

16  
lej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN**

**" SINTESIS Y USO DEL COMPLEJO (1,4-DIACETOXI-1,3-BUTADIENO)  
TRICARBONIL HIERRO (0), PARA GENERAR DIENOS  
FUNCIONALIZADOS EN POSICION 1,4 "**

**T E S I S**

**Que para obtener el Título de:**

**INGENIERO QUIMICO**

**P r e s e n t a**

**RAFAEL MENDOZA GARCIA**

**Director: M. en C. Andrés Carlos Cano Calderón**

**Codirector: Dr. Cecilio Alvarez Toledano**

**Cuautitlán Izcalli, México**

**1988**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

## CONTENIDO

	PAG.
INTRODUCCION	1
GENERALIDADES	3
ESTRUCTURA Y ENLACE	12
REACCIONES DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETALICOS	17
IMPORTANCIA Y APLICACION	24
COMPLEJOS 1,3-DIENO-TRICARBONIL-HIERRO	27
ANTECEDENTES	32
RESULTADOS Y DISCUSION	34
PARTE EXPERIMENTAL	42
CONCLUSIONES	47
REFERENCIAS	48

## 1. INTRODUCCION.

Una de las áreas más interesantes e importantes en las que participa la química inorgánica moderna, es la química organometálica. El comienzo de este campo puede marcarse con el descubrimiento de la sal de Zeise en 1831, la síntesis de los alquilos de zinc por Frankland en 1848 y la concesión del premio Nobel a Victor Grignard por la síntesis y la explotación de los haluros organomagnésicos en 1900<sup>1</sup>.

La fascinación de la química organometálica, se explica no sólo a causa de la química y formas de enlace, sino también por la importancia actual y potencial de las aplicaciones de tales materiales. Los compuestos de alquilaluminio forman la base del sistema de catalizadores de Zeigler-Natta que se usan ampliamente en la industria para la polimerización homogénea del etileno y del propileno. Los óxidos y acetatos de trialquilestaño han encontrado importantes aplicaciones como fungicidas, los compuestos de dialquilestaño se emplean como estabilizadores para el cloruro de polivinilo, etc.<sup>2</sup>

Dada la importancia de tales aplicaciones el estudio de la química organometálica se ha desarrollado muy rápidamente durante las últimas décadas.

Un gran número de compuestos han sido sintetizados partiendo de una olefina u otras especies insaturadas que se enlazan a un metal de transición. Un ejemplo de este tipo de complejos es la sal de Zeise, la cual se ilustra en la figura 1.1

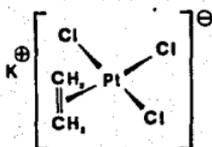


fig. 1.1

La síntesis y aplicación de los complejos organometálicos, se deben a las ventajas que presentan por sus características estructurales y de reactividad química.

Algunas características observadas en estos complejos son:

- La transformación química como resultado del proceso de complejación o de complejación.
- La modificación de reactividad del ligante hidrocarbonado debido a la complejación.
- La protección de especies inestables.
- La posibilidad de síntesis asimétrica por transferencia del plano quiral del complejo por formar nuevos carbonos asimétricos<sup>3</sup>.

El objetivo de esta tesis es sintetizar y hacer uso del complejo (1,4-diacetoxi-1,3-butadieno) tricarbonil hierro (0)<sup>4</sup>, para generar dienos funcionalizados en posición 1,4, los cuales no son asequibles por los métodos clásicos de la química orgánica.

## 2. GENERALIDADES.

Los complejos organometálicos tienen una estructura notable, debido a la naturaleza de la interacción entre un compuesto orgánico (ligante) y un átomo metálico a través de uno o más átomos de carbono<sup>5,6</sup>, el cual tiene generalmente una polaridad  $M^+C^-$ , que es una de las características que distinguen a los compuestos organometálicos de los orgánicos, en los cuales el carbono es fundamentalmente positivo al enlazarse con elementos no metálicos, tales como el N, O, F, Cl, Br, etc.<sup>7</sup>.

Así la química organometálica representa una convergencia entre la inorgánica y la orgánica, estableciendo una importante área de la química.

Muchos de los metales de transición se coordinan con una variedad de ligantes hidrocarbonados y ligantes no hidrocarbonados.

Los ligantes no hidrocarbonados se clasifican de acuerdo a el número de electrones que ceden a el átomo metálico.

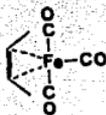
0 e <sup>-</sup>	Acidos de Lewis	AlX <sub>3</sub> , BX <sub>3</sub>
1 e <sup>-</sup>	-X, -H	
2 e <sup>-</sup>	Bases de Lewis	PR <sub>3</sub> , P(OR) <sub>3</sub> , CO, RCN, RNC, NR <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> O, R <sub>2</sub> S, etc.

R = alquil, aril.

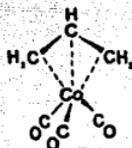
Los ligantes hidrocarbonados son clasificados de acuerdo a el número hapto ( $\eta$ ), siendo este el número de átomos de carbono del hidrocarburo enlazado a el metal<sup>8</sup>.

- (1  $e^-$ ), alquilos, arilos, alilos.  
 (2  $e^-$ ), olefinas (o poliolefinas con un solo doble enlace coordinado).  
 (3  $e^-$ ),  $\pi$ -alilos  
 (4  $e^-$ ), dienos conjugados.  
 (5  $e^-$ ), dienilos y ciclodienilos).  
 (6  $e^-$ ), trienos y arenos.  
 (7  $e^-$ ), trienilos y ciclotrienilos.  
 (8  $e^-$ ), ciclooctatetraeno.

Las siguientes estructuras ejemplifican dicho concepto:



cis-buteno  
( $\eta = 2$ )



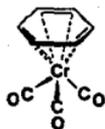
$\pi$ -alilo  
( $\eta = 3$ )



ciclobutadieno  
( $\eta = 4$ )



$\pi$ -ciclopentadienilo  
( $\eta = 5$ )



benceno  
( $\eta = 6$ )



$\pi$ -cicloheptatrienilo  
( $\eta = 7$ )

fig. 2.1

La evidencia de este tipo de compuestos confirman la teoría de coordinación de Werner, tres de sus postulados más importantes son:

1. La mayor parte de los elementos poseen dos tipos de valencia (a) valencia primaria, que corresponde al estado de oxidación y (b) valencia secundaria, que es el número o índice de coordinación.
2. Todo elemento tiende a satisfacer tanto su valencia primaria como secundaria.
3. Las valencias secundarias están dirigidas hacia posiciones fijas en el espacio (esta es la base de la estereoquímica de los complejos metálicos)<sup>9</sup>.

La configuración electrónica de los metales de transición les da la característica de poder tener sitios de coordinación vacantes, los cuales al ser ocupados por los ligantes que se enlazan al metal, estos alcanzan una configuración con 18 electrones en sus orbitales de valencia. Es decir tendrán el "número atómico

efectivo" (NAE) del gas inerte inmediato superior; lo cual se conoce como la regla de los 18 electrones o de Sidgwick<sup>10,11</sup>.

Los complejos de la fig. 2.2 ilustran dicha regla.

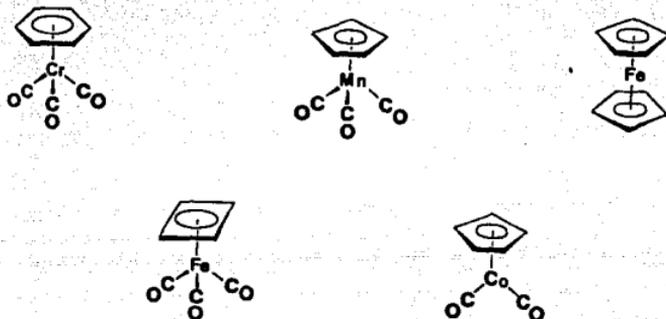


Fig. 2.2 Complejos que cumplen con la regla de Sidwick.

Para determinar el número de electrones con que contribuyen los ligantes a la capa de valencia del metal, consiste simplemente en considerar a los complejos como aductos dadores/aceptores, interpretando cada ligante como un dador de un par electrónico y el metal como un aceptor de pares electrónicos, se considera que los ligantes tales como el carbonilo (CO), haluros ( $X^-$ ), fosfinas ( $P(C_6H_5)_3$ ), hidruros ( $H^-$ ), y grupos arilo y alquilo (por ejemplo  $CH_3^-$  y  $C_6H_5^-$ ) son dadores de electrones, los ligantes como el  $C_5H_5$ ,  $C_6H_6$  ó  $H_2C=CH-CH=CH_2$  requieren de una explicación más amplia.

