

00523  
34



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE CICLOPROPENOS A PARTIR  
DE ALQUINOS  
FERROCENILICOS

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A :  
JACINTO EDUARDO MENDOZA PEREZ



MEXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2003

A



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: JACINTO EDUARDO

MENDOZA PÉREZ

FECHA: 18/ AGOSTO 2003

FIRMA: [Firma manuscrita]

## Jurado asignado

Presidente

Q. Alejandrina Acosta Huerta

Vocal

Q. Fernando León Cedeño

Secretario

Dr. Marcos Martínez García

1er. Suplente

Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

2do Suplente

M. en C. Martha Menes Arzate

Sitio donde se desarrolló el tema :

Instituto de Química, UNAM

Dr. Marcos Martínez García  
Asesor

M. en C. Daniel Méndez Iturbide  
Supervisor Técnico

Jacinto Eduardo Mendoza Pérez  
Sustentante

## AGRADECIMIENTOS

Sin el apoyo de muchas personas a lo largo de mi vida, no hubiera logrado alcanzar muchas metas, sin embargo, una de las más importantes es este trabajo que presento, y agradezco de antemano a todas las personas que me ayudaron a realizarlo, las cuales confiaron en mí.

A la UNAM:

Por permitirme realizar mi carrera, en sus instalaciones durante los últimos 9 años, en el cual pienso que el trabajo realizado no ha sido en balde.

Al Dr. Marcos Martínez García.

Por permitirme trabajar con Ud. en su laboratorio. Por brindarme su confianza y su paciencia, por todos sus consejos y regaños que me tocaron durante este tiempo y sobre todo por ser una gran persona y un gran amigo. Gracias.

Al M. en C. Daniel Méndez Iturbide.

Antes que nada gracias por ser un amigo y una gran persona, sobre todo por los consejos que me diste durante los últimos años de mi carrera, así como también por los regaños que fueron muy buenos para mi formación. Gracias por ser un amigo.

Al H. Jurado Alejandrina Acosta Huerta y Fernando León Cedeño, por haber revisado y corregido la tesis. Gracias.

A los técnicos de análisis espectroscópicos.

Héctor Ríos, Luis Velasco, Patricia Patiño, Simón Hernández, por que sin su trabajo la tesis aun no estaría lista.

A mi familia.

Pili. A ti mamá, porque has dedicado lo mejor de tu vida para nuestra formación, porque siempre has estado pendiente de mí y he recibido tu apoyo en todo momento. Este es el fruto de lo que un día sembraste ... Gracias!! Ma!

Jacinto. A ti papá por tu amor y deseos de mi superación y por la gran confianza que me has brindado, pero sobre todo por el cariño que me has demostrado siempre. Gracias papá.

Juan. A ti hermano, por todos estos años que hemos convivido, que has sido un ejemplo para mí en todos los aspectos, pese a todas las situaciones que hemos tenido pienso que siempre estaremos apoyándonos en todo.

A mis tías Juanita y Lala, que gracias a ustedes, les debo mi carrera y sobre todo este sueño que ha llegado a su fin, por que sin su apoyo no podría haber dado este paso que es de los más importantes en mi vida.

A mis abuelos Memo y Paquita por su cariño que me han brindado.

A ti Norma por ser un gran complemento en mi vida, tanto como persona, como en lo académico, eres una persona muy especial para mí y tú lo sabes, por ello te agradezco que me hayas brindado tu amistad todo este tiempo.

A mis primos, Paulina, Claudia, Adrián, Memo, Pamela y Jorge, por todos sus consejos y platicas que hemos sostenido durante todo este tiempo, gracias por apoyarme y creer en mí.

A mis Tíos Nieves, Teresa, Carlos Memo y Mari, por brindarme su apoyo y confianza durante todo este tiempo.

A mis Amigos.

A los profesores Estela Roque Ivonne Grillasca, Helio Flores y Eduardo Vázquez, por apoyarme durante mi carrera, y la confianza y amistad que me han brindado hasta ahora. Gracias.

A mis amigos Angel, Beto, Lilliana, Isabel, y Carolina, por nuestra larga amistad. Por que son las personas en que puedo confiar y que confían en mí, me han aprendido a escuchar durante todo este tiempo, y sin su ayuda no podría llegar hasta donde he llegado. Gracias por escucharme y por brindarme su confianza.

A mis amigos de la carrera, Betzabe, Isis, Juan, Alejandro, Juan Carlos, Sandra, Erika, Alfonso y Paula, de quienes recibí su apoyo desinteresado y plena amistad. Gracias por hacer mi estancia inolvidable y placentera. Por todos esos momentos agradables y platicas que sostuvimos.

A todos mis compañeros de primer semestre Carolina, Dilia, Nadiezhda, Oscar, Jorge, Jesús y Adrián, que sigan en lo que más les convenga y pongan mucho empeño en ello.

"Ningún hombre debe decir que es feliz  
hasta después de la muerte"

## ÍNDICE

Lista de abreviaturas	2
Introducción	3
1 Antecedentes	4
1.1 Ferroceno	5
1.1.1 Síntesis	7
1.1.2 Propiedades Químicas	8
1.1.3 Aplicaciones	11
1.2 Alquinos	15
1.2.1 Síntesis	15
1.2.2 Propiedades Químicas	25
1.3 Ciclopropanos	30
1.3.1 Síntesis	31
Objetivos	37
2 Sección experimental	38
2.1 Equipos	38
2.2 Reactivos y Disolventes	39
2.3 Desarrollo experimental	42
2.3.1 Síntesis de Acetilferroceno	42
2.3.2 Síntesis de 2-Formil-1-Clorovinilferroceno	44
2.3.3 Síntesis de Ferrocenil Acetileno	46
2.3.4 Síntesis de Metil Ferrocenil Etileno	48
2.3.5 Síntesis de Fenil Ferrocenil Etileno	50
2.3.6 Síntesis de 1-Ferrocenil-2-Metil-Etoxicarbonilciclopropano	52
2.3.7 Síntesis de 1-Ferrocenil-2-Fenil-Etoxicarbonilciclopropano	54
3 Discusión de resultados	56
3.1 Acetilferroceno	56
3.2 2-Formil-1-Clorovinilferroceno	58
3.3 Alquinos Ferrocenílicos	63
3.4 Ciclopropanos Ferrocenílicos	72
4 Conclusiones	76
Referencias	77
Apéndice	80

## LISTA DE ABREVIATURAS

° C	Grados Celsius
$\text{CDCl}_3$	Cloroforno deuterado
d	Doblete
EM EI <sup>+</sup>	Espectrometría de masas por impacto electrónico.
Fc	Ferroceno
HCl	Ácido clorhídrico
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
M <sup>+</sup>	Ion molecular
MHz	MegaHertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Masa por unidad de carga
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	Nanómetro
Ph	Fenilo
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protones
ppm	Partes por millón
s	Singulete
t	Triplete
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
Und	Undecilo
UV-Vis	Ultravioleta visible
δ	Desplazamiento químico en ppm
λ	Longitud de onda en nm
v	Número de onda en $\text{cm}^{-1}$
T. A.	Temperatura Ambiente

## **INTRODUCCIÓN**

La química orgánica es realmente extensa, encontrándose diversos tipos de compuestos. Uno de los más importantes son los alcanos, que son hidrocarburos que solo contienen enlaces sencillos, ya que se encuentran en mayor proporción en la naturaleza. Sin embargo, otro grupo de compuestos importantes en la química orgánica son los alquenos y los alquinos, que son hidrocarburos insaturados que contienen dobles y triples enlaces carbono-carbono en su estructura. La presencia de dobles y triples ligaduras en una estructura proveen propiedades físicas y químicas completamente diferentes a las de los alcanos.

Por otra parte, una molécula que desde su descubrimiento, despertó un gran interés por parte de los investigadores es el ferroceno debido a que está constituido por dos anillos de ciclopentadienilo y un átomo de  $\text{Fe}^{2+}$ . En la actualidad la química de los ferrocenos está en una segunda etapa de desarrollo, esto es debido a que se está retomando la investigación básica, teórica y aplicada desde el punto de vista de mecanismo de reacción, catálisis y síntesis asimétrica, así como en las áreas de química analítica, fisicoquímica, biología y farmacología.

En el presente trabajo de investigación se pretende unir a los hidrocarburos insaturados y al ferroceno en una sola molécula. En el primer capítulo de este trabajo se explican algunos métodos de síntesis, como también las transformaciones químicas del ferroceno, alquinos y ciclopropenos.

La metodología experimental empleada para la síntesis de los nuevos alquinos, así como de los nuevos ciclopropenos es reportada en el segundo capítulo.

En el tercer capítulo se menciona la discusión de resultados a partir de las técnicas tradicionales en química orgánica, es decir de las espectroscopias de RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}$ , IR, UV y espectrometría de masas, en este capítulo se muestra la difracción de rayos-X de un alquino ferrocenilico, en donde la distancia intraatómica entre los carbonos del triple enlace es de 1.18 Å. Y finalmente en el cuarto capítulo se dan a conocer las conclusiones.

## 1 ANTECEDENTES

Los compuestos organometálicos se definen generalmente como aquellos que contienen un enlace entre un metal y el carbono. La interacción del enlace puede ser iónica o covalente, localizada o deslocalizada entre uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico o molécula y un átomo metálico de transición, un átomo de lantánido, actínido o de algún elemento representativo de la tabla periódica.

A principios de la década de 1950, la química de los compuestos organometálicos tuvo un gran avance, cuando se comprendió la estructura del ferroceno. Antes de esto, las ideas con respecto a las interacciones entre metal y ligando solo incluían el enlace covalente coordinado (por ejemplo M-CO) y el enlace covalente (por ejemplo M-CH<sub>3</sub>). En la teoría del enlace fue revolucionario proponer un enlace metal-ligando entre el metal y los orbitales  $\pi$ , en el ciclopentadieno. El ferroceno fue el primero de los diversos complejos que recibieron el nombre de metallocenos, nombre que surgió porque participan en reacciones semejantes a las moléculas aromáticas. Por razones evidentes, los complejos en los que se encuentra un átomo metálico entre dos anillos ciclopentadienilicos paralelos reciben el nombre de compuestos en forma de "sándwich". Algunos de ellos se muestran en la figura 1:

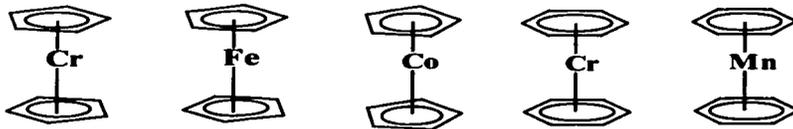


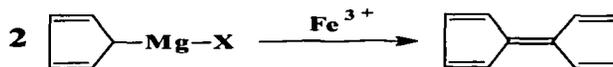
Figura 1. Metallocenos

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El ligando de ciclopentadienilo puede ser considerado como donador de cinco electrones, o donador de seis electrones, por lo que es interesante el estudio del ferroceno.

### 1.1 FERROCENO

El primer metaloceno descubierto por accidente de manera independiente por dos grupos de investigación, fue el ferroceno. Un grupo, hizo el intento de sintetizar el fulvaleno mediante la oxidación de Grignard del ciclopentadienilo.<sup>1</sup>



**Esquema 1. Primeras síntesis del fulvaleno**

La síntesis del fulvaleno no tuvo éxito,<sup>2</sup> sin embargo se aisló un compuesto estable de color anaranjado el cual fue posteriormente caracterizado y denominado ferroceno.

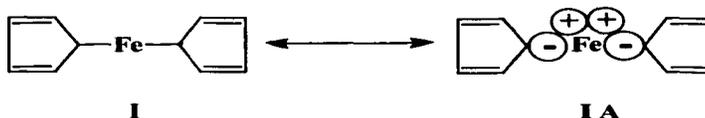
El otro grupo logró hacer reaccionar los vapores de ciclopentadienilo con hierro reducido<sup>3</sup> a una temperatura de 300 ° C (esquema 2).



**Esquema 2. Primeras síntesis del ferroceno**

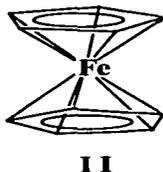
Kealy y Pauson realizaron también la síntesis del ferroceno sin poder definir correctamente su estructura, proponiendo las estructuras mostradas en la figura 2.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura 2. Primeras estructuras propuestas para el ferroceno**

Posteriormente se dieron cuenta de que los átomos de carbono del ciclopentadienilo podrían formar un enlace covalente con el hierro y el resultado fue la siguiente estructura (Fig. 3):



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**Figura 3. Estructura del ferroceno actual**

La evidencia experimental obtenida a través de espectros de absorción de infrarrojo, espectros de ultravioleta así como por el momento dipolar,<sup>4</sup> permitió concluir que el ferroceno es un compuesto diamagnético.

El ferroceno es considerado un sistema aromático similar al benceno,<sup>5</sup> se ha encontrado que la estructura del ferroceno en el estado sólido tiene la configuración alternada, pero sus análogos más pesados, el ruteceno y el osmoceno tienen, en el estado sólido, una configuración eclipsada. En un tiempo esto se interpretó como una repulsión carbono-carbono hidrógeno-hidrógeno entre los dos anillos, lo cual obligaba a que la molécula del ferroceno presentara la configuración alternada. No obstante, se ha encontrado que, en fase gaseosa, el ferroceno presenta una configuración eclipsada y una barrera de rotación de solo 4

$\pm 1 \text{ KJmol}^{-1}$ . Por consiguiente, los anillos se encuentran esencialmente libres para girar.

El ferroceno tiene un punto de fusión de 172-173 ° C, sublima a 100 ° C, es soluble en alcohol, éter y benceno, pero es insoluble en agua, y es reducido con ácido sulfúrico.<sup>3</sup>

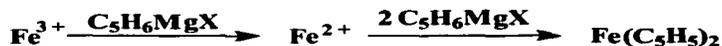


Esquema 3. Reducción del ferroceno

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 1.1.1 SÍNTESIS DEL FERROCENO

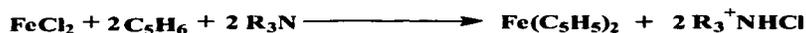
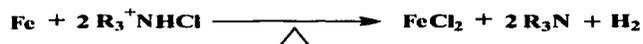
La síntesis del fulvaleno a través de la oxidación del ciclopentadienilo no tuvo éxito, sin embargo permitió que se aislara un compuesto de color anaranjado llamado posteriormente ferroceno,<sup>2</sup> en donde primero, el ion ferroso reacciona para formar ferroceno<sup>1</sup>.



Esquema 4. Síntesis del ferroceno

Posteriormente el uso del reactivo de Grignard del ciclopentadienilo, o de sales de ciclopentadienuro de los metales alcalinos, fue ampliamente empleado en la síntesis de otros metalocenos.

El ferroceno es el más estable de los metallocenos, y puede sintetizarse por métodos que no se pueden emplear para la síntesis de otros metallocenos. Por ejemplo, el hierro puede reaccionar, directamente con el ciclopentadienilo a altas temperaturas.<sup>2</sup> Por otra parte el uso de aminas facilita la eliminación del hidrógeno ácido del ciclopentadieno y es suficiente para permitir la formación del ferroceno a partir del hierro a bajas temperaturas.

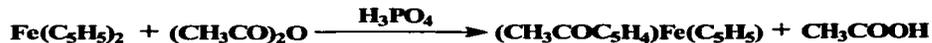


**Esquema 5. Método de obtención del ferroceno**

Desde el momento de su descubrimiento el ferroceno ha sido objeto de intensas investigaciones, tendientes a conocer o establecer sus propiedades físicas y químicas. A continuación detallaremos algunas de las propiedades químicas realizadas al ferroceno.

### 1.1.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

Los anillos ciclopentadienilos en el ferroceno reaccionan en forma muy semejante al benceno. En general, los metallocenos son más activos hacia los reactivos electrofílicos que el benceno, lo cual indica que los electrones están más disponibles. Un ejemplo de esta facilidad para reaccionar es la acilación del ferroceno con el anhídrido acético, utilizando al ácido fosfórico como catalizador.



**Esquema 6. Reacción de acilación del ferroceno**

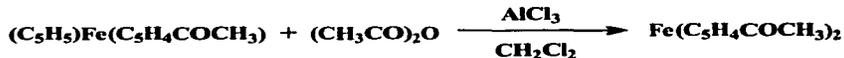
De igual manera se demostró la reactividad de los anillos del ferroceno al llevar a cabo la condensación con formaldehído y aminas (condensación de Mannich).



**Esquema 7. Condensación de Mannich**

La condensación de Mannich demostró que el ferroceno se asemeja más al tiofeno y al fenol, que son más reactivos que el benceno, en el cual la condensación de Mannich no puede ser realizada aún variando las condiciones de reacción.

Por otra parte en reacciones de acilación del ferroceno, se demostró su similitud en aromaticidad con el benceno al requerir las mismas condiciones de reacción que los anillos aromáticos.



**Esquema 8. Reacción de acetilación del ferroceno**

En los esquemas 9 y 10 se muestran otras reacciones típicas de los sistemas aromáticos, tales como la bromación y la nitración sobre el ferroceno, estas reacciones no se pueden realizar en forma directa, debido a la sensibilidad del ferroceno hacia la oxidación. Otro tipo de reacción típica en los sistemas aromáticos es la metalación,<sup>6</sup> la cual también es aplicable al ferroceno. A semejanza del fenil-litio que puede obtenerse a partir de benceno, se pueden obtener compuestos derivados del ferroceno litiados.



Al obtenerse estos y otros nuevos derivados del ferroceno, es interesante estudiar o determinar las posibles aplicaciones de estos compuestos nuevos.

### 1.1.3 APLICACIONES

Uno de los primeros intentos para encontrar alguna aplicación de los derivados del ferroceno, fue como catalizadores asimétricos para las reacciones de alil acetatos, en donde el compuesto ferrocénico de la figura 4 funciona como inductor quiral.<sup>7</sup>

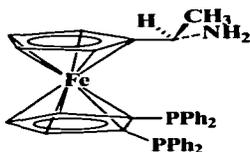
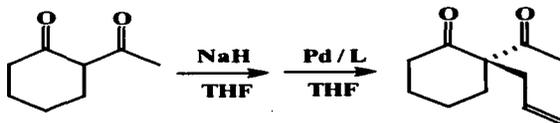


Figura 4. Compuesto utilizado como catalizador

Este compuesto con paladio es empleado como catalizador. Por lo regular de este tipo de reacciones se obtienen cetonas ópticamente activas.

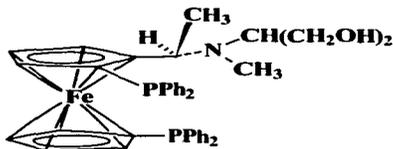


L = Compuesto de la Fig. 4

Esquema 11. Síntesis de cetona activa

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Otro compuesto que es utilizado como catalizador es mostrado en la figura 5:



**Figura 5. Compuesto derivado del ferroceno utilizado como catalizador**

este compuesto es utilizado para la ciclización asimétrica de acuerdo a la siguiente reacción, por lo que este catalizador es altamente estereoselectivo<sup>8</sup> para este tipo de reacción.



**L = Compuesto de la Fig. 5**

#### **Esquema 12. Síntesis de ciclización**

El  $\alpha$ -Hidroxiethylferroceno es usado en la determinación de hierro en minerales. El hierro mineral se disuelve en una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico para dar una solución de Fe(III). El ion  $\alpha$ -Hidroxiethylferroceno se adiciona y se genera el correspondiente ion ferroceno. La concentración del ion  $\alpha$ -Hidroxiethylferroceno es estimada espectrofotométricamente y el hierro total presente en el mineral es determinado<sup>9</sup> por análisis elemental.

