



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**TEMA DE TESIS**

“Síntesis de  $\omega$ -(trialquilsiloxi)alquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer”

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Q. César Ignacio Sandoval Chávez**

**TUTOR: Dr. José Guadalupe López Cortés**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos.**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México por la excelente formación que recibí.**

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada con el número de registro 185798 para la realización de mis estudios de Maestría.**

**A la Coordinación de Estudios de Posgrado de Ciencias Químicas por su atinada orientación.**

**Al jurado por sus buenos comentarios y su crítica constructiva hacia este trabajo.**

**Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN210905 y CONACYT 46824Q por el apoyo otorgado al proyecto de investigación de Maestría.**

**A la Q. Eréndira García Ríos encargada del laboratorio de Infrarrojo, al I.Q Luis Velazco y al M. en C. Javier Pérez encargados del laboratorio de Espectrometría de Masas, a la M. en C. Maria de las Nieves Zavala Segovia y Rocío Patiño del laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del Instituto de Química de la UNAM por su asistencia técnica.**

**Al Dr. José Guadalupe López Cortés por su brillante y excelente orientación en mi trabajo de investigación, así como sus consejos en la escritura de esta tesis.**

**Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano, Dra. Maria del Carmen Ortega Alfaro, M. en C. Fernando Ortega Jiménez, Dr. Iván García, Q. Eugenia Aldeco Pérez, I.M.A Mario Farfan y Q. Francisca García López por sus comentarios y apoyos aportados a esta tesis.**

**A todo el personal del Instituto de Química y al Laboratorio de Inorgánica IV.**

## **Dedicatorias.**

**A mis padres y hermano por su apoyo, motivación y cariño durante esta parte de mi profesión, así como también a Frani por su amor, apoyo y comprensión en cada paso que doy.**

**Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. José Guadalupe López Cortés.**

---

---

**ÍNDICE**

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
Introducción.....	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
Objetivos.....	2
<b>CAPÍTULO III</b>	
Antecedentes.....	
3.1 Ferroceno.....	3
3.2 Usos del Ferroceno.....	4
3.3 Carbenos.....	5
3.4 Carbenos Metálicos.....	5
3.5 Carbenos de Schrock.....	6
3.6 Carbenos de Fischer.....	7
3.7 Métodos de Preparación de Carbenos de Fischer.....	9
3.8 Síntesis de etoxiferrocenilcarbenos de Fischer.....	11
3.9 Reacciones de Sustitución Nucleofílica en carbenos de Fischer.....	12
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.</b>	
4.1. Materiales y Métodos.....	15
4.2. Metodología experimental.....	17

CAPÍTULO V

5.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS..... 28

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES..... 60

## INTRODUCCIÓN

La síntesis y el estudio de la reactividad de nuevos compuestos organometálicos es uno de los campos con más desarrollo en los últimos años, debido a la importancia de éstos al formar parte de sistemas catalíticos en diversos procesos químicos.

Un compuesto organometálico puede definirse como aquella entidad que en su estructura presenta al menos un enlace entre un átomo de carbono y un metal, un ejemplo de ello son los carbenos de Fischer sintetizados por Fischer y Maasböl<sup>1</sup> en 1963. Estos complejos han sido fundamentales para el desarrollo de la química organometálica, ya que la síntesis y reactividad de ellos es uno de los tópicos más estudiados de esta área.

En este trabajo se presenta la síntesis de nuevos complejos carbénicos tipo Fischer que tienen en su estructura una unidad ferrocénica.

Como primera parte del trabajo se informa la síntesis de  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de cromo, molibdeno y tungsteno. La segunda parte de esta tesis tuvo como finalidad probar su reactividad frente a compuestos electrofílicos derivados del silicio, dando como resultado la síntesis de 8 nuevos  $\omega$ -(trialquilsiloxi)alquilaminoferrocenilcarbenos cromo, tungsteno y molibdeno, de una manera rápida y sencilla, todo esto con el objetivo de preparar compuestos que puedan servir posiblemente como intermediarios en la síntesis de moléculas más complejas.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.

<sup>2</sup> Waske, P. A.; Mattay, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10321.

## OBJETIVOS

### Objetivo General.

Estudiar la reactividad de diferentes  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer ante dos diferentes agentes electrofílicos derivados del silicio.

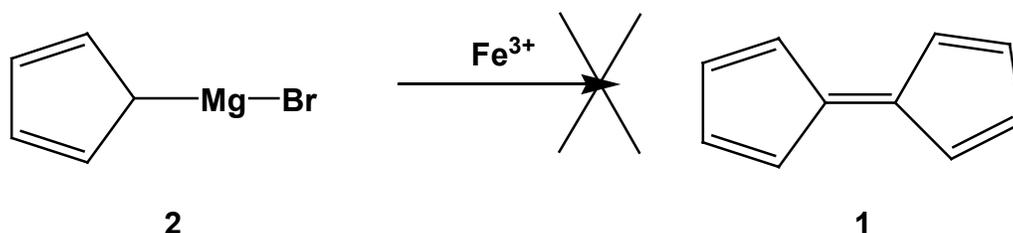
### Objetivos Particulares.

- Realizar la síntesis de  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer y estudiar su reactividad frente a dos compuestos electrofílicos (clorotrimetilsilano y clorotrifenilsilano).
- Desarrollar la síntesis de nuevos  $\omega$ -(trialquilsiloxi)alquilaminoferrocenilcarbenos de cromo, tungsteno y molibdeno, posibles intermediarios en la síntesis de moléculas más complejas.
- Identificar cada uno de los nuevos complejos mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ ), espectrofotometría de infrarrojo y espectrometría de masas.

## ANTECEDENTES

3.1 Ferroceno.<sup>3</sup>

El ferroceno fue descubierto de manera accidental al intentar sintetizar el fulvaleno (1), mediante la oxidación del Grignard del ciclopentadienilo (2) (Esquema 1). La síntesis del fulvaleno no tuvo éxito, pero se aisló un compuesto estable de color anaranjado, el cual fue posteriormente caracterizado y llamado ferroceno (3).



Esquema 1.

El ferroceno (3) fue sintetizado por Kealy y Pauson en 1951<sup>4</sup> pero su estructura correcta fue determinada de manera independiente por Wilkinson<sup>5</sup> en el año de 1975. Este trabajo fue trascendente en el desarrollo de la química organometálica, ya que por medio de él se logró comprender la unión metal-ligante, al proponer una interacción entre el átomo metálico y los orbitales  $\pi$  del ciclopentadienilo.

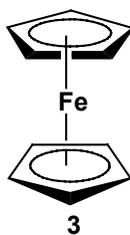


Figura 1.

<sup>3</sup> (a) Togni, A.; Tamio, H. *Ferrocenes*; VCH Publishers: Weinheim, 1995. (b) Para avances recientes de la química del ferroceno ver volúmenes especiales *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639.

<sup>4</sup> Kealy, T.J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, 168, 1039.

<sup>5</sup> Wilkinson, G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 273.

Entre las características más importantes de este compuesto, y que lo han convertido en un ligante excepcional en química organometálica,<sup>6</sup> pueden distinguirse las siguientes:

- Algunos de sus derivados pueden ser excelentes auxiliares quirales, debido a que los dos anillos de ciclopentadienilo que posee le confieren cierta rigidez.
- Su volumen es importante en las reacciones estereo y enantioselectivas.
- Cuando existen dos grupos funcionales diferentes en un mismo anillo de ciclopentadienilo, presenta quiralidad planar.
- La carga parcial negativa de los anillos de ciclopentadienilo le confieren propiedades donadoras, es termodinámicamente estable, tolera el oxígeno y la humedad.

### **3.2 Usos del ferroceno.**

Desde su descubrimiento en el año de 1951, la química del ferroceno ha ido en aumento gracias a la importancia y los usos que se han dado a este compuesto organometálico y sus derivados. Entre las aplicaciones que se conocen se encuentran las siguientes:

- En catálisis asimétrica.<sup>7</sup>
- En la ciencia de materiales y óptica no lineal.<sup>8</sup>
- En biosensores.<sup>9</sup>
- Como componente de complejos para sistemas fotoquímicos.<sup>10</sup>
- En el área biológica.<sup>11</sup>

---

<sup>6</sup> Li-Xin, D.; Shu-Li, You T.; Wei-Ping, D.; Xue-Long, H. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 659.

<sup>7</sup> Richards, C. J.; Locke, A. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2377.

<sup>8</sup> Di Bella, S. *Chem. Rev.* **2001**, *30*, 355.

<sup>9</sup> Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71.

<sup>10</sup> Mallik, B.; Kuma, M. R. *Spectrochim. Acta* **2005**, *61*, 485.

<sup>11</sup> Biot, C.; Glorian, G.; Maciejewski, L.A.; Brocard, J. S.; Domarle, O.; Blampain, G.; Millet, P.; Georges, A. J.; Abessolo, H.; Dive, D.; Lebib, J. *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3715.

### 3.3 Carbenos.

Los carbenos orgánicos son moléculas inestables en las que un átomo de carbono se encuentra enlazado a dos sustituyentes y posee además un par de electrones libres. Los carbenos pueden presentar dos estados energéticos, estado triplete y estado singulete, éstos se adoptan de acuerdo al spin de sus electrones libres. El carbeno singulete, que se observa en la Figura 2, es aquel en donde los electrones no compartidos se encuentran apareados (**A**) y el carbeno triplete es cuando los electrones no compartidos están desapareados (**B**).

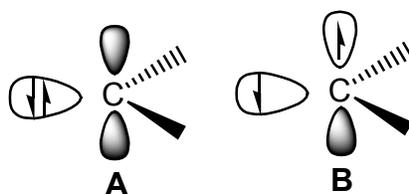


Figura 2. Estado singulete y triplete de un carbeno.

### 3.4 Carbenos Metálicos.

Un carbeno metálico es aquel compuesto que tiene un doble enlace entre un átomo de carbono y un metal. El primer complejo carbénico fue reportado en 1964 por Fischer y Maasböl\* y después de este suceso, estos compuestos han tenido gran importancia para el desarrollo de la química orgánica y organometálica, ya que con ellos se han logrado preparar, por ejemplo, ciclobutanonas,<sup>12</sup> ciclopropanos,<sup>13</sup> y un gran número de compuestos.<sup>14</sup>

Al estar unido el átomo de carbono carbénico directamente a un metal, sus propiedades químicas dependen fundamentalmente, de la naturaleza de los

\* Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.

<sup>12</sup> Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 185, 373.

<sup>13</sup> Zora, M.; Yucel, B.; Peynircioglu, N. B. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656, 11.

<sup>14</sup> Barluenga, J.; Rodríguez, M. A.; Aguilar, F. E. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 539.

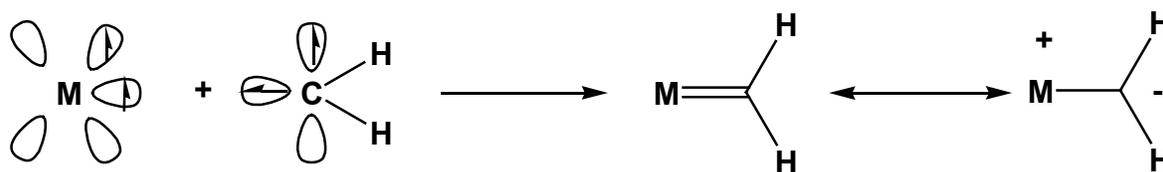
sustituyentes sobre éste, de la estructura del fragmento metálico y de el estado de oxidación del metal.

Los carbenos metálicos pueden clasificarse en dos clases: carbenos de Fischer y Carbenos de Schrock,<sup>15</sup> también conocidos como alquilidenos.<sup>16</sup>

### 3.5 Carbenos Schrock.

Las características principales que presentan los carbenos de Schrock son las siguientes: el metal tiene estados de oxidación altos, se encuentran estabilizados por ligantes que donan densidad electrónica, el doble enlace se forma por retrodonación del átomo de carbono hacia el metal y los sustituyentes son generalmente grupos alquilo.

Este tipo de carbeno se encuentra en un estado energético triplete (Figura 3), el cual presenta dos orbitales, con un electrón en cada uno de ellos, los cuales se superponen con dos orbitales del metal formándose de esta manera el doble enlace carbono-metal.<sup>17</sup>



**Figura 3. Naturaleza del enlace en un carbeno tipo Schrock.**

<sup>15</sup> Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.

<sup>16</sup> Pruchnik, F. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*; Plenum: New York, 1990, pp 292.

<sup>17</sup> Taylor, T. E.; May, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576.

### 3.6 Carbenos de Fischer.

Los carbenos de Fischer (Figura 4) se caracterizan por tener un metal en estado de oxidación bajo (normalmente de cero), presentan ligantes  $\pi$  aceptores y un heteroátomo que puede donar densidad electrónica (por ejemplo O y N)<sup>14</sup> sobre el átomo de carbono carbénico.

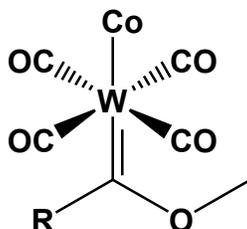


Figura 4. Carbeno de Fischer.

En los complejos de Fischer el estado energético del carbeno es singlete, en donde el par de electrones se encuentra en el orbital  $sp^2$  del átomo de carbono carbénico, este par de electrones puede donarse a un metal para formar un enlace  $\sigma$ , la naturaleza del enlace  $\pi$  se debe a los orbitales  $d$  del metal, los cuales pueden donar electrones al orbital  $p_z$  vacío del átomo de carbono para formar un doble enlace entre el metal y el átomo de carbono.

Otra característica que presenta este tipo de complejos es la naturaleza electrofílica del carbono carbénico, la cual se debe a la presencia de los metales con bajo estado de oxidación (rico en electrones  $d$ ). En la Figura 5 se muestran las diferentes formas de resonancia para un complejo carbénico de Fischer.

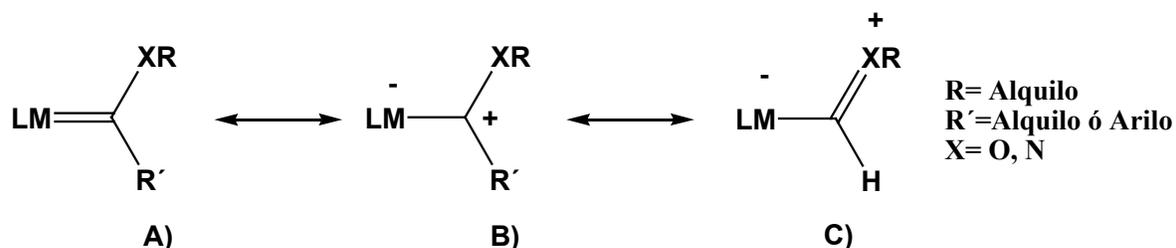
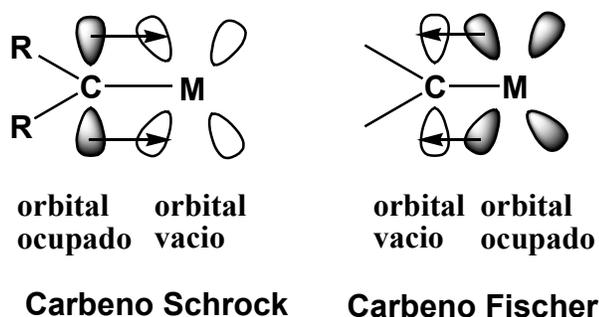


Figura 5. Formas Resonantes para un complejo tipo Fischer.

La forma **A)** muestra el carácter de doble enlace metal-carbono, el cual se debe a la donación del metal a un orbital  $p$  vacío del átomo de carbono. La forma **B)** muestra el carácter electrofílico del átomo de carbono carbénico. La forma **C)** representa el carácter del doble enlace heteroátomo-carbono que se debe a la donación de densidad electrónica del heteroátomo a un orbital  $p$  vacío del carbono, por lo tanto la forma resonante **C)** constituye la contribución predominante, aunque el enlace M-C es más corto de lo esperado para un enlace simple y es demasiado largo para un doble enlace M-C, lo que conduce a la conclusión de que el orden de enlace se encuentra entre uno y dos.<sup>18</sup>

Una diferencia importante entre los carbenos de Fischer y de Schrock consiste en la manera en que el metal y el átomo de carbono carbénico actúan para formar el doble enlace<sup>19</sup> (Figura 6).



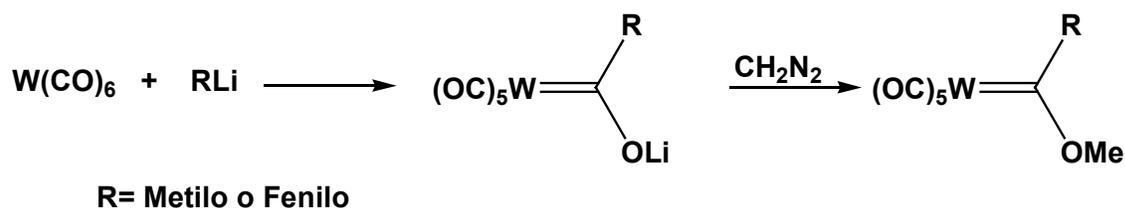
**Figura 6. Diferencia del enlace entre un carbeno de Schrock y Fischer.**

<sup>18</sup> Huheey, J. E. *Química Inorgánica*; Oxford University Press: D.F. **1997**, pp 697.

<sup>19</sup> Zaragoza, F. *Metal Carbenes in Organic Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, **1999**, pp 3.

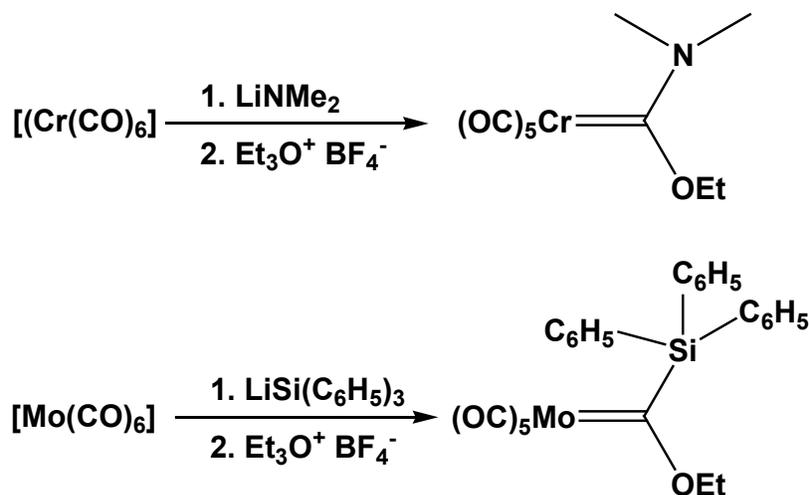
### 3.7 Métodos de Preparación de Carbenos de Fischer.

El método general de síntesis de carbenos de Fischer es la acción de alquil o arillitados sobre carbonilos metálicos seguido de una alquilación. Fischer y Maasböl\* fueron los primeros en utilizar este método mediante la reacción de hexacarboniltungsteno (0) con metil o fenillitio para generar un anión que después se alquila con diazometano (Esquema 2).



Esquema 2.

En vez de usar diazometano como agente alquilante en donde los rendimientos son bajos, se emplean comúnmente sales de trialquiloxonio<sup>20</sup> (Esquema 3) o trifluorometansulfonato de metilo. De igual forma, en lugar de utilizarse una sal de LiR pueden utilizarse otros nucleófilos.<sup>21</sup>



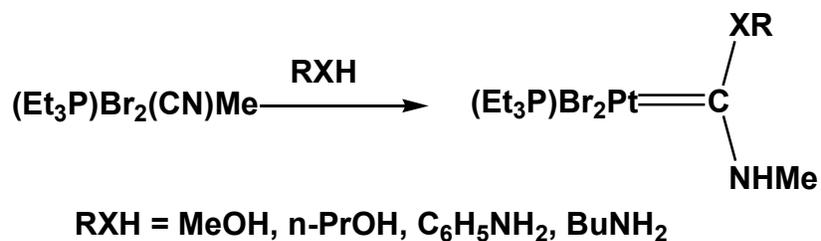
Esquema 3.

\* Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.

<sup>20</sup> Helgard R.; Kruger, G. J.; Vijoen, H. W. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1985**, 9, 1963.

<sup>21</sup> Abel, E. W.; Stone, F. G.; Wilkinson, A. G. *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Pergamon: Oxford, **1995**, pp 389.

Otro método desarrollado para la síntesis de carbenos metálicos es mediante la adición nucleofílica de diferentes nucleófilos sobre ligantes isocianuro (Esquema 4).<sup>16</sup> Los nucleófilos usualmente usados son alcoholes,<sup>22</sup> tioles, aminas primarias y secundarias, que se adicionan para generar los respectivos alcoxiamino, aminotio<sup>23</sup> y bisaminocarbenos<sup>24</sup> correspondientes.