El ión pentahaptociclopentadienilo fig. 2.3, es uno de los li-

gantes más importantes en la química de los compuestos organometálicos. Con esta configuración se puede inferir que el grupo ciclo pentadienilo se situará de tal modo que queden equidistantes del átomo metálico los cinco átomos de carbono.



fig. 2.3

En esta estructura se tiene que pensar en el ligante, como un carbanión y dador de tres pares de electrones. Los electrones se cuentan de la siguiente manera.

Para el complejo  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ , fig. 2.4

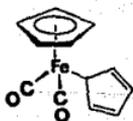


fig. 2.4

$$2\text{CO} = 2 \text{ pares } \sigma$$

$$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5 = 3 \text{ pares } \pi$$

$$\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5 = 1 \text{ par } \sigma$$

$$\text{Fe}^{2+} = \underline{3 \text{ pares}}$$

$$9 \text{ pares}$$

$$18 \text{ electrones}$$

Otro dador de tres pares  $\pi$  es el benceno, como se ilustra con el bis- $(\eta^6\text{-benceno})\text{Cromo}$ , fig. 2.5.

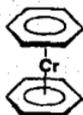


fig. 2.5

$$2 \text{ C}_6\text{H}_6 = 6 \text{ pares } \pi$$

$$\text{Cr} = \frac{3 \text{ pares}}{9 \text{ pares}}$$

18 electrones

El dador de dos pares más simple, deriva del grupo alilo,  
 $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{CH}_2^\ominus$ .

Como el ciclopentadienilo, el  $\text{C}_3\text{H}_5^\ominus$  posee un número impar de electrones cuando se considera un hidrocarburo neutro. Sin embargo, el convenio es tratarlo como un anión y, por tanto, dador de dos pares de electrones  $\pi$ . En esta configuración los tres átomos de carbono se encuentran enlazados al metal y se denominan  $\eta^3\text{-C}_3\text{-H}_5^\ominus$  fig. 2.6.

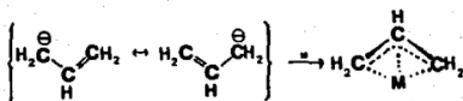
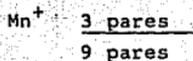
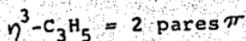
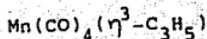
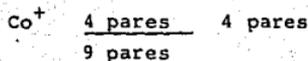
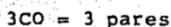
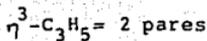
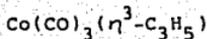


fig. 2.6

Los electrones de valencia en el  $\text{Mn}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$  y  $\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)$  se cuentan de la siguiente forma.



18 electrones



18 electrones

Entre los dadores neutros de dos pares se encuentra el tetra-  
haptobutadieno ( $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$ ) fig. 2.7.



fig. 2.7

En la tabla 2.1 se resumen las propiedades dadoras y de coordi-  
nación de los hidrocarburos que actúan como ligantes.

Con ciertas excepciones los compuestos organometálicos esta-  
bles de los metales de transición tendrán un total de 18 electro-  
nes de valencia en torno al metal.

La excepción mencionada es debido al hecho de que ciertas molé-  
culas que tienen sólo 16 electrones de valencia pueden ser tan es-  
tables o incluso más estable que las moléculas con 18 electrones  
del mismo metal. Esto es especialmente cierto para los metales si-  
tuados en el ángulo inferior derecho de las series de metales de  
transición, es decir, Rh, Pd, Ir y Pt.

TABLA 2.1

Características dadoras de Coordinación de ciertos Hidrocarburos dadores.

Ligando	Pares cedidos	Coordinación
$\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	
$\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (alilo)	2	
$\eta^3$ -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> (cicloheptatrienilo)		
$\eta^4$ -C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (butadieno)		
$\eta^4$ -C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (norbornadieno)		
$\eta^4$ -C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (cicloheptatrieno)		
$\eta^4$ -C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (ciclooctatetraeno)		
$\eta^4$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (ciclopentadienilo)	3	

${}^6\text{-C}_6\text{H}_6$  (benceno) ${}^6\text{-C}_7\text{H}_8$  (cicloheptatrieno) ${}^6\text{-C}_8\text{H}_8$  (ciclooctatetraeno) ${}^7\text{-C}_7\text{H}_7^+$  (tropilo)

### 3. ESTRUCTURA Y ENLACE

Los complejos organometálicos se consideran compuestos en los que un metal de transición puede estar enlazado a un átomo de carbono de un ligante a través de un enlace sencillo o por uno de carácter múltiple. En el primero el enlace se forma por sobreposición de dos orbitales, uno de cada átomo. El par electrónico enlazante puede estar constituido por un electrón de cada átomo, o ser donado enteramente por el ligante dentro de un orbital vacío del metal. Tal enlace es llamado enlace  $\sigma$ , a causa de que el par electrónico está localizado en el eje de enlace; cuando este tipo de enlace está involucrado, el complejo se llama complejo  $\sigma$ .

Cuando los orbitales  $p$  del carbono, (de grupos tales como carbonilo, cianuro, isocianuro, acetiluro y arilo) tienen la simetría apropiada y la distribución espacial para sobrelaparse con orbitales  $d$  del metal, esta sobreposición se llama enlace  $\pi$ , en el que el ligante hace uso de orbitales  $\pi^*$ . Localizados por arriba y por debajo del plano de enlace M-C.<sup>12,13</sup>

Un caso de particular interés es la estructura y enlace entre un metal de transición y un dieno, los cuales se consideran complejos organometálicos que requieren un flujo electrónico sinérgico ligando  $\rightarrow$  metal( $\sigma$ )/metal  $\rightarrow$  ligando ( $\pi$ ).

La interacción sinérgica se produce cuando el dador  $\sigma$  posee un orbital aceptor  $\pi$  de baja energía, al tiempo que el aceptor  $\sigma$  en la configuración del aducto posee un orbital dador  $\pi$ .

Una consecuencia importante de este proceso de formación de enlace dador—aceptor en dos sentidos, fig. 3.1 y 3.2, es que electrones del metal, que de otra forma serían no enlazantes, adquie-

ren un papel enlazante<sup>14</sup>.



metal ← ligante  $\sigma$  enlazante

fig. 3.1



metal → ligante  $\pi$  enlazante

fig. 3.2

En general los complejos orgánicos de los metales de transición se forman con los metales en estado de oxidación bajos (-1, 0, +1), pues sólo en estas condiciones el metal tendrá orbitales poblados de simetría  $\pi$  para permitir la transición o flujo electrónico metal → ligante  $\pi$ .

El estudio de los enlaces formados por dadores  $\sigma$  (tanto por dadores aniónicos fig. 3.3,  $L = CH_3$  ó neutros fig. 3.4,  $L = CO$ ), y compuestos formados por dadores  $\pi$  (fig. 3.5,  $L = H_2C=CH-CH=CH_2$ ; cíclicos fig. 3.6  $L = C_6H_6$ ).

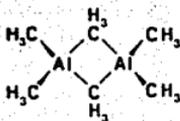


fig. 3.3

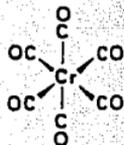


fig. 3.4

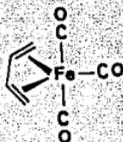


fig. 3.5

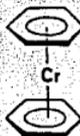


fig. 3.6

Entre los compuestos organometálicos que se forman a partir de ligantes con carbono dador  $\sigma$ , los complejos con monóxido de carbono (que es un dador  $\sigma$  notoriamente pobre), son de gran aplicación, y de particular interés, ya que los carbonilos de los metales de transición son con frecuencia, materiales de partida para la preparación de otros compuestos. El monóxido de carbono puede ser sustituido por una amplia variedad de ligantes, y los grupos carbonilo que quedan, frecuentemente estabilizan la molécula con respecto a la oxidación, la descomposición térmica, etc.

Una característica importante del enlace metal-CO es la interacción de los orbitales  $d$  del metal de simetría  $\pi$  con los orbitales vacíos  $\pi^*$  del CO, que se supone es responsable de una mayor estabilidad. Esto se ilustra en la fig. 3.7.