1999  
FALLA DE ORIGEN

El ferroceno es empleado como un reactivo en la determinación espectrofotométrica del óxido de hierro en cemento. La adición del ferroceno al hierro (III) genera el ion ferrocenio y es cuantificado<sup>10</sup> por cromatografía líquida con una columna de poliamida, usando como fase móvil  $\alpha$ -ciclodextrina acuosa para disolver 1-ferroceniletanol y compuestos similares incluyendo enantiómeros.

Por otra parte debido a la presencia de hierro en su estructura el ferroceno resultó poseer actividad biológica, por lo que se hacen intensos estudios para determinar su actividad bioquímica- biológica.

#### ACTIVIDAD BIOLÓGICA.

La glucosa oxidasa y el ferrocencarboxilato son inmovilizadas en una película de polipirrol conductor, para formar un biosensor simple usado para medir glucosa. Posteriormente Drey y Stewart a partir del ferrocenilmetanol y la L-cisteína en presencia de ácido trifluoroacético sintetizaron el compuesto S-ferrocenilmetil-L-cisteína.<sup>11</sup>

La reactividad química y las propiedades biológicas de sulfuros ferrocenilicos fueron demostradas en su uso como aditivos y lubricantes,<sup>12</sup> un ejemplo de ello es el compuesto de la figura 6.

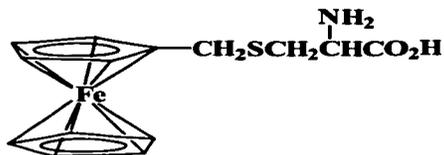


Figura 6. Compuesto utilizado como aditivo

Con el ferroceno conteniendo complejos de platino, se han preparado agentes potenciales antitumorales, como por ejemplo la N,N-Di(ferrocenilmetil)etendiamina la cual fue preparada a partir de una condensación del formilferroceno con el 1,2-diaminoetano, y una reducción del producto con hidruro de litio y aluminio, seguida por la adición del ligando  $K_2PtCl_4$  permitiendo obtener el complejo mostrado en la Figura 7, o bien la adición de hidróxido de 1-ferroceniletilamina a  $K_2PtCl_4$  con lo cual se obtiene el complejo diferrocenilico (Fig. 8).

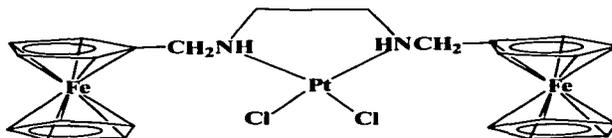


Figura 7. Compuesto con actividad antitumoral

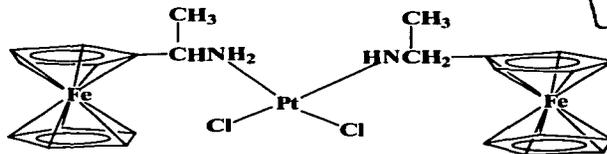


Figura 8. Compuesto con actividad antitumoral

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Como se ha demostrado el ferroceno es un sistema energizado capaz de sufrir transformaciones químicas al igual que cualquier sistema aromático, y es capaz de presentar actividad biológica de gran importancia, lo que lo hace un compuesto interesante para ser estudiado. Sin embargo se encontró poca información bibliográfica para el ferroceno en sistemas altamente energizados como son los alquinos.

## 1.2 ALQUINOS

Los alquinos, también llamados acetilenos, son hidrocarburos que contienen un triple enlace carbono-carbono. El propio acetileno,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , que es el alquino más simple, alguna vez fue usado ampliamente en la industria como materia prima para la elaboración de acetaldehído, ácido acético, cloruro de vinilo y otros productos químicos. Sin embargo, el acetileno se emplea todavía en la producción de polímeros, acrilatos y se elabora industrialmente por descomposición a alta temperatura (pirólisis) de metano como se muestra en el esquema 13.

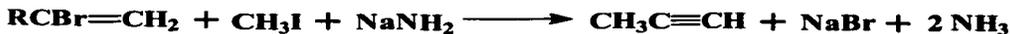


Esquema 13. Síntesis industrial del acetileno

### 1.2.1 SÍNTESIS DE ALQUINOS

#### 1.2.1.1 DE BROMURO DE VINILO

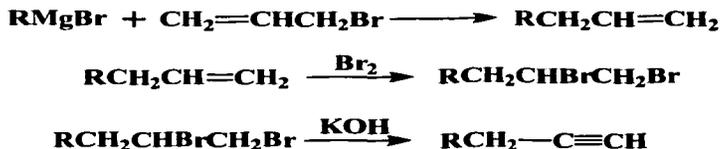
Una de las primeras metodologías reportada para obtener alquinos terminales es donde se emplea sodio metálico en una solución de amoníaco, la cual fue reportada por Lebeau y Picon.<sup>13</sup> Se adiciona el 2-bromoalqueno terminal en una solución de sodio metálico y amoníaco, al momento de aparecer un color azul se observa la formación del acetiluro de sodio, al cual se adiciona el yodometano para obtener el metilacetileno.



Esquema 14. Síntesis de un alquino terminal



Otra de las formas para obtener acetilenos es por medio de la deshidrohalogenación con hidróxido de potasio suspendido en aceite mineral, el cual es el reactivo para la deshalogenación. Esta ruta se inicia a partir de un reactivo de Grignard y un haloalqueno<sup>14</sup> como se muestra en el esquema 15, con unos rendimientos del 64 % al 74 %.



Esquema 15. Síntesis de alquinos utilizando KOH

#### 1.2.1.2 DE GEMINAL DIHALOGENADOS

Sin embargo esta ruta de síntesis no es muy recomendable para la obtención del metilacetileno, ya que los rendimientos son muy bajos. Otra ruta de síntesis se utiliza como materia prima el 1,1-dicloropropano con hidróxido de potasio en n-butanol caliente,<sup>15</sup> esta ruta mejora los rendimientos en un 30 % (esquema 16) que utilizando sodio y amoniaco como se muestra en el esquema 14.



Esquema 16. Síntesis utilizando KOH, mejorando el rendimiento

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Otro reactivo utilizado para la deshidrohalogenación en la obtención de alquinos, es el etilmercaptopuro de sodio la cual se hace reaccionar con un alqueno dihalogenado, en presencia de etanol<sup>16</sup> para obtener el correspondiente alquino, teniendo un rendimiento del 70 % (esquema 17).



**Esquema 17. Síntesis utilizando etilmercaptopuro de sodio**

Posteriormente se reportó la síntesis del mesitilacetileno a partir del mesitilmetilcetona y el pentacloruro de fósforo, para obtener el 1-Cloro-1-Mesitileno y este se hace reaccionar con anhídruo de sodio obteniéndose el alquino correspondiente con un rendimiento del 78 % (esquema 18).<sup>17</sup>

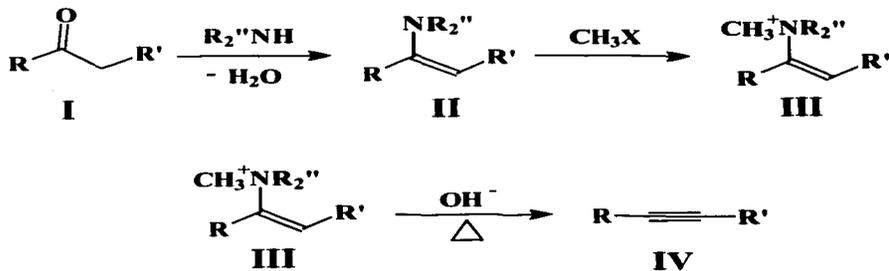


**Esquema 18. Síntesis del mesitilacetileno**

### 1.2.1.3 POR ELIMINACIÓN DE HOFMANN

Más adelante en 1973 se reportó la formación de alquinos a partir de una eliminación de Hofmann por enaminas cuaternarias,<sup>18</sup> en tres pasos. Esta metodología es empleada para obtener alquinos no terminales, como se muestra en el esquema 19:

TESIS  
FALLA DE ORIGEN



**A : R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**

**B : R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ; R' = H**

**C : R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**

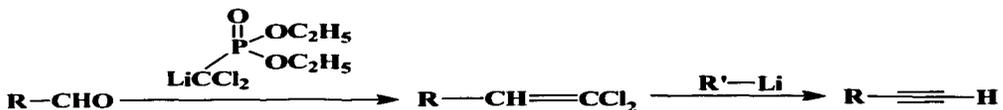
**D : R = CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; R' = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**

#### Esquema 19. Síntesis de alquinos vía eliminación de Hofmann

En esta reacción se presentan algunos problemas, por lo que se tiene que asegurar la geometría trans en el intermediario II para llevar a cabo la eliminación, así como la metilación exhaustiva de la enamina II, y por último la competitividad en la eliminación de Hofmann en R'' de III. Esta reacción tiene rendimientos entre el 25 y el 40 % según sea el sustituyente.

#### 1.2.1.4 DE ALDEHÍDOS

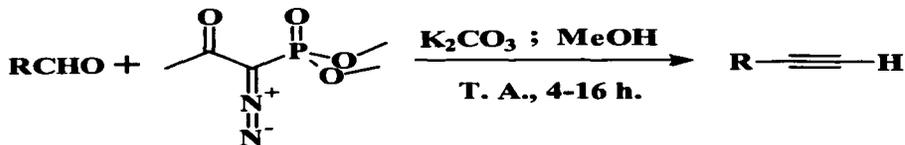
Posteriormente en el año 1979 se propuso una nueva ruta para la obtención de alquinos a partir de aldehídos. En esta ruta sintética se utilizan reactivos organolitados<sup>19</sup> como se muestra en el esquema 20:



**Esquema 20. Esquemas de reacción para la síntesis de alquinos**

En esta ruta sintética se obtienen los alquinos con excelentes rendimientos que van entre el 73 % y el 93 %.

Otra ruta alternativa fue reportada en 1996 para la síntesis de alquinos a partir de aldehidos,<sup>20</sup> se utilizó el 1 diazo-2-oxopropilfosfonato de dimetilo, el aldehído y el carbonato de potasio empleando como disolvente metanol.

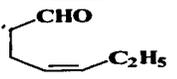
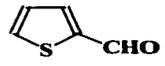
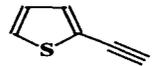


**Esquema 21. Síntesis de alquinos terminales**

A continuación en la tabla 1 se muestran algunos rendimientos en la síntesis de alquinos a partir de aldehidos a través de la reacción anterior.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Tabla 1. Compuestos de alquinos terminales**

ALDEHIDO	ALQUINO	RENDIMIENTO %
		76
		77
		80
pMeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	pMeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C≡CH	78
pClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	pClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C≡CH	97
nC <sub>11</sub> H <sub>23</sub> CHO	nC <sub>11</sub> H <sub>23</sub> -C≡CH	96
MeO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CHO	MeO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -C≡CH	82

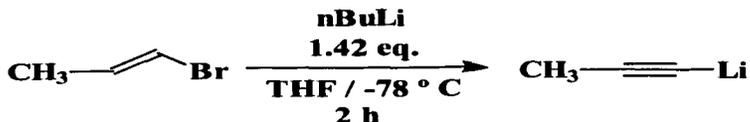
Como se puede observar en la tabla 1 los rendimientos van desde el 76 % hasta el 97 % y esto depende del sustituyente, si es lineal o si es aromático. Al analizar los resultados se observa que se obtienen mejores rendimientos cuando el aldehído es lineal.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



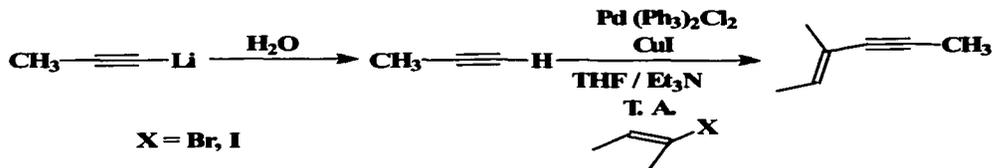
### 1.2.1.6 DE ORGANILITIADOS

Para obtener alquinos no terminales, se debe obtener primero un compuesto litiado como es el propin-litio, obteniéndolo a partir del 1-bromopropeno utilizando n-Butilitio a  $-78^{\circ}\text{C}$  (esquema 23).<sup>22</sup>



Esquema 23. Síntesis del propin litio

Una vez que se obtiene el propin-litio se adiciona un electrofilo (que pueden ser aldehídos, cetonas, amidas y ácido clorhídrico) a baja temperatura y posteriormente se adicionan 2.2 equivalentes de  $\text{H}_2\text{O}$ , se produce una solución de propino en la mezcla de reacción. Se adiciona el compuesto apropiado y el catalizador de paladio<sup>22</sup> para obtener el compuesto de acoplamiento deseado (esquema 24).

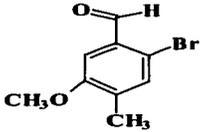
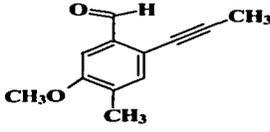
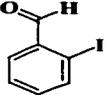
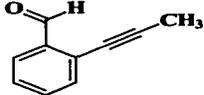
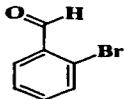
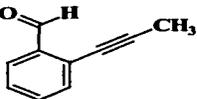
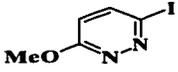
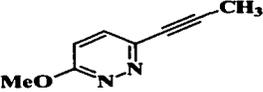


Esquema 24. Síntesis de alquino no terminal

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A continuación en la tabla 3 se muestran algunos productos obtenidos por el método antes descrito con sus respectivos rendimientos.

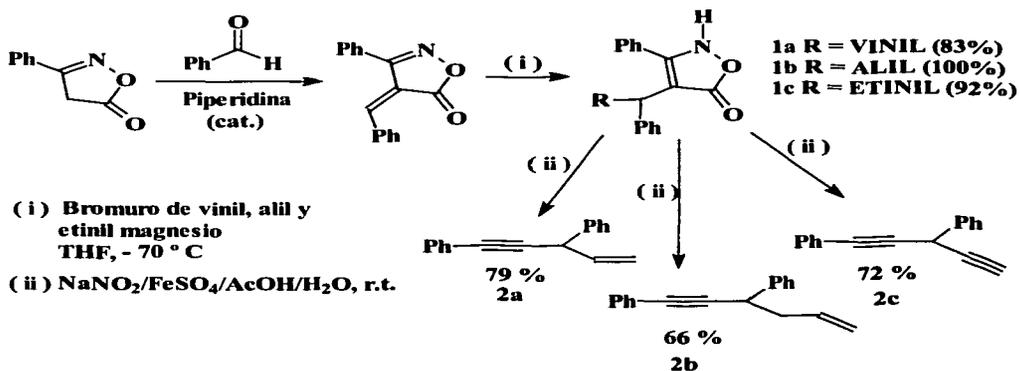
**Tabla 3. Aldehídos  $\beta$ -acetilenos**

COMPUESTOS	PRODUCTO	RENDIMIENTO %
		64
		73
		92
		61

Como se puede observar en la tabla 2 dependiendo del tipo de materia prima se tienen diferentes rendimientos, los cuales fluctúan entre el 61 y 92 %, teniendo mejores rendimientos cuando el sustituyente es el bromo, que cuando el yodo esta presente en el compuesto.

### 1.2.1.7 POR CONDENSACIÓN DE ALDEHÍDOS E ISOXALINAS

Un método más para la síntesis de alquinos, es a través de la condensación de la 3-Fenil-Isoxazolin-5-Ona con benzaldehído en presencia de piperidina, las cuales reaccionan suavemente con bromuro de alil, vinil y etinil magnesio, para obtener los correspondientes aductos 1a-1c y por consiguiente los correspondientes alquinos<sup>23</sup> 2a-2c con diferentes rendimientos (esquema 25).



Esquema 25. Síntesis de alquinos no terminales

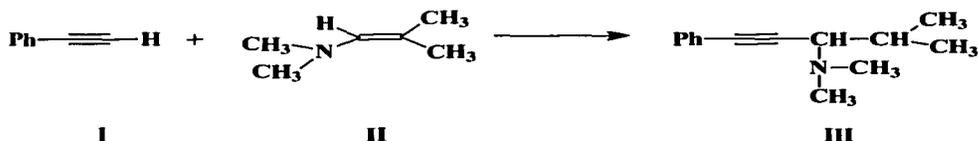
Como se ha visto los alquinos son objeto de diversas investigaciones tendientes a definir sus propiedades físicas y químicas. A continuación detallaremos algunas de las propiedades químicas de los alquinos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 1.2.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

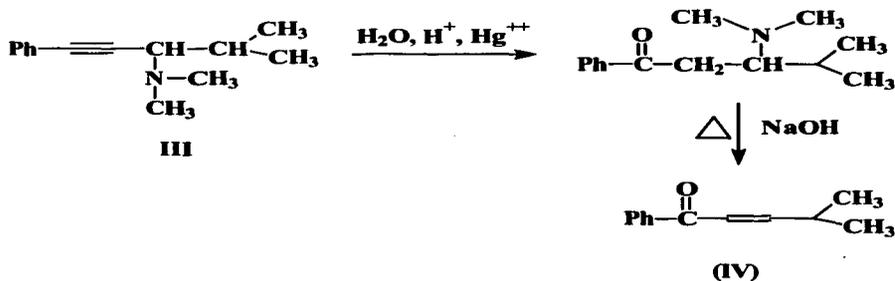
### 1.2.2.1 OBTENCIÓN DE ENONAS AROMÁTICAS

Una de las reacciones que se llevaron a cabo a los alquinos (I), es cuando estos reaccionan con una enamina (II) para lograr obtener el compuesto 1-Isopropil-N,N-Dimetil-3-Fenil-2-Propinilamina (III), como se muestra en el esquema 26.



Esquema 26. Síntesis de la Isopropil-N,N-Dimetil-3-Fenil-2-Propinilamina

Una vez que se tiene el producto (III) éste se hidroliza con ácido sulfúrico concentrado, agua y sulfato de mercurio (II) teniendo un intermediario el cual reacciona con hidróxido de sodio para obtener la 4-Metil-2-Pentenofenona<sup>24</sup> (IV).



Esquema 27. Síntesis de la 4-Metil-2-Pentenofenona

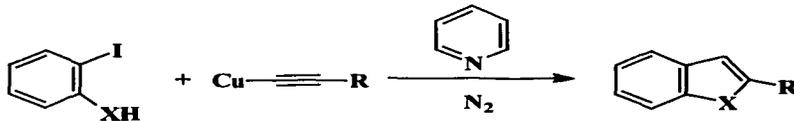
### 1.2.2.2 OBTENCIÓN DE COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS

Por otra parte una reacción en donde se utilizan los alquinos, es la metalación en la cual se utiliza un alquino terminal y el cloruro de cobre, teniendo una gran eficiencia con la adición del fosfato de trialquilo (esquema 28).



Esquema 28. Síntesis de acetiluro cuproso

Cuando se tiene el acetiluro cuproso este se utiliza para obtener compuestos heterocíclicos,<sup>25</sup> como se muestra en la reacción del esquema 29.



Esquema 29. Síntesis de compuestos heterocíclicos

En la tabla 4 se muestran los productos heterocíclicos que se obtienen a través de la reacción anterior con sus respectivos rendimientos.

