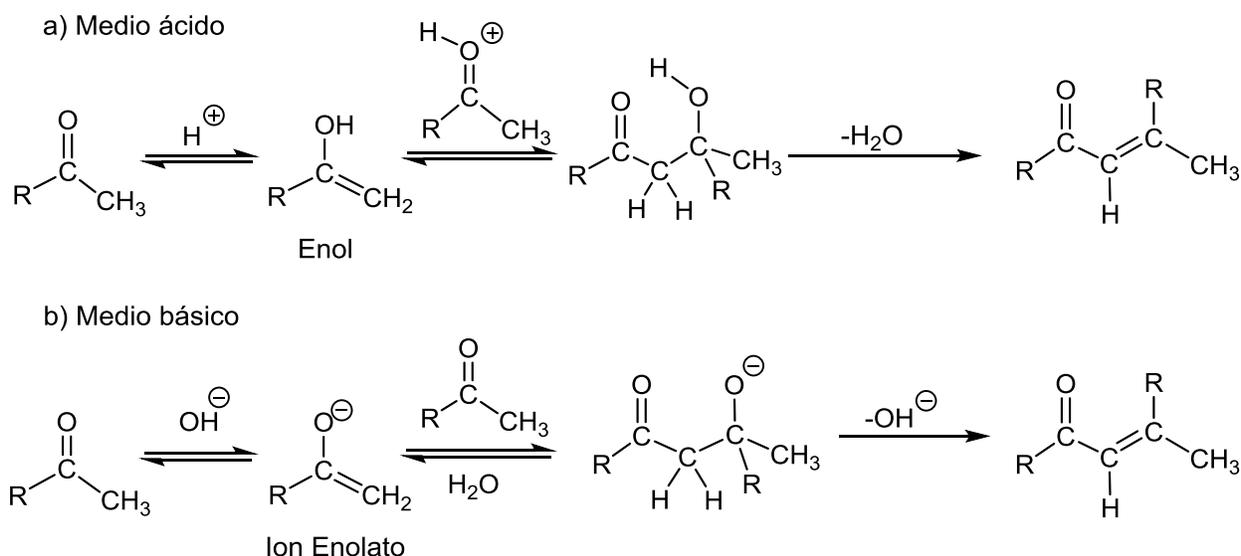
Como parte del estudio enfocado a evaluar la reactividad de vinilcetenas que contienen en su estructura al ferroceno y diferentes anillos aromáticos, en este trabajo se informa la síntesis de complejos η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ de cetonas α,β -insaturadas su reactividad frente con MeLi/CO para generar complejos η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ de vinilcetena y un estudio de la reactividad de estos complejos de hierro (0) frente a agentes oxidantes para generar ciclobutenonas 2,4-disustituidas.

2.-ANTECEDENTES

Las reacciones químicas son aquellas que involucran una o más especies, llamadas reactivos, que al entrar en contacto se transforman, cambiando su estructura molecular y sus propiedades, formando nuevas entidades químicas denominadas productos. Aunque la diversidad de reacciones es enorme, en química orgánica las reacciones de condensación aldólica presentan una alta utilidad sintética.¹

-Condensación Aldólica

La condensación aldólica suele definirse como la reacción entre dos compuestos carbonílicos, generalmente aldehídos y/o cetonas, para dar lugar a la formación de un aldol. Éste último en ocasiones puede ser aislado, pero comúnmente suele deshidratarse originando un nuevo compuesto carbonílico α,β -insaturado. Una reacción de condensación aldólica se puede llevar a cabo tanto en medio básico como en medio ácido (Esquema 1).²



Esquema 1. Reacción general de condensación aldólica en a) medio ácido y b) medio básico.

¹ Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5a edición, **1989**, Longman, p. 1033.

² Cox, P.A en *The instant notes series Inorganic Chemistry*, 2a edición. Springer, Nueva York, **2000**, Vol. I, Cap. 2 y 3.

El fundamento químico de este tipo de reacciones se basa en la acidez de los hidrógenos que se encuentran en posición α al grupo carbonilo, los cuales pueden ser removidos bajo condiciones apropiadas (Figura 1).

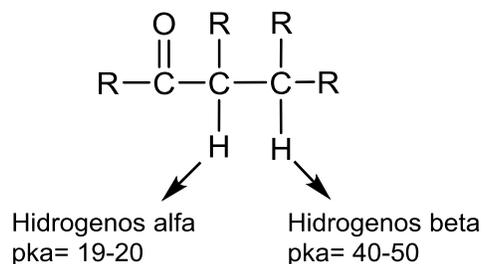
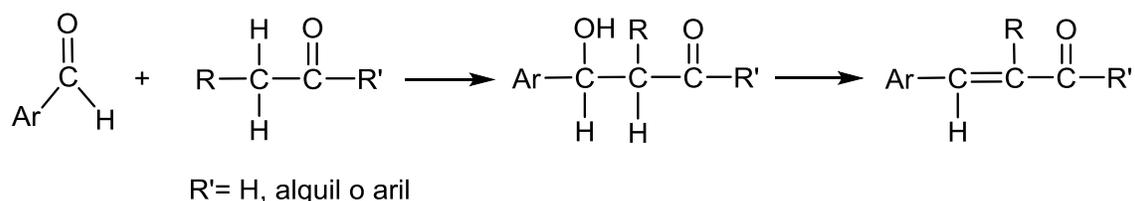


Figura 1. Acidez de los hidrógenos α y β al carbonilo.

-Condensación Claisen-Schmidt

La condensación de Claisen-Schmidt, también llamada condensación aldólica mixta, involucra la participación de dos compuestos carbonílicos diferentes.³ Comúnmente este tipo de condensación se lleva a cabo haciendo reaccionar alquilcetonas o alquilaldehídos con aldehídos aromáticos para la obtención de cetonas α,β -insaturadas (Esquema 2). En esta condensación, la deshidratación es especialmente favorable debido a que la enona resultante se encuentra en conjugación con el anillo aromático.⁴



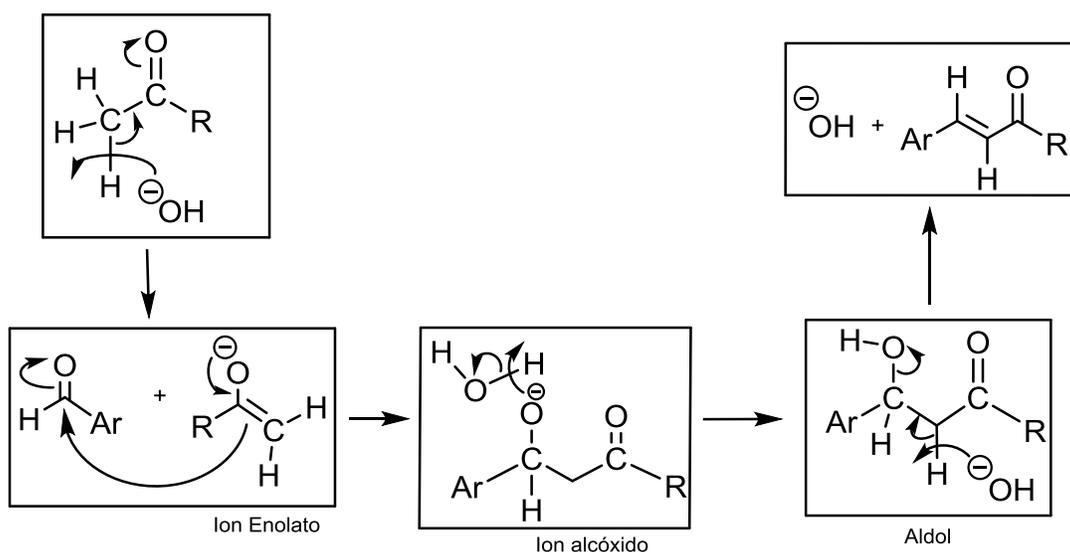
Esquema 2. Reacción general Claisen-Schmidt.

De la misma manera que la condensación aldólica, la condensación de Claisen-Schmidt puede ser catalizada en medio ácido o medio básico en condiciones homogéneas.

³ McMurry, J. *Química Orgánica*, 7a edición. México, International Thomson Editores, **2008**, p. 937.

⁴ Carey, F. A; R. J. Sundberg. *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*. 5a edición. Ed. Springer, New York, **2007**, p. 685.

La condensación Claisen-Schmidt es útil con bases fuertes, como NaOH, cuando uno de los reactivos carece de hidrógenos α y por lo tanto no puede sufrir autocondensación. Es posible evitar reacciones colaterales si el reactivo que posee hidrógenos α es adicionado lentamente sobre la mezcla de la base y el compuesto carbonílico carente de este tipo de hidrógenos. Empleando estas condiciones, la concentración del primer reactivo en la mezcla de reacción será siempre baja y la mayor parte se encontrará como ion enolato. La reacción principal que tendrá lugar es aquella entre el ion enolato formado y el reactivo carente de hidrógenos α , conduciendo a la formación de un único compuesto carbonílico α,β -insaturado. El mecanismo de reacción para la condensación Claisen-Schmidt catalizada por base se muestra en el Esquema 3.



Esquema 3. Mecanismo de reacción de la condensación Claisen-Schmidt catalizada por base.

Dadas las características estructurales de estos compuestos, es posible emplearlos como ligandos frente a distintos metales de transición, lo que permite obtener complejos organometálicos con aplicaciones sintéticas interesantes.

-Compuestos Organometálicos

Un compuesto organometálico se caracteriza por tener al menos un enlace carbono-metal y en general puede formarse con cualquier elemento metálico. Sin embargo, los que involucran a metales de transición son los principales debido a su mayor estabilidad, a la variedad de arreglos estructurales que tienen y a su aplicación en diferentes áreas como síntesis orgánica, catálisis homogénea, ciencia de materiales, etcétera.

Los metales de transición son los elementos con orbitales *d* parcialmente llenos y poseen una amplia gama de estados de oxidación. Dichos orbitales atómicos son los que participan en la formación de enlaces con fragmento orgánicos para generar los correspondientes compuestos organometálicos. En estos compuestos, el metal está rodeado por ligantes y el número máximo permitido para cualquier metal, en cualquier estado de oxidación, se determina por la regla de los 18 electrones.⁵

La regla de los 18 electrones nos dice que cuando un metal alcanza una configuración llena en la capa externa poseerá 18 electrones en los orbitales de valencia, lo que da lugar a una configuración cerrada y estable. Esta regla tiene la ventaja de ser la misma para todas las filas de la tabla periódica y se cumple con la mayoría de los compuestos organometálicos, por lo cual se considera un método eficaz para la predicción de fórmulas de compuestos estables.⁶

-Carbonilos Metálicos

Uno de los ligantes más comúnmente utilizado en química organometálica es el monóxido de carbono (CO). Una descripción de los orbitales moleculares del CO muestra la existencia de un par de electrones de no enlace (HOMO) y la existencia de niveles de energía degenerados π^*

⁵ Crabtree, R. H. *Química Organometálica de los Metales de Transición*, 2a edición, Wiley-Interscience Publication, Nueva York, **1994**, Capítulo 5.

⁶ Huheey, J. *Principios de Estructura y Reactividad Química Inorgánica*. Alfa-Omega, 4a edición. Nueva York, **1997**, p. 664.

(LUMO)⁷ (Figura 2). El CO tiene pares de electrones de no enlace tanto en el átomo de carbono como en el átomo de oxígeno, con los electrones del carbono a mayor energía (Figura 3).⁶

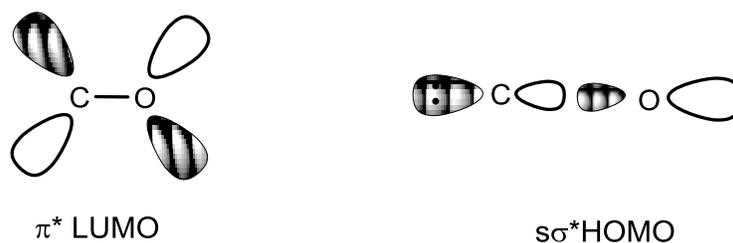


Figura 2. Representación de los orbitales moleculares en el monóxido de carbono.

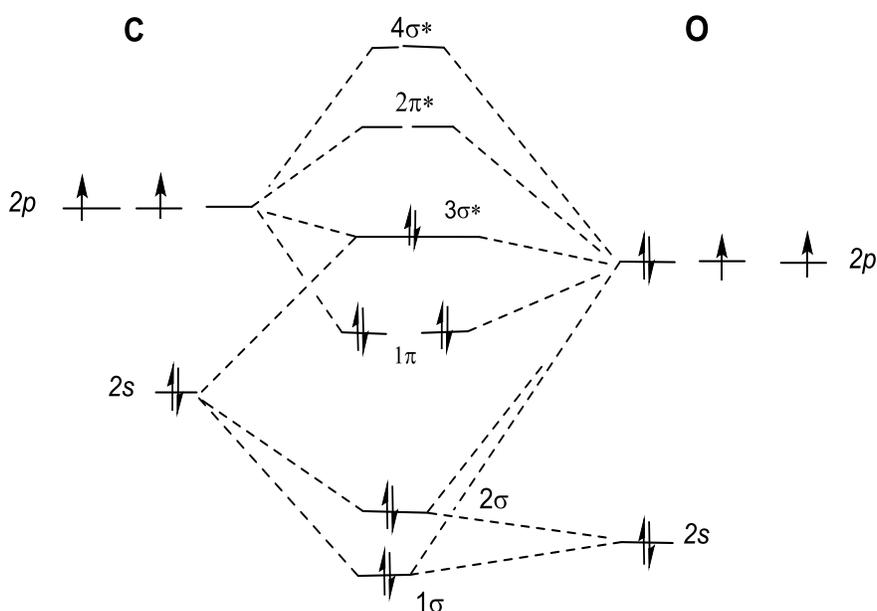


Figura 3. Diagrama de niveles de energía para los orbitales moleculares del monóxido de carbono.

⁷ Bochman, M. *Organometallics 1 Complexes with transition metal-carbon σ -bonds*, Oxford University Press, 1994, p. 10.

El orbital HOMO del monóxido de carbono puede traslaparse con un orbital d vacío del metal de transición para formar un enlace σ , donde el par de electrones del ligante es donado al átomo metálico. Este enlace es complementado por un segundo enlace π donde un orbital d ocupado del metal, puede traslaparse con el orbital vacío π^* de antienlace del CO (Figura 4)⁸

La donación de electrones del metal al ligante es conocida como retrodonación, dado que la transferencia de electrones metal-ligante es la opuesta a la normalmente conocida ligante-metal. La simetría del traslape es claramente tipo π , de ahí se conoce como retrodonación π .⁹

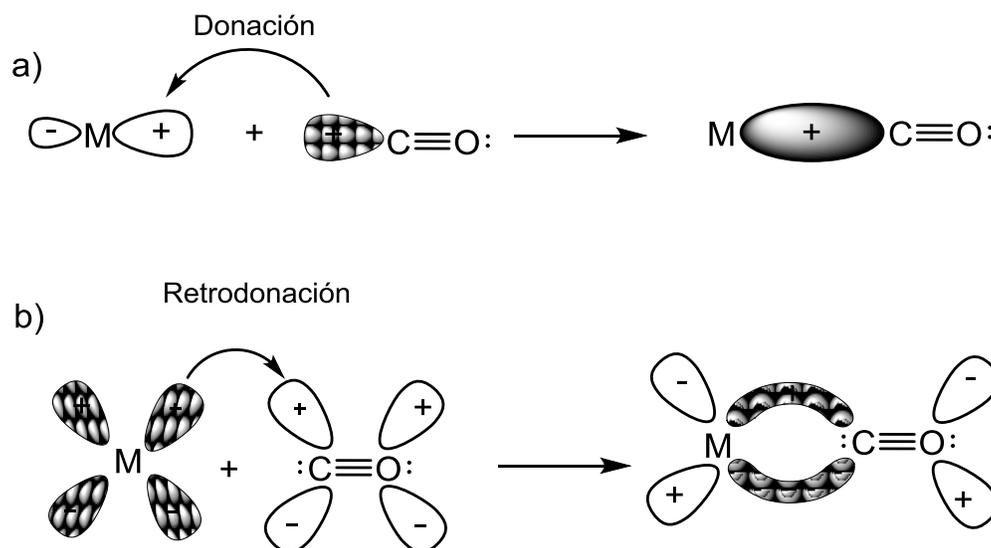


Figura 4. Formación del enlace a) σ del CO con el metal y b) retrodonación π . (Los orbitales llenos del metal y del carbonilo se muestran sombreados).

La magnitud de la retrodonación π en los carbonilos metálicos es variable debido a que la densidad electrónica sobre el metal es afectada por diversos factores, tales como la naturaleza de los ligantes unidos al átomo metálico. El enlace σ entre el metal de transición y el CO es débil, por lo que se requiere que esté presente una cantidad significativa de densidad electrónica en la retrodonación π para asegurar una estabilidad en el complejo resultante.⁸

⁸ King, B. *Transition Metal Organometallic Chemistry. An Introduction*, Academic press, **1969**.

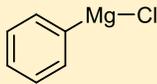
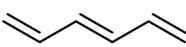
⁹ Cotton, A. F. Wilkinson. *Advance Inorganic Chemistry: A Compressive Text*, 5a edición. John Wiley and Sons, **1988**, New York, p. 685.

La gran capacidad del ligante CO para aceptar retrodonación de densidad electrónica π , es la responsable de la estabilidad de los carbonilos metálicos con estados de oxidación de cero (neutros) o negativos (carbonilos aniónicos).¹⁰

-Ligantes en complejos organometálicos

Los ligantes que se encuentran en los compuestos organometálicos de los metales de transición se clasifican de acuerdo a la hapticidad (η^x) y al número de electrones. Los símbolos η^x indican la hapticidad del ligando, o sea el número de átomos del ligando que se enlazan simultáneamente al centro metálico.⁹ Para los ligantes, la hapticidad y el número de electrones frecuentemente varía, ya que el número de electrones no es siempre igual a la hapticidad.² El número de electrones en un ligante indica la cantidad de electrones con los que el ligante contribuye para que se forme él, o los enlaces carbono-metal en el complejo organometálico. Esto es útil para la aplicación de la regla de los 18 electrones.⁵

Tabla 1. Hapticidad de algunos ligantes representativos de compuestos organometálicos.¹¹

| η^x | TIPO DE LIGANTE | TIPO | EJEMPLO | # e ⁻ (METODO IÓNICO) |
|----------|-------------------------------------|---------|--|----------------------------------|
| η^1 | Alquilos σ arilos | Anión | $\text{H}_3\text{C}-\text{Li}$  | 2 e ⁻ |
| η^2 | Alquenos Carbenos | Neutros |   | 2 e ⁻ |
| η^3 | π - alilos | Anión |  | 4 e ⁻ |
| η^4 | Dienos Conjugados | Neutro |  | 4 e ⁻ |
| η^5 | Pentadienilos Ciclopentadienilos | Anión |    | 6 e ⁻ |
| η^6 | Trienos Arenos | Neutro |   | 6 e ⁻ |

¹⁰ Austruc, D. *Organometallics Chemistry and Catalysis*, Springer. Berlin **2007**, p. 42.

¹¹ Davies, S.G. en *Organotransition Metal Chemistry Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Alemania, **1982**. Vol. 2.

Existen casos en los que el enlace M-L se forma por donación de los electrones de un ligante insaturado en lugar de un par libre de un átomo al metal. A estos ligantes se les denomina ligantes π -donadores, como en el caso de los complejos de alquenos coordinados a un metal.

-Modo de enlace en complejos η^2 y η^4

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

El efecto de elongación del enlace C-C, se debe en gran medida a la capacidad retrodonadora del metal, que se produce sobre el orbital antienlazante π^* C=C y también al enlace σ M-alqueno que debilita al enlace π C=C, debido a la transferencia parcial de electrones del alqueno al metal. (Figura 5)

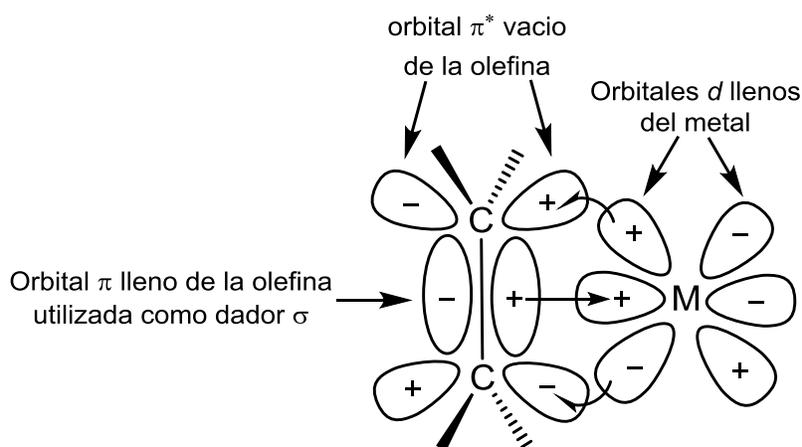


Figura 5. Modelo de enlace entre una olefina y un metal de transición.

Cuando hay una coordinación al metal, frecuentemente se invierte la reactividad química del alqueno, disminuyendo la carga del ligante y provocando que los alquenos sean muy susceptibles a ataques nucleófilicos y más resistentes a ataques electrofílicos. El metal actúa activando al alqueno o protegiéndolo dependiendo de los reactivos involucrados.⁵

Según las características del metal existen dos tipos de interacciones. Cuando el metal es débilmente básico, la reducción del orden de enlace será pequeña y la retrodonación π será

minina (comportamiento L). Si el metal es muy básico, el orden de enlace puede reducirse a casi un enlace simple, ya que la distancia C-C del alqueno es mucho más grande y suele llamarse metalaciclopropano en un caso extremo (comportamiento X_2)⁵ (Figura 6).

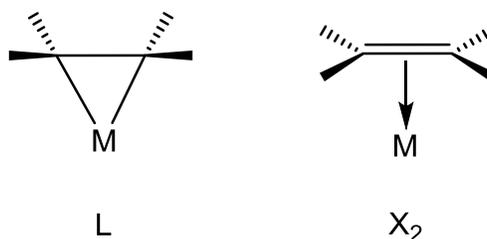


Figura 6. Modo de enlace de los complejos η^2 .

Por otra parte, los complejos η^4 se forman a partir de dienos o heterodienos conjugados, que suelen actuar como ligantes que ceden $4e^-$. Se consideran dos modos de coordinación, la primera con una retrodonación modesta (comportamiento L_2) y la segunda que corresponde a una retrodonación extensa (comportamiento LX_2). En los dienos los sustituyentes de los carbonos se apartan de 20° a 30° del plano del ligante, permitiendo que los orbitales p se traslapen con mayor eficiencia con el metal (Figura 7).



Figura 7. Modo de enlace de los complejos η^4 .

Dado que en su estructura las cetonas α,β -insaturadas 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 η^2 -(trans-1,2-

dibenzoiletileno)tetracarbonil hierro (0),¹² en el cual sólo se observa la coordinación del doble enlace C=C (Figura 8).

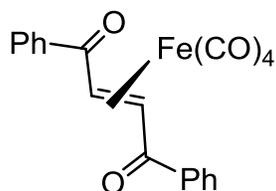


Figura 8. Estructura de complejos de tipo η^2 hierro (0).