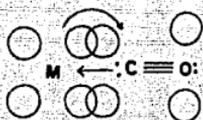


fig. 3.7

En otros términos la deslocalización de la densidad electrónica hacia los orbitales  $\pi^*$  de los ligantes produce un aumento en la carga nuclear efectiva  $Z^*$  del metal, que debe llegar eventualmente a limitar la extensión del flujo electrónico. Sin embargo, el aumento de  $Z^*$  tiene el efecto ulterior de producir un enlace ligante-metal más fuerte de lo que sería posible. Cuando la cantidad de densidad electrónica deslocalizada del orbital  $\sigma$  del CO ha

cia el metal aumenta, disminuye  $Z^*$  haciendo posible un nuevo flujo electrónico, provocando que el enlace metal-ligante sea más fuerte que la suma de los enlaces aislados ligantes a metal  $\sigma$  y metal a ligante  $\pi^*$ .

Los complejos formados entre los metales de transición y los ligantes que pueden actuar como dadores  $\pi$ , constituyen una parte importante de los compuestos organometálicos, ya que muchos de los complejos de este tipo quedan implicados en los procesos catalizados por metales, tales como: hidrogenación, polimerización, hidroformilaciones y ciclizaciones.

Algunos ejemplos de este tipo de ligantes son: las olefinas<sup>15, 16</sup>, las cuales ceden un par de electrones a un metal, como se indica en la fig. 3.8; o bien pueden ceder cuatro electrones a cada metal como en la fig. 3.9.

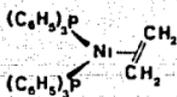


fig. 3.8



fig. 3.9

En el caso de los acetilenos<sup>17</sup>, estos pueden ceder un par de electrones como se ilustra en la fig. 3.10, o ambos pares de electrones como se indica en la fig. 3.11.

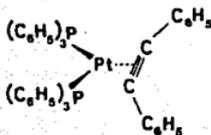


fig. 3.10

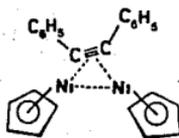


fig. 3.11

La razón de que el metal en los complejos metálicos con ligandos  $\pi$ , se encuentre en estado de oxidación bajo se aprecia con claridad cuando se examina el modelo aceptado para el enlace entre los metales y las olefinas. Este modelo es el de Dewar-Chatt-Duncanson<sup>18, 19</sup> en el cual se explica que el ligante cede densidad electrónica a un orbital del metal de simetría  $\sigma$ , dirigida hacia el centro del sistema  $\pi$  del ligante como se muestra en la fig. 3.12a, y el metal a su vez retrodonna densidad electrónica a un orbital  $\pi^*$  del ligante fig. 3.12b.

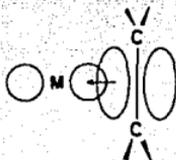


fig. 3.12a



fig. 3.12b

## 4. REACCIONES DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETALICOS

Los tipos de reacción que se encuentran usualmente en la química de los compuestos organometálicos son: Reacciones de asociación/disociación (implican la formación de complejos del tipo ácido-base de Lewis), reacciones de sustitución electrofílica y nucleofílica (sustitución de un ligante, átomo, o grupo, por otro). Reacciones de adición/eliminación, etc..

El que los compuestos con metales de transición funcionen como ácidos se acepta fácilmente, pues estamos acostumbrados a pensar en los metales de transición como ácidos, porque consideramos únicamente compuestos en los que el metal se encuentra en estado de oxidación 2 + o superior. Sin embargo, en los compuestos organometálicos, el metal puede actuar como una base de Lewis<sup>20</sup>. Por ejemplo en la fig. 4.1 el wolframio participa con 18 electrones y cede un par de electrones a ácidos de Lewis.

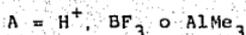
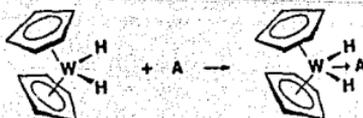


Fig. 4.1

La basicidad metálica en los compuestos organometálicos es de gran importancia, a causa de su posible aplicación en reacciones

catalizadas por metales.<sup>21, 22</sup>

En el caso de las reacciones de sustitución,<sup>23, 24</sup> es necesario hacer énfasis en la importancia que tienen los carbonilos-metálicos, puesto que son el punto de partida para la síntesis de muchísimos compuestos organometálicos.

Un ejemplo que proporciona cierta visión acerca de los principios generales de la sustitución de ligantes es la fig. 4.2

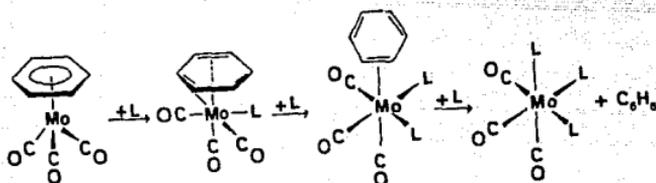


fig. 4.2

Otro tipo de reacción que sufren los compuestos organometálicos son las sustituciones que se producen sobre los mismos ligantes, reacciones que se producen con mucha frecuencia por mecanismos electrofílicos<sup>25</sup>, gran parte de la química del ferroceno o de sus derivados pueden predecirse sobre ésta base, aunque hay ciertas excepciones a esta generalización ya que el metal posee una clara influencia sobre las sustituciones que tienen lugar sobre los anillos. Los tipos de reacción más importantes que se han observado con el ferroceno (y en cierto grado con el rutenoceno, osmioeno y tricarbonyl- $\eta^5$ -ciclopentadienilmanganeso, entre otros) son (fig. 4.3 a 4.5)

## Acilaciones

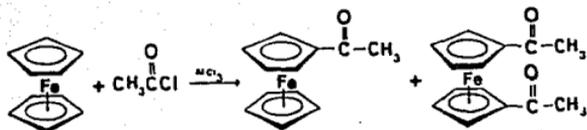


fig. 4.13

Aminometilaciones. La dimetilamina y el formaldehído reaccionan con el ferroceno para dar el dimetil aminometilferroceno, el cual es útil en la preparación de muchos otros derivados.

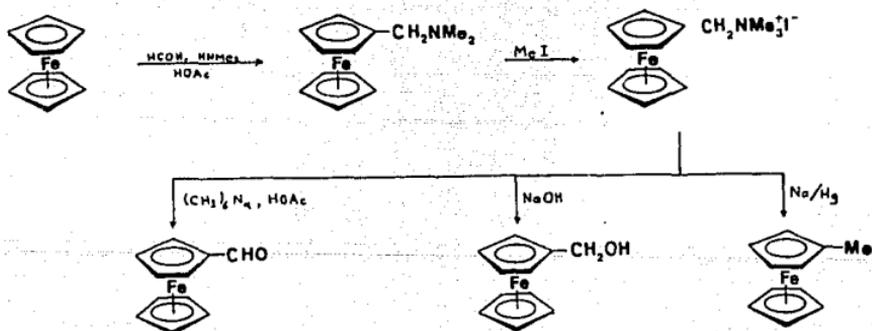


fig. 4.4

Metalación. El litioferroceno y el cloromercuroferroceno son compuestos organometálicos fáciles de preparar y se usan amplia-

mente como productos intermedios en la preparación de otros compuestos de ferroceno.

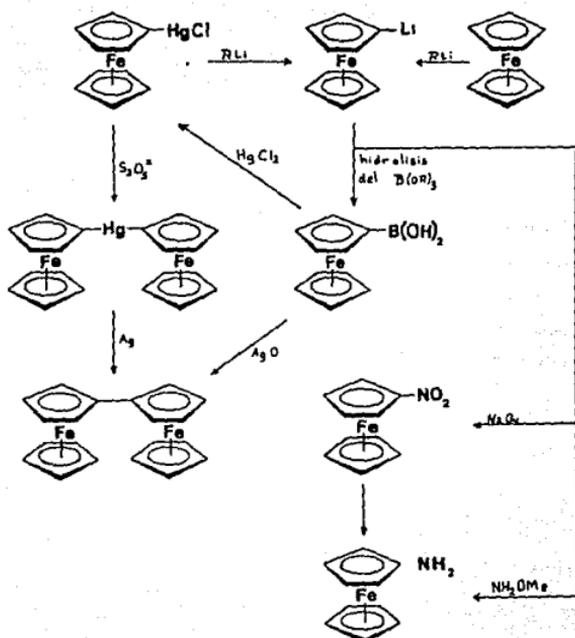


fig. 4.5

Una de las formas más importantes de la reactividad organometálica son las reacciones de adición y eliminación<sup>26, 27</sup> ya que tales reacciones aparecen implicadas en la hidrogenación homogénea o polimerización de las olefinas, en la formación de complejos metal-carbono, reacciones de transposición de los carbonilos-metálicos y en muchas otras.

Una reacción de este tipo es la Adición-1,2 a los dobles enlaces. Las adiciones a los siguientes tipos de compuestos ejemplifican tales reacciones, (fig. 4.6 a 4.11)

a) En alquenos<sup>28</sup>

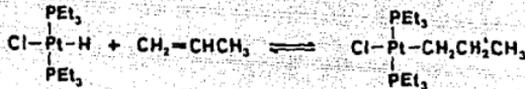


fig. 4.6

b) Alquinos<sup>29</sup>

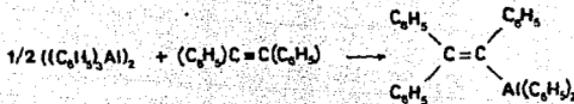


fig. 4.7

c) Dióxido de carbono

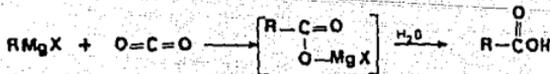


fig. 4.8

d) Cetonas<sup>30</sup>

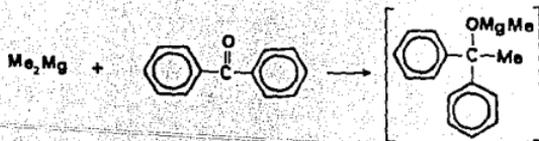


fig. 4.9

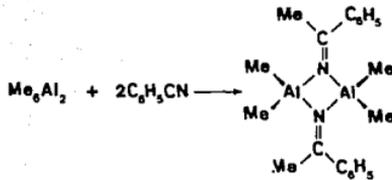
e) Cianuros<sup>31</sup>

fig. 4.10

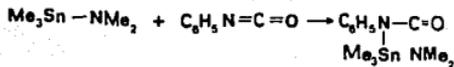
f) Isocianatos<sup>32</sup>

fig. 4.11

En los últimos años han empezado a surgir generalizaciones concernientes de la reactividad de los compuestos organometálicos, análogos a las que surgieron en la química orgánica. Una de las que fue reconocida desde el principio en la química organometálica fue la idea de una reacción de adición oxidante, tales reacciones implican un aumento en el estado de oxidación formal y en el índice de coordinación.

En el siguiente ejemplo se dan los pasos y se clasifican de acuerdo con sus tipos de reacción,<sup>33</sup> (fig. 4.12)

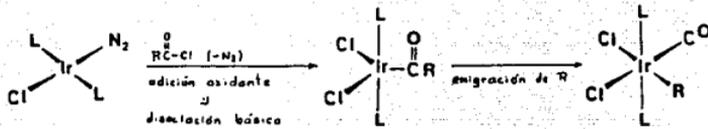


fig. 4.12

## 5. IMPORTANCIA Y APLICACION

El estudio de la estructura y reactividad de complejos organometálicos es de gran interés, debido a sus aplicaciones en síntesis orgánica, ya que generalmente la coordinación de un compuesto orgánico a un metal, modifica las propiedades de éste, infiriendo las características tales como; alteración en la estabilidad y reactividad, efectos estéricos, electrónicos y propiedades catalíticas.<sup>34</sup>

La coordinación de una olefina por un metal de transición origina una variación en su densidad electrónica, esto trae como resultado que una olefina complejada sea capaz de sufrir reacciones bajo condiciones en las que la olefina sin coordinarse es inerte. Alternativamente hay especies orgánicas que se coordinan para protegerlas, y en algunos casos incrementando la reactividad de otros grupos; esto se ejemplifica con la reacción de hidrobromación del complejo trieno fig. 5.1, seguida de una oxidación para obtener exclusivamente el alcohol<sup>35</sup>

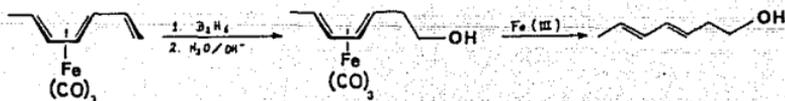


fig. 5.1

La unidad  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  en complejos  $(\text{dieno})\text{Fe}(\text{CO})_3$  es un electrodonador, el cual hace que disminuya la acidez de ciertos ácidos

diencarboxílicos cuando están complejados, fig. 5.2



fig. 5.2

A su vez la acilación en posición para del (1-fenilbutadieno)- $Fe(CO)_3$  fig. 5.3 confirma que la unidad  $Fe(CO)_3$  es electrodonadora<sup>36</sup>

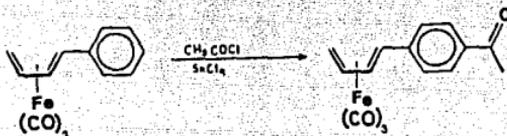


fig. 5.3

Por otro lado el efecto electroretirador obtenido del grupo  $Cr(CO)_3$  es ilustrado en la sustitución nucleofílica del metóxido sobre el (clorobenceno) $Cr(CO)_3$  fig. 5.4 para obtener (anisol) $Cr(CO)_3$

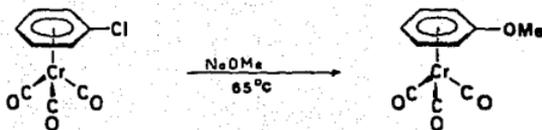


fig. 5.4

Ahora bien, considerando la importancia de los productos de las reacciones catalizadas se ha incrementado su investigación, conociéndose procesos catalíticos en que participan compuestos organometálicos entre los que se pueden citar: 37, 38

- a) Hidrogenación de olefinas en presencia de compuestos de metales de baja valencia, tales como el rodio (por ejemplo  $\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$  catalizador de Wilkinson).
- b) Hidroformilación de olefinas usando un catalizador de cobalto o de rodio (proceso oxo).
- c) Oxidación de las olefinas a aldehídos y cetonas (proceso Wacker).
- d) Polimerización del propileno usando un catalizador de organoaluminotitanio (catalizador de Ziegler-Natta).

Otro campo de aplicación importante es la quimioterapia. El salvarsan y el neosalvarsan, son compuestos organoarsenicales que se utilizaron con éxito en el tratamiento de enfermedades causadas por espiroquetas (por ejemplo, sífilis).

La química de los compuestos organometálicos constituye un campo extremadamente grande y complejo, por lo que puede decirse que la investigación propiamente dicha en esta esfera se ha iniciado.

## 6. COMPLEJOS 1,3-DIENO-TRICARBONIL HIERRO.

Los complejos  $\eta^4$ -1,3-dieno pueden ser acíclicos fig. 6.1, cíclicos fig. 6.2, o heterodienos fig. 6.3 (donde X es: O, S, NR, etc.).



fig. 6.1



fig. 6.2

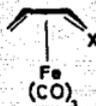


fig. 6.3

El complejo 1,3-butadieno tricarbonyl hierro fig. 6.1 es el ejemplo más simple de los complejos de este tipo. Este complejo se obtuvo por dos métodos de síntesis a partir de dos entidades diferentes. En 1930 Reihlen y colaboradores obtuvieron butadieno-tricarbonyl hierro por una reacción de butadieno con pentacarbonylo de hierro, y en 1953 Reppe y Vetta reportaron complejos dieno-carbonilo de hierro, siguiendo una reacción de acetileno con carbonilo de hierro.<sup>39</sup>

Mills y Robinson en 1960 publicaron datos obtenidos por los estudios de difracción de Rayos-X para el butadieno tricarbonyl hierro; la estructura que fué propuesta y tiene gran aceptación, es la que se muestra en la fig. 6.4.

Esta estructura se puede representar como se muestra en las figuras 6.1 ó 6.5 en las cuales se indica que el hierro está  $\eta^4$ -coordinado.