TESIS CUI  
FALLA DE ORIGEN

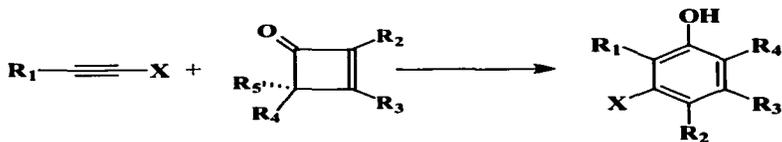
**Tabla 4. Productos heterocíclicos a partir de alquinos**

Compuestos con I <sub>2</sub>	Acetiluros cuprosos	Producto	Rendimiento
Acido o-Yodobenzoico	$\text{Cu} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Ph}$	3-Fenilisocumarina	91
o-Yodofenol	$\text{Cu} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Ph}$	2-Fenilbenzofurano	88
o-Yodoanilina	$\text{Cu} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Ph}$	2-Fenilindol	85
o-Yodoanilina	$\text{Cu} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Prn}$	2-n-Propilindol	87

Los rendimientos son muy aceptables, pero el yodo debe estar en la posición orto para obtener los productos deseados.

### 1.2.2.3 OBTENCIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS HEXASUSTITUIDOS

Otra de las reacciones donde tienen participación los alquinos es en la síntesis de compuestos aromáticos hexasustituídos. Esta reacción se realiza con un alquino y con ciclobutenonas como se muestra en el esquema 30.



**Esquema 30. Síntesis de compuestos hexasustituídos**

En esta reacción depende de los tipos de sustituyentes que contengan las materias primas, lo cual influye en las condiciones de reacción.<sup>26</sup> En la tabla 5 se muestran los sustituyentes utilizados, las condiciones de reacción y sus respectivos rendimientos.

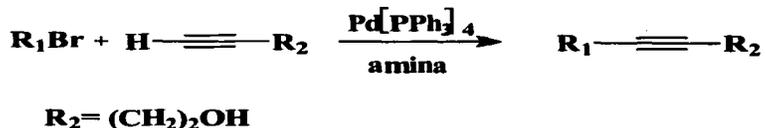
**Tabla 5. Condiciones de reacción para la síntesis de ciclobutenonas**

Alquino		Ciclobutenona				Condiciones de reacción		Rendimiento
R <sub>1</sub>	X	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	T° C	t Horas	%
H	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	80	26	71
CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	80	21	92
n-Hex	OCH <sub>3</sub>	H	n-Pr	H	H	80	22	69-82
CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	135	73	86
n-Hex	NCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	150	2	74

Los rendimientos van del 69 al 92 %, y como se observa, dependiendo del número de sustituyentes que contenga la molécula, se obtienen mayores rendimientos

#### 1.2.2.4 REACCIONES DE ACOPLAMIENTO

Una de las reacciones de los alquinos en donde se emplea un complejo de paladio<sup>27</sup> como catalizador utilizando como disolvente una amina primaria, secundaria o terciaria, es la que se muestra en el esquema 31, esta reacción depende tanto del alquino como de la amina utilizada.



**Esquema 31. Síntesis de alquinos no terminales**

En la tabla 6 se muestran las condiciones óptimas de reacción así como los alquinos utilizados en esta reacción.

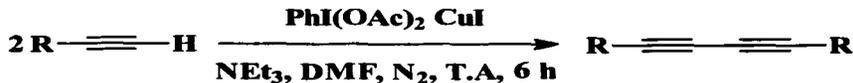
**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**Tabla 6. Tiempos y temperaturas de reacción para la obtención de alquinos**

$R_1$ -Br	Alquino	Amina	Tiempo h	Temperatura °C	Rendimiento %
$C_6H_{13}$ -CH=CH-Br	$H-C\equiv C-(CH_2)_2OH$	Piperidina	3	45	70
$C_6H_{13}$ -CH=CH-Br	$H-C\equiv C-(CH_2)_2OH$	Pirrolidina	2	45	81
	$H-C\equiv C-(CH_2)_2OH$	Piperidina	2	80	91
	$H-C\equiv C-(CH_2)_2OH$	Pirrolidina	2	80	96

Como observamos en la tabla anterior dependiendo del tipo de amina utilizada varía el rendimiento de la reacción, teniendo un mejor rendimiento cuando la amina es terciaria. También se observa un mayor rendimiento, cuando se sustituye un alquino con un sistema aromático que con un sistema alifático.

Por último una de las reacciones donde intervienen los alquinos es en la preparación de dialquinos conjugados a partir de alquinos terminales, esta reacción es catalizada por compuestos de yodo<sup>28</sup> y el yoduro de cobre (esquema 32).



**Esquema 32. Método de obtención de alquinos no terminales**

En la tabla 7 se muestran los acetilenos y los reactivos yodados utilizados, con sus respectivos rendimientos.

**Tabla 7. Productos dialquinos conjugados**

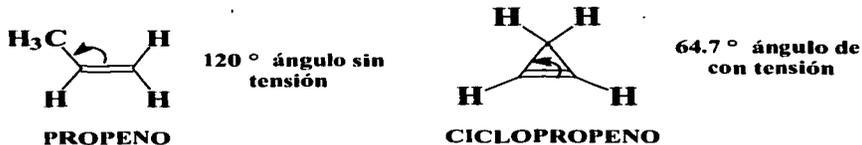
Alquino	Reactivo de I <sub>2</sub>	Producto	Rendimiento %
<b>H</b> —≡— <b>Ph</b>	PhI(OAc) <sub>2</sub>	<b>Ph</b> —≡—≡— <b>Ph</b>	89
<b>H</b> —≡— <b>Bu</b>	PhI(OAc) <sub>2</sub>	<b>Bu</b> —≡—≡— <b>BU</b>	78
<b>H</b> —≡— <b>CH<sub>2</sub>OMe</b>	PhI(OAc) <sub>2</sub>	<b>MeOCH<sub>2</sub></b> —≡—≡— <b>CH<sub>2</sub>OMe</b>	82
<b>H</b> —≡— <b>Ph</b>	PhI(OH)OTs	<b>Ph</b> —≡—≡— <b>Ph</b>	73
<b>H</b> —≡— <b>Bu</b>	PhI(OH)OTs	<b>Bu</b> —≡—≡— <b>BU</b>	67
<b>H</b> —≡— <b>CH<sub>2</sub>OMe</b>	PhI(OH)OTs	<b>MeOCH<sub>2</sub></b> —≡—≡— <b>CH<sub>2</sub>OMe</b>	71

Como se observa en la tabla 7, dependiendo del reactivo utilizado varia el rendimiento, teniendo un mayor rendimiento con el primer compuesto de yodo y un mayor rendimiento en donde el alquino contiene un sistema aromático que cuando el alquino es alifático.

Como se ha mostrado, los alquinos participan en una gran variedad de reacciones, entre las que destacan la síntesis de ciclos con dobles ligaduras, la presencia de estos dobles enlaces en ciclos pequeños, permiten tener sistemas altamente energizados, un ejemplo claro de estos sistemas son los ciclopropenos, a continuación detallaremos algunas propiedades físicas y químicas de estos.

### 1.3 CICLOPROPENOS

Alguna vez los químicos creyeron que nunca se podría obtener el ciclopropeno, debido a que existe una tensión muy fuerte en el anillo y por lo tanto provocaría que se abriera este. Los ciclopropenos se consideraban como compuestos raros e insólitos; en la figura 9 se muestran los valores calculados de los ángulos de enlace del propeno y el ciclopropeno.<sup>29,30</sup>



**Figura 9. Ángulos de enlace del propeno y ciclopropeno**

Freunder fue uno de los primeros en reportar la síntesis del ciclopropeno por pirólisis del furoato de bario.<sup>31</sup> El ciclopropeno es una sustancia gaseosa a temperatura ambiente, poco soluble en agua, no precipita en cloruro cuproso, etér o nitrato de plata, pero si precipita en soluciones alcohólicas o en cloruro de mercurio.

### 1.3.1 SÍNTESIS DE CICLOPROPENOS

En la literatura se han reportado diferentes rutas de síntesis para la obtención de ciclopropenos, mencionáremos a continuación solo algunas de ellas.

#### 1.3.1.1 POR ELIMINACIÓN DE AMONIACO

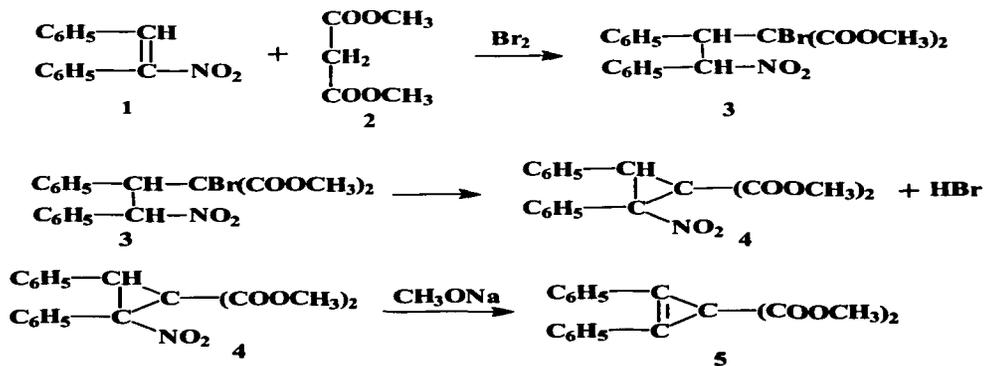
El primer reporte confirmado de la síntesis del ciclopropeno fue en 1922 por Dejanov y Doyarenko,<sup>30</sup> quienes lo obtuvieron por descomposición térmica del hidróxido de ciclopropiltrimetil amonio y como catalizador se utilizó platino. La temperatura óptima de formación del ciclopropeno se encontró a  $320^\circ\text{C}$ .



**Esquema 33. Obtención del ciclopropeno**

### 1.3.1.2 POR ELIMINACIÓN DE ÁCIDO NITROSO

En 1930, Kohler y Darling<sup>32,33</sup> mostraron que el ciclopropeno puede ser obtenido por la eliminación del ácido nitroso, de los derivados del nitrociclopropano propiamente constituido. El derivado del nitrociclopropano fue preparado por exceso de bromo para así reaccionar en la posición  $\gamma$  y en la adición del fenilnitrometano (1) obteniéndose el éster nitrobenzalmalónico (3) y después se elimina ácido bromhídrico para obtener el compuesto nitrociclopropano (4) el cual fue tratado con metóxido de sodio, se eliminó ácido nitroso y formándose el ciclopropeno (5) correspondiente<sup>34</sup> según el esquema siguiente:

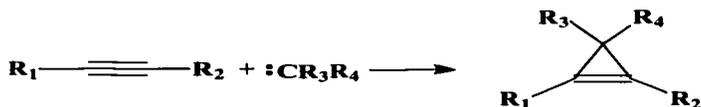


Esquema 34. Síntesis de ciclopropeno utilizando metóxido de sodio

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

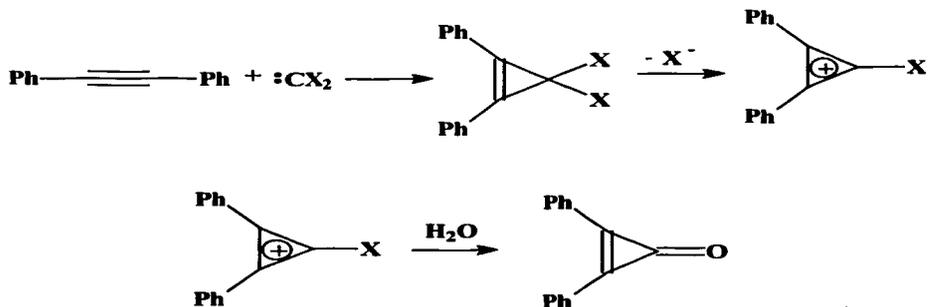
### 1.3.1.3 ADICIÓN DE CARBENOS

Otro de los métodos empleado en la síntesis de cicloproenos es por medio de la adición de un carbeno o un carbenoide a un alquino, lo cual produce un anillo de cicloproeno. Este método tiene una limitante debido a la naturaleza del alquino (esquema 35).



Esquema 35. Síntesis de cicloproeno

Otro tipo de reacción es en la que participan el clorocarbena y bromocarbena, que puede generar una ruta para la síntesis del 3- y 3,3-Dihalocicloproeno.<sup>35,36</sup> Sin embargo, este tipo de compuestos pierden fácilmente un halógeno para convertirse en catión ciclopropenílico, después se realiza una hidrólisis para así obtener la ciclopropenona.



Esquema 36. Síntesis de la ciclopropenona.

TESIS  
FALLA DE ORIGEN

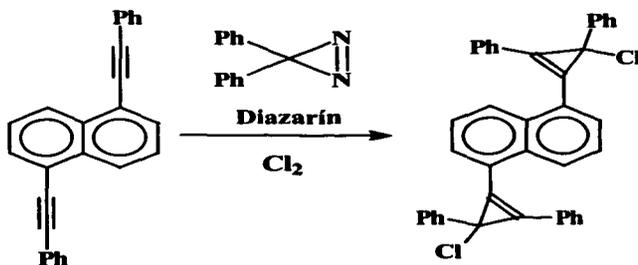
Cuando el dihalocarbeno es generado térmicamente o fotoquímicamente y es adicionado a un alquino, el ciclopropeno se puede obtener con un rendimiento satisfactorio y es fácilmente aislable.

Otro ejemplo, es la pirolisis del triclorometil trifluorosilano a 140 ° C en presencia de perfluoro-2-butino<sup>37</sup> para obtener el 3,3-Dicloro-1,2-Bis(trifluorometilciclopropeno), con un rendimiento del 93 % (esquema 37).



Esquema 37. Obtención del 3,3-Dicloro-1,2-bis(trifluorometilciclopropeno)

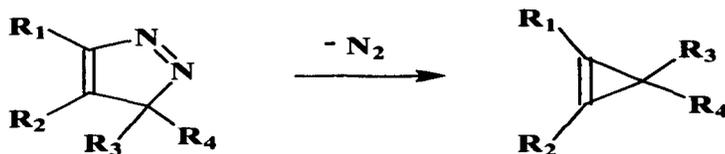
Por otro lado, la descomposición fotoquímica de diazirinas es otra ruta alternativa como fuente de carbeno, el alquino es tratado bajo estas condiciones, se obtiene el ciclopropeno<sup>38</sup> con un rendimiento aceptable del 67 % como se muestra en el esquema 38.



Esquema 38. Síntesis de ciclopropenos

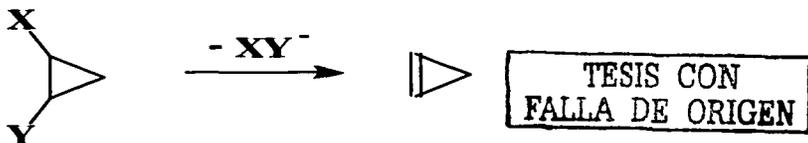
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La fuente más común de carbenos  $\alpha,\beta$ -insaturados para la síntesis de cicloproenos es la descomposición de 5-H-pirazol o un compuesto diazo alílico (esquema 39).<sup>39</sup>



**Esquema 39. Síntesis de cicloproenos**

Uno de los métodos probablemente más usado para la formación de cicloproenos, es vía la eliminación de compuestos dihalogenados (Fig. 10).<sup>40</sup>



**Figura 10. Síntesis de cicloproeno**

En general, la eliminación es mejor realizarla en disolventes apróticos, tales como el tetrahidrofurano (THF) o el dimetilsulfóxido (DMSO).

Por lo tanto, si tratamos al 1,1,2-tribromo-2-trimetilsililciclopropano con butilitio, se deshalogena in situ (esquema 40).<sup>41-43</sup>



Esquema 40. Síntesis de ciclopropenos

Ahora bien, debido a la presencia de una doble ligadura en su estructura, los ciclopropenos pueden comportarse como dienófilos y pueden sufrir reacciones de cicloadición Diels-Alder.

Las propiedades del ciclopropeno son muy interesantes para los investigadores que estudian el efecto de un anillo pequeño. Un gran número de reacciones del ciclopropeno fueron investigadas, con el interés especial de determinar el efecto de formación del ángulo de enlace<sup>44</sup> en donde se encuentra la doble ligadura.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **OBJETIVOS**

Como se mencionó anteriormente, el ferroceno es un metalloceno que presenta propiedades física, químicas y biológicas de gran interés. Por otra parte la síntesis de sistemas altamente energetizados como son los alquinos y ciclopropanos presentan un gran interés desde el punto de vista químico: En un intento por unir estos tres tipos de sistemas es que nos fijamos los siguiente objetivos:

Realizar la síntesis de alquinos con un sustituyente ferrocenilico, y por otra parte también:

Realizar la síntesis de ciclopropanos a partir de los alquinos ferrocenilicos.

La hipótesis de este trabajo es que se pueden obtener los compuestos 1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropano y 1-Ferrocenil-2-Fenil-3-Etoxicarbonilciclopropano a través de la ruta sintética propuesta.

## **2 SECCIÓN EXPERIMENTAL**

### **2.1 EQUIPOS**

#### **EQUIPOS DE RMN:**

**Bruker Avance**      300 MHz <sup>1</sup>H y 75 MHz <sup>13</sup>C

**Varián Unity**      300 MHz <sup>1</sup>H y 75 MHz <sup>13</sup>C

**Referencia**      TMS 0.000 ppm <sup>1</sup>H  
CDCl<sub>3</sub> 77 ppm. <sup>13</sup>C

#### **ESPECTROFOTÓMETRO DE IR DE TRANSFORMADA DE FOURIER:**

**Magna-IR Spectrometer 750**

#### **ESPECTROFOTÓMETRO DE UV-VISIBLE:**

**UV 160U Shimadzu.**

#### **ESPECTRÓMETRO DE MASAS:**

**Hewlett Parckard 5985-b.**

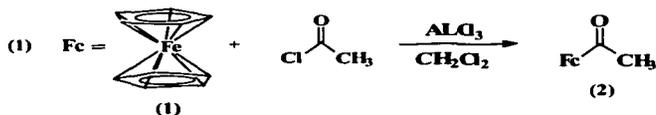
## 2.2 REACTIVOS Y DISOLVENTES

Acetato de etilo	
Acetato de sodio anhidro	Reproquifin
Ácido clorhídrico	
Alumina neutra	
Butilitio	Aldrich
Cloruro de acetilo	
Dicloro bis-(trimetilfosfina) de Paladio (II)	Aldrich
Diclorometano	
1,4-Dioxano	Aldrich
Éter	
Etil Diazoacetato	Aldrich
Ferroceno	Aldrich
Hexano	
Hidróxido de sodio	Baker
Yodobenceno	Aldrich
Yoduro de cobre	Aldrich
Yodometano	Aldrich
N,N-Dimetilformamida	Aldrich
Oxicloruro de fósforo	Eastman Kodak
Tetrahidrofurano (THF)	
Tricloruro de aluminio	Aldrich
Trietilamina	

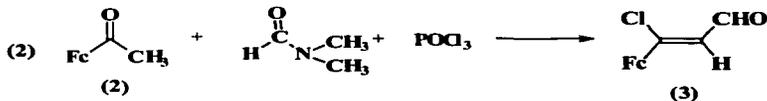
## RUTA SINTÉTICA PROPUESTA

A continuación se muestra la ruta propuesta para la obtención de ciclopropenos ferrocenilicos.