Sin embargo, la coordinación de estos compuestos no se limita al modo anterior. De igual forma, estos ligantes se pueden coordinar hacia centros metálicos a través del sistema conjugado, C=C-C=O; por ejemplo, los complejos (Figura 9).¹³

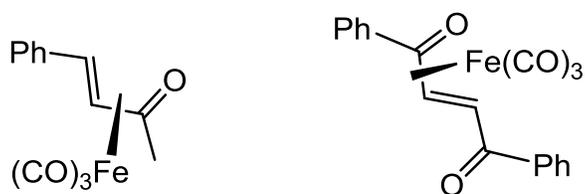


Figura 9. Estructura de complejos tricarbonil(η^4 -benzilideneacetona) hierro (0).

-Cumúlenos

Los cumúlenos son una clase de compuestos, que contienen dos o más enlaces dobles acumulados. A diferencia de los alcanos y la mayoría de los alquenos, los cumúlenos tienden a presentar estructuras bastante rígidas (Figura 10).

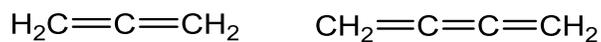


Figura 10. Ejemplos de moléculas de la familia de cumúlenos.

¹² Álvarez-Toledano, C.; Hernández-Ortega, S.; Bèrnes, S.; Gutiérrez-Pérez, R.; García-Mellado, O. J. *Organomet. Chem.* **1997**, 49.

¹³ Knolker, H. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2941 y referencias ahí citadas.

Los heterocumulenos son derivados de dienos acumulados en donde uno o más átomos de carbono son reemplazados por algún heteroátomo, comúnmente oxígeno, nitrógeno o azufre (Figura 11).

El patrón distintivo de enlace en los cumúlenos y heterocumulenos, consiste en un átomo central, generalmente carbono, con hibridación sp y su unión, mediante dos dobles enlaces, a otros átomos con hibridación sp o sp^2 , dentro de los cuales se encuentra por ejemplo el dióxido de carbono, CO_2 .

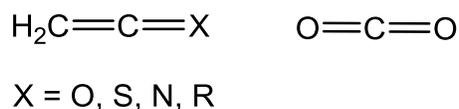


Figura 11. Tipos de Heterocumulenos.

-Cetenas.

Las cetenas son heterocumulenos en donde coexisten una olefina y un grupo carbonilo, con un átomo de carbono sp común a ambas funciones (Figura 12). Las cetenas son intermediarios de reacción que se preparan comúnmente *in situ*, a partir de los precursores apropiados, cuando su uso es indispensable en alguna transformación.

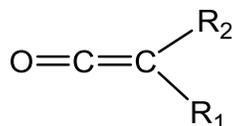


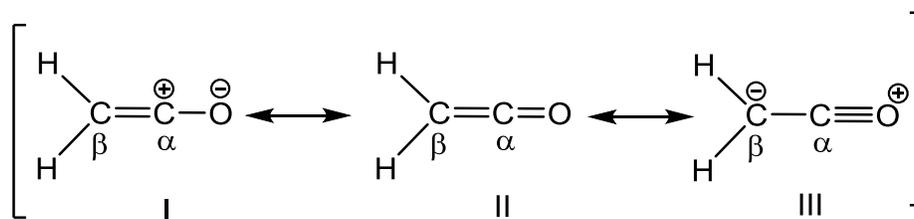
Figura 12. Estructura de Cetena.

Desde su descubrimiento en 1905 por H. Staudinger,¹⁴ las cetenas han sido ampliamente estudiadas y se han convertido en materia prima para una gran variedad de compuestos de

¹⁴ Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1911**, *44*, 1619.

interés, desde la producción industrial de ácido acético y anhídrido acético,¹⁵ hasta su uso en la obtención de un gran número de productos con alto nivel de importancia en la industria.¹⁶

Las cetenas se encuentran en resonancia con la forma zwitteriónica III, en la que el átomo de oxígeno tiene una carga positiva y el átomo de carbono- β presenta una carga negativa (Esquema 4).



Esquema 4. Estructuras resonantes de una cetena.

Debido a su alta reactividad, las cetenas son poco estables y difícilmente pueden ser aisladas y caracterizadas apropiadamente. Sin embargo, se ha observado que el uso de diversos metales de transición logran estabilizar exitosamente a este tipo de especies, dentro de los cuales se pueden mencionar al hierro, cobalto, tungsteno, manganeso y vanadio, entre otros Figura 13.¹⁷

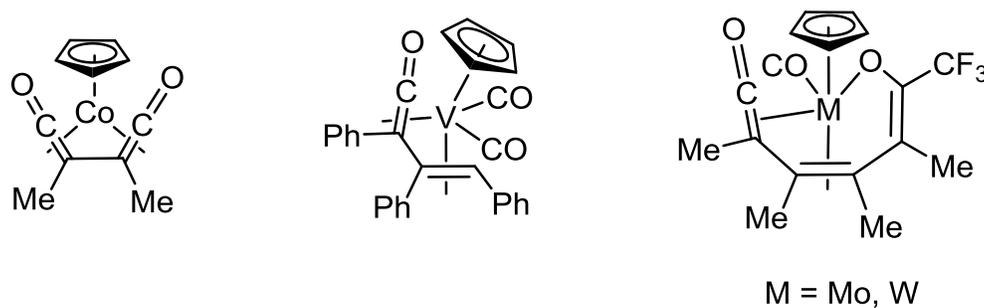


Figura 13. Cetenas estabilizadas por metales de transición.

¹⁵ Williams, J. W.; Hurd, C. D. *J. Org. Chem.* **1940**, *5*, 122.

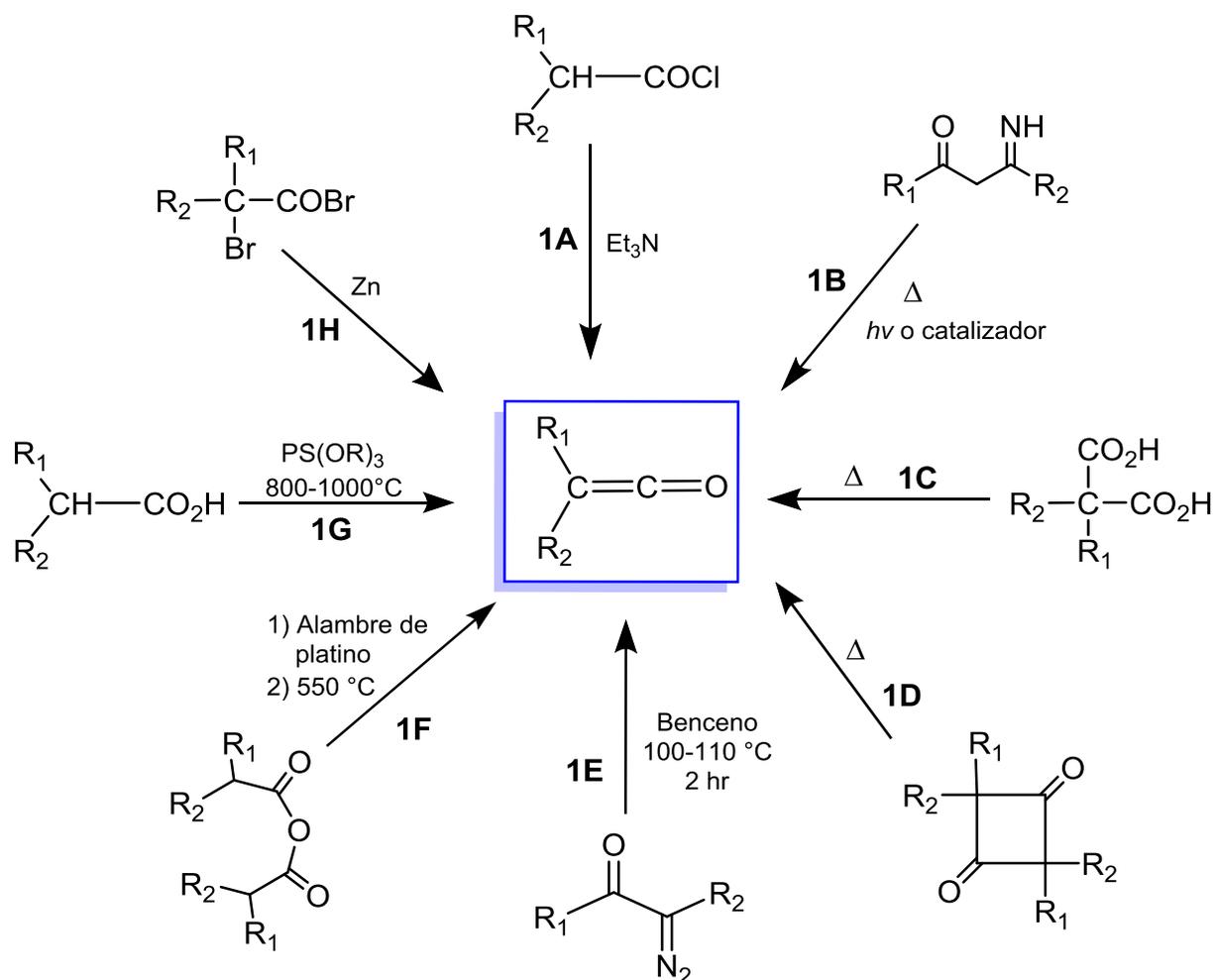
¹⁶ a) Perrin, C. L.; Arrhenius, T. J. *Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5249.

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

¹⁷ a) Jens, K. J.; Weiss, E. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2469. b) Templeton, J. L.; Herrick, R. S.; Rusick, C. A.; McKenna, C. E.; McDonald, J. W.; Newton, W. E. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1383. c) Jewell, C. F.; Liebeskind, L. S.; Williamson, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6715.

-Métodos de síntesis de cetenas

La formación de cetenas puede ser realizada por una amplia variedad de métodos, entre ellos, los comúnmente empleados son: la eliminación de cloruro de hidrógeno a partir de cloruros de ácido que contienen hidrógenos α ; la transposición de Wolf de α -diazocetonas y la reducción de haluros de α -haloácidos con zinc, entre otros (Esquema 5).¹⁸



Esquema 5. Métodos de síntesis de cetenas (1A¹⁹, 1B, 1C, 1D²⁰, 1E²¹, 1F²², 1G, 1H²³).

¹⁸ Cano Calderón, Carlos. *Nuevas reacciones del complejo tricarbonil[fenil-(2-feniletetil)cetena] de Fe(0)*. Tesis de doctorado. UNAM, 1993.

¹⁹ Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1911**, 44, 1619.

²⁰ Andreades, S.; Carlson, H. D. *Org. Synth.* **1973**, 5, 679.

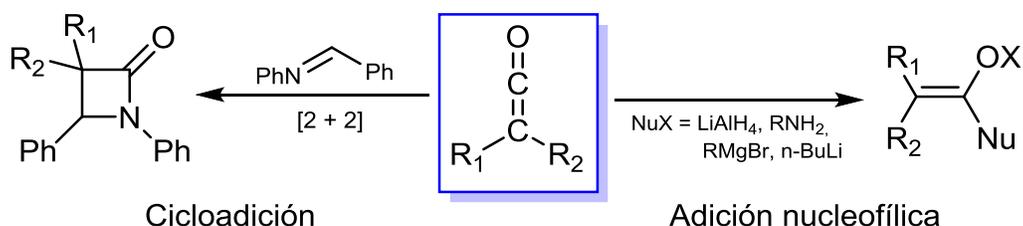
²¹ Smith, L. I.; Hoehn, H. H. *Organic Syntheses, Vol. III*; Horning, E. C., Ed. Wiley, New York, **1955**, pp. 356–358.

²² Wilsmore, N. T. M. *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 1938.

²³ a) Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1905**, 38, 1735. b) Hanford, W. E.; Sauer, J. C. *Org. React.*; Wiley, New York, **1946**, Vol. 3, pp. 108–140.

-Reactividad de cetenas

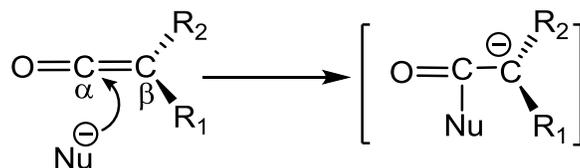
En cuanto a su reactividad, las cetenas pueden experimentar diferentes tipos de reacciones; entre las que se encuentran las reacciones de cicloadición y las reacciones de adición nucleofílica (Esquema 6).



Esquema 6. Reacciones de adición nucleofílica y de cicloadición en cetenas.

-Reacciones de adición

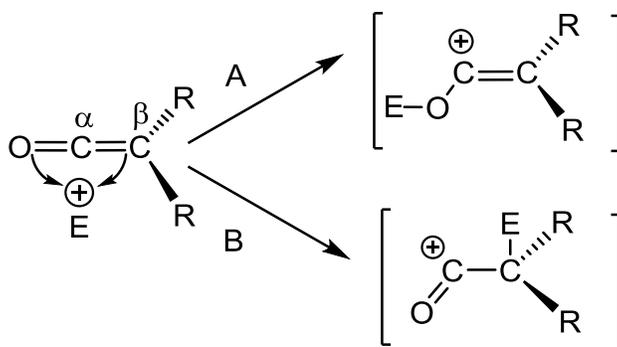
Las adiciones nucleofílicas ocurren principalmente en el carbono α de las cetenas, debido a que dicho átomo presenta una marcada deficiencia electrónica (Esquema 7).²⁴



Esquema 7. Adición nucleofílica en cetenas.

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

²⁴ a) Orr, R. K.; Calter, M.A. *Tetrahedron* **2003**, 59, 3545. b) Borrmann, D.; Wegler, R. *Chem.Ber.* **1996**, 99, 1245. c) Borrmann, D.; Wegler, R. *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1575.



Esquema 8. Adición electrofílica en cetenas.

La diferencia entre ambas adiciones se encuentra en las cargas opuestas de los iones intermediarios. En la adición nucleofílica se genera una carga negativa, por lo que los sustituyentes en la cetena generalmente son grupos que atraen densidad electrónica y por lo tanto desactivan al doble enlace C=C. En el caso de la adición electrofílica, la carga del ion intermediario es positiva, por lo que los sustituyentes en la cetena deben ser grupos que activan el doble enlace.²⁵

-Reacciones de cicloadición de cetenas

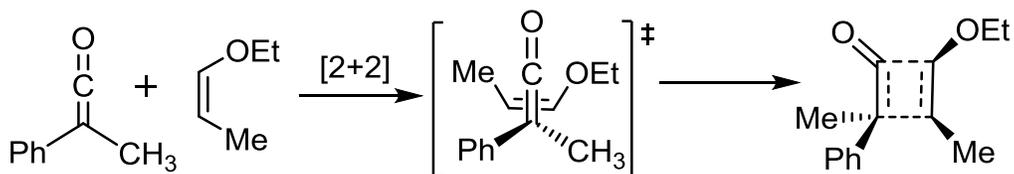
Debido a la presencia del doble enlace C=C, las cetenas pueden participar también en reacciones de cicloadición, comúnmente [2+2].

En reacciones de cicloadiciones [2+2], a diferencia de los alquenos, las cetenas pueden alinearse antarafacialmente frente a dobles enlaces debido a la presencia del sistema cumulénico; por lo tanto, la geometría supra-antara requerida para la *vía* concertada térmica se puede lograr con este tipo de especies para dar lugar a la formación de ciclobutenonas.²⁶ Esta geometría tiene como consecuencia que el sustituyente más voluminoso en la cetena termine en la cara del anillo de ciclobutanona más estéricamente impedida, debido a que en el estado de transición, los sustituyentes pequeños apuntan en dirección del alqueno (Esquema 9).²⁷

²⁵ Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Química Orgánica*. 8a edición. Pearson and Adison Wesley, Boston, **1998**, p. 370.

²⁶ Moore, H. W.; Wilbur, D. S. *J. Org. Chem.* **1980**, *22*, 4483.

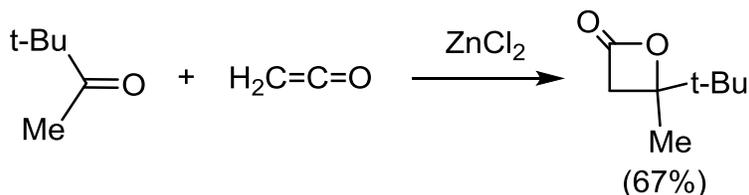
²⁷ Rey, M.; Roberts, S.; Dieffenbacher, A.; Dreiding, A. S. *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*.



Esquema 9. Cicloadición [2+2] en cetenas.

Sustituyentes electroattractores en la cetena y electrodonadores en el alqueno favorecen la reacción,²⁸ pero cetenas disustituidas reaccionan lentamente debido al impedimento estérico.²⁹

Adicionalmente, las cetenas pueden reaccionar con aldehídos y cetonas mediante una reacción de cicloadición [2+2] para dar β -lactonas; sin embargo, es necesario usar un ácido de Lewis para que catalice el proceso, a no ser que el carbonilo posea algún buen grupo electroattractor como sustituyente (Esquema 10).³⁰



Esquema 10. Cicloadición [2+2] para dar β -lactonas.

Las reacciones de cicloadición [2+2] han sido ampliamente empleadas en la síntesis de compuestos β -lactámicos y recientemente se han desarrollado un gran número de estudios explorando el efecto de los sustituyentes de la cetena generada *in situ* al reaccionar con diferentes iminas, así como de sus productos de reacción.²⁴

²⁸ Isaacs, N. S.; Stanbury, P. F. *J. Chem. Soc. D* **1970**, *17*, 1969.

²⁹ Huisgen, R.; Mayr, H. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2965.

³⁰ Metzger, C.; Borrmann, D.; Wegler, R. *Chem. Ber.* **1967**, *100*.

-Reacciones pericíclicas

Las reacciones pericíclicas son aquellas que tienen un estado de transición cíclico y los enlaces se rompen y se forman de forma concertada. Es posible clasificar este tipo de reacciones en cuatro grupos: cicloadición, electrocíclicas, transposición sigmatrópica y transferencia de grupo (Figura 14).³¹

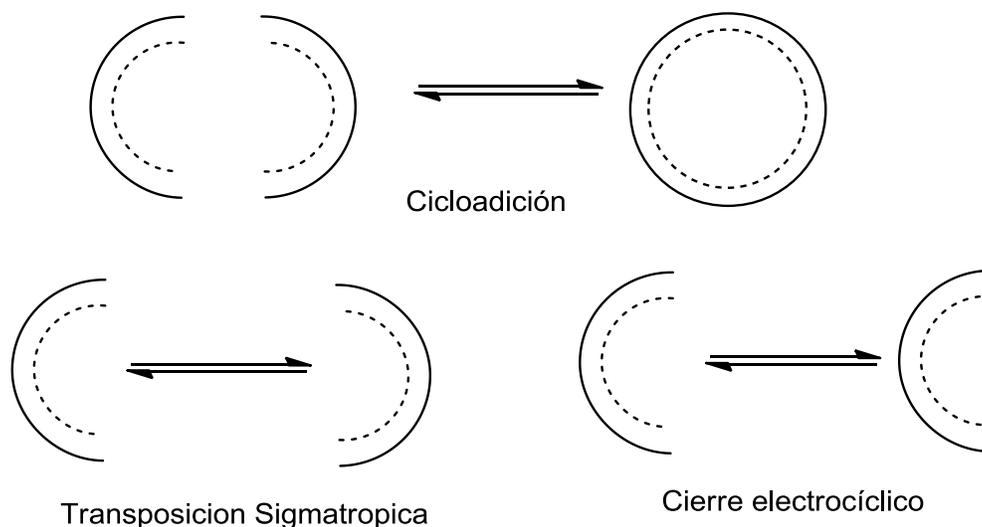


Figura 14. Clasificación de reacciones pericíclicas.

-Reacciones electrocíclicas de vinilcetenas

Una reacción electrocíclica implica la formación concertada de un enlace σ entre los dos extremos de un sistema lineal π conjugado, o la reacción inversa en la que el enlace σ se rompe para producir un sistema π conjugado lineal. Lo anterior da como resultado un proceso de cierre de anillo o un proceso de apertura de anillo, respectivamente (Figura 15). El número de electrones π involucrados en las reacciones electrocíclicas es generalmente indicado al nombrar este tipo de reacción.

³¹ Fleming, I. *Reacciones pericíclicas*. Oxford Science Publications, Cambridge, **1998**, pp. 1-6, 57-60.



Figura 15. Reacciones electrocíclicas.

Para el caso de vinilcetenas, el sistema conjugado presente en su estructura puede participar en reacciones electrocíclicas de 4π electrones para formar ciclobutenonas, así como en la reacción inversa, es decir, se puede llevar a cabo la apertura de ciclobutenonas para generar vinilcetenas (Figura 16). Sin embargo, debido a su baja estabilidad, estas especies han sido poco estudiadas.

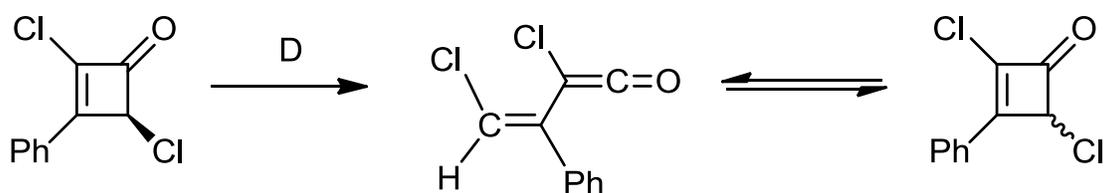


Figura 16. Reacción electrocíclica de vinilcetenas.

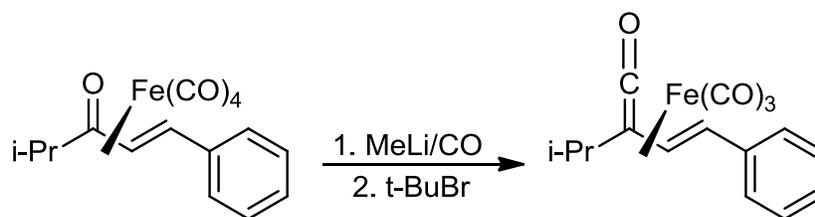
-Vinilcetenas coordinadas a fragmentos metálicos

Diversas investigaciones han mostrado la estabilidad que confiere la coordinación del fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ a una vinilcetena.³²

En 1991, Susan E. Thomas mostró que al tratar complejos $(\eta^4\text{-vinilcetonas})\text{Fe}(\text{CO})_3$ con MeLi bajo atmósfera de CO , se obtienen los correspondientes complejos de vinilcetenas (Esquema 11).³³

³² a) Newton, M. G.; Pantaleo, N. S.; King, R. B.; Chu, C. K.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 10. b) Binger, P.; Cetinkaya, B.; Kruger, C. K. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 63.

³³ Alcock, N. W.; Richards, C. J.; Thomas, S. E. *Organometallics.* **1991**, 10, 231.



Esquema 11. Vinilcetenas a partir de complejos η^4 -[Fe(CO)₃].

Sin embargo, a pesar de que esta metodología permite obtener vinilcetenas de manera estable, hasta la fecha es poca la investigación que se ha realizado en cuanto a la reactividad de este tipo de especies.

Recientemente, el grupo de investigación de la Dra. Ortega-Alfaro desarrolló una nueva metodología para sintetizar ferrocenilvinilcetenas como complejos estables de hierro (0).³⁴

Esto permitió obtener información espectroscópica para esta clase de intermediarios, que hasta hace algunos años se habían predicho teóricamente como especies imposibles de sintetizar. Así mismo, se evaluó la reactividad de una familia de complejos η^4 -[1-ferrocenil-3-arylvinilcetenas]tricarbonilhierro en condiciones térmicas, observando la formación de nuevos complejos dinucleares de hierro (Figura 17).³⁵

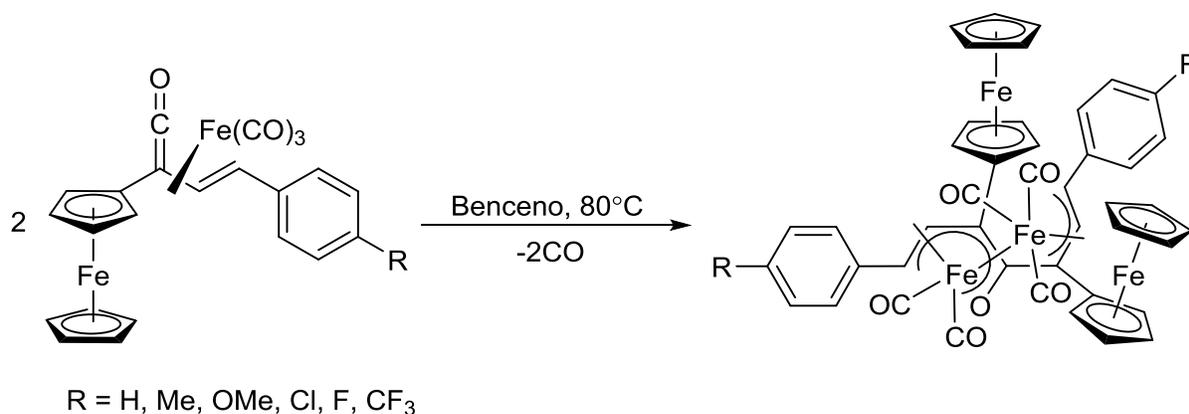


Figura 17. Síntesis de complejos dinucleares de hierro.

³⁴ Ortega-Alfaro, M. C.; Rosas-Sánchez, A.; Zarate-Picazo, B. E.; López-Cortés, J. G.; Cortés-Guzmán, F.; Toscano, R. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 4830.

³⁵ Reséndiz Lara, Diego Alejandro. *Homo-dimerización de complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de vinil cetenas*. Tesis de Maestría. UNAM, **2014**.

Con el propósito de profundizar en los estudios de reactividad de este tipo de especies, en este proyecto se planteó estudiar la reactividad de diferentes ferrocenilvinilcetenas estabilizadas por el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ frente a diversos agentes oxidantes, con la finalidad de establecer nuevas rutas sintéticas para la obtención de nuevos compuestos orgánicos con potenciales aplicaciones sintéticas.

3.-PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El grupo de investigación de la Dra. Carmen Ortega desarrolló una metodología alternativa para sintetizar ferrocenilvinilcetenas como compuestos estables y aislables, a través de la formación de complejos η^4 -[vinilcetenas]Fe(CO)₃. Con el propósito de aprovechar el potencial sintético de estas especies, se plantea estudiar el comportamiento reactivo de estos compuestos frente a diversos agentes oxidantes, con el objetivo de eliminar el fragmento organometálico [Fe(CO)₃] y utilizar a las ferrocenilvinilcetenas en reacciones pericíclicas.

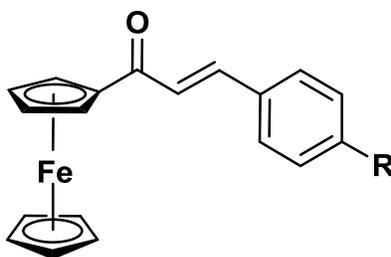
4.-OBJETIVOS

➤ Objetivo principal

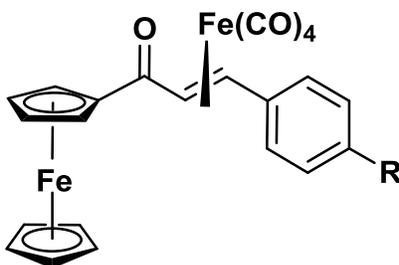
Sintetizar y estudiar la reactividad de los complejos de hierro (0) derivados de ferrocenilvinilcetenas frente a agentes oxidantes.

➤ Objetivos particulares

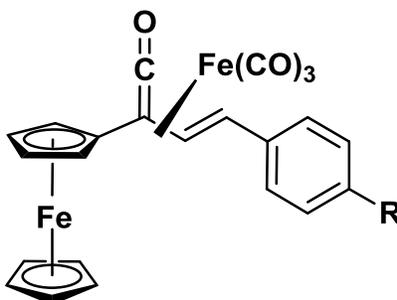
- Sintetizar una familia de ferrocenilcetonas α,β -insaturadas, mediante una reacción de condensación aldólica tipo Claisen-Schmidt, entre acetilferroceno y distintos benzaldehídos *para*-sustituídos.



- Sintetizar una familia de complejos (η^2 -ferrocenilcetonas) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ a partir de la reacción entre ferrocenilcetonas α,β -insaturadas con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.



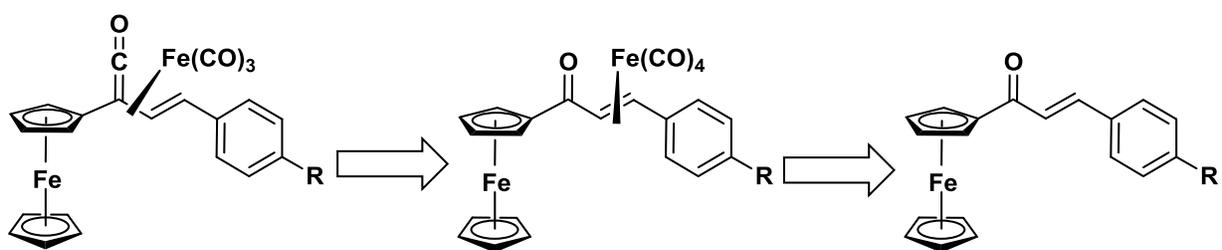
- Sintetizar una familia de $(\eta^4\text{-ferrocenilvinilcetena})\text{Fe}(\text{CO})_3$, formada a partir de una reacción de carbonilación en condiciones suaves, de complejos de $(\eta^2\text{-ferrocenilcetona})\text{Fe}(\text{CO})_4$.



- Estudiar la reactividad de complejos $(\eta^4\text{-ferrocenilvinilcetena})\text{Fe}(\text{CO})_3$ frente a agentes oxidantes como nitrato cérico amoniacal $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, sulfato cérico amoniacal $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4]$, permanganato de potasio (KMnO_4) y yodo molecular (I_2), entre otros.
- Caracterizar todos los compuestos obtenidos por técnicas espectroscópicas como: espectroscopia en el infrarrojo, espectrometría de masa y resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C .

5.-ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

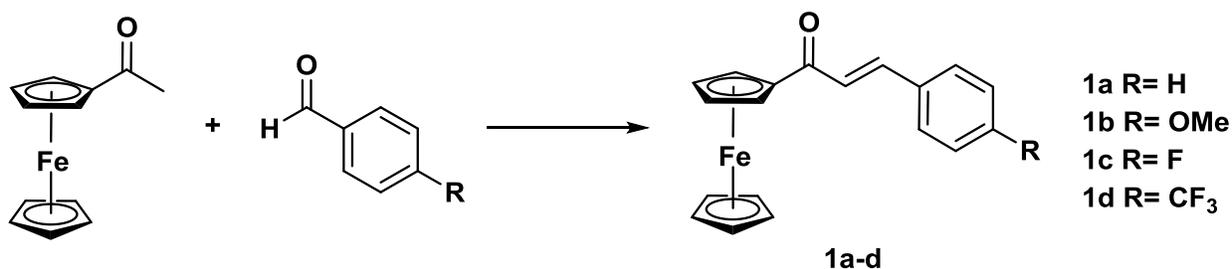
Para llevar a cabo la síntesis de los complejos (η^4 -ferrocenilvinilcetenas) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ se planteó el análisis retrosintético. Los complejos en estudio pueden ser sintetizados como compuestos estables al hacer reaccionar complejos (η^2 -ferrocenilchalconas) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ bajo condiciones suaves de carbonilación; estos últimos se obtienen a partir de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y su reacción con ferrocenilcetonas α,β -insaturadas, las cuales a su vez se obtienen por medio de una condensación aldólica Claisen-Schmidt (Esquema 12).³⁶



Esquema 12. Análisis retrosintético para la formación de complejos η^4 -ferrocenilvinilcetenas.

-Síntesis de ferrocenilcetonas α,β -insaturadas.

La síntesis de las ferrocenilcetonas α,β -insaturadas **1a-d** se llevó a cabo a través de la condensación tipo Claisen-Schmidt en medio básico, modificando el procedimiento reportado en la literatura.³⁵ Esta reacción se realizó utilizando acetilferroceno (1 eq) y distintos benzaldehídos sustituidos en posición 4 (2 eq), con un exceso de NaOH como base en etanol (Esquema 13). Los compuestos **1a-d** fueron obtenidos en rendimientos mayores al 85%.



Esquema 13. Síntesis de ferrocenilcetonas α,β -insaturadas.

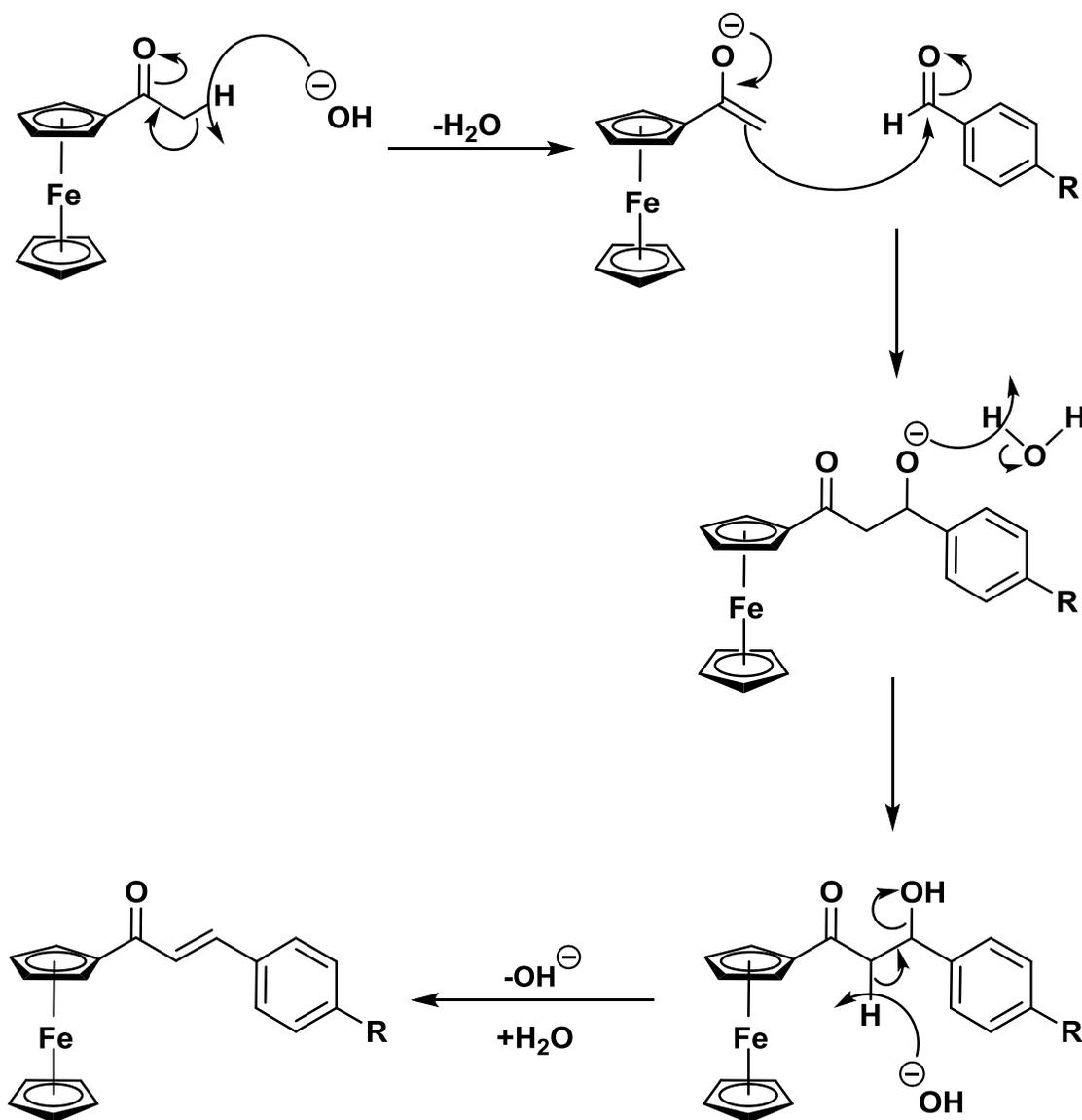
³⁶ Muller, T. J.; Conradie, E. E. *Polyhedron* **2010**, *33*, 257.

Los compuestos sintetizados son sólidos de color rojo vino, estables a temperatura ambiente. Los puntos de fusión y el rendimiento de cada compuesto se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos **1a-d**.

| COMPUESTO | R | EXPERIMENTAL | | LITERATURA ³⁶ | |
|-----------|-----------------|-----------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| | | RENDIMIENTO (%) | PUNTO DE FUSIÓN (°C) | RENDIMIENTO (%) | PUNTO DE FUSIÓN (°C) |
| 1a | H | 93 | 134-135 | 97 | 130-131 |
| 1b | OMe | 85 | 149-150 | 61 | 122-123 |
| 1c | F | 89 | 151-152 | 50 | 148-149 |
| 1d | CF ₃ | 71 | 168-170 | 56 | 171-172 |

El mecanismo de reacción para la formación de las ferrocenilcetonas α,β -insaturadas se muestra en el Esquema 14. El primer paso consiste en la abstracción de un protón ácido del acetilferroceno por parte de la base, para formar el correspondiente enolato, el cual realiza un ataque nucleofílico sobre el grupo carbonilo del benzaldehído para generar un nuevo enlace C-C. Finalmente, la deshidratación, favorecida por el medio de reacción conduce a la formación de un doble enlace C=C para la obtención de la ferrocenilcetona α,β -insaturadas.



Esquema 14. Mecanismo propuesto para la condensación tipo Claisen-Schmidt.

La caracterización estructural de los compuestos **1a-d** se realizó utilizando las técnicas espectroscópicas siguientes: infrarrojo, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . Los datos obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura.³⁶

-Espectroscopia de infrarrojo

De forma general, los espectros de absorción en IR de los compuestos **1a-d** muestran bandas de absorción que pueden ser observadas en cuatro diferentes regiones. En la primera región, que abarca el intervalo de 3080-3090 cm^{-1} , se observan unas bandas de intensidad débil que corresponden a la vibración de $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ correspondientes al anillo aromático. La segunda región, entre 1640-1650 cm^{-1} , presenta bandas definidas de fuerte intensidad que se relacionan con la vibración del enlace $\nu(\text{C}=\text{O})$. Así mismo, se observa en la zona de 1570-1600 cm^{-1} , diversas bandas con intensidad variable que son asignadas a la vibración de dobles enlaces $\nu(\text{C}=\text{C})$. Finalmente, se observan también un par de bandas de absorción para el grupo ferrocenilo³⁷ 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} . Para ejemplificar, la (Figura 18) muestra el espectro de IR del compuesto **1b**.

³⁷ Nefedov, V. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, *81*, 517.

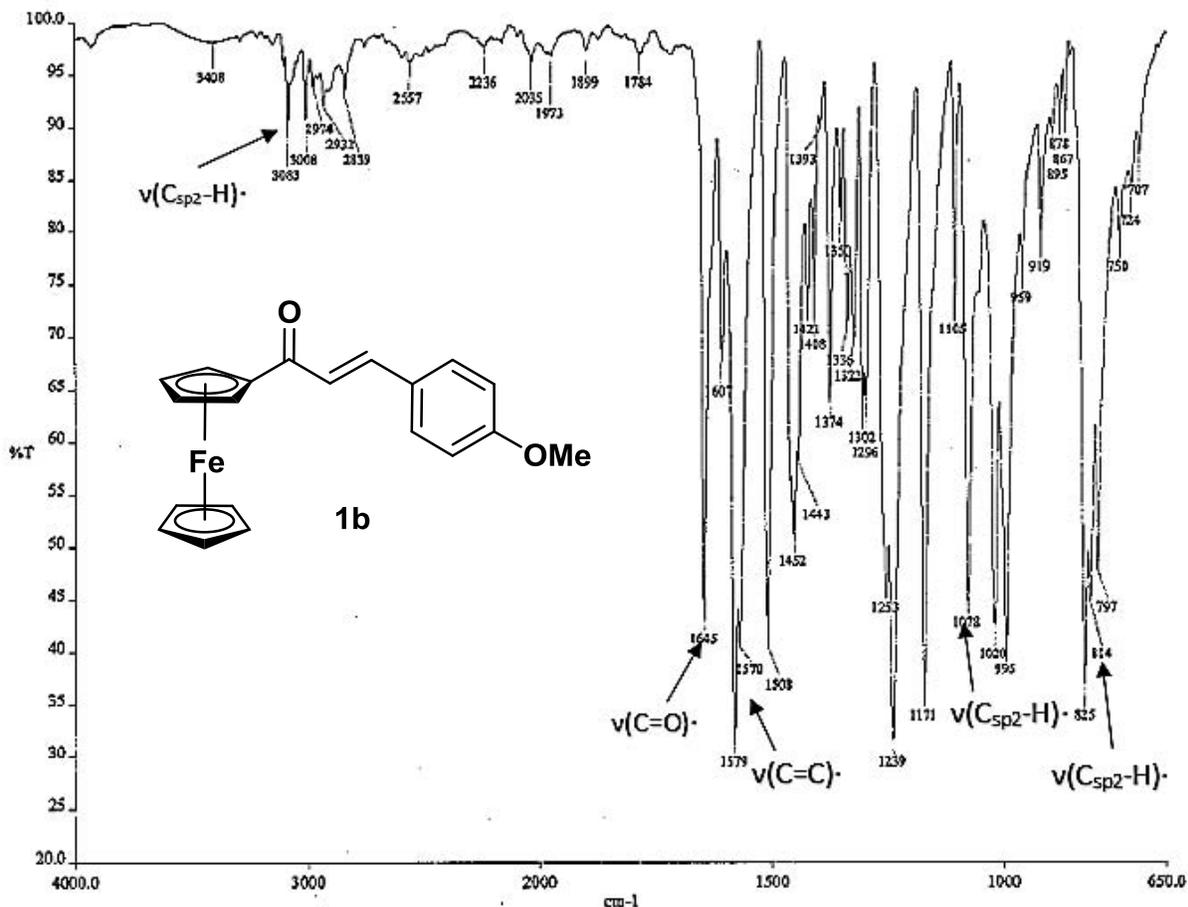


Figura 18. Espectro de IR del compuesto **1b**.

En la tabla 3 se muestran los datos más representativos de las vibraciones de los enlaces correspondientes a los compuestos **1a-d**.

Tabla 3. Resumen espectroscópico de infrarrojo para **1a-d** (cm^{-1}).

| COMPUESTO | R | $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ | $\nu(\text{C=O})$ | $\nu(\text{C=C})$ |
|-----------|-----------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| 1a | H | 3086 | 1648 | 1594 |
| 1b | OMe | 3083 | 1645 | 1579 |
| 1c | F | 3088 | 1651 | 1595 |
| 1d | CF ₃ | 3085 | 1651 | 1596 |

-Espectrometría de masas

La espectrometría de masas de las ferrocenilcetonas α,β -insaturadas se realizó empleando la técnica de impacto electrónico (IE^+). En los compuestos sintetizados se observó un patrón de fragmentación similar. De manera general, se observa que el ion molecular $[M]^{+\bullet}$ es el pico base y corresponde a la masa molecular de cada uno de las ferrocenilcetonas α,β -insaturadas. Análogamente, los picos comunes en todos los compuestos tienen correspondencia con los siguientes fragmentos $[M-Cp]^+$ y $[FeCp]^+$. Como ejemplo, en la (Figura 19) se muestra el espectro de masas del compuesto **1b**.

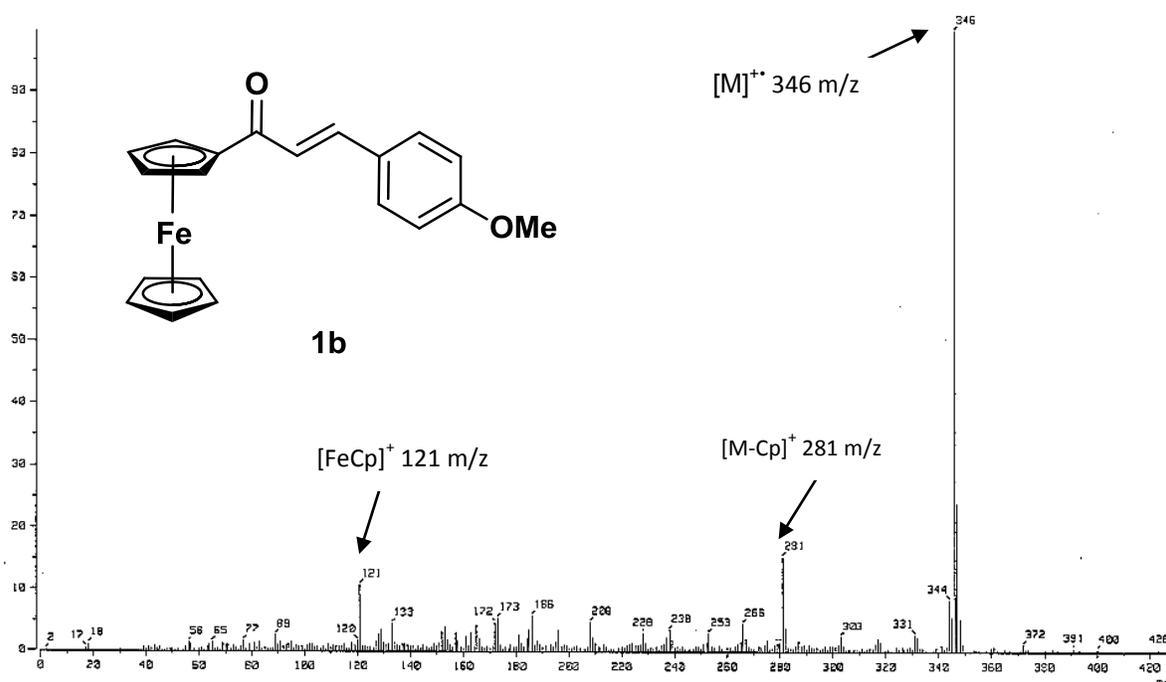


Figura 19. Espectro de masas (IE^+) del compuesto **1b**.

A continuación, se reportan los picos y las abundancias relativas de los fragmentos comunes que tienen los compuestos **1a-d**.

Tabla 4. Resumen espectroscópico de E.M. para los compuestos **1a-d**.

| COMPUESTO | R | [M] ⁺⁺ m/z (ar) | [M-Cp] ⁺ m/z (ar) | [FeCp] ⁺ m/z (ar) |
|-----------|-----------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1a | H | 316 (100) | 251(16) | 121(9) |
| 1b | OMe | 346(100) | 281(17) | 121(11) |
| 1d | F | 334 (100) | 319 (3) | 121 (4) |
| 1c | CF ₃ | 384 (100) | 319(3) | 121(4) |

-Resonancia magnética nuclear de ¹H

Debido a la similitud estructural de los compuestos **1a-d**, los espectros de RMN de ¹H presentan señales muy parecidas. Las señales de los protones al grupo ferrocenilo se encuentran a campo alto, en la región de 4.2-4.9 ppm; así mismo, las señales del grupo arilo 4-sustituido se localizan en la zona de aromáticos, entre 7.2 y 7.6 ppm, mientras que las señales de los protones del sistema α,β -insaturado, H _{α} y H _{β} , se observan como dos dobletes en aproximadamente 7.0 y 7.7 ppm, respectivamente, y con una constante de acoplamiento $J_{H-H} = 15.6$ Hz, lo que indica una isomería geométrica *E*. Para ejemplificar lo anterior, la (Figura 20) muestra el espectro de RMN de ¹H del compuesto **1b**.