Esquema 4.

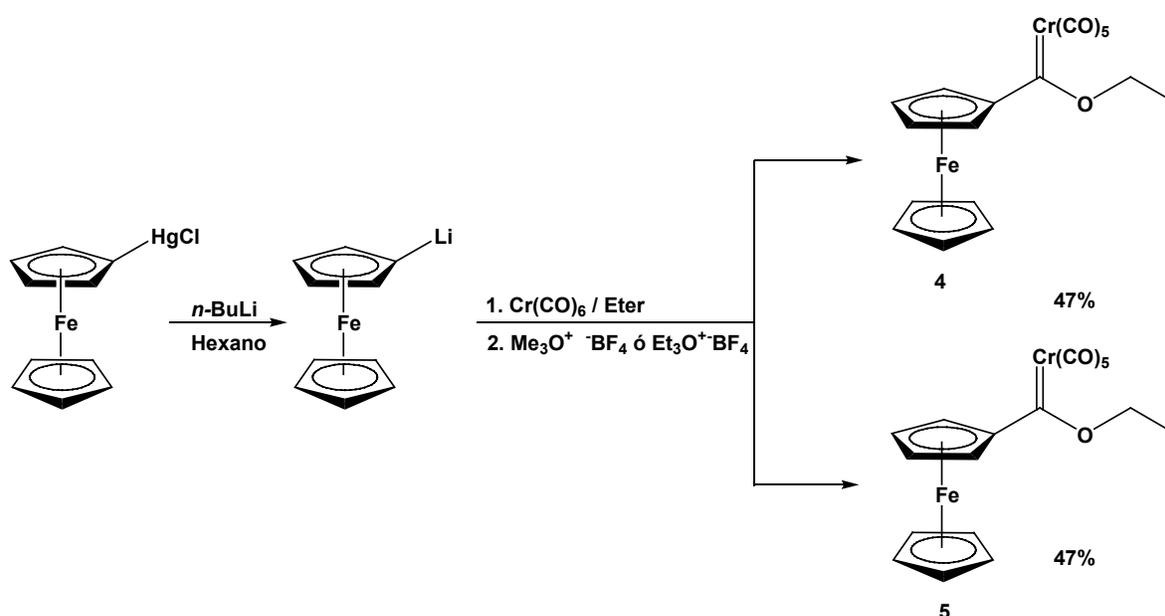
<sup>22</sup> Bradley, E.; Chatt, J.; Richards, R. *J. Chem. Soc (A)*. **1971**, 21.

<sup>23</sup> Clark, H.; Manzer, L. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 503.

<sup>24</sup> Crociani, B.; Boschi, T.; Nicolini, M.; Belluco, U. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1292.

### 3.8 Síntesis de etoxiferrocenilcarbenos de Fischer.

La primera síntesis de un complejo carbénico heterodimetálico (**4** y **5**) fue realizada por Connor<sup>25</sup> en el año de 1972, a partir del ferrocenuro de litio, previamente preparado por la reacción de cloruro de ferrocenilmercurio con *n*-butillitio, el cual se adiciona a una suspensión de hexacarbonilo de cromo (0), empleando como agente alquilante tetrafluoroborato de trietiloxonio (Esquema 5).



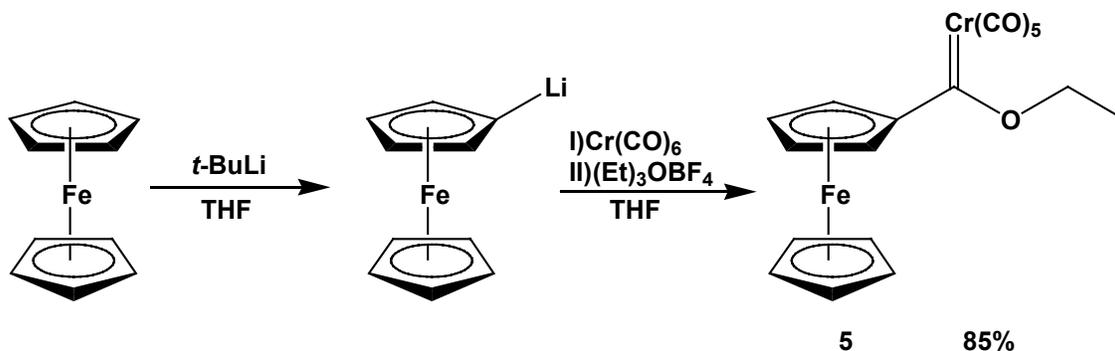
Esquema 5.

En el año de 2001, Zora y colaboradores<sup>26</sup> realizaron la síntesis de este tipo de moléculas, utilizando como materia prima al ferroceno, *n*-butillitio como base y como medio de reacción éter anhidro, obteniendo los carbenos en bajos rendimientos y generando resultados no reproducibles a los reportados.

<sup>25</sup> Connor, J. A.; Lloyd, J. P. *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 1470.

<sup>26</sup> Zora, M.; Güngör, E. U. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4733.

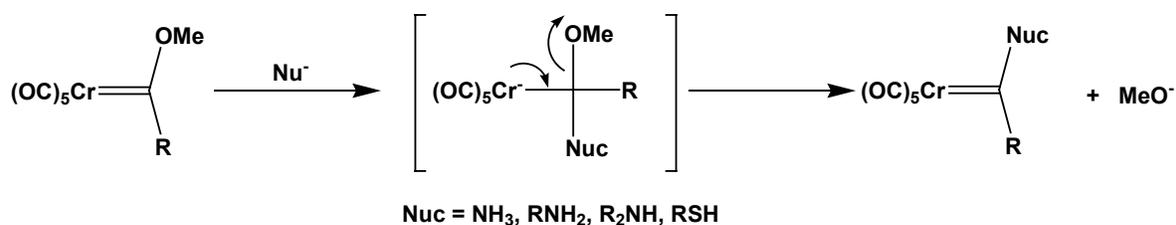
Recientemente nuestro grupo de investigación<sup>27</sup> mejoró dicho método alternativo para la síntesis de **5** empleando THF como disolvente y como base *t*-butillitio obteniendo un 85% de rendimiento (Esquema 6).



**Esquema 6.**

### 3.9 Reacciones de Sustitución Nucleofílica en carbenos de Fischer.

Entre las propiedades químicas más importantes que presentan este tipo de complejos, está la electrofilia de el átomo de carbono carbénico, dado lo cual los complejos carbénicos sufren reacciones de sustitución nucleofílica, tales como aminas,<sup>28</sup> tioles y compuestos alquililados.<sup>29, 30, 31</sup> Por lo que el grupo alcóxido puede ser sustituido para formar un nuevo complejo carbénico.<sup>32</sup>



**Esquema 7. Sustitución Nucleofílica en Carbenos tipo Fischer.**

<sup>27</sup> López-Cortés, J.G.; Contreras de la Cruz L. F.; Ortega Alfaro, M. C.; Toscano, R. A.; Alvarez Toledano, C.; Rudler, H. J. *Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2229.

<sup>28</sup> Connor, J. A.; Fischer, E. O. *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 578.

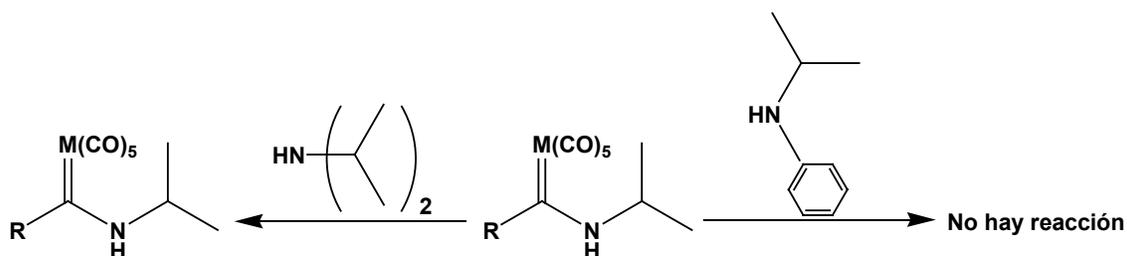
<sup>29</sup> Elschenbroick, C.; Salzer, A. *Organometallics*; VCH Publishers: New York, **1989**, pp 214.

<sup>30</sup> Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry*; John Wiley & Sons: USA, **1986**, pp 125.

<sup>31</sup> R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons: USA, **1998**, pp 248.

<sup>32</sup> Hegedus, L. S. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*; Science Books University: California, **1994**, pp 151.

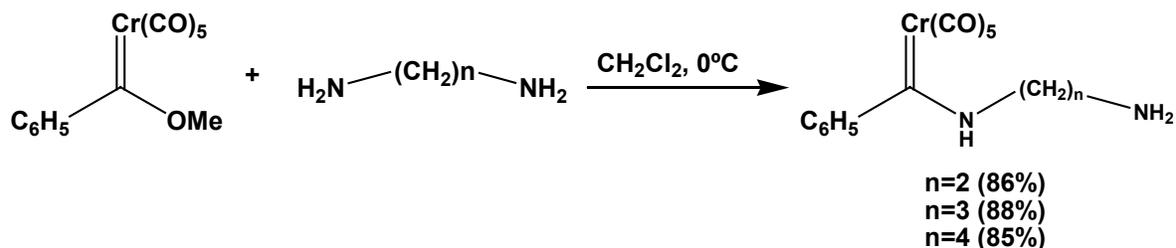
Un factor importante que hay que tomar en cuenta cuando se emplean aminas secundarias es que en algunas ocasiones el heteroátomo puede llegar a perder un sustituyente alquilo, dando como producto principal un aminocarbeno distinto al esperado o en muchas ocasiones no puede llevarse a cabo la reacción (Esquema 8).



**Esquema 8. Factor estérico del grupo amino.**

Si se realiza una comparación entre los aminocarbenos y los alcoxicarbenos, se puede establecer que existe una donación mayor del par libre de electrones del átomo de nitrógeno hacia el carbono carbénico, lo que ocasiona 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 ligandos, disminuyendo la reactividad de los aminocarbenos.<sup>33</sup>

En 1995, Sierra y colaboradores realizaron un estudio a cerca de la reactividad del metoxifenilcarbena de cromo con diaminas (Esquema 9), obteniendo de manera instantánea el correspondiente diaminocarbena, en buenos rendimientos.<sup>34</sup>

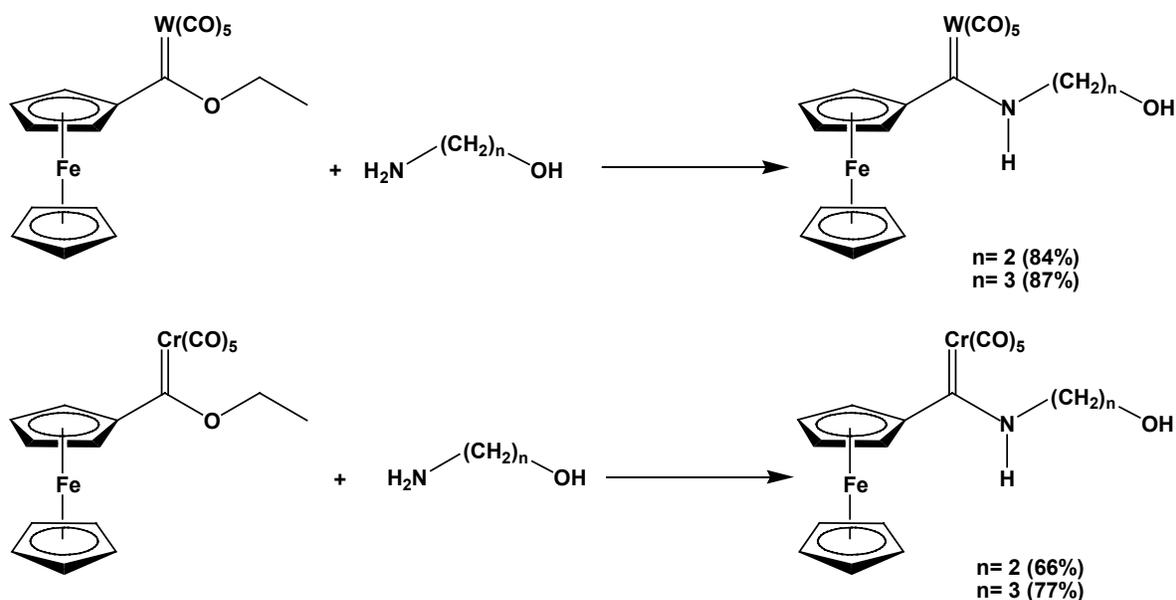


**Esquema 9.**

<sup>33</sup> Barluenga, J.; Fañanás, F.J. *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 4957.

<sup>34</sup> Alcaide, B.; Casarrubios, L.; Domínguez, G.; Sierra, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5604.

En años más recientes, Reyes-Martínez<sup>35</sup> y García Salinas<sup>36</sup> realizaron la síntesis de  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de tungsteno y cromo por medio de una reacción de sustitución nucleofílica con diferentes aminoalcoholes sobre el etoxiferrocenilcarbeno de Fischer, con buenos rendimientos (Esquema 10).



Esquema 10.

Otro tipo de reacciones en las cuales la función carbónica permanece intacta, son las reacciones de alquilación,<sup>37</sup> condensación aldólica<sup>38</sup> y tipo Diels-Alder.<sup>39</sup>

<sup>35</sup> Martínez, A. R. “Síntesis de (etoxi)(ferrocenil)metiliden pentacarboniltungsteno(0) y su reactividad con diaminas y aminoalcoholes”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, México, **2005**.

<sup>36</sup> García Salinas P. A. “Síntesis de  $\omega$ -Hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer y sus ésteres del ácido benzoico”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-México, **2005**.

<sup>37</sup> Wulff, W. D.; Anderson, B. A.; Toole, A. J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5485.

<sup>38</sup> Wulff, W. D.; Tang, C.; Bauto, W. E.; Kaesler, R. W.; Lankford, P. J.; Miller, R. A.; Murray, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642.

<sup>39</sup> Dötz, K. H. *Angew, Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *19*, 644.

#### **4.1 Materiales y Métodos.**

Para la obtención de los compuestos sintetizados en este trabajo, se utilizaron reactivos marca Aldrich, los disolventes empleados fueron destilados previamente. En el caso del THF y éter se secaron utilizando sodio metálico y benzofenona como indicador.

Para la técnica de cromatografía en capa fina (ccf) se utilizaron cromatofolios de Aluminio Alugram Sil G/UV254 de 0.25 mm como fase estacionaria y como fase móvil un sistema de hexano-acetato de etilo (a diferentes concentraciones dependiendo el caso), empleando luz ultravioleta o vapores de yodo como revelador.

La técnica de Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear se realizó en un equipo marca JEOL ECLIPSE de 300 MHz. El disolvente empleado fue  $\text{CDCl}_3$ , los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm) respecto al tetrametilsilano (TMS).

La Espectrometría de Masas se llevó a cabo en un equipo JEOL JMSAX505 usando la técnica de impacto electrónico ( $\text{IE}^+$ ) a un potencial de ionización de 70 eV y de bombardeo con átomos rápidos ( $\text{FAB}^+$ ). El aparato empleado para la espectrofotometría de Infrarrojo de la marca Perkin-Elmer 283B utilizando una pastilla de KBr.

El difractor de Rayos X utilizado fue un SIEMENS P4 a temperatura ambiente con un monocromador de grafito, los datos colectados se corrigieron por efecto de polarización Lorentz. Las estructuras fueron resueltas por métodos

directos\*\* y los diferentes átomos de hidrógeno se refinaron por mínimos cuadrados usando el programa SHELXL-97.\*\*\*

La purificación de los productos obtenidos se realizó por medio de cromatografía en columna (cc) empleando como fase estacionaria alúmina neutra o gel de sílice (malla 70-230), como sistema eluyente se utilizaron diferentes gradientes de Hexano-Acetato de Etilo.

Los puntos de fusión se midieron en un aparato MEL-TEMP II y no están corregidos.

---

\*\* Altomare, G.; Cascarano, C.; Giocovazzo, A.; Guagliardi, A.; Burla, M.C.; Polidori, G.; Canalli, M. *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.

\*\*\* Sheldrick, G. M. Shelxl-97 Program for refinement of Cristal Structures, University of Goettingen, Germany, **1997**.

## 4.2 Metodología Experimental.

### ***Síntesis de etoxiferrocenilcarbenos de cromo, tungsteno y molibdeno (1a-c).***

La síntesis de los etoxiferrocenilcarbenos de cromo, molibdeno y tungsteno se realizó utilizando el método reportado por López-Cortés<sup>25</sup> y colaboradores.

En un matraz se adicionan 2 g de ferroceno (10.75 mmol) en THF anhidro, a esta disolución se agregan lentamente 6.2 ml de *t*-butillitio (1.7 M), este paso se realiza a 0° y en agitación constante para formar el ferrocenuro de litio. En otro matraz se pesan 1.1820 g (5.37 mmol) de hexacarbonilo de cromo se adiciona THF, a esta suspensión se le adiciona el ferrocenuro de litio y se deja reaccionar durante tres horas a temperatura ambiente.

Pasado este tiempo, se evapora el disolvente, se agregan 1.52 g (8 mmol) de Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> en hielo. El etoxiferrocenilcarbeno de cromo se extrae en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se lava con NaHCO<sub>3</sub> y se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se evapora el disolvente obteniéndose un sólido de color vino (**1a**).

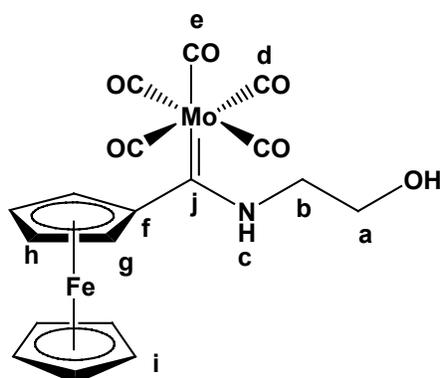
Para la síntesis de **1b** y **1c** se realiza la misma metodología que se describe anteriormente, con la variación de que para **1b** se utiliza al hexacarbonilo de tungsteno (0) y para **1c** se emplea al hexacarbonilo de molibdeno (0), en las mismas cantidades estequiométricas.

### ***Síntesis de ω-hidroxiálquilaminoferrocenilcarbenos de cromo y tungsteno. (2a-b y 3a-b).***

La síntesis de los ω-hidroxiálquilaminoferrocenilcarbenos de cromo y tungsteno se realizó usando el método informado por García-Salinas<sup>36</sup> y por Reyes-Martínez<sup>35</sup> respectivamente.

**Síntesis de  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de molibdeno (2c y 3c).**

Para realizar la síntesis de **2c** (Figura 7) en un matraz de bola se disuelven 0.5 g de **1c** (1.0 mmol) (Esquema 12), en éter anhidro; posteriormente, se adicionan 0.1300 mL de etanolamina (2.1 mmol) se deja en agitación hasta observar en cromatografía en capa fina la formación de un nuevo producto de reacción, utilizando como fase móvil un sistema hexano-acetato de etilo en una relación de 80%-20% respectivamente. La purificación del producto obtenido se realizó por la técnica de cromatografía en columna usando como fase estacionaria alúmina neutra y como sistema eluyente diferentes gradientes de hexano-acetato de etilo (90% y 10% respectivamente), obteniéndose 0.3743 g de un sólido de color rojo (73 %), con un punto de fusión de 93 °C. **RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta$  1.96 (s, 1H, OH),  $\delta$  4.07 (m, 4H,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ),  $\delta$  4.27 (m, 5H,  $\text{H}_i$ ),  $\delta$  4.54 (m, 4H,  $\text{H}_g$ ,  $\text{H}_h$ ),  $\delta$  9.62 (s, 1H, NH). **RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta$  55.6 ( $\text{C}_b$ ),  $\delta$  61.4 ( $\text{C}_a$ )  $\delta$  69.4 ( $\text{C}_i$ ),  $\delta$  69.7 ( $\text{C}_h$ ),  $\delta$  70.8 ( $\text{C}_g$ ),  $\delta$  96.3 ( $\text{C}_f$ ),  $\delta$  206.9 ( $\text{C}_d$ ), 213.6 ( $\text{C}_e$ ), 263.3 ( $\text{C}_j$ ). **IR  $\nu_{\text{max}}$ (KBr)/  $\text{cm}^{-1}$ :** 2060, 1897 (CO), 1652 (C=C). **Análisis elemental** calculado  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{FeMoNO}_6$  teórico, %C 43.819, %H 3.042, %N 2.839 encontrado %C 44.512, %H 3.275, %N 2.830.