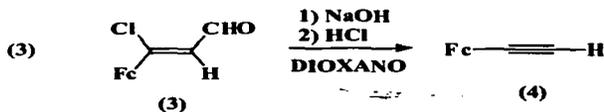
Se propone como materia prima al ferroceno el cual se le hace reaccionar con un ácido para obtener la respectiva cetona por una reacción de Friedel-Crafts<sup>45</sup> bajo el siguiente esquema:



A continuación se hace reaccionar la cetona, la N,N-dimetilformamida y el oxiclورو de fósforo para obtener el respectivo cloruro de vinilo como producto.<sup>46</sup>



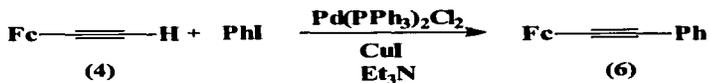
Se utiliza el respectivo aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado y por acción de una base se obtiene el respectivo ferrocenil acetileno.<sup>46</sup>



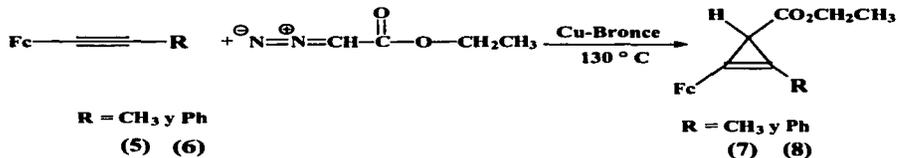
Se obtiene el metil ferrocenil etinilo a partir de yoduro de metilo y el ferrocenil acetileno y n-butilitio en THF.<sup>47</sup>



Se obtiene el fenil ferrocenil etinilo a partir del yoduro de fenilo y el ferrocenil acetileno, utilizando como catalizador yoduro de cobre y el diclorobis(trifenilfosfina) de paladio.<sup>48</sup>



A partir de los alquinos sustituidos y el Etil Diazoacetato se obtienen los correspondientes cicloproenos.<sup>49,50</sup>

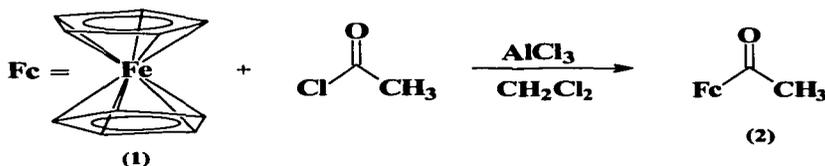


En todas las reacciones, el disolvente de las extracciones fueron secados con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente con un rotavapor, así como los productos de reacción se purificarón por medio de una cromatografía sólido-líquido, utilizando como adsorbente Alumina neutra, y como eluyente n-hexano

## 2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.3.1 SÍNTESIS DEL ACETILFERROCENO (2).

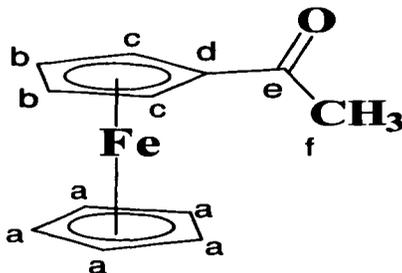
El acetilferroceno fue obtenido de acuerdo a la siguiente reacción:



En un matraz erlenmeyer se colocaron 10 g ( 53.7 mmol) de ferroceno en 100 mL de diclorometano, posteriormente se adicionaron 3.9 mL ( 53.4 mmol) del cloruro de acetilo. La mezcla se mantuvo en agitación constante, después lentamente se adicionaron 6 g (44.94 mmol) de tricloruro de aluminio AlCl<sub>3</sub> la mezcla de reacción se continuó agitando por espacio de 1 hora, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de materia prima la reacción se paró. La mezcla de reacción se colocó en hielo acuoso y se adicionaron 100 mL de agua fría lentamente. Se separaron la fase orgánica y la fase acuosa por extracción con diclorometano. Obteniéndose un sólido de color anaranjado 9.55 g (75 % de rendimiento).

A demás se obtuvo en pequeñas cantidades del ferroceno diacetilado.

El acetilferroceno tiene un punto de fusión de 81-82 ° C, a continuación se muestran los datos de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, así como E. M., IR y UV.



**2**

RMN <sup>1</sup>H 300 MHz CDCl<sub>3</sub>

PROTON	δ(ppm)	No H	MULTIPLICIDAD
H <sub>f</sub>	2.39	3	s
H <sub>a</sub>	4.20	5	s
H <sub>c</sub>	4.44	2	t(J=3.9 Hz)
H <sub>b</sub>	4.77	2	t(J=3.9 Hz)

RMN <sup>13</sup>C 75 MHz CDCl<sub>3</sub>

CARBONO	δ(ppm)
C <sub>f</sub>	27.38
C <sub>c</sub>	69.59
C <sub>a</sub>	69.83
C <sub>b</sub>	72.29
C <sub>d</sub> (ipso)	79.33
C <sub>e</sub>	201.97

E. M. E. I.<sup>+</sup> (m/z) : 228 [M<sup>+</sup>]. IR cm<sup>-1</sup>, 1680 (C=O), 1374 (CH<sub>3</sub>). UV-Vis (MeOH, λ/nm): 336, 268, 22.5 206.

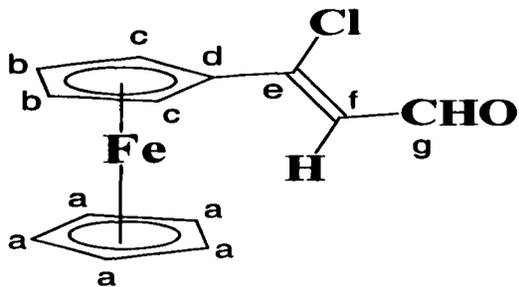
### 2.3.2 SÍNTESIS DE 2-FORMIL-1-CLOROVINILFERROCENO (3).

Se sintetizó el 2-Formil-1-Clorovinilferroceno de acuerdo a la siguiente reacción:



En un matraz de fondo redondo se colocaron 5 g (21.92 mmol) del acetilferroceno en 30 mL (387.39 mmol) de N,N-Dimetilformamida, con agitación constante. En otro matraz bola a 0 ° C se adicionaron 6.7 mL ( 71.88 mmol) de oxiclورو de fósforo y se mezclaron con 20 mL (258.26 mmol) de N,N-Dimetilformamida, a este matraz se le adicionó la mezcla anterior y se agitó a 0 ° C por un espacio de 15 min. Posteriormente la mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente por 2 horas con agitación constante. Después de este tiempo, se adicionaron 120 mL de acetato de sodio al 20 %. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación por otros 90 min. bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la desaparición de materia prima la reacción se paró. Se adicionó diclorometano y agua a la mezcla de reacción y el producto se aisló por medio de una extracción líquido-líquido, separando la fase orgánica de la acuosa. A la fase orgánica se le realizaron lavados con agua para eliminar el exceso de la N,N-Dimetilformamida, esto se realizó hasta obtener un pH neutro. Obteniéndose un sólido de color vino 5.18 g (86 % de rendimiento).

El 2-Formil-1-Clorovinilferroceno tiene un punto de fusión de 72-73 ° C., a continuación se muestran los datos de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, E. M., IR y UV.



**3**

RMN  $^1\text{H}$  300 MHz  $\text{CDCl}_3$

PROTON	$\delta(\text{ppm})$	No H	MULTIPLICIDAD
$\text{H}_b$	4.24	5	s
$\text{H}_c$	4.56	2	s
$\text{H}_b$	4.75	2	s
$\text{H}_f$	6.39	1	d(J=6 Hz)
$\text{H}_g$	10.10	1	d(J=6 Hz)

RMN  $^{13}\text{C}$  75 MHz  $\text{CDCl}_3$

CARBONO	$\delta(\text{ppm})$
$\text{C}_c$	68.77
$\text{C}_a$	70.71
$\text{C}_b$	72.19
$\text{C}_{d(\text{ipso})}$	79.96
$\text{C}_e$	120.29
$\text{C}_f$	155.16
$\text{C}_g$	190.68

E. M. E.  $\text{I}^+$  (m/z) : 274 [ $\text{M}^+$ ]. IR  $\text{cm}^{-1}$ , 3081 (C=C), 1659 (C=O). UV-Vis (MeOH,  $\lambda/\text{nm}$ ): 309,276,228,207.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 2.3.3 SINTESIS DEL FERROCENIL ACETILENO (4).

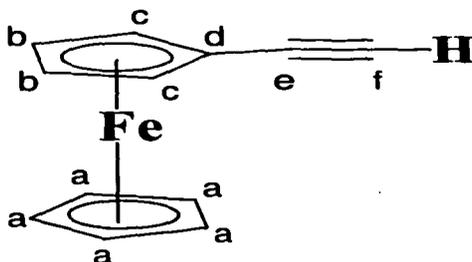
El ferrocenil acetileno fue obtenido de acuerdo a la siguiente reacción:



En un matraz de fondo redondo se colocaron 5 g (18.24 mmol) del 2-Formil-1-Clorovinilferroceno en 100 mL de dioxano con agitación constante, la reacción se calentó a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adicionaron lentamente 100 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 N. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de materia prima la reacción se paró. La mezcla de reacción se vertió en 300 mL de agua fría, posteriormente se aciduló la mezcla de reacción con ácido clorhídrico (HCl) concentrado hasta obtener un pH ácido. De la mezcla de reacción, el producto se aisló por medio de una extracción líquido-líquido con éter-agua, finalmente se realizaron lavados a la fase orgánica con agua hasta obtener un pH neutro. Obteniéndose un sólido de color anaranjado 2.68 g (70 % de rendimiento).

El ferrocenil acetileno tiene un punto de fusión de 31-32 ° C, a continuación se muestran los datos de RMN <sup>1</sup>, <sup>13</sup>C, E. M., IR y UV.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



4

RMN <sup>1</sup>H 300 MHz CDCl<sub>3</sub>

PROTON	δ(ppm)	No H	MULTIPLICIDAD
H <sub>f</sub>	2.71	1	s
H <sub>e</sub>	4.19	2	m
H <sub>a</sub>	4.21	5	m
H <sub>b</sub>	4.45	2	s

RMN <sup>13</sup>C 75 MHz CDCl<sub>3</sub>

CARBONO	δ(ppm)
C <sub>f</sub>	63.78
C <sub>e</sub>	68.68
C <sub>a</sub>	70.01
C <sub>b</sub>	71.71
C <sub>d</sub> (ipso)	73.51
C <sub>c</sub>	82.56

E. M. E. I.<sup>+</sup> (m/z) : 210 [M<sup>+</sup>]. IR cm<sup>-1</sup>, 3293 (C≡C-H), 2108 (C≡C). UV-Vis  
(MeOH, λ/nm): 264, 214.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

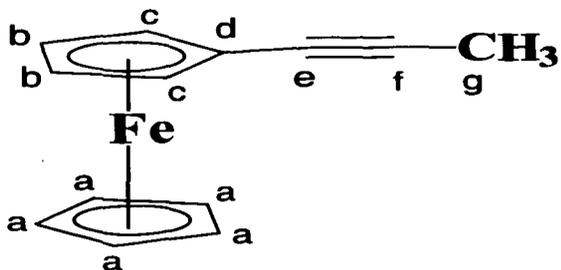
### 2.3.4 SINTESIS DEL METIL FERROCENIL ETINILO (5).

El metil ferrocenil etinilo fue obtenido de acuerdo a la siguiente reacción:



En un matraz de fondo redondo se colocaron 2.6 g (12.38 mmol) en 50 mL de THF. La mezcla de reacción se mantuvo a  $-78^\circ\text{C}$  (mezcla de hielo seco-acetona) bajo atmósfera inerte y agitación constante, posteriormente se adicionaron 10.8 mL (117.10 mmol) de n-Butilitio. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a  $-78^\circ\text{C}$  por un espacio de 30 min., posteriormente se dejó alcanzar la temperatura ambiente (30 min.). Finalmente se adicionaron 3.5 mL (26.65 mmol) de yoduro de metilo y se dejó reaccionando por 3.5 horas, la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de materia prima la reacción se paró. Se hidrolizó la mezcla de reacción a  $0^\circ\text{C}$ , la mezcla de reacción se aisló por medio de una extracción líquido-líquido con diclorometano. Obteniendo un sólido de color anaranjado 2.55 g (92 % de rendimiento).

El metil ferrocenil etinilo tiene un punto de fusión de  $67^\circ\text{C}$ , a continuación se muestran los datos de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , E. M., IR y UV.



5

RMN <sup>1</sup>H 300 MHz CDCl<sub>3</sub>

PROTON	δ(ppm)	No	MULTIPLICIDAD
		H	
H <sub>g</sub>	1.93	3	s
H <sub>c</sub>	4.14	2	s
H <sub>a</sub>	4.21	5	s
H <sub>b</sub>	4.36	2	s

RMN <sup>13</sup>C 75 MHz CDCl<sub>3</sub>

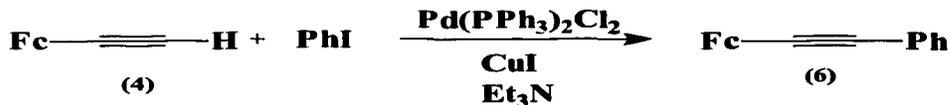
CARBONO	δ(ppm)
C <sub>g</sub>	4.41
C <sub>f</sub>	66.57
C <sub>c</sub>	68.08
C <sub>a</sub>	69.37
C <sub>b</sub>	71.01
C <sub>d</sub> (ipso)	77.26
C <sub>e</sub>	81.69

E. M. E. I<sup>+</sup> (m/z) : 224 [M<sup>+</sup>]. IR cm<sup>-1</sup>, 2912(CH<sub>3</sub>), 2226 (C=C). UV-Vis (MeOH, λ/nm):438, 264, 218.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

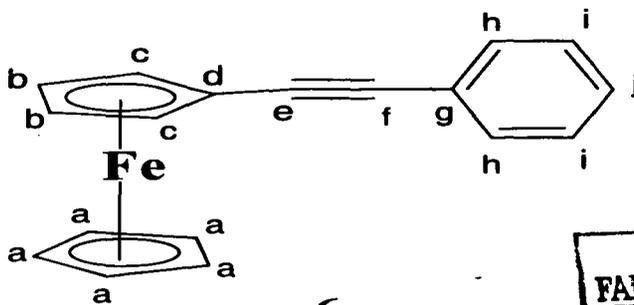
### 2.3.5 SINTESIS DEL FENIL FERROCENIL ETINILO (6).

El fenil ferrocenil etinilo fue obtenido de acuerdo a la siguiente reacción:



En un matraz de fondo redondo se colocaron 0.072 g (0.1 mmol) de Diclorobis(trifenilfosfina) de paladio, 0.021 g (0.1 mmol) de yoduro de cobre en 50 mL de trietilamina con agitación constante, posteriormente se adicionaron 3.8 mL ( 10 mmol) de yoduro de fenilo, todo bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se adicionaron 2.11 g (10 mmol) del ferrocenil acetileno disuelto en 10 mL de trietilamina lentamente, la mezcla de reacción se agitó constantemente por espacio de 1 hora, observándose la formación de un precipitado. La reacción se monitoreo por cromatografía en capa fina, y cuando se observó la ausencia de materia prima la reacción se paró. Obteniéndose un sólido de color anaranjado 2.43 g (85 % de rendimiento).

El fenil ferrocenil etinilo tiene un punto de fusión de 123-124 ° C, a continuación se muestran los datos de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, E. M., IR y UV.



6

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

RMN <sup>1</sup>H 300 MHz CDCl<sub>3</sub>

PROTON	δ (ppm)	No H	MULTIPLICIDAD
H <sub>a</sub>	4.27	-	s
H <sub>c</sub>	-	-	-
H <sub>b</sub>	4.53	-	s
H <sub>h</sub>	7.50	-	s
H <sub>i</sub>	7.50	-	s
H <sub>j</sub>	7.50	-	s

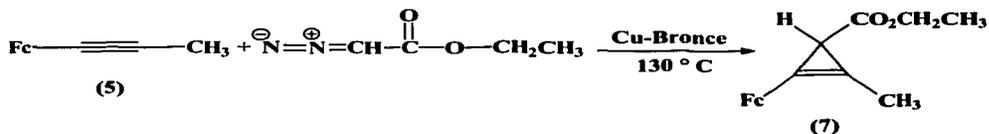
RMN <sup>13</sup>C 75 MHz CDCl<sub>3</sub>

CARBONO	δ (ppm)
C <sub>f</sub>	65.42
C <sub>c</sub>	68.90
C <sub>a</sub>	70.07
C <sub>b</sub>	71.47
C <sub>d</sub> (ipso)	85.72
C <sub>e</sub>	88.29
C <sub>g</sub>	123.93
C <sub>j</sub>	127.64
C <sub>h</sub>	128.25
C <sub>i</sub>	131.39

E. M. E. I.<sup>+</sup> (m/z) : 286 [M<sup>+</sup>]. IR cm<sup>-1</sup>, 3094 (Ph), 2220 (C=C), 1954 (Ph). UV-Vis (MeOH, λ/nm): 301, 254.

### 2.3.6 SÍNTESIS DEL 1-FERROCENIL-2-METIL-3-ETOXICARBONILCICLOPROPENO (7)

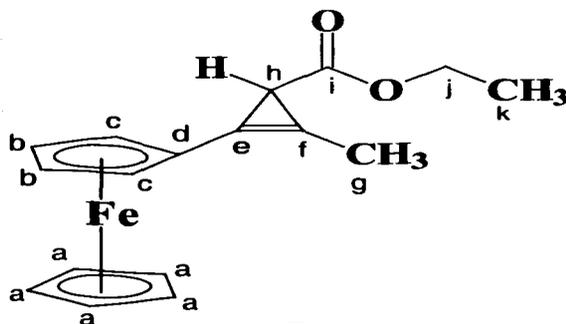
El 1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropeno fue obtenido de acuerdo a la siguiente reacción:



En un baño de arena a 150 ° C, se colocó un vial de microescala, con 0.2 g (0.89 mmol) del metil ferrocenil etinilo y 0.0189 g (0.3 mmol) de cobre-bronce, en atmósfera inerte y agitación constante. Bajo estas condiciones y a 130 ° C se adicionaron 0.13 mL (1.78 mmol) de diazoacetato de etilo gota a gota. La reacción se paró después de 30 mim. Posteriormente se adicionó a temperatura ambiente diclorometano. Obteniéndose un aceite de color rojo 0.2207 g (80 % de rendimiento).