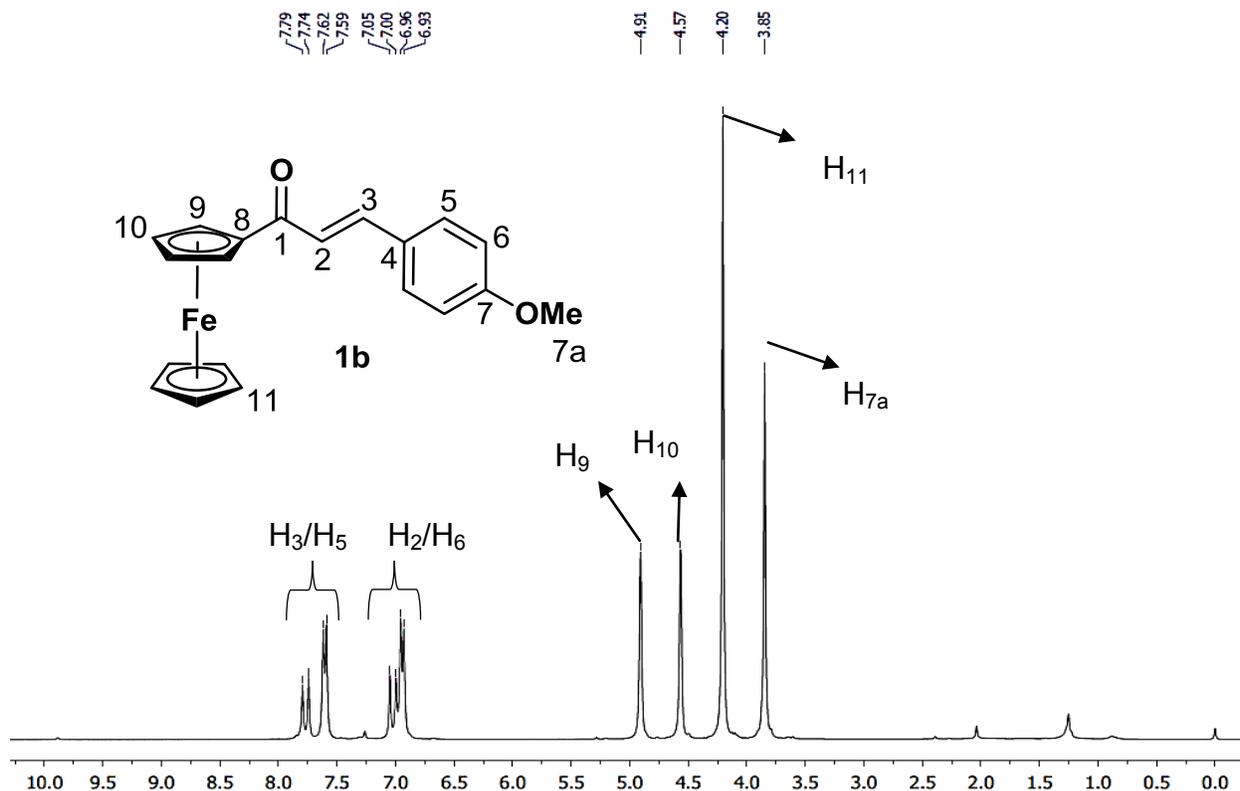


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del compuesto **1b**.

-Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

De la misma manera que en RMN de ^1H , los espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos **1a-d** presentan similitud entre ellos. De manera general, la señal del carbono del grupo carbonilo se observa alrededor de 193 ppm, mientras que los carbonos pertenecientes al doble enlace del sistema α,β -insaturado, C_α y C_β , se observan alrededor de 123 y 140 ppm, respectivamente. Por otra parte, los carbonos de los anillos ciclopentadienilo que conforman la unidad de ferroceno se observan a campo alto, en la región comprendida entre 69 y 80 ppm; mientras que las señales del anillo fenilo se observan en la zona de aromáticos (115-135 ppm). Para ejemplificar, la (Figura 21) muestra el espectro de RMN de ^{13}H del compuesto **1b**.

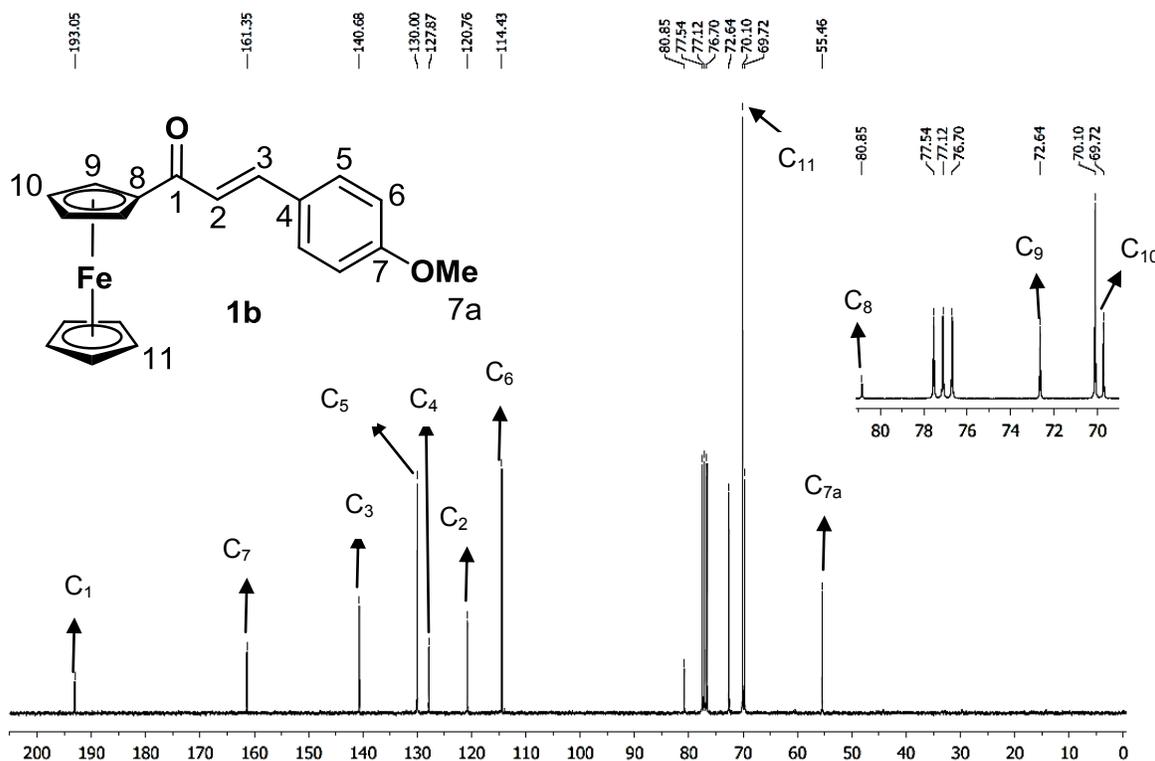


Figura 21. Espectro de RMN de ¹³C en CDCl₃ del compuesto **1b**.

-Síntesis de complejos tetracarbonil[η²-(1-ferrocenil-3-arylprop-2E-en-1-ona) hierro (0)]

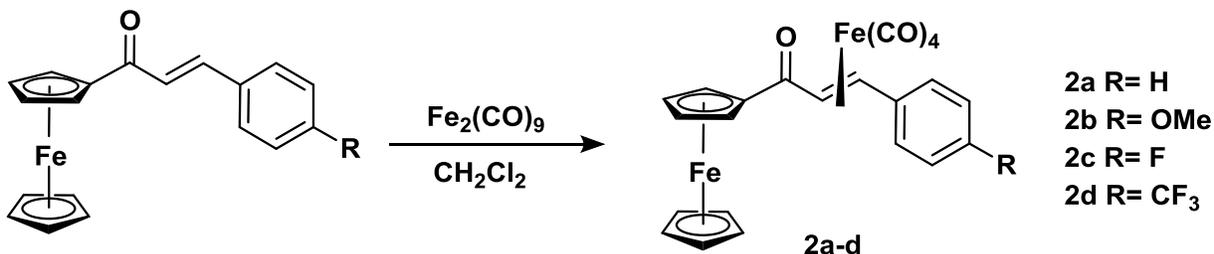
La síntesis de los complejos (η²-ferrocenilcetona α,β-insaturada)Fe(CO)₃ se llevó a cabo utilizando la metodología experimental reportada por Rosas-Sánchez³⁸ para complejos de hierro similares, en donde se parte de cetonas α,β-insaturadas y Fe₂(CO)₉ como precursor organometálico. Esta reacción involucra la generación *in situ* de la especie activa [Fe(CO)₄] coordinativamente insaturada, la cual se coordina al ligante para generar el correspondiente complejo de hierro (0).^{39, 40}

³⁸ Rosas-Sánchez, Alfredo. *Síntesis de aril vinil cetenas vía una reacción de carbonilación*. Tesis de Maestría. UNAM, **2011**.

³⁹ Brodie, A. M.; Johnson, B. F. G.; Josty, P. L.; Lewis, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2031.

⁴⁰ Weiss, E.; Stark, K.; Lancaster, J.E.; Murdock, M. D. *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 288.

La síntesis de los complejos **2a-d** involucró la disolución de los compuestos **1a-d** bajo atmósfera de argón utilizando diclorometano anhidro como disolvente, a la cual se adicionaron 1.5 eq. de nonacarbonildihierro [$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$] (Esquema 15).



Esquema 15. Síntesis de los complejos η^2 de ferrocenil cetonas tricarbonylhierro (0).

Inicialmente, la mezcla de reacción muestra una coloración ligeramente amarilla y se observa el nonacarbonildihierro suspendido en la disolución. Conforme transcurre la reacción, se observa que la disolución toma una coloración rojo ladrillo y la cantidad de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ disminuye. La reacción se dejó por un periodo de 3 horas bajo agitación constante y fue monitoreada mediante cromatografía en capa fina (CCF), encontrándose que este tiempo era suficiente para que la cetona α,β -insaturada reaccionara por completo.

Al concluir el tiempo de reacción, la mezcla presentó una coloración café intensa con un precipitado del mismo color. La mezcla de reacción se filtró por una columna de celita para eliminar los compuestos de hierro insolubles formados.

En la tabla 5 se muestran los puntos de descomposición y los rendimientos obtenidos en la síntesis de los complejos **2a-d**.

Tabla 5. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos **2a-d**.

| EXPERIMENTAL | | | |
|--------------|-----------------------|-----------------|------------------------------|
| COMPUESTO | R | RENDIMIENTO (%) | PUNTO DE DESCOMPOSICIÓN (°C) |
| 2a | H | 95 | 134-135 |
| 2b | OMe | 96 | 149-150 |
| 2c | F | 97 | 151-152 |
| 2d | CF₃ | 98 | 144-146 |

La caracterización estructural de los compuestos **2a-d** se realizó también utilizando las técnicas espectroscópicas convencionales y los datos obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura.²⁹

-Espectroscopia de infrarrojo

Las bandas de absorción en IR de los complejos **2a-d** se pueden clasificar en tres diferentes regiones principales. La primera región abarca el intervalo de 3080-3090 cm^{-1} donde se encuentran bandas de intensidad débil asignadas a las vibraciones del enlace $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ del anillo aromático. La segunda región, entre 1960 y 2060 cm^{-1} , presenta bandas de intensidad media a fuerte y corresponden a las vibraciones de los carbonilos unidos directamente al metal, $\nu(\text{CO})$. Finalmente, en la zona de 1610-1660 cm^{-1} se observa una banda definida, de intensidad débil, asignada a la frecuencia vibracional del enlace $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la cetona α,β -insaturada, lo que indica la coordinación η^2 del ligante al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$.

Para ejemplificar, en la (Figura 22) se muestra el espectro de infrarrojo para el compuesto **2a**.

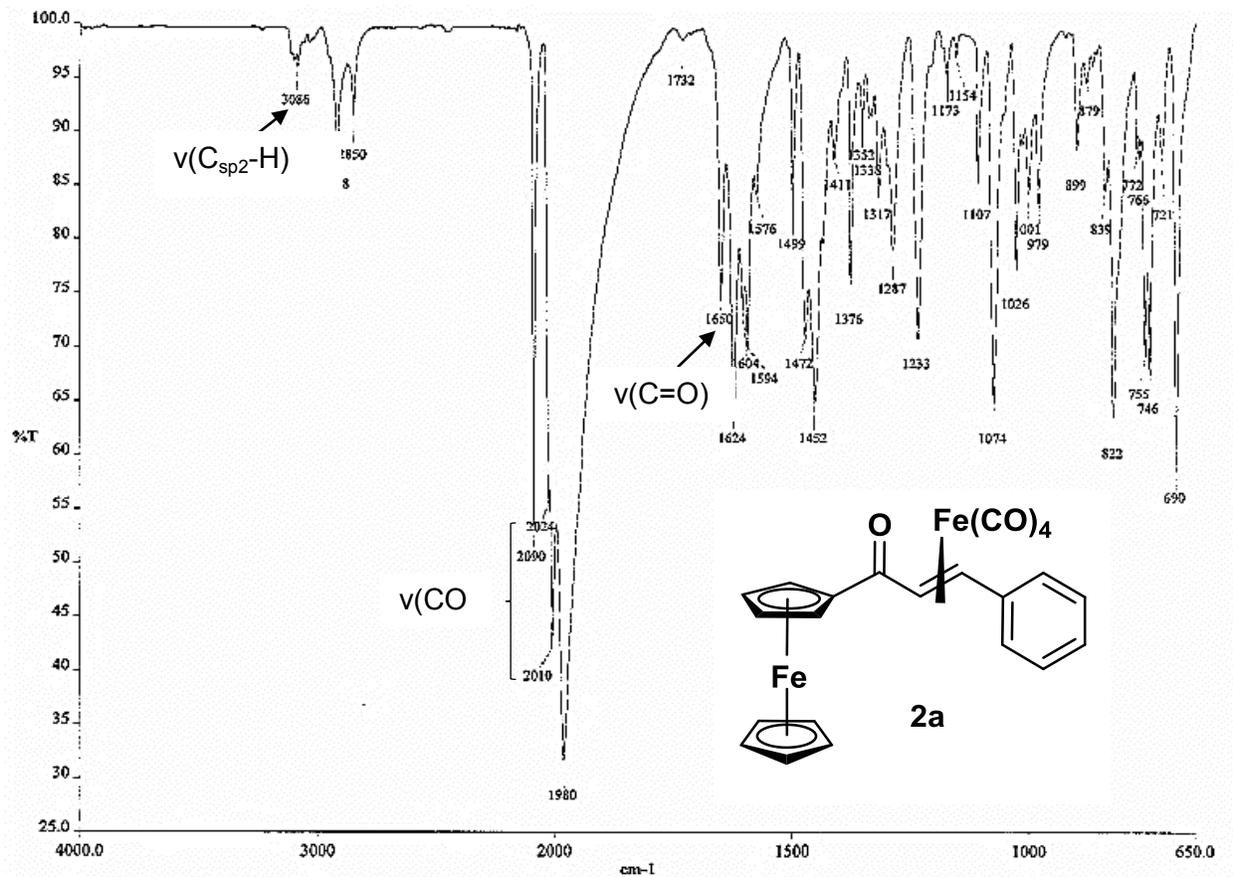


Figura 22. Espectro de IR del compuesto **2a**.

En la tabla 6 se resumen los datos espectroscópicos de IR obtenidos para cada complejo sintetizado.

Tabla 6. Resumen espectroscópico de infrarrojo para los compuestos **2a-d**.

| COMPUESTO | R | $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2-\text{H}})$ | $\nu(\text{CO})_{\text{Met}}$ | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
|-----------|-----------------|--|-------------------------------|--------------------------|
| 2a | H | 3086 | 2024, 2010 | 1650 |
| 2b | OMe | 3085 | 2023 | 1647 |
| 2c | F | 3090 | 1999, 1979 | 1658 |
| 2d | CF ₃ | 3085 | 2033, 1989 | 1617 |

-Espectrometría de masas

Los complejos fueron caracterizados mediante espectrometría de masas, empleando la técnica de bombardeo de átomos rápidos (FAB⁺, por sus siglas en inglés). En los espectros obtenidos se observa el ion molecular $[M+1]^+$ que corresponde a la masa molecular del complejo más una unidad; así como pérdidas sucesivas de 28 unidades de *masa/carga*, relacionadas a las pérdidas consecutivas de los carbonilos metálicos, los cuales resultan en los iones fragmento $[M-CO]^+$, $[M-2(CO)]^+$, $[M-3(CO)]^+$ y $[M-4(CO)]^+$. De igual forma, el fragmento $[M-Fe(CO)_4]^+$ puede observarse, el cual es evidencia de la coordinación de este fragmento metálico al ligante. La Figura 23 muestra como ejemplo el espectro de masas del compuesto **2a**.

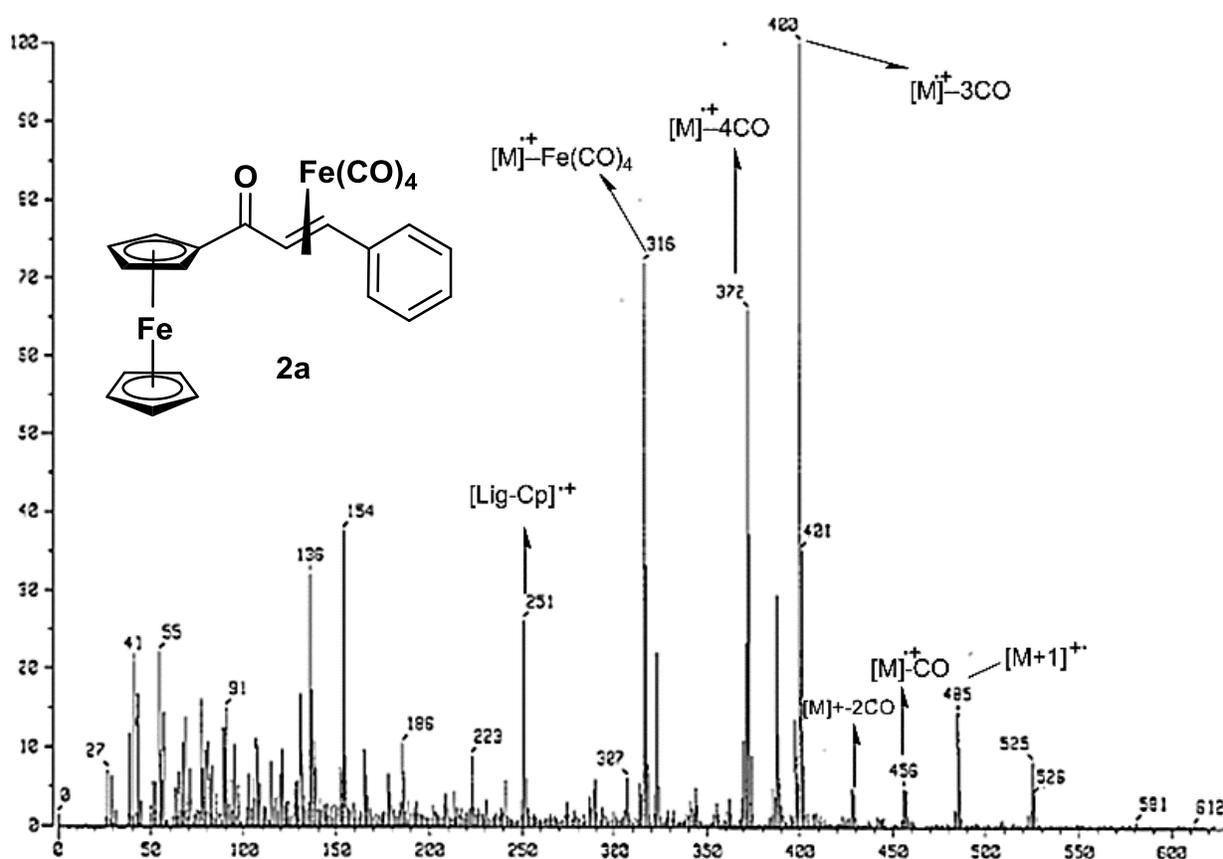


Figura 23. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto **2a**.

-Resonancia magnética nuclear de ^1H

Los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **2a-d** muestran desplazamientos químicos muy parecidos. De forma general, se observa que las señales correspondientes a los protones del sistema α,β -insaturado en el complejo se encuentran desplazadas a campos altos con respecto a las señales de los mismos protones en el ligante sin coordinar, lo que indica que efectivamente el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ se encuentra coordinado al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. La señal del protón α al grupo carbonilo (H_α) aparece en 4.8 ppm, mientras que alrededor de 5.3 ppm se observa la señal correspondiente al protón β (H_β). Las constantes de acoplamiento, $J_{\text{H-H}}$, para dichos protones disminuyen marcadamente al coordinar el fragmento metálico, obteniendo un valor ahora de 10 Hz aproximadamente. Por otra parte, las señales del fragmento ferrocénico se observan en la región de 4.2 a 5.0 ppm, mientras que las señales del anillo fenilo se observan en la zona de aromáticos. Como ejemplo se muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto **2a** (Figura 24).

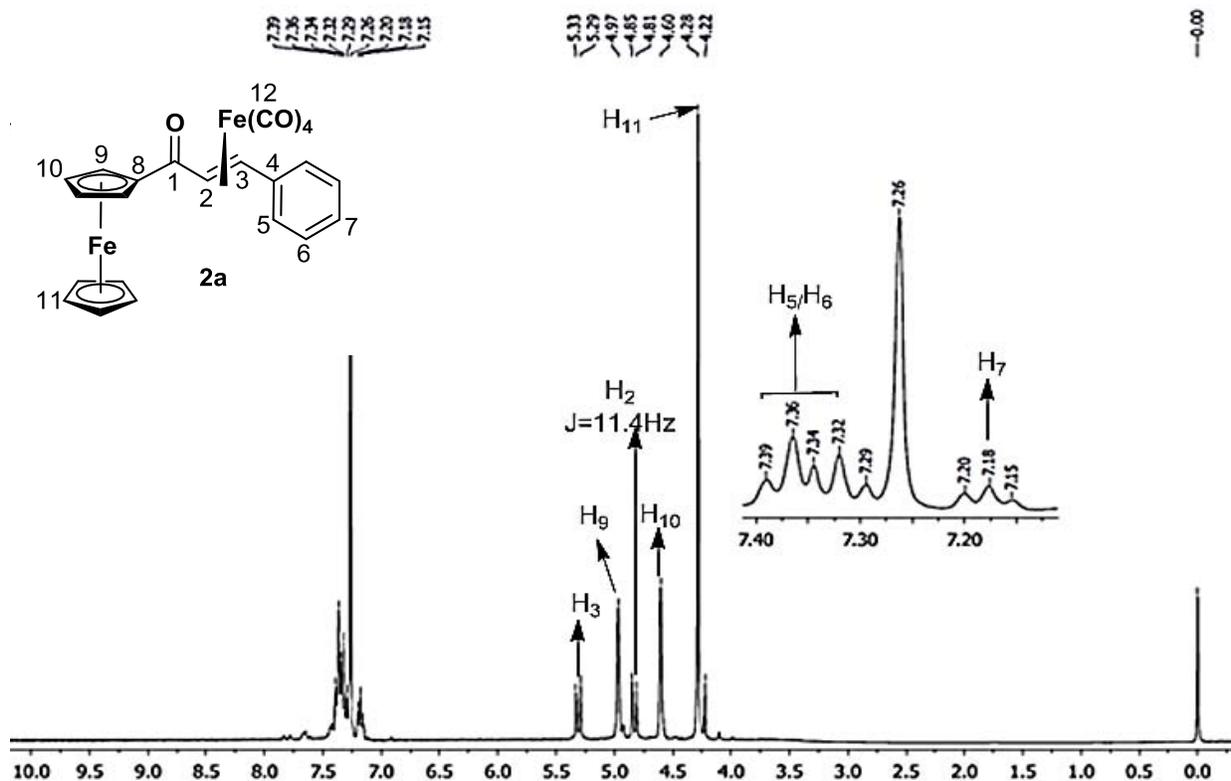


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del compuesto **2a**.

-Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

Los espectros de RMN de ^{13}C de los complejos **2a-d** presentan señales similares entre ellos. De manera general, se observa la señal correspondiente a los carbonilos unidos al metal, en aproximadamente 207 ppm. Por otra parte, las señales correspondientes al carbono α y al carbono β se observan en 57 y 50 ppm, respectivamente, lo que corrobora la coordinación al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Las señales correspondientes a los carbonos de fragmento ferrocenilo nuevamente se encuentran entre 68 y 79 ppm. Como ejemplo se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **2a** (Figura 25).

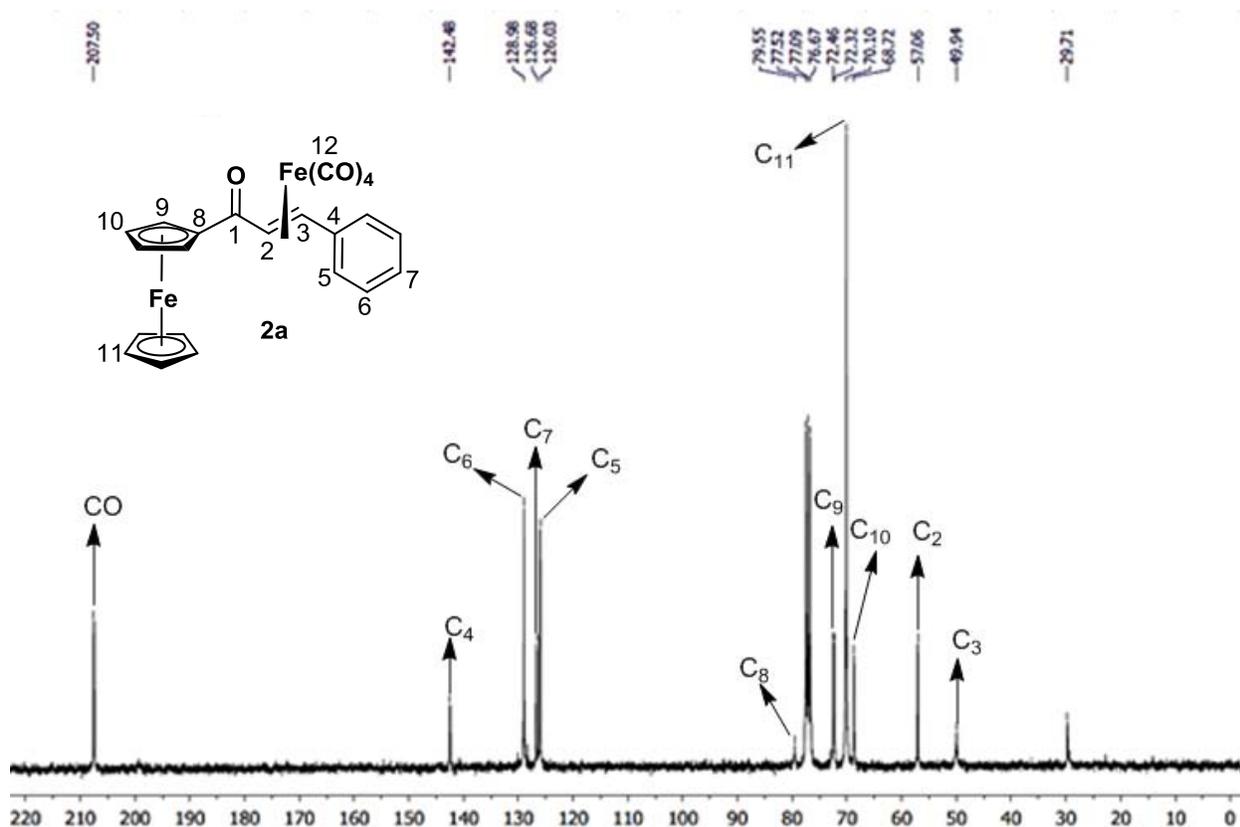
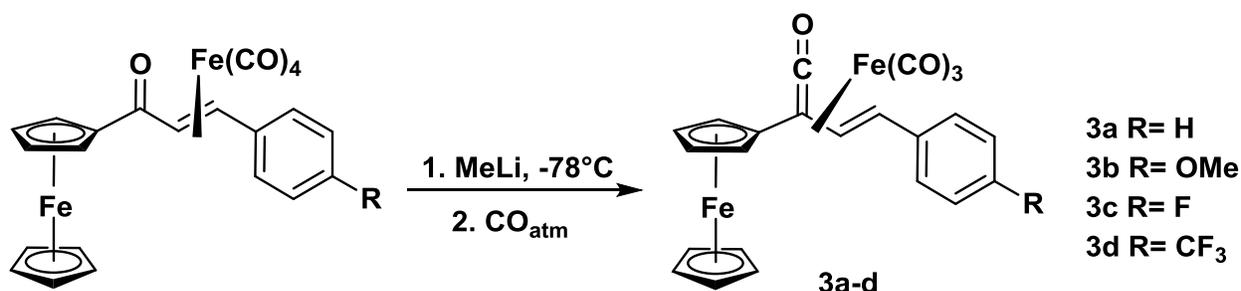


Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del compuesto **2a**.

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

La síntesis de los complejos tricarbonil[η^4 -(3-aryl-1-ferrocenilvinilcetenas)] hierro (0) **3a-d** se llevó a cabo modificando el método reportado por Thomas y colaboradores.⁴¹ Dicho método involucra el tratamiento de los complejos [η^2 -ferrocenilchalconas] $\text{Fe}(\text{CO})_4$ con el reactivo organolitado MeLi, en disolución de CH_2Cl_2 anhidro, bajo atmósfera de monóxido de carbono (Esquema 16).

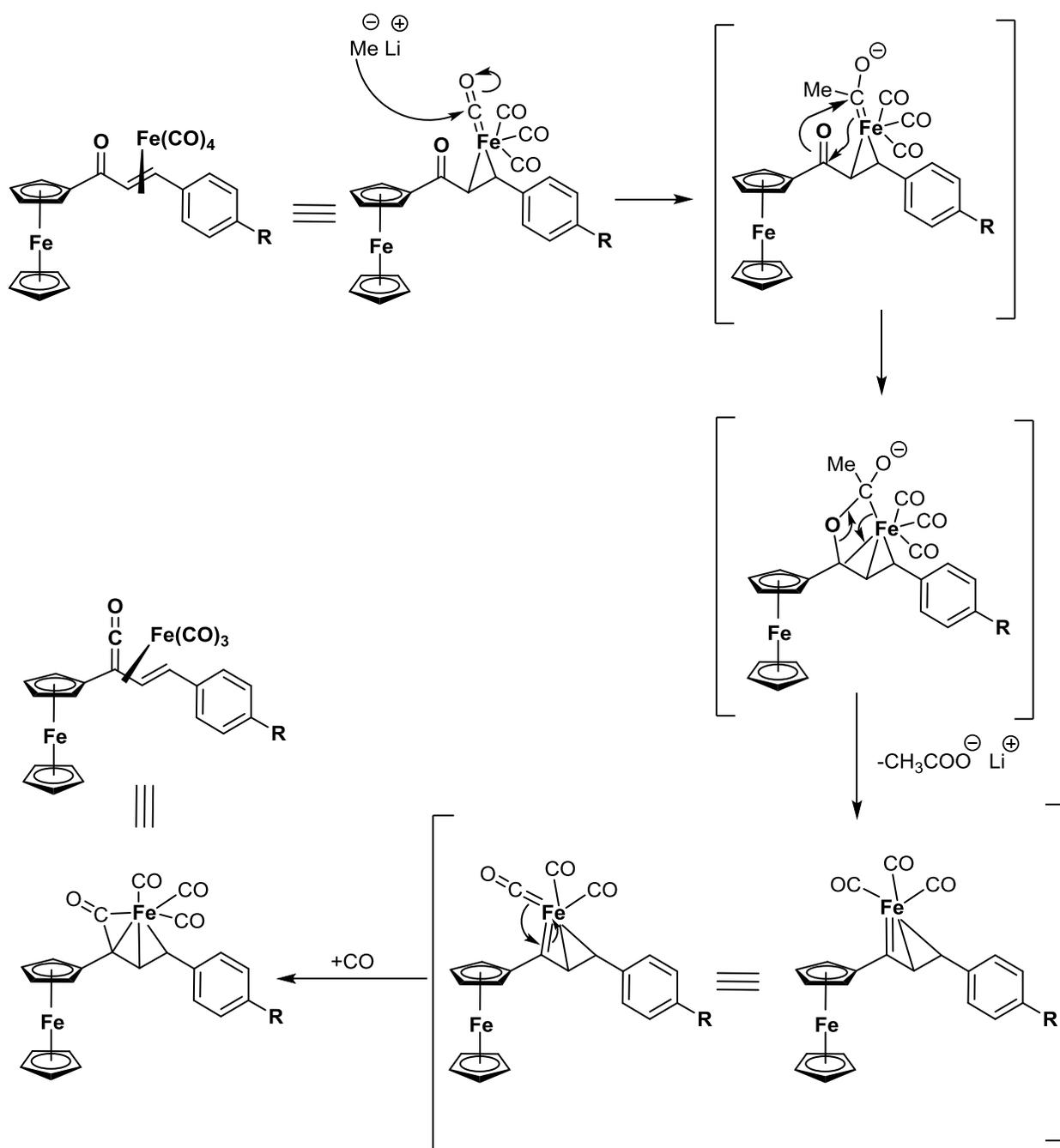


Esquema 16. Síntesis de complejos [η^4 -(3-aryl-1-ferrocenilvinilcetenas)]tricarbonil hierro (0).

La formación de las cetenas fue monitoreada por cromatografía en capa fina, así se determinó que la formación del producto se consigue en un tiempo cercano a 3 horas después de alcanzar temperatura ambiente. Un hecho importante observado durante el transcurso de la reacción, es la coloración naranja al adicionar el MeLi, la cual se intensifica cuando se hace uso de la atmósfera de CO en la mezcla de reacción. A diferencia de los métodos comunes que involucran procesos de carbonilación que requieren en la mayoría de los casos de presiones altas para lograr el proceso de inserción de CO, esta reacción se lleva a cabo en condiciones de presión cercanas a la atmosférica, lo cual permite que la manipulación sea más ágil y no se requiere de aparatos especiales.

En el Esquema 17 se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la formación de complejos [η^4 -(3-aryl-1-ferrocenilvinilcetenas)] $\text{Fe}(\text{CO})_3$.

⁴¹ Alcock, N. W.; Richards, C. J.; Thomas, S. E. *Organometallics* **1991**, *10*, 231.



Esquema 17. Mecanismo para la obtención de vinilcetenas a partir de complejos η^2 -[Fe(CO)₄].

Los complejos [η^4 -ferrocenilvinilcetenas]Fe(CO)₃ **3a-d** sintetizados son sólidos estables a temperatura ambiente y presentan un color rojo intenso. En la tabla 7, se muestran los puntos de descomposición y rendimientos de cada compuesto.

Tabla 7. Características físicas de los compuestos **3a-d**.

| EXPERIMENTAL | | | |
|--------------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| COMPUESTO | R | RENDIMIENTO (%) | PTO DE DESCOMPOSICION (°C) |
| 3a | H | 85 | 109-110 |
| 3b | OMe | 60 | 113-114 |
| 3c | F | 65 | 100-101 |
| 3d | CF ₃ | 55 | 118-120 |

La caracterización estructural de los complejos **3a-d** se realizó a través de la interpretación de las técnicas espectroscópicas ya antes mencionadas y los datos obtenidos concuerdan con lo reportado en la literatura.

-Espectroscopia de infrarrojo

A partir de los espectros de IR obtenidos para los complejos **3a-d**, 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 definidas de intensidad fuerte asignadas a la vibración de los enlaces $\nu(\text{CO})$ del fragmento metálico. Por último, en la zona de 1730-1740 cm^{-1} se observa una banda de intensidad fuerte que corresponde a la frecuencia vibracional del enlace $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$ ³⁸, lo que indica la formación del complejo de ferrocenilvinilcetena. Para ejemplificar, se muestra el espectro de IR para el compuesto **3b** (Figura 26).

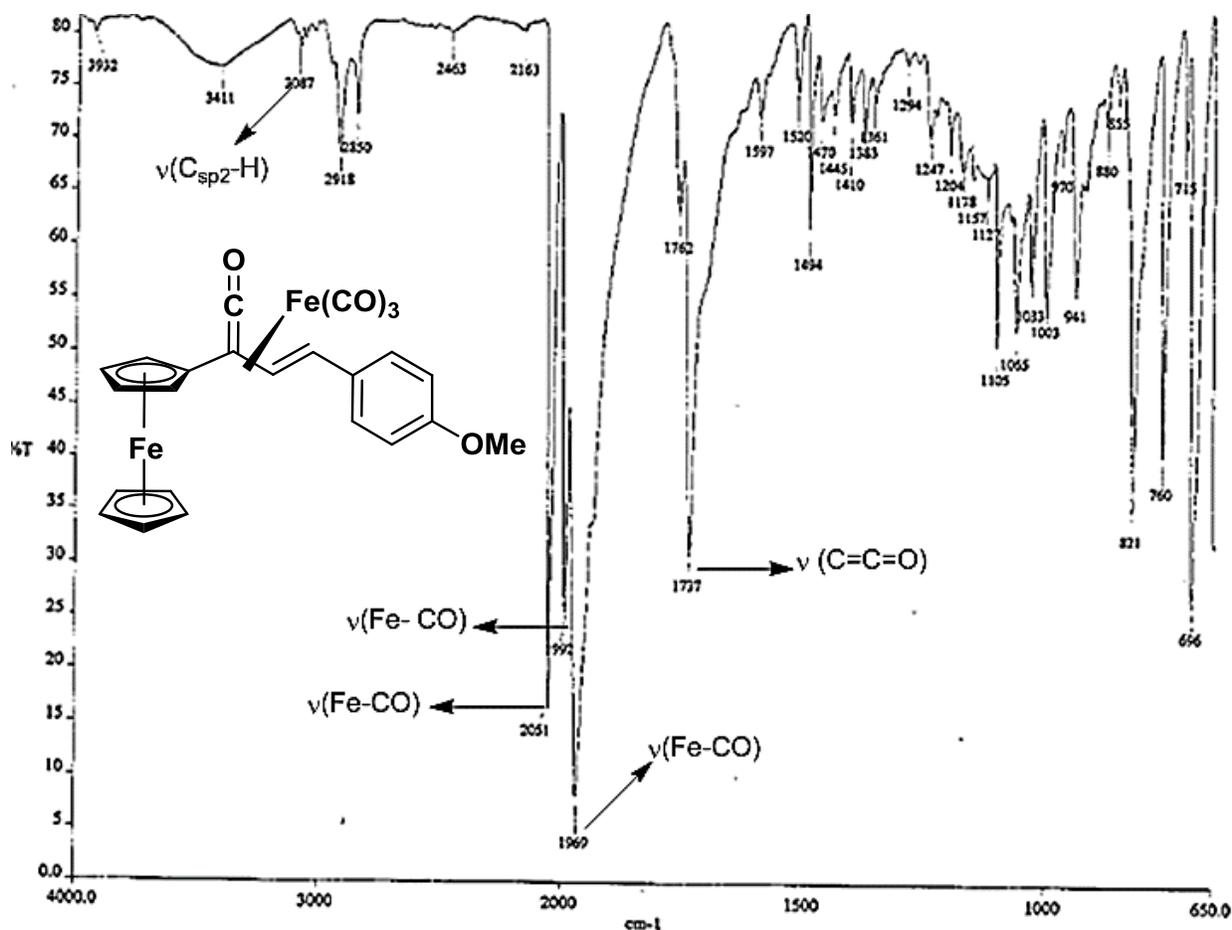


Figura 26. Espectro de IR del compuesto **3b**.

-Espectrometría de masas

Con todos los complejos **3a-d** se observa el pico del ion molecular $[M]^+$, el cual confirma la masa molecular del complejo. Por otro lado, se observa el patrón de cuatro pérdidas sucesivas de 28 unidades de *masa/carga*, relacionadas al proceso de fragmentación de los tres carbonilos metálicos y la pérdida del carbonilo correspondiente al grupo cetena, los cuales resultan en los iones fragmento $[M-CO]^+$, $[M-2(CO)]^+$, $[M-3(CO)]^+$ y $[M-4(CO)]^+$. De igual forma, se observa el fragmento $[M-Fe(CO)_4]^+$, el cual es evidencia de la coordinación del fragmento organometálico. La (Figura 27) muestra como ejemplo el espectro de masas del compuesto **3b**.

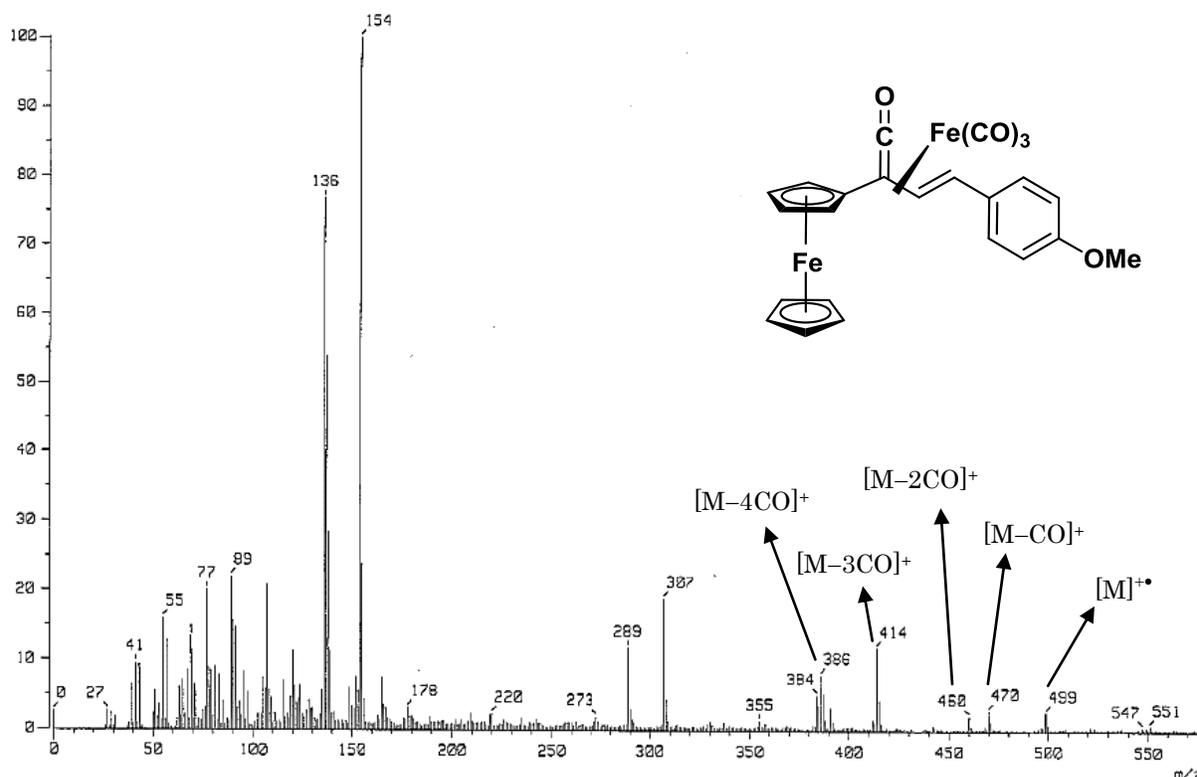


Figura 27. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto **3b**.

-Resonancia magnética nuclear de ¹H

Para el caso del complejo **3a-d**, en RMN de ¹H se observa que la señal correspondiente al protón β (H_β) se encuentra mayormente desplazado hacia campos altos en aproximadamente 3.4 ppm; mientras que la señal del protón α (H_α) se ve desplazada hacia campo bajo, alrededor de 6.5 ppm. Las constantes de acoplamiento, J_{H-H} , para dichos protones disminuyen a 9.3 Hz aproximadamente. Por otra parte, las señales del fragmento ferrocénico se observan en la región de 4.2 a 4.6 ppm; mientras que las señales del anillo fenilo se observan en la zona de aromáticos. Como ejemplo se muestra el espectro de RMN de ¹H del compuesto **3b** (Figura 28).

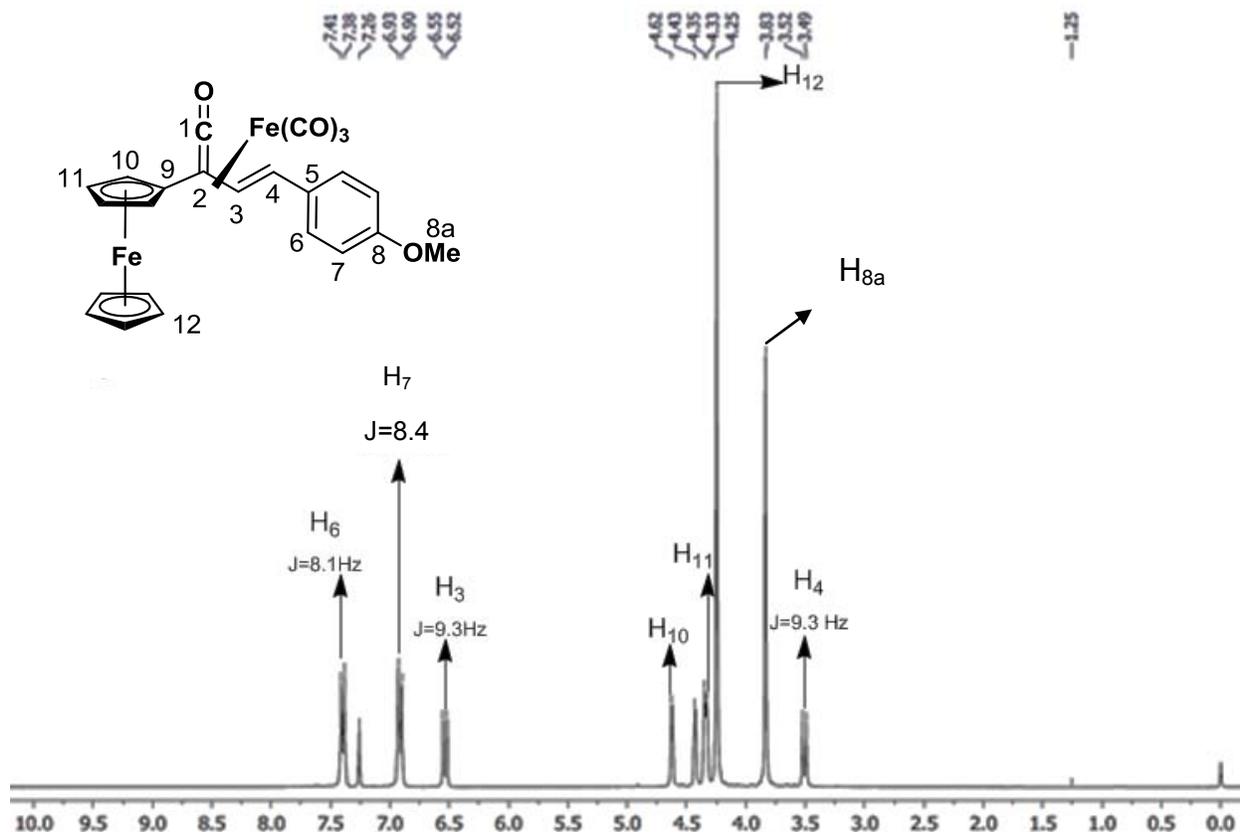


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del compuesto **3b**.

-Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

Nuevamente, los espectros de RMN de ^{13}C de los complejos **3a-d** presentan señales similares entre ellos. De manera general, se observa la señal correspondiente al carbono cumulénico del grupo ceteno en aproximadamente 234 ppm. Por otra parte, las señales correspondientes al carbono α y al carbono β se observan en 90 y 61 ppm, respectivamente, lo que corrobora la coordinación al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$. Las señales correspondientes a los carbonos de fragmento ferrocenilo nuevamente se encuentran entre 65 y 76 ppm. Como ejemplo se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3b** (Figura 29).

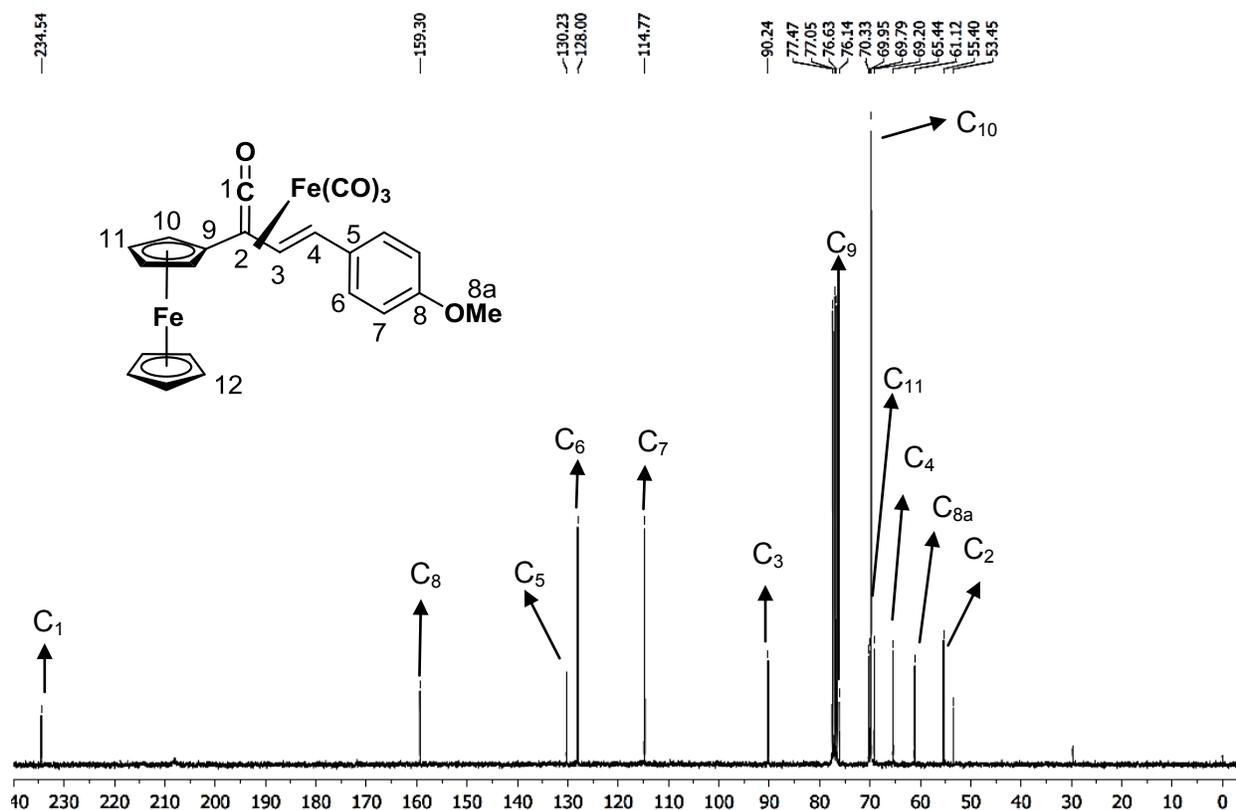


Figura 29. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del compuesto **3b**.

-Evaluación de complejos tricarbonil[η^4 -(3-aryl-1-ferrocenilvinilcetenas)] hierro (0) frente a agentes oxidantes

Una vez sintetizados los complejos **3a-d**, con el propósito de retirar el fragmento metálico y observar la estabilidad de la vinilcetena libre, se evaluó su reactividad frente a agentes oxidantes y bajo distintas condiciones de reacción.

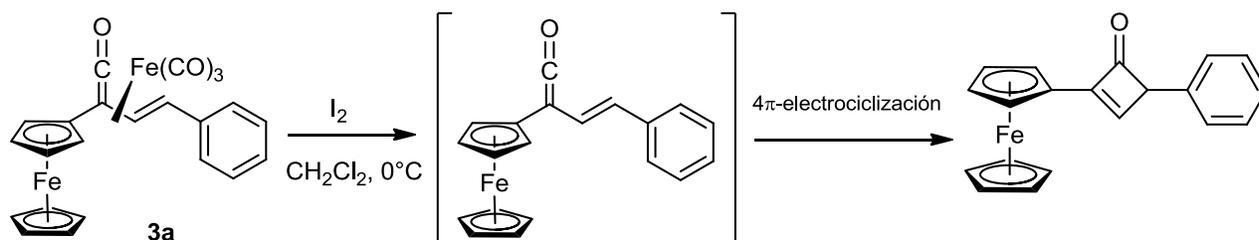
El complejo evaluado inicialmente fue el [η^4 -(3-fenil-1-ferrocenilvinilcetena) $\text{Fe}(\text{CO})_3$] **3a**. Los agentes oxidantes empleados en esta evaluación fueron nitrato cérico amoniacal (CAN) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, sulfato cérico amoniacal (CAS) $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4]$, permanganato de potasio (KMnO_4) y yodo molecular (I_2), bajo las condiciones que se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Condiciones empleadas para las pruebas de reactividad.

| ENTRADA | AGENTE OXIDANTE | SOLVENTE | TEMPERATURA | TIEMPO DE REACCIÓN | OBSERVACIONES |
|---------|-------------------|---------------------------------|-------------|--------------------|--|
| 1 | CAS | DMF | T.A | 3 hrs | No hay reacción |
| 2 | CAN | DMF | T.A | 3 hrs | Mezcla de productos |
| 3 | KMnO ₄ | CH ₂ Cl ₂ | T.A | 30 min | No hay reacción |
| 4 | I ₂ | CH ₂ Cl ₂ | T.A | 10 min | Formación de ciclobutenona (Rendimiento <10%) |

Cuando se utilizó sulfato cérico amoniacal (CAS) y KMnO₄ no fue posible observar reacción alguna y en ambos casos se recuperó la materia prima en su totalidad, lo que demuestra la alta estabilidad de las ferrocenilvinilcetenas cuando se encuentran coordinadas al fragmento [Fe(CO)₃]. Sin embargo, cuando se empleó nitrato cérico amoniacal (CAN) se observó la descomposición total del complejo de partida y la formación de una mezcla de varios productos difícil de separar y poder caracterizar, lo que se puede atribuir a el fuerte carácter oxidante del CAN.

Únicamente en el caso de la reacción con yodo molecular (I₂) a temperatura ambiente y empleando CH₂Cl₂ como disolvente, se observó la formación de un producto mayoritario que pudo ser monitoreado mediante cromatografía en capa fina. Este compuesto fue aislado y caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas convencionales, logrando establecer la estructura de una 4-fenil-2-ferrocenilciclobut-2-en-1-ona, que se obtiene a través de una reacción electrocíclica de 4π electrones de la ferrocenilvinilcetena libre, que se genera al realizar la descoordinación oxidativa del fragmento metálico (Esquema 18).



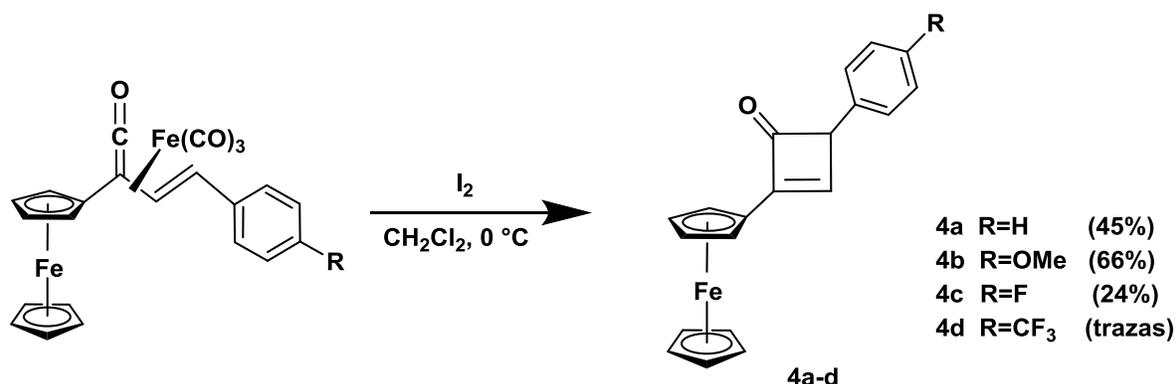
Esquema 18. Síntesis de 4-fenil-2-ferrocenilciclobut-2-en-1-ona (**4a**) a partir del complejo (η^4 -ferrocenilvinilcetena)Fe(CO)₃ (**3a**).

Para optimizar el proceso de cierre electrocíclico y mejorar el rendimiento en la síntesis de la ciclobutenona, se decidió variar las condiciones de reacción (Tabla 9), observando que cuando se adicionan lentamente 1.1 eq de I_2 a la disolución del complejo **1a** en CH_2Cl_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 90 minutos, se obtiene el mejor rendimiento.

Tabla 9. Optimización de las condiciones de reacción.

| ENTRADA | AGENTE OXIDANTE | RELACIÓN ESTEQUIMÉTRICA COMPLEJO: I_2 | TEMPERATURA | TIEMPO DE REACCIÓN | RENDIMIENTO |
|---------|-----------------|---|---------------------------|--------------------|-------------|
| 1 | I_2 | 1:1.5 | T.A. | 10 min | 10 % |
| 2 | I_2 | 1:1.5 | T.A | 90 min | 35 % |
| 3 | I_2 | 1:1.1 | $0\text{ }^\circ\text{C}$ | 90 min | 45 % |

Empleando las condiciones optimizadas, se llevó a cabo la evaluación de la reacción con los distintos complejos de hierro (0) **3a-d** sintetizados, logrando observar la formación de las correspondientes ciclobutenonas 2,4-sustituidas en la mayoría de los casos (Esquema 19).



Esquema 19. Síntesis de ciclobutenonas 2,4-disustituidas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede observar que la naturaleza del sustituyente en la posición *para* del anillo fenilo influye directamente al rendimiento de la reacción. Sustituyentes electrodonadores, como el $-OMe$, favorecen la reacción de cierre electrocíclico al activar el doble enlace $C=C$; mientras que sustituyentes electroattractores como el flúor, inhiben

la formación del ciclo de cuatro miembros. Para el caso del $-\text{CF}_3$, el sustituyente más electroattractor, se logra observar la formación de un nuevo compuesto que podría ser una ciclobutenona correspondiente a través de cromatografía en capa fina, pero para este caso no fue posible aislar el producto deseado debido a que el rendimiento de la reacción fue muy bajo.

Es importante mencionar que ninguna de las ciclobutenonas 2,4-disustituidas **4a-c** han sido previamente reportadas en la literatura, por lo que éste es el primer informe de la síntesis de estos compuestos.

De la misma manera, la caracterización estructural de los compuestos **4a-c** se realizó a través de las técnicas espectroscópicas convencionales.

-Espectroscopia de infrarrojo

En los espectros de IR se pueden observar bandas de absorción en dos regiones principalmente. La primera región abarca el intervalo de $3080\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, donde se encuentran bandas de intensidad débil y que se asignan a la vibración del enlace $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ del grupo fenilo. En la segunda región, alrededor de 1740 cm^{-1} , se observa la banda de intensidad fuerte relacionada a la vibración del enlace $\nu(\text{C=O})$ característica del grupo carbonilo de una ciclobutenona.

Para ejemplificar, se muestra a continuación el espectro de infrarrojo para el compuesto **4a** (Figura 30).

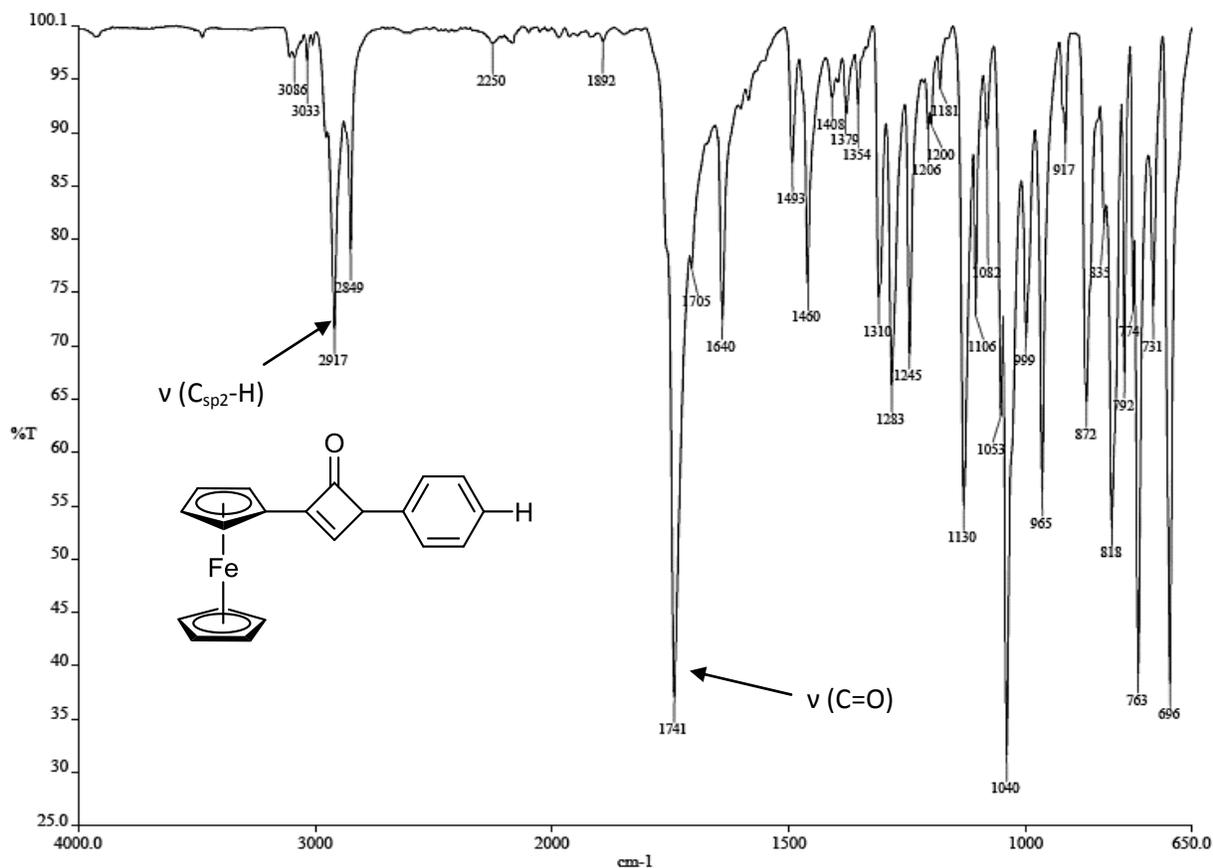


Figura 30. Espectro de IR del compuesto 4a.

En la tabla 10 se resumen los datos espectroscópicos obtenidos para los nuevos compuestos sintetizados.

Tabla 10. Resumen espectroscópico de infrarrojo para los compuestos 4a-c.

| COMPUESTO | R | ν (C _{sp2} -H) | ν (C=O) |
|-----------|-----|-----------------------------|-------------|
| 4a | H | 2917 | 1741 |
| 4b | OMe | 2936 | 1739 |
| 4c | F | 2918 | 1738 |

-Espectrometría de masas

Los compuestos fueron caracterizados mediante espectrometría de masas empleando la técnica DART (Direct Analysis in real time). En los espectros obtenidos se observa el pico del ion molecular $[M+16]^{++}$, que corresponde al peso molecular del compuesto más NH_2 proveniente de la matriz utilizada en la técnica. Para ejemplificar, se muestra a continuación el espectro de masas del obtenido para el compuesto **4a** (Figura 31).

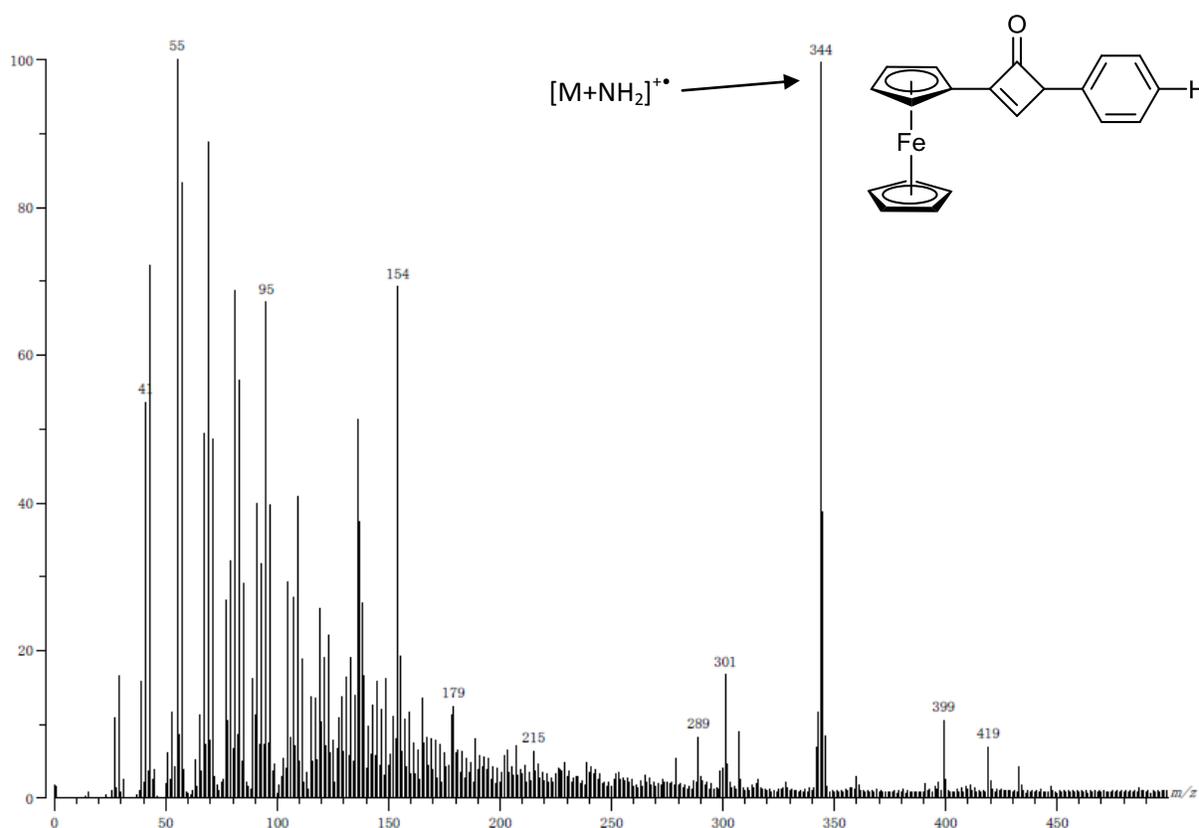


Figura 31. Espectro de masas (DART) del compuesto **4a**.

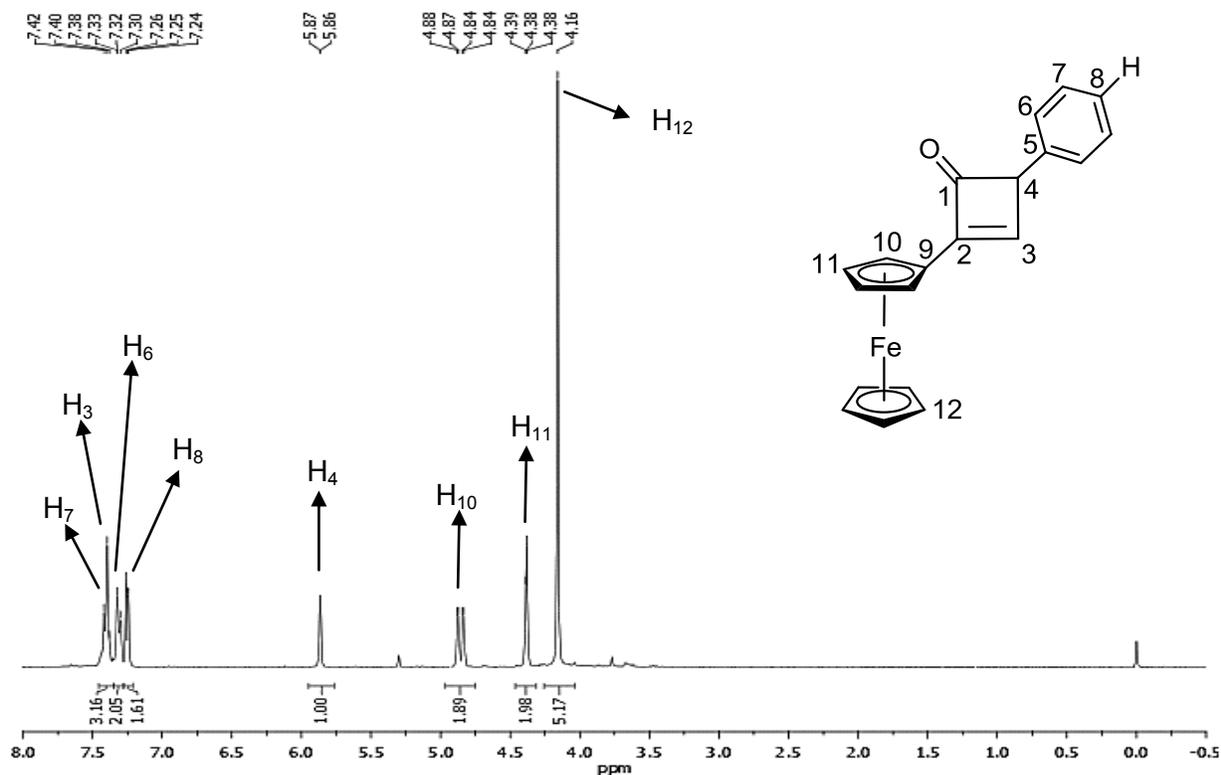
En la tabla 11 se muestran los picos del ion molecular $[M+\text{NH}_2]^+$ observado y sus abundancias relativas, para los compuestos **4a-c**.

Tabla 11. Resumen espectroscópico de DART para **4a-c**.

| COMPUESTO | R | Masa molecular (g/mol) | [M+NH ₂] ⁺ m/z (a.r.) |
|-----------|-----|------------------------|--|
| 4a | H | 328.19 | 344 (98) |
| 4b | OMe | 358.22 | 374 (100) |
| 4c | F | 346.18 | 362 (6) |

-Resonancia magnética nuclear ¹H

Los espectros de RMN de ¹H de los compuestos **4a-c** muestran desplazamientos químicos muy parecidos debido a la similitud estructural que poseen: las señales correspondientes a los protones presentes en la ciclobutenona, H-3 y H-4, se observan a 7.4 y 5.8 ppm, respectivamente. Así mismo, los protones del sistema ferrocénico H-10, H-11 y H-12 se encuentran en campo alto, alrededor de 4.8, 4.4 y 4.2 ppm, respectivamente; mientras que las señales de los protones en el anillo fenilo se encuentran entre 7.5 y 7.2 ppm. Para ejemplificar, se muestra a continuación el espectro de RMN de ¹H para el compuesto **4a** (Figura 32).


Figura 32. Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ del compuesto **4a**.

En la tabla 12 se muestran los desplazamientos químicos en RMN de ^1H para los protones presentes en las estructuras de los compuestos **4a-c**.

Tabla 12. Resumen espectroscópico de RMN de ^1H para los compuestos **4a-c**.

| δ (ppm) | | | | | | | | | | |
|----------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| COMPUESTO | R | H-3 | H-4 | H-6 | H-7 | H-8 | H-8a | H-10 | H-11 | H-12 |
| 4a | H | 7.40 | 5.86 | 7.32 | 7.42 | 7.25 | --- | 4.86 | 4.38 | 4.16 |
| 4b | OMe | 7.21 | 5.81 | 6.92 | 7.22 | --- | 3.81 | 4.86 | 4.38 | 4.16 |
| 4c | F | 7.22 | 5.84 | 7.28 | 7.10 | --- | --- | 4.86 | 4.39 | 4.16 |

-Resonancia magnética nuclear ^{13}C

De la misma manera, los espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos **4a-c** muestran desplazamientos químicos muy parecidos. La señal correspondiente al carbono del grupo carbonilo C-1 se encuentra a campo bajo, alrededor de 170 ppm, mientras que los carbonos del sistema ciclobuteno C-2, C-3 y C-4 aparecen en 135, 129 y 82 ppm, respectivamente. Por otra parte, las señales del grupo ferrocenilo se encuentran en la región de 74 a 66 ppm, mientras que las señales del grupo fenilo aparecen en la zona de aromáticos.

Como ejemplo se muestra el espectro de RMN de ^{13}C para el compuesto **4a** (Figura 33).

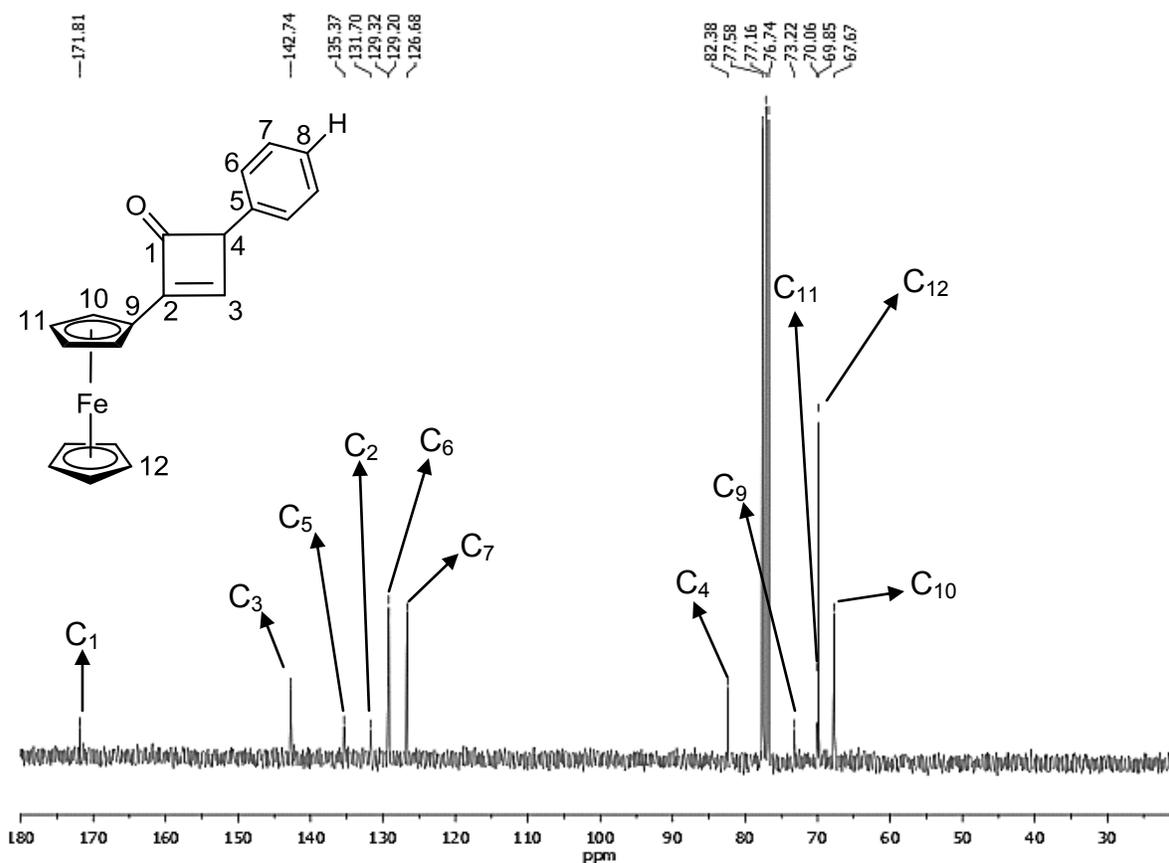


Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del compuesto **4a**.

En la tabla 13 se muestran los desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C para los carbonos presentes en las estructuras de los compuestos **4a-c**.

Tabla 13. Resumen espectroscópico de RMN de ^{13}C para los compuestos **4a-c**.

| δ (ppm) | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|-----|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| Comp | R | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-6 | C-7 | C-8 | C-8a | C-9 | C-10 | C-11 | C-12 |
| 4a | H | 171.8 | 131.6 | 142.6 | 82.3 | 135.3 | 129.1 | 126.6 | 129.2 | ---- | 73.1 | 67.6 | 69.9 | 69.7 |
| 4b | OMe | 171.7 | 131.7 | 142.6 | 82.1 | 127.0 | 128.2 | 114.4 | 160.3 | 55.4 | 73.2 | 67.5 | 69.9 | 69.7 |
| 4c | F | 171.5 | 132.0 | 142.1 | 81.5 | 131.0 | 128.5 | 116.1 | 163.1 | ---- | 72.9 | 67.6 | 70.0 | 69.7 |

Es importante mencionar que las señales en RMN de ^1H y de ^{13}C fueron asignadas haciendo uso también de espectros bidimensionales como el del experimento de correlación heteronuclear HETCOR. El espectro se muestra en la (Figura 34).

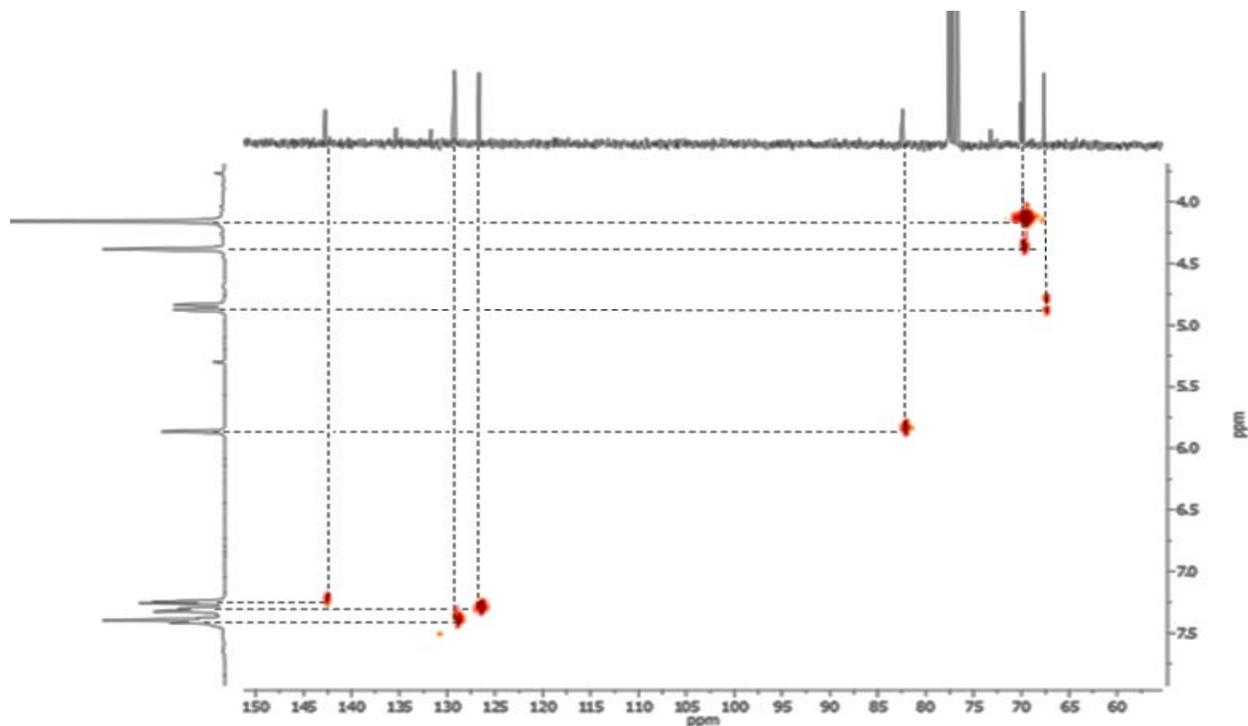


Figura 34. Espectro de bidimensional HETCOR del compuesto **4a**.

6.-CONCLUSIONES

- ✓ Se logró la síntesis de una familia de 1-ferrocenil-3-aril-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 sintetizó una familia de complejos de tipo $[\eta^2\text{-ferrocenilchalconas}]\text{Fe}(\text{CO})_4$ en excelentes rendimientos.
- ✓ Se logró la formación de una familia de complejos de tipo $\eta^4\text{-ferrocenil-3-aril-vinilcetenas}$ de tricarbonylhierro a partir de los precursores $[\eta^2\text{-ferrocenilchalconas}]\text{Fe}(\text{CO})_4$.
- ✓ Se evaluó la reactividad de los complejos $\eta^4\text{-ferrocenil-3-arilvinilcetenas}$ de tricarbonylhierro frente a diversos agentes oxidantes, observando que al exponerse a agentes oxidantes fuertes, se descompone completamente el complejo; mientras que con sulfato cérico amoniacal (CAS) y el permanganato de potasio se recupera la materia prima.
- ✓ Se logró descoordinar el fragmento organometálico de la ferrocenilvinilcetenas empleando un agente oxidante suave como el I_2 .
- ✓ Se desarrolló una novedosa metodología reproducible, para llevar a cabo la síntesis de ciclobutenonas 2,4-disustituidas a partir de complejos $(\eta^4\text{-ferrocenilvinilcetena})\text{Fe}(\text{CO})_3$ de una manera regioselectiva, bajo condiciones de reacción suaves y sin utilizar agentes oxidantes agresivos.
- ✓ Mediante las técnicas espectroscópicas convencionales como IR, EM, RMN de ^1H y de ^{13}C , fue posible caracterizar los diferentes compuestos sintetizados y se logró asignar el modo de coordinación del ligante hacia el fragmento metálico.

7.-SECCION EXPERIMENTAL

-Seguimiento de las reacciones

A todas las reacciones de este trabajo se les dio seguimiento por cromatografía en capa fina utilizando cromatoplasmas de aluminio como fase estacionaria y sistemas de hexano/acetato de etilo como fase móvil. Se utilizaron como reveladores una lámpara de luz ultravioleta y vapores de yodo.

Para la purificación de algunos productos sintetizados se utilizó la técnica de cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil mezclas de hexano/acetato de etilo y hexano/diclorometano, según la polaridad de los compuestos.

Otro método de purificación utilizado fue cromatografía en placa preparativa. Las placas fueron preparadas empleando sílice G y placas de vidrio de aproximadamente 20x20 cm.

-Disolventes y reactivos

Los disolventes utilizados se adquirieron de proveedores comerciales y se utilizaron sin ningún tratamiento previo.

Los reactivos usados son productos comerciales con grado reactivo de marca Sigma-Aldrich® y se emplearon sin tratamiento adicional.

-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 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 son las siguientes: (a)=ancha, (mf)=muy fuerte.

-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 (EI^+), (DART; por sus siglas en inglés Direct Analysis in Real Time) y Bombardeo con Átomos Rápidos (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 MHz y 75 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.

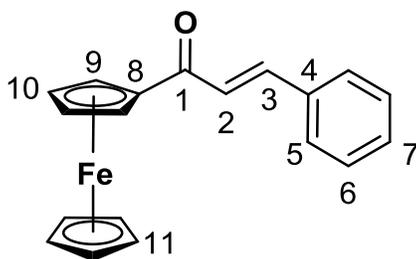
- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

-Síntesis de las cetonas α , β insaturadas.

En un matraz de bola, se disuelven 3 equivalentes de NaOH en 25mL de etanol, el cual se coloca en un baño de hielo. Posteriormente, se añaden 2 equivalentes de benzaldehído. 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 a una temperatura de 0 °C. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 24 h. Cumplido el tiempo se procede a evaporar el etanol a presión reducida. Se hace una extracción redisolviendo el crudo de la reacción en 25mL de CH₂Cl₂, se traspasa el contenido a un embudo de extracción haciendo lavados con agua destilada para separar la fase orgánica, posteriormente 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 utiliza como fase móvil mezclas de hexano/acetato de etilo.

-DATOS ESPECTROSCÓPICOS

(1a) 3-fenil-1-ferrocenilprop-2E-en-1-ona



Fórmula molecular: C₁₉H₁₆FeO

Masa molecular: 316 g/mol

Apariencia física: Sólido morado

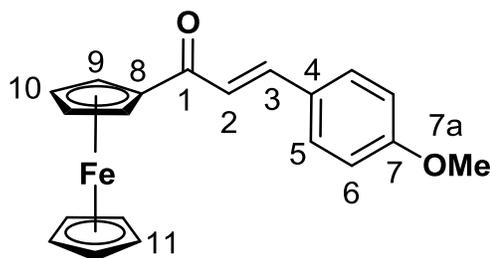
Punto de fusión: 134-135 °C

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 Hz); 7.42 (s, 3H, H6 y H7); 7.66 (s, 2H, H5); 7.80 (d, 1H, H3, J = 15.6 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).

(1b) 3-(4'-metoxifenil)-1-ferrocenilprop-2E-en-1-onaFórmula molecular: C₂₀H₁₈FeO₂

Masa molecular: 346 g/mol

Apariencia física: solido morado

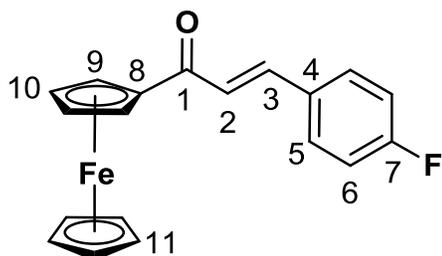
Punto de fusión: 149-150° C

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, H7a); 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 (C7a); 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).

(1c) 3-(4'-fluorofenil)-1-ferrocenilprop-2E-en-1-onaFórmula molecular: C₁₉H₁₅FFeO

Masa molecular: 334 g/mol

Apariencia física: solido morado

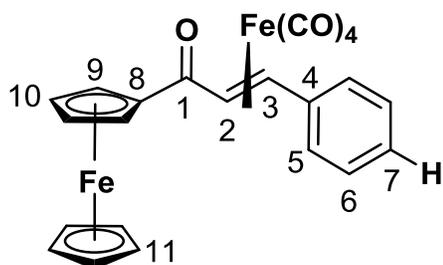
Punto de fusión: 151–152 °C

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 Hz); 7.10 (m, 2H, H6); 7.63 (m, 2H, H5); 7.75 (d, 1H, H3, *J* = 15.6 Hz).

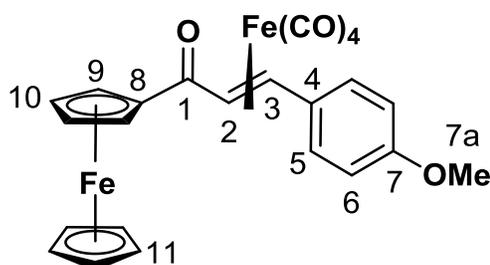
-DATOS ESPECTROSCÓPICOS

(2a) tetracarbonil [3-fenil-1-ferrocenil-(2-3 η)-prop-2E-en-1-ona]hierro (0)Fórmula molecular: C₂₃H₁₆Fe₂O₅

Masa molecular: 484 g/mol

Apariencia física: solido rojo

Punto de descomposición: 134-135°C

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).**(2b) tetracarbonil[3-(4'-metoxifenil)-1-ferrocenil-(2-3 η)-prop-2E-en-1-ona]hierro (0)**Fórmula molecular: C₂₄H₁₈Fe₂O₆

Masa molecular: 514 g/mol

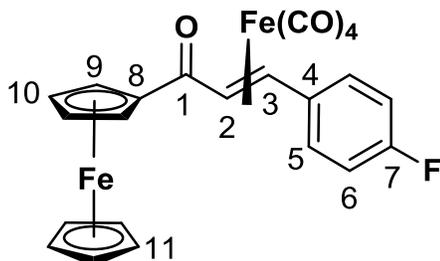
Apariencia física: solido rojo

Punto de descomposición: 149-150°C

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, H7a); 4.27 (s, 5H, H11); 4.59 (s, 2H, H10); 4.82 (sa, 1H, H2); 4.96 (s, 2H, H9); 5.33 (sa, 1H, H3); 6.87 (s, 2H, H6); 7.31 (s, 2H, H5).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 58.0 (C7a); 50.4 (C3); 58.0 (C2); 68.7 (C10); 70.1 (C11); 72.3 (C9 o C9'); 72.4 (C9 o C9'); 79.6 (C8); 114.4 (C6); 127.2 (C5); 130.0 (C4); 158.4 (C7), 207.9 (M-C \equiv O).

-(2c) tetracarbonil[3-(4'-fluorofenil)-1-ferrocenil-(2-3 η)-prop-2E-en-1-ona]hierro (0)



Fórmula molecular: $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{FFe}_2\text{O}_5$

Masa molecular: 502 g/mol

Apariencia física: solido rojo

Punto de descomposición: 151-152 °C

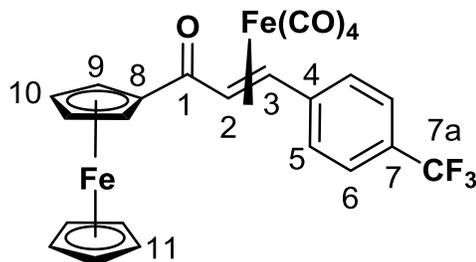
IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 3090, 3041 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 2089, 1999, 1979, 1954 (M-C \equiv O); 1600 (C=O).

E.M. (FAB $^+$) m/z (%): 503 (9) $[\text{M}+1]^+$; 474 (2) $[\text{M}-(\text{C}\equiv\text{O})]^+$; 418 (96) $[\text{M}-3(\text{C}\equiv\text{O})]^+$; 390 (97) $[\text{M}-4(\text{C}\equiv\text{O})]^+$; 334 (100) $[\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$; 306 (34) $[\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_4-(\text{C}=\text{O})_{\text{org}}]^+$.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 4.27 (s, 5H, H11); 4.62 (s, 2H, H10); 4.75 (d, 1H, H2, $J = 10.8$ Hz); 4.96 (s, 2H, H9); 5.23 (d, 1H, H3, $J = 10.8$ Hz); 7.45 (s, 2H, H6); 7.56 (s, 2H, H5).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 50.2 (C3); 56.0 (C2); 68.7 (C10 o C10'); 69.8 (C10 o C10'); 70.1 (C11); 72.4 (C9 o C9'); 72.5 (C9 o C9'); 116.0 (d, C6, $J_{\text{C-F}} = 21.75$ Hz); 127.4 (d, C5, $J_{\text{C-F}} = 8.25$ Hz); 128.3 (C4), 161.4 (d, C7, $J_{\text{C-F}} = 244.5$ Hz); 207.4 (M-C \equiv O).

(2d) tetracarbonil[3-(4'-trifluorometilfenil)-1-ferrocenil-(2-3 η)-prop-2E-en-1-ona]hierro (0)



Fórmula molecular: $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$

Masa molecular: 552 g/mol

Apariencia física: solido rojo

Punto de descomposición: 144-146°C

IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 3085 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$); 2091, 2033, 1989 ($\text{M-C}\equiv\text{O}$); 1617 (C=O).

E.M. (FAB⁺) m/z (%): 553(6) [$\text{M}+1$]⁺; 524 (4) [$\text{M}-(\text{C}\equiv\text{O})$]⁺; 468 (73) [$\text{M}-3(\text{C}\equiv\text{O})$]⁺; 440 (100) [$\text{M}-4(\text{C}\equiv\text{O})$]⁺; 384 (72) [$\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_4$]⁺; 365 (9) [$\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-F}$]⁺; 327 (7) [$\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-CF}_3$]⁺.

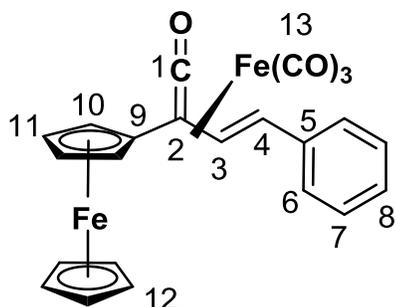
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 4.27 (s, 5H, H11); 4.62 (s, 2H, H10); 4.75 (d, 1H, H2, $J = 11.1\text{Hz}$); 4.97 (s, 2H, H9); 5.22 (d, 1H, H3, $J = 10.8\text{ Hz}$); 7.44 (d, 2H, H6, $J = 7.2\text{ Hz}$); 7.57 (d, 2H, H5, $J = 7.2\text{ Hz}$).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 49.3 (C3); 54.3 (C2); 68.8 (C10 o C10'); 69.8 (C10 o C10'); 70.1 (C11); 72.5 (C9 o C9'); 72.6 (C9 o C9'); 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 ($\text{M-C}\equiv\text{O}$).

-Síntesis de las tricarbonil[η^4 -3-arylferrocenilvinilcetenas]hierro (0)

En un matraz de bola bajo atmósfera de argón, se disuelve 1 equivalente del complejo η^2 -[Fe(CO)₄] de la ferrocenil chalcona correspondiente en 20mL de CH₂Cl₂ anhidro. El matraz se coloca en un baño de nitrógeno líquido/acetona a una temperatura de -78°C. En seguida, se adicionan 1.1 equivalentes de metililitio, 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 este 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-fenil-2-ferrocenil-1-oxo-(1-4η)-but-1,3E-dienilo]hierro (0)

 Fórmula molecular: $C_{23}H_{16}Fe_2O_4$

Masa molecular: 468 g/mol

Apariencia física: solido rojo

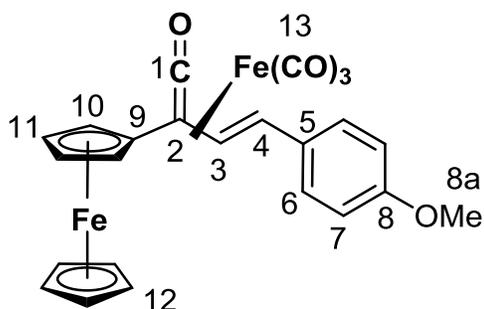
Punto de descomposición: 109- 110°C

IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 3087, 2918 ($C_{\text{ar}}\text{-H}$); 2051, 1992, 1969 ($M\text{-C}\equiv\text{O}$); 1737 ($C=C=O$).

E.M. (FAB⁺) m/z (%): 468 (12) [M]⁺; 440 (11) [$M\text{-(C}\equiv\text{O)}$]⁺; 412 (3) [$M\text{-2(C}\equiv\text{O)}$]⁺; 384 (45) [$M\text{-3(C}\equiv\text{O)}$]⁺; 356 (22) [$M\text{-4(C}\equiv\text{O)}$]⁺; 300 (4) [$M\text{-Fe(CO)}_4$]⁺.

RMN ¹H (CDCl_3 , 300 MHz): 3.41 (d, 1H, H4, $J = 8.4$ Hz); 4.25 (s, 5H, H12); 4.34 (s, 2H, H11); 4.44 (s, 1H, H10 o H10'); 4.64 (s, 1H, H10 o H10'); 6.61 (d, 1H, H3, $J = 8.4$ Hz); 7.29-7.43 (m, 5H, H6, H7, H8).

RMN ¹³C (CDCl_3 , 75 MHz): 54.0 (C2); 59.5(C4); 65.5 (C11 o C11'); 69.2 (C11 o C11'); 69.8 (C12); 70.1 (C10 o C10'); 70.4 (C10 o C10'); 75.8 (C9); 91.0 (C3); 126.7 (C7); 127.6 (C5); 129.2 (C6); 138.4 (C8), 234.2 (C1).

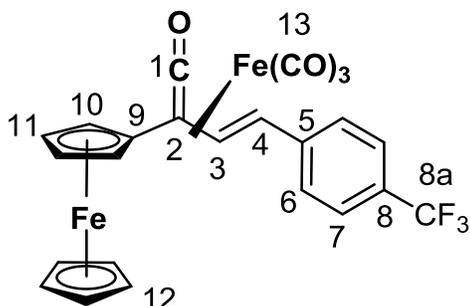
(3b)tricarbonil[4-(4'-metoxifenil)-2-ferrocenil-1-oxo-(1-4η)-but-1,3E-dienilo]hierro (0)

 Fórmula molecular: $C_{24}H_{18}Fe_2O_5$

Masa molecular: 498 g/mol

Apariencia física: solido rojo

Punto de descomposición: 113-114°C

(3d)tricarbonil[4-(4'-trifluorometilfenil)-2-ferrocenil-1-oxo-(1-4η)-but-1,3E-dienilo]hierro (0)



Fórmula molecular: $C_{24}H_{15}F_3Fe_2O_4$

Masa molecular: 536 g/mol

Apariencia física: solido rojo

Punto de descomposición: 118-120°C

IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 3087 ($C_{\text{ar}}\text{-H}$); 2063, 2007, 1973 ($\text{MC}\equiv\text{O}$); 1736 ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$).

E.M. (FAB⁺) m/z (%) : 536 (20) $[\text{M}]^+$; 508 (16) $[\text{M}-(\text{C}\equiv\text{O})]^+$; 480 (5) $[\text{M}-2(\text{C}\equiv\text{O})]^+$; 452 (100) $[\text{M}-3(\text{C}\equiv\text{O})]^+$; 424 (42) $[\text{M}-4(\text{C}\equiv\text{O})]^+$; 368 (7) $[\text{M}-\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 3.29 (d, 1H, H₄, $J = 8.7$ Hz); 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, $J = 9$ Hz); 7.52 (d, 2H, H₇, $J = 7.2$ Hz); 7.61 (d, 2H, H₆, $J = 7.2$ Hz).

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}, $J_{\text{C-F}} = 207$ Hz); 126.1 (q, C₇, $J_{\text{C-F}} = 3.8$ Hz); 126.6 (C₆); 129.1 (d, C₈, $J_{\text{C-F}} = 32.25$ Hz), 142.9 (C₅), 233.3 (C₁).

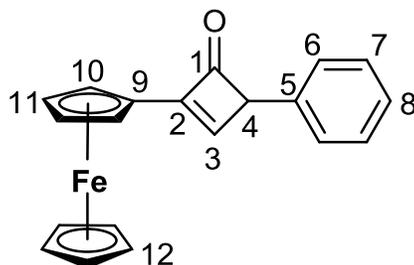
Síntesis de ciclobutenonas 2,4-sustituidas

En un matraz de bola bajo atmósfera de argón, se disuelve 1 equivalente del complejo tricarbonil[η^4 -(3-aril ferrocenilvinilcetena)]hierro (0) correspondiente en 30mL de CH₂Cl₂ grado reactivo. El matraz se coloca en un baño de hielo hasta alcanzar una temperatura de 0°C. Por otra parte en un embudo de adición, se coloca yodo molecular disuelto en la mínima cantidad de CH₂Cl₂, el cual se adiciona gota a gota al seno de reacción. Terminando de adicionar el yodo se deja 15 min con el baño de hielo, a partir de ese momento, la mezcla de reacción se deja 30 min más en agitación y se deja elevar la temperatura hasta alcanzar la del ambiente. Finalmente, la mezcla de reacción se filtra por una columna previamente empacada con Na₂SO₄ anhidro, carbón activado y una fina capa de 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 CH_2Cl_2 . Posteriormente, se evapora el disolvente a presión reducida, obteniéndose el producto deseado puro.

DATOS ESPECTROSCÓPICOS

(4a) 4-fenil-2-ferrocenilciclobut-2-en-1-ona



Fórmula molecular: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FeO}$

Masa molecular: 328 g/mol

Apariencia física: solido rojo

Punto de descomposición: 115-116 °C

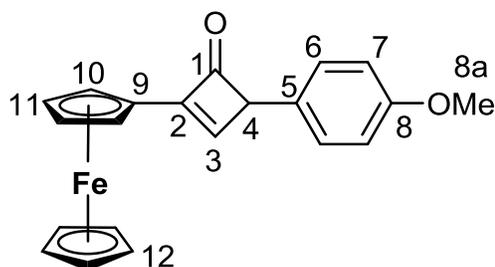
IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 2917 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 1741 ($\text{C}=\text{O}$).

E.M. (FAB⁺) m/z (%): 344 (98) $[\text{M}+\text{NH}_2]^+$

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 7.40 (H3); 5.86 (H4); 7.32 (H6); 7.42 (H7); 7.25 (H8); 4.86 (H10); 4.38 (H11); 4.16 (H12).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 171.8 (C1); 131.6 (C2); 142.6 (C3); 82.3 (C4); 135.3 (C5); 129.1 (C6); 126.6 (C7); 129.2 (C8); 73.1 (C9); 67.6 (C10); 69.9 (C11); 69.7 (C12).

(4b) 2-ferrocenil-4-(4-metoxifenil)ciclobut-2-en-1-ona



Fórmula molecular: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{FeO}_2$

Masa molecular: 358 g/mol

Apariencia física: solido rojo

Punto de fusión: 74-75 °C

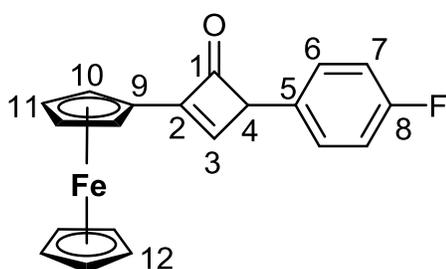
IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 2936 ($\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}}$), 1739 (C=O)

E.M. (FAB+) m/z (%): 374 (100) $[\text{M}+\text{NH}_2]^+$

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 7.21 (H3); 5.81 (H4); 6.92 (H6); 7.22 (H7); 3.81 (H8a); 4.86 (H10); 4.38 (H11); 4.16 (H12).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 171.7 (C1); 131.7 (C2); 142.6 (C3); 82.1 (C4); 127.0 (C5); 128.2 (C6); 114.4 (C7); 160.3 (C8); 55.4 (C8a); 73.2 (C9); 67.5 (C10); 69.9 (C11); 69.7 (C12).

(4c) 2-ferrocenil-4-(4-fluorofenil)ciclobut-2-en-1-ona



Fórmula molecular: $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{FFeO}$

Masa molecular: 346 g/mol

Apariencia física: solido rojo

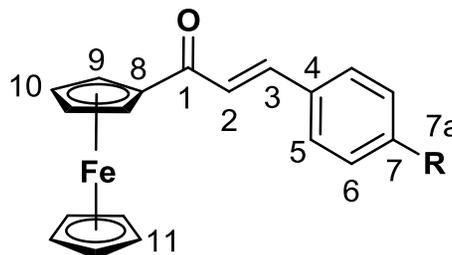
Punto de fusión: 69-70 °C

IR (ATR) $\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1}): 2918 ($\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}}$); 1738 (C=O).

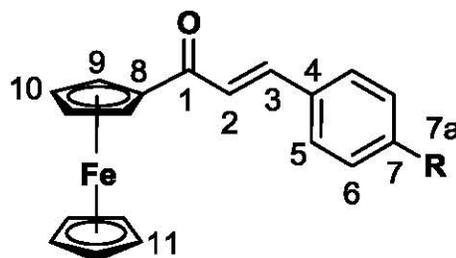
E.M. (FAB+) m/z (%): 362 (6) $[\text{M}+\text{NH}_2]^+$

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 7.22 (H3); 5.84 (H4); 7.28 (H6); 7.10 (H7); 4.86 (H10); 4.39 (H11); 4.16 (H12).

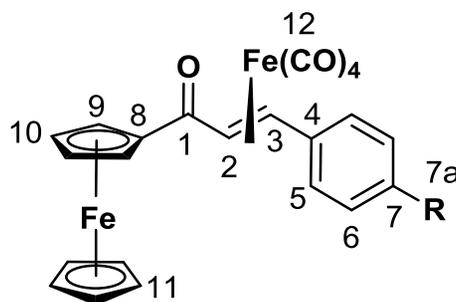
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): 171.5 (C1); 132.0 (C2); 142.1 (C3); 82.5 (C4); 131.0 (C5); 128.5 (C6); 116.1 (C7); 163.1 (C8); 72.9 (C9); 67.6 (C10); 70.0 (C11); 69.7 (C12).

8.- ANEXO. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos sintetizados.**Tabla 1.** Datos de RMN de ^1H para los compuestos **1a-d** en CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz).

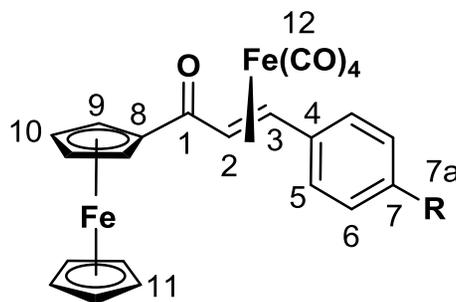
| Compuesto | R | FERROCENILO | | | SISTEMA α,β -INSATURADO | | | FENILO | | |
|-----------|---------------|-----------------|-----------------|--------------|------------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|-----------------|
| | | H_{11} | H_{10} | H_9 | H_2 | H_3 | H_5 | H_6 | H_7 | H_{7a} |
| 1a | H | 4.22 (s) | 4.59 (s) | 4.91 (s) | 7.13 (d) $J=15.6$ | 7.80 $J=15.6$ | 7.66 (sa) | 7.42 (s) | 7.42 (s) | ---- |
| 1b | OMe | 4.20 (s) | 4.56 (s) | 4.90 (s) | 7.02 (d) $J=15.6$ | 7.76 $J=15.6$ | 7.60 $J=8.1$ | 6.94 (d) $J=8.4$ | ---- | 3.84 (s) |
| 1c | CF_3 | 4.22 (s) | 4.63 (s) | 4.92 (s) | 7.16 (d) $J=15.6$ | 7.79 $J=15.6$ | 7.37- 7.66 (m) | 7.37- 7.66 (m) | ---- | ---- |
| 1d | 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) $J_{\text{H-F}}=5.7$ | 7.11 (m) $J_{\text{H-F}}=8.4$ | ---- | ---- |


Tabla 2. Datos de RMN de ^{13}C para los compuestos **1a-d**, δ (ppm), J (Hz).

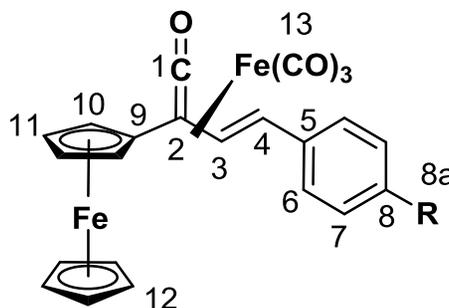
| | | FERROCENILO | | | | SISTEMA α,β -INSATURADO | | | | FENILO | | | |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|------------------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | 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 | H | 70.2 | 69.8 | 72.7 | 80.5 | 192.1 | 123.1 | 140.8 | 135.3 | 128.3 | 129.0 | 130.2 | ---- |
| 1b | 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 |
| 1c | CF ₃ | 70.2 | 69.8 | 73.1 | 80.3 | 192.5 | 125.2 | 138.9 | 138.7 | 128.4 | 125.9(q) $J_{\text{CF}}=3.8$ | 131.(q) $J_{\text{CF}}=32.3$ | 123.9(q) $J_{\text{CF}}=32.3$ |
| 1d | F | 70.2 | 69.8 | 72.9 | 80.5 | 192.8 | 122.7 | 139.6 | 131.4 (d) $J_{\text{CF}}=3$ | 130.1 (d) $J_{\text{CF}}=8.3$ | 116.1 (d) $J_{\text{CF}}=21.8$ | 163.8 (d) $J_{\text{CF}}=249$ | ---- |


Tabla 3. Datos de RMN de ^1H para los compuestos **2a-d**, δ (ppm), J (Hz).

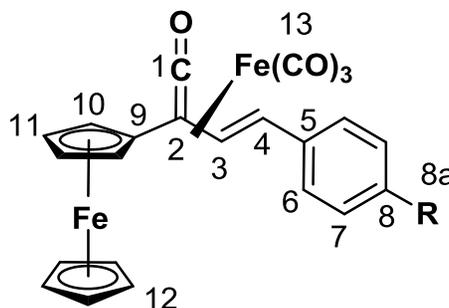
| | | FERROCENILO | | | SISTEMA α,β -INSATURADO | | | FENILO | | |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------|
| | R | H ₁₁ | H ₁₀ | H ₉ | H ₂ | H ₃ | H ₅ | H ₆ | H ₇ | H _{7a} |
| 2a | H | 4.28 (s) | 4.60 (s) | 4.97 (s) | 4.82 (d) $J=11.4$ | 5.31 $J=11.4$ | 7.32- 7.42 (m) | 7.32- 7.42 (m) | 7.15- 7.19 (m) | ---- |
| 2b | 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) |
| 2c | CF ₃ | 4.27 (s) | 4.62 (s) | 4.97 (s) | 4.75 (d) $J= 11.1$ | 5.23 (d) $J= 10.8$ | 7. 56 (s) | 7.45 (s) | ---- | ---- |
| 2d | F | 4.27 (s) | 4.62 (s) | 4.96 (s) | 4.75 (d) $J=15.6$ | 7.75 (d) $J=15.6$ | 7.63 (m) $J_{H-F}=5.7$ | 7.11 (m) $J_{H-F}=8.4$ | ---- | ---- |


Tabla 4. Datos de RMN de ^{13}C para los compuestos **2a-d**, 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 | H | 70.2 | 69.8 | 72.7 | 80.5 | 192.1 | 123.1 | 140.8 | 135.3 | 128.3 | 129.0 | 130.2 | ---- |
| 2b | 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 |
| 2c | CF ₃ | 70.2 | 69.8 | 73.1 | 80.3 | 192.5 | 125.2 | 138.9 | 138.7 | 128.4 | 125.9 (q) $J_{\text{CF}}=3.8$ | 131.(q) $J_{\text{CF}}=32.3$ | 123.9 (q) $J_{\text{CF}}=32.3$ |
| 2d | F | 70.2 | 69.8 | 72.9 | 80.5 | 192.8 | 122.7 | 139.6 | 131.4 (d) $J_{\text{CF}}=3$ | 130.1 (d) $J_{\text{CF}}=8.3$ | 116.1 (d) $J_{\text{CF}}=21.8$ | 163.8 (d) $J_{\text{CF}}=249$ | ----- |


Tabla 5. Datos de RMN de ^1H para los compuestos **3a-d**, δ (ppm), J (Hz).

| Compuesto | R | FERROCENILO | | | SISTEMA α,β -INSATURADO | | | FENILO | | |
|-----------|---------------|-----------------|-----------------|----------------------|------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------|-----------------|
| | | H_{12} | H_{11} | $\text{H}_{10/10'}$ | H_3 | H_4 | H_6 | H_7 | H_8 | H_{8a} |
| 3a | 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) | ---- |
| 3b | 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) |
| 3c | 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) $J=7.2$ | ---- | ---- |
| 3d | F | 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) $J=7.2$ | ---- | ---- |


Tabla 6. Datos de RMN de ^{13}C para los compuestos **3a-d**, δ (ppm), J (Hz)

| | | FERROCENILO | | | | SISTEMA α,β -INSATURADO | | | | | FENILO | | | |
|-----------|-----------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| | R | C ₁₂ | C _{11/11'} | C _{10/10} | C ₉ | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C _{8a} |
| 3a | H | 69.8 | 65.4 69.2 | 70.1 70.4 | 75.8 | 234.2 | 54.1 | 91.0 | 59.5 | 127.6 | 129.2 | 126.7 | 138.4 | ---- |
| 3b | 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 |
| 3c | CF ₃ | 69.9 | 65.5 69.3 | 70.3 70.7 | 75.1 | 233.3 | 54.8 | 91.1 | 56.1 | 142.9 | 126.9 | 126.1 (q) J _{CF} =3.8 | 129.1.(q) J _{CF} =32.3 | 124.1 (q) J _{CF} =207 |
| 3d | F | 69.8 | 65.5 69.2 | 70.1 70.5 | 75.1 | 233.3 | 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 | ---- |

9.-BIBLIOGRAFIA

1. Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*; 5a edición, Longman, **1989**, p. 1033.
2. Cox, P. A. en *The instant notes series Inorganic Chemistry*. 2a edición. Springer, Nueva York, **2000**, Vol. I, Cap. 2 y 3.
3. McMurry, J. *Química Orgánica 7a*, México, International Thomson Editores, **2008**, p. 937.
4. Carey, F. A; R. J.Sundberg. "*Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*". 5a edición. Ed. Springer, New York, **2007**, p. 685.
5. Crabtree, R. H. *Química Organometálica de los metales de transición*, 2a edición, Wiley-Interscience Publication, Nueva York, **1994**, Capítulo 5.
6. Huheey, J. *Principios de estructura y reactividad Química Inorgánica Alafa-Omega*, 4a edición. Nueva York, **1997**, p. 664.
7. Bochman, M. *Organometallics 1: Complexes with transition metal-carbon σ -bonds*, Oxford University Press, **1994**, p. 10.
8. King, B. *Transition Metal Organometallic Chemistry. An Introduction*, Academic press, **1969**.
9. Cotton, A. Wilkinson, F. *Advance Inorganic Chemistry a compressive text*, 5a edición. John Wiley and Sons, **1988**, New York, p. 685.
10. Austruc, D. *Organometallics Chemistry and Catalysis*, Springer. Berlin, **2007**, p. 42.
11. Davies, S. G. en *Organotransition Metal Chemistry Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Alemania, **1982**, Vol. 2.
12. Álvarez-Toledano, C.; Hernández-Ortega, S.; Bèrnes, S.; Gutiérrez-Pérez, R.; García-Mellado, O. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 49.
13. Knolker, H. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2941 y referencias ahí citadas.
14. Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1911**, *44*, 1619.

15. (a) Williams, J. W.; Hurd, C. D. *J. Org. Chem.* **1940**, *5*, 122. (b) Perrin, C. L.; Arrhenius, T. J. *Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5249.
16. (a) Perrin, C. L.; Magde, D.; Berens, S. J.; Roque, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *45*, 1705. (b) Jens, K. J.; Weiss, E. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2469. (c) Templeton, J. L.; Herrick, R. S.; Rusick, C. A.; McKenna, C. E.; McDonald, J. W.; Newton, W. E. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1383. (e) Jewell, C. F.; Liebeskind, L. S.; Williamson, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6715.
17. Cano Calderón Carlos, *Nuevas reacciones del complejo tricarbonil[fenil-(2-feniletetil) cetena] de Fe (0)*. Tesis doctorado, UNAM, **1993**.
18. Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1911**, *44*, 1619.
19. Andreades, S.; Carlson, H. D. *Org. Synth.* **1973**, *5*, 679.
20. Smith, L. I.; Hoehn, H. H. *Organic Syntheses, Vol. III*; Hornung, E. C., Ed. Wiley, New York, **1955**, p. 356.
21. Wilsmore, N. T. M. *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 1938.
22. Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 1735.
23. Hanford, W. E.; Sauer, J. C. *Org. React.*; Wiley, New York, **1946**, Vol. 3, p. 108.
24. (a) Orr, R. K.; Calter, M.A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3545. (b) Borrmann, D.; Wegler, R. *Chem. Ber.* 1996, *99*, 1245. (c) Borrmann, D.; Wegler, R. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1575.
25. Morrison, R.T.; Boyd, R. N. *Química Orgánica*. 8a edición. Pearson and Addison Wesley, Boston, **1998**, p. 370.
26. Moore, H.W.; Wilbur, D.S. *J. Org. Chem.* **1980**, *22*, 4483.
27. Rey, M.; Roberts, S.; Dieffenbacher, A.; Dreiding, A. S. *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*.
28. N. S. Isaacs; P. F. Stanbury *J. Chem. Soc. D* **1970**, *17*, 1969.
29. Huisgen, R.; Mayr, H. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2965.
30. Metzger, C.; Borrmann, D.; Wegler, R. *Chem. Ber.* **1967**, *100*.
31. Fleming, I. *Reacciones pericíclicas*, Oxford Science Publications, Cambridge, **1998**, p.p 1-6, 57-60.
32. (a) Newton, M. G.; Pantaleo, N. S.; King, R. B.; Chu, C. K.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, *10*. (b) Binger, P.; Cetinkaya, B.; Kruger, C. K. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 63.

33. Alcock, N. W.; Richards, C. J.; Thomas, S. E. *Organometallics* **1991**, *10*, 231.
34. Ortega-Alfaro, M. C.; Rosas-Sánchez, A.; Zarate-Picazo, B. E.; López-Cortés, J. G.; Cortés-Guzmán, F.; Toscano, R. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 4830.
35. Reséndiz Lara, Diego Alejandro. *Homo-dimerización de complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de vinil cetenas*. Tesis de Maestría. U.N.A.M. **2014**.
36. Muller, T. J.; Conradie, E. E. *Polyhedron* **2010**, *33*, 257.
37. Nefedov, V.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, *81*, 517.
38. Rosas-Sánchez, A. *Síntesis de aril vinil cetenas vía una reacción de carbonilación*. Tesis de Maestría. UNAM, **2011**.
39. Brodie, A. M.; Johnson, B. F. G.; Josty, P. L.; Lewis, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2031.
40. Weiss, E.; Stark, K.; Lancaster, J.E.; Murdock, M. D. *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 288.
41. Alcock, N.W.; Richards, C. J.; Thomas, S. E. *Organometallics* **1991**, *10*, 231.