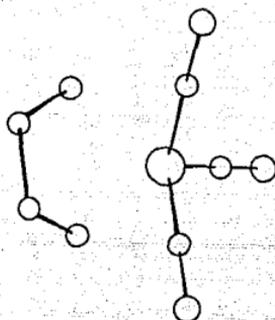


fig. 6.4 Estructura del butadientricarbonilhierro

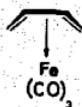
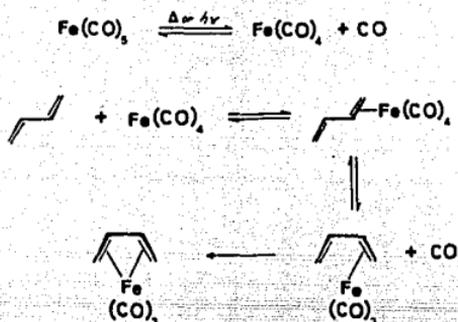


fig. 6.5

### Síntesis

Los métodos de preparación para estos compuestos, presentados por Pettit y Emerson<sup>40</sup>, son aún muy empleados, la reacción directa del dieno con  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ó  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  bajo la influencia de calor o radiaciones ultravioleta, esto induce a la formación de la especie coordinativamente insaturada  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  que reacciona con el doble enlace de la olefina. El mecanismo es el siguiente:



El complejo obtenido y los materiales de carbonilo de hierro son sensibles a el oxígeno, por lo que se preparan bajo una atmósfera seca de gas inerte (nitrógeno o argón). Los métodos más comunes emplean dieno con  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a temperatura de reflujo en un solvente inerte, usualmente éter n-butílico.

Usando este método, los compuestos 1,4-dieno, son transformados a los correspondientes complejos 1,3-dieno- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ .

El 1-metoxiciclohexano-1,4-dieno produce una mezcla de los complejos, (1,3-dieno). fig. 6.6

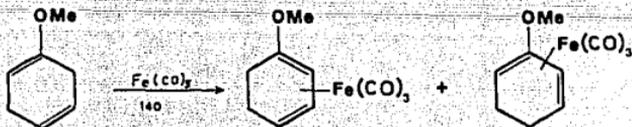


fig. 6.6

También los dienos como el 4-vinil ciclohexano, pueden producir complejos 1,3-dieno- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Fig. 6.7

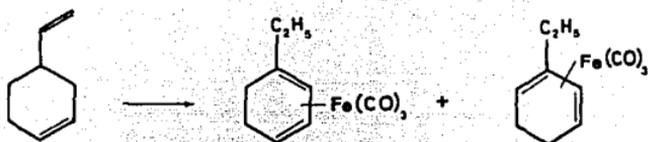


fig. 6.7

El compuesto nonacarbonildihierro puede ser usado bajo condiciones más suaves que el  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (e.g.  $40-60^\circ\text{C}$ ), y generalmente se emplea con dienos conjugados. Estos son algunos ejemplos de formación de complejos. fig. 6.8

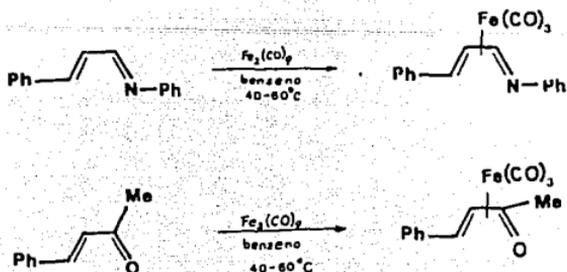
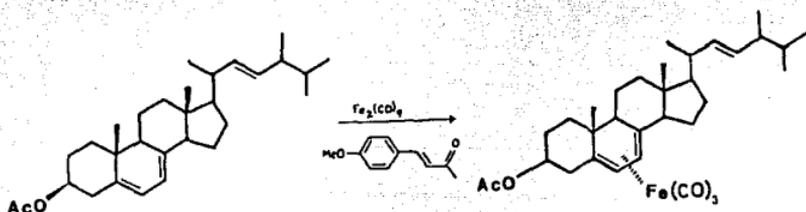


fig. 6.8

Existen algunas limitaciones a este método directo de síntesis, en el caso de dienos acíclicos que poseen sustituyentes *cis*-alquil, aunque estos compuestos pueden originar complejos dieno-tri-carbonilhierro, invariablemente el ligante en estos complejos sufre rearrreglos, por ejemplo, el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno (fig. 6.9) reacciona con  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  para dar el 2,5-dimetil-1,3-hexadieno- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>41</sup>.

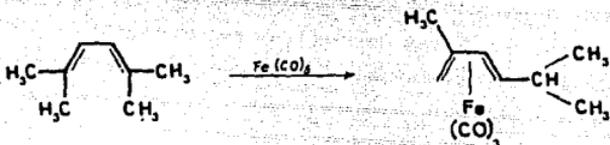


fig. 6.9

## 7. ANTECEDENTES.

La reacción de Diels-Alder se mantiene como una reacción clave en síntesis orgánica, sirviendo como herramienta en la síntesis de productos naturales, ya que combina la formación de enlaces C-C con regio y diastereoselectividad en varios centros. La mayor comprensión de los efectos estéricos y electrónicos que gobiernan esta reacción<sup>42</sup> han conducido a que se utilicen dienos y dienófilos específicamente funcionalizados<sup>43</sup> para obtener patrones de sustitución regio y estereoselectivamente.

La introducción de heterosustituyentes sobre el dieno invariablemente tienen un efecto dominante sobre la regioquímica de la cicloadición y permite posteriores transformaciones aprovechando la relación entre los heterosustituyentes y el doble enlace C=C.

Sin embargo, los 1,3-dietiloxi, 1,4-dialquiloxi, y 2,3-dialquiloxi-butadienos. fig. 7.1<sup>44</sup>, 7.2<sup>44</sup> y 7.3<sup>45</sup>, respectivamente, no son muy accesibles y consecuentemente no han sido utilizados ampliamente en las reacciones de Diels-Alder.

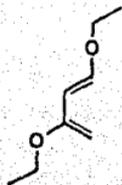


fig. 7.1

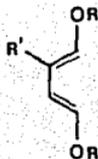


fig. 7.2



fig. 7.3

- a) R = Ac-, R'=H  
 b) R = Me-, R'=H  
 c) R = R' =Me-

R= alquilo

El más accesible de estos compuestos es el E,E-1,4-diacetoxi-1,3-butadieno 7.2a, y es el más reactivo de los isómeros<sup>46</sup>

Existen dos métodos para obtener el diacetato fig. 7.2a, ambos basados en reacciones de retro Diels-Alder y apertura de un anillo de ciclobuteno transiente<sup>47,48</sup>. Este dieno fig. 7.2a se ha empleado en la síntesis de anillos bencénicos<sup>49</sup> y bifenilos no simétricos,<sup>50</sup> ya que se ha observado que presenta la facilidad de poder eliminar los grupos acetato, lo cual también ha sido aplicado a la síntesis de productos naturales como la ismina<sup>50</sup> y el ácido shikímico.<sup>51</sup>

Al diacetato 7.2a, es posible intercambiarle los grupos acetilo.

Tal intercambio se preve sea facilitado por la formación del correspondiente complejo de tricarbonyl hierro fig. 7.4, como puede esperarse de las observaciones realizadas por DePuy<sup>53</sup> con el complejo similar, sin-1-acetoxi-1,3-butadieno tricarbonyl hierro-fig. 7.5 el cual al tratarse con  $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+ / \text{CH}_3\text{OH}$ , y la sal generada con bromuro de benzoilo da el sin-benzoato correspondiente, fig. 7.6

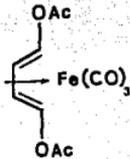


fig. 7.4

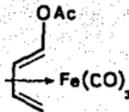


fig. 7.5

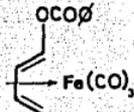


fig. 7.6

## 8. RESULTADOS Y DISCUSION.

Síntesis del ( $\eta^4$ -SIN-1,4-DIACETOXI-1,3-BUTADIENO) TRICARBONIL-HIERRO de los métodos probados, el que mejores rendimientos dió fué la interacción del E,E-1,4-diacetoxi-1,3-butadieno fig. 7.2a, con enneacarbonildihierro en benceno a reflujo. De la mezcla de reacción se aisló por cromatografía en columna un sólido cristalino de color amarillo, estable al aire, todas las características de dicho complejo ya han sido reportadas<sup>4</sup>.

Interacción de los grupos acetilo del complejo 1,4-Diacetoxi-1,3-Butadientricarbonil hierro fig. 7.4.

De la reacción entre dicho complejo fig. 7.4 y el metil litio, se obtiene una solución de color rojo intenso, coloración característica de algunos aniones complejos de hierro<sup>54</sup>, y que al parecer indica la ruptura de los grupos éster para dar el intermedio fig. 8.1.

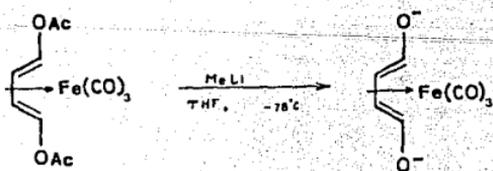


fig. 8.1

Tal intermedio se puede hacer reaccionar con diferentes electrófilos.