A continuación se muestran los datos de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y E.M. para el compuesto 1-Ferrocenil-2-Metil-3- Etoxicarbonilciclopropeno.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



7

RMN  $^1\text{H}$  300 MHz  $\text{CDCl}_3$

PROTON	$\delta$ (ppm)	No H	MULTIPLICIDAD
$\text{H}_k$	1.29	3	t(J=7.1 Hz)
$\text{H}_g$	2.14	3	s
$\text{H}_h$	2.24	1	s
$\text{H}_a$	4.161	5	s
$\text{H}_i$	4.163	2	m
$\text{H}_c$	4.27	2	s
$\text{H}_b$	4.42	2	s

RMN  $^{13}\text{C}$  75 MHz  $\text{CDCl}_3$

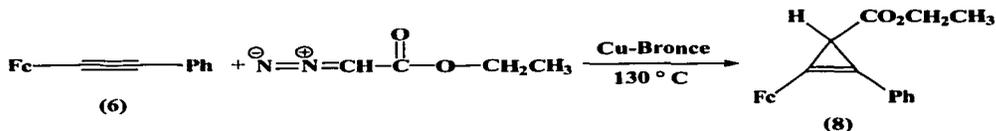
CARBONO	$\delta$ (ppm)
$\text{C}_g$	10.39
$\text{C}_k$	14.45
$\text{C}_h$	22.98
$\text{C}_j$	59.99
$\text{C}_c$	68.97
$\text{C}_a$	69.16
$\text{C}_b$	69.40
$\text{C}_d(\text{ipso})$	71.32
$\text{C}_f$	100.53
$\text{C}_e$	103.60
$\text{C}_i$	176.18

E. M. E.  $\text{I}^+$  (m/z) : 310 [ $\text{M}^+$ ] teniendo un pico base de 281m/z que corresponde a la pérdida del  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  ( $[\text{M}^- \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3]^+$ ).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 2.3.7 SÍNTESIS DEL 1-FERROCENIL-2-FENIL-3-ETOXICARBONILCICLOPROPENO (8)

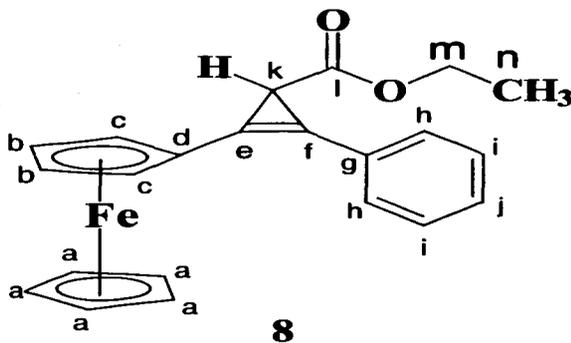
El 1-Ferrocenil-2-Fenil-3- Etoxicarbonilciclopropeno fue obtenido de acuerdo a la siguiente reacción:



En un baño de arena a 150 ° C, se colocó un vial de microescala, con 0.5 g (1.74 mmol) del fenil ferrocenil etnilo y 0.0368 g (0.58 mmol) de cobre-bronce en atmósfera inerte y agitación constante. Bajo estas condiciones y a 130 ° C se adicionaron 0.3 mL (3.83 mmol) de diazoacetato de etilo gota a gota. La reacción se paró después de 30 min. Posteriormente se adicionó a temperatura ambiente diclorometano. Obteniéndose un aceite de color rojo 0.1618 g (25 % de rendimiento).

A continuación se muestran los datos de RMN <sup>1</sup>H, y <sup>13</sup>C. para el compuesto 1-Ferrocenil-2-Fenil-3- Etoxicarbonilciclopropeno.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



RMN <sup>1</sup>H 300 MHz CDCl<sub>3</sub>

PROTON	δ (ppm)	No H	MULTIPLICIDAD
H <sub>n</sub>	1.28	3	t(J=7.1 Hz)
H <sub>k</sub>	2.67	1	s
H <sub>a</sub>	4.20	5	s
H <sub>m</sub>	4.21	2	m(J=7.1 Hz)
H <sub>c</sub>	4.41	2	m
H <sub>b</sub>	4.62	2	m
H <sub>h</sub>	7.40	-	m(J=7.2 Hz)
H <sub>i</sub>	7.45	-	m(J=7.1 Hz)
H <sub>j</sub>	7.54	-	m(J=6.9 Hz)

RMN <sup>13</sup>C 75 MHz CDCl<sub>3</sub>

CARBONO	δ (ppm)
C <sub>n</sub>	14.47
C <sub>k</sub>	22.41
C <sub>m</sub>	60.30
C <sub>a</sub>	69.51
C <sub>b</sub>	69.92
C <sub>c</sub>	70.18
C <sub>d</sub>	-
C <sub>r</sub>	102.09
C <sub>e</sub>	107.45
C <sub>g</sub>	127.80
C <sub>l</sub>	128.23
C <sub>i</sub>	128.81
C <sub>h</sub>	128.98
C <sub>l</sub>	175.20

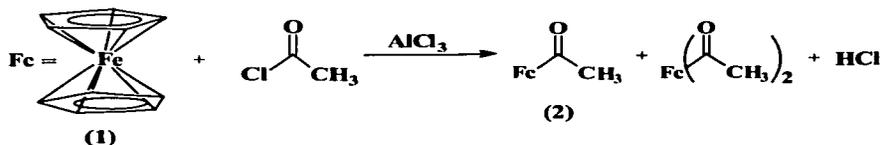
TEST CON  
 FALLA DE ORIGEN

### 3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 3.1 ACETILFERROCENO

La síntesis de derivados del ferroceno ha sido estudiada, tanto para comparar la aplicación de las metodologías en química orgánica a un sistema aromático, y por otra parte también para obtener compuestos con un elemento de transición. Como se mencionó anteriormente el ferroceno es un sistema aromático con características particulares por la presencia del  $\text{Fe}^{2+}$  en su sistema.

La acetilación de los sistemas aromáticos como el ferroceno se puede realizar directamente a través de la reacción de Friedel-Crafts.



**Esquema 41. Síntesis del acetilferroceno por la reacción de Friedel-Crafts**

En la síntesis del acetilferroceno por la reacción de Friedel-Crafts se colocaron 10 g de ferroceno y 3.9 mL de cloruro de acetilo en 100 mL de diclorometano, y cuando el ferroceno se disolvió en su totalidad se adicionaron lentamente 6 g de tricloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ) observándose un fuerte desprendimiento de cloruro de hidrógeno. Una vez concluida la reacción el producto se purificó por cromatografía en columna.

Para no obtener el ferroceno diacetilado, el cloruro de acetilo se adicionó como reactivo limitante con respecto al ferroceno, obteniéndose solamente el producto monoacetilado, y generando solo lo necesario del electrofilo  $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$

$\text{AlCl}_4^-$ , de esta manera solamente se obtuvo en mayor cantidad el producto monoacetilado y una mínima cantidad del producto diacetilado.

Una vez purificado el acetilferroceno se caracterizó por RMN y en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Fig. 11) se observa un singulete a 2.39 ppm asignado al grupo metilo, de igual manera se observa un singulete a 4.20 ppm correspondiente al grupo  $\text{C}_5\text{H}_5$  ( $\text{H}_a$ ) y finalmente se observaron dos tripletes a 4.44 y 4.77 ppm ( $J=3.9$  Hz) correspondientes al grupo  $\text{C}_5\text{H}_4$  ( $\text{H}_c$  y  $\text{H}_b$ ). En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  las señales que presenta son: a 27.38 ppm correspondiente al carbono del metilo, una señal a 69.59 ppm asignada a los carbonos del grupo  $\text{C}_5\text{H}_5$  ( $\text{C}_c$ ), dos señales en 69.83 y 72.29 ppm asignadas a los carbonos del grupo  $\text{C}_5\text{H}_4$  ( $\text{C}_a$  y  $\text{C}_b$ ), una señal a 79.33 ppm asignada al carbono ipso del grupo  $\text{C}_5\text{H}_4$  ( $\text{C}_d$ ), y por último una señal en 201.97 ppm asignada al carbono del grupo carbonilo. Se confirmó la estructura por E.M. E. I.<sup>+</sup> del acetilferroceno en cuyo espectro se observa el ion molecular a 228 m/z.

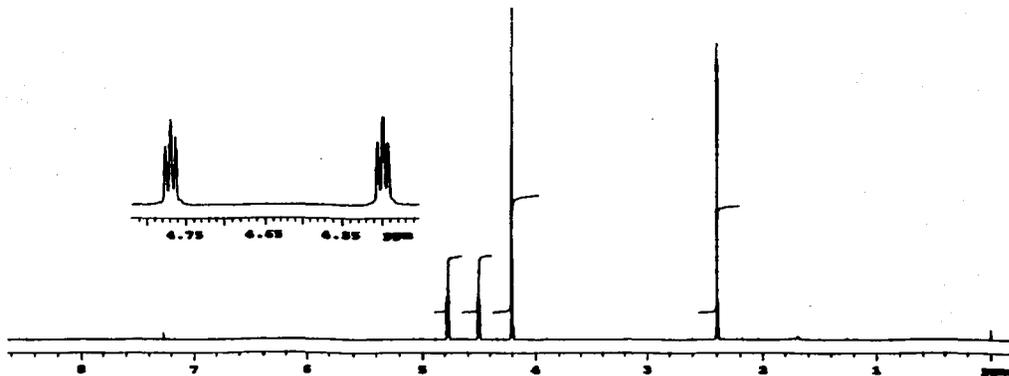


Figura 11. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  Acetilferroceno

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.2 2-Formil-1-Clorovinilferroceno

Como se mencionó anteriormente existen diferentes metodologías para la síntesis de alquinos, una de ellas es a partir de aldehídos halogenados, de tal manera que para poder realizar la síntesis de los alquinos se decidió realizar inicialmente la síntesis de los aldehídos halogenados, ya que esta metodología ofrecía mayores rendimientos y generaba menos subproductos, la síntesis se presenta en el esquema siguiente:

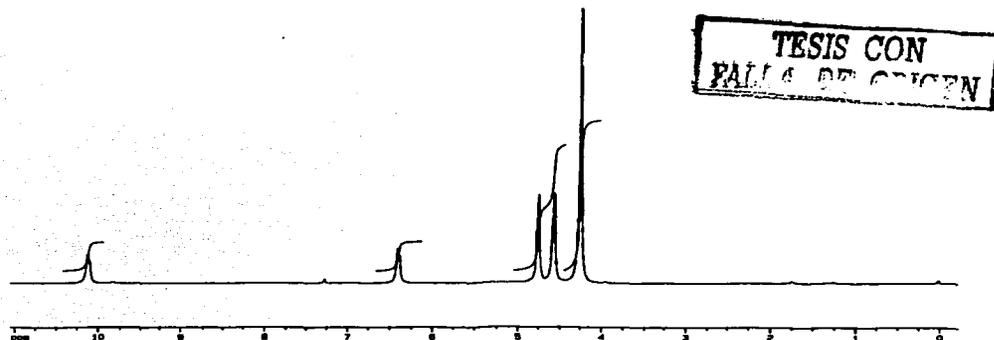


Esquema 42. Síntesis del 2-Formil-1-Clorovinilferroceno

En la síntesis del 2-Formil-1-Clorovinilferroceno, se colocaron 6.7 mL de POCl<sub>3</sub> en 20 mL de N,N-Dimetilformamida, se adicionaron 5 g de acetilferroceno disuelto en N,N-Dimetilformamida y por último se adicionaron 120 mL de una solución acuosa de acetato de sodio al 20 %. Una vez concluida la reacción el producto se purificó por cromatografía en columna.

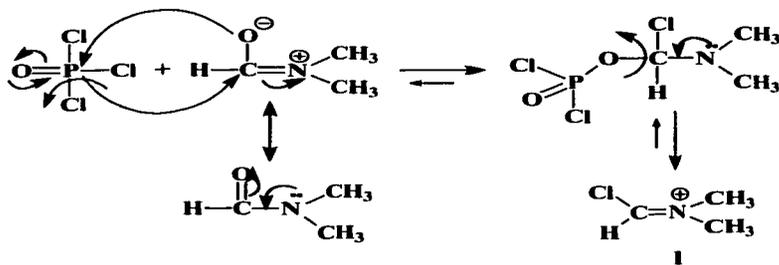
Una vez purificado el 2-Formil-1-Clorovinilferroceno se caracterizó y se identificó por E.M. E.I.<sup>+</sup> en cuyo espectro se observa el ion molecular a 224 m/z. En el espectro de RMN <sup>1</sup>H (Fig. 12) se observó un singulete a 4.24 ppm correspondiente al grupo C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (H<sub>a</sub>), de igual manera se observan dos señales en 4.56 y 4.75 ppm correspondientes a los protones del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (H<sub>c</sub> y H<sub>b</sub>), a 6.39 ppm (J= 6 Hz) se observa un doblete correspondiente al protón del alqueno y finalmente se observa otro doblete a 10.10 ppm (J= 6 Hz) que corresponde al grupo aldehído. En el espectro de RMN <sup>13</sup>C las señales que se presentan son: a 68.77 ppm asignada a los carbonos del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (C<sub>c</sub>), la señal a 70.71 ppm

corresponde a los carbonos del grupo  $C_5H_5$  ( $C_a$ ), la señal que se encuentra a 72.19 ppm corresponde a los carbonos del grupo  $C_5H_4$  ( $C_b$ ), la señal en 79.46 ppm corresponde al carbono ipso del grupo  $C_5H_4$  ( $C_d$ ), la señal que se encuentra a 120.29 ppm corresponde al carbono unido al átomo de cloro, la señal a 155.16 ppm corresponde al carbono que se encuentra unido al grupo carbonílico de la molécula y finalmente a 190.68 ppm encontramos el carbono del grupo aldehído



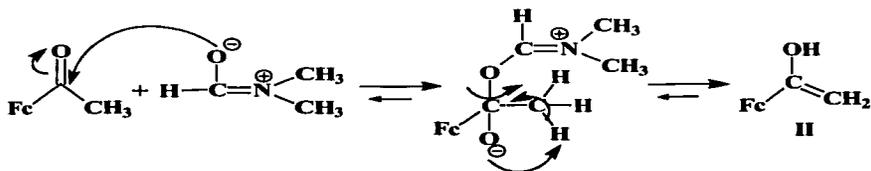
**Figura 12. Espectro de RMN  $^1H$  2-Formil-1-Clorovinilferroceno**

Para la generación del aldehído halogenado, el probable mecanismo de reacción es el siguiente, cuando se colocan la *N,N*-Dimetilformamida y el  $POCl_3$  se genera el intermediario I:



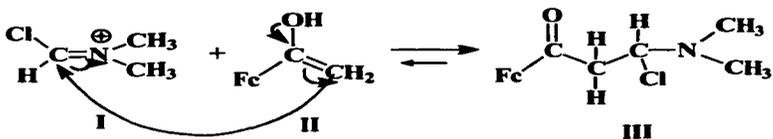
Esquema 43.

Cuando se adiciona el acetilferroceno a la N,N-Dimetilformamida se tiene el siguiente intermediario II:



Esquema 44.

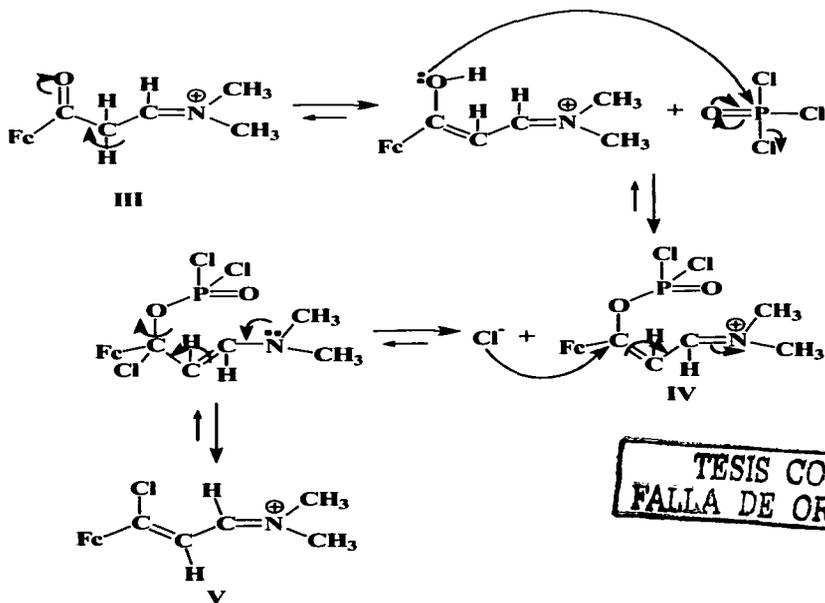
Una vez generados por separado los dos intermediarios I y II se unen las mezclas del enol y el ion iminio, se obtiene el intermediario III:



Esquema 45.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

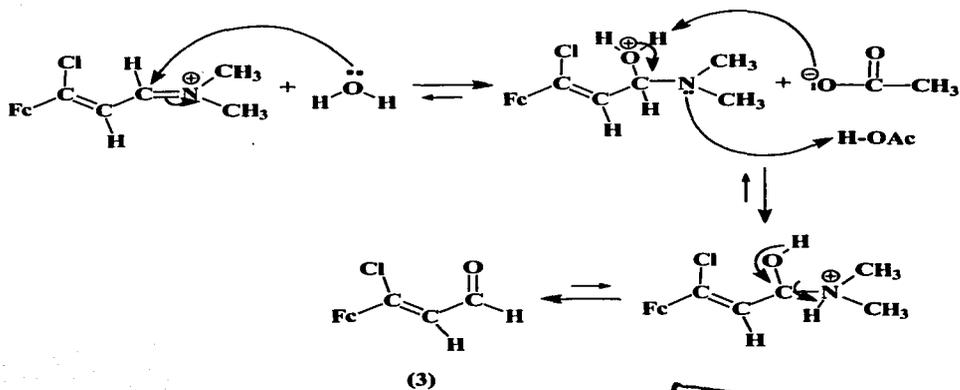
El intermediario III reacciona con el oxicloriguro de fósforo excedente para obtener el otro intermediario IV, y el intermediario IV reacciona con un cloruro del medio:



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Esquema 46.

El intermediario V reacciona con el agua del medio obteniendo un intermediario, el cual reacciona con el acetato de sodio, para generar el producto final 3.



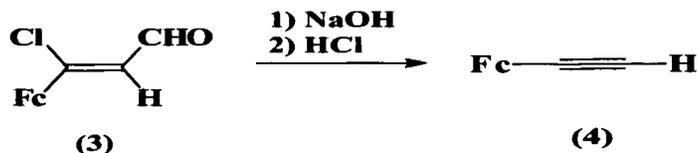
Esquema 47.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.3 Alquinos Ferrocenilicos

#### FERROCENIL ACETILENO

Una vez que se obtuvo el aldehído halogenado, totalmente caracterizado se llevó a cabo la síntesis del alquino terminal como se muestra en el esquema 48:



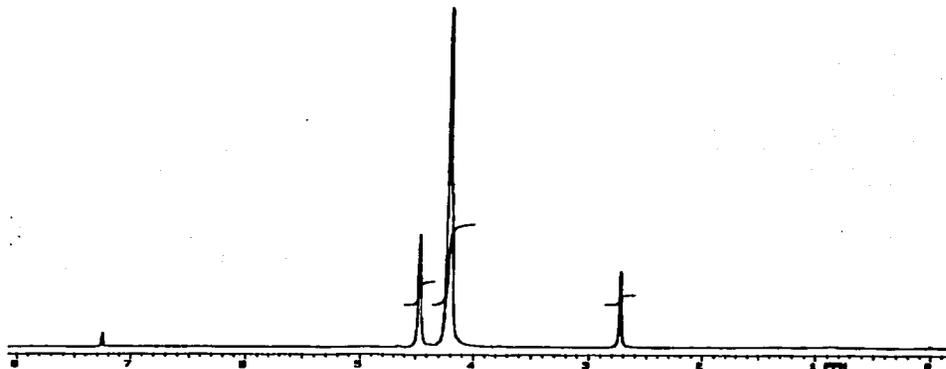
Esquema 48. Síntesis del Ferrocenil acetileno

En la síntesis del Ferrocenil acetileno, se colocaron 5 g del 2-Formil-1-Clorovinilferroceno en 100 mL de dioxano, se adicionaron lentamente 100 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 N, y posteriormente se aciduló con ácido clorhídrico (HCl) concentrado hasta obtener pH ácido. Una vez concluida la reacción el producto se purificó por cromatografía en columna.

Se aciduló la mezcla de reacción para asegurar que se tenía el ferrocenil acetileno, puesto que como sabemos los alquinos son altamente reactivos y más si se tiene un protón ácido como en el caso de este alquino.

