



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**Síntesis y reactividad de cetena-ditioacetales de conjugación
cruzada hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

P R E S E N T A:

JULIÁN MARTÍNEZ RUBIO

Director de tesis:

Dra. María del Carmen V. Ortega Alfaro

Asesor de tesis:

M en C. Ángel Tlapanco Ochoa



MÉXICO DF

Octubre 2009



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.

Agradecimientos

Le agradezco, a la Dra. María del Carmen V. Ortega Alfaro, al Dr. José Guadalupe López Cortes y al Dr. Cecilio Álvarez Toledano, por haberme permitido trabajar en su equipo y por haberme brindado su amistad, muchas gracias.

Al igual también a todos mis compañeros, del laboratorio de Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM.

También a todos mis amigos de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza a: Javier, Bernal, Luis Ángel, Julio Cesar, Eros, Marcos, Enrique, Hugo, Pavel, Gustavo, Edith, Marisol, Paulina, Rocío, Alma, Miriam, Antonia, a todos ellos gracias por brindarme su amistad desinteresadamente.

Se agradece al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACyT), proyecto 82982 y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la DGAPA, proyectos IN223108 e IN222808, por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo.

A todos ustedes gracias por que hicieron posible que pudiera terminar y presentar mi trabajo de tesis.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM.



DEDICATORIAS

Mi tesis la dedico con todo mi amor y cariño. A ti DIOS que me diste la oportunidad de vivir y de regalarme una familia maravillosa.

Con mucho cariño principalmente a mis padres que me dieron la vida y han estado conmigo en todo momento. Gracias por todo papá y mamá por darme una carrera para mi futuro y por creer en mí, aunque hemos pasado momentos difíciles siempre han estado apoyándome y brindándome todo su amor, por todo esto les agradezco de todo corazón el que estén conmigo a mi lado. Los quiero con todo mi corazón y este trabajo que me llevó un año hacerlo es para ustedes, por ser el más chico de sus hijos, aquí está lo que ustedes me brindaron, solamente les estoy devolviendo lo que ustedes me dieron en un principio.

A mis hermanos Miguel, Clara, Patricia y Alicia, gracias por estar conmigo y apoyarme siempre, los quiero mucho. También a mis cuñados Ernesto, Daniel, Araceli, Leobardo, que me apoyaron también a lo largo de mi carrera.

A mis Sobrinos, Julio Cesar, Maricarmen, Daniel, Natalia y Jorge Miguel, a todos los quiero mucho y más que sobrinos son como mis amigos, en especial a mi sobrina Areli que ya no se encuentra con nosotros, pero al menos su alma y su recuerdo lo llevo dentro de mi corazón y jamás la olvidare..

A ti Lehabim a pesar de que no estás aquí, ahora en estos momentos conmigo, sé que tu alma si lo está y por que tuviste los mismos sueños que Yo, te dedico con todo mi corazón mi tesis. Nunca te olvidaré...

También esta tesis se la dedico a mi abuelita Otilia Pérez, a mis tíos, Enrique, Juan, Eva, Susana, quienes siempre estuvieron para darme un consejo y apoyarme, a todos mis primos, Elías, Jacqueline, Leticia, Jorge, Enrique, a si como también a mis amigos Carlos, Daniel, quienes siempre estuvieron con migo en los momentos difíciles de mi carrera, a todos ellos les dedico esta tesis.

*Las grandes cosas no se hacen por
impulso, sino por una serie de pequeñas cosas
puestas juntas*

Vincent Van Gogh

ÍNDICE	Pág.
---------------	-------------

INTRODUCCIÓN	1
---------------------	----------

CAPÍTULO PRIMERO

1. ANTECEDENTES

1.1. Acidez de los átomos de hidrógeno alfa	3
1.2. Tautomería ceto-enol	8
1.3. Reactividad de iones enolato	9
1.4. Reacciones de sustitución alfa a grupos carbonilo	10
1.5. Aplicaciones de los complejos de Fe	12
1.6. Complejos de hierro. Nuevos patrones de coordinación	14

CAPÍTULO SEGUNDO

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
--------------------------------------	-----------

2.1. OBJETIVOS	19
----------------	----

2.2. HIPÓTESIS	20
----------------	----

CAPÍTULO TERCERO

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y métodos	21
3.2. Procedimiento general para la síntesis de ligantes	22
3.3. Procedimiento para la formación de los complejos dinucleares	23

CAPÍTULO CUARTO

4. RESULTADOS

4.1. Resumen espectroscópico	24
------------------------------	----

CAPÍTULO QUINTO

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. Reactividad de los ligantes I, II y III hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	37
--	----

CAPÍTULO SEXTO

CONCLUSIONES	44
---------------------	----

BIBLIOGRAFÍA	46
---------------------	----

ANEXO ESPECTROSCÓPICO	49
------------------------------	----

INTRODUCCIÓN

La Química Organometálica es una área importante de la Química por sus aplicaciones en síntesis orgánica, así como su uso en catálisis a nivel industrial. Desde el punto de vista biológico, el estudio de compuestos que contienen enlaces de coordinación con metales de transición como el hierro son muy relevantes, ya que en algunas enzimas como las metaloproteínas con frecuencia, el centro activo es un metal coordinado por aminoácidos.

En particular, la química organometálica de los complejos de hierro (0) se ha enfocado al uso de dienos como ligantes y diferentes complejos precursores como el $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}$, lo que da lugar a la formación de complejos de tipo η^2 -tetracarbonilhierro ó η^4 -tricarbonilhierro. A pesar de las numerosas aplicaciones que tienen este tipo de compuestos, existen diferencias importantes en la reactividad cuando se utilizan ligantes heterodienicos como las cetonas α,β -insaturadas cuando incluyen en su estructura átomos de azufre o nitrógeno.

En nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo diversos estudios de reactividad de diferentes sistemas heterodienicos con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, encontrándose que no responden a los patrones tradicionales de coordinación de los sistemas diénicos, sino que producen complejos dinucleares de hierro tipo μ o complejos dinucleares, los cuales muestran activación parcial o total de los enlaces C-S

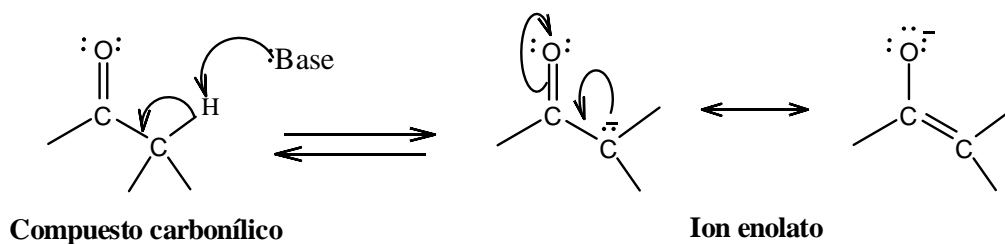
Como una continuación a esta línea de investigación en el presente trabajo se informan los resultados obtenidos al evaluar la regioquímica de la reacción de activación C-S promovida por $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, cuando se tienen ligantes de conjugación cruzada, empleando diferentes métodos de activación como energía térmica, radiación ultravioleta y ultrasonido.

Con los resultados obtenidos se logró establecer la regioquímica de la activación C-S encontrándose que el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ discrimina entre dos sitios posibles de activación, prefiriendo en todos los casos la activación *syn* al fragmento de la cetona en los ligantes utilizados.

1. ANTECEDENTES

1.1. Acidez de los átomos de hidrógeno alfa

Los compuestos carbonílicos pueden actuar como ácidos próticos débiles; esto es, una base fuerte puede extraer un hidrógeno α ácido de un compuesto carbonilo para producir un ion enolato (Esquema 1).



Esquema 1

Si comparamos la acetona ($pK_a = 19.3$) con el etanol ($pK_a \approx 60$) (figura 1), encontramos que la presencia de un grupo carbonilo en la vecindad incrementa la acidez de una cetona sobre la de un alcano por un factor de 40.

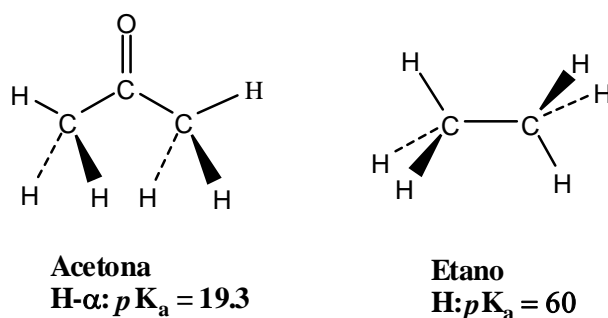


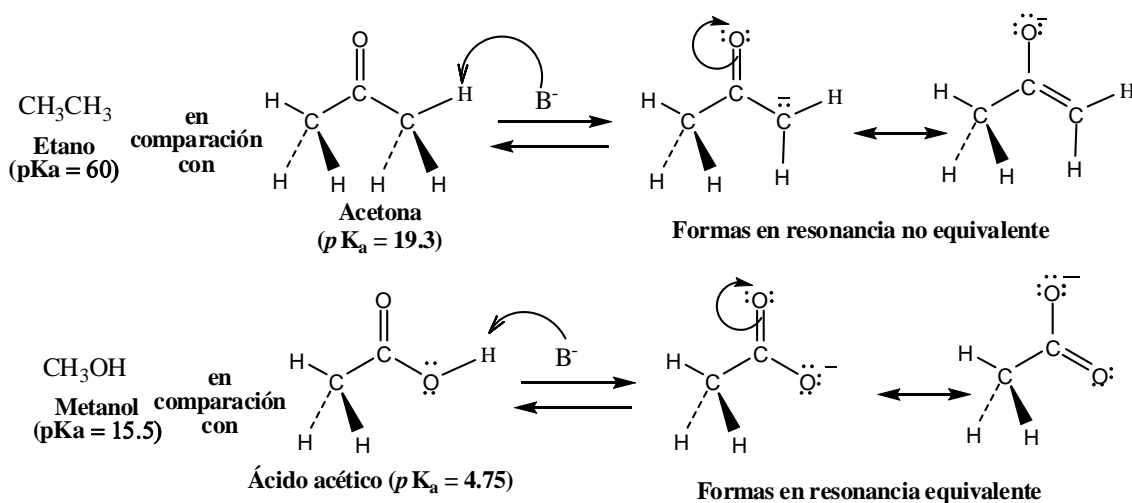
Figura 1

La razón de este incremento en la acidez se aprecia mejor si se observa un cuadro de orbitales del ion enolato. La extracción de un protón de un compuesto carbonílico ocurre cuando el enlace α C-H¹ es más o menos paralelo a los orbitales p del grupo carbonilo.

El átomo de carbono α del ion enolato producido tiene hibridación sp^2 y tiene un orbital p que se traslapa con los orbitales p del grupo carbonilo vecino. Así, la carga negativa es compartida con el átomo electronegativo de oxígeno y el ion enolato se estabiliza por la resonancia entre las dos formas.

Los compuestos carbonílicos son más ácidos que los alcanos por la misma razón que los ácidos carboxílicos son más ácidos que los alcoholes. En ambos casos, los aniones se estabilizan por resonancia.

Los iones enolato difieren de los carboxilato en que sus dos formas de resonancia no son equivalentes —la energía en la forma con la carga negativa en el átomo de oxígeno es menor que en la forma con la carga en el carbono. A pesar de ello, el principio en que se sustenta la estabilización por resonancia es el mismo en ambos casos (Esquema 2).



Esquema 2

Debido a que los compuestos carbonílicos son compuestos ligeramente ácidos, se necesitan bases fuertes para la formación del ion enolato. Si se usa como base un ion alcóxido —por ejemplo, el etóxido de sodio— la desprotonación sólo se presenta en una proporción de 0.1%, ya que la acetona es un ácido más débil que el etanol.

Muchos tipos de compuestos carbonílicos, incluyendo aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos y amidas, se pueden convertir en iones enolato haciéndolos reaccionar con LDA.

En la tabla 1, se observan los valores aproximados de pK_a de diferentes tipos de compuestos carbonílicos² y se muestra cómo compararlos con los de otras sustancias ácidas.

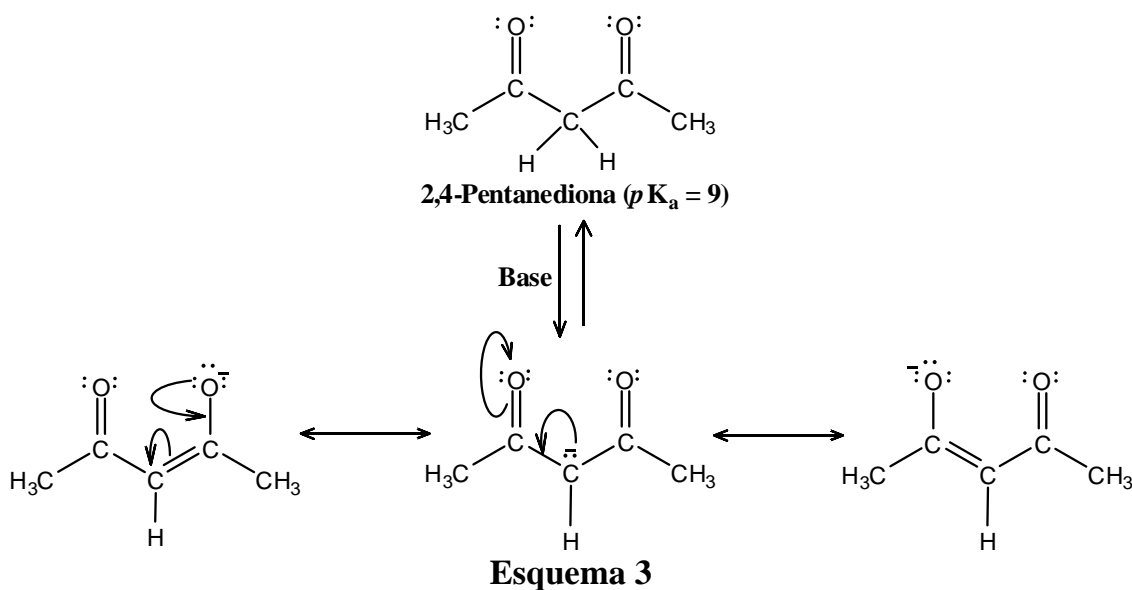
Tabla 1. Constantes de acidez de algunos compuestos orgánicos.²

Tipo de compuesto	Compuesto	pK_a
Ácido carboxílico	CH_3COOH	5
1,3-Dicetona	$\text{CH}_2(\text{COCH}_3)_2$	9
1,3-Ceto éster	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	11
1,3-Dinitrilo	$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	11
1,3-Diéster	$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	13
Agua	H_2O	16
Alcohol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16
Cloruro de ácido	CH_3COCl	16
Aldehído	CH_3CHO	17
Cetona	CH_3COCH_3	19
Éster	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	25
Nitrilo	CH_3CN	25
Dialquilamida	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	30
Amoniaco	H-NH_2	36
Dialquilamina	$\text{HN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$	40
Alquino	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	25
Alqueno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	44
Alcano	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	60

Cuando dos grupos carbonilo flanquean un átomo de carbono, la acidez de los hidrógenos de éstos aumenta. La tabla 1, muestra de qué modo compuestos como 1,3-dicetonas (β -dicetonas),³ 3-oxoésteres (β -ceto ésteres), y 1,3-diésteres son más ácidos que el agua.

Esta acidez reforzada de los compuestos β -dicarbonílicos se debe a que los iones enolato resultantes se estabilizan por deslocalización de la carga negativa sobre dos grupos carbonilo.³

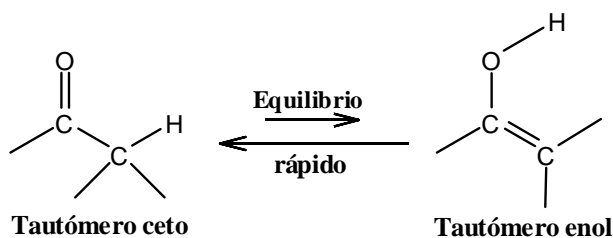
El ion enolato de la 2,4-pentanediona tiene tres formas en resonancia. Se pueden dibujar formas similares en resonancia para otros iones enolatos de doble estabilización (Esquema 3).



Cuando se emplean este tipo de sustratos que son inusualmente ácidos, se puede utilizar bases más bien suaves —por ejemplo, el etóxido de sodio en alcohol como disolvente o carbonato de potasio en dimetilformamida para preparar los iones enolato necesarios, los cuales se utilizan como agentes nucleofílicos es un sin número de reacciones clásicas:⁴ como la reacción del éster acetoacético,^{5 a-d} condensaciones tipo Claisen,^{6 a-b} condensación de Knoevenagel,^{7 a-b} la Reacción de Perkin,^{8 a-b} etc.

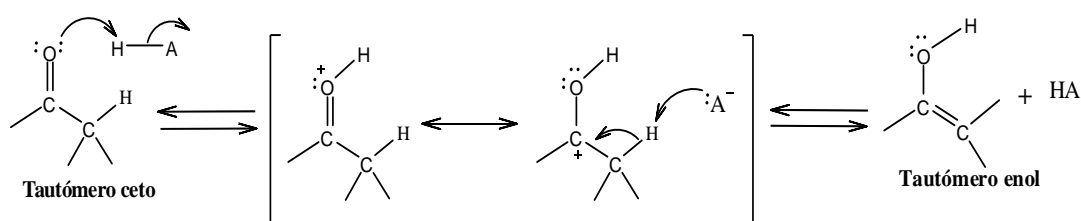
1.2. Tautomería ceto-enol

Un compuesto carbonílico con un átomo de hidrógeno en el carbono α se equilibra rápidamente con su enol correspondiente. Esta rápida interconversión entre dos sustancias es un tipo especial de isomería conocida como tautomería del griego *tauto* “el mismo” y *meros*, “parte”. Los isómeros individuales se llaman tautómeros (Esquema 4).



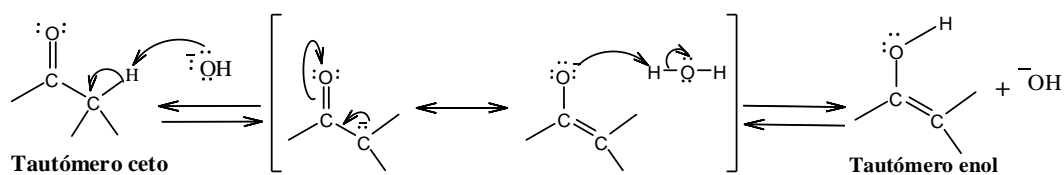
Esquema 4

Los ácidos y bases catalizan la tautomería ceto-enol¹ de los compuestos carbonílicos. La catálisis ácida se efectúa por la protonación del átomo de oxígeno carbonílico (una base de Lewis), la cual da un catión intermediario que puede perder el H^+ del carbono α y producir un enol neutro (Esquema 5).



Esquema 5

La formación de un enol catalizada con una base se realiza mediante una reacción ácido-base entre el catalizador y el compuesto carbonílico. Este último actúa como un ácido prótico débil y dona uno de sus hidrógenos α a la base. El anión resultante -un ion enolato- vuelve a protonarse y el resultado es un compuesto neutro. Dado que el ion enolato, se puede protonar en el carbono α para regenerar el tautómero ceto o en el oxígeno para dar el tautómero enol (Esquema 6).