Cuando a una solución de 8.1 se le adicionó t-butildimetilclorosilano, se obtuvo una solución amarillo ámbar, la cual es cromatografía en placa fina, presentó una mancha amarilla con diferente  $R_f$  del complejo 7.4. Al purificar la mezcla de reacción se obtuvo un líquido aceitoso de color amarillo ámbar, cuyo espectro de infrarrojo presenta bandas a 2020, 1970 y 1960  $\text{cm}^{-1}$  (fig., 8.2), asignadas a los alargamientos C=O de la unidad  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ; además se observaron bandas a 1160, 1140, 830 y 780  $\text{cm}^{-1}$ , características de los compuestos de silicio<sup>55</sup> (1160, 830  $\text{cm}^{-1}$ , Si-CH<sub>3</sub>; 780  $\text{cm}^{-1}$ , Si-C y 1140  $\text{cm}^{-1}$ , Si-O). Datos que indican que se obtuvo un nuevo complejo, cuya estructura puede quedar representada por la fig.

8.3



fig. 8.2 Espectro en el Infrarrojo del complejo fig. 8.3

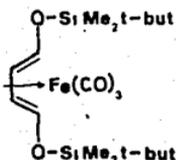


fig. 8.3

La estructura propuesta concuerda con las señales obtenidas en su espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$ , fig. 8.4, 2 señales múltiples, anchas, a 4.85 ppm (2H) y 3.1 ppm (2H), asignadas a los protones vinílicos y 2 señales simples a 0.9 ppm [ $2\text{ Si}(\text{CH}_3)_3$ ] y 0.15 ppm [ $2\text{ Si}(\text{CH}_3)_2$ ].

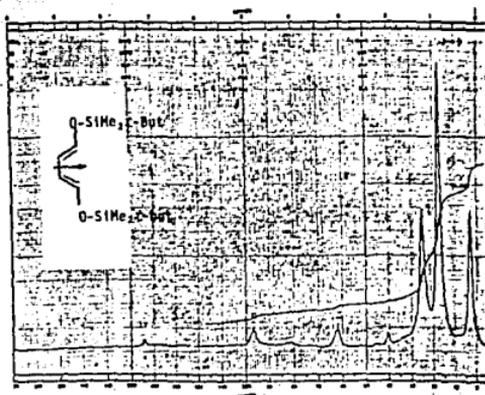


fig. 8.4 Espectro de R.M.N.H. de la fig. 8.3

Por otro lado, el espectro de masas de la fig. 8.3, da el ión molecular esperado a  $m/z$  454 picos  $m/z$  426, 398 y 370, debido a las pérdidas sucesivas de los ligantes CO. Un pico base a  $m/z$  73 típico de compuestos sililados, reforzado por un pico a  $m/z$  75 de compuestos sililoxi. Otro pico observado importante es el de  $m/z$  314, que corresponde al ión del ligante libre.

A una solución del anión fig. 8.1 se le adicionó anhídrido benzoico con el fin de obtener el complejo fig. 8.5

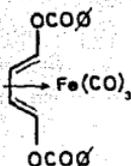


fig. 8.5

De la mezcla de reacción se obtuvo un compuesto de color amarillo pálido, cristalino, el cual presentó características espectroscópicas similares a las observadas para la fig. 7.4 y fig. 8.3.

En efecto, el espectro infrarrojo de la fig. 8.5 muestra las señales esperadas para la vibración C=O en 2068 y 1988  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a los grupos benzoato.

En R.M.N.  $^1\text{H}$  se observaron señales múltiples a 7.6 ppm (10H) asignadas a los protones aromáticos y 2 señales múltiples en 5.4 ppm (2H) y 4.3 ppm (2H), asignadas a los protones vinílicos. El espectro de masas presenta el ión molecular a  $m/z$  424 y con las

Por otro lado, el espectro de masas de la fig. 8.3, da el ión molecular esperado a  $m/z$  454 picos  $m/z$  426, 398 y 370, debido a las pérdidas sucesivas de los ligantes CO. Un pico base a  $m/z$  73 típico de compuestos sililados, reforzado por un pico a  $m/z$  75 de compuestos sililoxi. Otro pico observado importante es el de  $m/z$  314, que corresponde al ión del ligante libre.

A una solución del anión fig. 8.1 se le adicionó anhídrido benzoico con el fin de obtener el complejo fig. 8.5

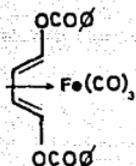


fig. 8.5

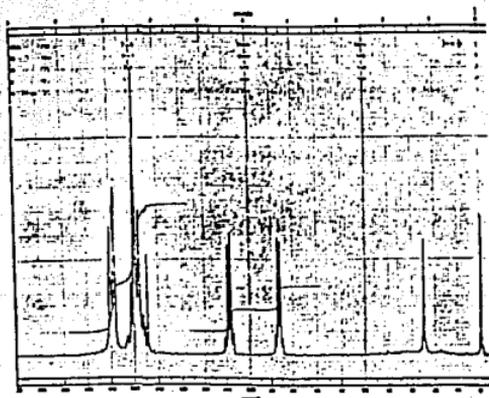
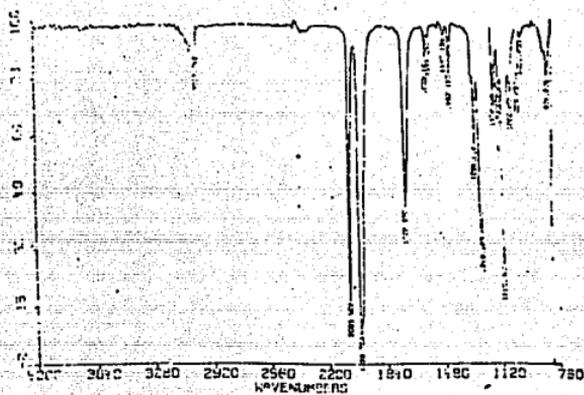
De la mezcla de reacción se obtuvo un compuesto de color amarillo pálido, cristalino, el cual presentó características espectroscópicas similares a las observadas para la fig. 7.4 y fig. 8.3.

En efecto, el espectro infrarrojo de la fig. 8.5 muestra las señales esperadas para la vibración  $C=O$  en  $2068$  y  $1988\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a los grupos benzoato.

En R.M.N.  $^1\text{H}$  se observaron señales múltiples a  $7.6\text{ ppm}$  (10H) asignadas a los protones aromáticos y 2 señales múltiples en  $5.4\text{ ppm}$  (2H) y  $4.3\text{ ppm}$  (2H), asignadas a los protones vinílicos. El espectro de masas presenta el ión molecular a  $m/z$  424 y con las

pérdidas sucesivas de los ligantes CO.

Ya que se obtuvieron monocristales adecuados de la fig. 8.5 la estructura pudo corroborar por difracción de Rayos-X. La estructura molecular, como se muestra en la fig. 8.6, presenta una estrecha semejanza con la del complejo de la fig. 7.4 (fig. 8.3). La unidad diénica está unida a el grupo  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  como un ligante de cuatro electrones  $\eta^4$ .



Espectros de I.R y R.M.N.  $^1\text{H}$  de la fig. 8.5

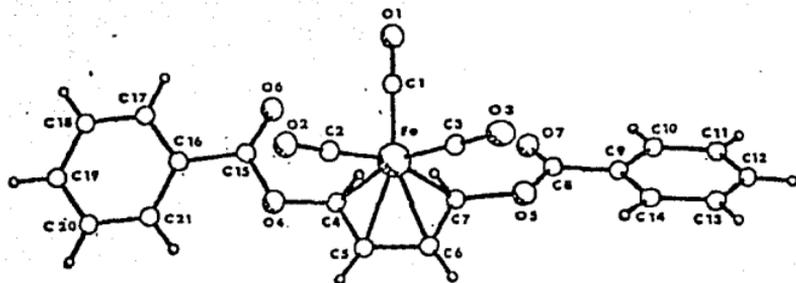


fig. 8.6 Proyección de la Estructura de la fig. 8.5

De igual manera a la fig. 7.4 el arreglo de los ligantes alrededor del átomo de hierro, puede ser descrito aproximadamente como una pirámide de base cuadrada, en donde la base está formada por los átomos C2 y C3 de los grupos carbonilo, C4 y C7 del sistema butadieno. Es de resaltar que el ángulo dihedro entre los planos formados por los átomos O1-C1-Fe y C4-C5-C6-C7 es de  $47.8(6)^{\circ}$  mientras que en el butadieno tricarbonil hierro y el complejo de la fig. 7.4 son de  $61^{\circ}$  y de  $75.4(6)^{\circ}$ , respectivamente, lo cual puede ser causado por el diferente empaquetamiento cristalino.

Los dos grupos  $\text{O}=\text{C}-\text{O}$  son sinclinales entre sí alrededor del enlace C5-C6, con un ángulo dihedro de  $40.6(6)^{\circ}$ .

El sistema butadieno es esencialmente planar dentro de  $\pm 0.002(6)\text{\AA}$ . El ángulo dihedro entre el sistema butadieno y los grupos  $\text{O}=\text{C}-\text{O}$  en C4 y C7 son de  $18.6(7)^{\circ}$ , respectivamente.

Además se hicieron intentos para obtener los complejos de las figuras 8.6, 8.7, 8.8 y 8.9,<sup>56</sup> ya sea por la adición de bromuro de alilo, trimetilclorosilano y cloruro de bencilo, para 8.6, y 8.7 y 8.8 respectivamente, al anión fig. 8.1, y por reducción del carbonilo del complejo fig. 7.2. Aunque los cambios en la mezcla de reacción fueron los usuales, y por cromatografía en placa fina se llegaron a detectar productos diferentes a los iniciales, éstos se descomponen muy fácilmente, por lo que no ha sido posible aislarlos y caracterizarlos, hasta ahora.

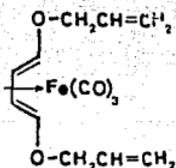


fig. 8.6

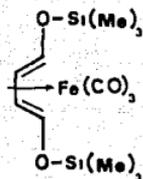


fig. 8.7

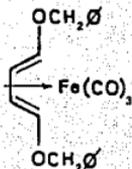


fig. 8.8

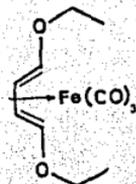


fig. 8.9

## 9. PARTE EXPERIMENTAL.

Se utilizaron solventes anhidros y materiales de vidrios seco, todas las reacciones se efectuaron en atmósfera de argón o de nitrógeno.

Para las cromatografías en columna se usó Silica Gel Merck (20-230 mallas) y en las preparativas y en placa fina, Silica Gel Merck G60.

Los espectros de R.M.N.<sup>1</sup>H se corrieron en un espectrómetro Varían FT 80A, empleando Tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los espectros de infrarrojo, en un espectrofotómetro Perkin Elmer 283B o Nicolet FT-55X. Los espectros de masas en un espectrómetro Hewlett Packard 5985B.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher Jones.

### 9.1 E,E-1,4-DIACETOXI-1,3-BUTADIENO.

A una suspensión de acetato mercúrico, 61.7 g (0.19 mol.), en 155 ml de ácido acético glacial, se le adicionó rápidamente, bajo agitación vigorosa, ciclooctatetraeno 20 g (0.19 mol.). Casi de inmediato se formó un precipitado blanco, el cual se calentó a 70-72°C por 6 horas. La solución rojiza se filtró en caliente a través de fibra de vidrio, para eliminar mercurio metálico formado durante la reacción. El filtrado se vertió en 2000 ml. de agua destilada. El sólido amarillo que precipitó se filtró a vacío y secado al aire durante toda una noche. El producto seco (46 g. 41.6%), se disolvió en benceno (110 ml.) y se le adicionó acetilendicarboxilato de metilo, 30 g (0.21 mol.) y la mezcla se reflujó durante 6 horas. Al término de este tiempo, se elimina el ben-

ceno (rotavapor) y el aceite rojizo residual se destiló a vacío (3mm de Hg), colectando el producto sólido de color blanco que destila a 110°C. El diacetato 7.2a se recristalizó de acetona/hexano (1:2), obteniendo 5 g (14%), con un punto de fusión 100-101°C (lit., 102-104°C<sup>47</sup>).

I.R. (CHCl<sub>3</sub>), 1745 (intensa) y 1620 cm<sup>-1</sup>.

R.M.N. <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), ppm, 2.1(s, 6H), 5.9 (m, 2H), 7.35 (m, 2H).

E.M., m/z (intensidad relativa, %), 170 (M<sup>+</sup>, 8), 86 (67), 57 (20), 43(100).

## 9.2 (r<sup>4</sup>-Sin-1,4-DIACETOXI-1,3-BUTADIENO) TRICARBONIL HIERRO.

### a) Con Pentacarbonilo de Hierro

1.7 g (10 mmol) del diacetato 7.2a, y 9.7g (50 mmol) de Fe(CO)<sub>5</sub>, disueltos en 250 ml. de hexano. Esta solución se irradió por 24 horas con una lámpara de inmersión de 200 watts y a temperatura ambiente. Al término del tiempo indicado, la mezcla se filtró a través de celita. Al filtrado de color café rojizo se le eliminó el disolvente a vacío (rotavapor), en un baño a 40°C. El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna, 100 g de silica gel, eluyendo con una mezcla de hexano/acetato de etilo (9:1). Se separó una fracción amarilla, la cual presentó dos manchas con un rf muy parecido en CCF; esta fracción se recromatografió en placa preparativa. Las dos bandas se extrajeron con cetona. La fracción menos polar, de color amarillo, dió un sólido cristalino amarillo (59 mg. 19%), que correspondió a 7.4, con un punto de fusión de 128-129°C.

I.R. (CHCl<sub>3</sub>), 2042, 1992, 1980, y 1740 cm<sup>-1</sup>, todas intensas.

R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 2.05 (s, 6H), 3.9 (m, 2H), 5.2 (m, 2H).

E.M., m/z (intensidad relativa, %), 310 ( $\text{M}^+$ , 0.3), 282 (1.3), 254 (40), 226 (90.7), 56 (85), 43 (100).

b) Con Ennecarbonil Dihierro.

A una solución del diacetato 7.2 (1.7 g, 10 mmol), en benceno (50 ml.) se le adicionó el  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (8 g, 22 mmol). La mezcla se llevó a temperatura de reflujo y se mantuvo con agitación durante 2 horas. La solución oscura obtenida se filtró por celita. El disolvente empleado se eliminó (rotavapor) y el precipitado fue agitado con hexano para liberarlo de dodecacarbonil trihierro formado en la reacción. El sólido café obtenido se cromatografió en columna, igual que en el caso anterior (9.2 a). La fracción de color amarillo se separó y el disolvente fue eliminado. El sólido amarillo obtenido se recrystalizó de hexano/éter etílico (3:1), para dar el complejo 7.4 (0.71 g, 22%).

### 9.3 ( $\eta^4$ -SIN-1,4-BIS(t-BUTILDIMETILSILIL)OXI-1,3-BUTADIENO TRICARBONIL HIERRO(O)

A 170mg (1 mmol) del complejo 7.4 disueltos en 15 ml. de THF y enfriado a  $-78^\circ\text{C}$ , se le adicionó una solución de metil litio (5 mmol) en éter etílico. La solución originalmente amarilla se tornó de color rojo. A la mezcla anterior se le adicionó una solución de t-butildimetilclorosilano (753 mg, 5 mmol) en 10 ml de THF, la mezcla se llevó a  $0^\circ\text{C}$  y se agitó durante 2 hrs.. Al término de este tiempo se eliminó el disolvente a vacío. El residuo se cromatografió en placa fina preparativa, usando como eluyente hexano. La banda amarilla se extrajo con cetona. Al evaporar el di-

solvente se obtuvo un líquido aceitoso, color amarillo ambar (115mg, 23.3%) que correspondió al complejo 8.2

I.R. ( $\text{CHCl}_3$ ), 2020, 1970, 1960  $\text{cm}^{-1}$  (muy intensas), 1160, 1140, 830 y 780  $\text{cm}^{-1}$

R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 0.15 s,  $25i(\text{CH}_3)_2$ , 0.9 s,  $25i\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 3.1 (m, 2H), 4.85 (m, 2H).

E.M., m/z (intensidad relativa, %), 454 ( $\text{M}^+$ , 8.9), 426(12.1), 398 (58.8), 370 (32.7), 314 (17), 75 (8.5), 73 (100).

9.4 ( $\eta^4$ -1,4-DIBENZOXI-1,3-BUTADIENO) TRICARBONIL HIERRO(O),

170 mg (1 mmol) del complejo 7.4, disueltos en 15 ml de THF y enfriados a  $-78^\circ\text{C}$ , se le adicionó una solución de metil litio (5 mmol) en éter etílico, a la solución roja generada se le agregó una solución de anhídrido benzoico (1.13 g.) (5 mmol), en THF (15 ml).

La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se mantuvo la agitación durante 2 hrs.. Después se evaporó el disolvente a vacío y el sólido oscuro obtenido se cromatografió en columna de sílica gel (80 g), usando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo (95:5), la fracción amarilla se colectó y se eliminó el disolvente para dar el complejo 8.3 (195 mg., 46%), con un punto de fusión de  $182$ - $183^\circ\text{C}$ .

I.R. ( $\text{CHCl}_3$ ), 2068, 1988, 1728  $\text{cm}^{-1}$  (intensas) y 1246, 1110  $\text{cm}^{-1}$ .

R.M.N.  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm), 4.3(m, 2H), 5.4 (m, 2H), 7.6 (m, 10H).

E.M., m/z (intensidad relativa, %), 424 ( $\text{M}^+$ , 0.1), 396 (7.2), 368 (42), 370(17).

Los monocristales para su estudio de difracción de Rayos-X, se

obtuvieron de una solución hexánica saturada, mantenida a  $-5^{\circ}\text{C}$  durante 3 días.

## CONCLUSIONES

1. Se logró efectuar el intercambio de los grupos acetilo del -- complejo ( $n^4$ -sin-1,4-diacetoxi-1,3-butadieno) tricarbonil hie rro (o), por los grupos benzoilo y terbutildimetilsililo.
2. Se lograron obtener dos nuevos complejos de hierro no descri- tos en la literatura.
3. Se caracterizó uno de estos complejos por difracción de Rayos  $x^{57}$ .
4. Aparentemente los complejos en donde los grupos en posición - 1,4 son éteres, no son tan estables como los acetatos.

## REFERENCIAS

1. J.S. Thayer "Organometallic Chemistry: A Historical Perspective", *Adv. Organometal Chem.*, (1975), 13, 1-49.
2. P.M. Henry, *Acc Chem. Res.*, (1973), 6, 16.
3. M. Franck-Neumann, *Pure & Appl. Chem.*, (1983), 55, 1715-1732.
4. M. Soriano-García, C. Alvarez, R.A. Toscano, A.C. Cano, *Acta Cryst.*, (1987), C43,
5. W. Centennial, M.D. Rausch, *Advances in Chemistry Series* -- (1958), 62, 487.
6. A.J. Pearson, "Metalloorganic Chemistry", (1985), p.p. 1-5.
7. S.G. Wilkinson, F.G.A. Stone. E.W. Abel, "Comprehensive Organometallic Chemistry, (1982) 1, 2-5.
8. F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), 90 6230.
9. F. Basolo, R. Johnson, "Química de los compuestos de coordinación", (1976), pp. 14.
10. Bishop, K.C., *Chem. Rev.*, (1976), 76, 461.
11. C.A. Tolman, *Chem. Soc., Rev.*, (1972), 1, 337.
12. Bennet, M.A. & Longstaff, P.A., *J. Am. Chem. Soc.*, (1969), - 91, 6266.
13. Ittel, S.D. & Ibers, J.A., *Adv. Organomet. Chem.*, (1976), 14, 33.
14. Kaesz, H.D. "Organometallic Derivatives of the transition -- Elements". *J. Chem. Educ.*, (1963), 40, 159.

15. Nelson, J.H. y Jonassen, H.B., *Coord. Chem. Rev.*, (1971), 6, 27.
16. Hartley, F.R. *Chem. Rev.*, (1969), 69, 799.
17. Bowden, F.L. & Lever A.B., *Organometal, Chem. Rev. A*, (1968), 3, 227.
18. Chatt, J. & Duncanson, L.A. *J. Chem. Soc.*, 2939 (1953).
19. S.V. Ley, C.M.R. Low & A. D. White, *J. Organomet. Chem.*, - - (1986) 302.
20. J. Katz & D. G. Pedrotty, *Organometal. Chem. Rev. A*, 4, 479 - (1969).
21. G.N. Schrauzer, B.N. Bastian y G.A. Franklin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 4890 (1966).
22. R.N. Scott, D. F. Shriver y L. Vaska., *J. Amer. Chem. Soc.*, (1968), 90, 1079.
23. J.P. Candlin., K.A. Taylor, & D.T. Thompson "Reactions of -- Transition Metal Complexes", New York (1968).
24. F. Basolo y R.G. Pearson., "mechanisms of Inorganic Reac---- tions", 2a. ed. New York (1967).
25. D.E. Bublitz y K.L. Rinehart, *Organic Reactions*, 17, 1 (1969)
26. R. F. Heck, *Adv. Chem. Series*, 49, 181 (1965).
27. M. F. Lappert y B. Prokai, *Adv. Organometal. Chem.*, 5, 225 - (1967).
28. J. Chatt, R.S. Coffey, A. Gough, y D.T. Thompson, *J. Chem. - Soc. (A)*, 190 (1968).

29. J.J. Eisch y C. K. Hordis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 2974, -- 4496 (1971).
30. E.C. Ashby, J. Laemmle, y H. M. Neumann, *Acc. Chem. Res.*, -- 7, 272 (1974).
31. J. R. Jennings, J.E. Lloyd, y K. Wade, *J. Chem. Soc.*, 5083 - (1965).
32. M.F. Lappert y B. Prokai, *Adv. Organometal. Chem.*, 5, 225 -- (1967).
33. M. Kubpta y D. M. Blake, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1368(1971).
34. Stephen G. D., *Organotransition Metal Chemistry Applications - To Organic Synthesis.*, (1982), 1, 5.
35. C.H. Mauldin, E. R. Biehl y P. C. Reeves, *Tetrahedron Lett.*, (1972), 2955.
36. R. Pettit and G. F. Emerson, *Adv. in Organometallic Chem.*, - (1964), 1, 13.
37. J. P. Candlin, K. A. Taylor, y D.T. Thompson, "Reactions of Transition Metal Complexes", Elsevier, New York (1968).
38. M. L. Bender y L.J. Brubacher, "Catalysis and Enzyme Action" Mc Graw-Hill, New York (1973).
39. R. Pettit and G.F. Emerson, "Diene-Iron Carbonyl Complexes - and Related Species", Vol. L, ed. por F.G.A. Stone and R. -- West, Academic Press New York., (1978), p. 2.
40. R. Pettit and G. F. Emerson, *Adv. Organomet. Chem.*, (1964), 1, 1.

41. R. Kochar and R. Pettit, unpublished results.
42. R.B. Woodward y R. Hoffmann, "THE CONSERVATION OF ORBITAL -- SYMETRY", Verlag Chem. Weinheim, (1970); b) K.N. Houk, Acc.- Chem. Res., (1975) 8, 361.
43. M. Petrzilka y J. L. Grayson, *Synthesis*, (1981), 753.
44. C.K. Boeckman, T. m. Dolak y D.O. J., *Am. Chem. Soc.*, - (1978), 100, 7098.
45. E. McDonald, A. Suksamrarn, R.D. Wylie. *Perkin Trans. 1.*, -- (1979), 1983.
46. H.H. Inhoffen, J. Hellmann-Trisen, H. Muxfedt y H. Kramer, - *Chem. Ber* (1957), 90, 187.
47. B.M. Trost, S.A. Godloski, J. Ippen, *J. Org. Chem.*, (1978), - 43, 385-3859.
48. M. Carlson y R.M. Hill, *Org. Synth.*, (1970), 50, 24.
49. R.K. Hill y M. Carlson, *J. Org. Chem.*, (1968), 30, 2414.
50. R.K. Hill Carlson, *Tetrahedron Lett.*, (1964), 1157.
51. E.E. Smissman, J.T. Sum. N. Oxman y R. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, (1962), 84, 1040.
52. R.K. Duke y R. W. Richards, *J. Org. Chem.*, (1984), 49, 1898.
53. C.H. Depuy, R.N. Green y T. E. Schoer, *Chem. Comm.*, (1968), - 1225.
54. S.P. Cubin y L. E. Denisovich, *J. Organometal. Chem.*, (1968), 15, 471.

55. A.J. Pearson, "Metalloorganic Chemistry", John Wiley & Sons-Ltd., N.Y. (1985), pp. 262-265.
56. J. R. Dias y G.R. Pettit, J. Org. Chem., (1971), 36, 23, - - 3485.
57. M. Soriano-García, C. Alvarez, R.A. Toscano, A.C. Cano, R. - Mendoza, Acta Cryst. (1988), C44, 51-53.