Una vez purificado el Ferrocenil acetileno se caracterizó y se identificó por medio del espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Fig. 13), en donde se observaron las siguientes señales: a 2.71 ppm se obtuvo un singulete asignado al protón del metino de la triple ligadura, otra señal se encuentra a 4.19 ppm asignada a los protones del grupo  $\text{C}_5\text{H}_4$  ( $\text{H}_c$ ), la señal que se encuentra a 4.21 ppm corresponde a los protones del grupo  $\text{C}_5\text{H}_5$  ( $\text{H}_a$ ), y finalmente la señal que se encuentra a 4.45 ppm

corresponde a los protones del grupo  $C_5H_4$  ( $H_b$ ). Por el espectro de RMN  $^{13}C$  las señales que se observaron son: a 63.78 ppm correspondiente al carbono terminal del alquino, la señal en 68.68 ppm corresponde a los carbonos del grupo  $C_5H_4$  ( $C_c$ ), la señal que se encuentra a 70.01 ppm asignada a los carbonos del grupo  $C_5H_5$  ( $C_a$ ), una señal en 71.71 ppm asignada a los carbonos del grupo  $C_5H_4$  ( $C_b$ ), una señal más se encuentra en 73.51 ppm asignada al carbono ipso del grupo  $C_5H_4$  ( $C_d$ ) y la última señal se encontró en 82.56 ppm asignada al carbono del alquino enlazado al carbono ipso del grupo  $C_5H_4$ . En el espectro de E.M. E.I.<sup>+</sup> del ferrocenil acetileno se observa el ion molecular a 210 m/z.

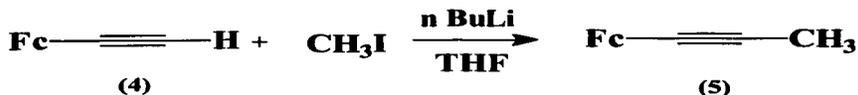


**Figura 13. Espectro de RMN  $^1H$  Ferrocenil Acetileno**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## METIL FERROCENIL ETINILO

La síntesis de alquinos no terminales mencionada con anterioridad, se realizó a partir de alquinos terminales, en este tipo de reacciones se obtienen mayores rendimientos, por ello se aplicó la siguiente metodología de reacción.



Esquema 49.

Para la obtención del metil ferrocenil etinil, se colocaron 2.6 g del ferrocenil acetileno en 50 mL de THF y se adicionaron 10.8 mL de n-Butilitio a  $-78^\circ \text{C}$ , posteriormente se adicionaron 3.5 ml del yoduro de metilo. Una vez concluida la reacción el producto se purificó por cromatografía en columna.

Primeramente se adicionó el n-Butilitio para obtener el ferrocenil etinilo litio, el cual reaccionó con el yoduro de metilo para obtener el correspondiente metil ferrocenil etinilo y como subproducto yoduro de litio.

Cabe mencionar que el THF debe estar totalmente seco para esta reacción, por lo que se logró secar el THF de la siguiente manera: a 400 mL de THF se le adicionaron 10 g de cloruro de calcio anhidro y se dejó reposar por un espacio de 24 horas. Posteriormente se filtro el THF para eliminar el cloruro de calcio. El THF filtrado es adicionado a un matraz con 2 g de sodio finamente cortado y con agitación constante el THF se calentó a reflujo por 24 horas, el THF es recolectado en otro matraz que contiene 2 g de sodio finamente dividido y se vuelve a repetir el procedimiento anterior una ocasión más, además se adiciona un cristal de benzofenona al THF en reflujo, observándose una coloración azul oscuro, lo cual indicó que el THF estaba totalmente seco.

Una vez purificado el metil ferrocenil etinilo se caracterizó y se identificó por medio E.M. E.I.<sup>+</sup> en cuyo espectro se observa el ion molecular a 224 m/z. En el espectro de RMN <sup>1</sup>H (Fig. 14) se obtuvieron las siguientes señales: un singulete a 1.93 ppm asignado a los protones del metilo, un singulete ancho a 4.14 ppm asignado a los protones del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (H<sub>c</sub>), otra señal se encuentra en 4.21 ppm asignada a los protones del grupo C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (H<sub>a</sub>), por último se encuentra la señal en 4.36 ppm asignada a los protones del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (H<sub>b</sub>). En el espectro de RMN <sup>13</sup>C se encontraron las siguientes señales: a 4.41 ppm asignada al carbono del metilo, la señal encontrada a 66.57 ppm asignada al carbono de la triple ligadura enlazado al metilo, la señal a 68.08 ppm asignada a los carbonos del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (C<sub>c</sub>), la señal que se encuentra a 69.37 ppm asignada a los carbonos del grupo C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (C<sub>a</sub>), se encontró otra señal a 71.01 ppm asignada a los carbonos del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (C<sub>b</sub>), la señal a 77.26 ppm asignada al carbono ipso del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (C<sub>d</sub>) y finalmente la señal a 81.69 ppm asignada al carbono de la triple ligadura enlazada al carbono ipso del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.

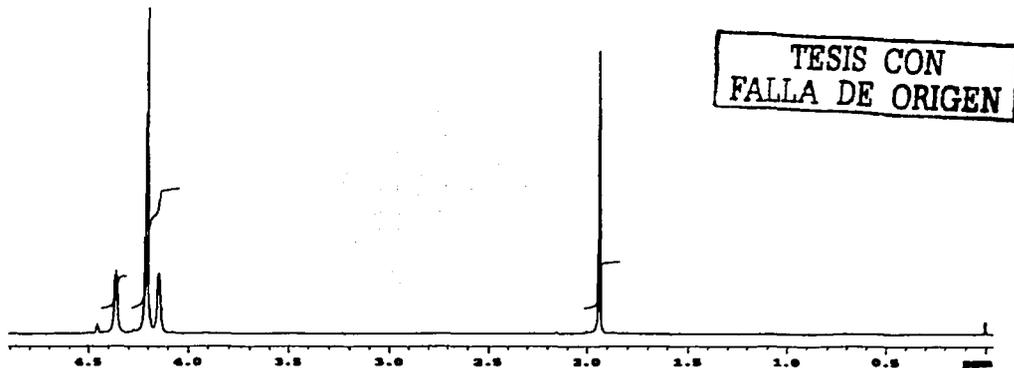
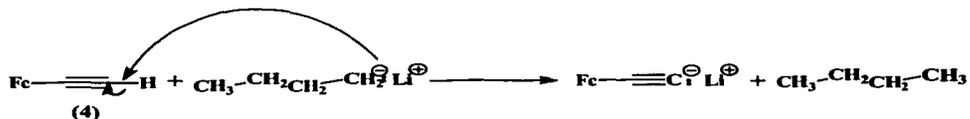


Figura 14. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del Metil Ferrocenil Etinil

El mecanismo de reacción probable para la formación del metil ferrocenil etinilo es el siguiente: como el hidrógeno terminal en un alquino es moderadamente ácido y, por lo tanto, puede ser eliminado con una base fuerte; se generó inicialmente el anión alquinilo, esto se logró adicionando butilitio al alquino, a  $-78^{\circ}\text{C}$ , en donde el Litio sustituye al Hidrógeno como se muestra en el esquema siguiente:



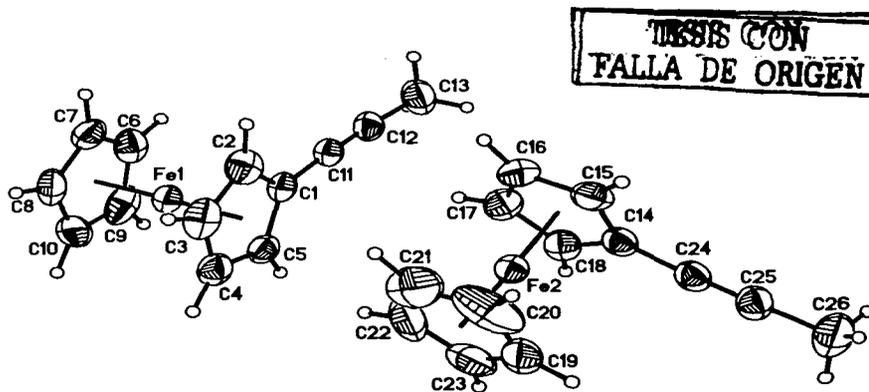
Esquema 50.

Una vez que se obtiene el anión alquinilo; este reacciona con el yodometano, el anión alquinilo desplaza al yodo como anión yoduro y forma un nuevo enlace carbono-carbono como se muestra en el esquema 51.



Esquema 51.

Se lograron crecer cristales en n-hexano de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos-X (Fig. 15).



**Figura 15. Difracción de rayos-X del Metil Ferrocenil Etinilo**

En la figura 15 se puede observar al metil ferrocenil etinilo en el cual el valor de la celda unitaria es de  $a = 9.8244 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.3296 \text{ \AA}$  y  $c = 11.1587 \text{ \AA}$ , así como los ángulos  $\alpha = 76.4060(10)^\circ$ ,  $\beta = 86.7460(10)^\circ$  y  $\gamma = 70.5000(10)^\circ$ , dando como resultado un sistema triclinico. Las distancias interatómicas en el alquino entre los carbonos  $C_1-C_{11}$  es de  $1.44 \text{ \AA}$ , que corresponden a la distancia interatómica para enlaces sencillos, por ejemplo Pauling reportó enlaces interatómicos sencillos con valores de hasta  $1.47 \text{ \AA}$ .<sup>45</sup> La distancia interatómica entre el  $C_{11}-C_{12}$  es de  $1.18 \text{ \AA}$ . Es interesante mencionar que esta distancia interatómica de la triple ligadura es menor a la reportada por Pauling para el metilacetileno y realizado el cálculo de la distancia interatómica en la triple ligadura por modelaje molecular es de  $1.20 \text{ \AA}$ .<sup>51</sup> Finalmente la distancia interatómica entre el  $C_{12}-C_{13}$  es de  $1.46 \text{ \AA}$ , por otra parte la distancia interatómica que hay entre  $Fe-C_1$  es de  $2.042 \text{ \AA}$ .

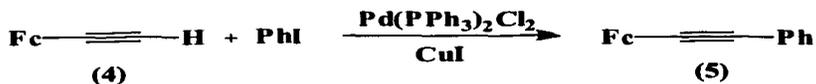
En la tabla 8 se presentan todos los datos cristalográficos para el compuesto metil ferrocenil etinilo.

**Tabla 8. Datos cristalográficos y el refinamiento estructural del metil ferrocenil etinilo.**

Fórmula Empírica	$C_{13}H_{12}Fe$
Peso Molecular	224.08
Temperatura	291(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema del cristal	Triclinico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	a = 9.8244(6) Å $\alpha = 76.4060(10)^\circ$ b = 10.3296(6) Å $\beta = 86.7460(10)^\circ$ c = 11.1587(6) Å $\gamma = 70.5000(10)^\circ$
Volumen	1037.26(10) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.435 g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	1.406 mm <sup>-1</sup>
F(000)	464
Dimensión del cristal/ forma / color	0.35 x 0.26 x 0.20 mm / Prisma/ Red
Datos de colección de alcance de theta	1.88 a 25.00°.
Alcance de índice	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13
Reflexión	8569
Reflexión independiente	3659 [R(int) = 0.0331]
Complementos de theta = 25.00°	100.0 %
Transmisión max. y mín.	0.7873 y 0.6028
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Dato/ resistencia/ parámetros	3659 / 0 / 255
Índice final R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0770
Índices de R (all data)	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0793
Diferencia de Pico y hueco	0.254 y -0.313 e.Å <sup>-3</sup>

## FENIL FERROCENIL ETINIL

Síntesis del fenil ferrocenil etinilo.



Esquema 52.

En la síntesis del fenil ferrocenil etinilo, se colocaron 0.072 g del Diclorobis(trifenilfosfina) de Paladio, 0.021 g de yoduro de cobre en 50 mL de trietilamina, posteriormente se adicionaron 3.8 mL de yoduro de fenilo, a continuación se adicionaron 2.11 g de Ferrocenil acetileno disuelto en 10 mL de trietilamina. Una vez concluida la reacción el producto se purificó por cromatografía en columna.

Este producto se sintetizó para observar la estabilidad, tanto como la reactividad de un alquino alílico y arílico, a partir de estos sintetizar los correspondientes ciclopropanos.

Una vez purificado el fenil ferrocenil etinilo este se caracterizó y se identificó por medio de E.M. E.I.\* (Fig. 16) en cuyo espectro se observa el ion molecular a 286 m/z. En el espectro de RMN <sup>1</sup>H se observaron las siguientes señales: un singlete a 4.27 ppm asignado a los protones del grupo C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (H<sub>a</sub>), un singlete y un multiplete a 4.53 ppm asignada a los protones del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (H<sub>c</sub> y H<sub>b</sub>), y finalmente a 7.50 ppm asignada a los protones aromáticos. En el espectro de RMN <sup>13</sup>C se encontraron las señales en: 65.42 ppm asignada al carbono de la triple ligadura enlazado al carbono ipso del anillo aromático, a 68.90 ppm asignado a los carbonos del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (C<sub>c</sub>), la señal que se encuentra a 70.07 ppm asignada a los carbonos del grupo C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (C<sub>a</sub>), a 71.47 ppm asignada a los carbonos del grupo

$C_5H_4$  ( $C_b$ ), la señal en 85.72 ppm asignada al carbono ipso del grupo  $C_5H_4$  ( $C_d$ ), la señal que se encuentra a 88.29 ppm asignada al carbono de la triple ligadura enlazado al grupo  $C_5H_4$ , a 123.93 ppm asignada al carbono ipso del anillo aromáticos , la señal que se encuentra a 127.64 ppm asignada al carbono para del anillo aromático, la señal a 128.25 ppm asignada a los carbonos orto del anillo aromático, y por ultimo la señal a 131.39 asignada a los carbonos meta del anillo aromático.

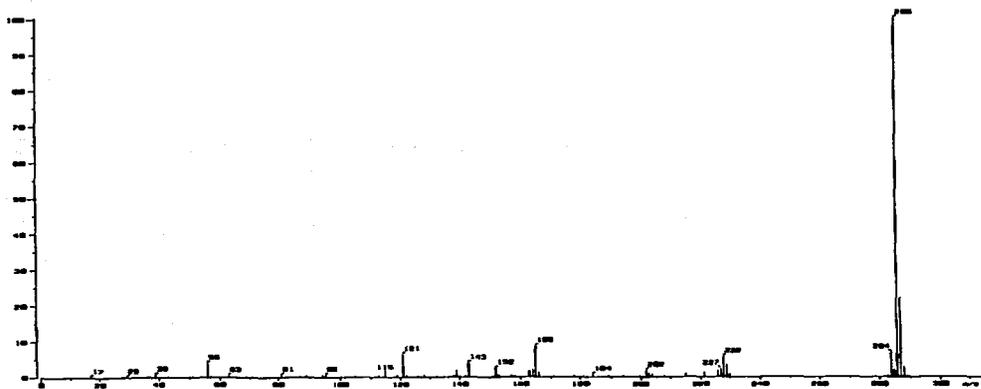


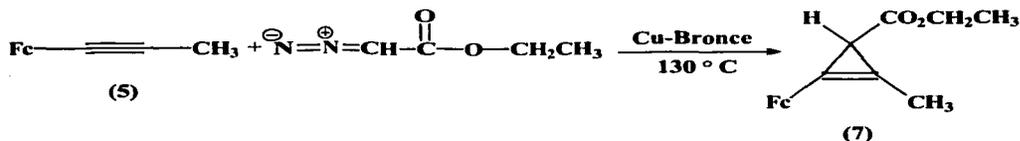
Figura 16. Espectro de E.M. E.I.+ del Fenil Ferrocenil Etinilo

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.4 Ciclopropenos Ferrocenílicos

#### 1-FERROCENIL-2-METIL-3-ETOXICARBONILCICLOPROPENO

A partir del metil ferrocenil etinilo totalmente caracterizado se sintetizó el 1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropeno, a través del siguiente esquema de reacción.



Esquema 53.

En la síntesis del 1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropeno, se colocaron 0.2 g del Metil Ferrocenil Etinilo y 0.0189 g de cobre-bronce, posteriormente a 130 ° C se adicionaron lentamente 0.13 mL de etil diazoacetato. Una vez concluida la reacción el producto se purificó por cromatografía en columna.

Una vez purificado el 1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropeno se caracterizó mediante el espectro de RMN <sup>1</sup>H (Fig. 17) donde se observan las siguientes señales: un triplete a 1.29 ppm (J= 7.1 Hz) asignados a los protones del metilo enlazado al metileno, un singulete a 2.14 ppm asignados a los protones del metilo enlazado al ciclopropeno, un singulete en 2.24 ppm asignado al protón del metino, otro singulete se encontró a 4.161 ppm asignada a los protones del grupo C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (H<sub>a</sub>), un cuadruplete se encontró a 4.163 ppm (J= 7.47 Hz) asignada a los protones del metileno, se encontraron dos señales a 4.27 y 4.42 ppm asignadas a los protones del grupo C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> (H<sub>c</sub> y H<sub>b</sub>). En el espectro de RMN <sup>13</sup>C se observan las

las siguientes señales: a 10.39 ppm asignada al carbono del metilo enlazado al ciclopropeno, la señal en 14.45 ppm asignada al carbono del metilo enlazado al metileno, otra señal en 22.98 ppm asignada al carbono del metino, la señal en 59.99 ppm asignada al carbono del metileno, la señal encontrada en 68.97 ppm asignada a los carbonos del grupo  $C_5H_4$  ( $C_c$ ), la señal en 69.16 ppm asignada a los carbonos del grupo  $C_5H_5$  ( $C_a$ ), otra señal en 69.40 ppm asignada a los carbonos del grupo  $C_5H_4$  ( $C_b$ ), la señal encontrada en 71.32 ppm asignada al carbono ipso del grupo  $C_5H_4$  ( $C_d$ ), la señal en 100.53 ppm asignada al carbono de la doble ligadura enlazado al metilo, la señal encontrada en 103.60 ppm asignada al carbono de la doble ligadura enlazado al grupo  $C_5H_4$ , y finalmente la señal en 176.18 ppm asignada al carbono del carbonilo. Por último se confirmó por E.M. E.I.<sup>+</sup> el 1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropeno en cuyo espectro se observa el ion molecular a 310 m/z y el pico base en 281 m/z que corresponde a la pérdida de un etilo ( $[M-CH_2CH_3]^+$ ).

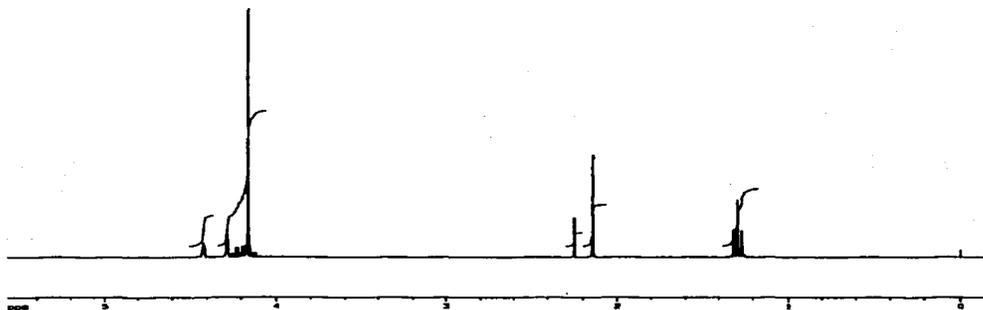
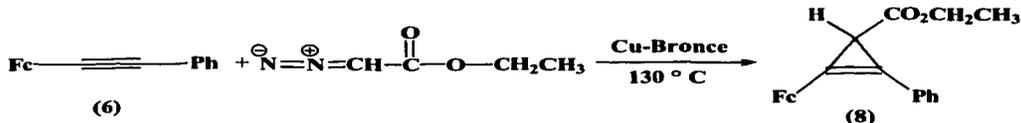


Figura 17. Espectro de RMN  $^1H$  1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropeno

### 1-FERROCENIL-2-FENIL-3-ETOXICARBONILCICLOPROPENO

A partir del fenil ferrocenil etinilo se sintetizo el 1-Ferrocenil-2-Fenil-3-Etoxicarbonilciclopropeno, a través del siguiente esquema de reacción.