Esquema 6

1.3. Reactividad de iones enolato

Los iones enolato son más útiles que los enoles por dos razones.

Primera: normalmente no es posible aislar los enoles puros; por lo general se generan sólo como intermediarios de vida corta, en baja concentración. En cambio, las soluciones estables de iones enolato puros son fáciles de preparar a partir de la mayor parte de los compuestos carbonílicos mediante una reacción con una base fuerte.

Segunda y más importante, los iones enolato son bastante más reactivos que los enoles y presentan muchas reacciones que éstos no realizan. Los enoles son neutros; en cambio, los iones enolato tienen carga negativa, por lo que resultan mejores nucleófilos.

Así el átomo de carbono de un ion enolato¹ es muy reactivo con los electrófilos. Un mapa potencial electrostático del ion acetona enolato exhibe el carácter rico en electrones del carbono α (figura 2).

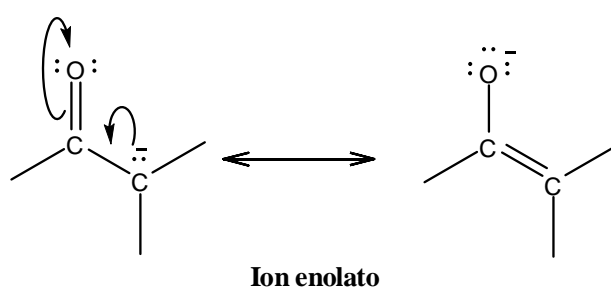
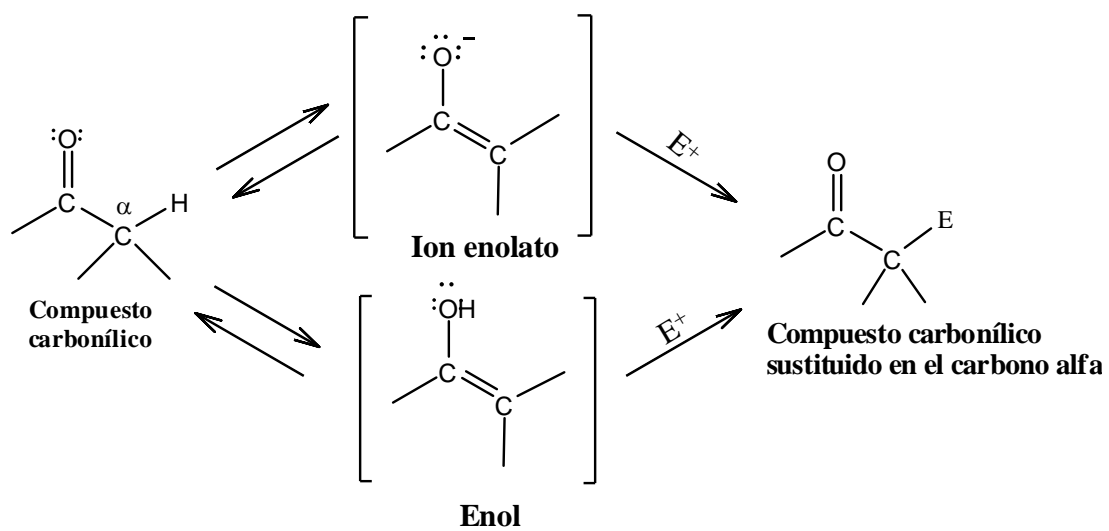


Figura 2

Dado que los iones enolato son un híbrido de resonancia de dos formas no equivalentes, se pueden ver como carbaniones α -ceto ($^-\text{C}-\text{C}=\text{O}$) o alcóxidos vinílicos ($\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$). Como consecuencia, los iones enol pueden reaccionar con electrófilos en el carbono o en el oxígeno.

1.4. Reacciones de sustitución alfa a grupos carbonilo

La reacción de sustitución en el carbono alfa al grupo carbonilo, comprende el remplazo de un átomo de hidrógeno α por un electrófilo, E^+ , teniendo como intermediario un *enol* o un *ion enolato*¹ (Esquema 7).



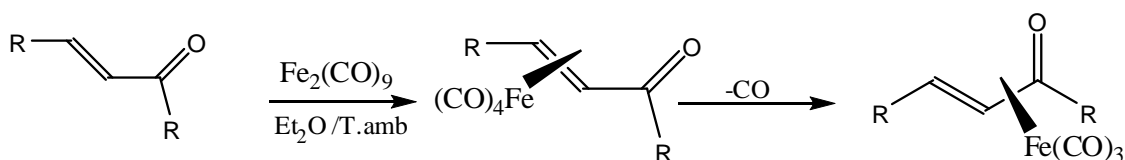
Esquema 7

1.5. Aplicaciones de los complejos de Fe

La química organometálica ha experimentado en las últimas décadas un importante desarrollo debido al interés teórico de los compuestos organometálicos, por sus aplicaciones tanto en síntesis orgánica así como en ciertos procesos de interés industrial, por sus importantes aplicaciones en catálisis.

Una de las áreas de mayor interés en la química organometálica del hierro, es principalmente la referente a la química de compuestos diénicos, debido a su alto impacto en la síntesis orgánica.

Los complejos carbonílicos de hierro tales como $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y $\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}$ se coordinan a sistemas diénicos generando complejos de tipo η^2 -tetracarbonilhierro ó η^4 -tricarbonilhierro.⁹ Los complejos de hierro (0) de cetonas α,β -insaturadas han sido sintetizados desde hace varios años; a pesar de esto, los compuestos de este tipo han sido menos estudiados que los correspondientes dienos conjugados.¹⁰



Esquema 8. Reactividad de compuestos α,β -insaturados hacia carbonilos de hierro.

Algunos complejos de hierro de cetonas α,β -insaturadas han resultado útiles como agentes de transferencia de unidades de $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$, en reacciones donde los carbonilos metálicos de hierro resultan ineficaces, tal es el caso del complejo η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$, de la bencilidenacetona sintetizado por primera vez en 1972 por Lewis.^{11 a-b}

Otros complejos igualmente utilizados como agentes de transferencia de unidades de $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ son los desarrollados por Grevels y colaboradores,¹² quienes a través de una reacción fotolítica entre el pentacarbonilo de hierro y un exceso de *cis*-cicloocteno, obtienen el bis- $(\eta^2\text{-cis-cicloocteno})\text{Fe}(\text{CO})_3$. Otro complejo de transferencia utilizado es el $\eta^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{-1-azabuta-1,3-dieno}$ desarrollado por el grupo de Knölker.¹³

Otras de las aplicaciones que tienen los complejos $\eta^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3]$, es que el fragmento metálico puede ser empleado como grupo protector de dienos; así, es posible efectuar reacciones de hidrogenación o cicloadiciones de tipo Diels-Alder;¹⁴ sin que dicho dieno participe; además estos complejos pueden estabilizar moléculas que contengan en su estructura sistemas diénicos lábiles.

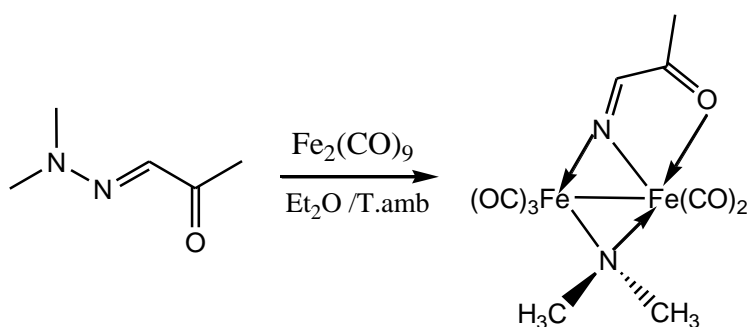
Una de las características más importantes de este tipo de complejos es que el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ puede ser ocupado como grupo estereodirector,¹⁵ debido a la demanda estérica que presenta. Basado en esta capacidad se ha desarrollado diversas metodologías enfocadas a la síntesis de productos naturales poliinsaturados acíclicos.

Sin embargo, se ha encontrado que sistemas carbonílicos α,β -insaturados que contienen átomos de azufre en la posición β al carbonilo, cuando reaccionan con los carbonilos de hierro, no responden a los patrones tradicionales de la reactividad de los sistemas diénicos, sino que producen complejos dinucleares de Fe tipo μ^{16} ó complejos dinucleares en los cuales muestran activación parcial o total de los enlaces C-S.

1.6. Complejos de hierro. Nuevos patrones de coordinación

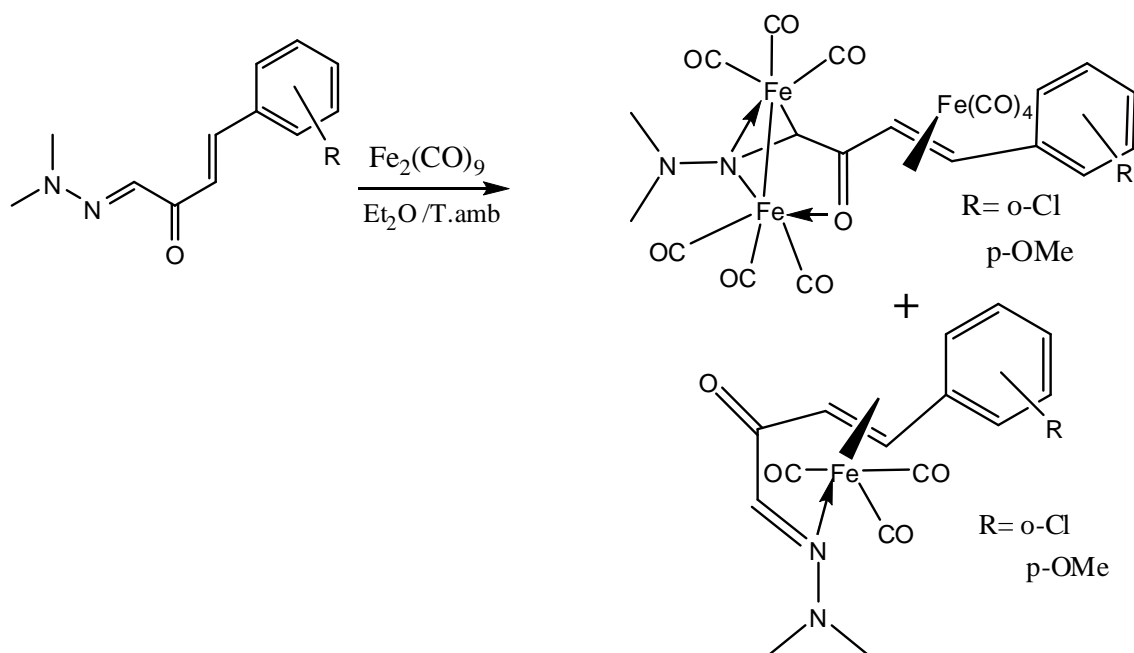
Como se mencionó anteriormente, es bien conocido que de manera general los compuestos carbonílicos α,β -insaturados al reaccionar con los carbonilos de hierro producen complejos de tipo η^2 -[Fe(CO)₄] ó η^4 -[Fe(CO)₃]. Sin embargo, algunos informes en la literatura indican nuevos patrones de coordinación de este tipo de ligantes al reaccionar con diferentes fuentes de hierro.

Al respecto, nuestro grupo de investigación es uno de los que más informes han publicado acerca del estudio de esta nueva reactividad. En este contexto se ha encontrado que compuestos α,β -insaturados con un átomo de N en la posición β al carbonilo, como en el caso de algunas hidrazonas del piruvaldehído, ¹⁷ al reaccionar con el Fe₂(CO)₉ generan, en lugar de los complejos η^2 -[Fe(CO)₄] ó η^4 -[Fe(CO)₃] esperados, nuevos complejos dinucleares de hierro formados por la activación del enlace N-N (Esquema 9).

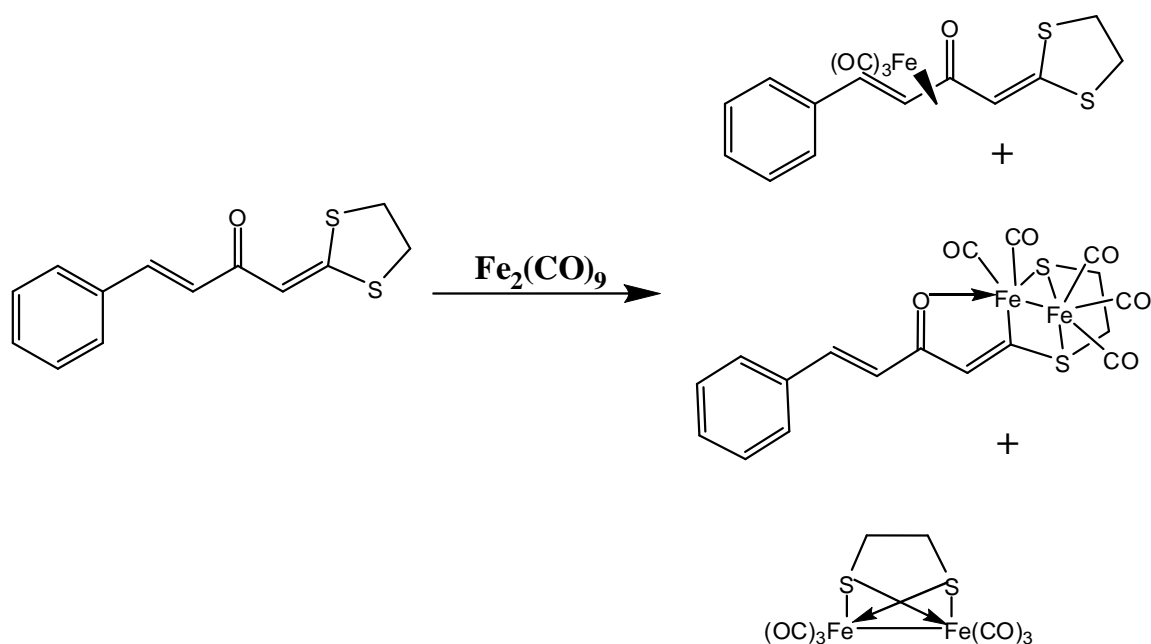


Esquema 9

Al extender la conjugación de la hidrazona del piruvaldehído, ¹⁸ se observa nuevamente un cambio en la reactividad tradicional frente al Fe₂(CO)₉; dando origen a complejos mono y trinucleares de hierro (0), donde no se presenta la ruptura del enlace N-N (Esquema 10).

**Esquema 10**

Ligantes similares pero con átomos de azufre en la posición β al sistema carbonílico, generan nuevamente un patrón diferente de coordinación; en donde se observa como producto principal la formación de un complejo dinuclear de hierro que presenta activación de un enlace C-S y en pequeñas cantidades el producto, de la activación total de los enlaces C-S¹⁹ en el ligante de partida (Esquema 11).



Este patrón de coordinación se ha observado en diferentes ligandos sintetizados por nuestro grupo^{20, 21} los cuales son estructuralmente semejantes como se muestra en la figura 3.

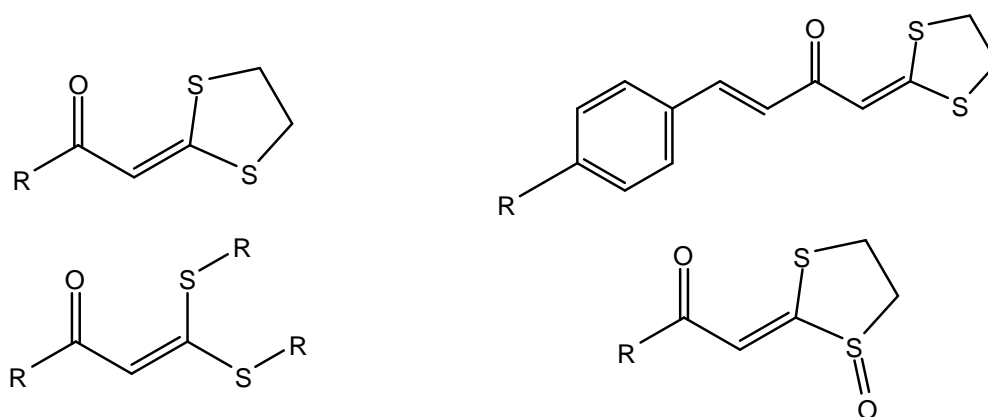
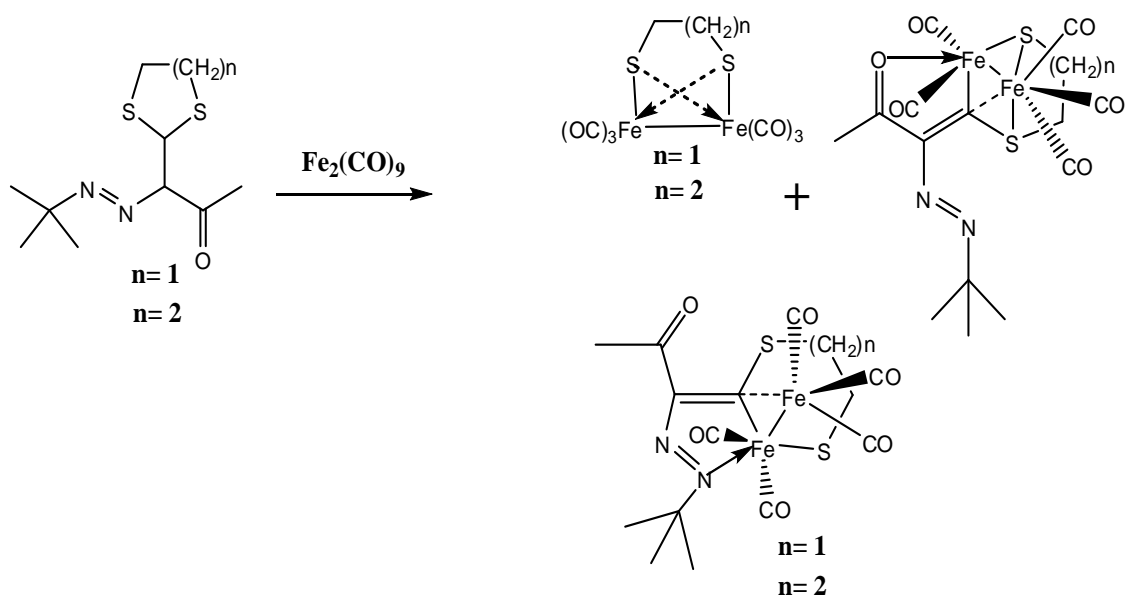


Figura 3

Recientemente, Ortega-Alfaro y colaboradores²² han encontrado nuevos complejos de hierro derivados de *azo*-compuestos donde nuevamente se muestra la activación de los enlaces C-S. En este estudio también se hace evidente la competencia de dos sitios de coordinación en el ligante hacia la especie reactiva $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. (Esquema 12).



Esquema 12

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Determinar la regioquímica de la reacción de activación C-S en cetena ditionoacetales no simétricas, empleando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ como fuente de hierro (0) y utilizando diferentes métodos de activación, para poder predecir el comportamiento químico de sistemas análogos.

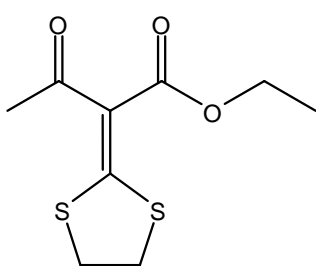
2.1 OBJETIVOS

Objetivo general

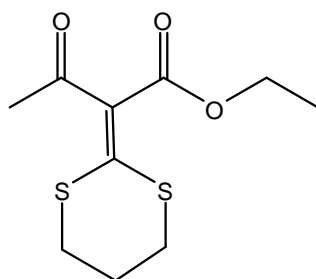
- Determinar la regioquímica de la reacción de activación C-S en cetena ditioacetales no simétricas, llevando a cabo su síntesis a partir de sustratos 1,3-dicarbonílicos que contengan en su estructura un grupo cetona y un grupo éster o un grupo amida, para hacerlos reaccionar con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ utilizando diferentes métodos de activación.

- Objetivos particulares

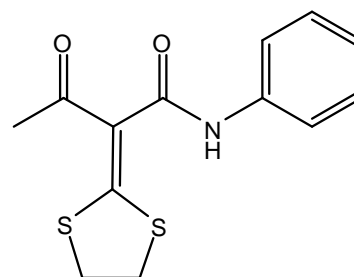
- Sintetizar los siguientes ligantes:



I



II



III

- Llevar a cabo las reacciones de coordinación utilizando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y diferentes métodos de activación (Térmico, Ultrasonido, Radiación UV, Químico).
- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas como Infrarrojo, Espectrometría de masas, Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .

2.2. HIPÓTESIS

Si se sintetizan los ligantes de conjugación cruzada a partir de compuestos como β -cetoesteres y β -cetoamidas, será posible establecer la regioquímica de la activación de los enlaces C-S, frente al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y determinar si el método de activación del precursor interviene en el curso de la reacción.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y métodos

- Acetoacetato de etilo, Acetato de etilo, Acetona, Acetoacetanilida, Carbonato de potasio, Disulfuro de carbono, Diclorometano, Dimetilformamida, Dimetil Sulfoxido, Nitrógeno, Nonacarbonilhierro, Tetrahidrofurano, Hexano, 1,2-dibromoetano, 1,3-dibromopropano.

Todos los reactivos utilizados son marca Aldrich Chemical Company y se utilizaron sin ninguna purificación adicional excepto para el caso del nonacarbonilhierro $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ el cual fue sintetizado a partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ de acuerdo al método informado en la literatura.²³ El tetrahidrofurano fue secado sobre sodio empleando benzofenona como indicador, bajo atmósfera de nitrógeno, la dimetilformamida fue destilada a presión reducida usando un aparato Kugelrohr. Los demás disolventes utilizados fueron adquiridos de proveedores comerciales y se utilizaron sin algún tratamiento posterior.

Los espectros de IR se realizaron en un espectrofotómetro Perkin—Elmer 283B ó 1420 utilizando la técnica de pastilla de KBr ó de película. La espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C se realizó en los equipos Bruker Avance 300 MHz y JEOL Eclipse +300 a 300 MHz para ^1H y a 75 MHz para ^{13}C , utilizando como disolventes cloroformo deuterado (CDCl_3), diclorometano deuterado (CD_2Cl_2) y dimetilsulfóxido deuterado ($\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$). Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) relativo al TMS usado como referencia interna. La espectrometría de masas se realizó utilizando un espectrómetro JEOL JMS SX102A usando la técnica de EI^+ ó FAB^+ . Para la determinación de los puntos de fusión se emplearon un aparato Mel-Temp II y un aparato Fischer-Johns, los valores no están corregidos.

3.2. Procedimiento general para la síntesis de ligantes

Síntesis de los ligantes **I**, **II** y **III**:

En un matraz bola que contiene una barra magnética se agrega carbonato de potasio (1500 mg) y se ensambla un embudo de adición con compensación, el sistema se purga con nitrógeno para poder obtener una atmósfera libre de oxígeno, se colocan 20 mL de DMF y se adicionan al matraz bola manteniendo la atmosfera inerte. Posteriormente, en el mismo embudo de adición se prepara una mezcla de 5 mL de DMF y Acetoacetato de etilo (1 mL, 0.007 mol), la mezcla se adiciona gota a gota a 0° C y se deja reaccionar por un periodo de 1 hora, la solución incolora cambia a una solución blanquecina y turbia.

Pasado el tiempo se agrega disulfuro de carbono (2 mL, 0.007 mol) disuelto en 5 mL de DMF, observándose una coloración rosa salmón, al terminar de adicionar la mezcla se deja agitando por un periodo de 30 minutos y se adiciona a 0° C y con agitación, 2 mL de 1,2-dibromoetano.

Después de 18 horas de reacción, la solución adquiere una coloración amarilla y se observa un precipitado blanco. A continuación se adiciona agua destilada con hielo, después se realizan tres extracciones con diclorometano.

La fase orgánica obtenida de la separación se filtra en una columna de percolación que contiene sulfato de sodio anhidro, después se elimina el disolvente a presión reducida hasta sequedad.

Purificación

El crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice (malla 70-230), utilizando hexano como fase móvil.

3.3. Procedimiento para la formación de los complejos dinucleares

En un matraz bola se colocan 8.620×10^{-4} mol del ligante correspondiente, se purga con nitrógeno para obtener una atmósfera inerte, posteriormente se agregan 30 mL de THF (tetrahidrofurano) anhidro para disolver el ligante, posteriormente se agregan 1.724×10^{-3} mol el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y se deja reaccionar a temperatura ambiente siguiendo el avance de la reacción por cromatografía en placa fina.

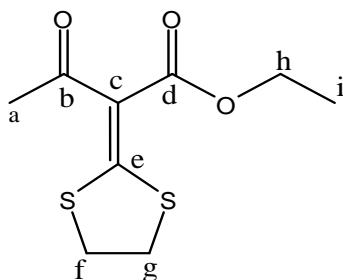
Al término del tiempo de reacción, la mezcla de reacción se filtra en una columna de percolación con Na_2SO_4 anhidro y celita el matraz de reacción se lava con porciones (2 X 100 ml) de acetato de etilo, el filtrado se concentra en un rotavapor a una temperatura de 20 °C.

Purificación

La mezcla de reacción se separa por cromatografía en columna de gel de sílice (malla 70-230). Utilizando diferentes gradientes Hexano/Acetona como sistema de elución. Para obtener el complejo de interés con mayor pureza se purifica por cromatografía en placa preparativa.

4. RESULTADOS

4.1. RESUMEN ESPECTROSCÓPICO



Ligante I: 2-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3-oxobutanoato de etilo

Apariencia: Cristales amarillo claro.

Fórmula molecular: $C_9H_{12}O_3S_2$

Peso molecular: 232 g/mol

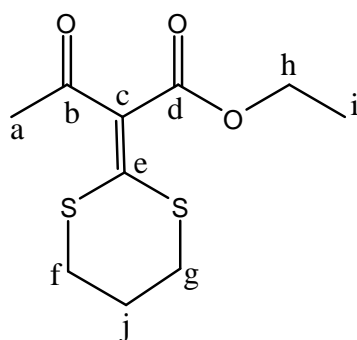
Punto de fusión: 81 °C

IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 1700 (CO_2Et); 1629 (C=O); 1407 ($=CS_2$); 1293,1215 (C-O).

EM-IE, m/z , (%): 232(18) [M^+]; 217 (11) [M^+-CH_3]; 204(13) [$M^+-C_2H_4$]; 189(15) [M^+-CH_3-CO]; 145(20) [$M^+-C_4H_7O_2$]; 43 (100) [CH_3-CO].

RMN 1H (CD_2Cl_2) 300 MHz, δ : 1.33 (t, 3H, H_i); 2.36 (s, 3H, H_a); 3.30 (s, 4H, H_f y H_g); 4.29 (q, 2H, H_h).

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2) 75.4 MHz, δ : 14.4(C_i); 30.2 (C_a); 37.4 (C_f); 38.4 (C_g); 61.5 (C_h); 119.21 (C_e); 166.6 (C_e); 179.3(C_d); 194.1 (C_b).



Ligante II: 2-(1,3-ditian-2-iliden)-3-oxobutanoato de metilo

Apariencia: Cristales amarillo claro.

Fórmula molecular: $C_{10}H_{14}O_3S_2$

Peso molecular: 246 g/mol

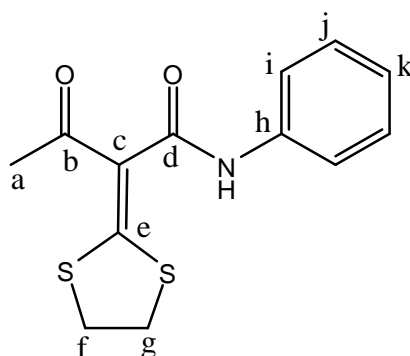
Punto de fusión: 57 °C

IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 2977 (-C-H); 1700 (CO_2); 1645 (C=O); 1456 (=CS₂).

EM-IE, m/z , (%): 246 (78) [M^+]; 231(100) [M^+-CH_3]; 203 (24%) [$M^+-OCH_2-CH_3$]; 159 (72%) [$M^+-C_4H_7O_2$].

RMN ¹H (CDCl₃) 300 MHz, δ : 1.35 (t, 3H, H_i); 2.23 (q, 2H, H_j); 2.29 (s, 2H, H_a); 2.93 (t_a, 4H, H_f y H_g); 4.31 (c, 2H, H_h).

RMN ¹³C (CD₃Cl) 75 MHz δ : 14.1 (C_i); 23.84 (C_j); 29.32 y 29.4 (C_f y C_g); 61.20 (C_h); 128.26 (C_c); 165 (C_e); 169.25 (C_d); 193.54 (C_b).



Ligante III: 2-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3-oxo-N-fenilbutanamida

Apariencia: Polvo color crema claro.

Fórmula molecular: $C_{13}H_{13}O_2NS_2$

Peso molecular: 279 g/mol

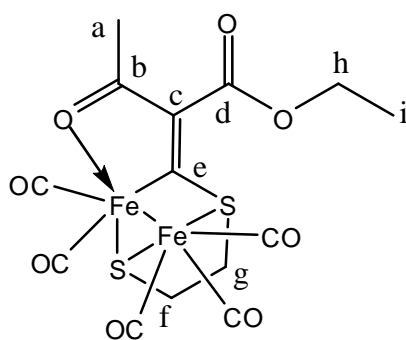
Punto de fusión: 200 °C

IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3277 (N—H); 2000-1600 (sobretonos aromáticos); 1654 (C=O); 1618 (—CONH); 1541 (C=C); 1445 (=CS₂).

EM-IE, m/z , (%): 279 (16) [M^+]; 251 (35) [$M^+ - C_2H_4$]; 187(100) [$M^+ - C_2H_4S_2$]; 145 (92%) [$M^+ - C_8H_9NO$].

RMN ¹H (C₂D₆SO) 300 MHz δ : 2.20 (s, 3H, H_a); 3.37 (s_a, 4H, H_f y H_g); 7.09 (t, 1H, H_k); 7.33 (t, 2H, H_j); 7.66 (d, 2H, H_i); 10.46 (s, 1H, NH).

RMN ¹³C (C₂D₆SO) 300 MHz δ : 27.5 (C_a); 36.1 (C_g); 38.4 (C_f); 119.5 (C_i); 123.8 (C_k); 124.4 (C_c); 128.8 (C_j); 138.9 (C_h); 165.8 (C_e); 167.3 (C_d); 189.8 (C_b).



Complejo Ia: Complejo 2-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3-oxobutanoato de etilo
 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$

Apariencia: Cristales de color café.

Fórmula molecular: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{S}_2$

Peso molecular: 484 g/mol

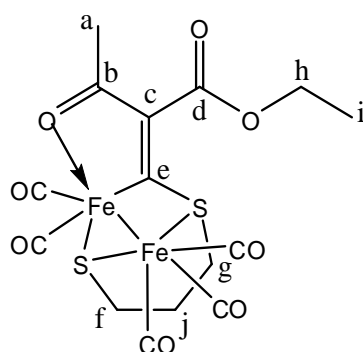
Punto de descomposición: 135 °C

IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 2987, 2922 (C—H); 2064, 2006, 1975, 1942, (M—CO), 1654 (C=O).

EM-FAB⁺ m/z , (%): 485 (62) [$\text{M}^+ + 1$]; 428 (100) [$\text{M}^+ - 2(\text{CO})$]; 400 (40) [$\text{M}^+ - 3(\text{CO})$]; 345 (14) [($\text{M}^+ + 1$) - 5(CO)].

RMN ^1H (CDCl_3) 300 MHz, δ : 1.37 (t, 3H, H_i); 1.82 (td, 1H, $J=6.06$ Hz, $J=11.85$ Hz, 1H, H_f); 2.06- 2.26 (m, 2H, H_g y H_g'); 2.57 (s, 3H, H_a); 3.16 (dd, 1H, $J=6.18$ Hz, 2H, H_f); 4.32 (m, 2H, H_h).

RMN ^{13}C (CDCl_3) 75 MHz, δ : 14.6 (C_i); 26.4 (C_a); 33.3 (C_g); 37.3 (C_f); 60.0 (C_h); 122.8 (C_c); 163.6 (C_d); 193.0 (C_e); 198.8 (C_b); 209.6 y 213.0 (M-CO).



Complejo IIa: Complejo 2-(1,3-ditian-2-iliden)-3-oxobutanoato de metilo
 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$

Apariencia: Cristales de color café.

Fórmula molecular: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{S}_2$

Peso molecular: 498 g/mol

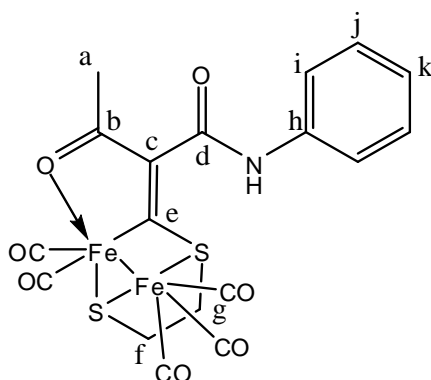
Punto de descomposición: 101 °C

IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 2980,2921, 2855 (C—H); 2062,2003, 1973, 1939 (M—CO); 1665 (C=O).

EM-FAB⁺ m/z (%): 499 (35) $[\text{M}^+ + 1]$; 442 (100) $[\text{M}^+ - 2(\text{CO})]$; 414 (36) $[\text{M}^+ - 3(\text{CO})]$; 386 (20) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$; 358 (35) $[\text{M}^+ - 5(\text{CO})]$.

RMN ¹H (CDCl₃) 300 MHz, δ : 1.34(t, 3H, H_i); 1.26-1.46 (m, 2H, H_j); 2.0 (t, 1H, H_f, $J=11.4$ Hz); 2.17-2.25 (m, 2H, H_g); 2.46 (s, 3H, H_a); 2.85-2.97 (m, 1H, H_f); 4.21-4.23(m, 2H, H_h).

RMN ¹³C (CDCl₃) 75 MHz, δ : 14.1(C_i); 23.9 (C_j); 26.6 (C_a); 32.1 (C_g); 36.8 (C_f); 60.5(C_h); 163.4 (C_d); 190.0(C_e); 200.4 (C_b); 209.65 y 215.5 (M-CO).



Complejo IIIa: Complejo 2-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3-oxo-*N*-fenilbutanamida
[Fe₂(CO)₅]

Apariencia: Cristales de color café.

Fórmula molecular: C₁₈H₁₃ Fe₂NO₇S₂

Peso molecular: 531 g/mol

Punto de descomposición: 147 °C

IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3299 (N—H); 2925,2855 (C—H); 2066, 2014, 1942 (M—CO); 1635 (C=O); 1635 (C=O); 1547(C=C).

EM-FAB⁺, *m/z*, (%): 532 (6.32) [M⁺+1]; 503 (13) [M⁺—2 (CO)]; 447 (14) [M⁺—4(CO)]; 475 (16) [M⁺—3 (CO)]; 363[M⁺— Fe(CO)₄].

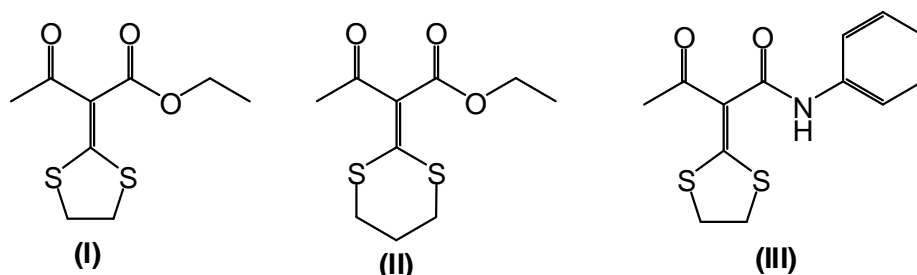
RMN ¹H (CD₃Cl) 300 MHz, δ : 1.7845 (td, 1H, *J*= 6.3 Hz y *J*= 11.7 Hz, H_f); 2.04-2.36 (m, 2H, H_g y H_g); 2.49 (s, 3H, H_a); 3.07 (dd, 1H, *J*=7.2, *J*=12.75 Hz, 1H, H_f); y 3.41(dd, 1H, *J*=6.3 Hz, *J*=13.05 Hz, 1H, H_f); 7.1 (m, 1H, H_k); 7.34(t, 2H, H_j); 7.55(m, 2H, H_i); 12.3(s, 1H, NH).

RMN ¹³C (CDCl₃) 75 MHz, δ : 24.3 (C_a); 33.0 y 32.2 (C_g); 37.3 y 36.6 (C_f); 119.6 (C_i); 123.7 (C_k); 124.0 (C_j); 128.9 y 129.1 (C_j); 138.2 (C_c); 163.5 (C_d); 191.2 (C_e); 198 (C_b); 209.7 y 210.6, 213.2 y 213.4 (M-CO).

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

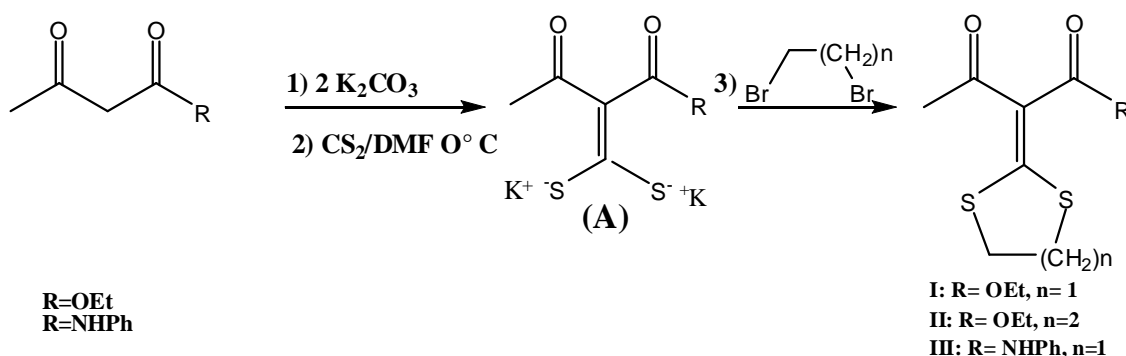
Como se mencionó en los antecedentes, existen diversos estudios enfocados a determinar el patrón de coordinación de sistemas heterodienicos cuando reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, en particular cuando existen átomos de azufre que forman parte en los ligantes utilizados, se ha demostrado que se favorecen reacciones de activación C-S. Como una continuación de estos estudios, en este trabajo se plantea explorar la regioquímica de esta reacción de activación, modificando la naturaleza de los grupos que forman parte del sistema heterodienico. Teniendo esto en consideración, se puede aprovechar la influencia de los diferentes grupos carbonílicos para evaluar la regioquímica de la activación C-S.

En la literatura, se encuentran informes acerca de la síntesis de los ligantes **I**, **II** y **III** que incluyen el fragmento cetena-ditioacetal, los cuales se sintetizan a partir de compuestos β -dicarbonílicos³ como al acetoacetato de etilo y la acetoacetanilida (Figura 4). Este tipo de compuestos se han utilizado como intermediarios en la síntesis de δ -lactonas insaturadas bajo condiciones de reacción suaves y con altos rendimientos.²⁴ En la formación del ácido tetrámico por una reacción anti-Michael.²⁵ De igual forma, los tioacetales juegan un papel importante en síntesis orgánica ya que se usan ampliamente como protectores del grupo carbonilo.²⁶ La química heterocíclica de los tioles tiene un lugar importante en química medicinal, por ejemplo captopril que es usado exhaustivamente en el tratamiento de hipertensión, y en sustituciones nucleofílicas han sido ampliamente usados en la construcción de sulfas heterocíclicas con fines medicinales importantes, por ejemplo cimetidina y ranitidina.²⁷

**Figura 4**

Existen diferentes métodos de síntesis²⁸⁻³⁰ para estos ligantes, que incluyen una gran variedad de bases, disolventes, el uso de reactivos soportados³¹ y catálisis por transferencia de fase. En todos ellos se utilizan como sustratos de partida al compuesto β -dicarbonílico correspondiente para formar el enolato correspondiente.

Los ligantes **I**, **II** y **III** se sintetizaron de acuerdo al Esquema de reacción 13. En los tres casos se utilizan como materia prima de partida compuestos 1,3-dicarbonílicos, los cuales en presencia de una suspensión de dos equivalentes de carbonato de potasio en DMF (dimetilformamida), dan lugar a la formación de un carbanión enolato, el cual se adiciona nucleofílicamente al disulfuro de carbono formándose el intermediario (A). Posteriormente el intermediario **A** reacciona con 1,2-dibromoetano, mediante una doble reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) para generar el producto correspondiente. Como característica general de estos compuestos, se puede decir que son estables a temperaturas altas y no se descomponen en solución. En la tabla 2, se muestran algunas características físicas importantes de estos compuestos.

**Tabla 2.** Características físicas de los ligantes **I**, **II** y **III**

Compuesto	R	Apariencia	Experimental		Literatura ^{28, 30}	
			Rendimiento	P.F.(°C)	Rendimiento	P.F.(°C)
I	—OEt, n=1	Cristales amarillo claro	45,59%	81	60-73%	81.5-82
II	—OEt, n=2	Cristales amarillo claro	21,67%	57	34%	59-60
III	—NHPh, n=1	Polvo crema claro	44,13%	200	No reportado	No reportado

Asimismo, los ligantes **I**, **II** y **III** se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas convencionales como IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y EM.

En los espectros de IR (Espectros 1, 9) de los ligantes **I** y **II** se observan bandas alrededor 1700 cm⁻¹ correspondiente al carbonilo del éster y para el caso del ligante **III** (Espectro 17) se observa una banda en 1618 cm⁻¹ asociada al carbonilo del grupo amida. Asimismo, se puede ver una banda característica en el intervalo de 1654 a 1645 cm⁻¹, la cual se asigna al grupo cetona presente en los tres ligantes. También se ven las bandas con valores de 1407 a 1456 cm⁻¹, lo cual indica la presencia de los enlaces ν(=CS₂).

En el caso particular del ligante **III** se presenta una banda ancha con un valor de 3277cm^{-1} que corresponde al enlace $\nu(\text{N-H})$. En la tabla 3, se indican las bandas más representativas para estos ligantes.

Tabla 3. Datos de IR (cm^{-1}) para los ligantes **I**, **II** y **III**

	I (R=OEt, n=1)	II (R=OEt, n=2)	III (R=NHPh, n=1)
$\nu(\text{—CO}_2)$	1700	1700	—
$\nu(\text{—C=O})$	1629	1645	1654
$\nu(\text{=CS}_2)$	1407	1456	1445
$\nu(\text{—H—N})$	—	—	3277
$\nu(\text{—CONH})$	—	—	1618

En los espectros de masas (Espectros 2, 10) de estos compuestos, se confirma el peso molecular para cada uno de ellos, en particular para el ligante **I** se observa que el ion molecular es de $232\ m/z$ con una abundancia relativa del 18% y el pico base en $43\ m/z$ que corresponde al fragmento $[\text{CH}_3\text{-CO}]$. Para el ligante **II** se puede ver el ion molecular en $246\ m/z$ con una abundancia relativa del 78%, el pico base se observa en $231\ m/z$ que corresponde al fragmento $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$.

Respecto al ligante **III**, (Espectro 18) el ion molecular se obtuvo en $246\ m/z$ con una abundancia relativa del 16%, y el pico base en $187\ m/z$ que corresponde al fragmento $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2]$, también se observa un pico a $145\ m/z$ con abundancia relativa al 92% y que pertenece al fragmento $[\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_9\text{NO}]$. De manera general se puede observar que los tres ligantes en la técnica de espectrometría de masas se genera el fragmento de $43\ m/z$ asociada a la presencia de $[\text{CH}_3\text{-CO}]$, lo cual indica que la formación del enolato más estable proviene del metileno activo, confirmando de manera indirecta la estructura de los ligantes obtenidos.

En el espectro de RMN ^1H (Espectros 3, 11) del ligante **I** presenta una señal triple en 1.33 ppm que integran para 3H y pertenece a los hidrógenos del grupo metileno H_i , en 2.36 ppm se observa una señal simple que integra para 3H que corresponden a los hidrógenos del grupo metileno H_a , en 3.30 ppm se ve una señal simple que integra para 4H que corresponden a los metilos que están unidos al azufre H_f y H_g , por último se observa en 4.29 ppm una señal cuádruple que integra para 2H y que corresponden al metileno que se encuentra unido al oxígeno H_h . Un patrón similar de señales se observa también para el ligante **II**, con excepción de la señal quintuple ubicada en 2.23ppm, la cual integra para 2H, que pertenece a los hidrógenos del metileno H_j (Tabla 4).

Tabla 4. Datos de RMN ^1H para los ligantes **I**, **II** y **III** $\delta(\text{ppm})$

	I (R=OEt, n=1)	II (R=OEt, n=2)	III (R=NHPh, n=1)
H-i	1.33	1.35	7,33
H-a	2.36	2.29	2.20
H-f	3.30	2.93	3.37
H-g	3.30	2.93	3.37
H-h	4.29	4.31	—
H-j	—	2.23	7.63
H-k	—	—	7.09
H-N	—	—	10.46

En el caso particular del ligante **III**, en su espectro de RMN ^1H (Espectro 19) se observa una señal simple en 2.20 ppm que integra para 3H, que corresponden a los hidrógenos del metilo H_a , se observa una señal simple en 3.37 ppm que integra para 4H que corresponden a H_f y H_g , también se ve una señal triple a 7.09 ppm que integran para 1H que corresponde a H_k , en 7.33 ppm se observa una señal triple que integra para 2H, los cuales corresponden a H_j , en 7.66 ppm se observa una doble señal la cual integra para 2H, los cuales corresponden a H_i , por último se observa una señal simple que integra para 1H, el cual corresponde a NH, esta señal solo es observable en este compuesto.

Para el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 4, 12) del ligante **I** se observa una señal en 14.4 ppm que se asigna al metilo C_i ; en 30.2 ppm se encuentra una señal que pertenece C_a que está unido al carbonilo, en 37.4 y en 38.4 ppm se observan las señales que se asignan a los metilenos unidos a los átomos de azufre C_f y C_g , en 61.5 ppm se presenta una señal debida al metilo unido al oxígeno C_h y en 119.21 ppm se puede ver una señal que corresponde al C_c y 166.6 ppm una señal para el C_e , ambas señales son asignadas a los carbonos vinílicos, por ultimo en 179.3 ppm se observa la señal del grupo carbonilo del éster C_d , y en 194.1 ppm se encuentra la señal del carbonilo C_b , este tipo de señales también se observan para el ligante **II**, además de la señal de 23.84 ppm que corresponde a un metileno del anillo C_j (Tabla 5).

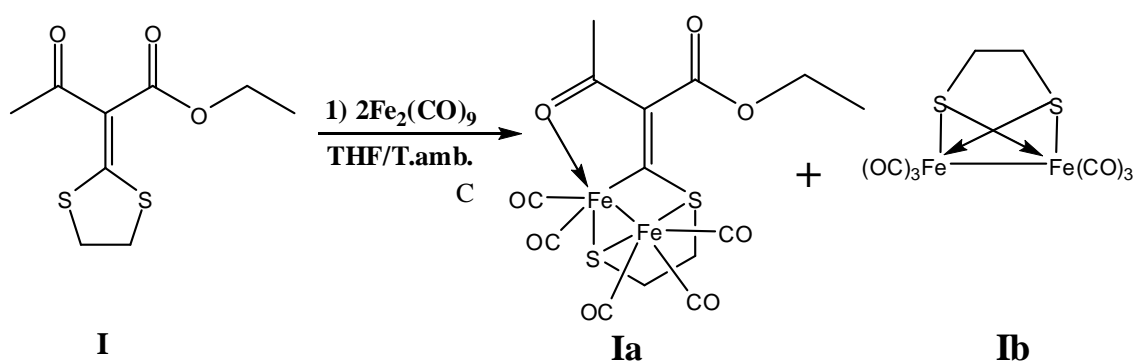
Tabla 5. Datos de RMN ^{13}C para los ligantes **I**, **II** y **III** $\delta(\text{ppm})$

	I (R=OEt, n=1)	II (R=OEt, n=2)	III (R=NHPh, n=1)
C-i	14.4	14.1	119.5
C-a	30.2		27.5
C-f	37.4	29.3	38.4
C-g	38.4	29.4	36.1
C-h	61.5	61.2	138.9
C-c	119.2	128.2	124.4
C-e	166.6	165.0	165.8
C-d	179.3	169.2	167.3
C-b	194.1	193.5	189.8
C-j	—	23.8	128.8
C-k	—	—	123.8

En el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 20) del ligante **III** se observa una señal en 27.5 ppm el cual pertenece al C_a , en 36.1ppm se observa la señal que pertenece al C_g , la señal que corresponde a 38.4 pertenece al C_f , en 119.5 se presenta otra señal que corresponde al C_i , otra de las señales en 123.8 ppm corresponde al C_k , las señales que se observan en 124.4 ppm y 165.8 ppm pertenecen a los carbonos vinílicos C_c y C_e , asimismo se puede ver otra señal en 128.8 ppm que pertenece al carbón C_j , la señal que se ve en 138.9 ppm pertenece al carbono que está unido al nitrógeno C_h , por último se observa una señal a 167.3 ppm que pertenece al carbonilo que está unido a la amina C_d , y otra en 189.8 ppm que pertenece al carbonilo C_b .

5.1. Reactividad de los ligantes **I**, **II** y **III** hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Una vez caracterizados los ligantes **I**, **II** y **III**, éstos se hicieron reaccionar con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ utilizando diferentes relaciones estequiométricas de ligante y del complejo de hierro. Para conocer las mejores condiciones de reacción, se utilizó como ligante modelo al compuesto **I**, los mejores resultados se obtuvieron cuando se emplean dos equivalente de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, encontrándose la formación de los complejos dinucleares de hierro (0) **Ia** y **Ib** (Esquema 14).



Esquema 14

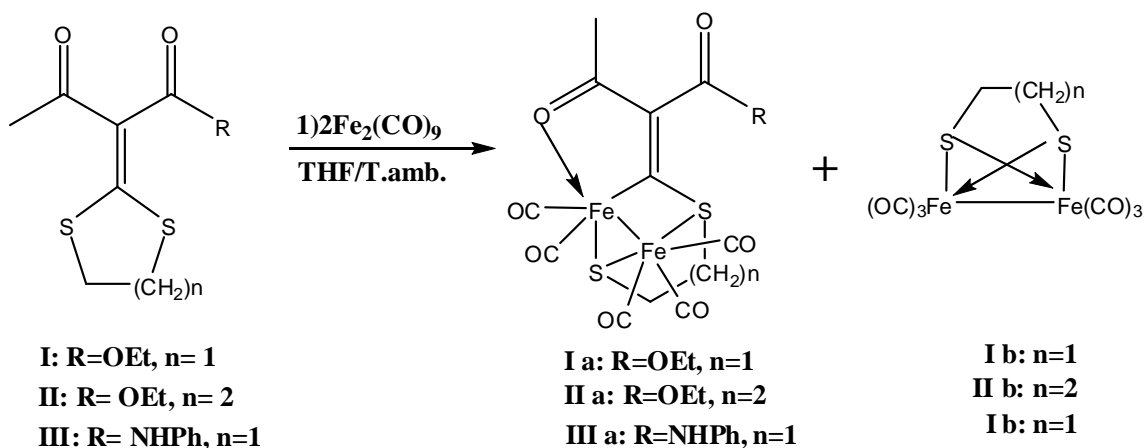
Con los resultados obtenidos, se decidió evaluar diferentes métodos para activar el complejo precursor $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, los cuales fueron: Ultrasonido, UV, Reflujo, y Temperatura ambiente. Una vez encontradas las mejores condiciones de reacción, las reacciones posteriores se llevaron a cabo de acuerdo a los resultados mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 6. Rendimientos obtenidos para el complejo **Ia**

Condiciones de Reacción	Complejo Aislado (Ia)	% de Rendimiento (Ia)
TEMPERATURA		
AMBIENTE	120 mg	28.8
REFLUJO	10 mg	2.4
ULTRASONIDO	---	---
UV	40 mg	9.6

El mejor rendimiento se obtuvo cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con dos equivalentes de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, como se observa en la Tabla 6, por lo cual las reacciones posteriores se realizaron a temperatura ambiente, empleando dos equivalentes de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

En el esquema 15, se puede observar la reacción general para la obtención de los complejos **Ia**, **IIa** y **IIIa**.



Esquema 15

Además de los complejos **Ia-IIIa**, en todos los casos se obtiene como sub-productos los complejos **Ib**^{32 a-b} y **IIb**,^{33 a-b} los cuales se obtienen como resultado de una doble activación C-S. Estos complejos son conocidos y se han obtenido por otros métodos.

En la tabla 7 se observan las propiedades físicas de los complejos formados a partir de los ligantes **I**, **II** y **III**, estos complejos también fueron caracterizados por métodos espectroscópicos como el IR, EM, RMN ¹H y RMN ¹³C.

Tabla 7. Características físicas de los complejos **Ia**, **IIa** y **IIIa**

Complejo	R	Apariencia	Rendimiento	P.desc. (°C)
Ia	—OEt , n=1	sólido café-oscuro	28 %	135
IIa	—OEt , n=2	sólido café-oscuro	27 %	101
IIIa	—NHPh , n=1	sólido café-oscuro	21 %	147

En los espectros de IR (Espectro 5, 13, 21) de estos complejos se observa de manera general las señales características asociadas con las bandas de los carbonilos metálicos $\nu(\text{M—CO})$ en un rango de 2066-1942 cm^{-1} , para el caso de los complejos **Ia** y **IIa** también se observa una banda de mediana intensidad que se asigna al carbonilo del grupo éster $\nu(\text{C=O})$, en 1654 cm^{-1} y 1665 cm^{-1} , respectivamente. De igual forma, el espectro de infrarrojo del complejo **IIIa** presenta en 1635 cm^{-1} , una banda que se asigna al carbonilo del grupo amida, en este último también se observa una banda en 3299 cm^{-1} que corresponde a la banda de $\nu(\text{N—H})$. En la tabla 8 se muestra un resumen de estos datos espectroscópicos.

Tabla 8. Datos de IR (cm^{-1}) para los complejos **Ia**, **IIa** y **IIIa**

	Ia , R= OEt , n=1	IIa , R= OEt , n=2	IIIa , R= NHPH , n=1
$\nu(\text{C—H})$	2987-2922	2980-2855	2925-2855
$\nu(\text{M—C=O})$	2064-1942	2062-1939	2066-1942
$\nu(\text{C=O})$	1654	1665	1635
$\nu(\text{N—H})$	—	—	3299

Los análisis de EM-FAB⁺ (Espectros 6, 14) permitieron de manera complementaria llevar a cabo la identificación de los complejos dinucleares de hierro, mediante esta técnica se determinaron sus iones moleculares los cuales corresponden al peso molecular esperado mas una unidad de masa-carga. Por ejemplo en el complejo **Ia** se observa un pico en 485 m/z que corresponde al ion molecular con una abundancia relativa de 62 %, el pico base se ve en 428 m/z el cual corresponde al fragmento $[\text{M}^+-2(\text{CO})]$. Un comportamiento similar se observa en el espectro de masas del complejo **IIa**. También para estos dos complejos se observan señales similares que representan la pérdida sucesiva de cinco carbonilos metálicos generándose los fragmentos de 345 m/z y 358 m/z , respectivamente.

En el complejo **IIIa** (Espectro 22) se observa igualmente el ion molecular en 532 m/z , con una abundancia relativa de 6.2 %, el pico base se ve en 55 m/z , en este complejo se observa un pico en 503 m/z que corresponde al fragmento $[\text{M}^+-2(\text{CO})]$, también se ve la pérdida sucesiva de cuatro carbonilos metálicos en 447 m/z con una abundancia relativa del 14 %, en 477 m/z .

Los espectros de RMN ^1H (Espectro 7) de estos complejos muestran ciertas diferencias cuando se comparan con los espectros de los ligantes de partida, (Tabla 9), observándose que los protones mas afectados pertenecen al metileno unido al átomo de azufre donde se origina la activación C-S por el fragmento metálico $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$. Por ejemplo, en el caso del complejo **Ia**, se observa que se diferencian los hidrógenos H_f y H_f' y éstos se desplazan a campo alto con respecto al ligante **I**, mostrándose como una señal doble de dobles en 3.16 ppm ($J=6.18$ Hz) acoplada con una señal triple de dobles en 1.82 ppm ($J=6.06$ Hz y $J=11.85\text{Hz}$), ambas con una integración para 1 hidrógeno, respectivamente. Los hidrógenos H_g se muestran como una señal múltiple alrededor de 2.1 ppm, la cual se desplaza a campo alto con un $\Delta\delta\approx 1.2$.

Tabla 9. Datos de RMN ^1H para los complejos **Ia**, **IIa** y **IIIa**

	Ia (R=OEt, n=1)	IIa (R=OEt, n=2)	IIIa (R=NHPh, n=1)
H-i	1.37	1.34	7.55
H-a	2.53	2.46	2.49
H-f	3.16	2.85; 2.97	3.07
H-f'	1.18	2	1.78
H-g	2.06; 2.26	2.17; 2.25	2.04; 2.36
H-h	4.32	4.21; 4.32	—
H-j	—	1.26; 1.46	7.34
H-k	—	—	7.1
H-N	—	—	12.3

Cuando se comparan los espectros de RMN ^{13}C (Espectros 8, 16, 24) de los complejos obtenidos (Tabla 10), se observan cambios significativos que indican de forma contundente que el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ promueve la activación C-S. Esto se ve reflejado por el desplazamiento a campo bajo de la señal asociada al C_e , la cual se encuentra en valores de 192 ppm. Asimismo, se confirma la presencia de los carbonilos metálicos por las señales encontradas arriba de 210 ppm lo cual es característico para este tipo de complejos. Sin embargo, aunque estos datos indican la formación de complejos dinucleares de hierro, la señal clave para asignar la regioquímica de la activación C-S, es el desplazamiento de los carbonos C_b y C_d , observándose que en los tres complejos se modifica ligeramente el desplazamiento del carbonilo de la cetona en un $\Delta\delta \approx 5$ a frecuencias altas, lo cual se atribuye a la coordinación de este grupo hacia uno de los átomos de hierro.

Tabla 10. Datos de RMN ^{13}C para los complejos **Ia**, **IIa** y **IIIa**

	Ia (R=OEt, n=1)	IIa (R=OEt, n=2)	IIIa (R=NHPh, n=1)
C-i	14.6	14.1	119.6
C-a	26.4	26.6	24.3
C-f	37.3	36.8	37.3; 36.6
C-g	33.3	32.1	33.0; 32.2
C-h	60.0	60.5	—
C-c	122.8	—	138.2
C-e	193	190	191.2
C-d	163.6	163.4	163.5
C-b	198.8	200.4	198
C-j	—	23.9	124
C-k	—	—	123.7
(M-C=O)	209.6; 2130	209.7; 215.5	209.7; 213.4

Para el complejo **IIIa** se realizó el estudio de análisis elemental el cual fue calculado en base a la fórmula mínima, los resultados obtenidos son los siguientes:

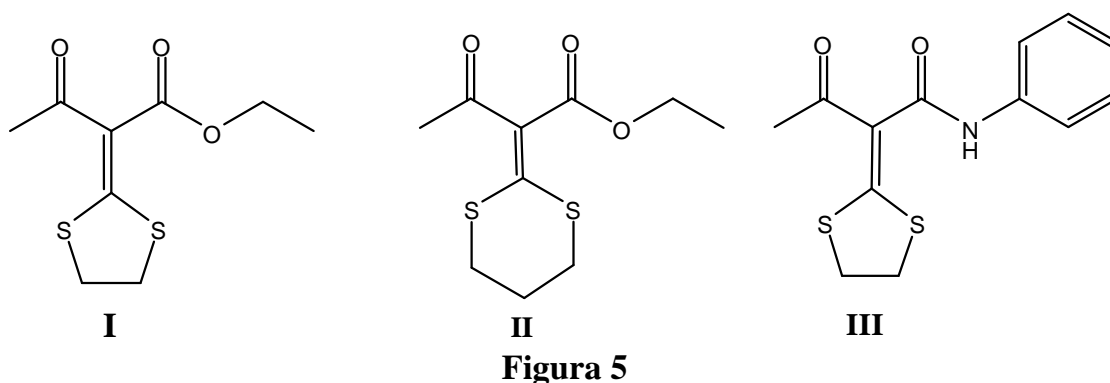
% Calculado	% Experimental
C=40.67	C=42.93
H=2.45	H=3.09
N=2.63	N=2.45
S=12.05	S=11.33

Con los resultados obtenidos en este trabajo se cumplieron los objetivos planteados, demostrándose que sistemas heterodienicos de conjugación cruzada en donde se incluye como sistema una cetona α,β -insaturada sustituida en la posición β por átomos de azufre reaccionarán con los carbonilos de hierro como el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, dando lugar a la formación de complejos dinucleares de hierro que presentan activación C-S. Asimismo, con lo observado en este trabajo y en los datos reportados en la literatura por nuestro grupo de investigación, se logra establecer la regioquímica de la activación C-S, demostrándose que esta ruptura se favorece en forma regioespecífica *syn* al grupo carbonilo de cetona.

Como se estableció en los antecedentes, este tipo de ligantes no responden a los patrones tradicionales de la reactividad de los sistemas diénicos, sino que producen complejos dinucleares de hierro, por lo cual este trabajo es una aportación importante a la Química Organometálica de los complejos de hierro, con lo cual se podrá predecir de forma más eficiente la reactividad en sistemas análogos hacia carbonilos de hierro.

CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar, purificar y caracterizar los ligantes de conjugación cruzada **I**, **II** y **III** mostrados en la figura 5, utilizando como sustratos de partida compuestos 1,3-dicarbonílicos, que contuvieran en su estructura un grupo éster o un grupo amida.

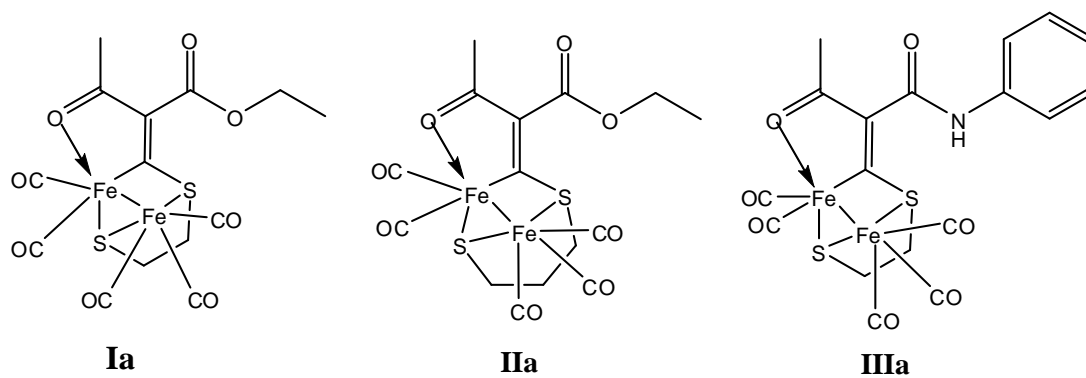


Con los ligantes obtenidos en este trabajo se lograron sintetizar y caracterizar plenamente los complejos dinucleares **Ia**, **IIa** y **IIIa**

Se evaluaron diferentes métodos de activación del complejo precursor $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, los cuales fueron: temperatura ambiente, reflujo, ultrasonido, UV.

Se encontró que las mejores condiciones para promover la reacción de activación C-S son emplear dos equivalentes de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y temperatura ambiente.

El patrón de coordinación encontrado en los complejos obtenidos indica que la coordinación de uno de los átomos de hierro de estos complejos se lleva a cabo a través del átomo de oxígeno de la cetona en los ligantes de partida (Figura 6). Por lo tanto, con este estudio se logro establecer la regioquímica de la activación C-S, encontrándose que el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ discrimina entre dos sitios posibles de activación, prefiriendo en todos los casos la activación *syn* al fragmento de la cetona.

**Figura 6**

Tanto los ligantes como los complejos fueron caracterizados por diferentes métodos espectroscópicos como: IR, Espectrometría de masas, Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

BIBLIOGRAFÍA

1. March, J., Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry*. 5a ed. John Wiley & Sons, Inc. Canada. **2001**, 73-75, 548-551, 773-785, 976.
2. McMurry, J. *Organic Chemistry*. 4th ed. Brooks / Cole Publishing Company. United States of America. **1996**, 872.
3. a) Dalgaard, L., Jensen, L., Lawensson, S. O. *Tetrahedron*. **1974**, 30, 93. b) Dalgaard, L., Jensen, L., Lawensson, S. O. *Tetrahedron*. **1974**, 30, 2413.
4. Kúrti, L., Czakó, B., Corey, E.J., Nicolaou, K.C. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. El Sevier Academic Press. United States of America. **2005**, 2, 3, 88, 185, 194, 224, 338, 242,339.
5. a) Hauser, F., Eistert, B., Scholz, H., Aron, E. *Ber.* **1936**, 69B, 2373. b) Hanamoto, T., Hiyama, T. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6467. c) Lygo, B. *Synlett.* **1993**, 10, 764. d) Benetti, S., Romagnoli, R., De Risi, C., Spalluto, G., Zanirato, V. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1065.
6. a) Claisen, L., Lowman, O. *Ber.* **1887**, 20, 651. b) Harrowven, D. C., Bradley, M., Lois Castro, J., Flanagan, S.R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6973.
7. a) Knoevenagel, E. *Ber.* **1896**, 29, 172. b) Corma, A., Iborra, S. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*. **2001**, 309.
8. a) Perkin, W. H. *J. Chem. Soc.* **1877**, 31, 388. b) Ma, D., Tlan, H., Zou, G. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 120.
9. Hegedus, L.S. *Transition metals in the synthesis of complexes organic molecules*, University Science Books, Mill Valley, **1994**, 135.
10. Weiss, E. Stark, K. Lancaster, J.E. y Murdoch, H.D. *Helv. Chim. Acta*, **1963**, 46, 288.

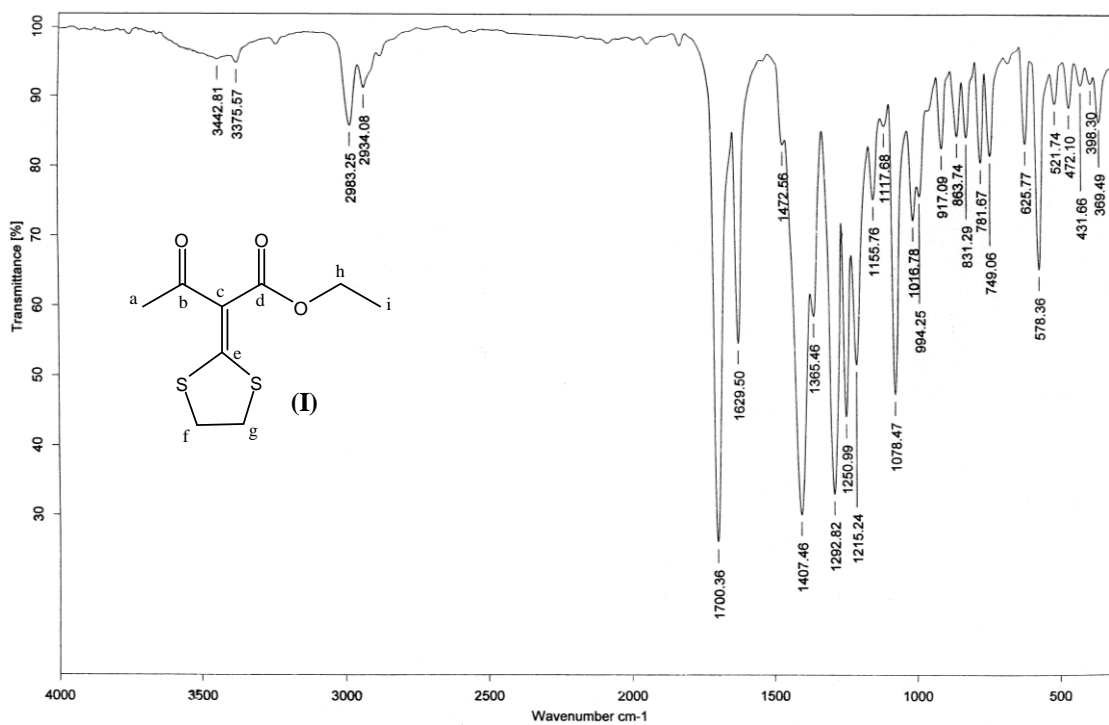
-
11. a) Howell, J.A.S. Johnson, B.F.G. Josty, P.L Lewis, J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 329. b) J.P. Domingos, J.S.A. Howell, B.F.G. Johnson, J. Lewis, *Inorg. Synth.* **1976**, *116*, 103.
 12. Fleckner, H. Grevels, F. WHess, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2027.
 13. Knólker, H.J. Baum, G. Foitzik, N. Goesmann, H. Jones, P.G. Rôtzel, H. *Eur. J. Inorg. Chem*, **1998**, 993.
 14. Brandsna, L. Vasilesky, S.F. Verbre, H.D. *Aplication of Transition Metal Catalyst in Organic Chemistry*, Springer, **1999**, 254.
 15. Cox, L.R. Ley, S. V. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*, 301. b)Y. Takemoto, Y. Baba, N. Yoshikawa, C. Iwata, T. Tanaka, T. Ibuka, *Chem. Commun.*, **1998**, 1911.
 16. Álvarez, C. Enríquez, J. Toscano, R.A. Martínez, M. Cortés, E. Y. Osornio, García, O. Gutiérrez, R. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *577*, 38.
 17. Álvarez, C. Gutiérrez, R. Toscano, R.A. Moya, M. Velasco, L. Rosas, R. Tapia, R. Penires, G. *J. Coord. Chem.*, **1999**, *48*, 383.
 18. Álvarez, C. Gutiérrez, R. Toscano, R.A. Moya, M. Haquet, T. Ortega, M.C. Cabrera, A. *Polyhedron*, **2001**, *20*, 215.
 19. Ortega, F. Ortega, M.C. López, J.G. Velasco, L. Peña, E. Toscano, R.A. Álvarez, C. *Organometallics*, **2000**, *19*, 4127.
 20. Ortega-Alfaro, M.C. “Estudio de la reactividad del Fe₂(CO)₉ frente a ligantes carbonílicos α,β -insaturados. Nuevos arreglos estructurales”, Tesis Doctorado, **2004**, 10, UNAM.
 21. Ortega, M.C. López, J.G. Toscano, R.A. Álvarez, C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 362-371 y *J. Mex. Chem. Soc.*, **2005**, *49*, 124.
-

-
22. Ortega, M.C. Alcántara, O. Orrala, M. López, J.G. Toscano, R.A. Álvarez, C. *Organometallics*, **2007**, 26, 1985.
23. Braye, E. H. Hûbel, W. *Inorg. Synth.* **1966**, 8, 178.
24. Liu, J. Wang, M. Li, B. Li, Q. Zhao, Y., *J. Org. Chem* **2007**, 72, 4401.
25. Bi, X. Zhang, J. Liu, Q. Tan, J. Li, B., *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2301.
26. Yu, H. Dong, D. Ouyang, Y. Liu, Q. *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 1741.
27. Mellor J. M. Schofield S. R., *Tetrahedron*, **1997**, 53, 17163.
28. Mellor, J. M. Schofield, S.R. Korn, S. R. *Tetrahedron*, **1997**, 33, 17151.
29. Jensen, K. A. Henriksen, L. *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 1107.
30. Ouyang, Y. Dong, D. Yu, H. Liang, Y. Liu, Q. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 206.
31. Villemin, D. Alloum. A. B. *Synthesis*. **1991**, 301.
32. a) Huges, D.L. Leigh, G.L. Oaulson, D. *Inorg. Chim. Act.*, **1986**, 120. b) King, R.B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1584.
33. a) Howell, J.A.S. Jonson, B.F. Josty, P.L. Lewis. *J. J. Organomet. Chem.*, **1972**, 39, 329. b) A.Witer, L. Zsolna, G.Z. Huttner, B. *Naturfosch. Anorg. Chem.*, **1982**, 37B, 1430.
-

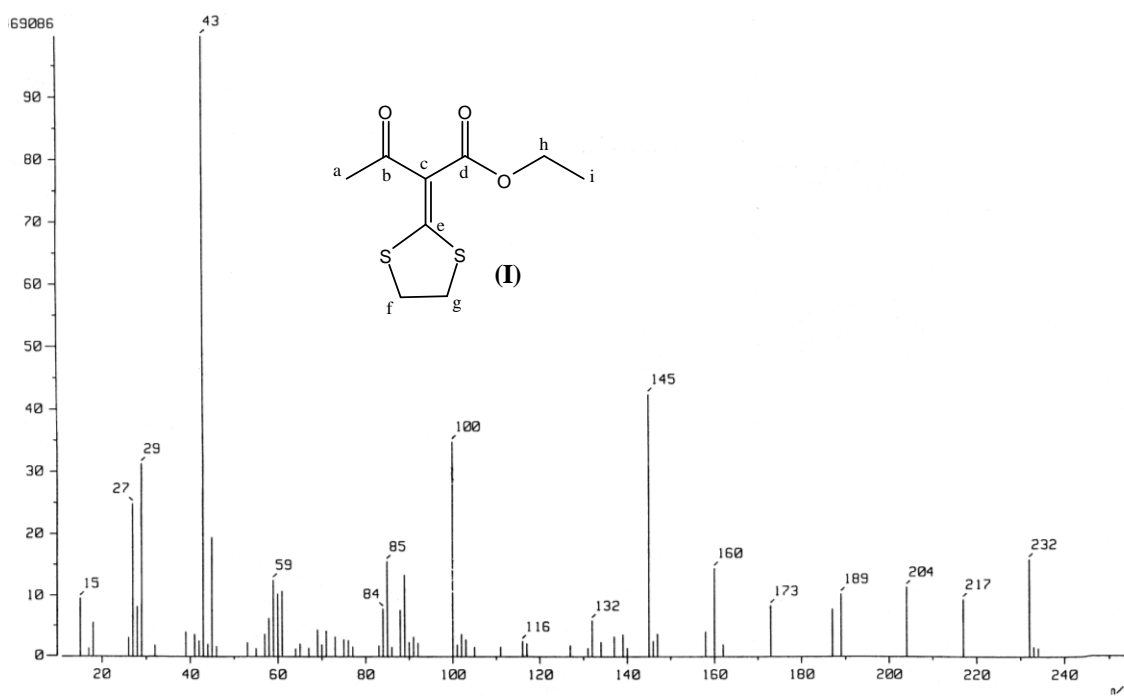
ANEXO ESPECTROSCÓPICO

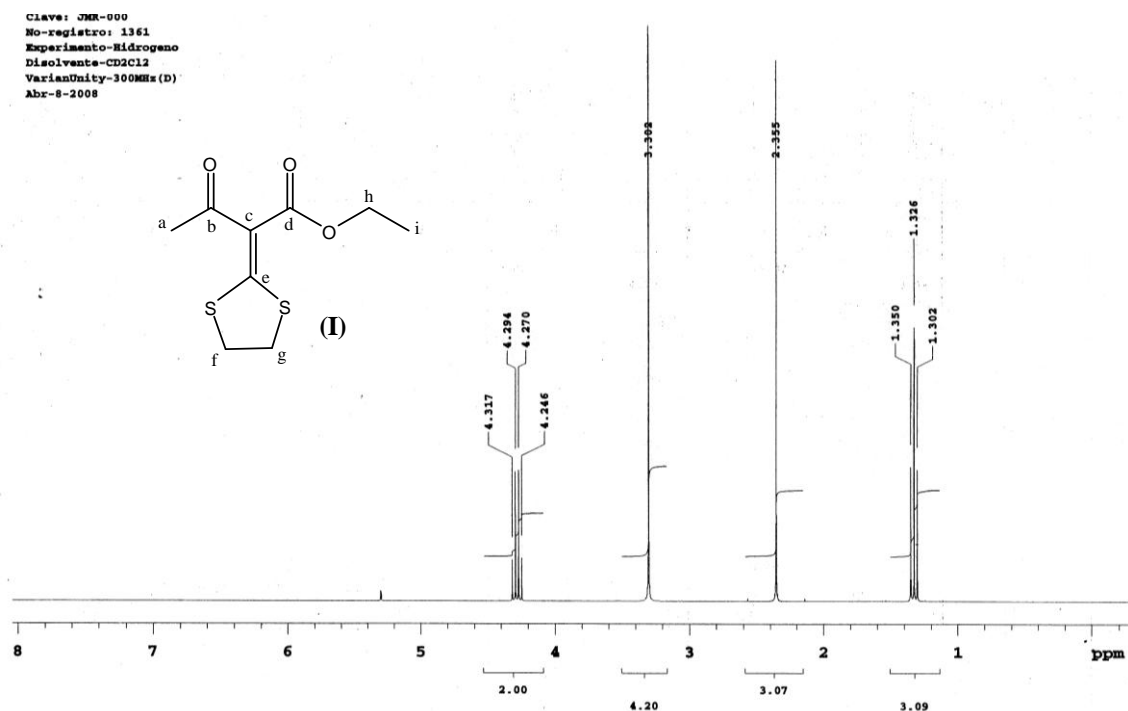
Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

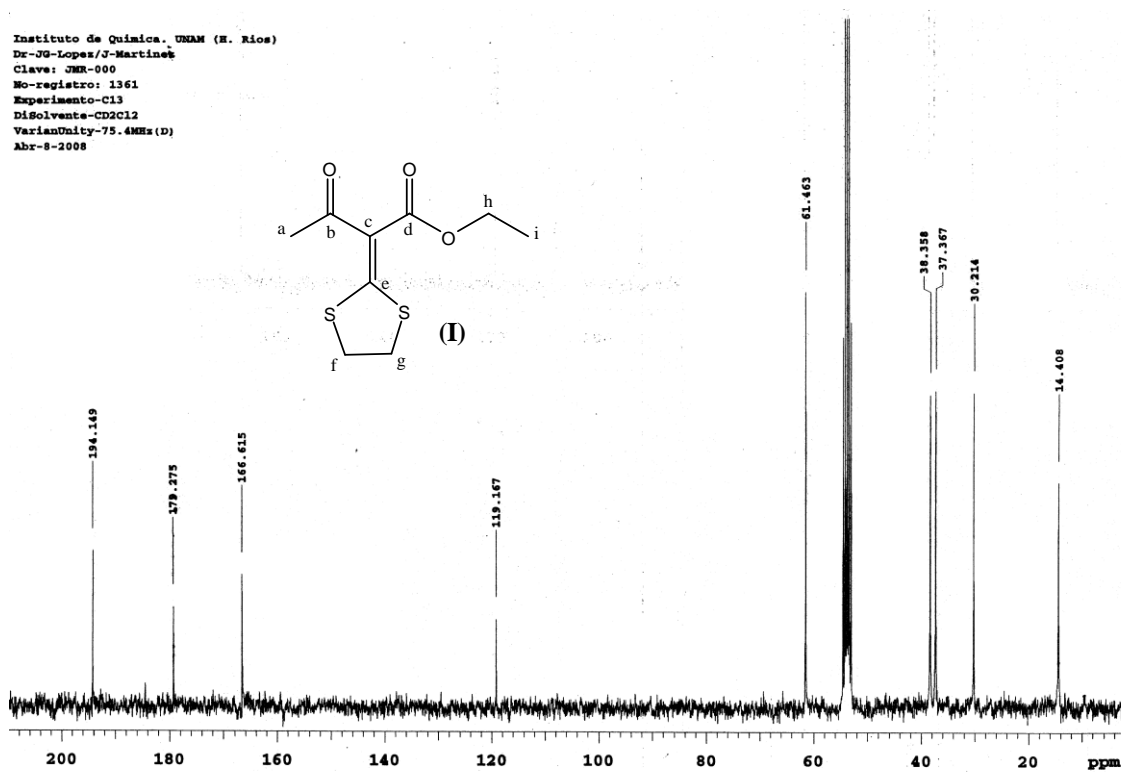


Espectro 1. Espectro de IR (KBr) del Ligante I

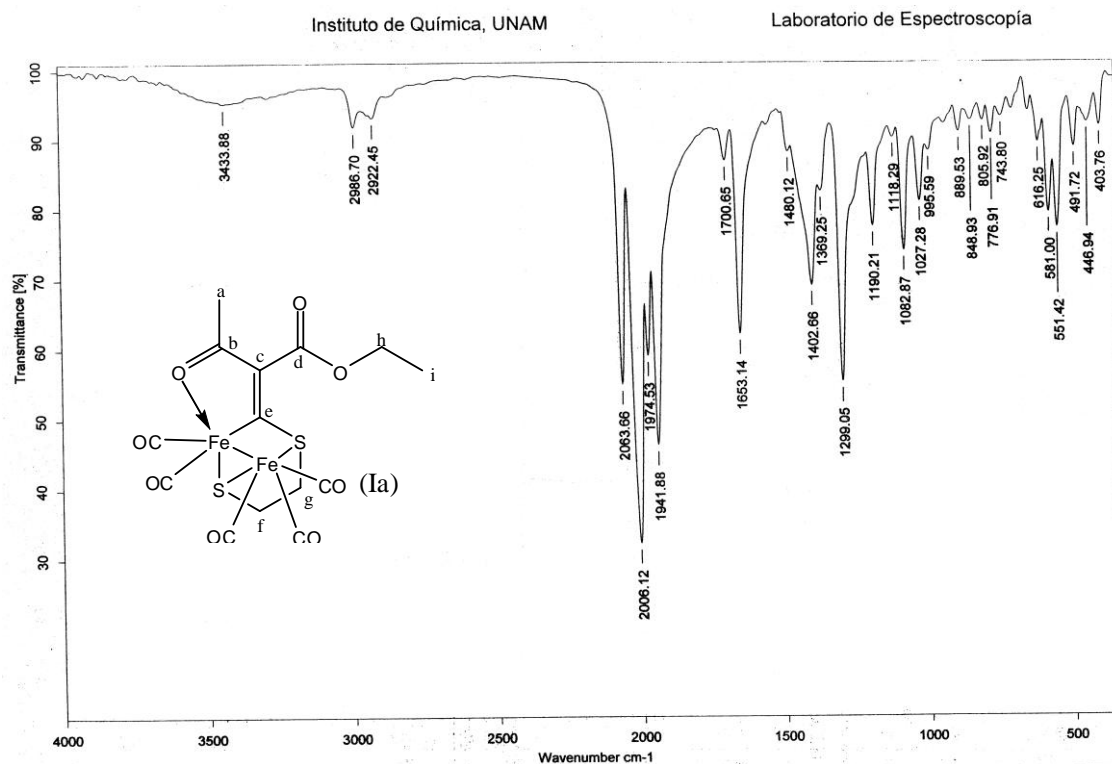
Espectro 2. Espectro de EM-IE⁺ del Ligante I



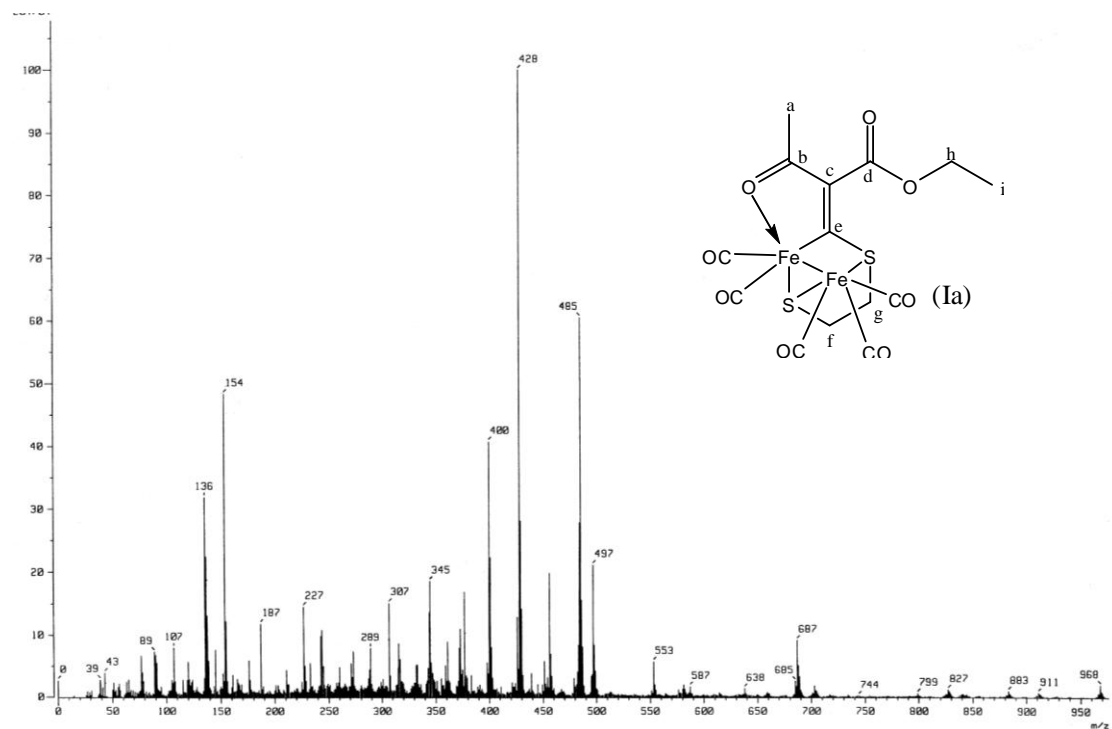
Espectro 3. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) del Ligante I

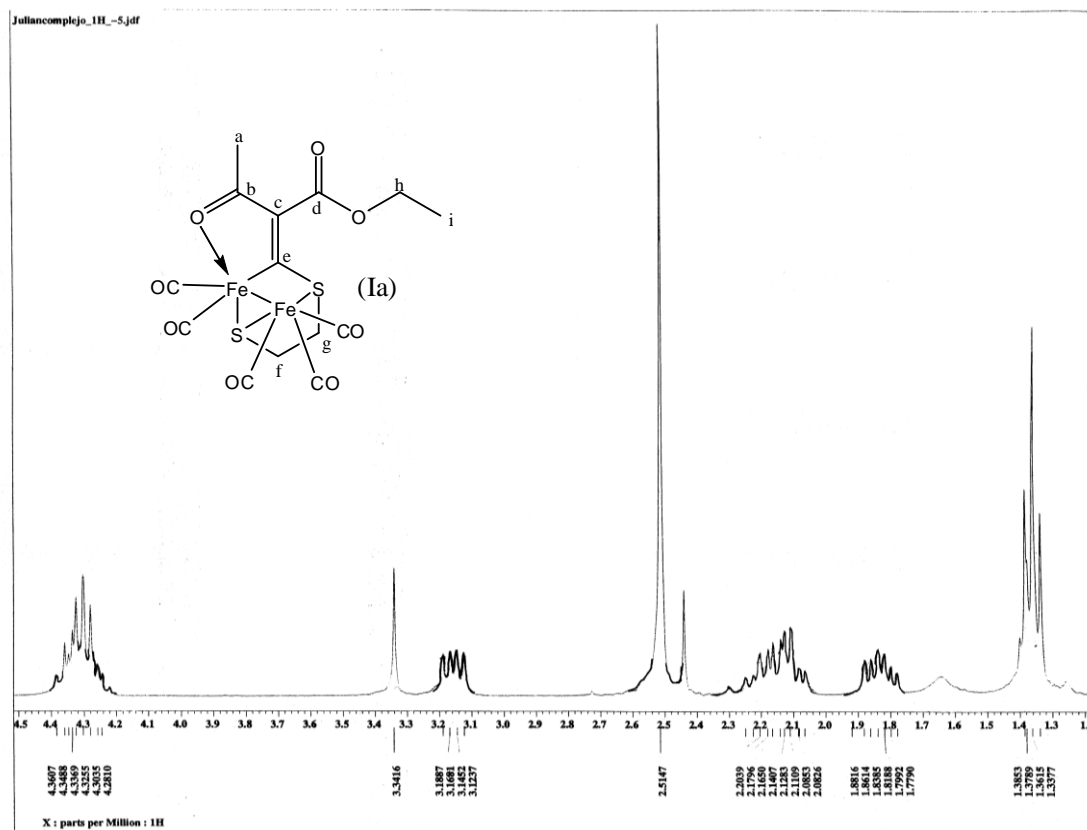


Espectro 4. Espectro de RMN ^{13}C (75MHz, CD_2Cl_2) del Ligante I

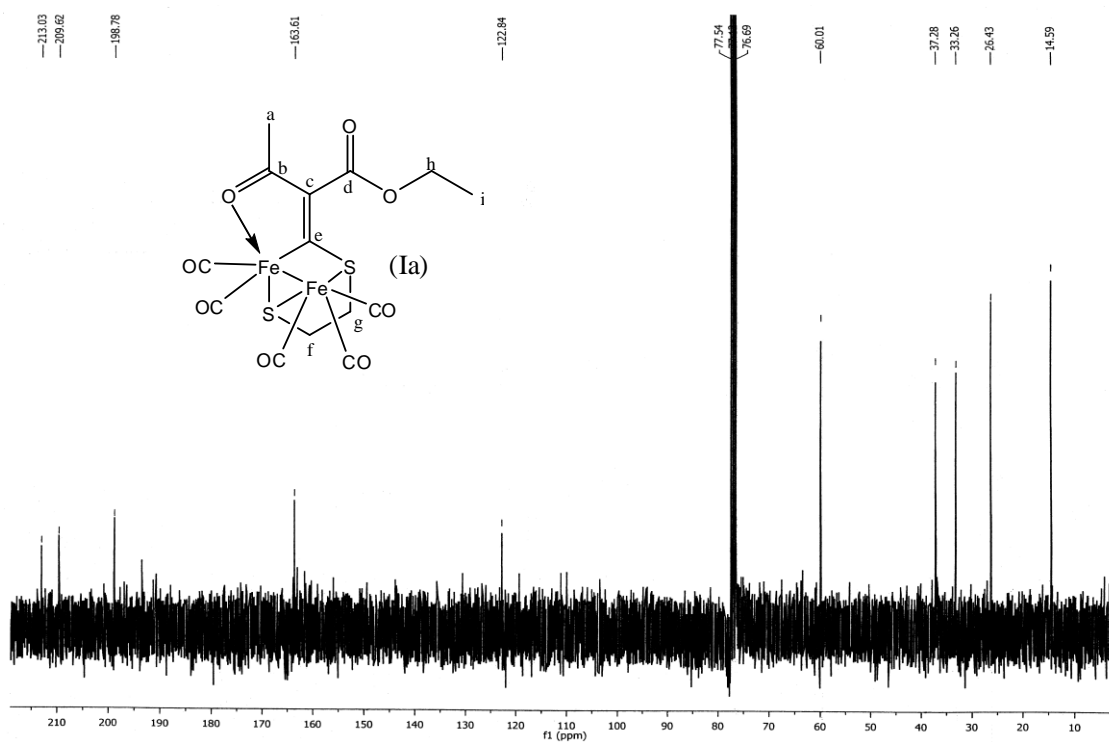


Espectro 5. Espectro de IR (KBr) del Complejo Ia

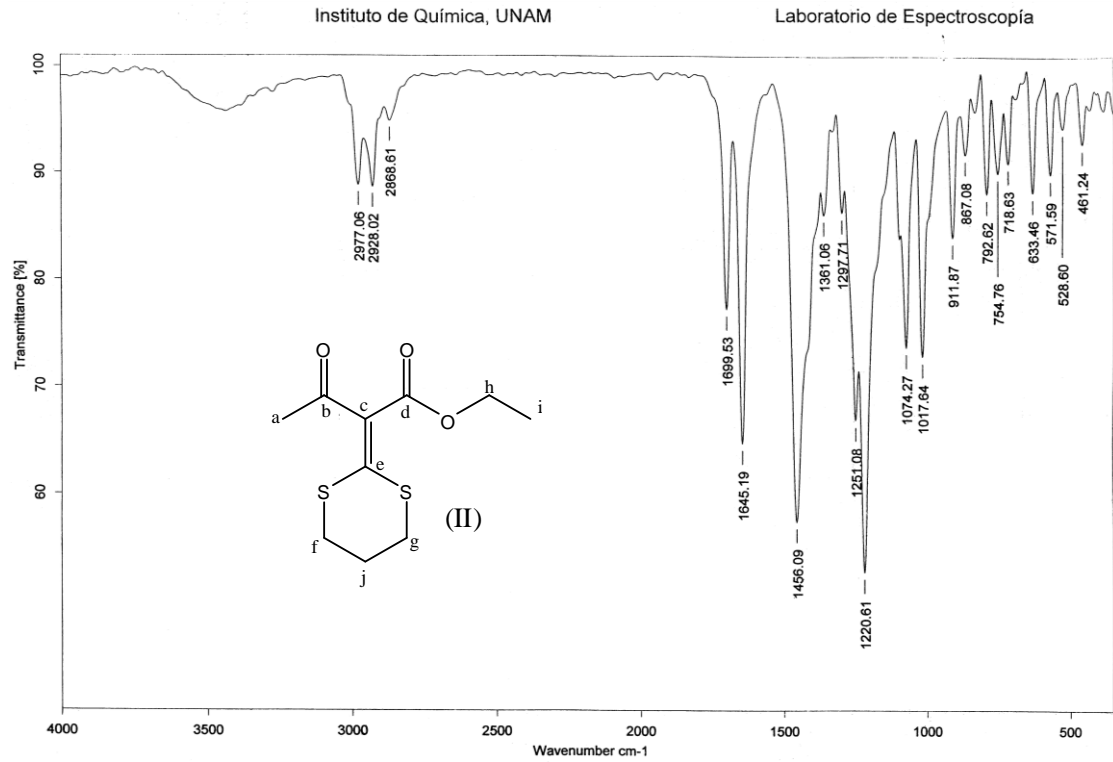
Espectro 6. Espectro de EM-FAB⁺ del Complejo Ia



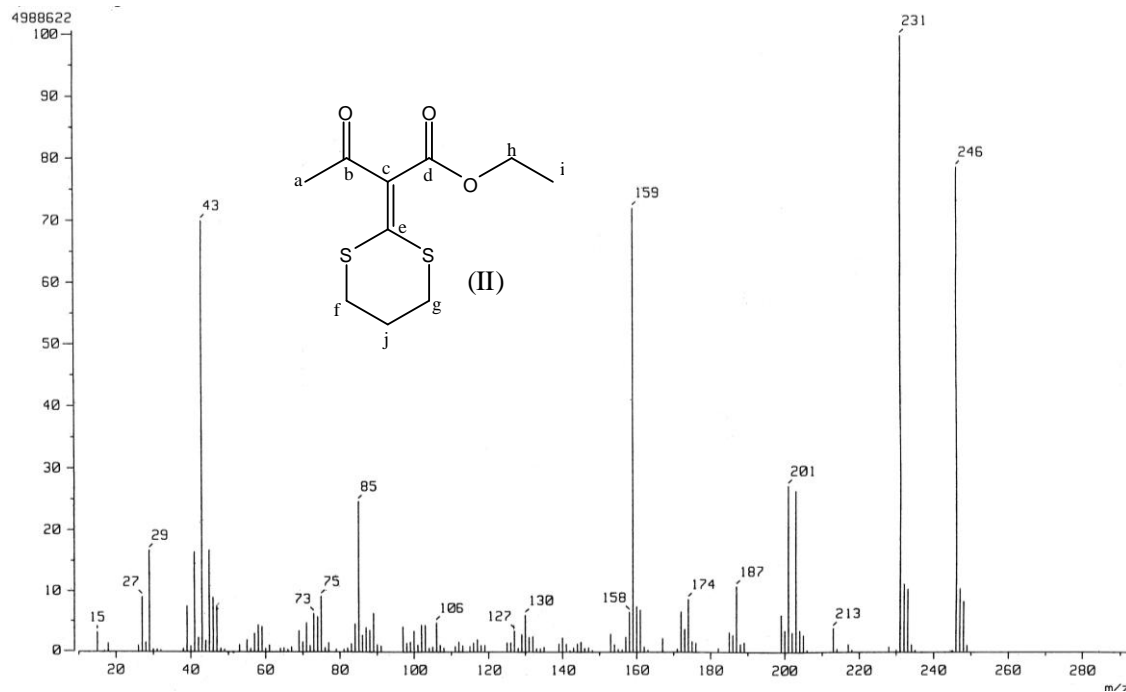
Espectro 7. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) del Complejo **Ia**

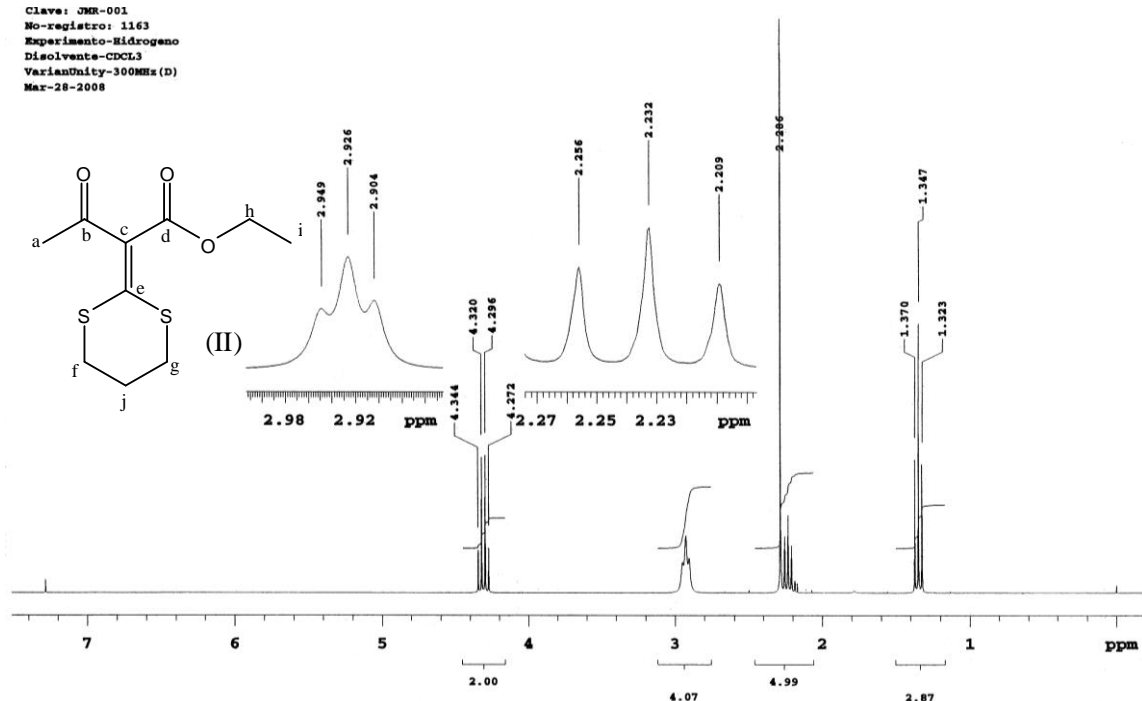


Espectro 8. Espectro de RMN ^{13}C (75MHz, CD_2Cl_2) del Complejo **Ia**

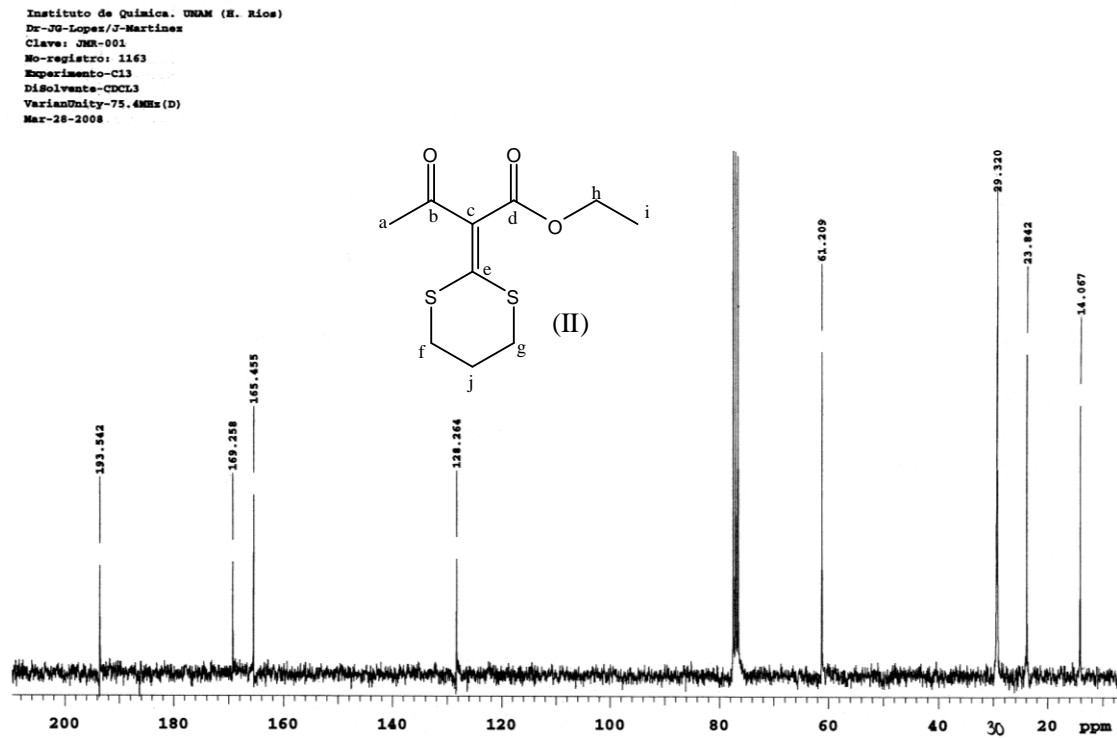


Espectro 9. Espectro de IR (KBr) del Ligante II

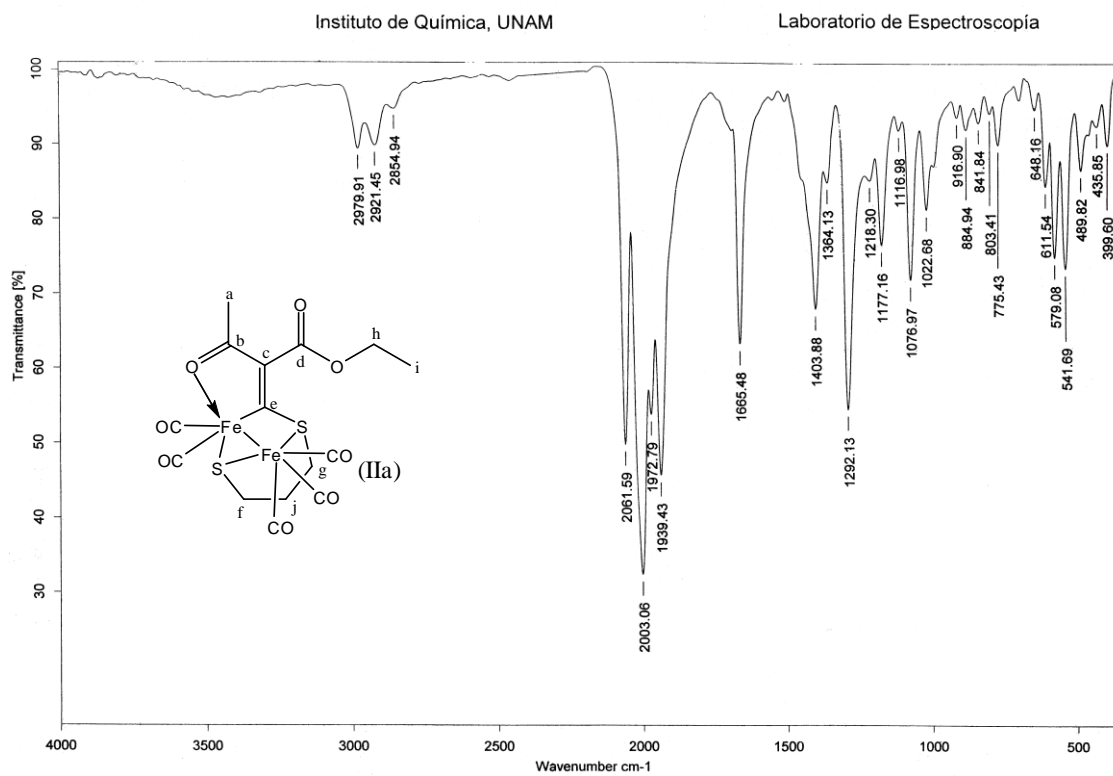
Espectro 10. Espectro de EM-IE⁺ del Ligante II



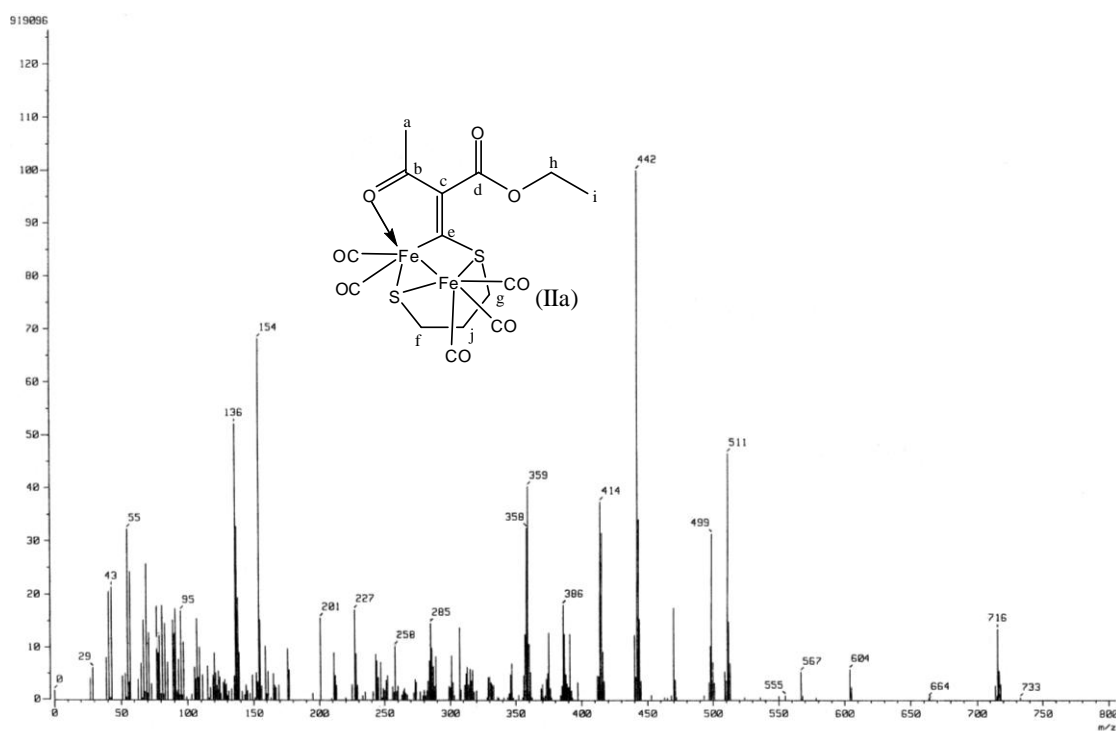
Espectro 11. Espectro de RMN ¹H (300 MHz CDCl₃) del Ligante II



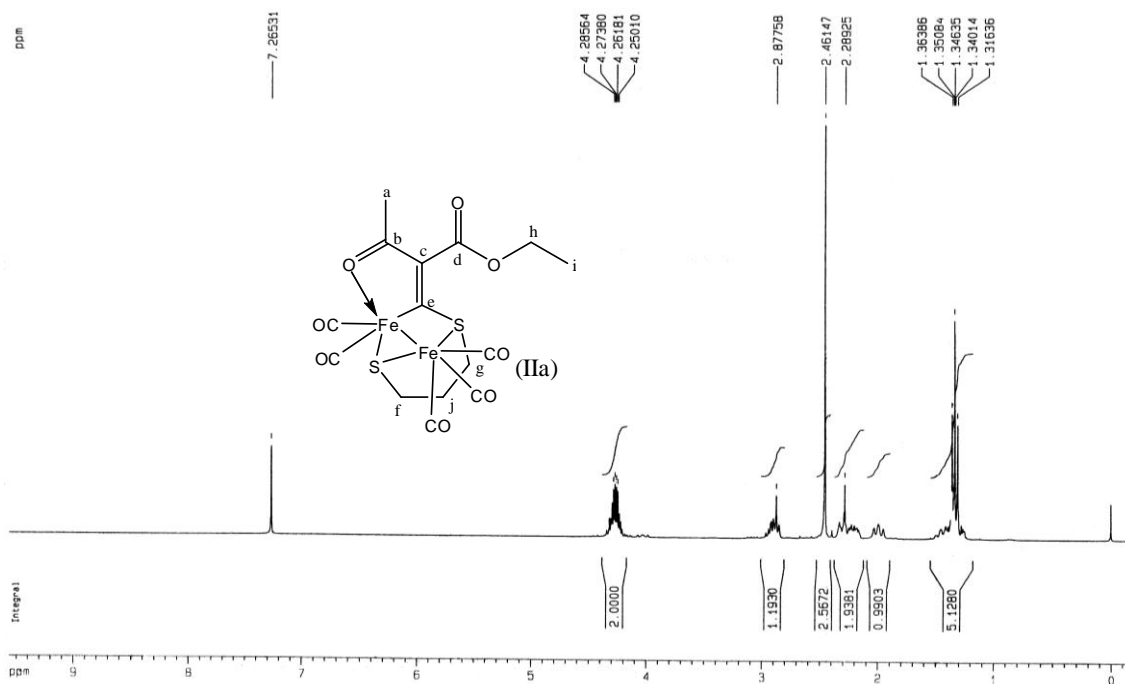
Espectro 12. Espectro de RMN ¹³C (75MHz, CDCl₃) del Ligante II



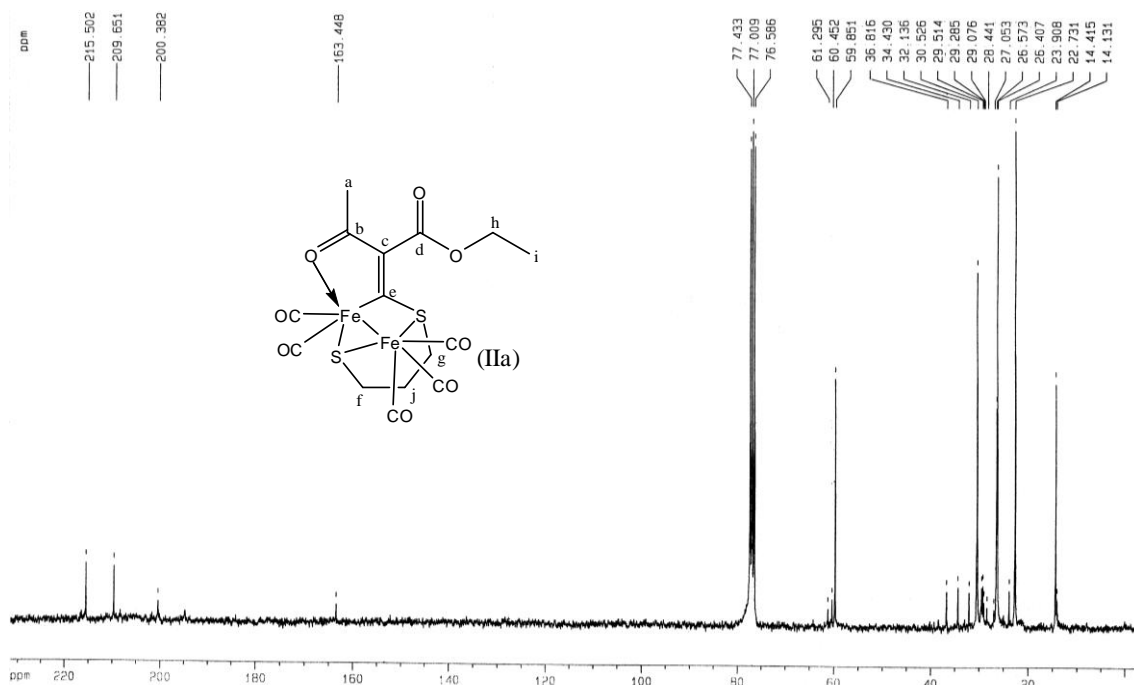
Espectro 13. Espectro de IR (KBr) del Complejo IIa



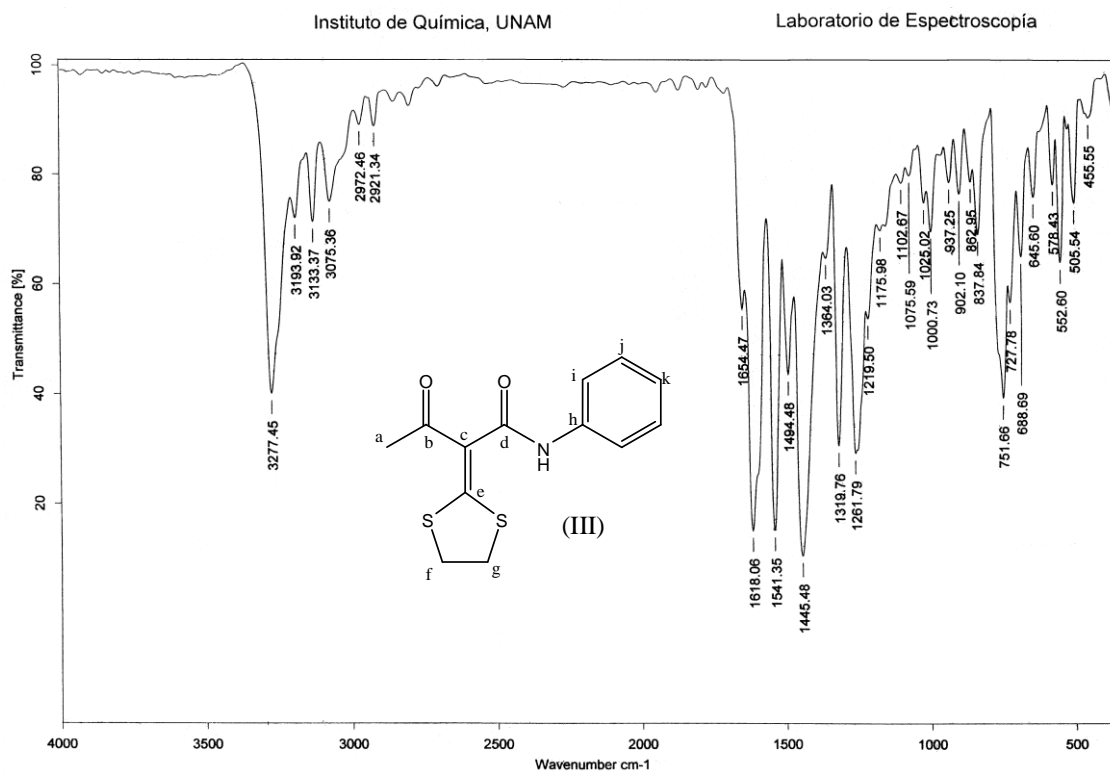
Espectro 14. Espectro de EM-FAB⁺ del Complejo IIa



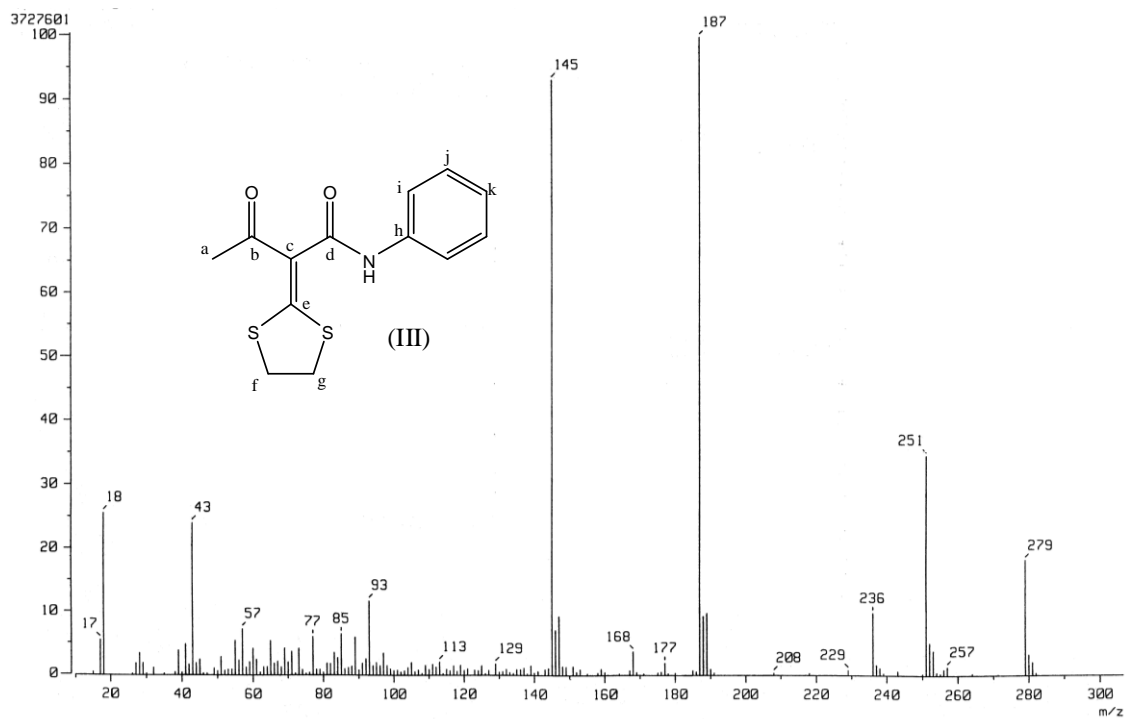
Espectro 15. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) del Complejo IIa

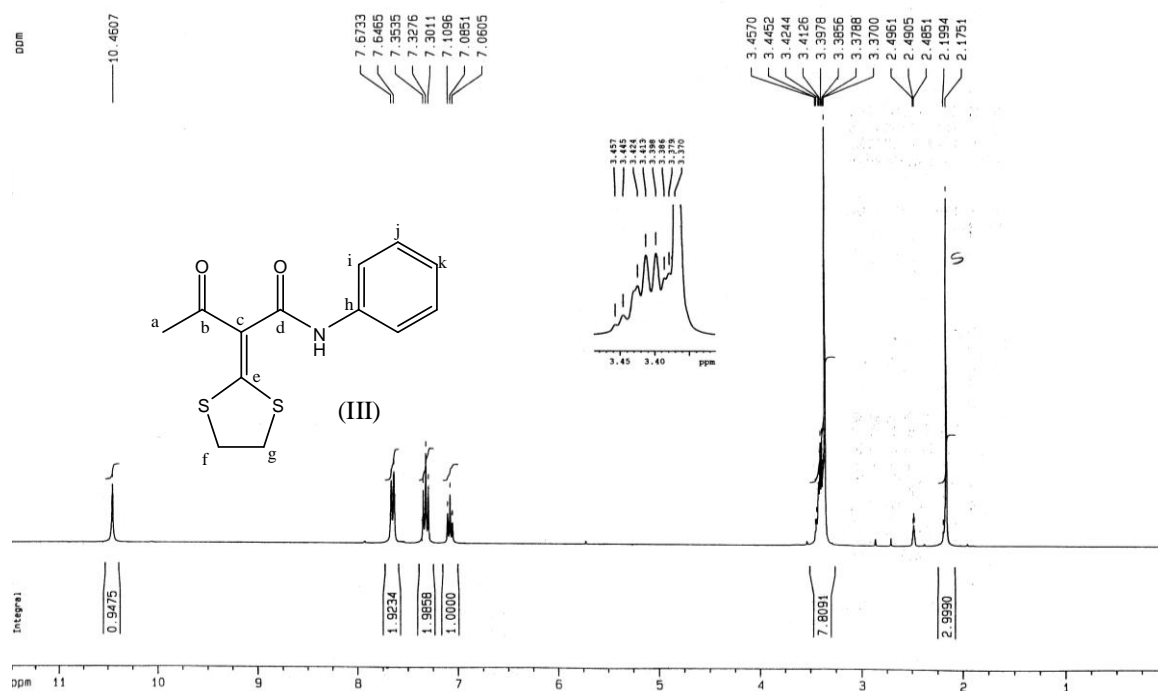


Espectro 16. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz CDCl_3) del Complejo IIa

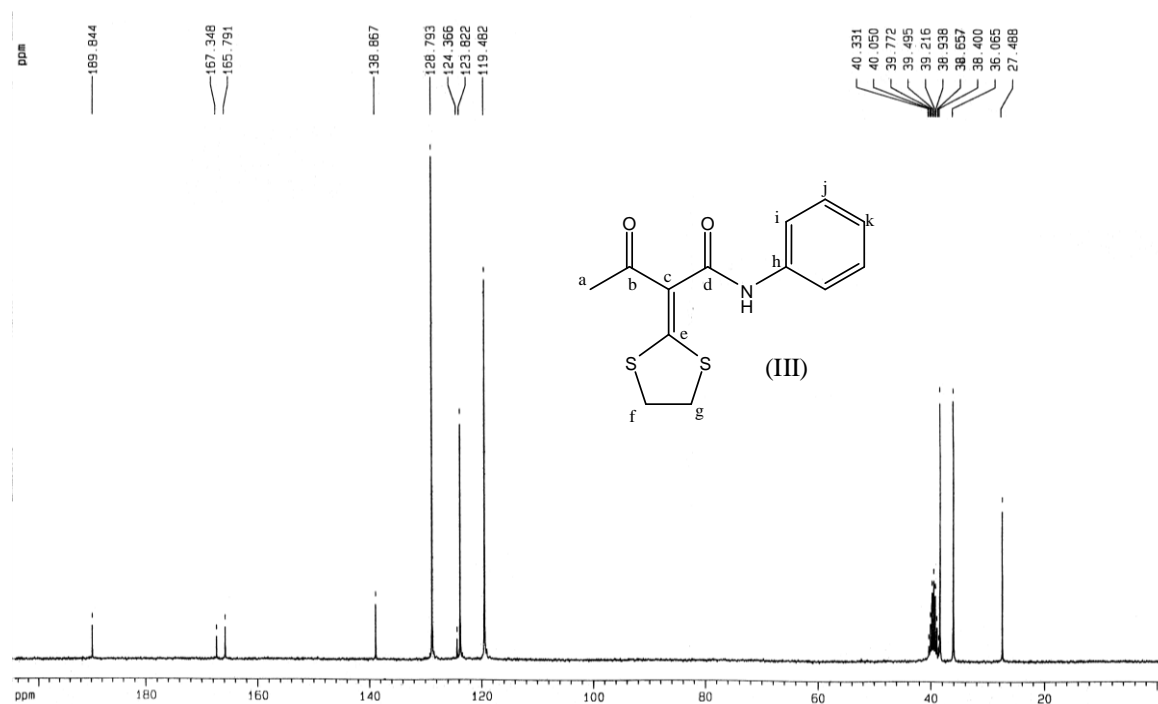


Espectro 17. Espectro de IR (KBr) del Ligante III

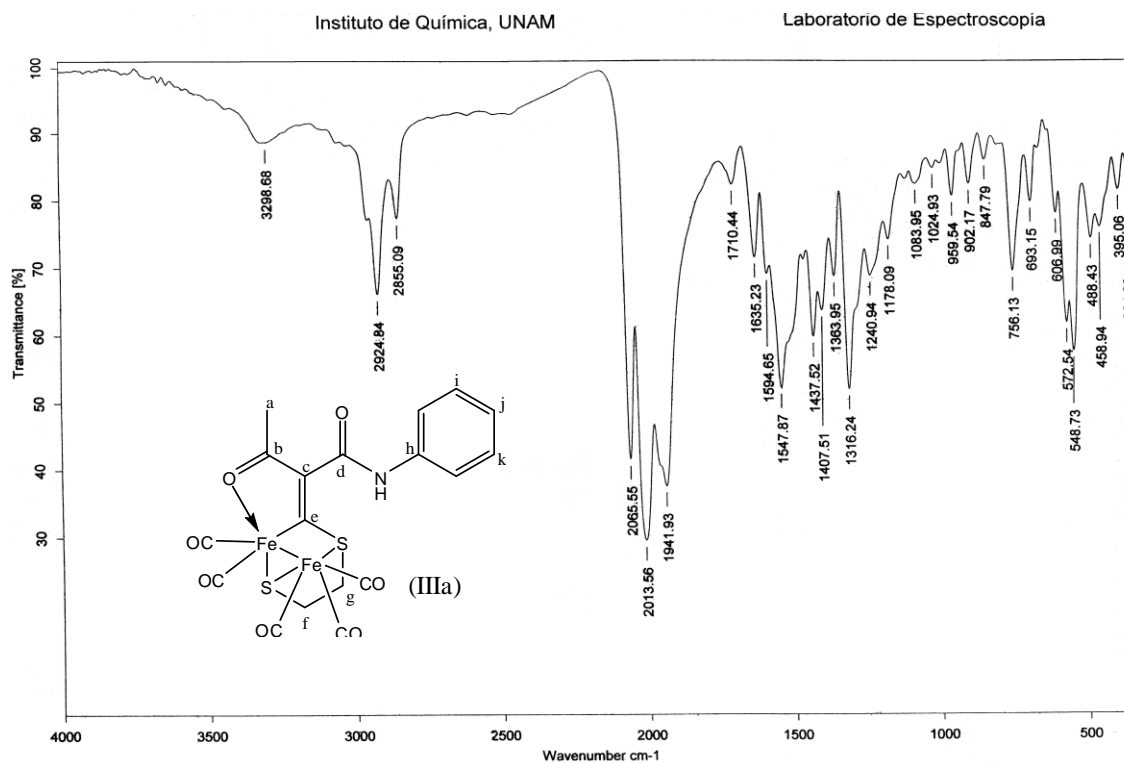
Espectro 18. Espectro de EM-IE⁺ del Ligante III



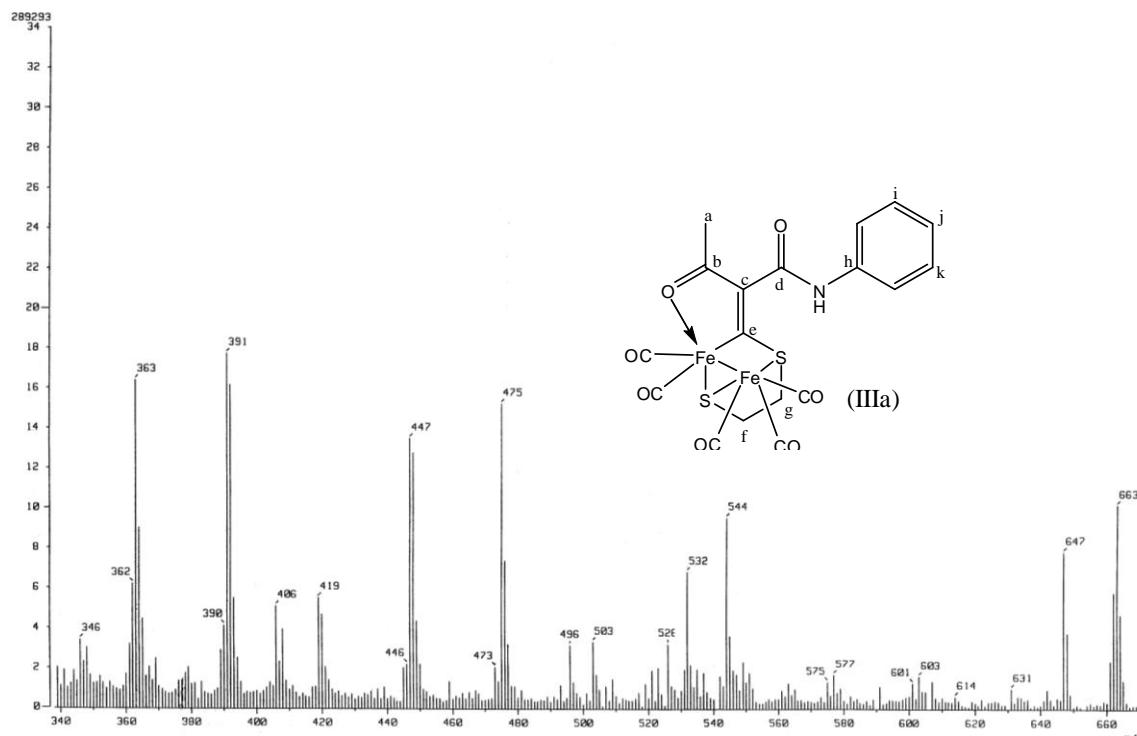
Espectro 19. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, DMSO) del Ligante III



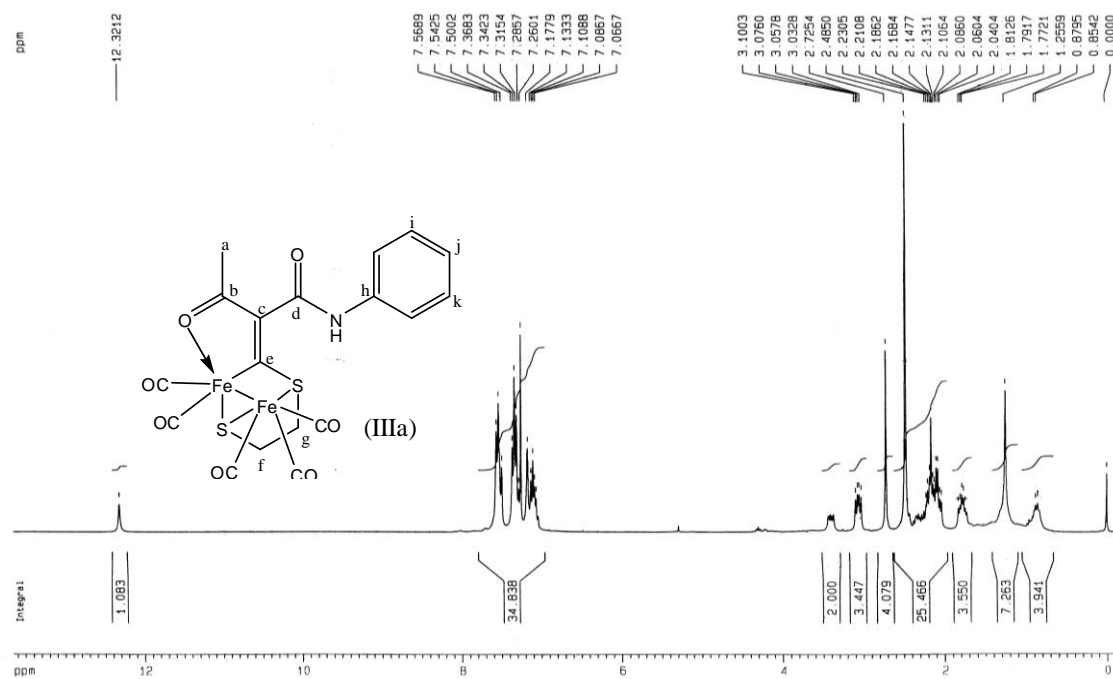
Espectro 20. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO) del Ligante III



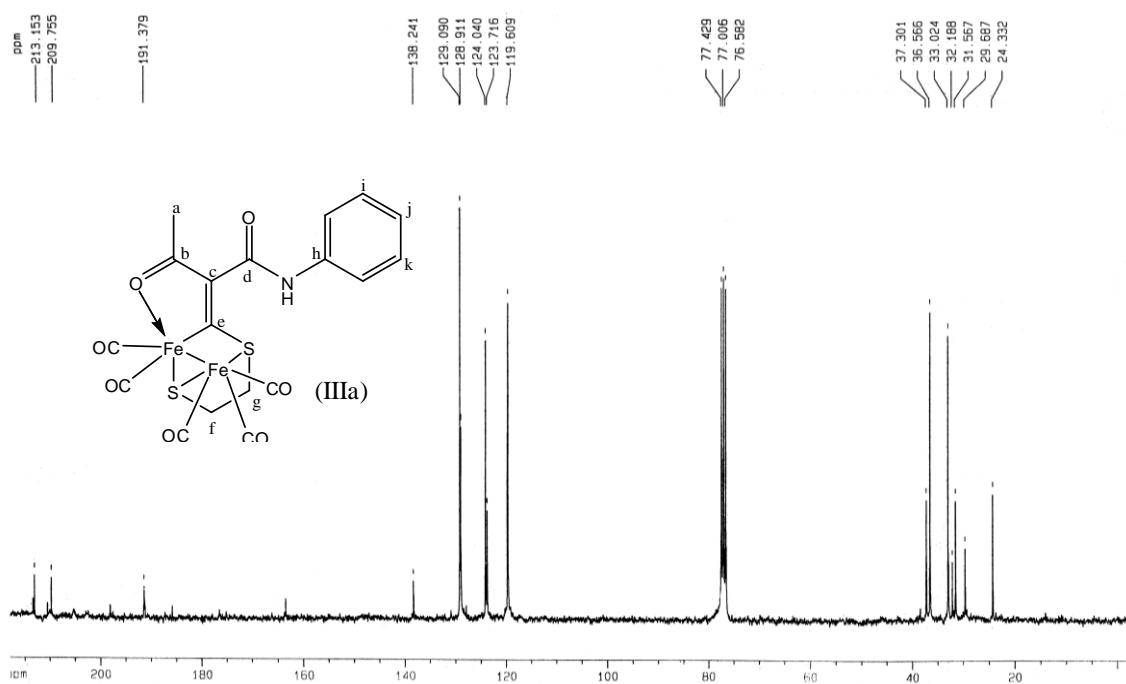
Espectro 21. Espectro de IR (KBr) del Complejo **IIIa**



Espectro 22. Espectro de EM-FAB⁺ del Complejo **IIIa**



Espectro 23. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) del Complejo **IIIa**



Espectro 24. Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) del Complejo **IIIa**