**Figura 7. Compuesto 2c.**

Para la síntesis de **3c** (Figura 8) se emplea la misma metodología que para **2c** usando como materia prima 3-aminopropanol y las siguientes cantidades: 0.5 g (1.3 mmol) de **1c** y 0.16 mL de 3-aminopropanol (2.1 mmol), obteniendo 0.4085 g (77 %) de un compuesto de color rojo con un punto de fusión de 110 °C. **RMN  $^1\text{H}$**

(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 1.43 (s, 1H, OH) δ 2.05 (m, 2H, H<sub>b</sub>), δ 4.24 (m, 9H, H<sub>j</sub>, H<sub>c</sub>, H<sub>a</sub>), δ 4.49 (m, 2H, H<sub>i</sub>), δ 4.62 (m, 2H, H<sub>h</sub>), δ 9.78 (s, 1H, NH). **RMN<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)** δ 30.9 (C<sub>b</sub>), δ 54.8 (C<sub>c</sub>), δ 63.1 (C<sub>a</sub>), δ 69.7 (C<sub>j</sub>), δ 70.2 (C<sub>i</sub>), δ 71.1 (C<sub>h</sub>), δ 93.1 (C<sub>g</sub>), δ 207.2 (C<sub>e</sub>), δ 213.7 (C<sub>f</sub>), δ 258.7 (C<sub>k</sub>). **IR ν<sub>max</sub>(KBr)/ cm<sup>-1</sup>** 2061, 1902 (CO), 1651 (C=C). **Análisis elemental** calculado C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>FeMo calculado %C 44.971, %H 3.352, %N 2.765 encontrado %C44.183 %H 3.345, %N 2.747.

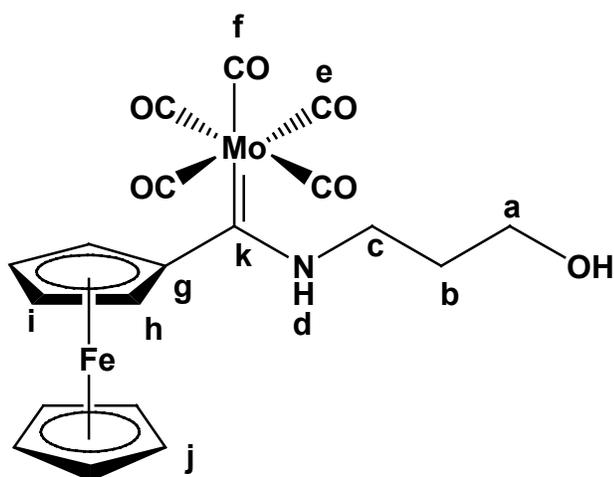


Figura 8. Compuesto 3c.

**Síntesis de  $\omega$ -(trialquilsiloxi)alquilaminoferrocenilcarbenos de cromo, tungsteno y molibdeno (4a-4c).**

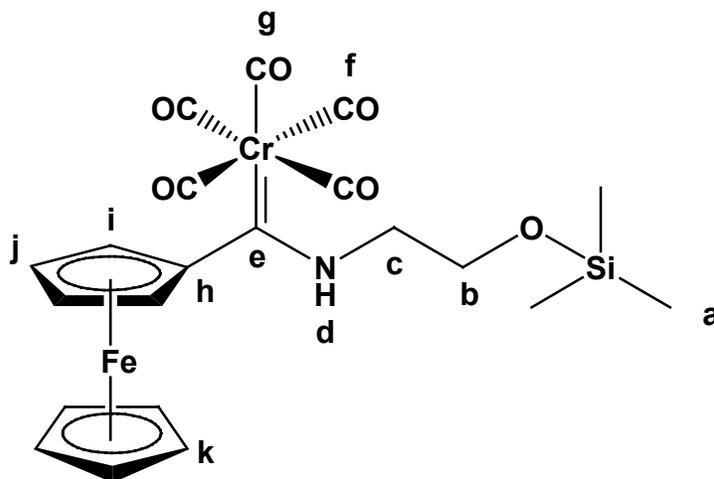
Para la síntesis de estos compuestos se usa como materia prima el correspondiente  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbeno haciéndolo reaccionar con clorotrimetilsilano, así como también con el clorotrifenisilano mediante la siguiente metodología experimental.

**Síntesis de  $\omega$ -(trimetilsiloxi)etilaminoferrocenilcarbenos de cromo (4a).**

En un matraz de bola se colocan 0.2 g (0.30 mmol) de **2a**, disolviéndose aproximadamente en 15 mL de tolueno anhidro, se adiciona gota a gota 0.1 mL de

trietilamina, esta mezcla se homogeniza perfectamente durante 5 minutos a temperatura ambiente. Después de este tiempo se agregan 0.1 mL (0.79 mmol) de clorotrimetilsilano, la mezcla de reacción se deja en agitación durante 15 horas, se filtra la materia insoluble y se evapora el disolvente con la ayuda de un rotovapor.

La mezcla de reacción se purifica por cromatografía en columna (cc), utilizando como fase estacionaria alúmina neutra y como fase móvil hexano, obteniendo un compuesto de color naranja con un punto de fusión de 79 °C, (89 %), (Figura 9). **RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)** δ 0.24 (s, 9H, H<sub>a</sub>), δ 4.02 (m, 2H, H<sub>b</sub>), δ 4.15 (m, 2H, H<sub>c</sub>), δ 4.23 (s, 5H, H<sub>k</sub>), δ 4.42 (m, 4H, H<sub>j</sub>, H<sub>i</sub>), δ 10.05 (s, 1H). **RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)** δ -0.4 (C<sub>a</sub>), δ 54.5 (C<sub>c</sub>), δ 60.9 (C<sub>b</sub>), δ 68.3 (C<sub>k</sub>), δ 69.4 (C<sub>j</sub>), δ 69.8 (C<sub>i</sub>), δ 100.0 (C<sub>h</sub>), δ 217.6 (C<sub>f</sub>), δ 223.2 (C<sub>g</sub>), δ 271.2 (C<sub>e</sub>) **RMN <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>, ppm)**, δ 22.1 (CH<sub>3</sub>-Si-O), **IR ν<sub>max</sub>(KBr)/ cm<sup>-1</sup>**, 3234 (NH), 2051, 1901 (CO), 1252 (C-Si), **EM-IE<sup>+</sup> (m/z)** 521 (M<sup>+</sup>), 493 ([M<sup>+</sup>-CO]), 465 ([M<sup>+</sup>-2CO]), 409 ([M<sup>+</sup>-4CO]), 381 ([M<sup>+</sup>-5CO]).



**Figura 9. Compuesto 4a.**

**Síntesis de  $\omega$ -(trimetilsiloxi)etilaminoferrocenilcarbenos de tungsteno (4b).**

Para el compuesto **4b** se realiza la misma metodología que para **4a** en las mismas condiciones estequiométricas, obteniendo un sólido de color naranja que presentó un punto de fusión de 77 °C y un 78 % de rendimiento (Figura 10). **RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta$  0.32 (s, 9H,  $\text{H}_a$ ),  $\delta$  3.99 (m, 4H,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ ),  $\delta$  4.02 (s, 5H,  $\text{H}_k$ ),  $\delta$  4.49 (m, 4H,  $\text{H}_j$ ,  $\text{H}_i$ ),  $\delta$ , 9.66 (s,  $\text{NH}$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta$ -0.5, ( $\text{C}_a$ ),  $\delta$  56.5 ( $\text{C}_c$ ),  $\delta$  60.8 ( $\text{C}_b$ ),  $\delta$  69.5 ( $\text{C}_k$ ),  $\delta$  69.7 ( $\text{C}_j$ ),  $\delta$  70.53 ( $\text{C}_i$ ),  $\delta$  98.7( $\text{C}_h$ ),  $\delta$  198.7 ( $\text{C}_f$ ),  $\delta$  203.6 ( $\text{C}_g$ ),  $\delta$  251.1 ( $\text{C}_5$ ). **RMN  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta$  22.0 ( $\text{CH}_3\text{-Si-O}$ ). **IR  $\nu_{\text{max}}$ (KBr)/ $\text{cm}^{-1}$** , 3248(N-H), 2055, 1896 (CO), 1251 (C-Si). **EM-IE $^+$  (m/z)**, 653 ( $\text{M}^+$ ), 597 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 569 ( $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ), 513 ( $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ), 329 ( $\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$ ).

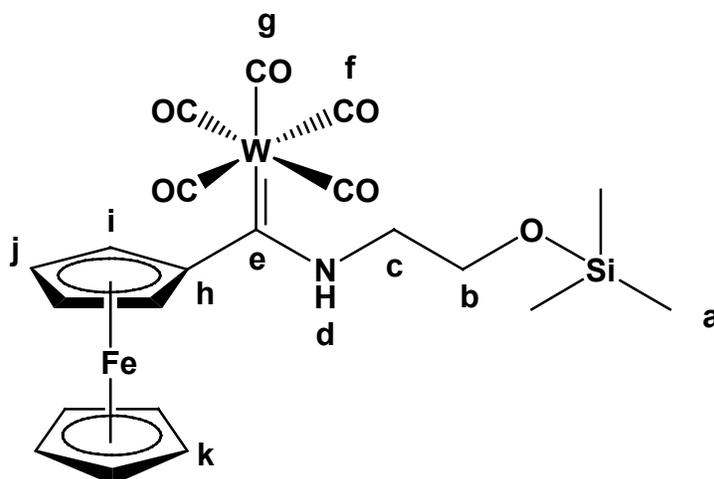
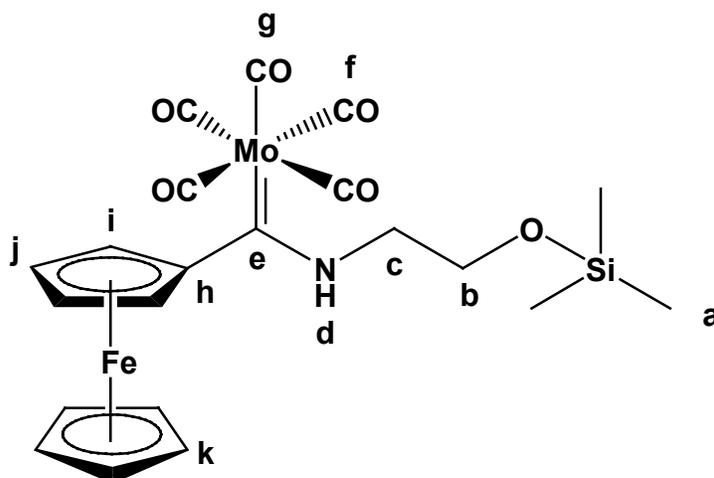


Figura 10. Compuesto 4b.

**Síntesis de  $\omega$ -(trimetilsiloxi)etilaminoferrocenilcarbenos de molibdeno. (4c)**

Para la síntesis de **4c** se hacen reaccionar el compuesto **2c** con la trietilamina; una vez adicionada ésta, se agrega gota a gota el cloruro de trimetilsilicio, realizando la misma metodología que en los casos anteriores, requiriendo un tiempo de reacción de 8 horas. La purificación se realizó por (cc) de alúmina y como sistema eluyente hexano. Se obtuvo para **4c** un sólido de color

naranja con un punto de fusión de 77°C y un 73 % de rendimiento (Figura 11). **RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)** δ 0.28 (s, 9H, H<sub>a</sub>), δ 3.96 (m, 2H, H<sub>b</sub>), δ 4.06 (s, 2H, H<sub>c</sub>), δ 4.26 (s, 5H, H<sub>k</sub>), δ 4.47 (m, 4H, H<sub>j</sub>, H<sub>i</sub>), δ 9.68 (s, 1H, H<sub>d</sub>). **RMN<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)** δ -0.5 (C<sub>a</sub>), δ 56.0 (C<sub>c</sub>), δ 61.0 (C<sub>b</sub>), δ 69.0 (C<sub>k</sub>), δ 69.5 (C<sub>j</sub>), δ 70.4 (C<sub>i</sub>), δ 97.3 (C<sub>h</sub>), δ 206.9 (C<sub>f</sub>), δ 213.9 (C<sub>g</sub>), δ 263.5 (C<sub>e</sub>). **RMN <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>, ppm)** δ 21.9 (CH<sub>3</sub>-Si-O). **IR ν<sub>max</sub>(KBr)/ cm<sup>-1</sup>** 3241 (NH), 1903, 2058 (CO), 1254, (C-Si). **EM-IE<sup>+</sup> (m/z)**, 565(M<sup>+</sup>), 509 (M<sup>+</sup>-2CO), 425 (M<sup>+</sup>-5CO), 329 (M<sup>+</sup>-Mo(CO)<sub>5</sub>).



**Figura 11. Compuesto 4c.**

### **Síntesis de ω-(trimetilsiloxi)propilaminoferrocenilcarbeno de cromo. (5a)**

La síntesis de **5a** se lleva a cabo con la misma metodología que para **4** utilizando como materia prima **3a** en la misma relación estequiométrica; la única variación fue que una vez que se adicionan todos los reactivos se deja en agitación a temperatura ambiente por 8 horas. La purificación se realizó por cc, utilizando como fase estacionaria alúmina, y utilizando como fase móvil hexano. Se logró aislar un compuesto de color naranja, el cual presenta un punto de fusión de 74°C, con un rendimiento del 83 % (figura 12). **RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)** δ 0.25 (s, 9H, H<sub>a</sub>), δ 2.03 (m, 2H, H<sub>c</sub>), δ 3.90 (m, 2H, H<sub>b</sub>), δ 4.19 (m, 2H, H<sub>d</sub>), δ 4.31 (s, 5H, H<sub>i</sub>), δ 4.48 (s, 2H, H<sub>k</sub>), δ 4.62 (s, 2H, H<sub>j</sub>), 9.79 (s, NH, H<sub>e</sub>). **RMN<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)** δ -0.5 (C<sub>a</sub>), δ 29.7 (C<sub>2</sub>), δ 53.0 (C<sub>d</sub>), δ 62.4 (C<sub>b</sub>), δ 69.6 (C<sub>i</sub>), δ 69.8 (C<sub>k</sub>), δ 71.0 (C<sub>j</sub>), δ 94.0 (C<sub>i</sub>), δ 218.3 (C<sub>j</sub>), δ 223.4 (C<sub>h</sub>), δ 266.8 (C<sub>f</sub>). **RMN**

$^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  21.4 ( $\text{CH}_3\text{-Si-O}$ ). IR  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ , 3286 (NH), 2048, 1906 (CO). EM-FAB $^+(m/z)$  536 ( $\text{M}^+ + 1$ ), 479 ( $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ ), 423 ( $[\text{M}^+ - 4\text{CO}]$ ), 395 ( $[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$ ).

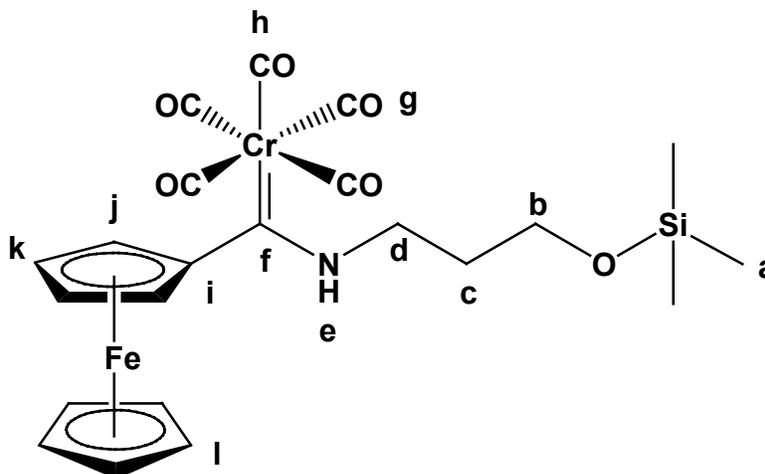


Figura 12. Compuesto 5a.

#### Síntesis de $\omega$ -(trimetilsiloxi)propilaminoferrocenilcarbena de tungsteno (5b).

La síntesis de **5b** se lleva a cabo realizando la misma metodología que para el compuesto **5a**. Se obtuvo un sólido de color naranja con un punto de fusión de 89 °C en un rendimiento del 79% (Figura 13). RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  0.27 (s, 9H,  $\text{H}_a$ ),  $\delta$  2.02 (m, 2H,  $\text{H}_c$ ),  $\delta$  3.91 (m, 2H,  $\text{H}_b$ ),  $\delta$  4.04 (m, 2H,  $\text{H}_d$ ),  $\delta$  4.20 (s, 5H,  $\text{H}_i$ ),  $\delta$  4.54 (m, 2H,  $\text{H}_k$ ),  $\delta$  4.67 (m, 2H,  $\text{H}_j$ ),  $\delta$  9.62 (s, 1H, NH). RMN $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  -0.4 ( $\text{C}_a$ ),  $\delta$  31.4 ( $\text{C}_c$ ),  $\delta$  55.8 ( $\text{C}_d$ ),  $\delta$  62.8 ( $\text{C}_b$ ),  $\delta$  70.0 ( $\text{C}_i$ ),  $\delta$  70.8 ( $\text{C}_k$ ),  $\delta$  71.5 ( $\text{C}_j$ ),  $\delta$  93.0 ( $\text{C}_l$ ),  $\delta$  199 ( $\text{C}_f$ ),  $\delta$  205.0 ( $\text{C}_h$ ),  $\delta$  246.5 ( $\text{C}_g$ ). RMN  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  21.5 ( $\text{CH}_3\text{-Si-O}$ ). IR  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$  3295 (NH), 1903, 2055 (CO), 1256, (C-Si). EM-IE $^+(m/z)$  667 ( $\text{M}^+$ ), 611, ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 555 ( $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ ), 527 ( $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ), 343 ( $\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$ ).

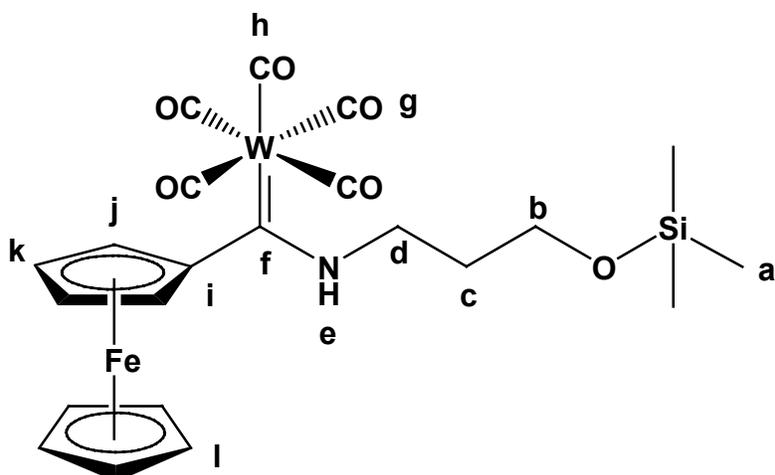


Figura 13 Compuesto 5b.

**Síntesis de  $\omega$ -(trimetilsiloxi)propilaminoferrocenilcarbeno de molibdeno (5c).**

Para el compuesto **5c** se realiza la misma metodología que para **4c** obteniendo un sólido de color naranja con un punto de fusión de 115°C y un rendimiento del 72 % (Figura 14). **RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta$  0.25 (s, 9H,  $\text{H}_a$ ),  $\delta$  2.01 (m, 2H,  $\text{H}_c$ ),  $\delta$  3.89 (m, 2H,  $\text{H}_b$ ),  $\delta$  4.18 (m, 2H,  $\text{H}_d$ ),  $\delta$  4.32 (s, 5H,  $\text{H}_l$ ),  $\delta$  4.51 (m, 2H,  $\text{H}_k$ ),  $\delta$  4.64 (m, 2H,  $\text{H}_j$ ),  $\delta$  9.64 (s, 1H, H). **RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  -0.5 ( $\text{C}_a$ ),  $\delta$  31.5 ( $\text{C}_c$ ),  $\delta$  54.8 ( $\text{C}_d$ ),  $\delta$  62.6 ( $\text{C}_b$ ), 69.8 ( $\text{C}_l$ ),  $\delta$  70.3 ( $\text{C}_k$ ),  $\delta$  71.4 ( $\text{C}_j$ ),  $\delta$  91.8 ( $\text{C}_i$ ),  $\delta$  207.2 ( $\text{C}_g$ ),  $\delta$  213.4 ( $\text{C}_h$ ),  $\delta$  257.9 ( $\text{C}_f$ ). **RMN  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta$  21.4 ( $\text{CH}_3\text{-Si-O}$ ). **IR  $\nu_{\text{max}}$ (KBr)/  $\text{cm}^{-1}$**  3277 (NH), 1925, 2052 (CO), 1256 (C-Si). **EM-IE $^+$  (m/z)**, 579 ( $\text{M}^+$ ), 523 ( $\text{M}-2\text{CO}$ ), 495 ( $\text{M}^+-3\text{CO}$ ), 467 ( $\text{M}^+ 4\text{CO}$ ), 439 ( $\text{M}^+-5\text{CO}$ ), 343 ( $\text{M}^+-\text{Mo}(\text{CO})_5$ ).

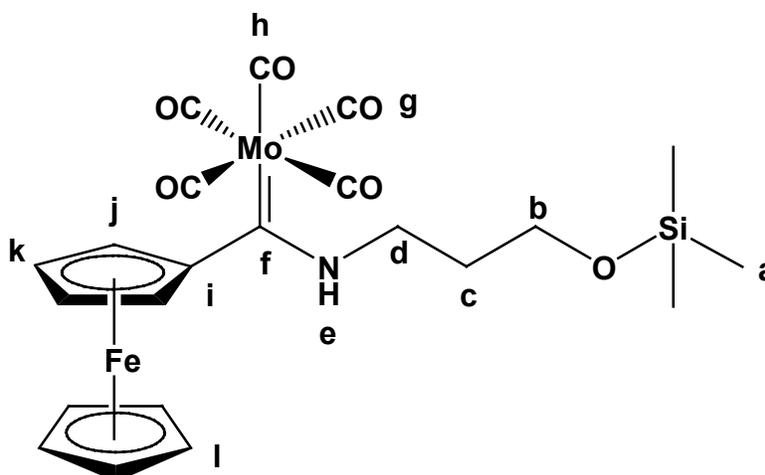


Figura 14. Compuesto 5c.

### Síntesis de $\omega$ -(trifenilsiloxi)etilaminoferrocenilcarbeno de cromo (6).

Se disuelven 0.2 g de **2a** (0.30 mmol) en 15 mL de tolueno anhidro, en agitación y se agregan 0.1 mL de trietilamina, en otro matraz se prepara una solución de 0.1 g de cloruro de trifenilsilano (0.34 mmol) en tolueno; esta solución se transfiere por medio de una cánula a la solución de **2a** manteniendo la agitación por 15 horas a temperatura ambiente. La purificación se realizó por medio de cc de alúmina y como fase móvil hexano, obteniéndose un sólido de color naranja con un punto de fusión de 115 °C y un rendimiento del 69 % (Figura 15). **RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)**  $\delta$  4.20 (m, 13H, H<sub>e</sub>, H<sub>f</sub>, H<sub>i</sub>, H<sub>m</sub>, H<sub>n</sub>),  $\delta$  7.41 (m, 15H, H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub>),  $\delta$  9.91 (s, 1H, H<sub>g</sub>). **RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)**  $\delta$  54.5 (C<sub>f</sub>),  $\delta$  62.5 (C<sub>e</sub>),  $\delta$  68.8 (C<sub>n</sub>),  $\delta$  69.6 (C<sub>m</sub>),  $\delta$  70.5 (C<sub>i</sub>),  $\delta$  97.2 (C<sub>k</sub>),  $\delta$  128.3 (C<sub>d</sub>),  $\delta$  130.7 (C<sub>c</sub>),  $\delta$  132.9 (C<sub>b</sub>), 135.4 (C<sub>a</sub>),  $\delta$  217.9 (C<sub>i</sub>),  $\delta$  223.4 (C<sub>j</sub>),  $\delta$  271.9 (C<sub>h</sub>). **RMN <sup>29</sup>Si (CDCl<sub>3</sub>, ppm)**  $\delta$ -9.0 (Ph<sub>3</sub>-Si-O). **IR  $\nu_{\max}$ (KBr)/ cm<sup>-1</sup>** 3235 (NH), 2054, 1936 (M-CO), 1657 (C=C). **EM-IE<sup>+</sup> (m/z)**, 707 (M<sup>+</sup>), 515 ([M-Cr(CO)<sub>5</sub>]).

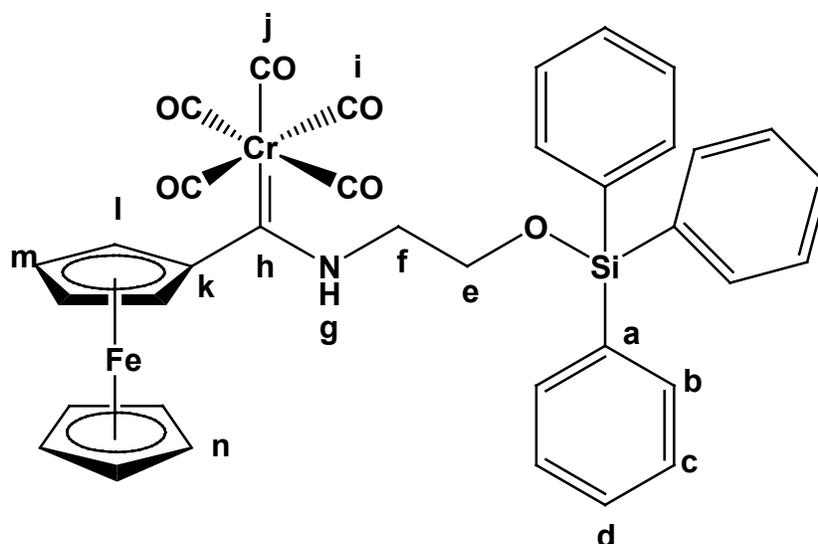


Figura 15. Compuesto 6.

**Síntesis de  $\omega$ -(trifenilsiloxi)propilaminoferrocenilcarbena de cromo (7).**

Se realiza la misma metodología empleada para **6**, utilizando como materia prima a **3a** bajo las mismas condiciones de reacción.

La purificación se realizó por cc de alúmina y hexano como fase móvil, dando como producto principal un sólido de color naranja con un punto de fusión de 121°C y un rendimiento del 70 % (Figura 16). **RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta$  2.49 (m, 2H,  $\text{H}_f$ ),  $\delta$  4.09 (m, 9H,  $\text{H}_g$ ,  $\text{H}_e$ ,  $\text{H}_o$ ),  $\delta$  4.24 (m, 2H,  $\text{H}_n$ ),  $\delta$  4.38 (s, 2H,  $\text{H}_m$ ),  $\delta$  9.60 (s, 1H,  $\text{H}_h$ ). **RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta$  31.9 ( $\text{C}_f$ ),  $\delta$  52.1 ( $\text{C}_g$ ),  $\delta$  63.4 ( $\text{C}_e$ ),  $\delta$  69.3 ( $\text{C}_o$ ), 69.6 ( $\text{C}_n$ ),  $\delta$  70.9 ( $\text{C}_m$ ),  $\delta$  94.6 ( $\text{C}_l$ ),  $\delta$  128.2 ( $\text{C}_d$ ),  $\delta$  130.5 ( $\text{C}_c$ ),  $\delta$  133.1 ( $\text{C}_b$ ),  $\delta$  133.6 ( $\text{C}_a$ ),  $\delta$  218.1 ( $\text{C}_i$ ), 220.3( $\text{C}_j$ ), 272.1 ( $\text{C}_h$ ). **RMN  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)**  $\delta$  -9.43 ( $\text{Ph}_3\text{-Si-O}$ ). **IR  $\nu_{\text{max}}$ (KBr)/  $\text{cm}^{-1}$**  3300 (NH), 2052, 1925 (CO) **EM-IE $^+$  (m/z)**, 727 ( $\text{M}^+$ ), 665 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 581( $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ ), 529 ( $\text{M}^+ - \text{CrCO}_5$ ).

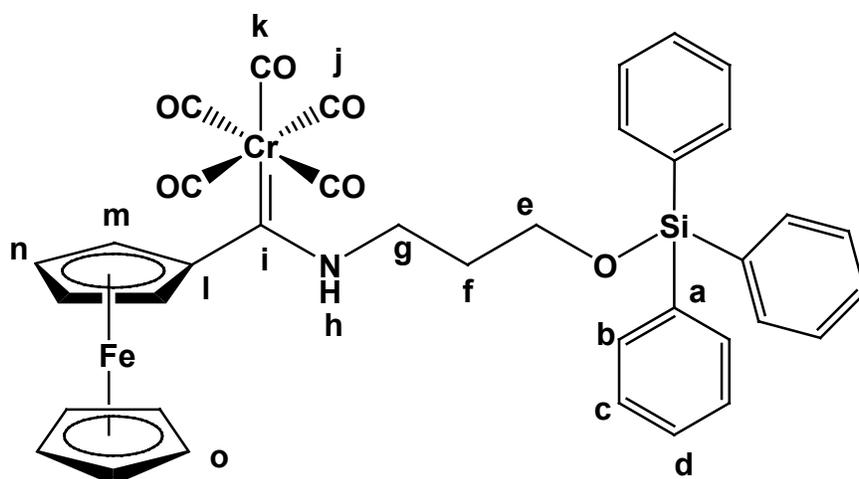


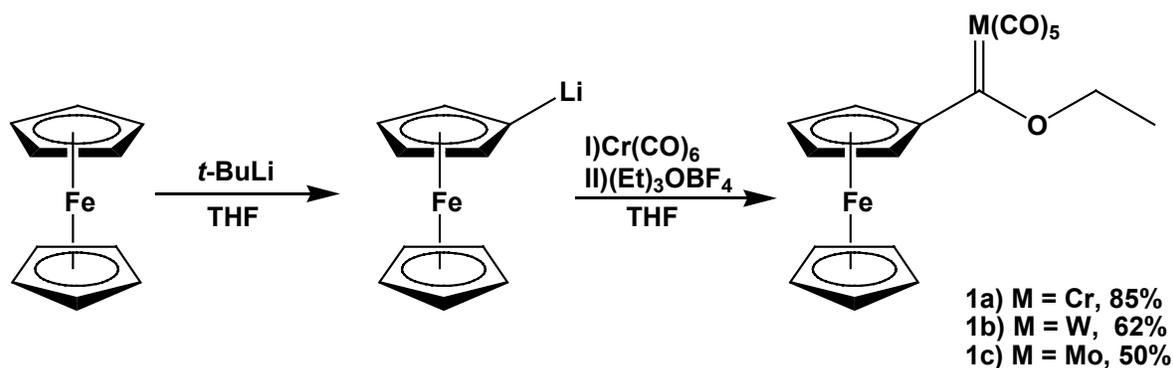
Figura 16. Compuesto 7.



## 5.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

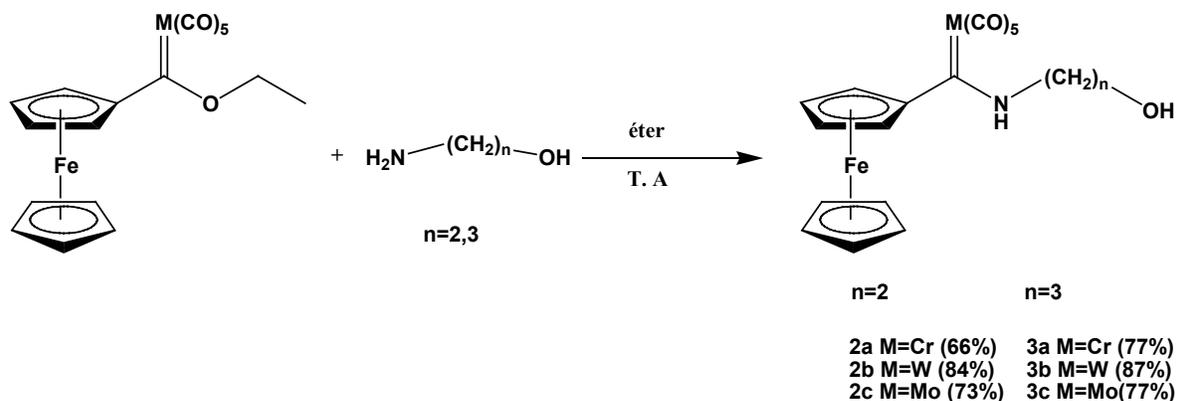
En la actualidad existen varios estudios que van encaminados hacia la síntesis de nuevos compuestos que presentan en su estructura una unidad ferrocénica. En este contexto, nuestro grupo de investigación está interesado en la síntesis de nuevos complejos heterodinucleares,<sup>33, 34</sup> un ejemplo de ello son los  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer de cromo, molibdeno y tungsteno.

Para poder realizar la síntesis de estos compuestos, es necesario preparar los etoxiferrocenilcarbenos mediante la metodología desarrollada por nuestro grupo (Esquema 11).



**Esquema 11. Síntesis de etoxiferrocenilcarbenos de Fischer.**

Una vez realizada la síntesis de **1**, se llevó a cabo la preparación de los 2-hidroxietilaminoferrocenilcarbenos de cromo y tungsteno (0) (**2a-2b**), según la metodología reportada por García-Salinas y Reyes Martínez (Esquema 12). La caracterización de los productos se realizó por las técnicas espectroscópicas convencionales, y está de acuerdo con lo reportado en la literatura.<sup>35,36</sup>

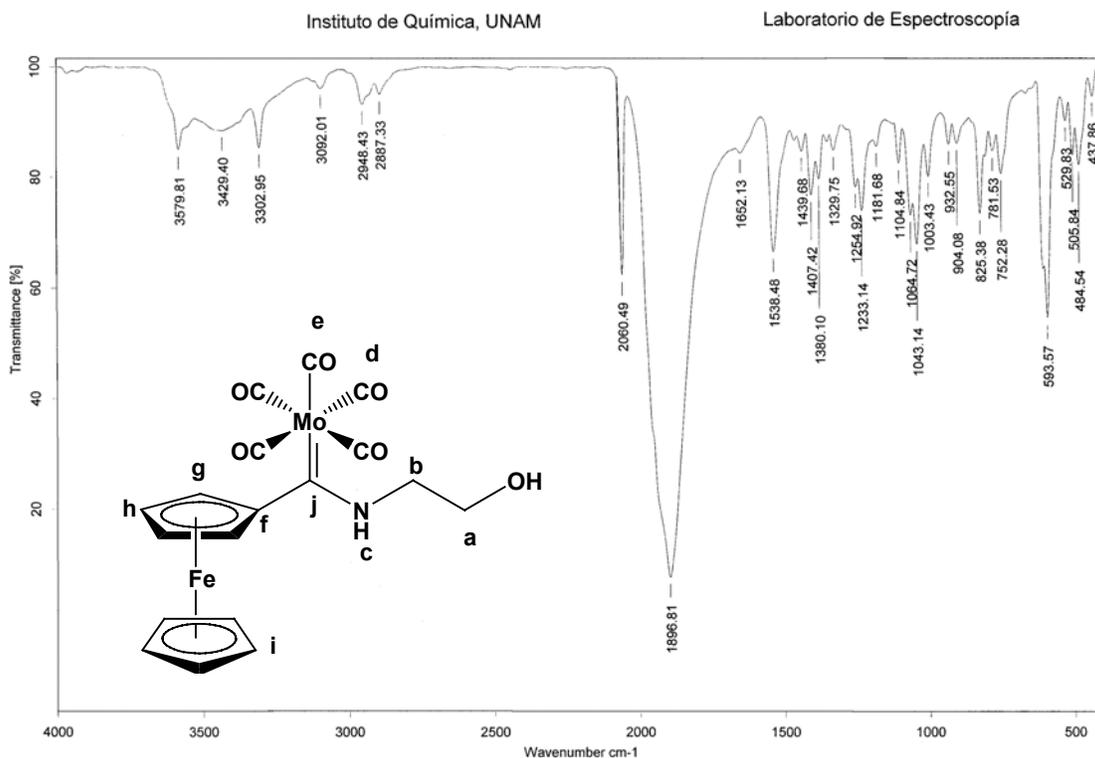


### Esquema 12. Síntesis de $\omega$ -hidroxialquilminoferrocenilcarbenos de Cr, Mo y W.

Para poder realizar un estudio más completo, se decidió un preparar el análogo de la familia, es decir el 2-hidroxietilaminoferrocenilcarbeno de molibdeno (0) (**2c**) (Esquema 12) el cual no se encuentra publicado en la literatura, utilizando como carbeno de partida el complejo **1c** y la etanolamina en cantidades equimolares.

Una vez sintetizado el complejo **2c** el cual se obtuvo en un rendimiento del 77% y punto de fusión de 110°C, se caracterizó por las técnicas espectroscópicas convencionales.

En el espectro de infrarrojo de **2c** (Espectro 1) se puede apreciar en 3302  $\text{cm}^{-1}$  la vibración producida por el enlace N-H de la molécula, en 3092  $\text{cm}^{-1}$  se puede percibir la vibración del enlace C-H correspondiente al anillo de ciclopentadienilo, en 1896 y 2060  $\text{cm}^{-1}$  aparece la vibración de los carbonilos metálicos, la presencia de dobles ligaduras carbono-carbono de la unidad ferrocénica se observa en 1652  $\text{cm}^{-1}$ .

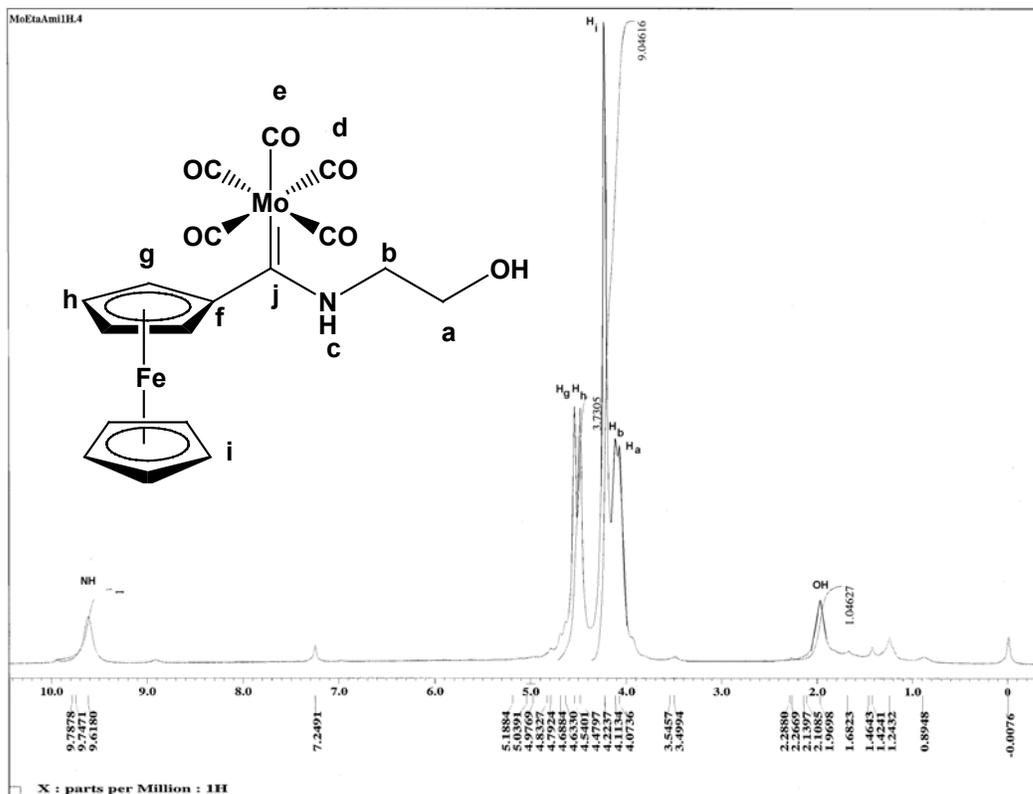


### Espectro 1. Espectro de IR (KBr) para el compuesto 2c.

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **2c** (Espectro 2) se observa una señal que integra para un hidrógeno asignado al protón del grupo amino, el cual presenta un desplazamiento alrededor de 9.62 ppm. Hacia campos altos, se pueden observar los hidrógenos de los anillos del ciclopentadieno del ferroceno, en 4.63 ppm se aprecia una señal que integra para dos hidrógenos que corresponden al anillo de ciclopentadienilo sustituido (H<sub>h</sub>), con un desplazamiento de 4.54 ppm, aparecen los otros dos hidrógenos del anillo de este ciclopentadieno (H<sub>g</sub>).

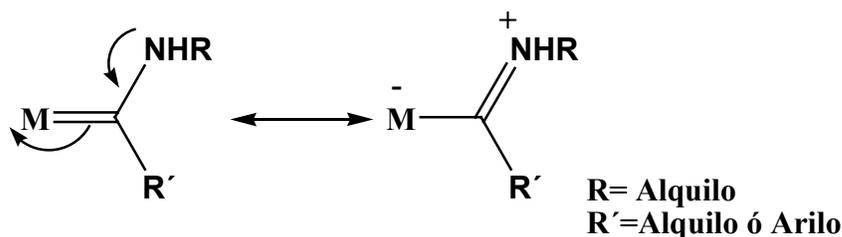
En 4.22 ppm se observa una señal que integra para 9 hidrógenos, los cuales se asignan 5 hidrógenos para el anillo de ciclopentadieno sin sustituir (H<sub>i</sub>), 2 hidrógenos corresponden al grupo metileno que se encuentra unido directamente al átomo de nitrógeno, los hidrógenos restantes se asignan al grupo

metileno que se encuentra unido directamente al átomo de oxígeno; por ultimo en 1.97 ppm se observa la señal debida al hidrógeno del alcohol.



**Espectro 2. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de **2c**.**

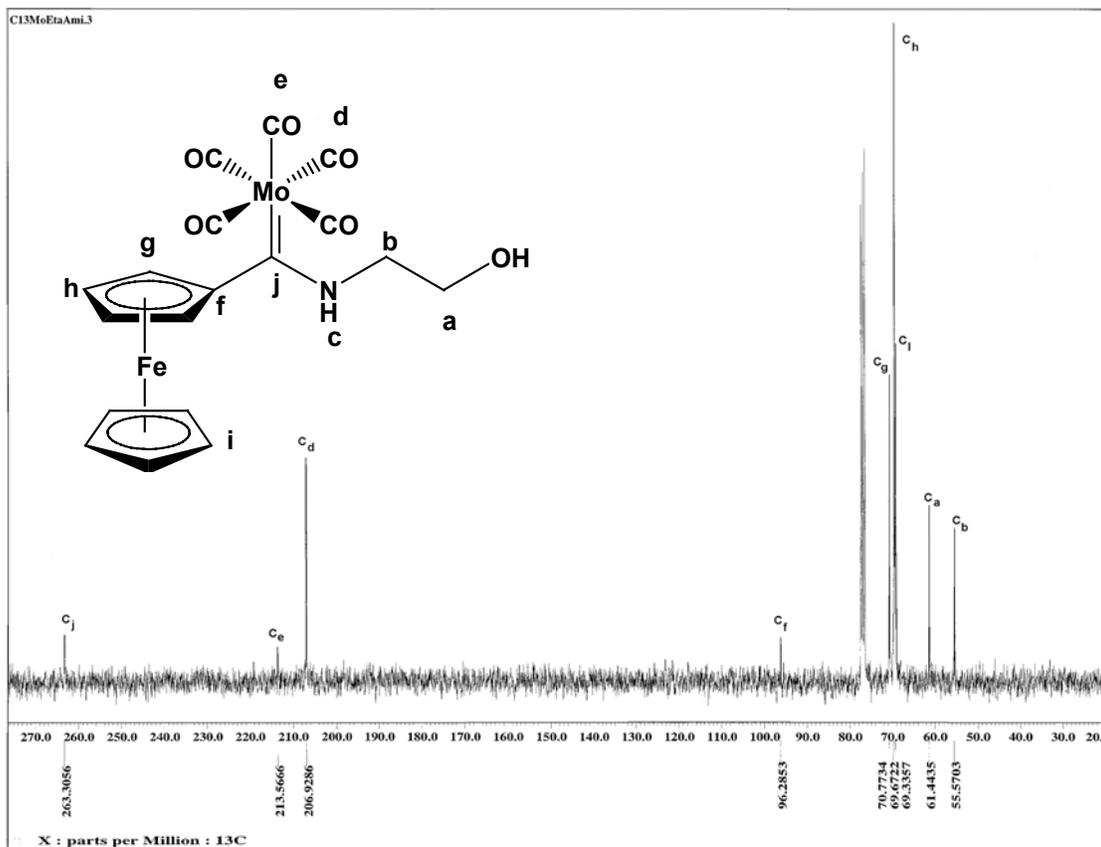
Analizando la estructura de **2c**, se puede observar la presencia de dos grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ ), uno de ellos se encuentra unido directamente a un átomo de oxígeno y el otro a un átomo de nitrógeno, por lo regular los hidrógenos de metilenos que se encuentran enlazados a un átomo de oxígeno se encuentran desplazados mas hacia campos bajos que los hidrógenos del grupo metileno unido al átomo de nitrógeno, si comparamos nuestros resultados podemos apreciar que para los  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer se observo lo contrario, esto se debe a la presencia del átomo carbénico que al ser un sitio electrofílico el par de electrones del nitrógeno se encuentra en resonancia generando que el átomo de nitrógeno presente una carga positiva ocasionando que los hidrógenos de este metileno se encontraran desprotegidos (Figura 17).



**Figura 17. Estructuras de Resonancia de un aminoferrocenilcarbeno de Fischer.**

En lo que respecta al análisis de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **2c** (Espectro 3), la presencia del átomo de carbono carbénico ( $\text{C}_j$ ) se confirma por una señal situada en 263.3 ppm, los carbonilos metálicos se observan en 213.6 ( $\text{C}_e$ ) y 206.9( $\text{C}_d$ ) ppm, respectivamente.

Hacia campos altos se aprecian las señales de los átomos de carbono de la unidad ferrocénica. Localizándose en 96.3 ppm se asigna esta señal al carbono *ipso* del ciclopentadienilo sustituido ( $\text{C}_f$ ); alrededor de 70.8 ppm aparece la señal debida al átomo de carbono ( $\text{C}_g$ ), en 69.7 ppm la señal del carbono( $\text{C}_h$ ); mientras que la otra señal correspondiente al anillo de ciclopentadieno sin sustituir del ferroceno aparece en 69.3 ppm ( $\text{C}_i$ ). Finalmente, los grupos metilenos  $\text{C}_a$  y  $\text{C}_b$  se encuentran en 61.4 y 55.6 ppm respectivamente.

Espectro 3. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de **2c**.

Una vez realizada la síntesis de **2c** y con el objeto de observar cómo se afecta la reactividad de estos compuestos al aumentar el tamaño de la cadena, se llevó a cabo la síntesis de **3a** y **3b**.

La identificación de estos complejos se realizó por las técnicas espectroscópicas convencionales, los datos concuerdan con lo reportado en la literatura,<sup>35, 36</sup> obteniendo los compuestos **3a** y **3b** en buenos rendimientos (77 y 78 % respectivamente). Además, con la finalidad de completar la serie de esta familia de compuestos se realizó la síntesis de 3-hidroxipropilaminoferrocenilcarbeno de molibdeno (**3c**), obteniendo este complejo en un rendimiento del 77%, (Esquema 11).

En la caracterización de **3c** no se observaron cambios importantes con respecto **2c**, en la siguiente tabla se resumen los datos espectroscópicos de las técnicas de infrarrojo en donde.

**Tabla 1. Asignaciones de Infrarrojo para los compuesto 2c y 3c.**

Vibración del enlace	Compuesto 2c	Compuesto 3c
Amino (N-H)	3273 cm <sup>-1</sup>	3302 cm <sup>-1</sup>
Carbonilos Metálicos (M-CO)	1902, 2060 cm <sup>-1</sup>	1896 y 2060 cm <sup>-1</sup>
C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> -H	3087 cm <sup>-1</sup>	3092 cm <sup>-1</sup>
Doble enlace carbono-carbono (C=C)	1651 cm <sup>-1</sup>	1652 cm <sup>-1</sup>

La estructura del compuesto **3c** se diferencia de **2c** por la presencia de un grupo metileno (CH<sub>2b</sub>), el cual presentó un desplazamiento en RMN<sup>1</sup>H de 2.05 ppm y en RMN<sup>13</sup>C de 31 ppm. En la siguiente tabla se presentan los valores asignados de esta molécula.

**Tabla 2. Asignación de RMN<sup>1</sup>H para el compuesto 2c y3c.**

Hidrógeno	Compuesto 2c(δ ppm)	Hidrógeno	Compuesto 3c (δ ppm)
NH	9.62	NH	9.79
H <sub>g</sub>	4.55	H <sub>g</sub>	4.62
H <sub>h</sub>	4.54	H <sub>h</sub>	4.49
H <sub>i</sub>	4.27	H <sub>j</sub>	4.19
H <sub>b</sub>	4.07	H <sub>c</sub>	4.13
H <sub>a</sub>	4.07	H <sub>a</sub>	4.03
OH	1.96	H <sub>b</sub> , OH	2.05, 1.42

Tabla 3. Asignación de RMN<sup>13</sup>C para el compuesto 3c.

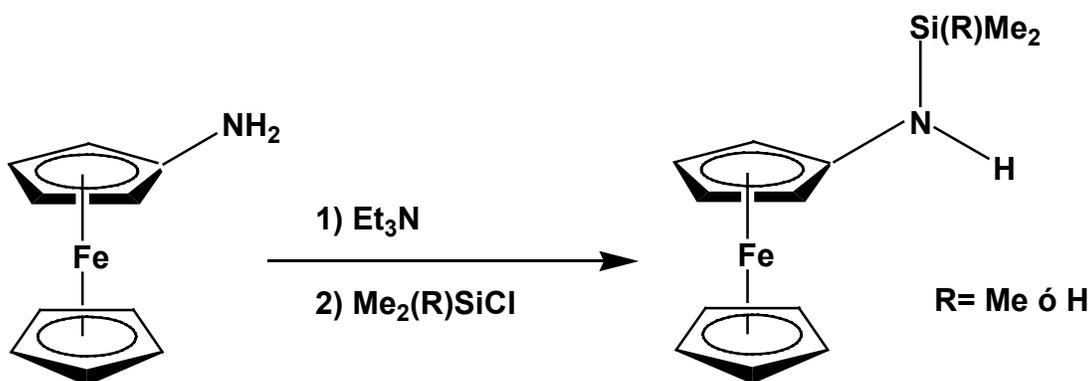
Carbono	Compuesto 2c $\delta$ (ppm)	átomo de Carbono	Compuesto 3c $\delta$ (ppm)
<b>C<sub>j</sub></b>	<b>263.3</b>	<b>C<sub>k</sub></b>	<b>258.7</b>
<b>C<sub>e</sub></b>	<b>213.6</b>	<b>C<sub>f</sub></b>	<b>213.7</b>
<b>C<sub>d</sub></b>	<b>206.9</b>	<b>C<sub>e</sub></b>	<b>207.2</b>
<b>C<sub>f</sub></b>	<b>96.3</b>	<b>C<sub>g</sub></b>	<b>93.1</b>
<b>C<sub>g</sub></b>	<b>70.8</b>	<b>C<sub>h</sub></b>	<b>71.1</b>
<b>C<sub>h</sub></b>	<b>69.7</b>	<b>C<sub>i</sub></b>	<b>70.2</b>
<b>C<sub>i</sub></b>	<b>69.4</b>	<b>C<sub>j</sub></b>	<b>69.7</b>
<b>C<sub>a</sub></b>	<b>61.4</b>	<b>C<sub>c</sub></b>	<b>63.1</b>
<b>C<sub>b</sub></b>	<b>55.6</b>	<b>C<sub>a</sub></b>	<b>54.8</b>
<b>--</b>	<b>--</b>	<b>C<sub>b</sub></b>	<b>30.9</b>

Una vez caracterizados los  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de cromo, molibdeno y tungsteno, se decidió probar su reactividad frente a electrófilos, eligiéndose dos diferentes derivados de silicio, el clorotrimetilsilicio y el clorotrifenilsilicio, debido a que por lo general, los compuestos de silicio son estables y pueden ser identificados de una manera fácil por técnicas espectroscópicas.

Es bien conocido que la reacción de un alcohol frente a clorotrimetilsilano lleva a la formación de un éter de trimetilsililo en buenos rendimientos,<sup>40</sup> esta reacción en particular es de gran importancia ya que es un método excelente para la protección de alcoholes y puede aplicarse en la síntesis de moléculas más complejas.

<sup>40</sup> Yeom, C. E.; Young, J. K.; Lee, S. Y.; Je Shin, Y.; Moon Kim, B. *Tetrahedron*. **2005**, *61*, 12227.

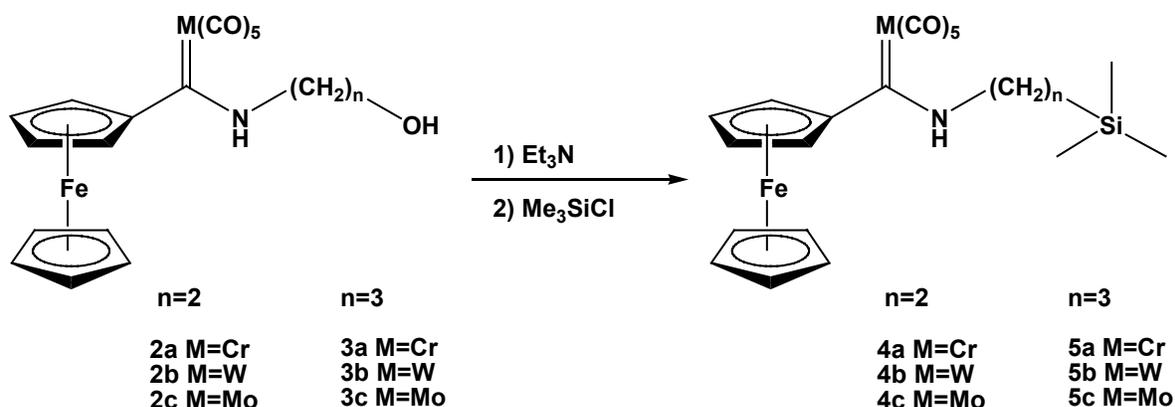
En el año de 2001, Wrackmeyer<sup>41</sup> desarrolló la síntesis de nuevos N-sililaminoferrocenos, tomando como base un método típico para la protección de alcoholes, haciendo reaccionar el N-ferrocenilamino con el cloruro de trimetilsilicio en presencia de trietilamina, obteniendo los correspondientes N-sililaminoferrocenos en buenos rendimientos (Esquema 13).



**Esquema 13. Síntesis de nuevos N-ferrocenilamino derivados.**

En base a lo anterior, se decidió llevar a cabo la síntesis ω-(trimetilsiloxi)etilaminoferrocenilcarbeno de cromo (0) (**4a**), haciendo reaccionar **2a** con el clorotrimetilsilano en presencia de trietilamina (Esquema 14), obteniéndose un sólido de color naranja con un rendimiento del 89 % y un punto de fusión de 79 °C . Una vez realizado la síntesis de este compuesto, se llevó a cabo su caracterización utilizando las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo, RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, RMN<sup>29</sup>Si y Espectrometría de Masas.

<sup>41</sup> Wrackmeyer, B.; Maisel, H. E.; Herberhold, M. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639, 727.

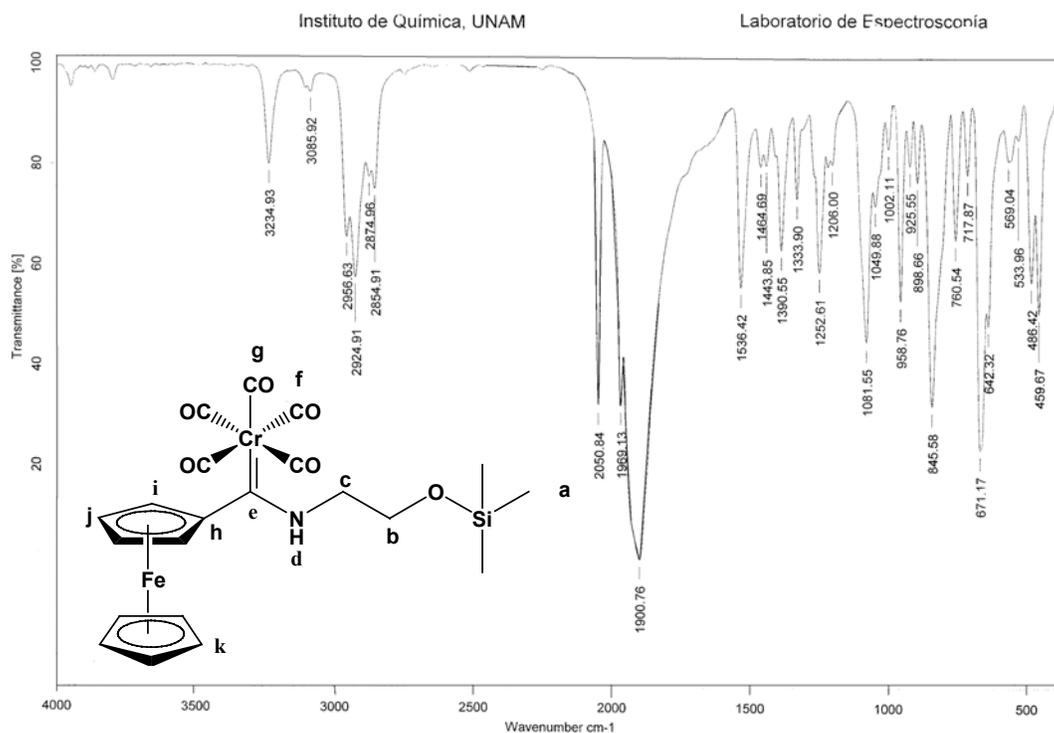


**Esquema 14. Síntesis de nuevos  $\omega$ -  
(trimetilsiloxi)alquilaminoferrocenilcarbenos del grupo VI.**

De acuerdo al espectro de infrarrojo (espectro 4) se observa la vibración del enlace N-H del grupo amino en  $3235 \text{ cm}^{-1}$ , en  $3086 \text{ cm}^{-1}$  aparece la vibración del enlace C-H, en donde el átomo de carbono presenta una hibridación  $sp^2$  del anillo de ciclopentadienilo, en el espectro se puede observar dos bandas características muy intensas producidas por la absorción de los grupos carbonilos metálicos en  $2051$  y  $1901 \text{ cm}^{-1}$ , así mismo en la región de  $1536 \text{ cm}^{-1}$  se observa una señal de intensidad media debida a la ligadura C-C.

Debido a la importancia que tienen los organosilanos se encuentran informados en la literatura<sup>42</sup> estudios completos y sistematizados acerca de bandas características para estos compuestos, de tal forma que la vibración del enlace Si-C es alrededor de  $1265\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$ ; si se observa el espectro 4 aparece una banda en  $1253 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a la presencia de este enlace en la molécula obtenida.

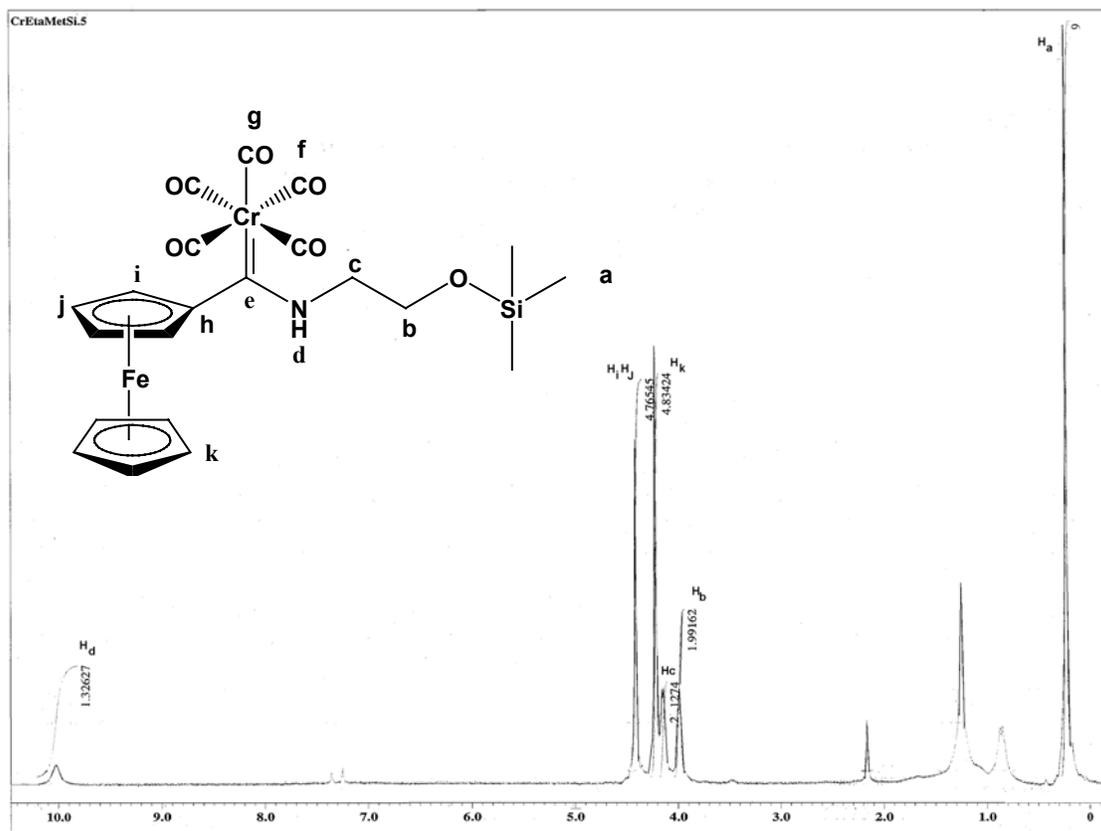
<sup>42</sup> Richard, R.E.; Thompson, H. W. *J. Chem. Soc.* **1949**, 124.



**Espectro 4. Espectro de IR (KBr) de 4a.**

En el espectro 5 de RMN de <sup>1</sup>H para el compuesto **4a** se puede apreciar hacia frecuencia altas una señal simple en 10.05 ppm la cual es asignada al protón del grupo amino.

A campo alto se pueden observar las señales del ferroceno: en la región de 4.42 ppm se aprecia una señal que integra para 4 hidrógenos, los cuales corresponden a los protones del anillo de ciclopentadieno monosustituido (H<sub>i</sub>, H<sub>j</sub>), estos átomos se encuentran más desprotegidos debido al ambiente químico en que se encuentran y por la presencia cercana del átomo de carbono carbénico, los hidrógenos H<sub>k</sub> se localizan en 4.23 ppm como una señal simple que integra para 5 hidrógenos.



**Espectro 5. Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) de 4a.**

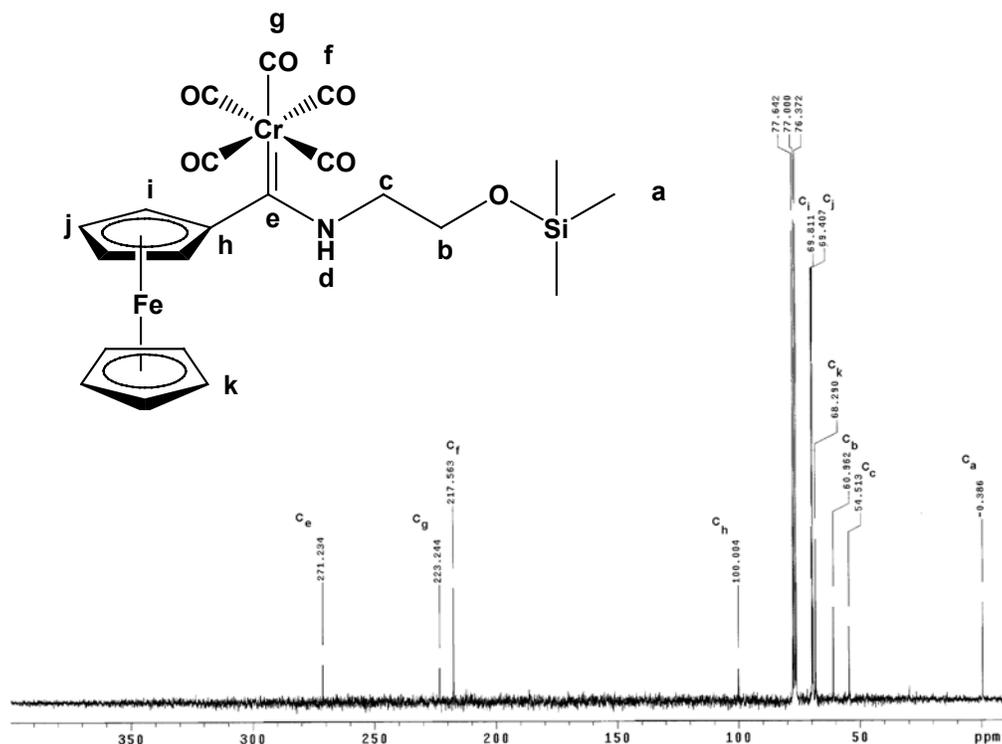
Adicionalmente, hacia campos más altos se observan las señales producidas por los hidrógenos de la cadena alifática, en 4.15 ppm aparece una señal que integra para dos hidrógenos (H<sub>c</sub>).

Finalmente en 3.99 ppm se localiza una señal simple que integra para dos hidrógenos (H<sub>b</sub>) que se asignan al metileno que tiene como sustituyente al grupo siloxi. Los hidrógenos de los grupos metilos H<sub>a</sub> aparecen como una señal simple en 0.25 ppm, que integró para 9 hidrógenos.

Otra evidencia experimental importante para la identificación de **4a** fue el espectro de RMN <sup>13</sup>C (Espectro 6). En él se observa la presencia del átomo de carbono carbénico C<sub>e</sub> en 271.2 ppm, a campo mas alto se observan dos señales

que se asignaron a los carbonilos metálicos, una en 223.2 ppm que corresponde al C<sub>g</sub> y en 217.6 ppm al C<sub>f</sub>,

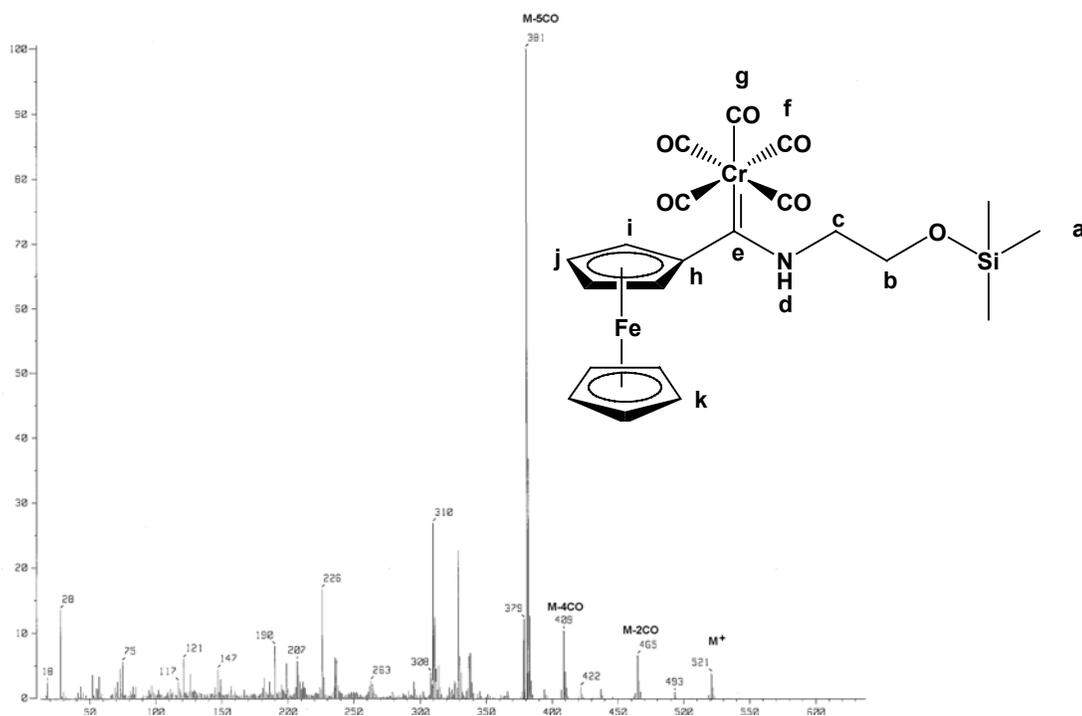
Hacia campos más altos se observan una serie de señales producidas por la unidad ferrocénica, en 100.0 ppm se sitúa el carbono ipso C<sub>h</sub>, que al estar unido directamente al átomo de carbono carbénico se encuentra desprotegido, por lo que requiere menos intensidad de campo para su resonancia; en 69.8 ppm se puede ver una señal que se asigna al C<sub>i</sub> que por estar en posición adyacente al carbono *ipso* y sentir el efecto del átomo de carbono carbénico. Los átomos de carbono C<sub>j</sub> y C<sub>k</sub> al no presentar este efecto se desplazaron a 69.4 y 68.3 ppm, respectivamente.



Espectro 6. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) de 4a.

Para los átomos de carbono de la cadena alifática, se observa una señal en 61 ppm y se asigna al C<sub>b</sub> del grupo metileno unido directamente al átomo de oxígeno, el otro grupo metileno que se encuentra unido al átomo de nitrógeno aparece en 54.5 ppm (C<sub>c</sub>), esta asignación se hizo con base a las diferencia de electronegatividad entre ambos heteroátomos; en -0.4 ppm se encuentran las señales correspondientes a los átomos de carbono de los grupos metilo (C<sub>a</sub>).

En el espectro de masas; (espectro 7) se observa que el ion molecular presentó una relación de masa-carga ( $m/z$ ) de 521, después se observa la pérdida sucesiva de los grupo carbonilos en  $m/z$  493, 465, 409. Finalmente, la pérdida del último carbonilo se observa en  $m/z$  381, siendo este último el pico base del espectro, el pico de  $m/z$  310 se propone que sea debido a la pérdida del grupo siloxi del compuesto.

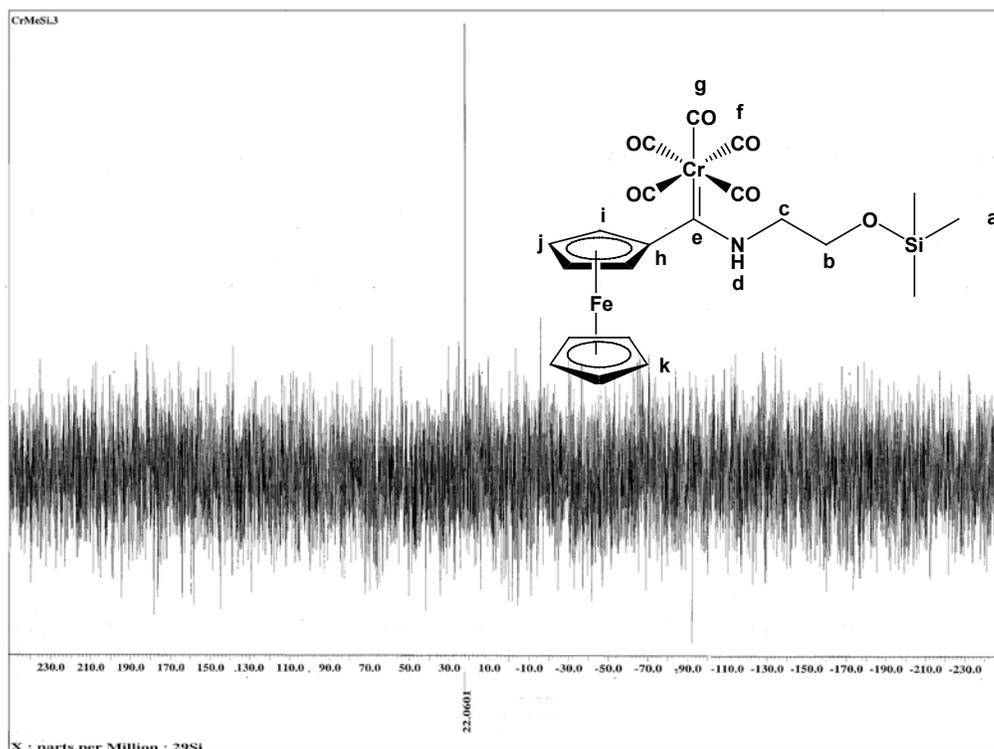


**Espectro 7. Espectro de Masas ( $IE^+$ ) de 4a.**

Además de todos los datos espectroscópicos anteriormente descritos, también se logró realizar a cada uno de los compuestos la técnica de RMN de  $^{29}\text{Si}$ .

Lo importante en el análisis de RMN de  $^{29}\text{Si}$  es el valor de la señal ya que de acuerdo al desplazamiento de ésta puede deducirse si el átomo de silicio se encuentra tetracoordinado o pentacoordinado, además otra información que puede obtenerse de un espectro de  $^{29}\text{Si}$  es conocer que heteroátomo se encuentra unido al átomo de silicio en estudio.

De acuerdo a la literatura<sup>43</sup> un átomo de silicio que presente un número de coordinación de 4 y se encuentre unido directamente a un átomo de oxígeno aparece alrededor de 20 ppm, si observamos el espectro 8 del compuesto **4a** la señal obtenida aparece en 22 ppm, con lo que se comprueba que **4a** tiene como sustituyente al grupo trimetilsilano unido directamente al átomo de oxígeno.



**Espectro 8. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de **4a**.**

<sup>43</sup> Brook, M. A. *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc: USA, pp 14-20.

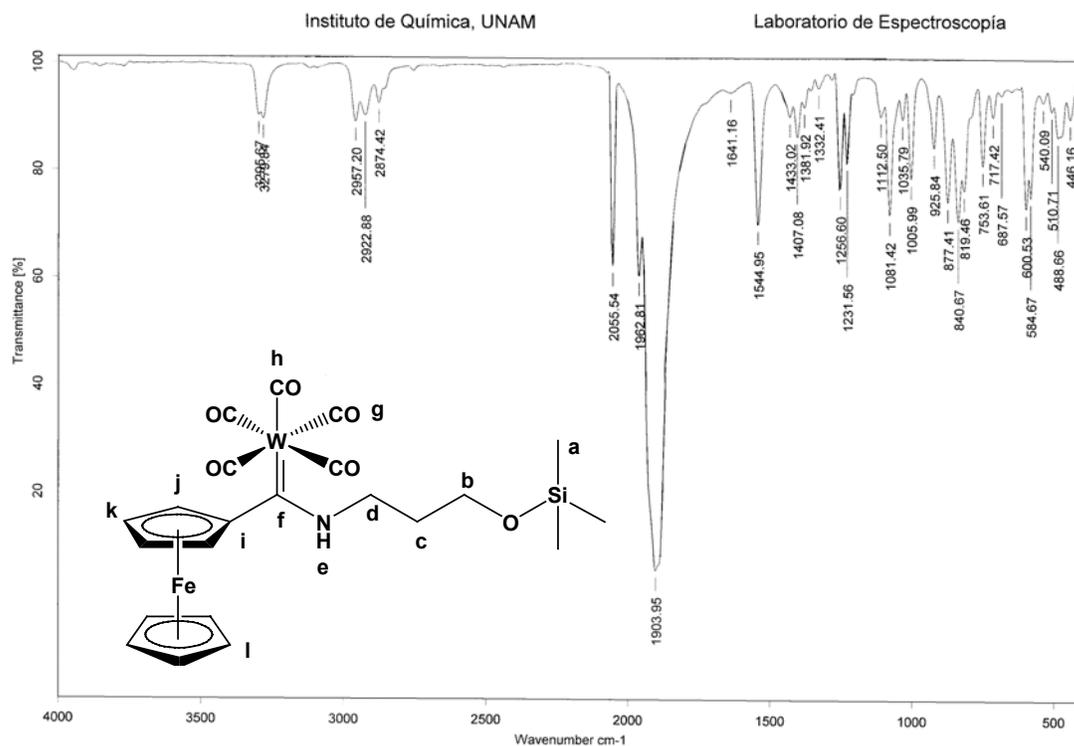
Después de haber realizado la síntesis de **4a** se completó la serie con los otros dos metales obteniendo los compuestos **4b** (M = W) y **4c** (M = Mo) con un rendimiento de 78 y 73 %, respectivamente. Como en el caso de su análogo de cromo ambos compuestos son sólidos de color naranja (**4b**, punto de fusión 77°C; **4c**, punto de fusión 78 °C), la caracterización de estos compuestos se realizó de la misma manera que para **4a**, utilizando las diferentes técnicas espectroscópicas.

Cuando se realizó el análisis espectroscópico de estos compuestos solo se apreciaron cambios en los desplazamientos en RMN <sup>13</sup>C para Cr  $\delta$  271.2 ppm, W  $\delta$  251.1 ppm y para Mo  $\delta$  263.5 ppm.

Una vez obtenidos estos compuestos y con el propósito de observar el efecto producido por el tamaño de la cadena, se llevó a cabo la reacción para obtener los  $\omega$ -(trimetililsiloxi)propilaminoferrocenilcarbenos (**5**) (Esquema 14) .

Dado que los compuestos son estructuralmente equivalentes sólo se incluye la asignación para el compuesto **5b**.

En el espectro 9 correspondiente a la técnica de infrarrojo, aparece una banda en 3295 cm<sup>-1</sup> producto de la vibración del enlace N-H del grupo amino, en 1903 y 2055 cm<sup>-1</sup> se pueden apreciar la vibración de los carbonilos metálicos, en 1641 se observa la banda correspondiente a los dobles enlaces carbono-carbono y finalmente la presencia del enlace C-Si se logra percibir en 1256 cm<sup>-1</sup>.

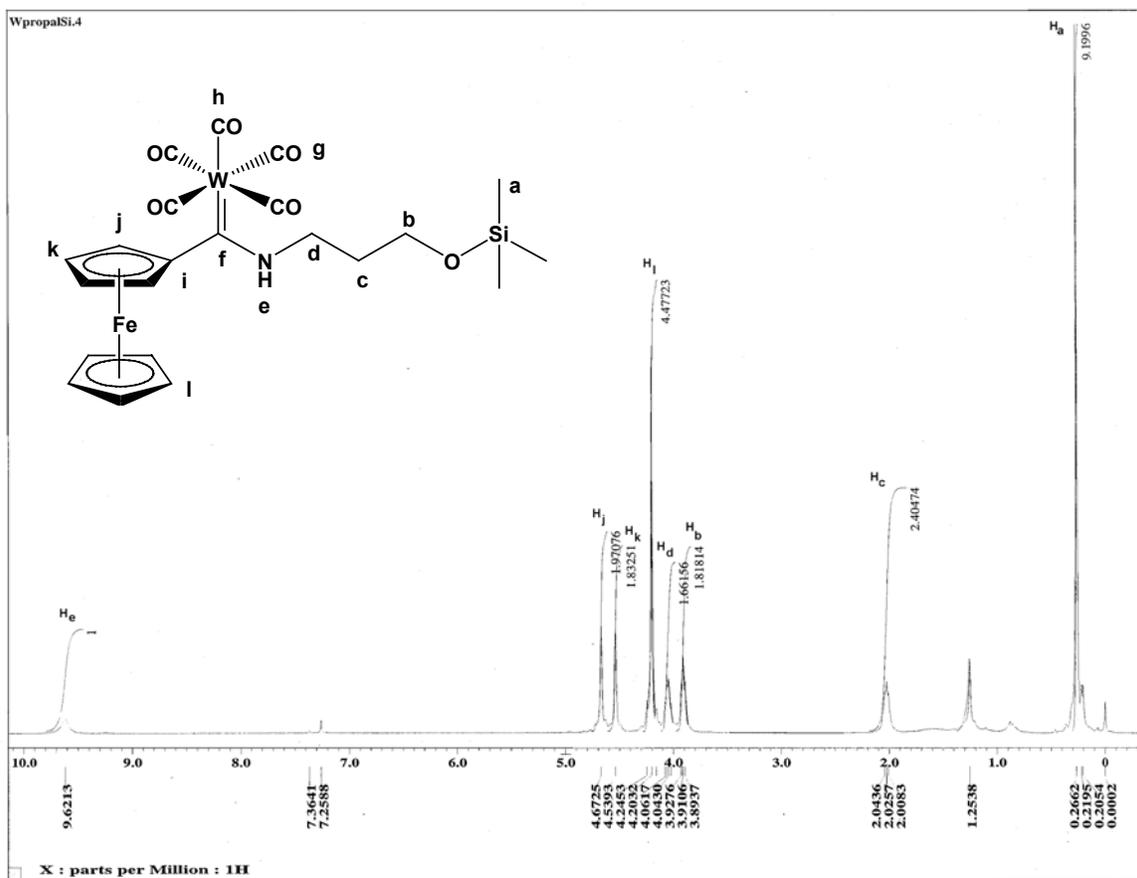


**Espectro 9. Espectro de IR (KBr) de 5b.**

En la técnica de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **5b**, (Espectro 10), se observa la señal debida al hidrógeno unido directamente a un átomo de nitrógeno en 9.62 ppm  $\text{H}_e$  la cual integra para 1 hidrógeno; hacia campo alto se observan las señales correspondientes al anillo de ciclopentadienilo sustituido en 4.67 ( $2\text{H}_j$ ) y en 4.54 ( $2\text{H}_k$ ), los hidrógenos correspondientes al otro anillo de ciclopentadieno ( $\text{H}_i$ ) aparecen en 4.20 ppm como una señal simple que integra para 5 hidrógenos.

En 4.04 ppm se observa la señal correspondiente al metileno unido al átomo de nitrógeno ( $\text{CH}_{2d}$ ), que al estar en una posición  $\beta$  al átomo de carbono carbénico se desplaza hacia campos más bajos que los otros dos metilenos.

En 3.92 ppm se aprecia la señal del otro grupo metileno unido directamente al átomo de oxígeno (CH<sub>2b</sub>), en 2.02 ppm se observa una señal múltiple correspondiente a el metileno (CH<sub>2c</sub>) integro para dos hidrógenos, los hidrógenos (H<sub>a</sub>) de los grupos metilos presentaron un  $\delta$  de 0.22 ppm, debido a la unión con el átomo de silicio.

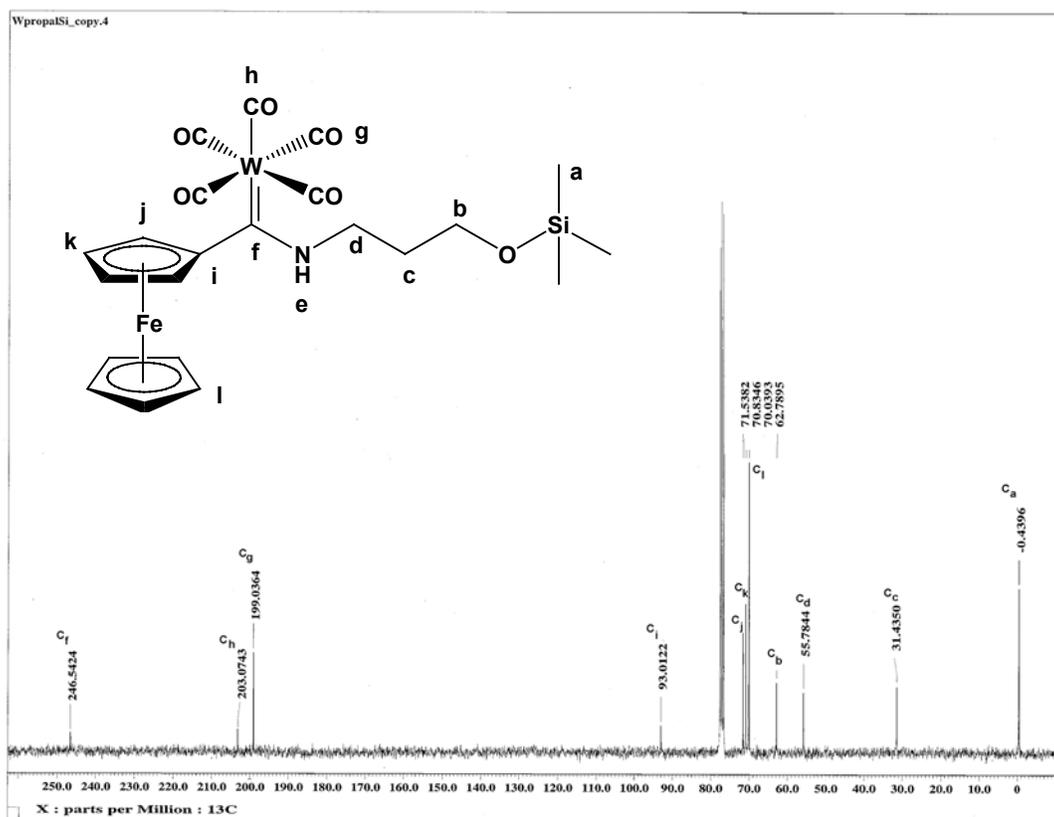


Espectro 10. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) de 5b.

En la resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C (Espectro 11), la presencia del átomo de carbono carbénico (C<sub>f</sub>) se observa en 246.6 ppm, los carbonilos metálicos que se encuentran unidos directamente al átomo metálico aparecen en 203.1 y 199.0 ppm (C<sub>h</sub> y C<sub>g</sub>) respectivamente.

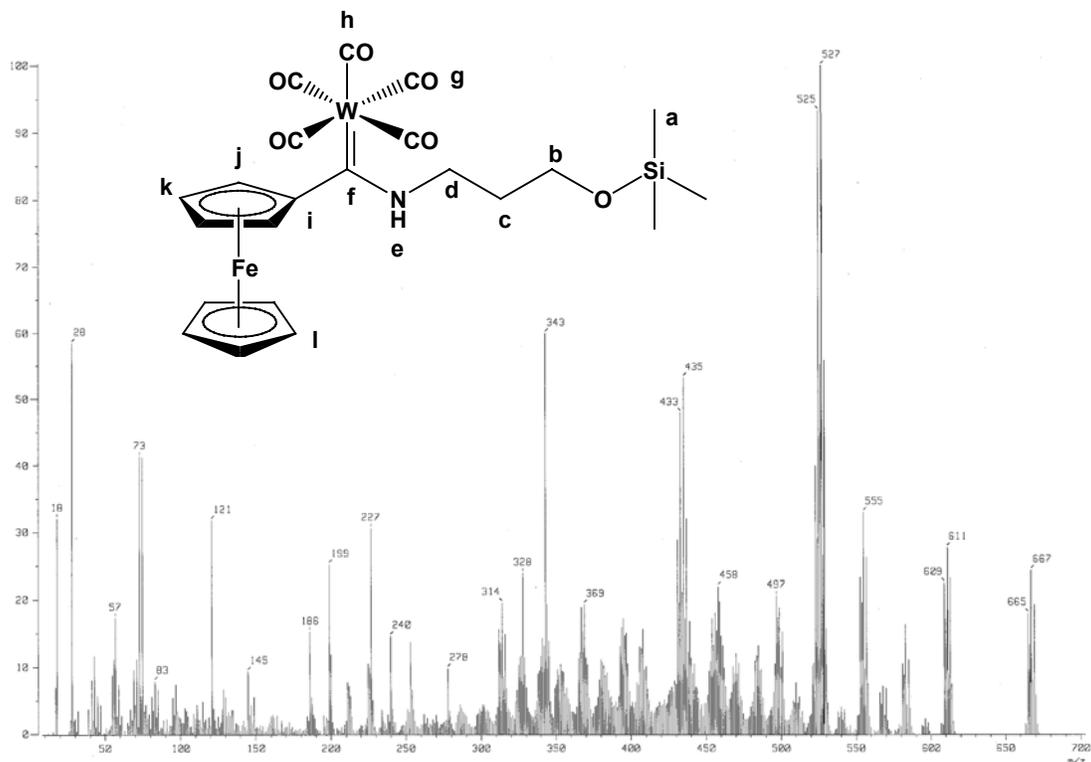
Al recorrerlos hacia campos altos, encontramos las señales producidas por la unidad ferrocénica, el primero en aparecer es el C<sub>i</sub> unido directamente al átomo de carbono carbénico en 93.0 ppm, los otros átomos de carbono de este anillo de ciclopentadieno sustituido aparecen en 71.5, 70.8, 70.0 ppm, correspondientes a los carbonos C<sub>j</sub>, C<sub>k</sub> y C<sub>l</sub>, respectivamente.

Para la parte alifática de la molécula aparece una señal de 62.8 ppm asignada al C<sub>b</sub>, debido a que este átomo se encuentra unido directamente al átomo de oxígeno, en 55.8 ppm se comprueba la presencia del otro metileno que ésta unido directamente al átomo de nitrógeno (C<sub>d</sub>), el metileno que mantiene unido a los otros dos metilenos aparece en 31.4 ppm (C<sub>c</sub>), los átomos de carbono de los grupos metilo del grupo siloxi se observan en -0.4 ppm, región característica para este grupo.



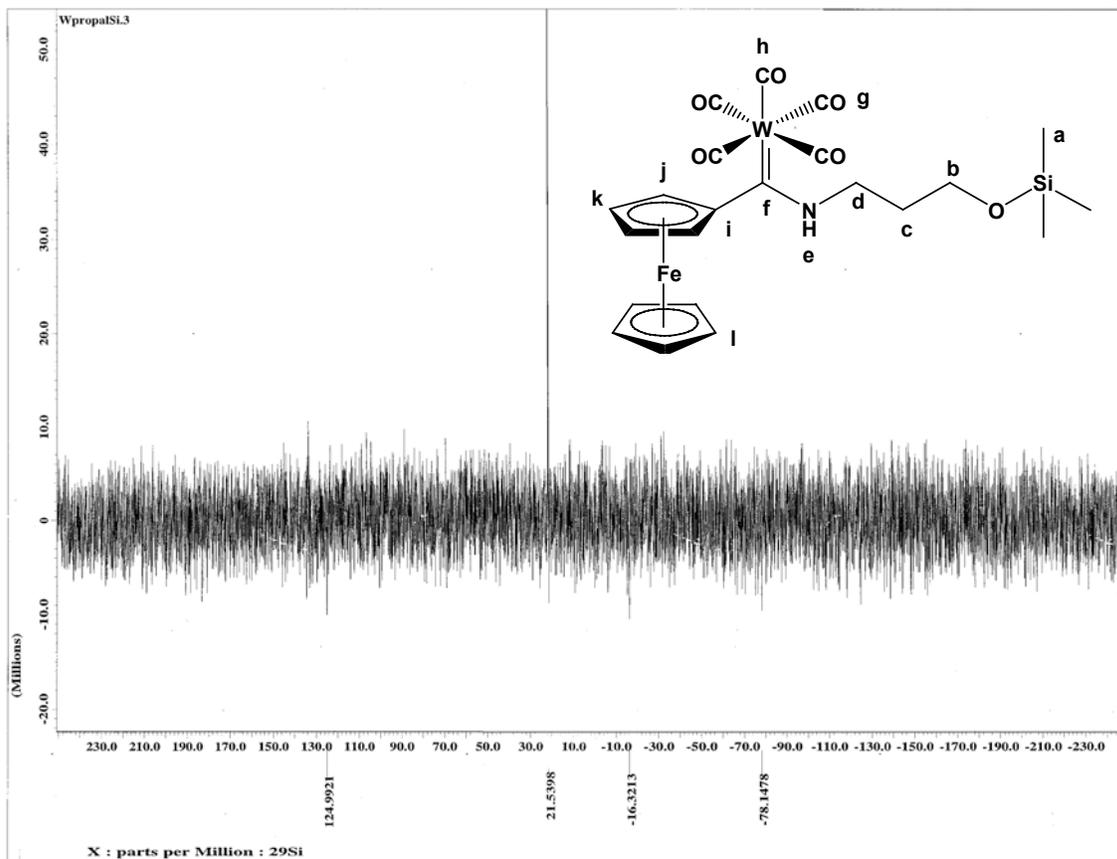
Espectro 11. Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) de 5b.

En el espectro de masas del compuesto **5b** (Espectro 12) el pico en  $m/z$  667 es asignado al ión molecular, la pérdida de los 5 carbonilos metálicos se puede apreciar en el pico base con una relación  $m/z$  de 527, siendo estos picos los más significativos y que comprueban la presencia de **5b**.



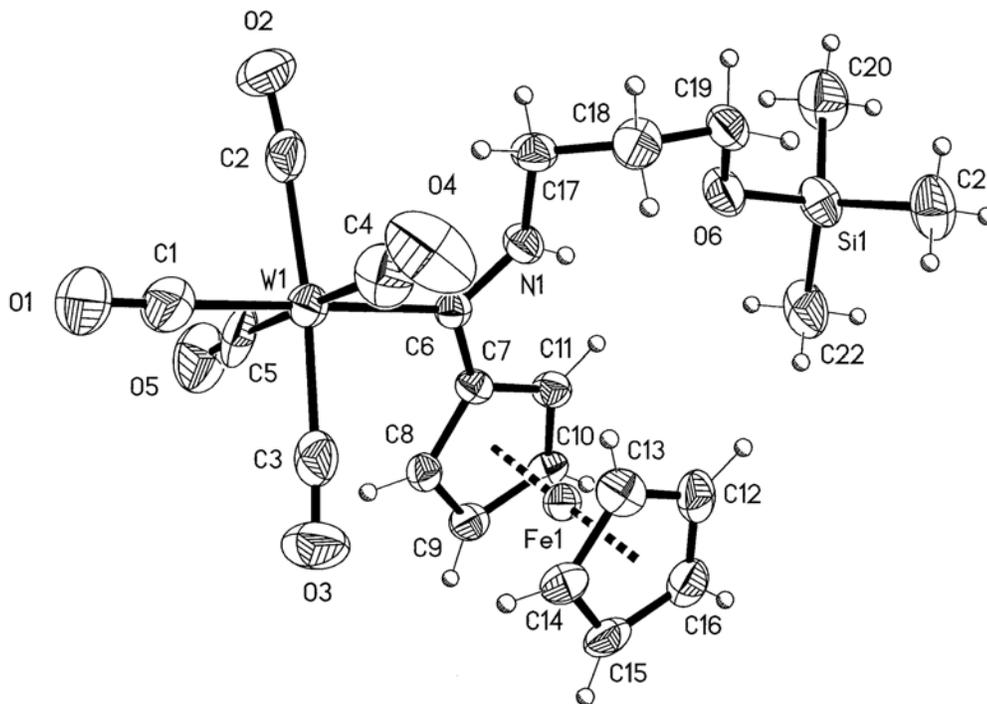
**Espectro 12. Espectro de Masas (IE<sup>+</sup>) de 5b.**

En el espectro 13 de RMN de <sup>29</sup>Si se observa la presencia del grupo siloxi en de 21.5 ppm, que corresponde a compuestos en donde el átomo de silicio se encuentra tetracoordinado y unido a un átomo de oxígeno.



**Espectro 13. RMN de  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de **5b**.**

Para el compuesto **5b** se logró obtener un cristal adecuado para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, confirmándose plenamente su estructura. Como se observa en la Figura 16, el átomo de carbono carbénico se encuentra unido directamente a la unidad ferrocénica y se puede apreciar que el grupo trimetilsiloxi se encuentra unido al átomo de carbono C19 de la cadena hidrocarbonada, la geometría que presenta el átomo metálico es octaédrica y los anillos de ciclopentadienilo se encuentran eclipsados.



**Figura 16. Estructura de Rayos X para el compuesto 5b**

De igual manera, se obtuvieron cristales adecuados para efectuar su estudio por difracción de rayos x de monocristal para el compuesto **5c** (Figura 17), corroborando plenamente su estructura. Nuevamente se puede apreciar que en la unidad del ferroceno los anillos de ciclopentadienilo se encuentran eclipsados, la geometría alrededor del átomo de Mo es octaédrica y el átomo de silicio presenta una geometría tetraédrica.

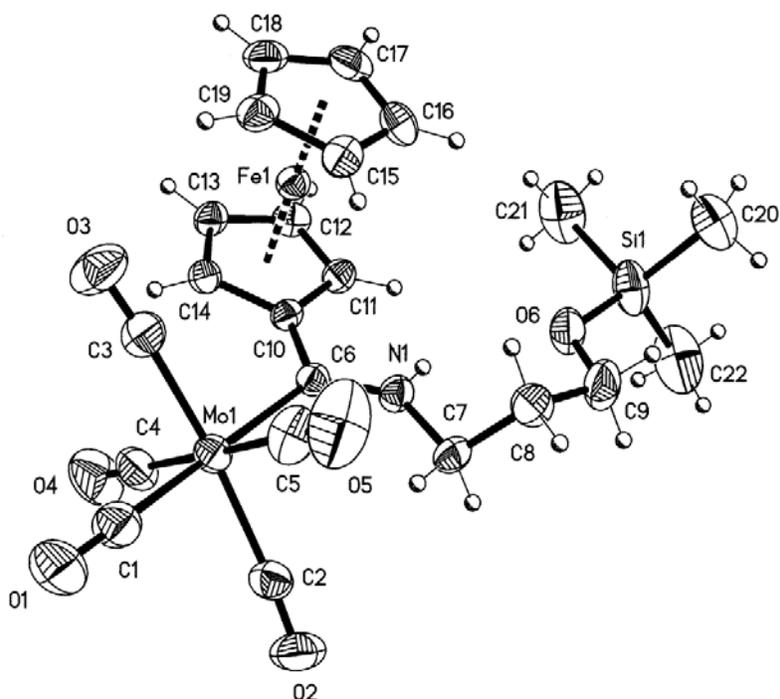


Figura 17. Estructura de rayos-x para el compuesto 5c.

Tabla 4. Datos cristalográficos para 5c.

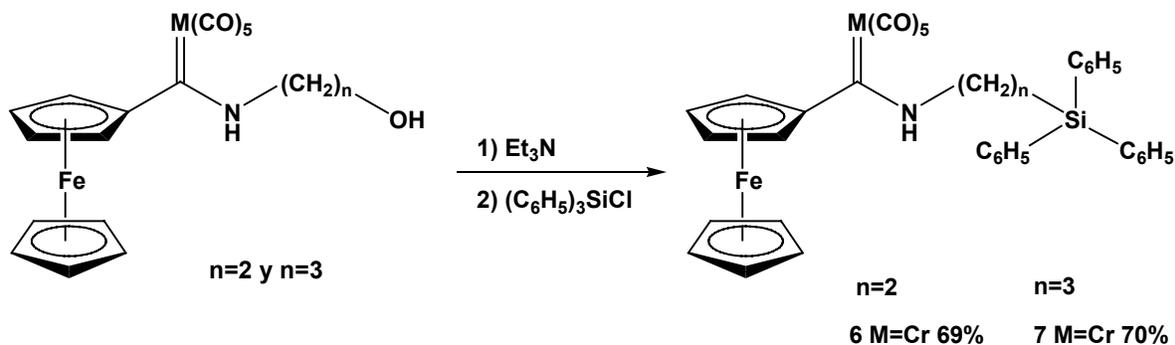
Datos Cristalográficos	5c
Fórmula	$C_{22}H_{25}FeMoNO_6Si$
Peso molecular ( $g\ mol^{-1}$ ).	579.31
Tamaño cristal (mm)	0.342x0.232x0.068
Color	Naranja
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celda unitaria	
a(Å)	14.175(1)
b(Å)	13.368(1)
c(Å)	27.280(1)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	94.657(1)

$\gamma(^{\circ})$	90
V ( $\text{\AA}^3$ )	5152.3(7)
Z	8
D <sub>calc</sub> (mg m <sup>-3</sup> )	1.494
No reflexiones recogidas	42615
No reflexiones independientes	9431
Método de corrección absorción	Semi-empírico de equivalentes
Máximos y mínimos	0.925 y 0.723
Datos/parámetros	9431/367
Índice final R [ $ I  > 2\sigma(1)$ ]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.0901
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0619, wR2 = 0.0992

Después de haber sintetizado los compuestos **4** y **5**, se pudo observar que cuando se cambia la cadena alifática de 2 a 3 átomos de carbono, los rendimientos de la reacción no presentan diferencias significativas, por lo que se puede deducir que no dependen de la longitud del aminoalcohol correspondiente.

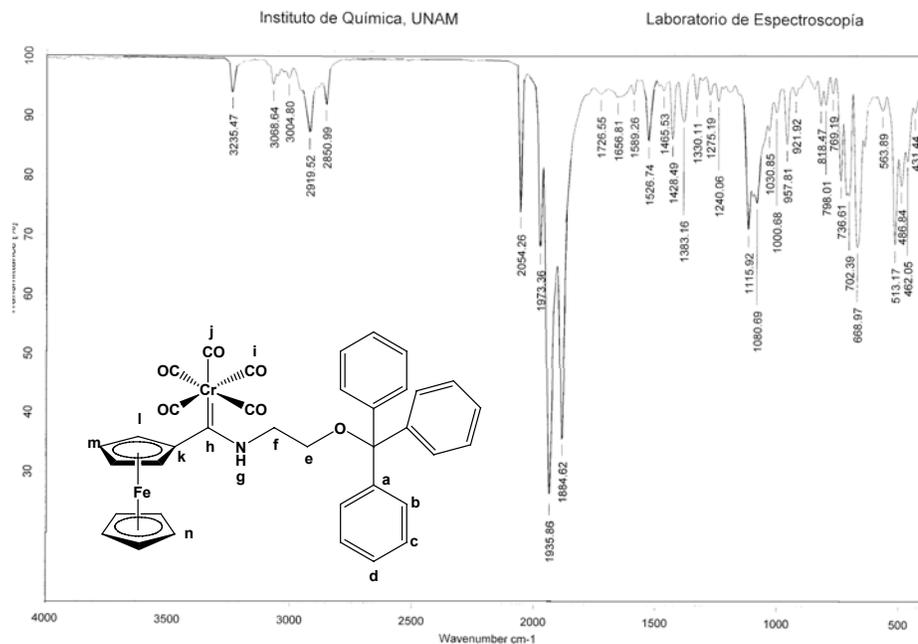
Una vez sintetizados los compuestos anteriores se probó la reactividad de los hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos frente al clorotriphenilsilano con la finalidad de observar si el rendimiento de la reacción dependerá del derivado de silicio, para ello se realizó la síntesis de  $\omega$ -(trifenilsiloxi)etilaminoferrocenilcarbenos (**6** y **7**).

La síntesis de **6** y **7** se realizó de manera análoga a **4** (Esquema 15), el compuesto **6** se obtuvo como un sólido de color naranja con un rendimiento de 69% y un punto de fusión de 115°C. El compuesto **7** es un sólido de color naranja y se obtuvo con un rendimiento del 70 %, teniendo un punto de fusión 115 °C. La caracterización de estos compuestos se llevó a cabo mediante las diferentes técnicas espectroscópicas, y sólo se discutirá el análisis espectroscópico de **6** dado que el compuesto **7** es prácticamente equivalente.



**Esquema 15. Síntesis de  $\omega$ -  
(trimetilsiloxi)alquilaminoferrrocenilcarbenos de Fischer.**

En el espectro 14, correspondiente a la técnica de infrarrojo, se pueden apreciar las bandas características para este tipo de compuestos, en un número de onda de  $3235 \text{ cm}^{-1}$  se observa la vibración del enlace N-H para el grupo amino del compuesto **6**, en  $1935$  y  $2054 \text{ cm}^{-1}$  se observan dos vibraciones intensas producidas por los carbonilos metálicos, la presencia del enlace C-Si se puede apreciar en la banda de  $1275 \text{ cm}^{-1}$ .

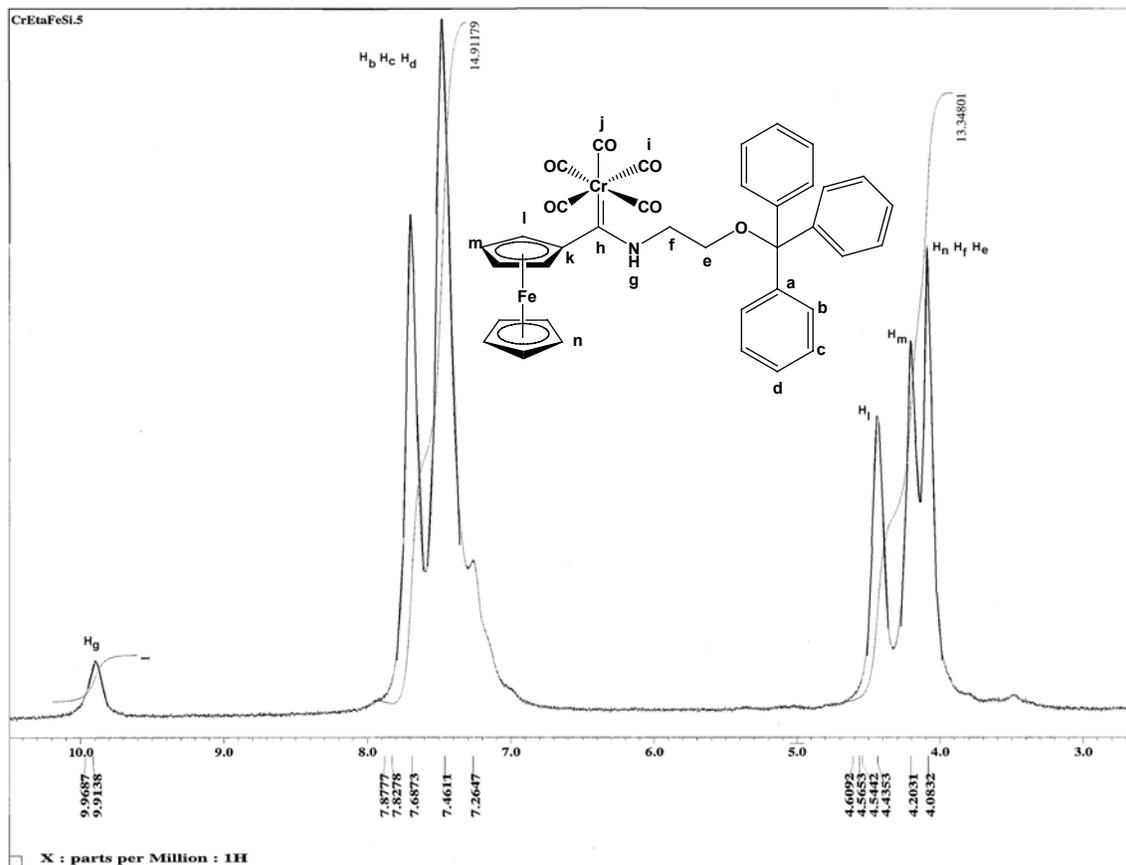


**Espectro 14. Espectro de IR (KBr) de **6**.**

En la espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  (Espectro 15), se observa una señal producida por el hidrógeno  $\text{H}_g$  del grupo amino en 9.91 ppm, se percibe una señal múltiple que integra para 15 hidrógenos ( $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_d$ ) en la zona de hidrógenos aromáticos, producida por los grupo fenilo que posee **6**.

Desplazada hacia frecuencias bajas se observa una señal múltiple que integra para 13 hidrógenos, analizando con detalle la Figura 13 se deduce que 9 hidrógenos ( $\text{H}_l$ ,  $\text{H}_m$ ,  $\text{H}_n$ ) se pueden asignar a los hidrógenos de los anillos de ciclopentadienilo de la unidad ferrocénica, los otros 4 protones ( $\text{H}_f$  y  $\text{H}_e$ ) que restan se asignan a los 2 grupos metileno que sostiene cada uno a un heterátomo (N y O), al comparar los espectros de los compuestos **4a** con los del compuesto **6**, se aprecia que las señales de los grupos metilenos en el compuesto **4a** se logran resolver a distinguir, por lo que la influencia de los grupos fenilos hace que los hidrógenos ( $\text{H}_e$ ) lleguen a desprotegerse y se desplacen hacia campos bajos, provocando la superposición de señales en esta región.

Un factor importante a considerar y que se ha observado en los espectros de resonancia magnética nuclear de estos compuestos, no se puede apreciar con detalle el desdoblamiento esperado en las señales y el ensanchamiento de las misma, este efecto es producido por un cambio en el estado de oxidación del átomo metálico, al pasar de un estado de oxidación 0 a 1, produciendo una especie paramagnética (electrones desapareados), provocando el ensanchamiento de las señales.

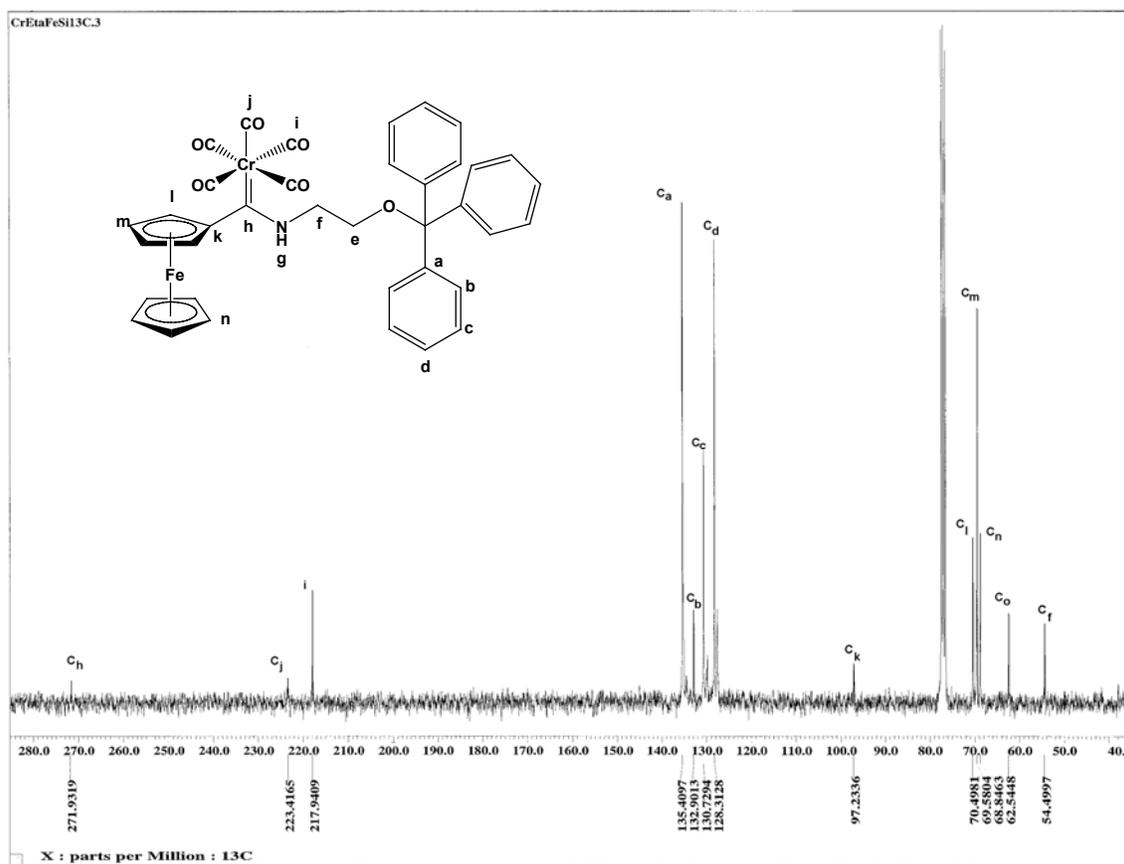


**Espectro 15. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de **6a**.**

En el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  de **6a** (Espectro 16), el átomo carbénico ( $\text{C}_h$ ) presenta un desplazamiento de 271.9 ppm, los carbonilos metálicos ( $\text{C}_j$  y  $\text{C}_i$ ) se observan en 223.4 y 217.9 ppm, respectivamente, desplazándose hacia campos altos se encuentran los carbonos aromáticos del grupo siloxi, en 135.40 se localiza el carbono *ipso* ( $\text{C}_a$ ), el  $\text{C}_b$  en 132.9, el  $\text{C}_c$  en 130.7 y el  $\text{C}_d$  en 128.3 ppm.

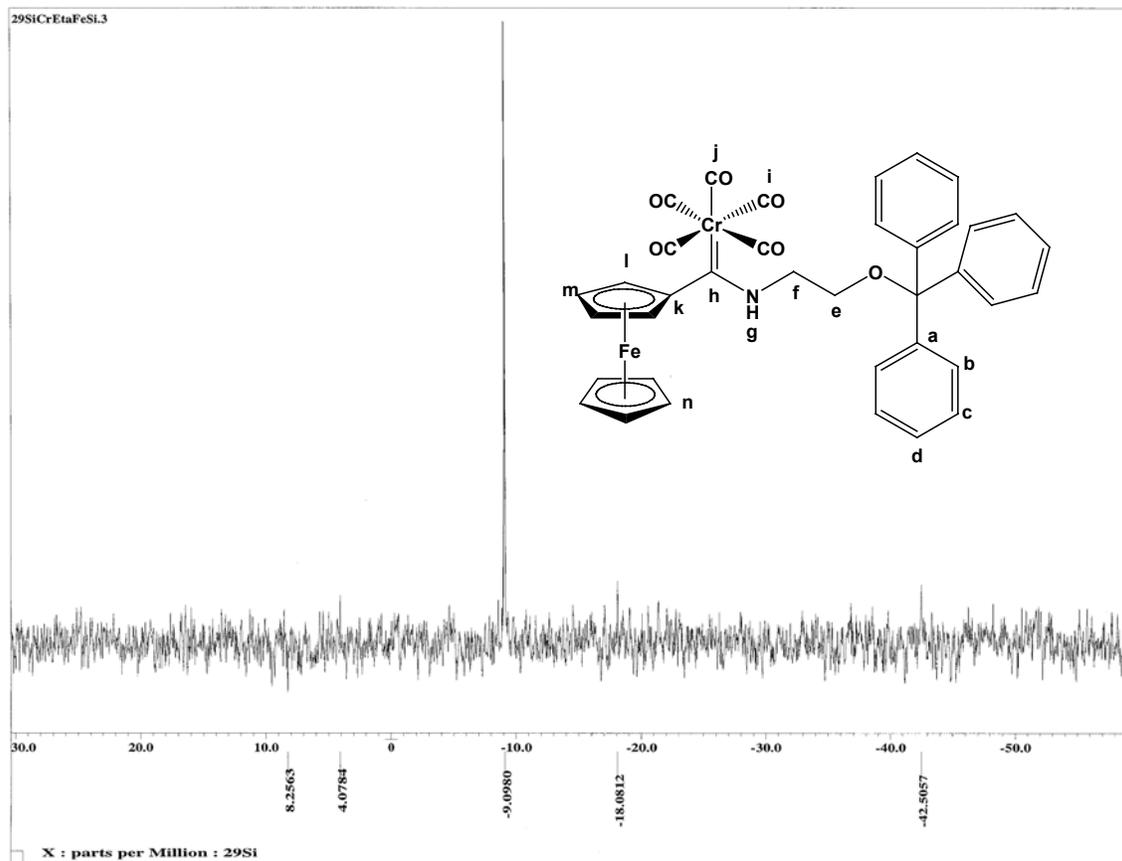
Hacia campos altos en 97.2 ppm se encuentra el primer carbono de sistema de ciclopentadienilo ( $\text{C}_k$ ), siendo éste el más desplazado por el efecto del átomo carbénico, en 70.4 ppm se observa el  $\text{C}_l$ , en 69.6 ppm el  $\text{C}_m$  y por último los 5 átomos de carbono ( $\text{C}_n$ ) equivalentes del otro anillo de ciclopentadienilo se

encuentran en 68.5 ppm. El carbono  $C_e$  presenta un desplazamiento de 62.5 ppm y el otro grupo metileno ( $C_f$ ) tiene un desplazamiento de 54.5 ppm.



**Espectro 16. RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de 6a.**

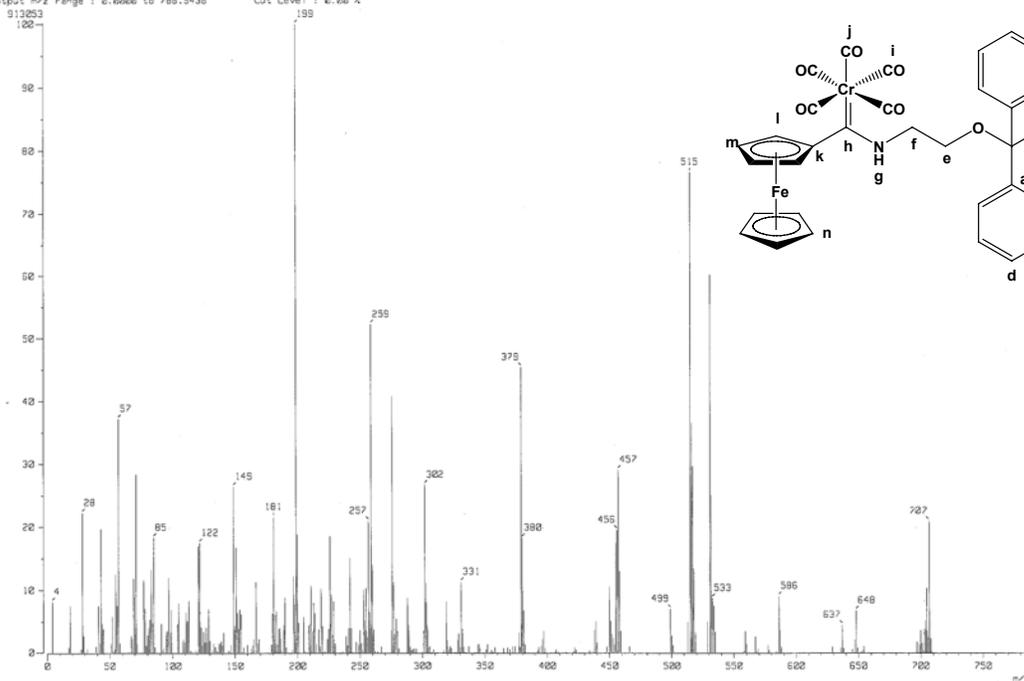
El espectro 17 corresponde a la resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$ , el desplazamiento de silicio presente en el grupo siloxi fue de  $-9.1\text{ppm}$ . De acuerdo a la literatura,<sup>39</sup> un átomo de silicio que tenga un estado de oxidación de 4, con un enlace C-Si-O, y se encuentre unido a sistemas aromáticos presentara un desplazamiento de  $-5$  hasta  $-20$ , con lo que se puede justificar que el grupo trifenilsiloxi se encuentra presente en nuestra molécula.



**Espectro 17. RMN de  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de 6a.**

En la espectrometría de masas (Espectro 18) se observa en  $m/z$  707 el ion molecular, el cual concuerda con el peso molecular esperado para el compuesto, la pérdida de los 5 carbonilos metálicos y el átomo metálico se puede apreciar en el pico de  $m/z$  515, el fragmento de  $m/z$  259 proviene del pico de  $m/z$  515 y se asigna a la pérdida del grupo siloxi del compuesto.

[ Mass Spectrum ]  
 Date : Dr-Lopez-Jose-291 Date : 23-Dec-12 16:14  
 Sample: 2371 M13: Cr-C2FeSi: Jsc19K525-R  
 Note : Javier-Herez  
 Inlet: Direct Ion Mode: EI+  
 Spectrum Type: Normal Ion [M<sup>+</sup>-Linear]  
 RT : 1.93 min Scan : (22,54) Temp : 248.2 deg.C  
 BP : m/z 199.0000 Int. : 85.82  
 Output m/z range : 0.0000 to 786.9436 Cut Level : 0.00 %



### Espectro 18. Espectro de Masas (IE<sup>+</sup>) de 6a

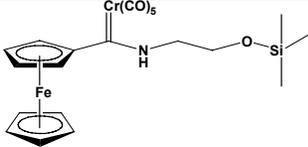
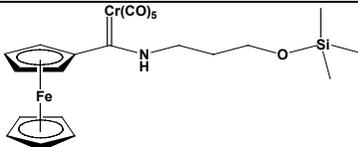
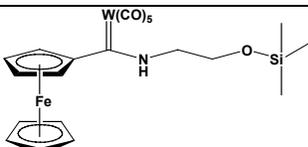
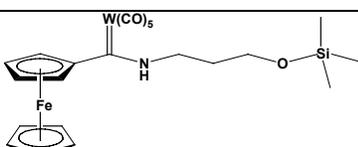
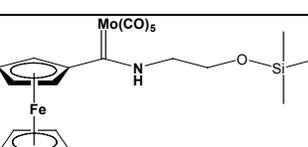
Comparando los rendimientos obtenidos para los compuestos **4**, **5**, **6** y **7** observamos una disminución considerable al utilizar el clorotrifeniilsilicio, quizás debido al efecto estérico del grupo fenilo con respecto al grupo metilo, a diferencia de lo observado en el análisis de la longitud de la cadena en donde no se observa un cambio significativo.

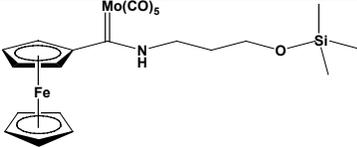
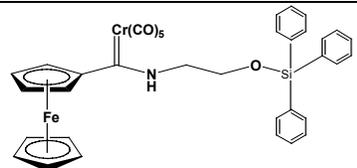
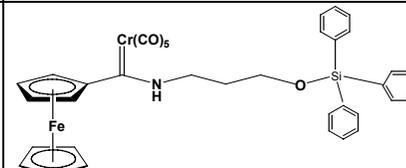
Con este trabajo, se desarrolló un método de síntesis para la obtención de compuestos que pueden tener una aplicación en el desarrollo de moléculas ferrocénicas más complejas. Como continuación de este trabajo y al desarrollo en la química de ferrocenilcarbenos de Fischer, se propone estudiar la reactividad de los compuestos **2** y **3** con otros reactivos electrofílicos como fosfinas, estibinas, etc.

También se podría examinar con mayor detalle el efecto de la longitud de la cadena en los rendimientos utilizando otros aminoalcoholes como butanolamina, entre otros.

Como resumen del trabajo podemos decir que se sintetizaron en buenos rendimientos 8 nuevos  $\omega$ -(trialquisiloxi)alquilaminocarbenos de cromo, molibdeno y tungsteno (0) (Tabla 5), observándose que los rendimientos no dependen de la naturaleza del aminoalcohol empleado, sino del derivado de silicio utilizado, obteniéndose los mejores rendimientos para los derivados del silicio con grupo metilo.

**Tabla 5. Resultados de la síntesis de  $\omega$ -(trialquisiloxi)alquilaminoferrocenilcarbenos.**

Compuesto	% Rendimiento	Punto de Fusión (°C)
<b>4a</b> 	89	79
<b>5a</b> 	83	74
<b>4b</b> 	78	77
<b>5b</b> 	79	89
<b>4c</b> 	73	77

<p><b>5c</b></p>		<p>72</p>	<p>78</p>
<p><b>6</b></p>		<p>69</p>	<p>115</p>
<p><b>7</b></p>		<p>70</p>	<p>121</p>

## **CONCLUSIONES.**

- Se realizó la síntesis de los correspondientes  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos de cromo, molibdeno y tungsteno de una manera rápida y sencilla.
  
- Se probó la reactividad de los  $\omega$ -hidroxialquilaminoferrocenilcarbenos del grupo VI, frente a dos compuestos electrofílicos derivados de silicio, observando que los rendimientos no dependen de la longitud de la cadena del aminoalcohol sino del efecto estérico del derivado de silicio, obteniéndose en buenos rendimientos una serie de nuevos complejos heterodinucleares
  
- Se desarrolló la síntesis de nuevos  $\omega$ -(trialquilsiloxi)alquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer, con la finalidad de realizar, proponer y aportar nuevos métodos de síntesis de compuestos que posiblemente pueden utilizarse en la obtención de moléculas ferrocénicas más complejas.
  
- Se logró confirmar dos de las estructuras para los compuestos  $\omega$ -(trimetilsiloxi)propilaminoferrocenilcarbenos de tungsteno y molibdeno, mediante su análisis por difracción de rayos-X de monocristal.