Esquema 54.

En la síntesis del 1-Ferrocenil-2-Fenil-3-Etoxicarbonilciclopropeno, se colocaron 0.5 g del Fenil Ferrocenil Etinil y 0.0368 g de cobre-bronce, posteriormente a 130 ° C se adicionaron lentamente 0.3 mL de etil diazoacetato. Una vez concluida la reacción el producto se purificó por cromatografía en columna.

Una vez purificado el 1-Ferrocenil-2-Fenil-3-Etoxicarbonilciclopropeno se caracterizó con el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Fig. 18) se observan las siguientes señales: un triplete a 1.28 ppm ( $J= 7.1$  Hz) asignada a los protones del metilo enlazado al metileno, otra señal en 2.64 ppm asignada al protón del metino, la señal en 4.20 ppm asignada a los protones del grupo  $\text{C}_5\text{H}_5$  ( $\text{H}_a$ ), el multiplete encontrado en 4.21 ppm ( $J= 7.11$  Hz) asignada a los protones del metileno, dos señales se encontraron en 4.41 y 4.62 ppm asignados a los protones del grupo  $\text{C}_5\text{H}_4$  ( $\text{H}_c$  y  $\text{H}_b$ ), la señal en 7.40 ppm ( $J= 7.2$  Hz) corresponde a los protones para del grupo fenilo, la señal en 7.45 ppm ( $J= 7.1$  Hz) corresponde a los protones orto del grupo fenilo y por último a 7.54 ppm ( $J= 6.9$  Hz) corresponde al protón meta del grupo fenilo. En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  se observan las siguientes señales: a 14.47 ppm asignada al carbono del metilo enlazado al metileno, otra señal en

metileno, otra señal en 22.41 ppm asignada al carbono del metino, una señal en 60.30 ppm asignada al carbono del metileno, la señal en 69.51 ppm asignada a los carbonos del grupo  $C_5H_5$  ( $C_a$ ), otras señales se encontraron en 69.92 y 70.18 ppm asignadas a los carbonos del grupo  $C_5H_4$  ( $C_c$  y  $C_b$ ), la señal encontrada en 102.09 ppm asignada al carbono de la doble ligadura enlazado al fenilo, 107.45 ppm es asignada al carbono de la doble ligadura enlazado al grupo  $C_5H_4$ , la señal encontrada en 127.80 ppm asignada al carbono ipso del fenilo, otra señal en 128.23 ppm es asignada al carbono para del fenilo, la señal en 128.81 ppm asignada a los carbonos meta del fenilo, así como la señal en 128.98 ppm asignada a los carbonos orto del fenilo y por último la señal en 175.20 ppm corresponde al carbono del carbonilo.

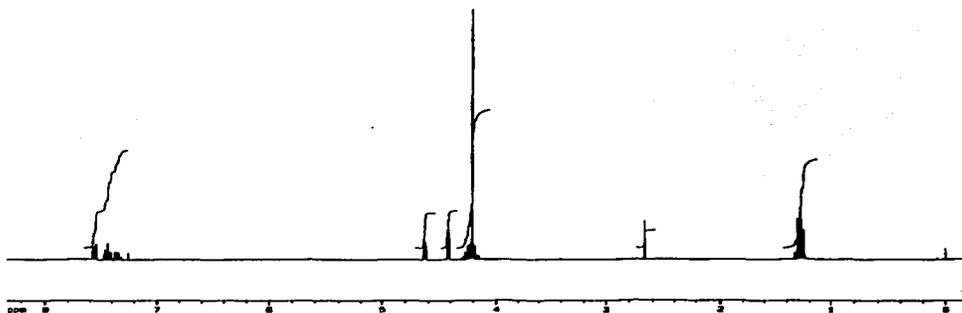


Figura 18. Espectro RMN  $^1H$  1-Ferrocenil-2-Fenil-3-Etoxicarbonilciclopropeno

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 5 CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron tres alquinos ferrocenilicos, Ferrocenil Acetileno, Metil Ferrocenil Etinilo y el Fenil Ferrocenil Etinilo, a uno de ellos se determinó su estructura por difracción de rayos-X. A partir de los datos de difracción de rayos- X, se determinó que la distancia intraatómica entre los carbonos donde se encuentra el triple enlace es de 1.18 Å.
2. A partir de los dos últimos alquinos ferrocenilicos mencionados en el punto uno, se realizaron estudios de reactividad con el etil diazoacetato, siendo el más reactivo el Metil Ferrocenil Etinilo.
3. Se sintetizaron por primera vez el 1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropeno y el 1-Ferrocenil-2-Fenil-3-Etoxicarbonilciclopropeno. Los cuales fueron identificados a través de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

## REFERENCIAS

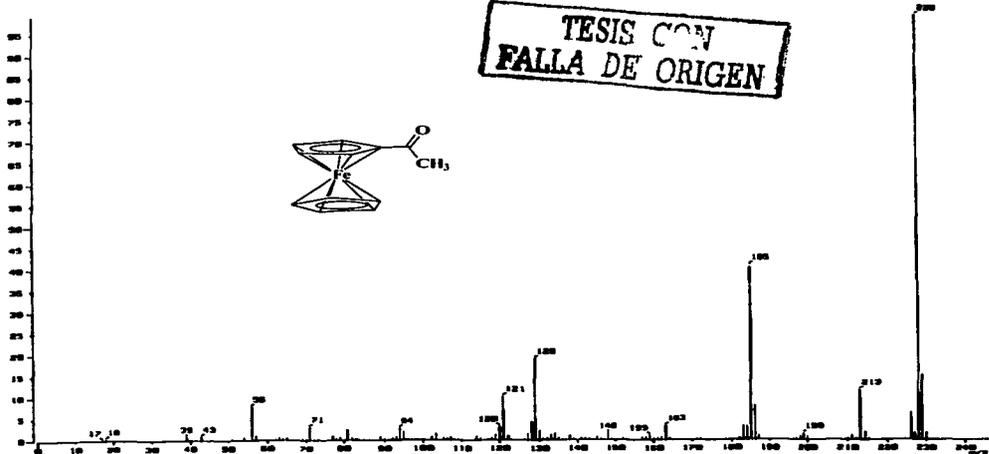
1. Kealy T. J., Pauson P. L. *Nature* , **1951**, 168, p. 1039.
2. Churchill R., Wormald J., *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, p. 1970.
3. Miller S., Tebboth J., Tremeine J., *J. Chem. Soc.* **1952**, p. 632.
4. Wilkinson G., Roseblum M., Whiting M., Woodward R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1952**, 74, p. 2125.
5. Woodward R., Roseblum M., Whiting M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1952**, 74, p. 3458.
6. Lentzner H., Watts W., *Chem. Comun.*, **1970**, p. 906.
7. Hayashi T., Cañeria K., Hagihara T., Kumada M., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, p. 113.
8. Hayashi T., Yamamoto A., Ito Y., *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, p. 99.
9. Jiang S., Yun X., *Chem. Abstr.*, **1988**, 108 105507.
10. Jiang S., Yun X., *Chem. Abstr.*, **1988**, 108, 100099.
11. Iwakura C., Kajiya Y., Yoneyama H., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1988**, p. 1019.
12. Kajdas C. Dabrowski R., Matvevskii R., Buyanovskii I., *Chem. Abstr.*, **1988**, 108, p. 2562.
13. Maass O., Russell J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1921**, 43, p. 1227.
14. Herbert H. Guest, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1928**, 50, p. 1744.
15. Hurd C., Meinert R., Spence L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1930**, 52, p. 1139.
16. Bachman B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1935**, 57, p. 1088.
17. Vaughn T., Nieuwland J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1934**, 56, p. 1207.
18. Hendrickson J., Sufrin J., *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 17, p. 1513.
19. Villieras J., Perriot P., Normant J., *Synthesis Comm.* **1979**, p. 502.
20. Muller S., Liepold B., Roth G., Bestmann H., *Synlett*, **1996**, p. 521.
21. Tsuji J., Kezuka H., Toshida Y., Takayanagi H., Yamamoto K., *Tetrahedron* , **1983**, 39, p. 3279.
22. Abraham E., Suffert J., *Synlett*, **2002**, p. 328.
23. Renard D., Rezaei H., Zard S., *Synlett*, **2002**, p. 1257.
24. Brannock K., Burpitt R., Thweatt J., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 28, p. 1462.

25. Stephens R., Castro C., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 28, p. 3313.
26. Danheiser R., Gee S., *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, p. 1674.
27. Alami M., Ferri F., Linstrumelle G., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, p. 6403.
28. Huang X., Wang J., *Synthesis Comm.*, **2000**, p. 9.
29. Allen F., Lommerse P., Hoy V., Howard J., Desirar G., *Acta Crystallogr. Sect. B: struct. Sci.*, **1996**, p. 734.
30. Binger P., Wedemann P., Goddard R., Brinker U., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, p. 6462.
31. Freundler M., *Bull. Soc. Chim. France*, **1897**, 17, 609.
32. Breslow R., Winter R., Battiste M., *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, p. 415.
33. Kohler E., Darling S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1930**, 52, p. 1174.
34. Carter F., *Chem. Rev.*, **1964**, 64, p. 497.
35. Dehmlow E., *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 27, p. 2317.
36. Breslow R., Peterson R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1960**, 82, p. 4426.
37. Birchall J., Burger K., Haszeldine R., Nova S., *J. Chem. Soc. Perkins Trnas.*, **1981**, p. 2080.
38. Komatsu K., Tomioka I., Okamoto K., *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, p. 947.
39. Zimmerman H., Hovey M., *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, p. 2331.
40. Chan T., Massuda D., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 39, p. 3383.
41. Baird M. Nethercoot W., *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, p. 605.
42. Baird M. Buxton S. Whitley J., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, p. 1509.
43. Wiberg K. Bonneville G., *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, p. 5385.
44. Hopt H., Schulenburg W., Wals R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, p. 381.
45. Surette J., Laine G., Singer R.D., *Chem. Commun*, **1996**, 2753-2754.
46. Rosenblum M., Brawn N., Papenmeir J., Applebaum M., *J. Organomet. Chem.*, **1966**, 6, 173-180.
47. Doisneau G., Balavoine G., Fillebeen-Khan T., *J. Organomet. Chem*, **1992**, 425, 113-115.
48. Stepnicka P., Gyepes R., Cisarova I., *Organometallics*, **1999**, 18, 627-633.

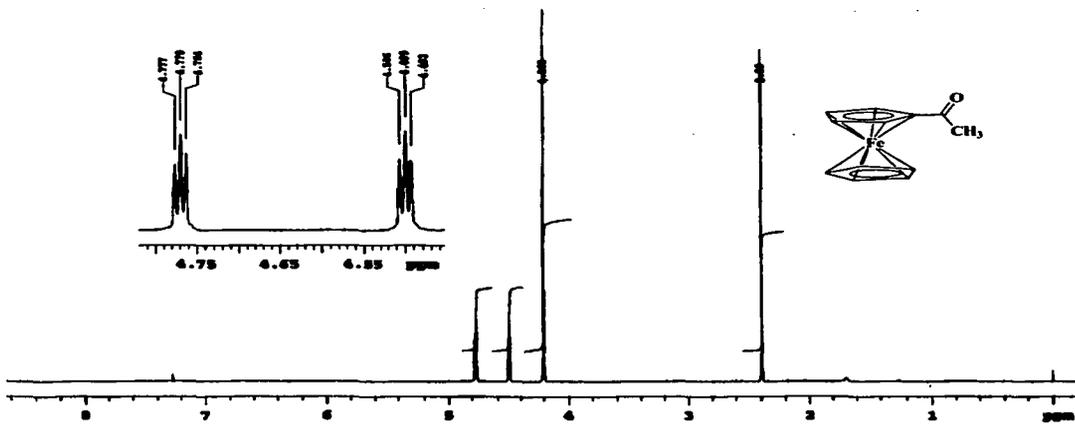
49. Gensler W., Floyd B., Yanak R., Pober K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2472.
50. Williams J., Sgoutas D., *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 3064.
51. Pauling L., Springall H., Palmer K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1939**, 61, p. 927.

## **APÉNDICE**

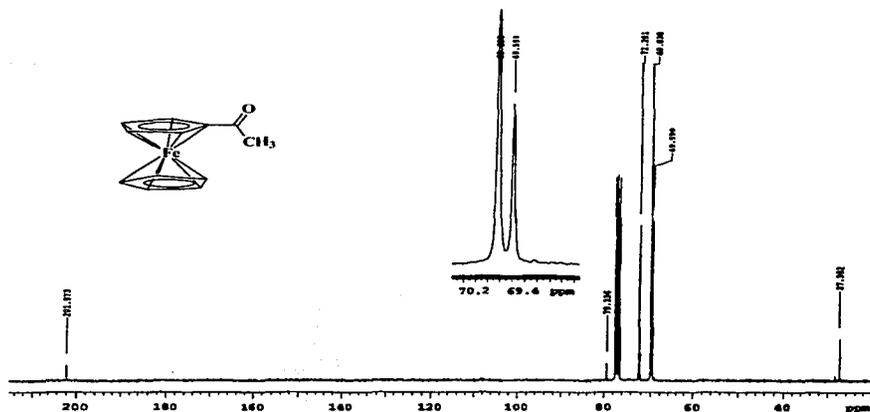
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



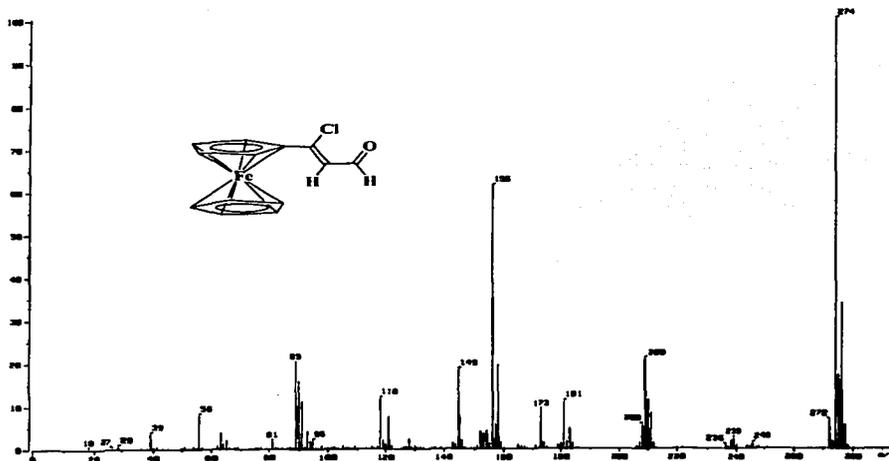
Espectro 1. Acetilferroceno E.M. E.I.<sup>+</sup>.



Espectro 2. Acetilferroceno RMN <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz

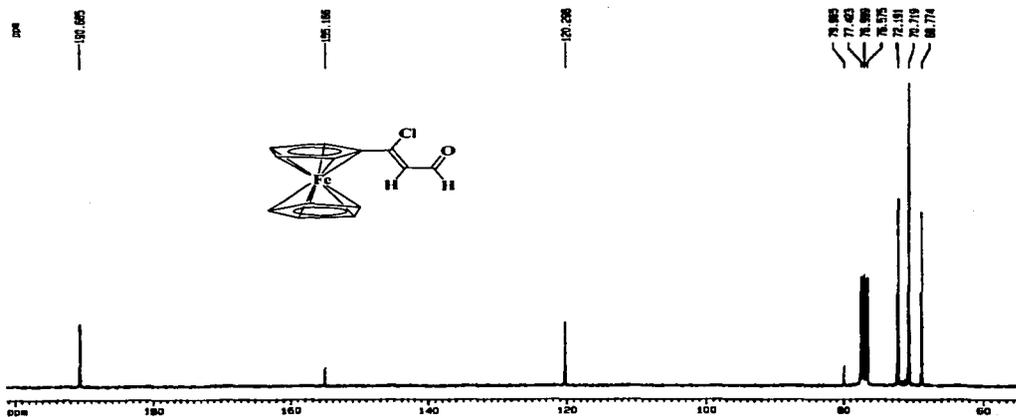


Espectro 3. Acetilferroceno RMN  $^{13}\text{C}$  CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz

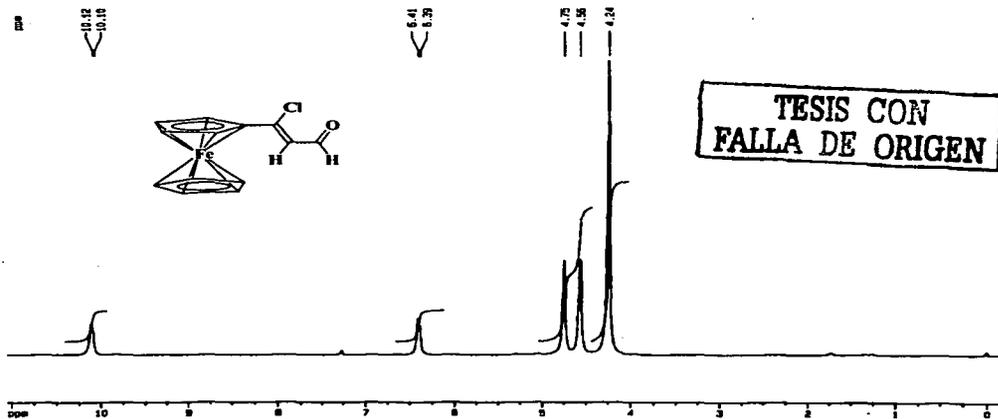


Espectro 4. 2-Formil-1-Clorovinilferroceno E.M. E.I.<sup>+</sup>.

