

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE (ETOXI)(FERROCENIL)METILIDEN
PENTACARBONILTUNGSTENO (0) Y SU REACTIVIDAD
CON DIAMINAS Y AMINOALCOHOLES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

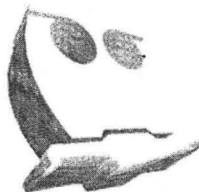
Q U Í M I C O

P R E S E N T A

ADRIÁN REYES MARTÍNEZ



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA
MÉXICO, D.F., 2005.



m. 341896



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.

Jurado asignado:

Presidente Prof. Helio Flores Ramírez.
Vocal Prof. José Manuel Méndez Stivalet.
Secretario Prof. José Guadalupe López Cortés.
1er. Suplente Prof. Juventino García Alejandre.
2º. Suplente Prof. Bernardo Antonio Frontana Uribe.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio No. 4 de Inorgánica, Instituto de Química.



Asesor
Dr. José Guadalupe López Cortés.



Supervisor técnico
Ma. Del Carmen V. Ortega Alfaro.



Sustentante
Adrián Reyes Martínez.

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

NOMBRE: Adrián Reyes Martínez

FECHA: 10-03-05

FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

A Karina, que me ha dado inspiración y que por sus cualidades completó mi vida, por ser una impulsora y compañía excelente en la vida.

A mis padres, Ofelia Martínez Anaya e Hipólito Reyes Segura que lograron con su trabajo y esfuerzo mi formación personal y profesional.

A mis hermanos, que siempre han estado incondicionalmente apoyando a su hermano menor.

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano, por arroparme e incluirme en su equipo de trabajo, completar mi formación profesional y ser un ejemplo a seguir.

Al Dr. José Guadalupe López Cortés, Dra. Ma. Del Carmen V. Ortega Alfaro, quienes con su paciencia, experiencia y entrega invaluable hicieron posible la concretación de este trabajo y al resto de compañeros del laboratorio de Inorgánica 4 por tener tanta paciencia al enseñarnos algo cada día.

A todas las personas que de alguna manera contribuyeron a mi formación durante el transcurso de mi carrera.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2	
OBJETIVOS	2
CAPÍTULO 3	
ANTECEDENTES	3
3.1 FERROCENO	4
3.2 PROPIEDADES FÍSICAS	5
3.3 ESTRUCTURA Y ENLACE	6
3.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL FERROCENO	7
3.5 REACTIVIDAD	9
3.6 APLICACIONES	13
3.7 CARBENOS	14
3.8 ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN	14
3.8.1 CARBENOS ORGÁNICOS	14
3.8.2 COMPLEJOS METAL CARBENO	15
3.8.3 COMPLEJOS METAL ALQUILIDENOS	19
3.9 SÍNTESIS DE COMPLEJOS CARBÉNICOS DE FISCHER	20
3.10 REACTIVIDAD	21
3.11 PREPARACIÓN DE AMINOCARBENOS	22
3.12 APLICACIONES	25

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS Y APARATOS	27
4.2 METODOLOGÍA GENERAL	28
4.3 RESUMEN ESPECTROSCÓPICO	31

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE (ETOXI)(FERROCENIL)METILIDEN PENTACARBONILTUNGSTENO (0)	36
5.2 REACCIÓN DEL (ETOXI)(FERROCENIL)METILIDEN PENTACARBONILTUNGSTENO (0) FRENTE A AMINAS Y AMINOALCOHOLES.	39

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES	49
---------------------	-----------

REFERENCIAS	50
--------------------	-----------

APÉNDICE	53
-----------------	-----------

1. INTRODUCCIÓN

El descubrimiento del ferroceno en la década de los 50's abrió una importante gama de posibilidades en la síntesis de compuestos organometálicos, actualmente existe una variedad muy amplia de compuestos ferrocénicos los cuales por su versatilidad poseen un gran número de aplicaciones en áreas como; la síntesis de polímeros, la electroquímica, la catálisis asimétrica, la medicina entre otras.

Asi mismo, una clase de complejos organometálicos de gran importancia son los carbenos de Fischer, dado que presentan una gran variedad de reacciones químicas, encontrándose una amplia aplicación de estos compuestos, como catalizadores en diferentes reacciones y sobre todo como sintones para la preparación de moléculas orgánicas. Existen diferentes métodos para la síntesis de carbenos, siendo E. O. Fischer quien en 1967 sintetizara el primero de este tipo de compuestos, el pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno] de tungsteno (0).

El trabajo a realizar, en esta tesis puede clasificarse dentro del área de la química organometálica y consta como primera parte de la formación de un nuevo carbeno de Fischer que contenga el fragmento carbénico unido directamente a la unidad ferrocénica. Dadas las bien conocidas aplicaciones de los compuestos aminocarbénicos, sobre todo en lo concerniente a reacciones de cicloadición y catálisis asimétrica, se proseguirá con la sustitución nucleofílica por diferentes aminas del grupo etoxilo de dicho carbeno y posteriormente los diferentes compuestos aminocarbénicos, se caracterizarán mediante las herramientas espectroscópicas comunes (IR, espectrometría de masas, RMN de ^1H y de ^{13}C) y de ser posible por difracción de RX.

1. OBJETIVOS

- Sintetizar un nuevo Etoxicarbeno del tipo Fischer, que contenga una unidad ferrocénica unida directamente al fragmento carbénico.
- Efectuar la reacción de sustitución nucleofílica del grupo etoxilo del etoxiferrocenilcarbano de Fischer por algunas diaminas y aminoalcoholes.
- Caracterizar los productos de reacción mediante las siguientes técnicas espectroscópicas: Infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C .

3. ANTECEDENTES

El campo en el cual se enmarca este trabajo de tesis es la Química Organometálica. Un compuesto organometálico es un compuesto de coordinación en el que existe al menos un enlace entre un átomo de carbono y un metal, la naturaleza del enlace puede ser iónica o covalente y la carga puede estar localizada o deslocalizada entre los átomos de carbono del grupo orgánico y el átomo metálico.

La importancia y el gran número de aplicaciones del ferroceno y sus derivados en el campo de la química, se debe a sus propiedades y a su estabilidad. Es bien conocida la estructura tipo sándwich de este compuesto y sus propiedades electroquímicas, pero entre el gran número de aplicaciones en las que se utiliza el ferroceno cabe destacar su utilización en catálisis homogénea,¹ óptica no lineal,² polímeros³ y cristales líquidos⁴ entre otras.

Se conocen actualmente un cierto número de compuestos "sandwich" mixtos, por ejemplo se han preparado todos los compuestos análogos para la primera serie de transición, siendo su obtención ejemplo de la imaginación que se pone en juego al desarrollar métodos de síntesis en química organometálica⁵ (Figura 1).

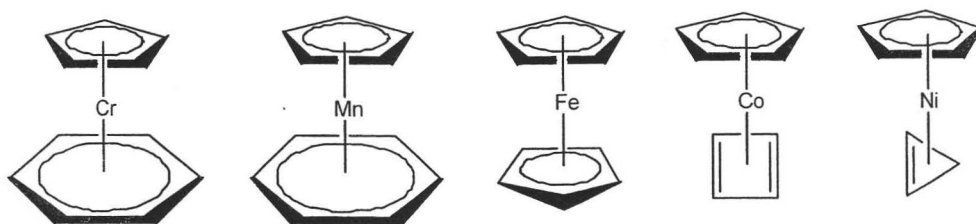
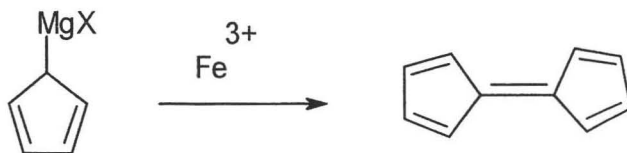


Figura 1.

3.1 FERROCENO

El *bis*(η^5 -ciclopentadienil)hierro(II) comúnmente conocido como ferroceno, se descubrió y sintetizó por primera vez a mediados del siglo pasado por Kealy y Pauson⁶ en 1951 al intentar preparar dihidrofulvaleno por medio de la oxidación del Grignard del ciclopentadienilo (Esquema 1), proponiéndose una estructura incorrecta para el ferroceno (figura 2).



Esquema 1.

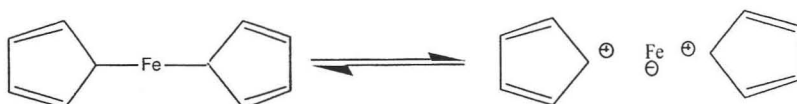


Figura 2.

Miller, Tebboth y Tremeine en 1952⁷ por su parte lograron la síntesis del ferroceno al hacer reaccionar los vapores del ciclopentadieno con hierro a una temperatura de 300°C (Esquema 2).



Esquema 2. Otras síntesis de ferroceno.

Wilkinson⁸ y Ernest Fischer^{17b)}, de forma independiente, en un trabajo que les valió el Premio Nobel de Química en 1973 propusieron la actual estructura del ferroceno (Figura 3). La estructura fue esclarecida por evidencia experimental mediante sus espectros de absorción de infrarrojo, ultravioleta y el momento dipolar.

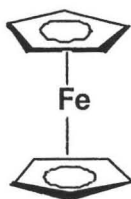


Figura 3. Estructura de ferroceno.

El ferroceno fue el primer derivado organometálico de hierro y su excepcional estabilidad causó considerable expectación, la molécula de ferroceno es considerada como un sistema aromático parecido al benceno, debido a este hecho y a que participa en reacciones muy parecidas a las moléculas aromáticas, fue de los primeros complejos en ser llamado metaloceno.

3.2 PROPIEDADES FÍSICAS:

Un discípulo de Wilkinson, Francis A. Cotton haría sus tesis de posgrado sobre el ferroceno y estudiaría teóricamente sus propiedades, las propiedades físicas del ferroceno nos muestran cristales de color anaranjado, peso molecular de 186.04 uma, un punto de fusión de 173°C, sublima a los 100°C, es soluble en disolventes orgánicos como éter, benceno, alcohol y es insoluble en agua, es estable a temperaturas y presiones normales e inestable al calor excesivo arriba de los 470°C y a oxidantes fuertes como el ácido sulfúrico (oxidado adquiere un color azul verdoso), pero puede ponerse a ebullición en HCl concentrado o en sosa cáustica al 10% sin descomponerse.⁹

3.3 ESTRUCTURA Y ENLACE:

Mapas de densidad electrónica han mostrado claramente la presencia de anillos ciclopentadienilo de simetría aproximadamente pentagonal, las distancias de enlace C-C y Fe-C son cercanas a 1.4 y 2.05 Å respectivamente y los átomos de Fe se ubican como centros de simetría molecular.

Los dos grupos ciclopentadienilo pueden encontrarse en dos configuraciones diferentes, eclipsados o alternados, en un principio se pensó que la configuración alternada era consecuencia de una interacción C-C e H-H entre los dos anillos, pero se ha encontrado que en fase gaseosa, el ferroceno tiene la configuración eclipsada y una barrera de rotación de 4 ± 1 KJ/mol, lo que da libertad de giro a los anillos.¹⁰ En el estado sólido, en cambio, los anillos de ciclopentadienilo de ferroceno están alternados, mientras que los de rutenoceno y osmoceno están eclipsados (Figura 4).

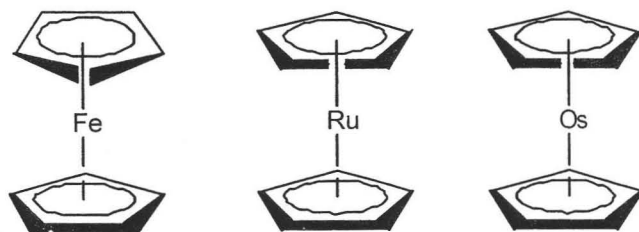


Figura 4. Estructuras de ferroceno, rutenoceno y osmoceno respectivamente.

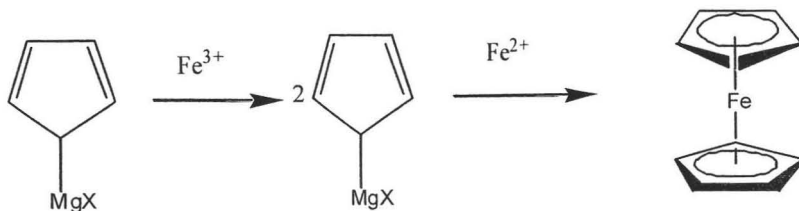
Estos arreglos son aparentemente el resultado de fuerzas de empaquetamiento del cristal, por que la barrera de rotación de los anillos del ferroceno, medidos en fase gaseosa,

es un poco menor a ~ 1 Kcal. Hay suficiente evidencia de que los anillos rotan libremente cuando el ferroceno y sus derivados se encuentran en solución.

Las propiedades electroquímicas del ferroceno ayudan a comprender el tipo de enlace de la molécula, por ejemplo cuando se pierde un electrón se da una coloración azul-verde profunda, ión ferrocinio paramagnético. Esta reacción redox es reversible química y electroquímicamente, el potencial muestra sensibilidad a la naturaleza de los sustituyentes ya que los grupos más electronegativos hacen el ión ferrocinio más fácil de reducir (el potencial estándar crece) el potencial estándar por reducción del ión ferrocinio no sustituido, es algo menos positivo que aquel del par Fe(III)/Fe(II) en solución acuosa (+0.77 V). Este hecho implica que el electrón involucrado en el par FeH^+/FeH está en un orbital molecular con algún carácter de ligante pero localizado a lo largo del átomo de Fe.⁹

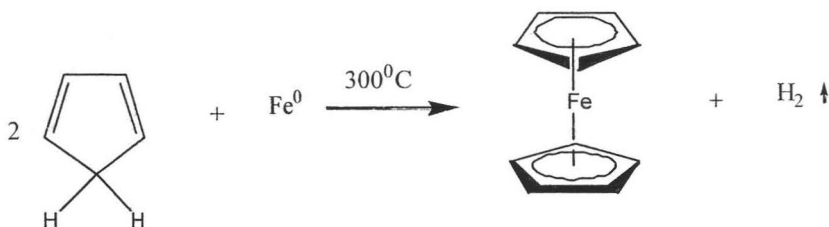
3.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL FERROCENO:

La síntesis de compuestos tales como el ferroceno, ha sido quizás el desarrollo de mayor importancia en el campo de la química organometálica ya que este tipo de compuestos han permitido la exploración extensa de su química.⁵ En el esquema 3 se presenta la primera síntesis del ferroceno, en donde el ión férrico se reduce al ión ferroso para formar el ferroceno.



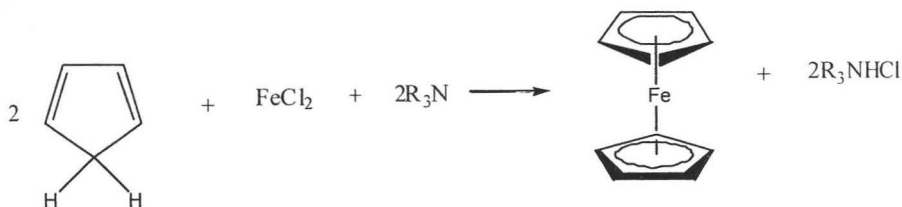
Esquema 3. Primera síntesis de ferroceno.

Tiempo después, se realizó la síntesis del ferroceno usando el reactivo de Grignard del ciclopentadienilo, o sales de ciclopentadienuro de metales alcalinos. Casí al mismo tiempo, se reportó de igual manera la síntesis de ferroceno a partir de Fe^0 , el cual reacciona directamente con el ciclopentadieno a altas temperaturas (Esquema 4).



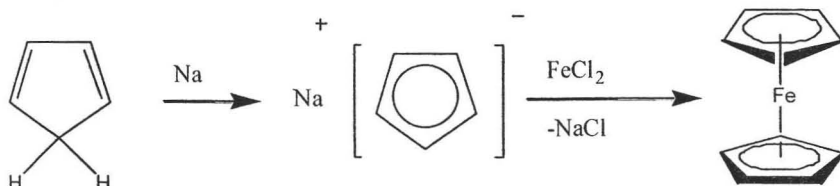
Esquema 4. Síntesis de ferroceno a partir de Fe^0 y ciclopentadieno a altas temperaturas.

El uso de aminas facilita la eliminación del protón del ciclopentadieno, promoviendo la formación de ferroceno a partir del cloruro ferroso a bajas temperaturas (Esquema 5).



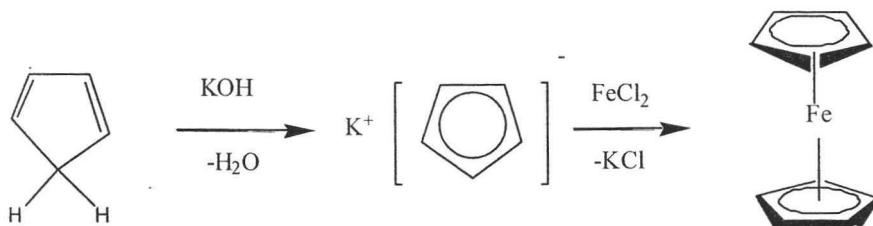
Esquema 5. Síntesis de ferroceno mediante el uso de aminas.

El ciclopentadienuro sódico es un reactivo común para la preparación de complejos tipo sandwich, el cual puede ser preparado por la acción de sodio sobre ciclopentadieno, de este modo el ciclopentadienuro sódico reacciona con los haluros metálicos para formar metalocenos¹¹ (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis de ferroceno mediante la acción del sodio sobre el ciclopentadieno.

Como una alternativa en el laboratorio el ferroceno puede ser preparado por reacción de hidróxido potásico con ciclopentadieno para formar ciclopentadienuro potásico, que reacciona con cloruro ferroso obteniéndose ferroceno, el cual puede ser purificado por sublimación (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis de ferroceno por reacción de potasa con ciclopentadieno y cloruro ferroso.

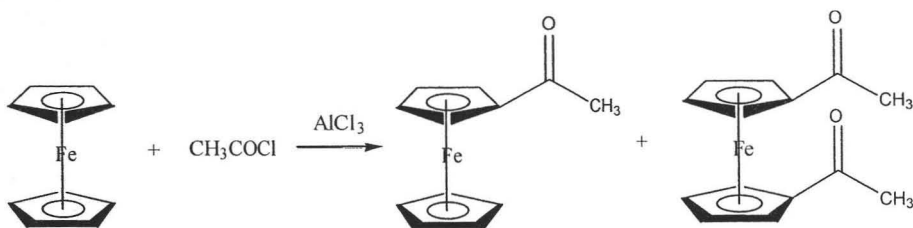
3.5 REACTIVIDAD:

Todos los metallocenos neutros son sublimables y solubles en disolventes orgánicos, en general se comportan como compuestos covalentes. El ferroceno es suficientemente estable para sobrevivir en diversas condiciones de reacción y sus reacciones pueden considerarse como típicas de los anillos ciclopentadienilo (Cp) coordinados. Los ligandos Cp exhiben una química propia de anillos aromáticos, siendo el ferroceno más reactivo que el benceno frente a la sustitución electrofílica aromática y gran parte de su química o la de

sus derivados puede predecirse sobre esta base. Sin embargo, hay ciertas excepciones a esta generalización, debido a que el metal posee una clara influencia en las sustituciones que tienen lugar sobre los anillos, las reacciones más comunes e importantes del ferroceno son los siguientes.^{5,12}

1.- Acetilación

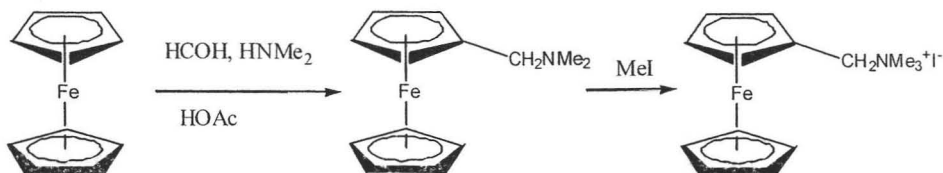
Esta reacción es importante históricamente porque estableció por primera vez el carácter aromático del ferroceno. Esta transformación es catalizada por cualquier ácido de Lewis, muy frecuentemente por AlCl_3 y el H_3PO_4 y produce los correspondientes productos mono- y 1,1-disustituídos, formándose este último en cantidades muy pequeñas¹³ (Esquema 8).



Esquema 8. Reacción de acetilación de ferroceno.

2.- Aminometilación

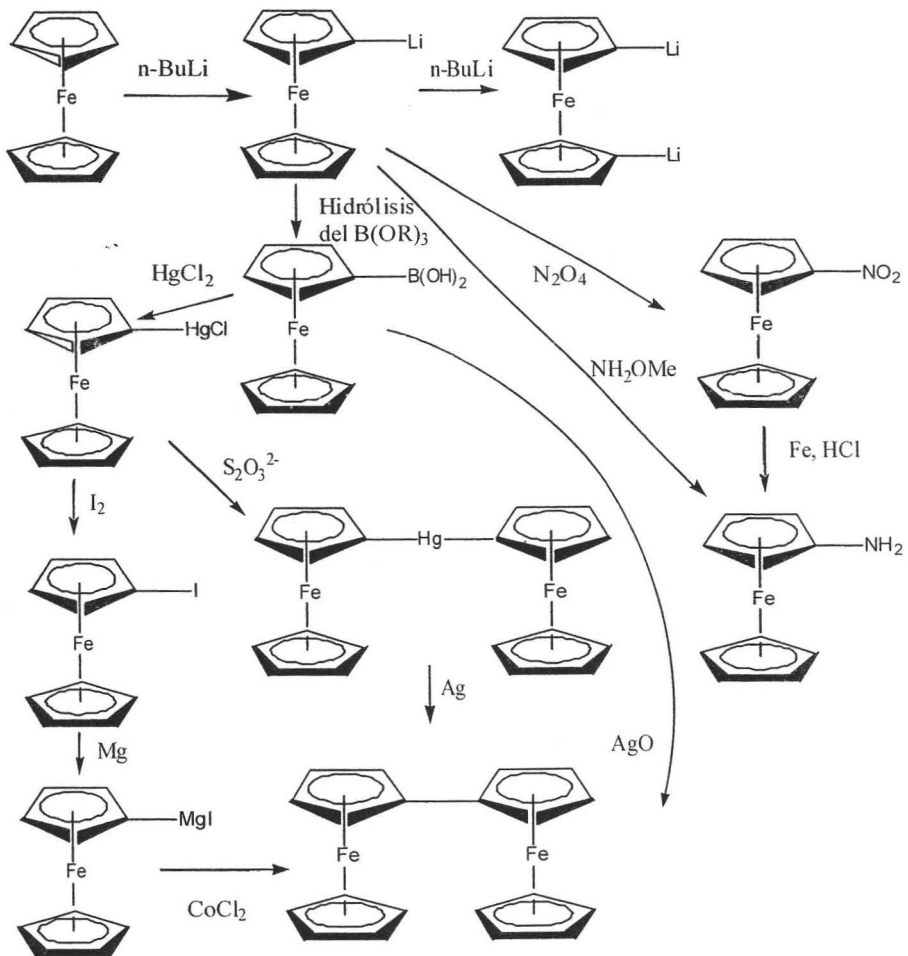
El ferroceno reacciona con la dimetilamina y el formaldehído mediante una reacción de Mannich obteniéndose el dimetilaminometilferroceno, compuesto que es precursor de un gran número de derivados (Esquema 9).



Esquema 9. Reacción de aminometilación.

3.-Metalación

El litioferroceno¹⁴ y el cloromercuriferroceno, son dos compuestos organometálicos fáciles de preparar, que se usan ampliamente como intermediarios en la preparación de otros compuestos ferrocénicos (Esquema 10).



Esquema 10. Reacciones de Metalación.

4.- Nitración y halogenación;

La introducción directa de grupos NO_2 o X_2 (halógeno) en el ferroceno no es posible dado que el metalloceno se oxida a ión ferrocenio o se transforma en otros productos de degradación, por esto los productos nitro y haloderivados deben prepararse utilizando como intermediarios los productos metalados, mencionados anteriormente.

3.6 APLICACIONES

Los compuestos ferrocénicos tienen mucha importancia por la gran cantidad de aplicaciones que puede darseles, gracias a su gran estabilidad y a sus propiedades estructurales y electrónicas, algunas de las áreas en donde se utiliza el ferroceno y sus derivados son, en la química de materiales,¹⁵ en óptica no lineal,² en electroquímica,¹⁶ en catálisis,¹⁷ entre otras. Además, debido a la relativa facilidad para funcionalizar el ferroceno, este es atractivo para sintetizar diversos compuestos con sustituyentes distintos.

Algunos derivados del ferroceno poseen actividad biológica,¹⁸ por lo que actualmente se hacen intensos estudios para determinar sus propiedades bioquímicas como biosensores.¹⁹ Como es conocido, un biosensor es una herramienta o sistema analítico compuesto por un material biológico inmovilizado (tal como una enzima, anticuerpo, célula entera, orgánulo o combinaciones de los mismos), en íntimo contacto con un sistema transductor adecuado que convierta la señal bioquímica en una señal eléctrica cuantificable. Se ha demostrado que intermediarios naturales, como los citocromos, promueven el paso de los electrones, la clave en la construcción de este tipo de biosensores es facilitar la transferencia de los electrones generados por una enzima óxido-reductasa (o un sistema enzimático) a la superficie del electrodo, es por esto que uno de los más recientes y prometedores transportadores de electrones es el ferroceno y sus derivados.

3.7 CARBENOS

Una propiedad de los metales de transición de la cual nos valemos por su importancia es la habilidad para estabilizar moléculas de tiempo de vida media corto (carbocationes, radicales libres, nitrenos, carbenos, etc.), un caso especial de estas entidades son los carbenos, ya que, cuando se encuentran como “ligantes” en compuestos de coordinación se alcanzan dos grandes ventajas:

- * La primera, es que esta molécula reactiva, puede ser caracterizada y estudiada como ligante de un complejo estable y facilita en gran medida su manipulación para elucidar su estructura mediante espectroscopia, así como el mecanismo con el que actúan.
- * La segunda, es que el fragmento metálico se puede considerar como un grupo protector, ya que, a menudo puede eliminarse cuando se desea.

La química de los complejos carbénicos ha crecido desde los primeros informes reportados por Fischer,²⁰ hasta darnos la posibilidad de usarlos como sintones en síntesis orgánica.²¹

3.8 ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN

3.8.1 CARBENOS ORGÁNICOS

Los carbenos orgánicos son intermediarios de reacción en los cuales el átomo de carbono no posee carga, dicho átomo se encuentra enlazado a dos sustituyentes (X y Y) y en los orbitales restantes. Comúnmente los carbenos pueden encontrarse en estado singulete, estructura semejante a un carbanión o en estado triplete, estructura similar a un radical libre (Figura 5).



Figura 5.

El comportamiento químico de los carbenos orgánicos depende de la energía relativa de los diferentes estados en que se encuentre, de los sustratos y del método de generación. Estos compuestos son usados en síntesis orgánica, particularmente en la formación de anillos de tres miembros. Dichos compuestos se pueden obtener mediante diazocompuestos, cetonas e hidrazonas,²² a partir de la inducción en condiciones térmicas o fotoquímicas y a partir de compuestos metálicos.²³

3.8.2 COMPLEJOS METAL-CARBENO:

Surgen del resultado de la combinación de un carbeno orgánico y de un fragmento metálico (Figura 6); las propiedades químicas de los complejos carbénicos dependen de dos factores fundamentalmente:

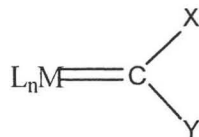


Figura 6. Estructura general de un carbeno metálico.

Primero, de la naturaleza de los sustituyentes sobre el átomo de carbono divalente y en segundo lugar de la estructura del fragmento metálico, la naturaleza del metal, estado de oxidación, etc. Los complejos carbénicos, en los cuales un carbeno está estabilizado por un metal de transición pueden ser divididos en dos clases: los metal-carbeno conocidos por

carbenos de Fischer^{21a)} y los metal-alkilideno, o carbenos de Schrock aunque también se representan por los complejos carbénicos de Grubbs y de Osborn,²³ (Figura 7).

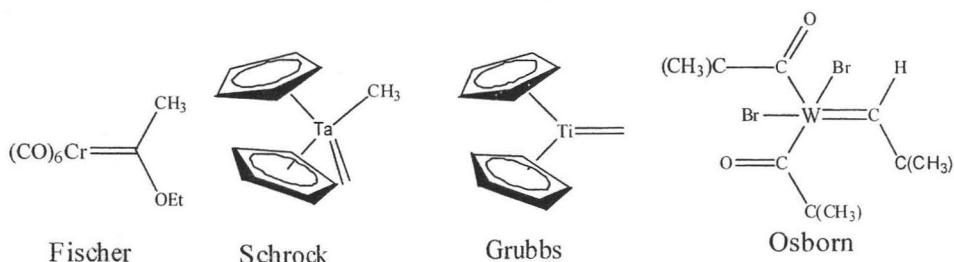


Figura 7. Ejemplos de estructuras de los carbenos de Fischer, Schrock, Grubbs y Osborn.

El típico representante de los carbenos de Fischer es el pentacarbonil(metoxi)(fenil)carbeno de cromo (0), primer complejo carbénico que fue caracterizado por difracción de rayos X. Se considera que el carbono carbénico de la figura 8 tiene una hibridación sp^2 , las distancias entre sus sustituyentes especialmente los heteroátomos son mas cortas en comparación a los enlaces simples. Estos compuestos implican la combinación de los siguientes fragmentos:

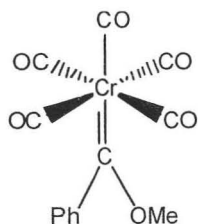


Figura 8. Estructura del pentacarbonil(metoxi)(fenil)carbeno de cromo (0).

- a) Un grupo :CXY, donde el carbono se encuentra en estado singulete, es decir en el estado basal, presenta un orbital σ con dos electrones y un orbital $p\pi$ vacío. Esta condición es necesaria cuándo el carbono divalente tiene como sustituyentes un heteroátomo (O, S o N) y un radical alquilo o arilo o bien dos halógenos.
- b) Un fragmento metálico que posea un orbital $d\sigma$ o s vacío y un orbital $d\pi$ doblemente ocupado; es decir, el metal puede pertenecer, al grupo VI o VII (Cr, Mo, W, Mn etc.) los que comúnmente se encuentran en estado de oxidación cero. Los ligandos unidos al metal son en general donadores de dos electrones, por ejemplo los grupos carbonilo (CO) y trifenilfosfina (PR_3) que hacen que este adopte una configuración electrónica de bajo espín (Figura 9).

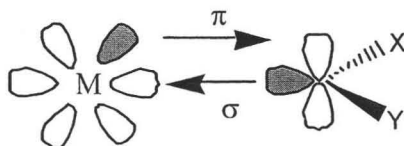


Figura 9. El enlace formado entre la parte carbénica y el metal.

La estabilidad de los carbenos metálicos se ha atribuido en gran parte, a la donación de electrones de no enlace del heteroátomo hacia el orbital $p\pi$ vacío del carbono carbénico. Las estructuras cristalinas determinadas mediante estudios de difracción de Rayos X de varios compuestos de Fischer confirman lo anterior y hacen posible proponer los siguientes híbridos de resonancia (Figura 10).

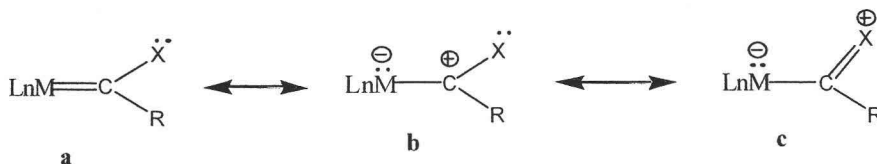


Figura10. Estructuras de resonancia del carbeno.

Como se demostro al elucidar la estructura del primer complejo carbénico, el pentacarbonil(metoxi)(fenil)carbeno de cromo (0) por difracción de rayos X, se observa que, el carbono carbénico y los tres átomos unidos a él, cromo, carbono y oxígeno son coplanares. La distancia entre el átomo de carbono carbénico y el átomo de cromo es de 2.05Å, más pequeña que la distancia para un enlace simple C-Cr de 2.21 Å, pero más grande que el valor encontrado para un enlace doble C-Cr de 1.88 Å, lo que indica un cierto carácter de doble enlace entre el átomo de carbono carbénico y el metal que puede explicarse debido a la débil retrodonación $d\pi-p\pi$ entre orbitales d llenos del cromo y el orbital p vacío del átomo de carbono carbénico (estructura **a** de la Figura 10).

La longitud de la unión entre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono carbénico de 1.33 Å, es considerablemente más corta que la longitud de la unión entre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono del metilo 1.46 Å, lo que indica un carácter parcial de doble enlace entre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono carbénico, $p\pi-p\pi$ (estructura de resonancia **c** de la figura 10, el grupo metilo es coplanar con el grupo carbeno y el ángulo C-O-CH₃ es de 121° en concordancia con un doble enlace parcial carbono carbénico-oxígeno (Figura 11).

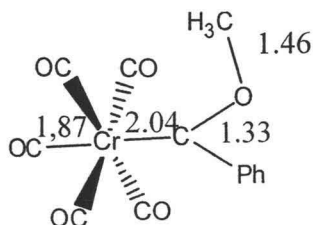


Figura 11. Distancia de enlaces del pentacarbonil(metoxi)(fenil)carbeno de cromo (0).

3.8.3 COMPLEJOS METAL-ALQUILIDENOS

Entre este tipo de compuestos se encuentran los complejos carbénicos de Schrock $[(Cp)_2(Me)Ta=CH_2]$, de Grubbs $[(Cp)_2Ti=CH_2]$ y de Osborn $[Br_2(t-Bu)CH_2CO)_2W=CH(tBu)]$. Este tipo de complejos se forman por la combinación de:

a) Un grupo: CXY en estado triplete, es decir, contiene dos electrones desapareados, uno de ellos se encuentra en un orbital σ y el otro en un orbital $p\pi$, el átomo de carbono divalente puede estar enlazado a dos radicales alquilo, a dos átomos de hidrógeno o a un radical alquilo y a un átomo hidrógeno.

b) Un fragmento organometálico, en donde el metal contiene un orbital $d\sigma$ y $d\pi$ cada uno con un electrón desapareado. Este requisito de tener electrones no apareados, implica generalmente que el metal se encuentre en estados de oxidación altos, tal característica la pueden presentar los metales como el Ta, Nb, etc. De esta manera se forma una doble ligadura covalente entre los dos fragmentos.

Las características principales de los carbenos metal-alquilideno muestran como diferencia principal, que no poseen el heteroátomo típico de los carbenos de Fischer y que presentan una polarización, en donde la carga positiva es asignada al metal y la carga

negativa al carbono carbénico, pudiendo reaccionar en forma similar a un reactivo de Wittig²⁴ (Figura 12).

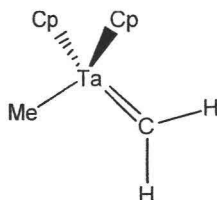


Figura 12. Los compuestos de tipo Schrock son característicos por no tener heteroátomo estabilizador.

Tanto los complejos metal-carbeno como los metal-alquilideno de metales de transición presentan una gran variedad de reacciones químicas,²⁵ encontrándose una amplia aplicación, como catalizadores en diferentes reacciones y como sintones para la preparación de moléculas orgánicas.²⁶

3.9 SÍNTESIS DE COMPLEJOS CARBENICOS DE FISCHER

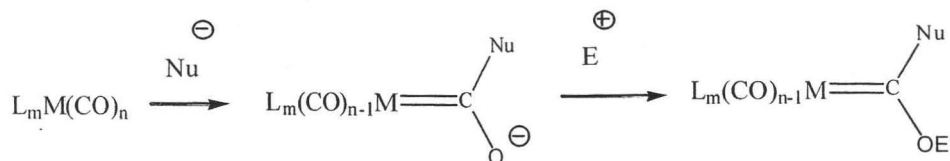
Después de la primera síntesis directa de un complejo metal-carbeno estable efectuada por Fischer y Maasböl en 1964,^{20a} un gran número de métodos se han desarrollado dando acceso a varios cientos de compuestos, involucrando casi todos los metales de transición.²⁷

Básicamente se utilizan tres métodos para la preparación de complejos carbénicos:

- a.- Transformación de un enlace metal-carbono ya existente.
- b.- La adición de un carbeno precursor a un complejo metálico de coordinación insaturada.
- c.- La modificación de un complejo carbénico.

La ruta **a** es la de mayor importancia, en particular debido a la gran cantidad de carbonilos metálicos comercialmente disponibles que pueden ser usados como reactivos. En éste método un ligante carbonilo es convertido en un ligante alcoxi- o ariloxicarbeno por adiciones sucesivas de un nucleófilo y un electrófilo.

Los compuestos organolitados son especialmente útiles como nucleófilos ya que aún a bajas temperaturas se adicionan rápidamente y se prefieren a los reactivos de Grignard, aunque existen algunos carbenos metálicos que sólo pueden ser sintetizados por esta última vía. La velocidad de adición depende de la polarización del carbonilo y de factores estéricos, los cuales son determinados por el número y clase de coligandos (Esquema 11).



Esquema 11.

3.10 REACTIVIDAD:

Las reacciones de los carbenos de Fischer se pueden generalizar en dos clases:

-Primer clase, el enlace metal-carbena interviene directamente en la reacción dando lugar a la formación de enlaces carbono-carbono y a una nueva funcionalidad orgánica. Estas reacciones se llevan a cabo en la esfera de coordinación del metal formando productos con una alta regio, estereo y enantioselectividad.^{28,29}

-Segunda clase, las reacciones se realizan fuera de la función carbénica, la cual permanece intacta, como por ejemplo la reacción de alquilación,³⁰ de condensación aldólica³¹ y reacciones Diels-Alder.³² La reactividad general de los complejos carbénicos de "Fischer" se ilustra en la figura 13.

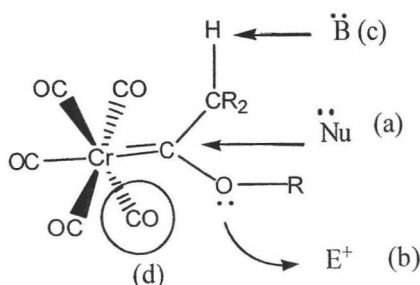


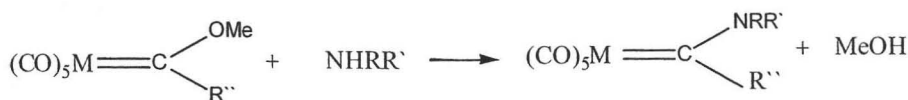
Figura 13. Reactividad de los complejos de Fischer.

Entre las reacciones más comunes que presentan estos complejos, como consecuencia de las estructuras resonantes, podemos citar el ataque nucleofílico sobre el átomo de carbono carbénico (electrófilo), ruta a. En contraste, los reactivos electrofílicos (E^+) se pueden coordinar al heteroátomo del carbeno ruta b. Esto ofrece un fácil acceso a los complejos carbénicos. La acidez de los grupos C-H en la posición α del ligante carbeno ofrece una nueva posibilidad de reacción, de esta manera los complejos alquilcarbénicos, son desprotonados por bases y convertidos en aniones de carbenos metálicos, los cuales pueden formar un nuevo enlace con una serie de electrófilos ruta c. Finalmente otros ligantes pueden sustituir al grupo carbonilo ruta d.

El fragmento pentacarbonil-metal juega un rol importante en las reacciones en donde interviene un complejo metal-carbeno o dando lugar a muchas reacciones que son desconocidas o imposibles en la química orgánica tradicional.²²

3.11 PREPARACIÓN DE AMINOCARBENOS:

Los carbenos pueden presentar reacciones de sustitución nucleofílica, por lo tanto, reaccionan con amoníaco, aminas primarias e incluso con aminas secundarias para formar complejos aminocarbénicos³³ (Esquema 12).



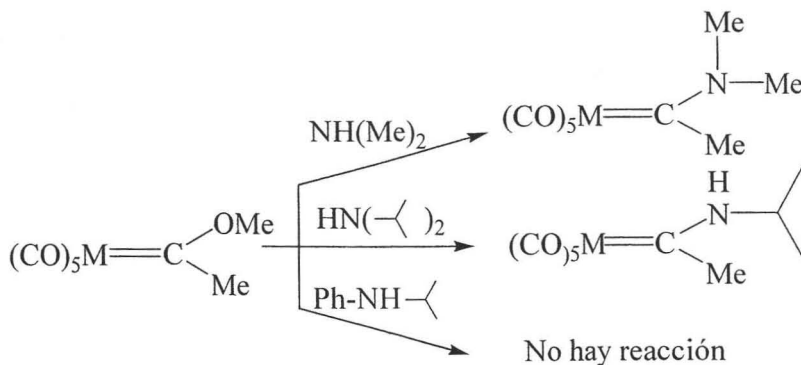
M= Cr, Mo, W

R= Alquilo, arilo.

R'=R''= Alquilo o hidrógeno

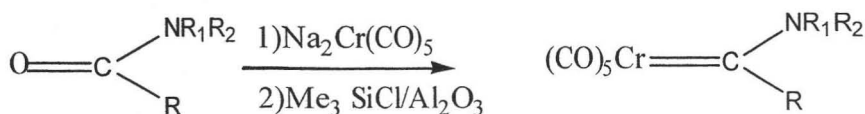
Esquema 12.

El factor estérico es importante para las aminas secundarias, por lo que en algunos casos el heteroátomo pierde un radical alquilo, dando lugar a un aminocarbeno diferente al esperado o simplemente no se lleva a cabo la reacción (Esquema 13).



Esquema 13.

Lappert³⁴ y Hegedus³⁵ han propuesto un nuevo método para sintetizar un gran número de complejos aminocarbénicos, del tipo $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CR}(\text{NR}_1\text{R})$ al poner a reaccionar $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ con sales de Vilsmeier, amidas y un agente deshidratante, obteniéndose complejos, en donde el carbono carbénico está enlazado a un átomo de hidrógeno, alquilo o arilo, o bien formando una amina cíclica (esquema 14).



$\text{R}=\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, alquilo o fenilo

Esquema 14.

En los aminocarbenos en comparación con los alcoxicarbenos, existe una donación mayor de par libre de electrones del nitrógeno hacia el carbono carbénico lo que hace que la fuerza de enlace entre los ligandos CO y el centro metálico aumente y como consecuencia se dificulta la sustitución de los carbonilos metálicos por otros ligantes, disminuyendo la reactividad de los aminocarbenos,³⁶ dichos compuestos tienen isomería E y Z. La barrera rotacional entre el enlace C-N de la figura 14 es del orden de 25 Kcal/mol.³⁷ Mientras que para los dos isómeros geométricos de la Figura 15 se sabe que la energía de activación para la interconversión es de 12.4 Kcal/mol.³⁸

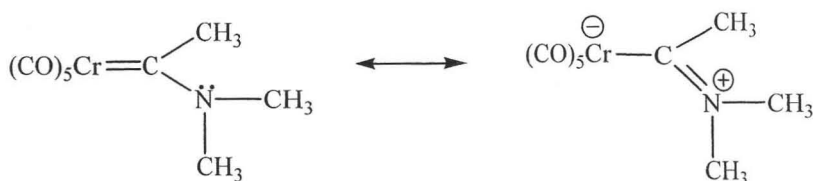


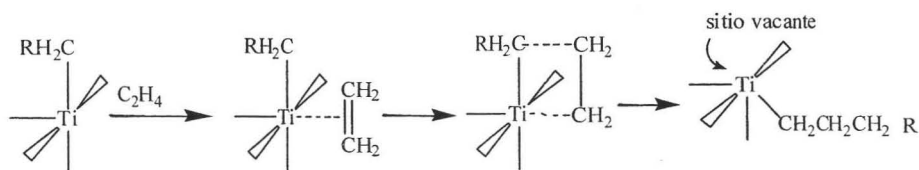
Figura 14. Estructuras de resonancia de un aminocarbene de cromo.



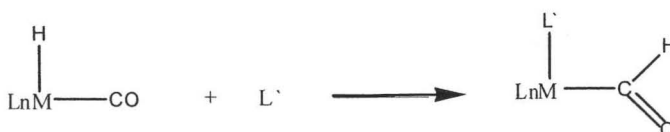
Figura 15. Isómeros geométricos del metoxicarbene de cromo.

3.12 APLICACIONES:

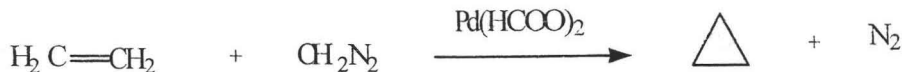
El interés de estos compuestos radica en su uso como modelos para interpretar reacciones catalizadas por metales de transición tales como: la polimerización de Ziegler-Natta³⁹ (Esquema 15), la reacción de Fischer-Tropsch⁴⁰ (Esquema 16), la ciclopropanación⁴¹ (Esquema 17) y la metátesis de olefinas⁴² (Esquema 18), encontrándose también una amplia aplicación como sintones²² en la preparación de diferentes productos.



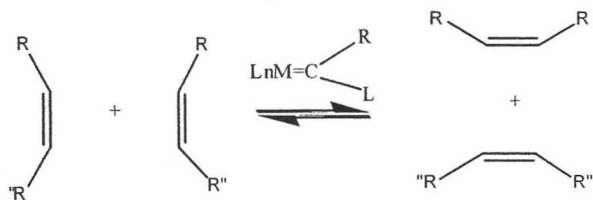
Esquema 15. Reacción general de polimerización de Ziegler-Natta.



Esquema 16. Reacción general del proceso de formación de formaldehído y complejos formilo de Fischer-Tropsch.



Esquema 17. Reacción de ciclopropanación de etileno con diazometano y catálisis de diformiato de paladio.



Esquema 18. Reacción de metátesis de olefinas o dismutación, descubierta por Banks y Bailey⁴³.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS Y APARATOS:

En la realización de este trabajo, se utilizaron reactivos marca Aldrich grado reactivo analítico. Los disolventes se destilaron previamente a su uso, además el THF y el éter se secaron con sodio metálico y benzofenona como indicador. La purificación de los compuestos se llevó a cabo mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice (malla 70-230), alúmina neutra y diversos disolventes como fase móvil. Para la cromatografía en capa fina (ccf) se utilizaron cromatofolios de aluminio Alugram Sil G/UV254 de 0.54 mm de espesor y vapores de yodo como revelador.

Para la evaporación de los disolventes se utilizó un rotávacuo marca Büchi modelo R-114, con un baño térmico de la misma marca modelo B-480, así mismo se utilizó como fuente de vacío una bomba marca Marvac Scientific Manufacturing Co. modelo B2.

La espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOL JMSAX505 usando la técnica de impacto electrónico a un potencial de ionización de 70 eV. Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283B utilizando discos de KBr. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se realizaron en un espectrómetro JEOL eclipse GX300 (300 Mhz), utilizando como disolvente cloroformo deuterado y tetrametilsilano como referencia interna.

La difracción de rayos-X se realizó en un difractómetro SIEMENS P4 a temperatura ambiente con un monocromador de grafito, los datos colectados se corrigieron por efectos de polarización-Lorentz. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y los átomos

diferentes de hidrógeno se refinaron por mínimos cuadrados usando el programa SHELXL-97.

La determinación de los puntos de fusión para cada uno de los compuestos se hizo empleando un aparato MEL-TEMP II y no están corregidos. La cuantificación del rendimiento de las reacciones se realizó mediante el peso de los productos purificados utilizando una balanza analítica OHAUS modelo Explorer.

4.2 METODOLOGÍA GENERAL:

a) Síntesis de (etoxi) (ferrocenil)metiliden pentacarboniltungsteno (0).

En un matraz bola de 100 ml totalmente seco, se pesó el ferroceno (2.11 g , 11.3 mmol), se agregó 7 ml de THF anhidro y se purgó en la línea de vacío con nitrógeno por 15 minutos. Se adicionó 6.5 ml (11.05 mmol) de tert-butilitio (1.7 Molar) a una temperatura de 0° C la adición se realiza gota a gota con una jeringa. Terminada este proceso se deja agitando 10 minutos a 0° C y 5 min a temperatura ambiente.

Previamente en otro matraz bola de 100 ml completamente seco, se pesó hexacarbonilo de tungsteno (2 g , 5.68 mmoles) y 15 ml de THF anhidro, se purga con atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos. La solución de ferrocenilitio se adiciona al matraz que contiene el hexacarbonilo de tungsteno mediante una cánula, terminada la adición, se protege el matraz de reacción de la luz y se deja agitando bajo atmósfera de nitrógeno por 2 horas.

A la solución resultante se agregaron 100 ml de agua con hielo y el tetrafluoroborato de trietiloxonio (1.07 g, 5.68 mmoles); se conservó la agitación por 10 minutos y

posteriormente se extrajo con diclorometano. Se concentra este último, en el rotavapor hasta sequedad, con una temperatura del baño de 30° C y agitación, el producto se purificó por cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano. Se obtuvieron 1.85 g de un polvo color morado oscuro, que corresponde a un rendimiento del 57.63%, con un punto de fusión de 158 °C.

b) Síntesis de ferrocenil(etilendiamin)carbeno de pentacarboniltungsteno (0).

En un matraz bola de 250 ml se pesó el ferrocenil(etoxi)carbeno pentacarboniltungsteno (0.5 g, 0.88 mmoles) y se adicionaron 30 ml de eter etílico anhidro, se purgó la solución con un flujo de nitrógeno por 15 minutos. Posteriormente se agrega etilendiamina (0.2 ml, 2.99 mmoles) con la ayuda de una jeringa, se protege de la luz y se deja agitando por 20 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. Se concentra la solución en el rotavapor hasta sequedad, con temperatura el baño de 30°C y con bomba de vacío.

Se purificó mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria alúmina neutra y como fase móvil una mezcla de hexano/acetato de etilo (80:20). Se obtuvieron 380 mg de un polvo color rojo correspondiente a el 74.5% de rendimiento, con un punto de fusión de 134-135°C.

c) Síntesis de ferrocenil(1-aminopropildimetilamino)carbeno de pentacarboniltungsteno (0).

La síntesis de este compuesto, se desarrolló igual al inciso b) del procedimiento experimental. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano/acetato de etilo en una

proporción 80:20. Se registró un peso de 390 mg correspondiente a un 72.22% de rendimiento de un producto sólido color rojo con punto de fusión de 116-117°C.

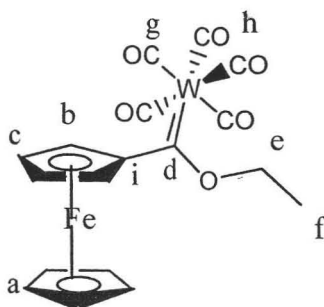
d) Síntesis de ferrocenil(1-aminoetanol)carbena de pentacarboniltungsteno (0).

El procedimiento experimental se desarrolló igual al inciso b). La purificación se realizó por cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria alumina neutra, y como fase móvil hexano. Se obtuvo un sólido color rojo, con un punto de fusión de 118-119 °C y un peso de 260 mg correspondiente a un 84.69% de rendimiento.

e) Síntesis de ferrocenil(1-amino-3-propanol)carbena de pentacarboniltungsteno (0).

El procedimiento se desarrolló igual al inciso b) del procedimiento experimental. La purificación se llevó a cabo en cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria alúmina neutra y como fase móvil hexano-acetato de etilo en una proporción 90:10. Se pesaron 270 mg de un compuesto color rojo correspondiente a un 87% de rendimiento, con un punto de fusión de 101-102 °C.

4.3 RESUMEN ESPECTROSCÓPICO:



(Etoxi)(ferrocenil)metiliden pentacarboniltungsteno (0).

Compuesto I

Fórmula molecular: $C_{18}H_{14}O_6FeW$

Peso: 565.99 g/mol

Punto de fusión: 158 °C

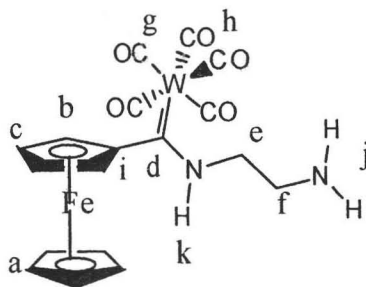
Color: morado

IR:(KBr) cm^{-1} : 2061, 1900 (W-CO).

EM-EI⁺ m/z : 565[M⁺]; 510[(M⁺-2CO)+1]; 482[(M⁺-3CO)+1]; 425(M⁺-5CO); 397[(M⁺-5CO-Et)+1].

RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ: 4.98(s, 2H, H_c), 4.88-4.83(m, 4H, H_b, H_e), 4.25(s, 5H, H_a), 1.58(s, 3H, H_f).

RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ: 304.3 (C_d), 202.5(C_g), 198.0(C_h), 95.2(C_i), 78.1(C_e), 75.0(C_c o b), 73.3(C_c o b), 70.8(C_a), 15.4(C_f).



Ferrocenil(etilendiamin)carbeno de pentacarboniltungsteno (0).

Compuesto II

Fórmula Molecular: $C_{18}H_{16}N_2O_5FeW$

Peso molecular: 580.03 g/mol

Punto de fusión: 134-135 °C

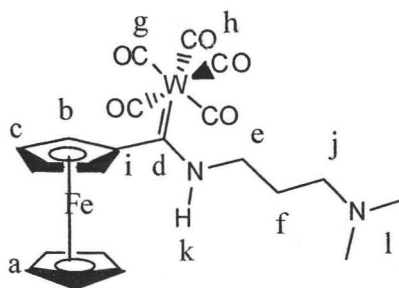
Color: rojo claro

IR (KBr) cm^{-1} : 3410.64, 3253.41(N-H), 2058.06, 1895.33 (W-CO).

EM-IE m/z : 580[$M^+ + 1$]; 552[$(M^+ - CO) + 1$]; 524[$(M^+ - 2CO) + 1$]; 496[$(M^+ - 3CO) + 1$]; 468[$(M^+ - 4CO) + 1$]; 440[$(M^+ - 5CO) + 1$]; 254[$M^+ - (5CO - ferroceno)$]; 256[$(M^+ - W(CO)_5) + 1$].

RMN 1H , 300 MHz ($CDCl_3$) δ : 9.92 (s, 1H, H_k), 4.58 (s, 4H, $H_{c,b}$), 4.47 (s, 4H, $H_{c,b}$), 4.23 (s, 5H, H_a), 3.83(m, 2H, H_e), 3.12 (t, 2H, H_f), 2.72 (s, 2H, H_j).

RMN ^{13}C , 75 MHz ($CDCl_3$) δ : 248.2 (C_d), 203.6 (C_g), 198.9 (C_h), 96.7 (C_i), 70.8 (C_a), 69.9 y 69.8 ($C_{c,b}$), 55.8 (C_e), 40.7 (C_f).



Ferrocenil(1-aminopropildimetilamino)carbeno de pentacarboniltungsteno (0).

Compuesto III

Fórmula Molecular: $C_{21}H_{22}N_2O_5FeW$

Peso molecular: 622.11 g/mol

Punto de fusión: 116-117 °C

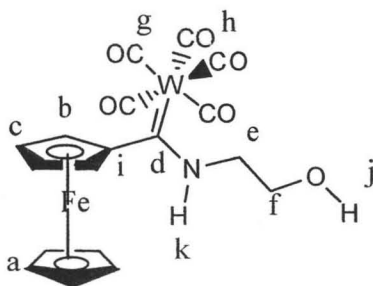
Color: rojo fuerte

IR (KBr) cm^{-1} : 3434.79 (N-H), 2055.32, 1898.22 (W-CO).

EM-IE m/z : 622[$M^+ + 1$]; 566[$(M^+ - 2CO) + 1$]; 538[$(M^+ - 3CO) + 1$]; 482[$(M^+ - 5CO) + 1$]; 298[$(M^+ - 5Co - W) + 1$].

RMN 1H , 300 MHz ($CDCl_3$) δ : 10.82 (s, 1H, H_k), 4.70-4.55 (d, 4H $H_{c,b}$), 4.18 (s, 5H, H_a), 3.97 (s, 2H, H_e), 2.62 (s, 2H, H_j), 2.4 (s, 6H, H_l), 1.88 (s, 2H, H_i).

RMN ^{13}C , 75 MHz ($CDCl_3$) δ : 244.9 (C_d), 203.0 (C_g), 199.36 (C_h), 92.0 (C_i), 71.9 (C_a), 70.9 y 70.0 ($C_{b,c}$), 60.0 (C_e), 57.8 (C_j), 45.8 (C_l), 25.2 (C_f).



Ferrocenil(1-aminoetanol)carbeno de pentacarboniltungsteno (0).

Compuesto IV

Fórmula Molecular: $C_{18}H_{15}NO_6FeW$

Peso molecular: 581.01 g/mol

Punto de fusión: 118-119 °C

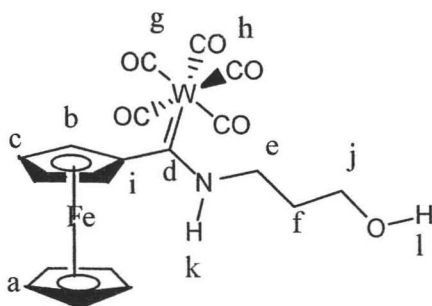
Color: rojo fuerte

IR(KBr) cm^{-1} : 3463.32, 3311.48 (N-H), 2060.23, 1886.30 (M-CO).

EM-IE m/z : 580[M^+], 525[$(M^+-2CO)+1$], 497[$(M^+-3CO)+1$], 468[$(M^+-4CO)+1$], 441[$(M^+-5CO)+1$], 255[$M^+-(\text{Fc}(\text{CO})_5)$].

RMN 1H , 300 MHz ($CDCl_3$) δ : 9.61 (s, 1H, H_k), 4.57-4.49 (s, 4H, $H_{c,b}$), 4.23 (s, 5H, H_a), 4.06 (s, 4H, $H_{e,f}$), 2.06 (s, 1H, H_j).

RMN ^{13}C , 75 MHz ($CDCl_3$) δ : 251.1 (C_d), 203.4 (C_g), 198.7 (C_h), 97.4 (C_i), 70.80 (C_a), 70.1 y 69.8 ($C_{b,c}$), 61.2 (C_f), 56.1 (C_e).



Ferrocenil(1-amino-3-propanol)metiliden pentacarboniltungsteno (0).

Compuesto V

Fórmula Molecular: $C_{19}H_{17}NO_6FeW$

Peso molecular: 595.04 g/mol

Punto de fusión: 101-102 °C

Color: rojo intenso

IR (KBr) cm^{-1} : 3426.07, 3276.69 (N-H); 2057.81, 1890.88(W-CO).

EM-IE m/z : 595 $[M^+ + 1]$, 539 $[M^+ - 2CO + 1]$, 483 $[M^+ - 4CO + 1]$, 455 $[M^+ - 5CO + 1]$, 271 $[M^+ - W(CO)_5 + 1]$.

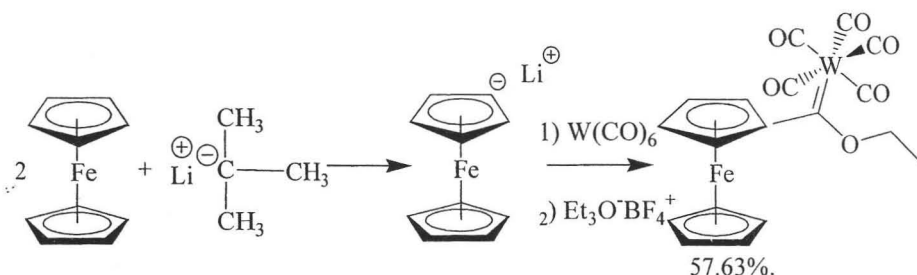
RMN 1H , 300 MHz ($CDCl_3$) δ : 9.82 (s, 1H, H_k), 4.65-4.50 (s, 4H, $H_{c,b}$), 4.20 (s, 5H, H_g), 4.06 (s, 6H, $H_{e,f,j}$), 2.06 (s, 1H, H_l).

RMN ^{13}C , 75 MHz ($CDCl_3$) δ : 247.4 (C_d), 203.4 (C_g), 199.0 (C_h), 94.2 (C_i), 71.4 (C_a), 70.5 y 70.0 ($C_{b,c}$), 63.1 (C_j), 55.7 (C_e), 30.8 (C_f).

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE FERROCENIL(ETOXI)CARBENO DE PENTACARBONILTUNGSTENO (O).

Como ya se mencionó, existen diversos métodos reportados para sintetizar carbenos de Fischer, en el presente trabajo se desarrolló el procedimiento de síntesis para un carbeno que contiene al grupo ferrocénico unido directamente al fragmento carbénico y naturalmente el grupo etoxilo, ya que éste último estabiliza el carácter electrofílico del carbeno (Esquema 19).



Esquema 19. Reacción de obtención de carbeno.

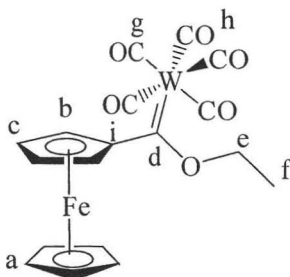
En un comienzo, el procedimiento experimental se realizó siguiendo las técnicas reportadas en la literatura, es decir, se adiciona el compuesto litiado al hexacarbonilo del metal para formar el anión y posteriormente se realiza la alquilación. Sin embargo, en este caso primero se forma el ferrocenil-litio, adicionando el compuesto litiado al ferroceno y posteriormente se adiciona este anión al hexacarbonilo del metal para finalmente realizar la alquilación.

Realizada la parte experimental como anteriormente se describe, el rendimiento obtenido fué demasiado bajo, por lo que se dispuso a trabajar en la forma de adicionar los

reactivos, encontrándose, que la adición gota a gota y a 0°C del compuesto litiado a una suspensión de hexacarbonilo de tungsteno propicia que el rendimiento aumente significativamente.

Así, el ferrocenilcarbeno, se purificó mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano. Durante la purificación se separó el ferroceno que no reaccionó, el cual eluye primero en la columna, el segundo compuesto corresponde al carbeno de interés en un 57.63% de rendimiento, y una tercera parte se retiene en la columna, este último compuesto no se identificó dado que no era el objetivo de interés de este trabajo.

El espectro de masas (Espectro 6) del compuesto I (Figura 16), muestra el ión molecular en 565 m/z, el cual corresponde al peso molecular más uno, del compuesto esperado, además de este fragmento se observa el pico base en 369 m/z.



Compuesto I

Figura 16.

En su espectro de RMN ¹H (Espectro 1), se muestra un singulete en 4.98 ppm, que integra para 2 hidrógenos y que se identificó como los protones del ciclopentadienilo monosustituido (H_c), en 4.88 y 4.83 ppm se puede ver un multiplete que integra para 4

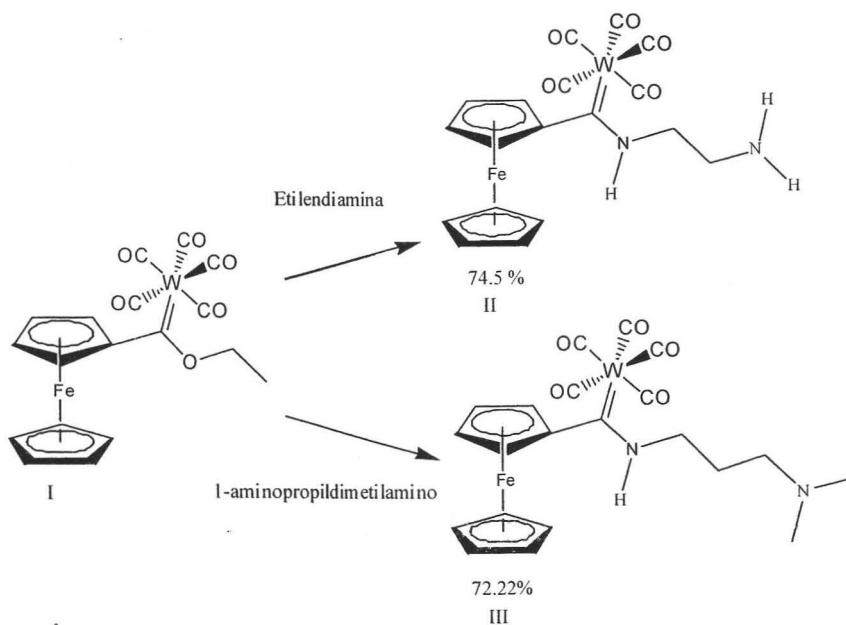
hidrógenos cada uno y fue asignado para los átomos de hidrógeno del ciclopentadienilo monosustituido (H_b) y el metileno del grupo etoxi (H_c) esta asignación se confirmó mediante un experimento de correlación heteronuclear HETCOR (Espectro 3) como se verá más adelante, en 4.25 ppm una señal simple que integra para 5 protones que pertenece a los átomos de hidrógeno del ciclopentadienilo que no está sustituido (H_a) y en 1.58 ppm un singulete que integra para 3 hidrógenos que corresponde a los hidrógenos del metilo (H_f).

En el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 2) se observan los desplazamientos característicos de un carbeno de Fischer, los cuales como es sabido, dependen del metal, en este caso se trata de tungsteno. En 304.3 ppm se aprecia una señal la cual corresponde al carbono carbénico, en 202.5 ppm otra señal que pertenece a los carbonilos apicales y en 198.0 ppm otra señal asignada a los carbonilos ecuatoriales tomando en cuenta que hay dos carbonos apicales contra 3 ecuatoriales, se asignaron respectivamente, la señal más grande (198.0 ppm) a los carbonos ecuatoriales y la señal más pequeña (202.5 ppm) a los carbonos apicales. En 95.2 ppm se observa una señal atribuida al carbono ipso del grupo ferrocénico y al carbono carbénico, en 78.1 ppm se identifica una señal que pertenece al metileno, lo cual se corrobora con un experimento DEPT (Espectro 4). En 75.0 y 73.3 ppm se pueden ver dos señales que se deben a los carbonos del ciclopentadienilo que se encuentra sustituido, los cuales no son diferenciables entre sí, en 70.8 ppm se observa una señal asignada a los carbonos del ciclopentadienilo que no está sustituido y por último en 15.4 ppm una señal debida al carbono del metilo.

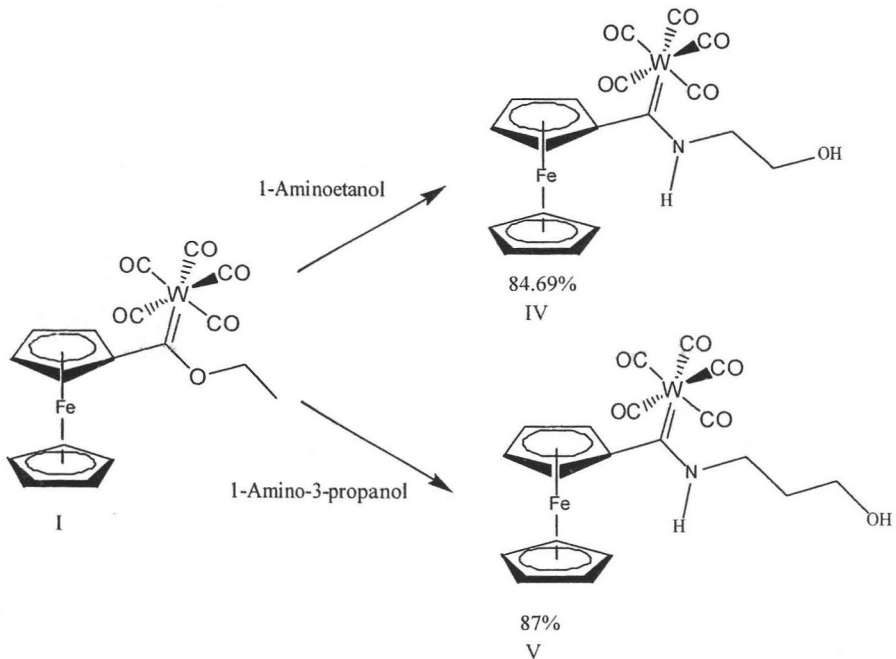
Con la ayuda de un experimento HETCOR (espectro 3), se pudo observar la correlación de las señales de hidrógeno con sus correspondientes señales de carbono confirmando las asignaciones realizadas, este experimento fue de particular ayuda para la asignación de las señales correspondientes a los átomos de carbono c y b.

5.2 REACCIÓN DEL FERROCENIL(ETOXI)CARBENO DE PENTACARBONILTUNGSTENO (I) FRENTE A DIAMINAS Y AMINOALCOHOLES:

Para la síntesis de los aminocarbenos las condiciones de reacción implicaron atmósfera de nitrógeno y agitación únicamente, dado que la sustitución se realiza rápidamente y en forma cuantitativa, la mezcla de reacción se purificó mediante cromatografía en columna, obteniéndose diferentes rendimientos dependiendo de la amina empleada (Esquema 20 y 21).

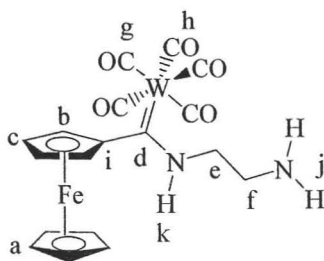


Esquema 20. Síntesis de los ferrocenildiaminocarbenos.



Esquema 21. Síntesis de los ferrocenilaminoalcoholes.

El compuesto II (Figura 17) se purificó por cromatografía en columna empleando alúmina como fase estacionaria, el espectro de masas para este compuesto (Espectro 13), muestra en 580 m/z el ión molecular, correspondiente al peso molecular del compuesto, la pérdida de los cinco grupos carbonilo +1 unidad de masa/carga y en 440 m/z se observa el pico base.



Compuesto II

Figura 17.

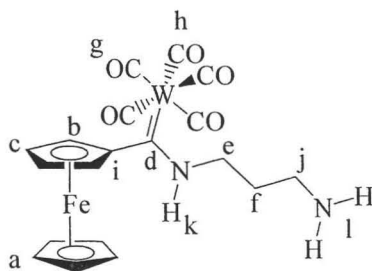
En el espectro de RMN ^1H (espectro 7), se observa en 9.92 ppm un singulete que integra para un hidrógeno el cual fue asignado para el proton H_k unido al nitrógeno vecino al carbono carbónico, en 4.58 y en 4.47 ppm dos singuletes que integran para 2 hidrógenos cada uno que corresponden a los protones H_c y H_b no pudiendo diferenciarse uno de otro con este experimento, en 4.23 ppm se puede ver un singulete, cuya integración es de 5 hidrógenos, que pertenece a los protones H_a , en 3.83 ppm un multiplete cuya integración resulta para 2 hidrógenos pertenecientes a los hidrógenos H_e , en 3.12 ppm un triplete bajo la integración de 2 protones atribuida a los hidrógenos H_f , en 2.72 ppm un singulete con la misma integración de la señal anterior el cual se debe a los protones H_j .

El espectro de RMN ^{13}C (Espectro 8) nos muestra una señal en 248.2 ppm perteneciente al carbono carbónico, en 203.6 ppm una señal que corresponde a los átomos de carbono C_g , correspondientes a los grupos carbonilo en posición apical, en 198.9 ppm señal atribuida al átomo de carbono C_h , átomos de carbono del grupo carbonilo en posición ecuatorial, en 96.7 ppm una señal perteneciente al átomo de carbono C_i , en 70.8 y 69.9 ppm una señal en cada una respectivamente asignadas a los átomos de carbono C_c o H_b los cuales no se pueden diferenciar mediante este espectro, en 69.8 ppm una señal que se debe a los átomos de carbono C_a , en 55.8 ppm una señal que corresponde al átomo de carbono C_e .

(metileno) y en 40.7 ppm una señal asignada al átomo de carbono C_f (metileno), Estas dos señales se corroboraron por un experimento tipo DEPT (Espectro 11).

Para confirmar la asignación, se realizó un experimento HETCOR (Espectro 10) en el que se observaron las correlaciones correspondientes entre las señales para cada uno de los átomos de hidrógeno con las respectivas señales de carbono asignadas como j, f, e, a c y b, corroborando las asignaciones de los espectros de RMN tanto de 1H y de ^{13}C .

En lo concerniente al compuesto III, la purificación se llevó a cabo mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano/acetato de etilo en una proporción 80:20 respectivamente (Figura 18). El espectro de masas (Espectro 19) nos muestra el ión molecular en 622 m/z y la pérdida de 2, 3 y 5 grupos carbonilo +1 m/z en 566, 538 y 482 m/z respectivamente.



Compuesto III

Figura 18.

El espectro de RMN 1H (Espectro 14) nos muestra un singulete cuya integración concuerda para un hidrógeno en 10.82 ppm asignado al protón H_k , del mismo modo se pueden ver dos señales simples en 4.70 y en 4.55 ppm que integran para 2 hidrógenos en cada una, se aprecian a los protones $H_{c_o,b}$, los cuales no son diferenciables entre sí, en 4.18

ppm se aprecia un singulete que concuerda por su integración para 5 hidrógenos pertenecientes a los protones H_a, en 3.97 ppm una señal simple que bajo integración resulta para 2 protones atribuidos a los protones H_e, en 2.62 ppm un singulete el cual comparte la misma integración anterior, dicha señal es debida a los protones j, en 2.4 ppm una señal simple la cual integra para 6 hidrógenos pertenecientes a los protones H_i por último en 1.88 ppm un singulete que concuerda por su integral para 2 hidrógenos y corresponde a los protones f.

En el espectro de RMN ¹³C (Espectro 15) se puede observar para los átomos de carbono C_d, C_g, C_h, C_i, C_c, C_b, C_a un desplazamiento muy similar al del compuesto II, con la diferencia de que en 60.0 ppm se aprecia una señal correspondiente al átomo de carbono C_e, en 57.8 ppm señal perteneciente al átomo de carbono C_j, en 45.8 ppm señal atribuida a los átomos de carbonos C_i, en 25.2 ppm señal perteneciente al átomo de carbono C_f.

Para corroborar la asignación de los átomos de carbono metilénicos se realizó un experimento DEPT (Espectro 17) en donde se observa que las señales que aparecen en 60.0, 57.8 y en 25.2 ppm en el espectro tienen fase inversa con lo cual, se confirma la asignación de estas señales. Se realizó un experimento HETCOR (Espectro 15) en el cual se observaron las correlaciones entre los espectros de RMN ¹H y ¹³C, las correlaciones que se observaron fueron para los carbonos y sus respectivos hidrógenos **f, i, j, e, a, c** y **b**. En este experimento tampoco se pudo observar la diferencia entre los carbonos e hidrógenos **b** y **c**, los cuales corresponden al anillo de ciclopentadienilo que se encuentra sustituido.

Para este compuesto aunado a la caracterización espectroscópica realizada se confirmó su estructura mediante difracción de rayos-X de monocristal (Figura 19), donde nos muestra un puente de hidrógeno entre los dos nitrógenos presentes en la molécula, lo que ocasiona que disminuya su polaridad, dado que el par de electrones del nitrógeno N2 no están disponibles.

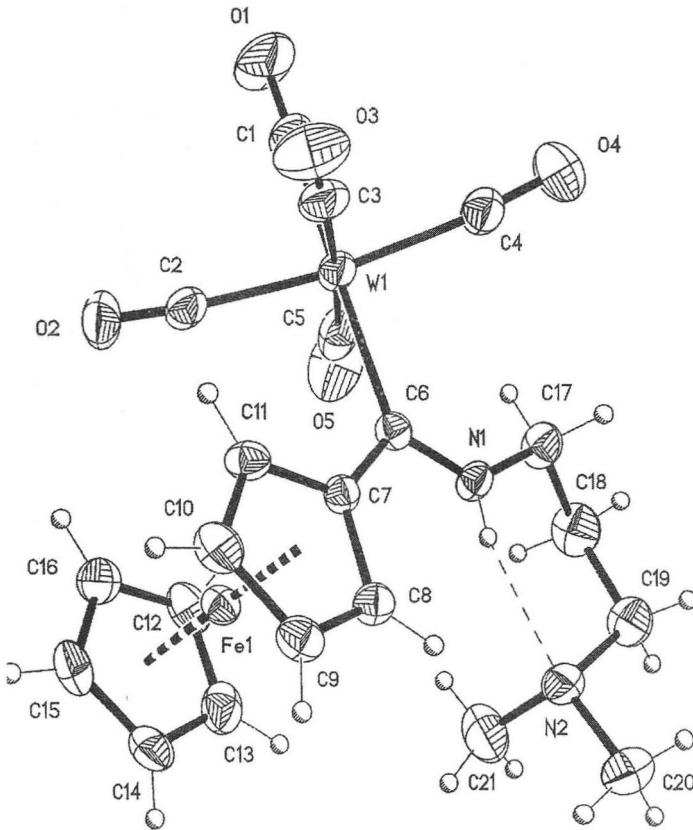
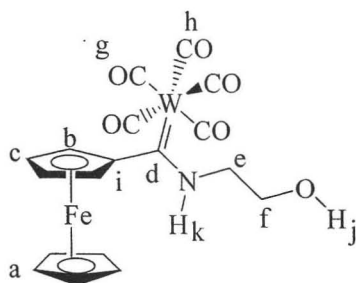


Figura 19. Estructura de RX del compuesto III.

De los datos obtenidos de la difracción de rayos-X, se tiene que: la longitud de enlace entre el tungsteno y el carbono carbénico es de 2.26 Å es ligeramente más corta que la longitud de enlace sencillo W-C_{carbénico} que es de 2.34 Å, lo cual concuerda con las estructuras resonantes que se propusieron en la figura 21, ya que adquiere un cierto carácter de doble enlace parcial. El enlace carbono carbénico, nitrógeno tiene una longitud de 1.31 Å, la cual es más corta que la distancia de unión entre el metilo y el átomo de nitrógeno de 1.47 Å o la del metileno unido al átomo de nitrógeno de 1.49 Å para corroborar la doble

ligadura parcial entre el carbono carbénico y el átomo de nitrógeno, que nos indica nuevamente la presencia de las estructuras de resonancia propuestas en la figura 21. También de estos datos se desprende que la geometría del complejo es octaédrica distorsionada (Figura 19).

En el compuesto IV (Figura 20), se purificó por cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria alúmina neutra, y como fase móvil hexano. En su espectro de masas (Espectro 24) se observa el ión molecular en 580 m/z, en concordancia al peso molecular del compuesto, la pérdida de 2,4 y 5 carbonilos y la pérdida de los 5 carbonilos y la parte ferrocenil en 255 m/z.



Compuesto IV

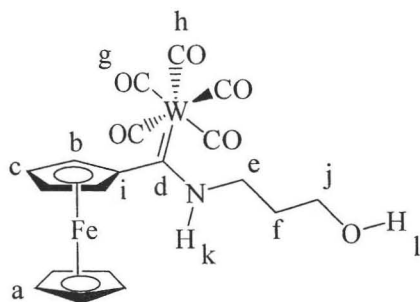
Figura 20.

Su espectro de RMN ^1H (Espectro 20) nos muestra en 9.61 ppm una señal, que integra para un hidrógeno y la cual fue asignada al protón H_k , en 4.57 y 4.49 ppm se observan dos singuletes con una integración para 2 hidrógenos, atribuidas a los protones H_c o H_b , no es posible asignar con seguridad a que hidrógenos corresponde a cada señal, ya que no se pueden diferenciar uno del otro mediante este experimento, como hasta ahora se ha presentado. A sí mismo se puede ver en 4.23 ppm un singulete cuya integración es de 5 hidrógenos, perteneciente a los protones H_a . Por ultimo, se observan dos señales simples en

4.06 y 2.06 ppm cuya integración son de 4 y 1 hidrógenos respectivamente, por lo que se asigna la primera de ellas a los protones del tipo $H_{e,y,f}$ y la segunda de ellas al proton H_j .

En el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 21) se observa para los átomos de carbono Cd, Cg, Ch, Ci, Ca, Cb, Cc, un desplazamiento similar al del compuesto II más las señales en 61.2 y 56.1 ppm correspondiente a los átomos de carbono C_f y C_e .

El compuesto V (Figura 21), se purificó mediante cromatografía en columna, utilizando como fase estacionaria alúmina neutra y como fase móvil hexano-acetato de etilo en una proporción 90:10 respectivamente. Su espectro de masas (Espectro 29) nos muestra el ión molecular en 595 m/z, corroborando el peso molecular del compuesto, la pérdida de 2, 4 y 5 carbonilos, y el pico base en 271 m/z, que corresponde al fragmento $[(M^+ - W(CO)_5) + 1]$.



Compuesto V

Figura 21.

En el espectro de RMN 1H (Espectro 25) se pueden observar todos los desplazamientos similares a los del compuesto IV y la señal extra de los protones f se encuentra inmersa en la señal simple de 4.06 ppm. En el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 26)

se observan desplazamientos similares al compuesto II en los átomos de carbono Cd, Cg, Ch, Ci, Ca, Cb, Cc, más las siguientes señales, en 63.1, 55.7, 30.8 ppm se pueden observar las señales que pertenecen a los átomos de carbono C_j, C_e y C_f. Éstas asignaciones se realizaron basándose en el espectro DEPT (Espectro 27) ya que nos muestra que estas tres señales que se invierten, corroborando la asignación de metilenos.

A partir del carbeno sintetizado, se realizaron sustituciones con diaminas y aminoalcoholes por el grupo etoxilo de dicho carbeno, estos compuestos marcados como compuestos II, III, IV y V, tienen el siguiente orden de polaridad con respecto a su purificación en cromatografía en columna; II>V>IV>III (Fig. 22)

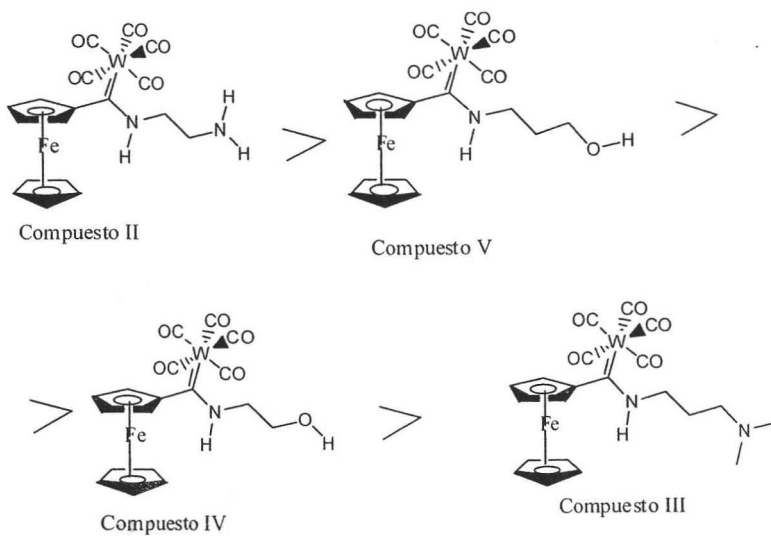


Fig 22. Orden en función de la polaridad observada en la columna cromatográfica de los compuestos.

Se observa claramente la disminución de la polaridad del compuesto III debido al puente de hidrógeno que presenta en su estructura. El compuesto II resulta el más polar debido a que tiene dos átomos de nitrógeno, una amina primaria y una secundaria libres. En el caso de los aminoalcoholes, el compuesto V es más polar que el IV, debido probablemente a que tiene un mayor volumen y se retenía en la fase estacionaria de la columna ocasionando el tener que aumentar la polaridad para que pudiese eluir. En el caso de las diaminas, fueron más polares en comparación que los aminoalcoholes como se esperaba.

Debido a las diferentes estructuras de resonancia que presenta el carbeno, los átomos involucrados y por los resultados obtenidos, se puede decir que pudo llevarse a cabo la reacción de sustitución nucleofílica por diaminas y aminoalcoholes del grupo etoxilo del ferrocenilcarbeno con buenos rendimientos.

6. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar satisfactoriamente un nuevo etoxicarbeno con una unidad ferrocénica unida directamente al carbono carbénico, por reacción del ferrocenillitio con hexacarbonilo de tungsteno en buen rendimiento.

Se efectuaron reacciones de sustitución nucleofílica, adicionándose por separado dos diaminas y dos aminoalcoholes, logrando desplazar al grupo etoxilo en cada caso y aunque este tipo de reacción es típica para los complejos carbénicos de tipo Fischer se obtuvieron 4 nuevos compuestos, los cuales no se encuentran reportados en la literatura.

Se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas convencionales todos los compuestos obtenidos, los cuales se probarán próximamente en reacciones de coordinación con metales de transición.

Mediante difracción de rayos X, se logró confirmar la estructura del compuesto III, la cual muestra una geometría octaédrica distorsionada, se observa un puente de hidrógeno entre ambos átomos de nitrógeno (N1 y N2). Dada la información proporcionada de longitudes de enlace se comprobó el carácter de doble enlace parcial entre los átomos $W-C_{\text{carbénico}}$ y $C_{\text{carbénico}}-N$.

Se propone continuar con el estudio de estos compuestos, dado que pueden ser ligantes bidentados para metales de transición como paladio, platino, níquel o cobre.

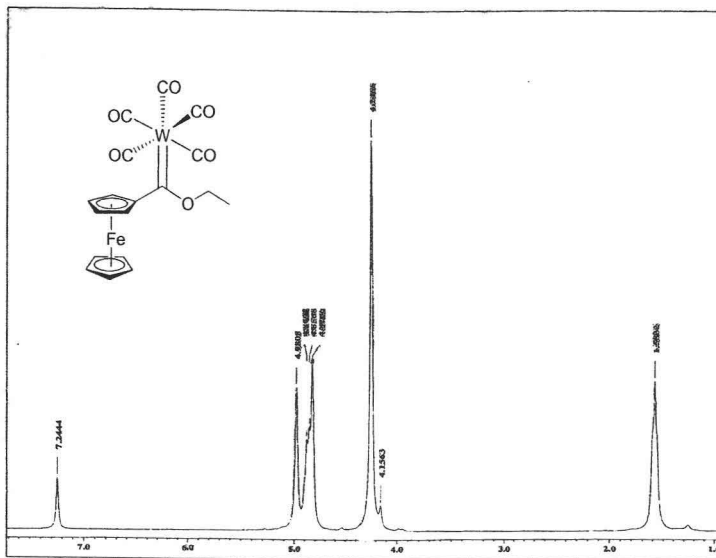
REFERENCIAS:

- ¹ T. J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101.
- ² S. Di Bella, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 355.
- ³ R. D. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 47.
- ⁴ C. Engratkul, L. R. Sita, *Nanolett.* **2001**, *1*, 541.
- ⁵ K. F. Purcell, J. C. Kotz, "*Inorganic Chemistry*", Saunders Co, Philadelphia **1977**, 880.
- ⁶ T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- ⁷ S. Miller, J. Tebboth, J. Tremeine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- ⁸ G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 273.
- ⁹ M. M. Ruiz. "*P₁₀Fe un posible análogo inorgánico de ferroceno*", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM **1992**.
- ¹⁰ R. K. Bohn y A. Haaland, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 470.
- ¹¹ Esquema de reacción de síntesis de ferroceno a partir de ciclopentadieno con sodio y cloruro férrico, puede consultarse en la página web <http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/QAVANZADA/ferroceno/sintesis.htm>
- ¹² D. Wei-Ping, shu-Li You., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6508.
- ¹³ R. J. Angelici, *Synthesis and techniques in inorganic chemistry*, 2a. Saunders Co., Philadelphia, **1977**.
- ¹⁴ D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502.
- ¹⁵ A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, New York, **1995**.
- ¹⁶ L. Meca, D. Dvorák, J. Ludvík, I. Císarová, P. Stepnicka, *Organometallics* **2004**, *23*, 2541.
- ¹⁷ L. Dai, T. Tu, S. You, W. Deng, X. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 659.
- ¹⁸ C. Biot, G. Glorian, L. A. Maciejewski, J. S. Brocard, O. Domarle, G. Bhampain, P. Millet, A. J. Georges, H. Abessolo, D. Dive, J. Lebib, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3715.
- ¹⁹ P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71.

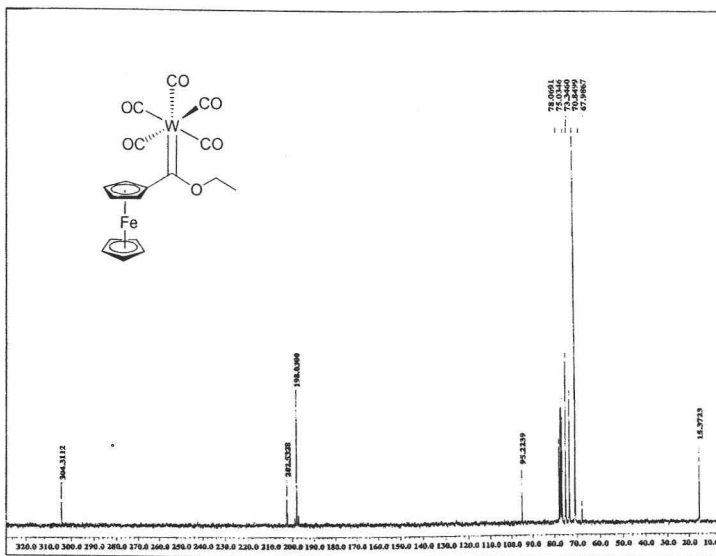
-
- ²⁰ a) E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
b) K. H Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissel, U. S. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Deer Field Beach, F. L. **1984**
- ²¹ a) J. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 373.
b) E. O. Fischer, R. Aumann, *Angew. Chem.* **1976**, *97*, 191.
- ²² R. J. F. Delgado, "Preparación, estructura y reactividad de aminocarbenos de cromo y molibdeno frente a difenilacetileno", Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM, México **1993**.
- ²³ G. Köbrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1967**, *6*, 4.
- ²⁴ R. R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5399.
- ²⁵ K. J. Ivin, I. I. Roney, C. D. Stewart, M. L. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604.
- ²⁶ J. A. Connor, P. D. Rose, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 329.
- ²⁷ S. T. Liu, K. R. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 315.
- ²⁸ Y. C. Xu y W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3263.
- ²⁹ S. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7471.
- ³⁰ W. D. Wulff, B. A. Anderson, A. J. Toole, *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5485.
- ³¹ W. D. Wulff, C. Tang, W. E. Bauto, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller y C. K. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642.
- ³² K. H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *19*, 644.
- ³³ a) A. Parlier, R. Yefsah, M. Rudler, J. C. Daran y J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 191.
b) C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J. C. Daran, C. Knobler, *Organometallics* **1989**, *8*, 2253.
c) J. A. Connor y E. O. Fischer, *J. Chem. Soc. A.* **1969**, 578.
- ³⁴ A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 348.

-
- ³⁵ a) C. Borel, L. S. Hegedus, J. Krebs y Y. Satoh, *J. Amer. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1101.
b) L. S. Hegedus y D. B. Miller, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1249.
- ³⁶ J. Berluenga, F. J. Fañanás, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4597.
- ³⁷ Fischer, E. O. Moser. E., *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 387.
- ³⁸ Fischer, E. O., Kreiter, C. G. *Angew Chem. Int. ed. Engl.* **1969**, *8*, 761.
- ³⁹ K. J. Ivin, J. I. Roney, C. D. Stewart, M. I. Green y R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604.
- ⁴⁰ a) E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 479.
b) G. W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 117.
- ⁴¹ C. P. Casey y S. W. Polichnowski, *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6097.
- ⁴² J. L. Herrisson y Y. Chauvin, *Die Makromol. Chemie.* **1971**, *141*, 161.
- ⁴³ R. L. Banks y G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *3*, 170.

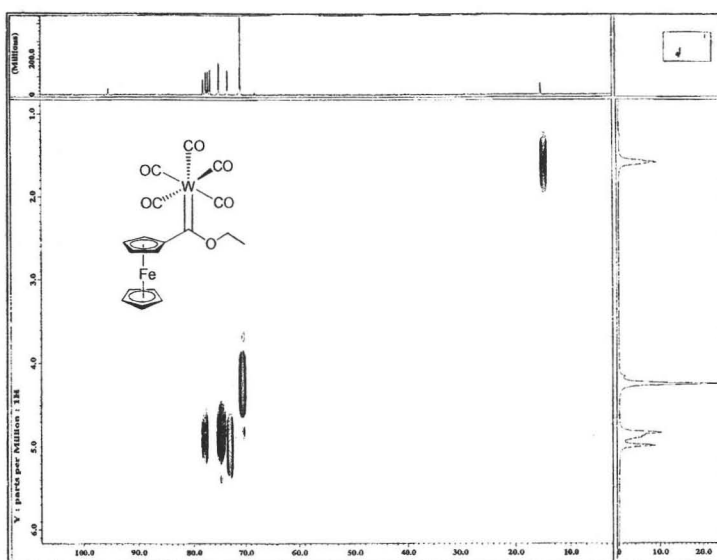
Apéndice.



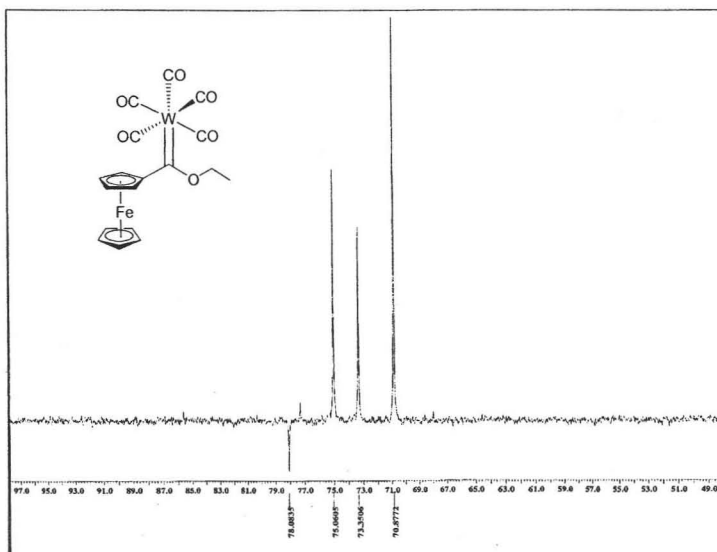
Espectro 1. Espectro de RMN ^1H del compuesto I.



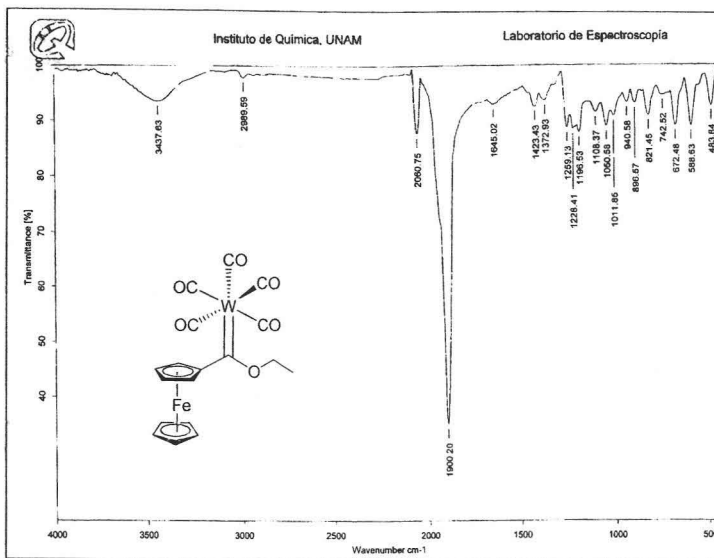
Espectro 2. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto I.



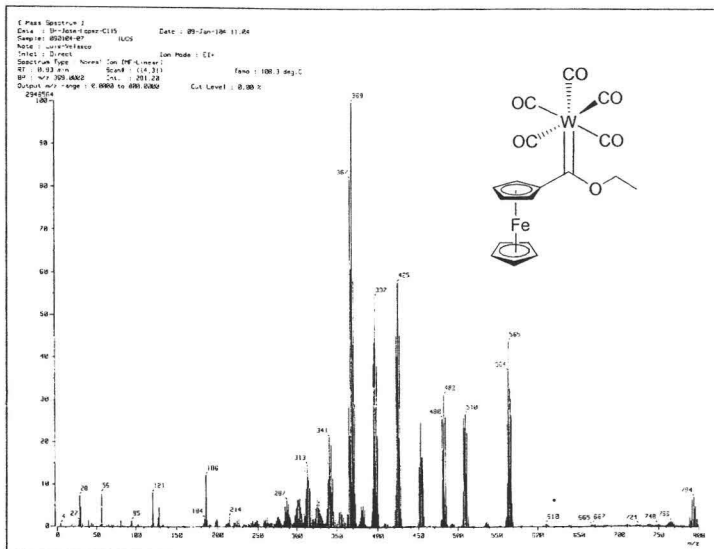
Espectro 3. Espectro de RMN experimento HETCOR del compuesto I.



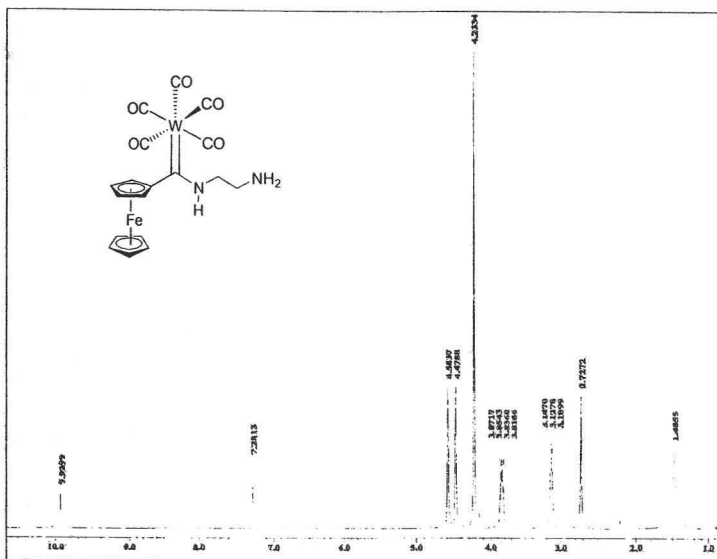
Espectro 4. Espectro de RMN ^{13}C experimento DEPT del compuesto I.



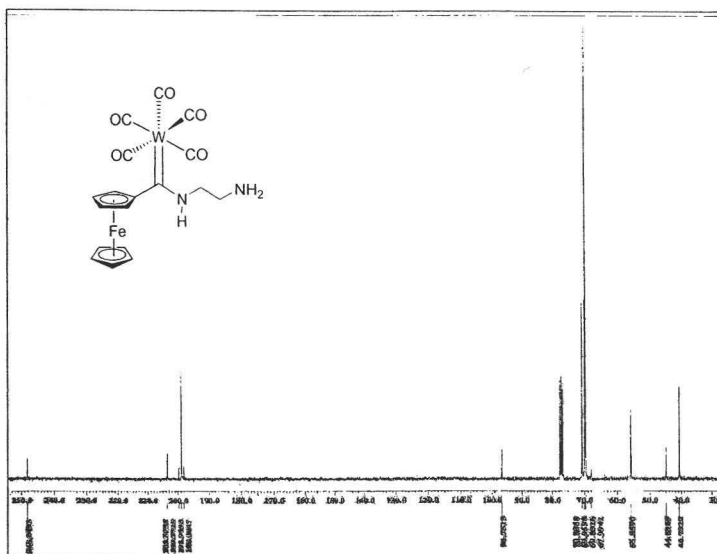
Espectro 5. Espectro de IR del compuesto I.



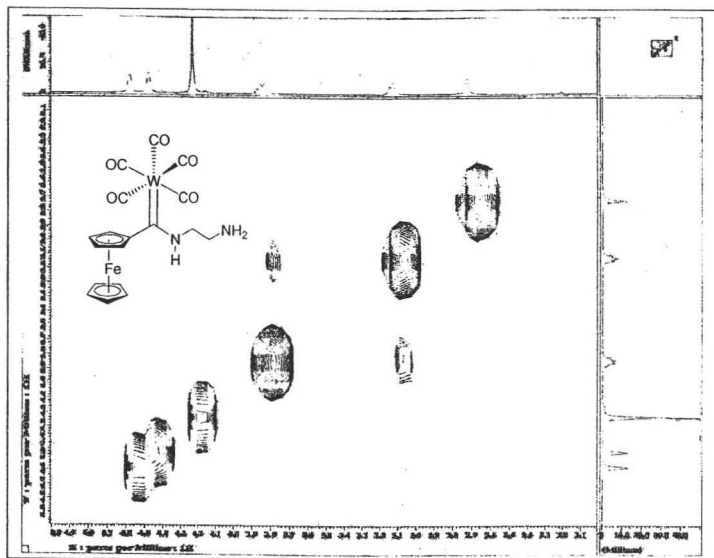
Espectro 6. Espectro de masas IE⁺ del compuesto I.



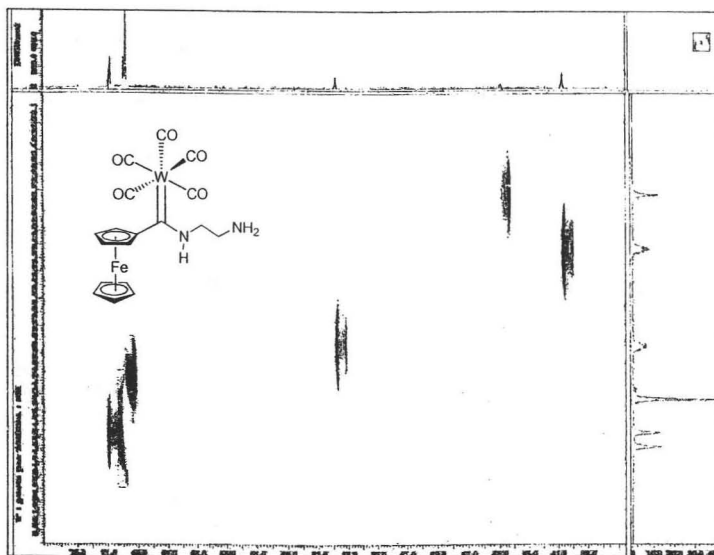
Espectro 7. Espectro de RMN ^1H del compuesto II.



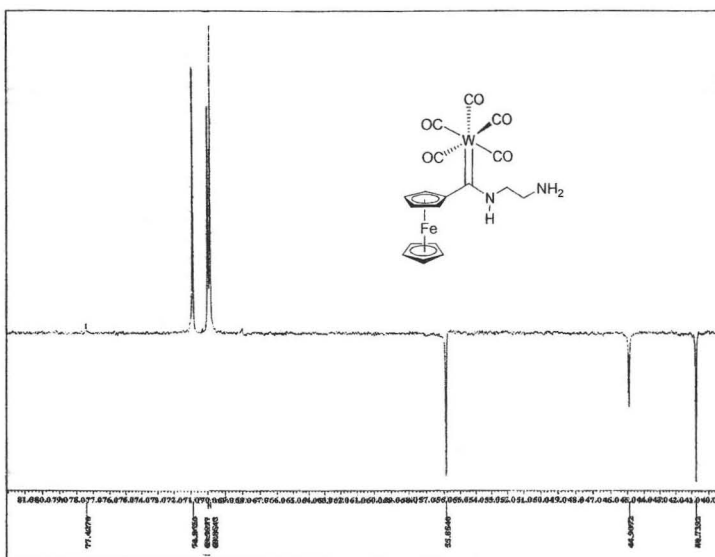
Espectro 8. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto II.



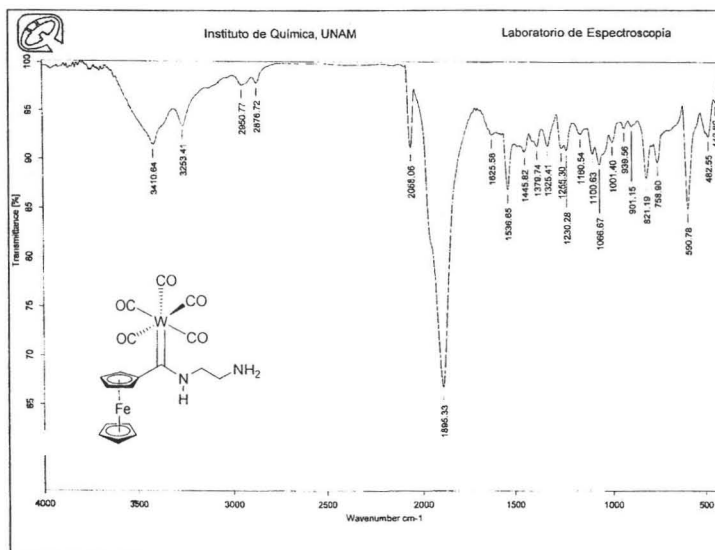
Espectro 9. Espectro de RMN ^1H experimento COSY del compuesto II.



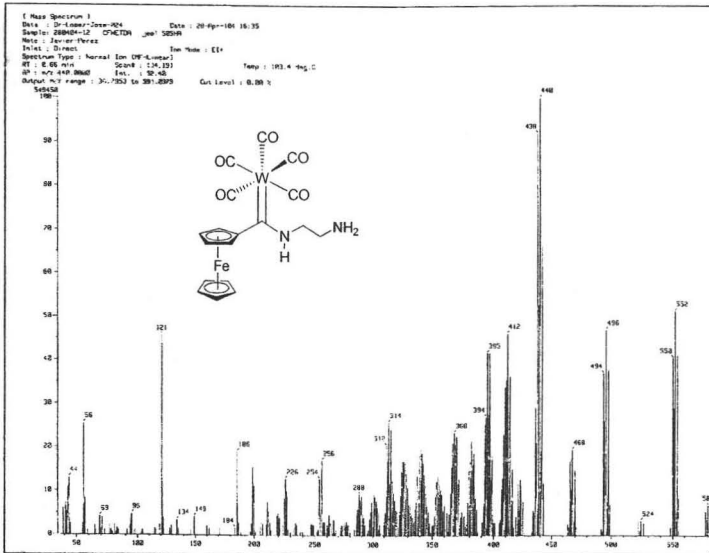
Espectro 10. Espectro de RMN experimento HETCOR del compuesto II.



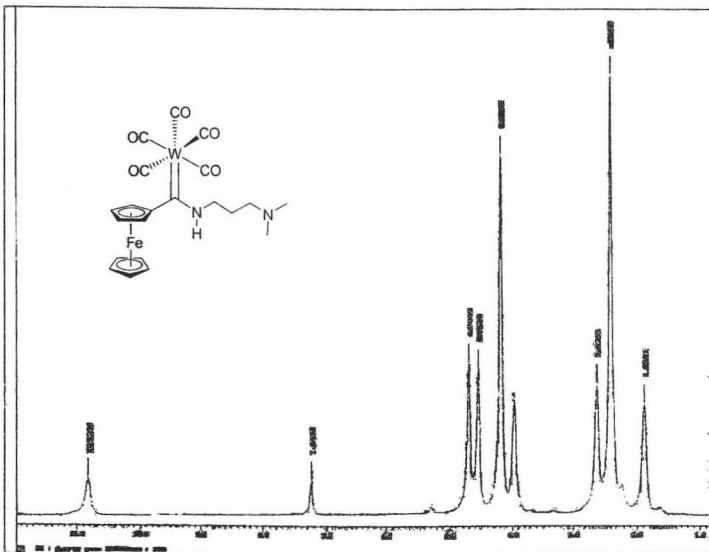
Espectro 11. Espectro de RMN ^{13}C experimento DEPT del compuesto II.



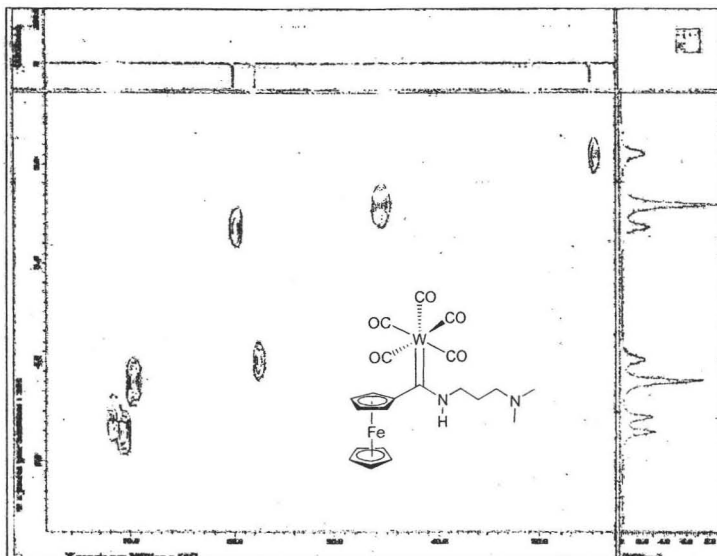
Espectro 12. Espectro de IR del compuesto II.



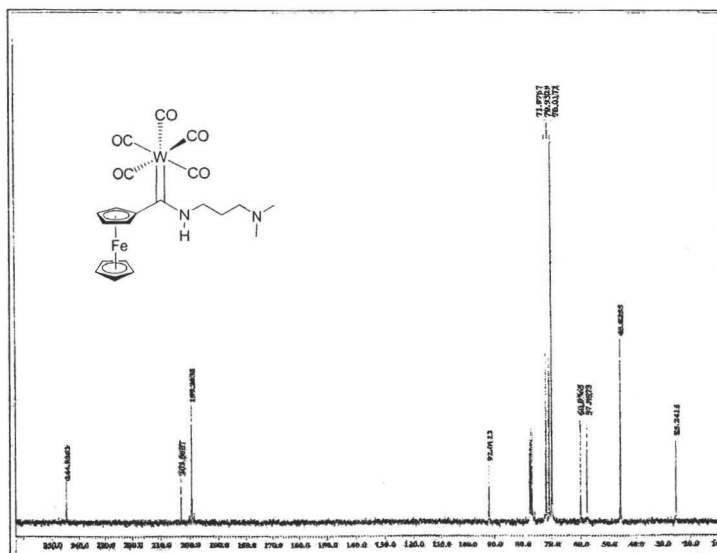
Espectro 13. Espectro de masas IE^+ del compuesto II.



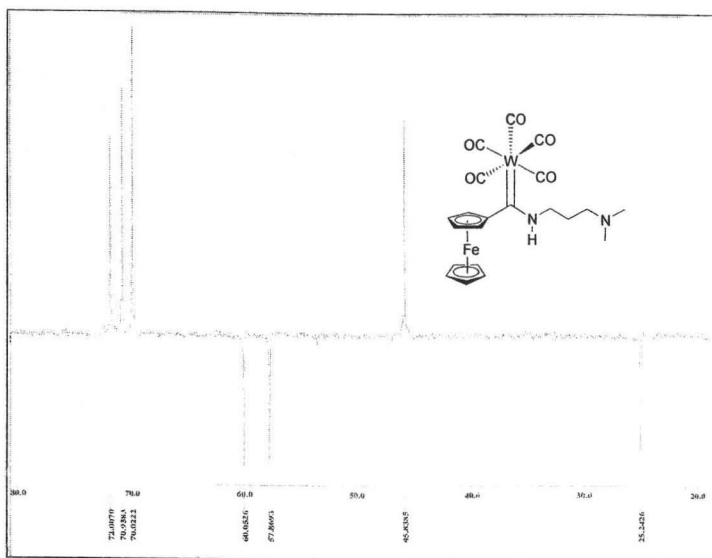
Espectro 14. Espectro de RMN 1H del compuesto III.



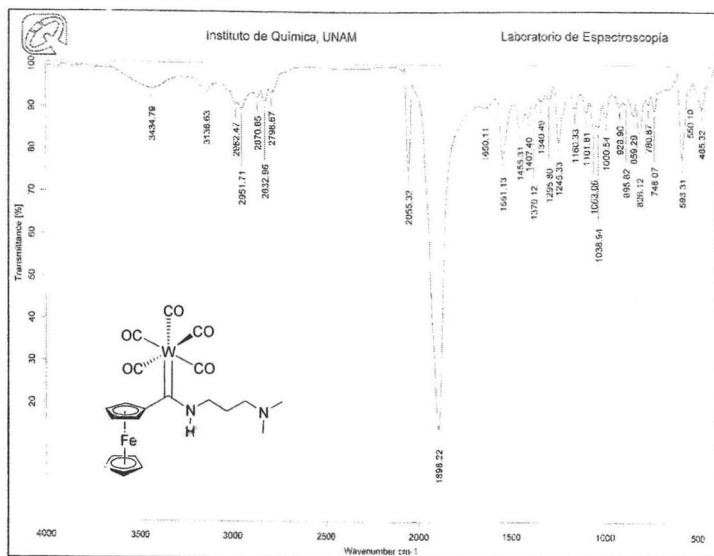
Espectro 15. Espectro de RMN experimento HETCOR del compuesto III.



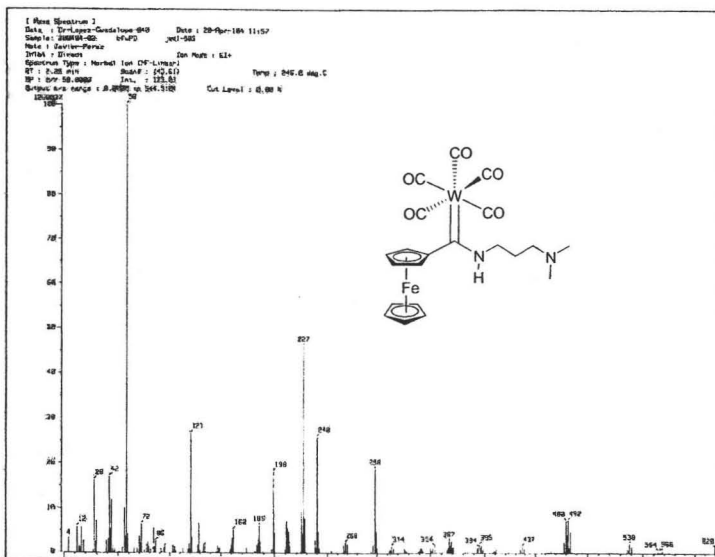
Espectro 16. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto III.



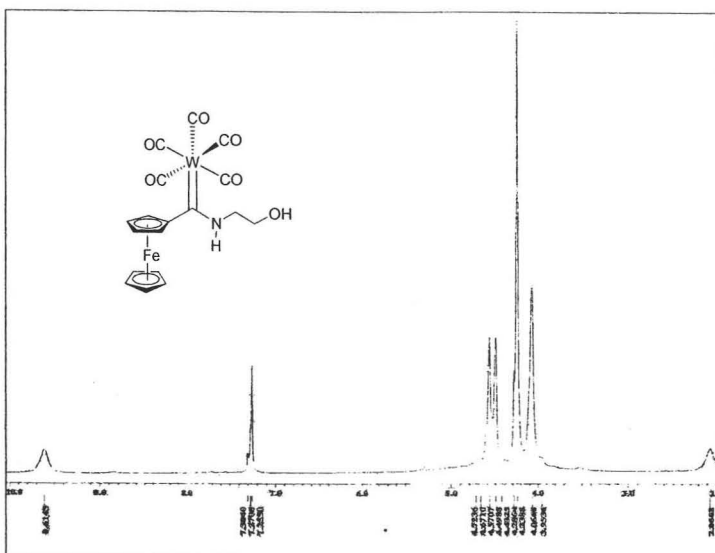
Espectro 17. Espectro de RMN experimento DEPT del compuesto III.



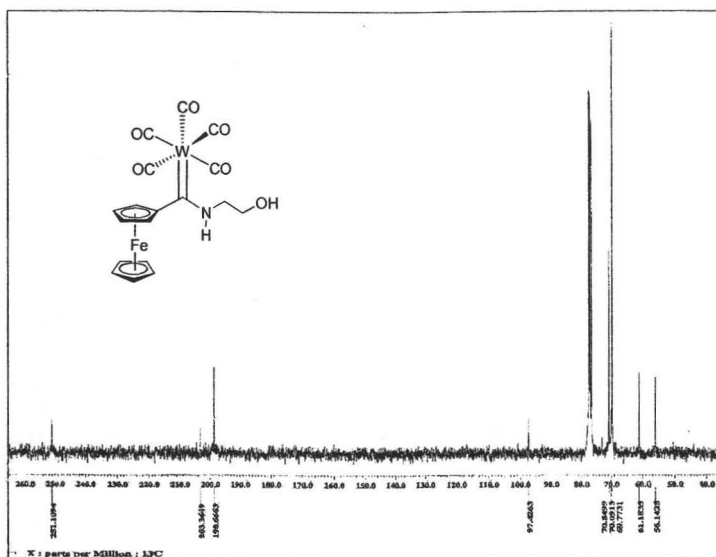
Espectro 18. Espectro de IR del compuesto III.



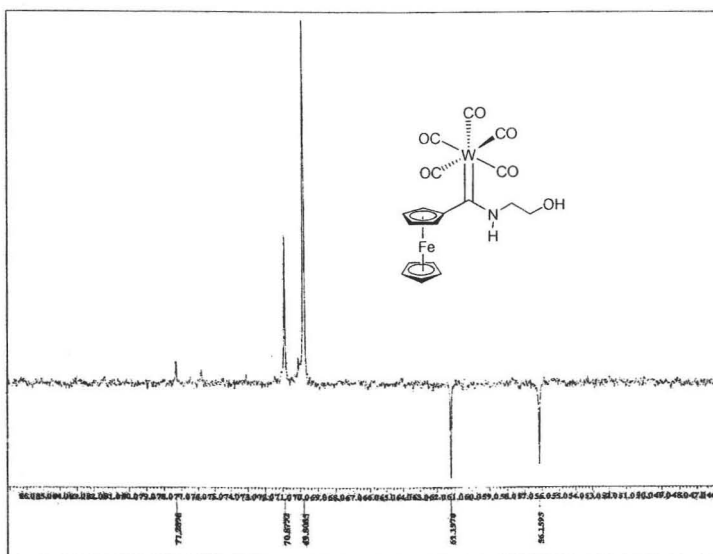
Espectro 19. Espectro de masas IE^+ del compuesto III.



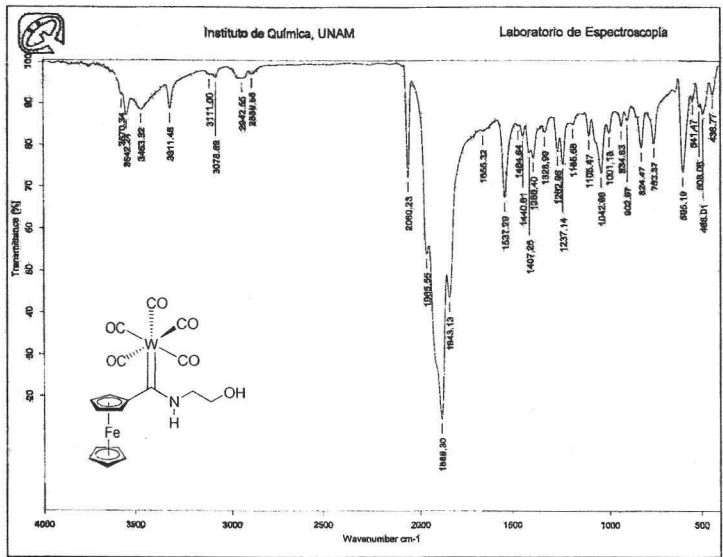
Espectro 20. Espectro de RMN 1H del compuesto IV.



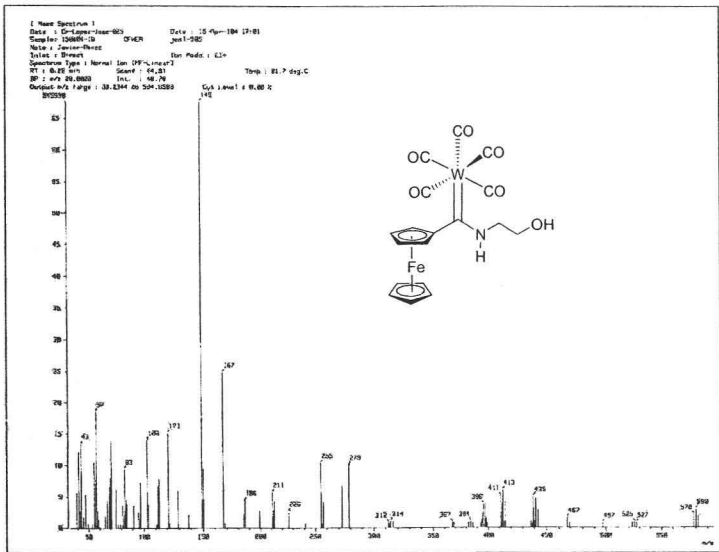
Espectro 21. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto IV.



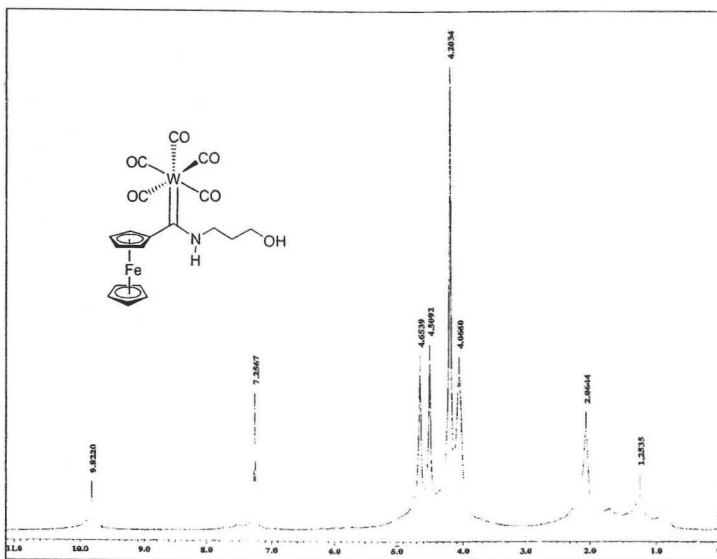
Espectro 22. Espectro de RMN ^{13}C experimento DEPT del compuesto IV.



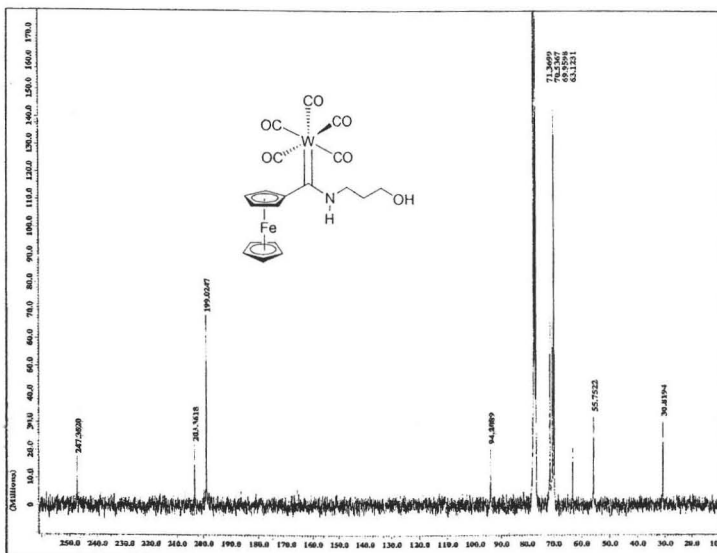
Espectro 23. Espectro de IR del compuesto IV.



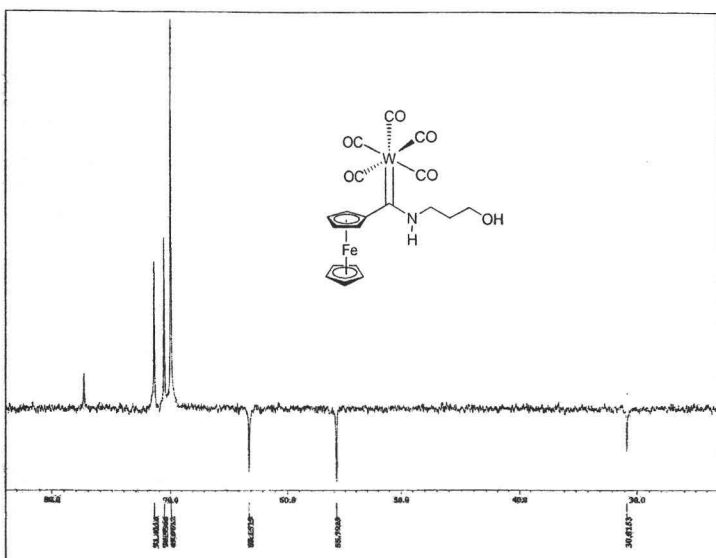
Espectro 24. Espectro de masas IE⁺ del compuesto IV.



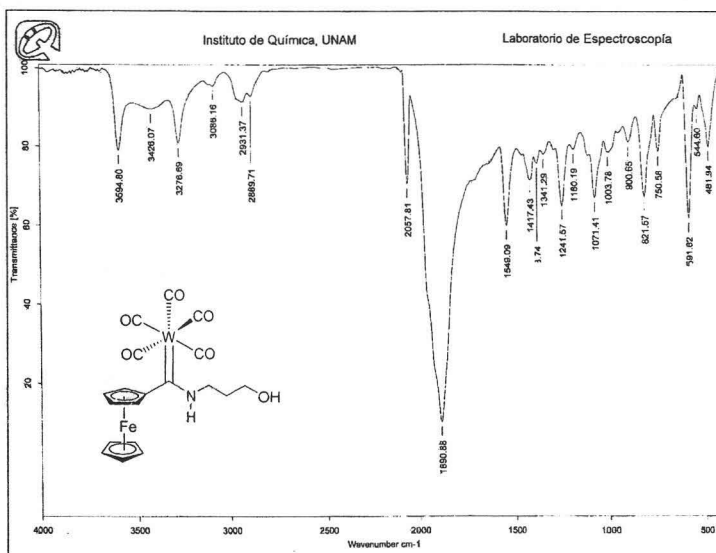
Espectro 25. Espectro de RMN ^1H del compuesto V.



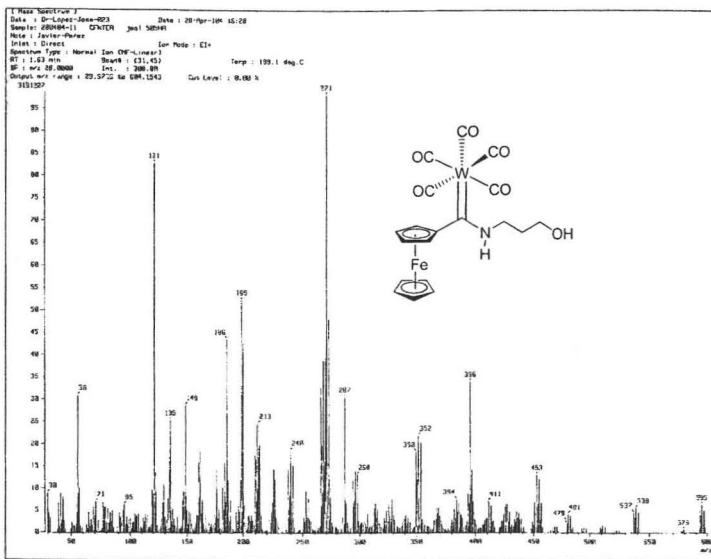
Espectro 26. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto V.



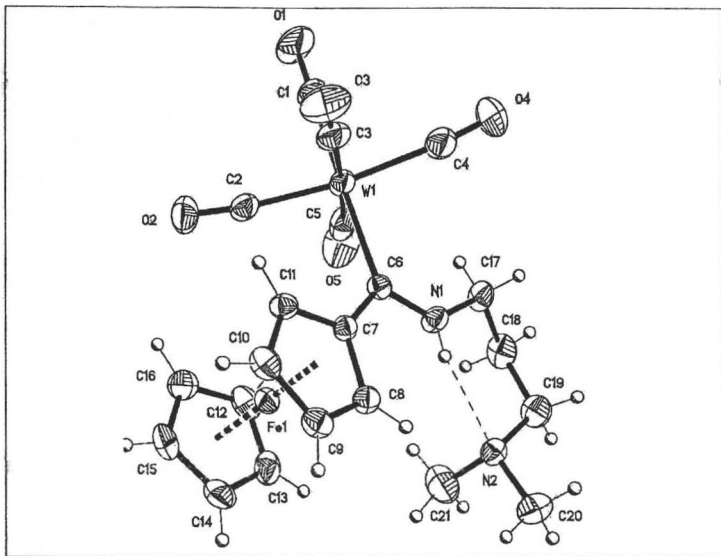
Espectro 27. Espectro de RMN ^{13}C experimento DEPT del compuesto V.



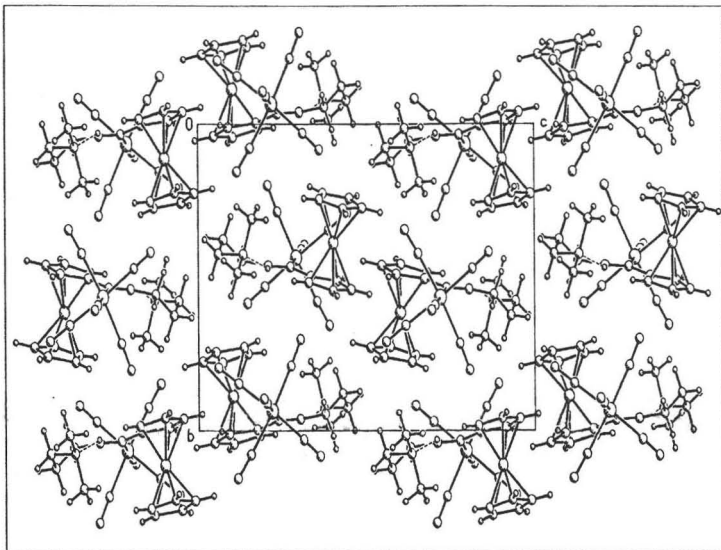
Espectro 28. Espectro de IR del compuesto V.



Espectro 29. Espectro de masas IE⁺ del compuesto V.



Estructura tipo ORTEP Estructura de RX del compuesto III.



Red cristalina del compuesto III.

Table 1. Crystal data and structure refinement for Pentacarbonyl-(σ^2 -ferrocenyI-(N,N-dimethylpropyl-1,3-diamino)methylene)tungsten(O).

Identification code	089LCJ04 (Solved by: R. A. Toscano)	
Project Title	FeW-3-DAPA	
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₂ Fe N ₂ O ₅ W	
Formula weight	622.11	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	$a = 11.003(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.874(1)$ Å	$\beta = 95.396(1)^\circ$
	$c = 17.150(1)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2230.7(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.852 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.836 mm ⁻¹	
F(000)	1208	
Crystal size / colour / shape	0.310 x 0.192 x 0.152 mm / red / prism	
Theta range for data collection	2.09 to 32.52°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	30313	
Independent reflections	8066 [R(int) = 0.0646]	
Completeness to theta = 32.52°	99.8%	
Measurement device	Bruker Smart Apex CCD diffractometer	
Absorption correction	Analytical: face-indexed	
Max. and mino transmission	0.4485 and 0.2301	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8066 / 0/277	
Goodness-of-fit on F ²	0.980	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0520	
R indices (all data)	R1 = 0.0947, wR2 = 0.0592	
Largest diff. peak and hole	1.835 (0.03 Å from W1) and -0.791 e.Å ⁻³	