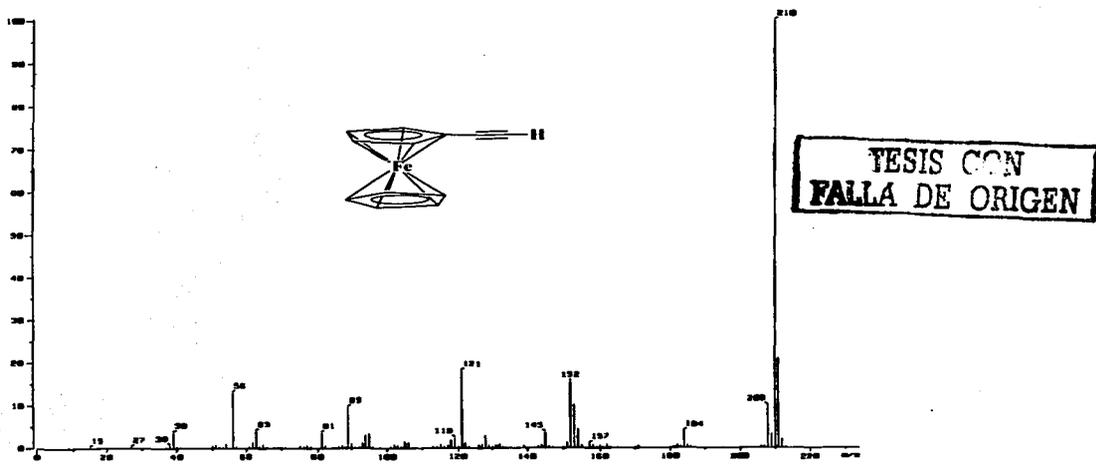
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



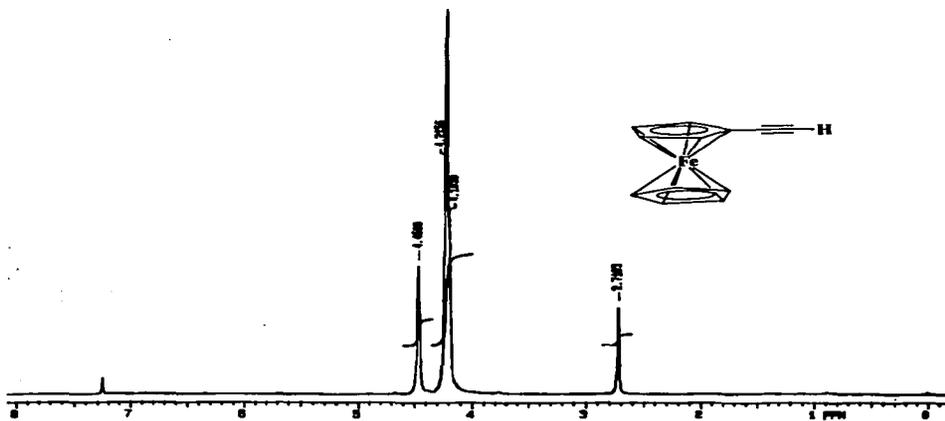
Espectro 5. 2-Formil-1-Clorovinilferroceno RMN  $^{13}\text{C}$   $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz



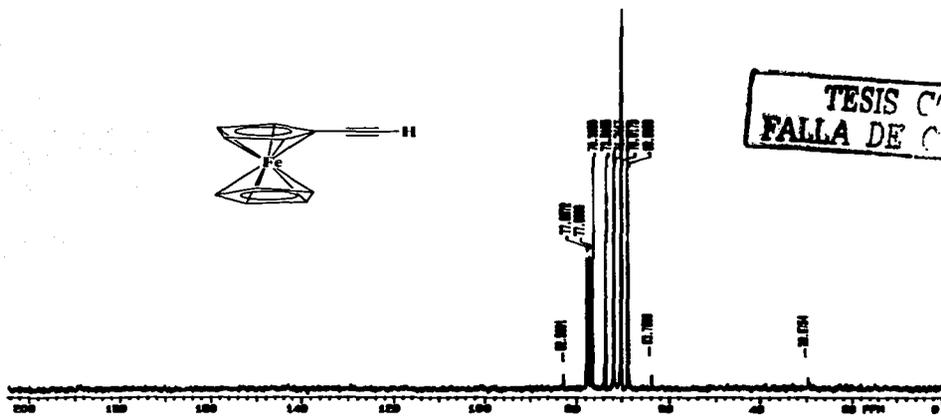
Espectro 6. 2-Formil-1-Clorovinilferroceno RMN  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz



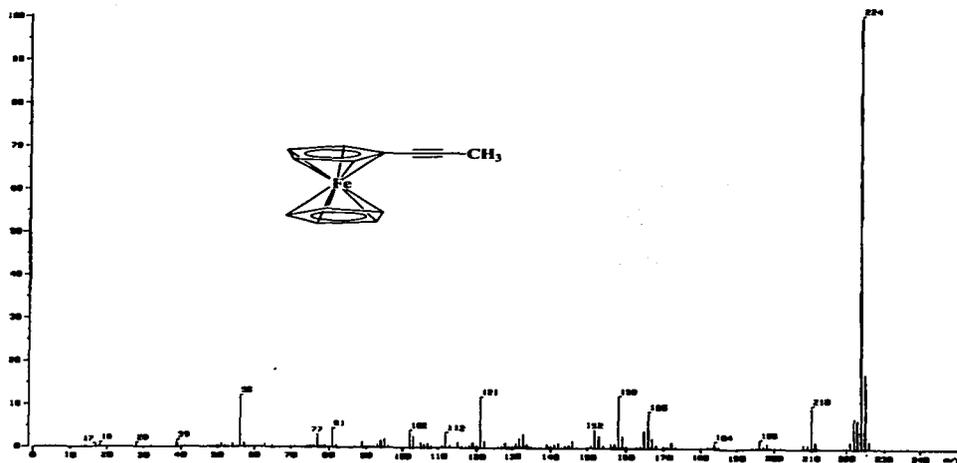
Espectro 7. Ferrocenil Acetileno E.M. E.I.<sup>+</sup>



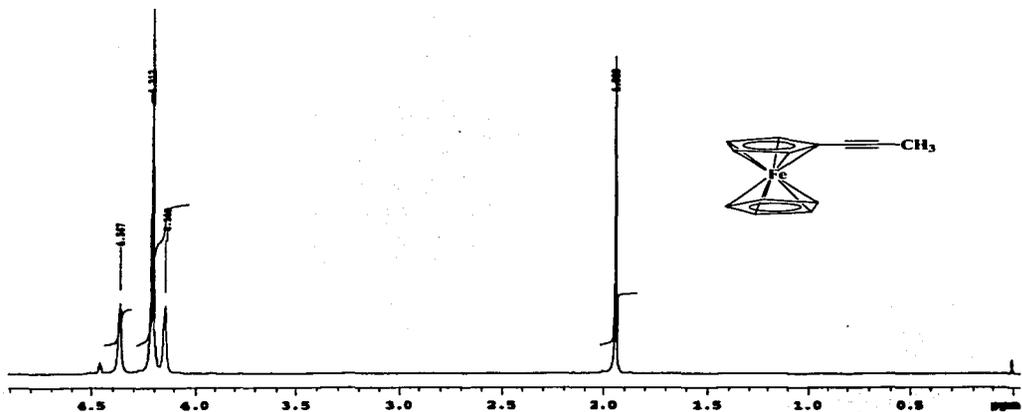
Espectro 8. Ferrocenil Acetileno RMN <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz



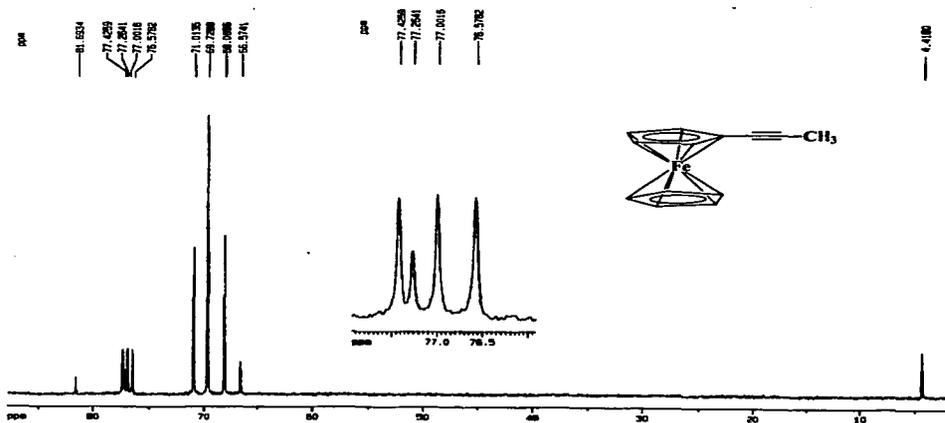
Espectro 9. Ferrocenil Acetileno RMN  $^{13}\text{C}$   $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz



Espectro 10. Metil Ferrocenil Etinilo E.M. E.I. \*

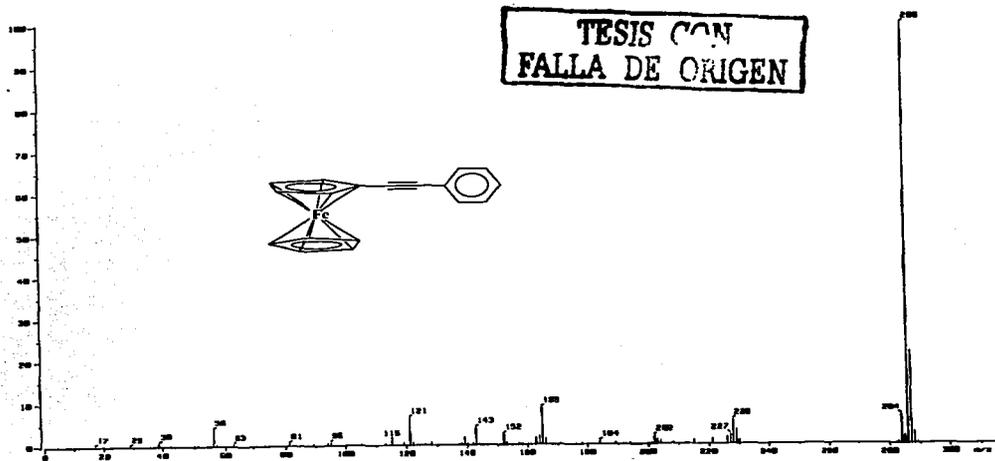


Espectro 11. Metil Ferrocenil Etinilo RMN  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz

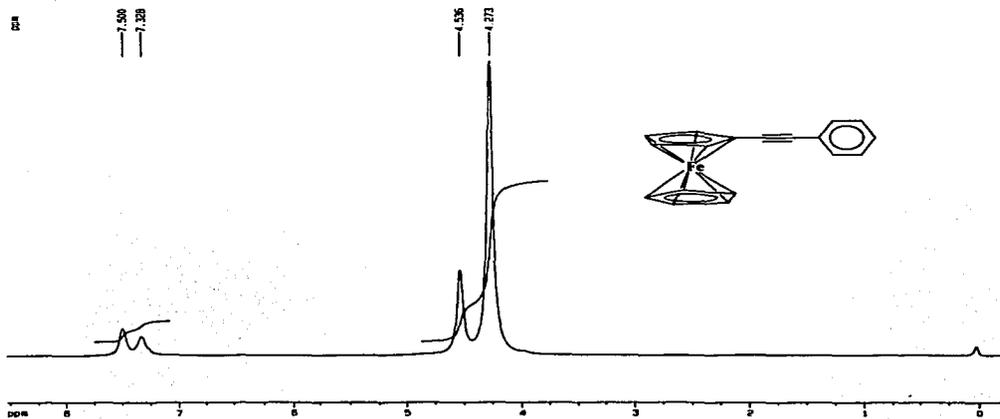


Espectro 12. Metil Ferrocenil Etinilo RMN  $^{13}\text{C}$   $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz

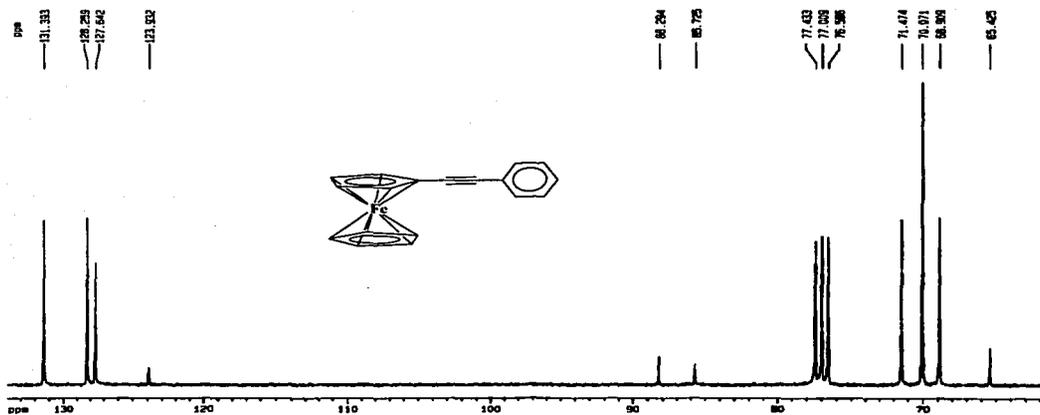
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



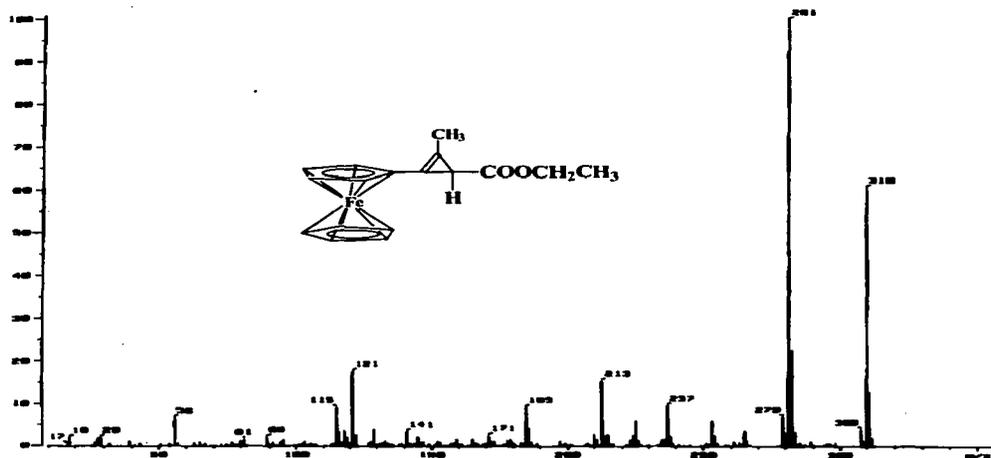
Espectro 13. Fenil Ferrocenil Etinilo E.M. E.I.<sup>+</sup>



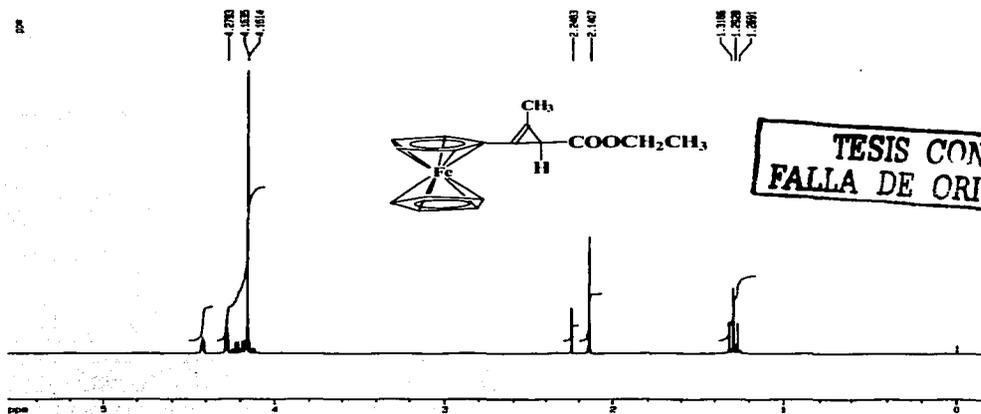
Espectro 14. Fenil Ferrocenil Etinilo RMN <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz



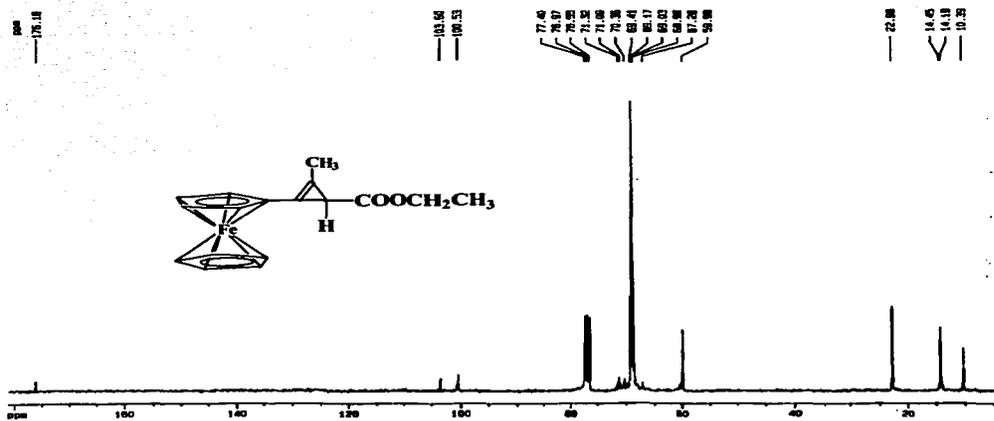
Espectro 15. Fenil Ferrocenil Etilino RMN  $^{13}\text{C}$   $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz



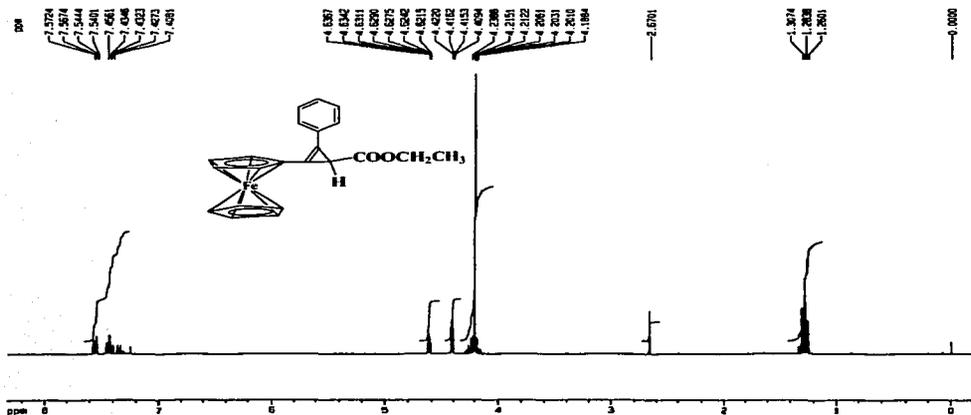
Espectro 16. 1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropeno E.M. E.I.\*.



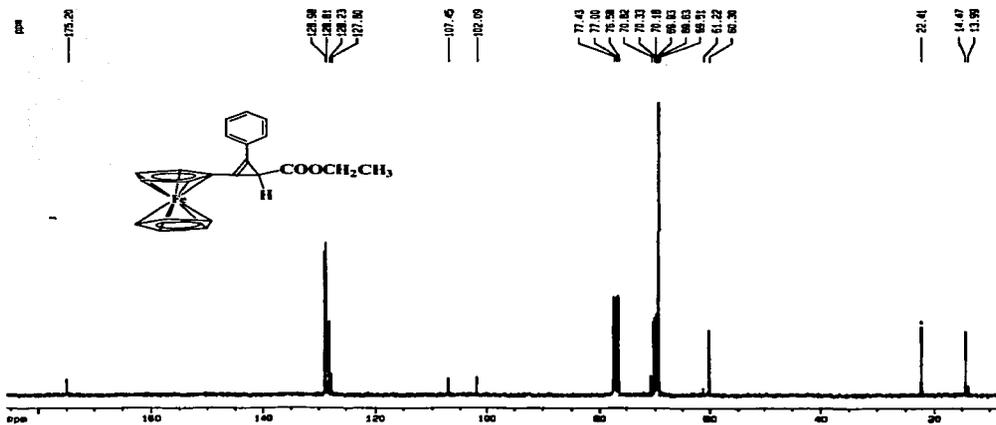
Espectro 17. 1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropeno RMN  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ , 300MHz



Espectro 18. 1-Ferrocenil-2-Metil-3-Etoxicarbonilciclopropeno RMN  $^{13}\text{C}$   $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz



Espectro 19. 1-Ferrocenil-2-Fenil-3-Etoxicarbonilciclopropeno RMN <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz



Espectro 20. 1-Ferrocenil-2-Fenil-3-Etoxicarbonilciclopropeno RMN <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN