



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-S DE DOS NOVEDOSOS
COMPUESTOS α -AZO-CETENDITIOACETALES
ASIMÉTRICOS UTILIZANDO $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$**

ACTIVIDAD DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

MANUEL ORRALA ESPINOSA



MÉXICO, D.F.

2008



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: Dra. Elvira Santos Santos

Vocal: Dra. Erika Martin Arrieta

Secretario: Dra. María Del Carmen Virginia Ortega Alfaro

1er. Suplente: Dr. Daniel Méndez Iturbide

2do. Suplente: Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

Sitios donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química Inorgánica 4, Instituto de Química

Laboratorio de Química Experimental Aplicada 4D Edificio A, Facultad de Química

Asesor del tema

**María Del Carmen Virginia
Ortega Alfaro**

Supervisor técnico

**José Guadalupe López
Cortés**

Sustentante

Manuel Orrala Espinosa

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada correspondiente al proyecto 46824-Q.

Al proyecto CONACYT 52398 “Aplicaciones Sintéticas de Complejos Polinucleares de Hierro”.

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. María de las Nieves Zavala Segovia y Rocío Patiño del laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del instituto de Química de la UNAM.

A Georgina Duarte del laboratorio de Espectrometría de Masas y a Nayeli López del laboratorio de Análisis Elemental de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química.

A la Facultad de Química y al Instituto de Química.

Agradecimientos

A la **Dra. Ma. Del Carmen Ortega** por su instrucción, apoyo, confianza, tiempo y principalmente por darme la oportunidad de trabajar con su asesoría.

Al **Dr. José G. López** por su ayuda, sus observaciones, sus enseñanzas y sobre todo por su amistad.

Al **Dr. Cecilio Álvarez** por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

Agradecimientos

A mis papás **Yola** y **Manuel**. Gracias por su invaluable apoyo y el gran ejemplo que me han dado.

A mis hermanas Rosi, Fabi Lore, Mire y Tere por ayudarme siempre, por sus consejos y por ser tan geniales.

A todos mis familiares, que son una parte muy importante para mí.

A todos mis amigos.

A todos los que en algún momento fueron parte de mi gran equipo de trabajo del laboratorio de Química Inorgánica 4.

Índice

Artículo	1
Introducción	6
Antecedentes	7
Hipótesis de trabajo	18
Objetivos	18
Materiales y métodos	19
Diseño experimental	22
Resultados y discusión	23
Conclusiones	31
Bibliografía	33

C–S Bond Activation of Two Novel Asymmetric α -*azo*-Ketenedithioacetals Using Fe₂(CO)₉

M. Carmen Ortega-Alfaro,^{*,†} Olga Alcantara,[†] Manuel Orrala,[†] José G. López-Cortés,[‡] Ruben A. Toscano,[‡] and Cecilio Alvarez-Toledano^{*,‡}

Departamento Química Orgánica, Facultad de Química-UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán C.P. 04510, México D.F., Mexico, and Instituto de Química UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510 México D.F., Mexico

Received October 16, 2006

Two novel asymmetric *azo*-aliphatic compounds [(CH₃)₃CN=NC(S(CH₂)_nS)C(O)CH₃, *n* = 2 (**5**) and *n* = 3 (**6**)] have been synthesized via a tandem procedure. The reaction of **5** and **6** with Fe₂(CO)₉ affords three novel dinuclear iron complexes displaying C–S bond activation (**5b**, **5c**, and **6c**). **5b** and **5c** exhibit an unusual stereochemistry about the Fe₂ unit, as revealed by X-ray diffraction analyses. Additionally, two alquildithiolate-bridged iron hexacarbonyl complexes (**5a** and **6a**) were obtained as a result of a double C–S bond activation from **5** and **6**, respectively. The structures of **5**, **5b**, and **5c** were fully established by X-ray diffraction analyses.

Introduction

Tricarbonyl(η^4 -1,3-diene) iron complexes have had many useful applications in synthetic organic chemistry and have shown themselves to represent excellent starting materials for the stereoselective synthesis of natural products.¹ We are interested in the synthesis of novel 1,3-heterodiene compounds with the aim of studying their reactivity toward Fe₂(CO)₉. In previous studies, we have evidenced that heterodiene systems, such as α,β -unsaturated carbonyl compounds with heteroatoms in position β toward Fe₂(CO)₉, display novel coordination patterns (Chart 1). Thus, when α,β -unsaturated ligands with a dithiol group react with diiron nonacarbonyl, they generate dinuclear complexes **1**.² However, ligands that contain an additional conjugated double bond, such as 4-phenyl-1-(1,3-dithiolane-2-ylidene)-3*E*-butenone, produce dinuclear Fe(0) complex **2** displaying C–S bond activation.³ We previously reported that this activation depends on the electronic density of the heterodiene moiety.^{3b} An attempt to understand the activation mechanism of these systems led us to the synthesis of α,β -unsaturated ketones with a sulfoxide group in β -position, which were regioselectively reacted with Fe₂(CO)₉, leading to dinuclear Fe(0) complexes **3**.⁴ However, when the corresponding

thiazolidine analogues **4**⁵ were reacted with Fe₂(CO)₉, no stable products were obtained.⁶ In order to further research the C–S bond activation mechanism of α,β -unsaturated carbonyl compounds β -positioned with sulfur atoms, we here report the synthesis of two novel cross-conjugated *azo*-ligands, **5** and **6**, and their reactivity behavior toward Fe₂(CO)₉.

Results and Discussion

Although, the literature describes that aldehydic arylhydrazones can be considered enamine analogues and that they, in appropriate conditions, promote the formation of arylazo compounds,⁷ only a few examples of these compounds are reported.^{8,9} Recently, L. El Kaïm et al. have reported the synthesis of several heterocyclic compounds via unstable azoalkenes trapped *in situ* by various nucleophiles.¹⁰

Taking into account this previous report, the novel ligands **5** and **6** were prepared by a tandem reaction from piruvaldehyde *tert*-butylhydrazone, CS₂, and the corresponding alkylidihalide in good yields (Scheme 1).

As far as we are aware, no reports relating to the synthesis of **5** and **6** by other methods exist, and our results represent some of the few examples of asymmetric *azo*-aliphatic compounds produced to date. Additionally, these compounds have

* Corresponding authors. E-mail: marycarm@correo.unam.mx. Tel: +52 5556223704. Fax: +52 5556223756. E-mail: cecilio@servidor.unam.mx. Tel: +52 5556224513. Fax: +52 5556162217.

[†] Facultad de Química-UNAM.

[‡] Instituto de Química-UNAM.

(1) For reviews, see: (a) Pearson, A. J. *Acc. Chem. Rev.* **1980**, *13*, 463. (b) Pearson, A. J. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8; Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1982; Chapter 58. (c) Pearson, A. J. *Metallo-organic Chemistry*; Wiley: Chichester, 1985; Chapters 7 and 8. (d) Knölker, H. J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 151. (e) Ley, S. V.; Cox, L. R.; Meek, G. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 423. (f) Pearson, A. J.; Alimardanov, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 3739.

(2) Alvarez-Toledano, C.; Enríquez, J.; Toscano, R. A.; Martínez-García, M.; Cortés-Cortés, E.; Osornio, Y.; García, O.; Gutiérrez-Pérez, R. J. *Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 38.

(3) (a) Ortega-Jiménez, F.; Ortega-Alfaro, M. C.; López-Cortés, J. G.; Velasco-Ibarra, L.; Peña-Cabrera, E.; Alvarez-Toledano, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4127. (b) Ortega-Alfaro, M. C.; López-Cortés, J. G.; Toscano, R. A.; Alvarez-Toledano, C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 362–371. Ortega-Alfaro, M. C.; López-Cortés, J. G.; Toscano, R. A.; Alvarez-Toledano, C. *J. J. Mex. Chem. Soc.* **2005**, *49*, 124–133.

(4) Ortega-Alfaro, M. C.; Hernández, N.; Cerna, I.; López-Cortés, J. G.; Gómez, E.; Toscano, R. A.; Alvarez-Toledano, C. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 885–893.

(5) Ortega-Alfaro, M. C.; López-Cortés, J. G.; Rangel Sánchez, H.; Toscano, R. A.; Penieres Carrillo, G.; Alvarez-Toledano, C. *Arkivoc* **2005**, *vi*, 356.

(6) Ortega-Alfaro, M. C. Estudio de la Reactividad del Fe₂(CO)₉, frente a ligantes carbonílicos α,β -insaturados. Nuevos arreglos estructurales. Ph.D. Thesis, 2004, UNAM.

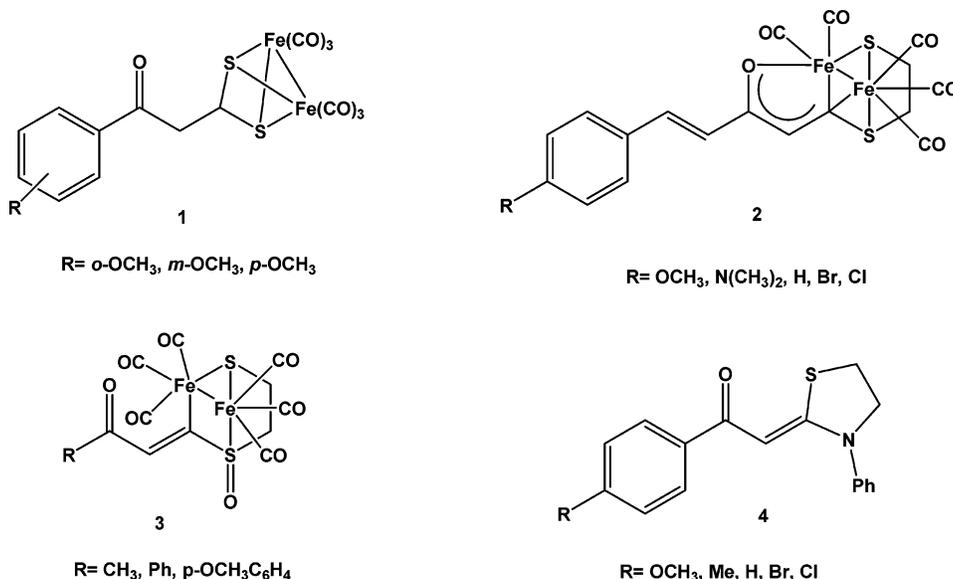
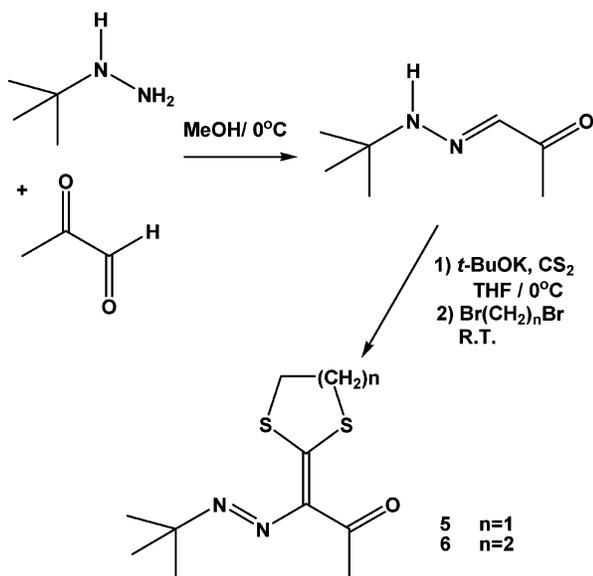
(7) (a) Hegraly, A. F.; Scott, F. L. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1957. (b) Hegraly, A. F.; Scott, F. L. *J. Chem. Soc. (B)* **1966**, 672.

(8) Tronchet, J. M. J.; Baehler, B.; Lehong, N.; Livio, P. F. *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 921.

(9) Tahr, E.; Rupp, H. D. *Ann. Chem.* **1968**, *93*, 712.

(10) (a) Bailliez, V.; El Kaïm, L.; Michaut, V. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 109, and references therein. (b) Atlan, V.; El Kaïm, L.; Grimaud, L.; Jana, N. K.; Majee, A. *Synlett*, **2002**, 352. (c) Atlan, V.; Bienaymé, H.; El Kaïm, L.; Majee, A. *Chem. Commun.* **2000**, 1585. (d) Atlan, V.; El Kaïm, L.; Supiot, C. *Chem. Commun.* **2000**, 1385. (f) Atlan, V.; El Kaïm, L.; Lacroix, S.; Morgentin, R. *Chem. Commun.* **1999**, 1893.

Chart 1. Coordination Modes in Iron Complexes

Scheme 1. Synthesis of *azo*-Compounds 5 and 6

high functionalization, which will permit us to study their coordination behavior toward Fe₂(CO)₉.

These ligands were characterized by IR, MS, and ¹H and ¹³C NMR and have some similarities in their ¹H and ¹³C NMR spectra, such as a single signal around 1.35 ppm that corresponds to the methyls of the *tert*-butyl group, a simple signal at 2.55 ppm assigned to the acetyl group, and a multiple signal around 3.0 ppm that corresponds to the methylene groups. In ¹³C NMR, two signals are exhibited at 139 and 158 ppm, corresponding to the NC=CSS. The structure of **5** was fully established by X-ray diffraction analysis (Figure 1). The *azo*-group shows a *trans* conformation displaying a smaller N=N bond distance compared with other aliphatic *azo*-compounds, while the angle N2–N1–C1 is in accord with the literature.¹¹ The distances S1–O1 [2.652(4) Å] and S2–N2 [2.617(4) Å] are shorter than the sum of the van der Waals radii. These features indicate that two interactions, S–O and S–N, which impart structural rigidity

to the molecule, are present via the conjugated systems.¹² The 1,3-dithiolane ring adopts a twist conformation with a pseudo-C₂ axis over C4. Additionally, this moiety and the *tert*-butyl group present disorder, generating two orientations in 51:49 ratio. Only the major contributor is shown in Figure 1.

A suspension of **5** and Fe₂(CO)₉ in anhydrous ether (Scheme 2) led to the formation of **5a–c**, which were isolated on preparative TLC plates, after the usual workup. Complex **5a** was obtained in a trace amount. This compound has been obtained by other methods¹³ and as subproduct of α,β -unsaturated ketone analogues in reactions brought about under similar conditions.^{3,4} The novel complexes **5b** and **5c** are the principal products, and they arise from the C–S bond activation of **5**. This activation is not selective, as compared with complexes **2** and **3**.

Complex **5b** was obtained as a black, crystalline solid and shows, in its IR spectrum, absorption bands in the $\nu(\text{M}–\text{CO})$ region at 1948, 1967, 2017, and 2062 cm⁻¹. The ¹H NMR spectrum (300 MHz, CDCl₃) exhibited a single signal at 1.31 ppm (9H), corresponding to a *tert*-butyl group, three multiplet signals at 1.68 (1H), 2.20 (1H), and 2.88 (2H) ppm, assigned

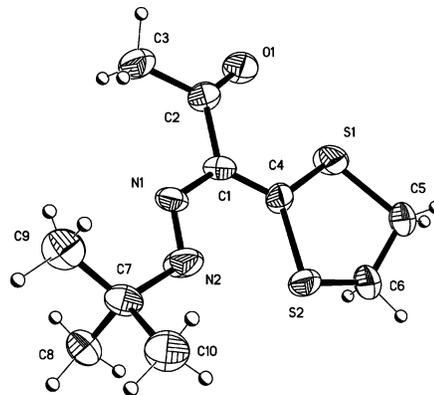
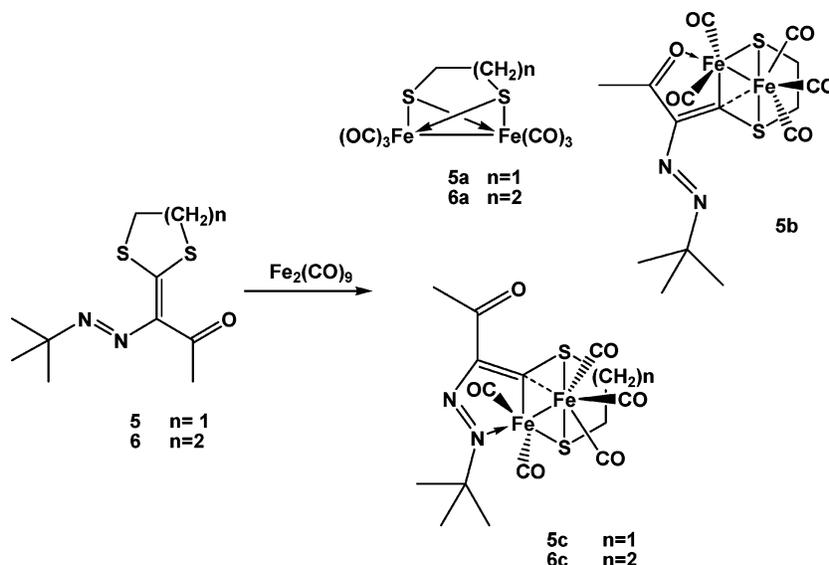


Figure 1. ORTEP drawing of **5**. Thermal ellipsoids at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): S(1)–C(4) 1.755(4), S(2)–C(4) 1.748(4), N(1)–N(2) 1.220(5), N(1)–C(1) 1.408(5), N(2)–C(7) 1.503(11), O(1)–C(2) 1.213(5), C(1)–C(4) 1.365(6), C(1)–C(2) 1.472(5), C(4)–S(1)–O(1) 76.11(15), C(4)–S(2)–N(2) 73.15(16), N(2)–N(1)–C(1) 115.6(3), N(1)–N(2)–C(7) 113.3(6), N(1)–N(2)–S(2) 103.2(3), C(2)–O(1)–S(1) 98.8(3), C(4)–C(1)–N(1) 123.3(3).

(11) (a) Brown, C. J. *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 146. (b) Chang, C. H.; Porter, R. F.; Bayer, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5313. (c) Allmann, R. In *PATAI, The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, part 1; Wiley: New York, 1975; p 23.

Scheme 2. Coordination Reaction of **5** and **6** and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 

to the methylene groups bonded to sulfur atoms, and one simple signal at 2.44 ppm, for $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$. From the ^{13}C NMR data (75 MHz, CDCl_3), the presence of metallic M–CO groups was confirmed by the signals at 209.7 and 213.2 ppm. The signals assigned to CSFe and $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$, which are shifted upfield, $\Delta\delta \approx 10$ and $\Delta\delta \approx 20$, were observed at 146.2 and 174.8 ppm, respectively. These signals prompted us to propose the formation of a dinuclear complex, where the oxygen of the ketone group completes the coordination sphere of one iron atom, similar to that described for analogues of dinuclear iron complexes.³ In regard to mass spectrometry, the molecular ion at 496 m/z and the peaks for the successive losses of five CO groups are noted. All these data suggest the formation of a dinuclear iron complex.

The structural arrangement for **5b** was unequivocally established by X-ray diffraction analysis (Figure 2). The complex **5b** displays C–S bond activation and is analogous to **2** and [1-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-*p*-methoxyacetophenone] $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, previously reported.^{3,4,6} The most salient feature of the structure is the nearly symmetrical μ -S [Fe1–S1: 2.337(1) Å, Fe2–S1: 2.337(1) Å] and totally asymmetrically μ -C [Fe1–C4: 2.193(4) Å, Fe2–C4: 1.933(4) Å] nature of the ligand toward the binuclear iron moiety, as a result of the 1,3-dithiolane ring expansion. Additionally, the distance N1–N2 was slightly increased with respect to the ligand [**5b**, N1–N2 (1.257 Å); **5**, N1–N2 (1.220 Å)], maintaining a weak bond interaction N2–S2 (2.846 Å). The structure presents disorder in the *tert*-butyl group, generating two orientations in 64:36 ratio. Only the major contributor is shown in Figure 2.

Complex **5c** was obtained as a black, crystalline solid. The IR spectrum reveals three bands at 1945, 2005, and 2068 cm^{-1} , for $\nu(\text{M}–\text{CO})$. The ^1H NMR displays a singlet at 1.68 ppm, corresponding to the *tert*-butyl group (9H), shifted to low field, $\Delta\delta \approx 0.4$, with respect to **5** and **5b**. At 2.22 (2H) and 3.14 (2H) ppm, two multiple signals for the methylene groups were observed. In the ^{13}C NMR spectrum, the most affected chemical shifts are the $\text{NC}=\text{CSFe}$ (153.7 ppm) and the $\text{C}=\text{CSFe}$ (167.9 ppm); both signals displayed higher frequencies ($\Delta\delta \approx 15$ and 10, respectively) compared to the ligand. Additionally, five M–CO were observed up to 200 ppm. In the mass spectrum

(FAB⁺) of **5c**, the $[\text{M}^+ + 1]$ appeared at $m/z = 497$, which corresponded with a dinuclear complex.

The structure of **5c** was fully established by X-ray diffraction analysis (Figure 3). This complex shows C–S bond activation, forming a new six-membered ring, again displaying a nearly symmetrical μ -S [Fe2–S2: 2.235(1) Å, Fe1–S2: 2.254(1) Å] and a totally asymmetrical μ -C, denoting that C4 is more tightly bonded to Fe2 [Fe2–C4: 1.928(3) Å, Fe1–C4: 2.175(3) Å]. The distance Fe1–Fe2 [2.6491(7) Å] corresponds with a single metal–metal bond. The coordination sphere of Fe1 is completed by a σ -S (S1) bond and three terminal CO groups, while for Fe2, the completion is made by a σ -N bond of the *azo* moiety and two terminal CO groups. The elongation of distances N1–N2 and C1–C4 and the decrease of distance N1–C1 with respect to **5** are certainly due to the σ -N coordination and the strong interaction between Fe1 and C4. Taking into account the X-ray diffraction analysis for **5b** and **5c**, we can propose that these complexes are better described as the resonance hybrids **A** and **B**, respectively, similar to complexes reported elsewhere^{3,4} (Chart 2).

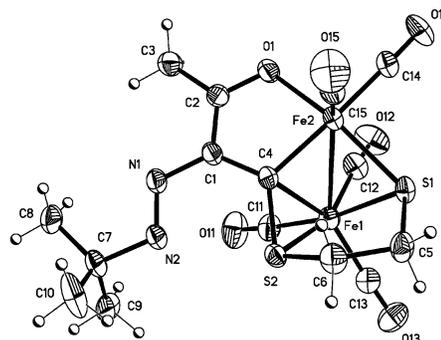


Figure 2. ORTEP drawing of **5b**. Thermal ellipsoids at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): Fe(1)–C(4) 2.193(4), Fe(1)–S(1) 2.263(1), Fe(1)–S(2) 2.337(1), Fe(1)–Fe(2) 2.623(1), Fe(2)–C(4) 1.933(4), Fe(2)–O(1) 1.966(3), Fe(2)–S(1) 2.214(1), S(2)–C(4) 1.744(4), O(1)–C(2) 1.281(5), N(1)–N(2) 1.257(5), C(1)–C(2) 1.392(6), C(1)–C(4) 1.428(5), C(4)–Fe(1)–S(1) 84.79(10), S(1)–Fe(1)–S(2) 87.64(4), C(4)–Fe(1)–Fe(2) 46.26(10), S(1)–Fe(1)–Fe(2) 53.26(3), S(2)–Fe(1)–Fe(2) 82.33(3), O(1)–Fe(2)–S(1) 158.27(10), C(4)–Fe(2)–Fe(1) 55.08(11), O(1)–Fe(2)–Fe(1) 105.87(9), S(1)–Fe(2)–Fe(1) 55.00(3), Fe(1)–S(2)–N(2) 101.96(8), N(1)–N(2)–S(2) 97.6(2), Fe(2)–S(1)–Fe(1) 71.73(4), Fe(2)–C(4)–Fe(1) 78.66(13).

(12) Dieter, R. K. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3029. Yates, P.; Lynch, T. R.; Moore, D. R. *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1467.

(13) (a) Huges, D. L.; Leigh, G. L.; Paulson, D. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 191. (b) King, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1584.

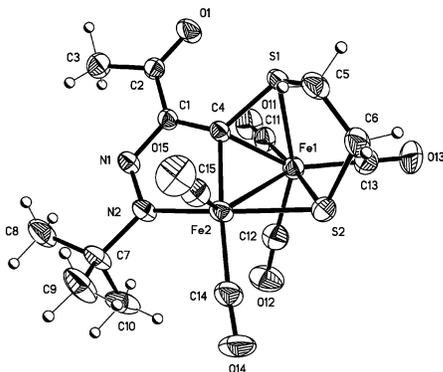


Figure 3. ORTEP drawing of **5c**. Thermal ellipsoids at the 30% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (deg): Fe(1)–C(4) 2.175(3), Fe(1)–S(2) 2.254(1), Fe(1)–S(1) 2.299(1), Fe(1)–Fe(2) 2.6491(7), Fe(2)–C(4) 1.928(3), Fe(2)–N(2) 1.955(3), Fe(2)–S(2) 2.235(1), S(1)–C(4) 1.742(3), N(1)–N(2) 1.294(4), N(1)–C(1) 1.346(4), C(1)–C(4) 1.413(5), C(1)–C(2) 1.453(5), C(4)–Fe(1)–S(2) 84.83(9), C(4)–Fe(1)–S(1) 45.72(9), S(2)–Fe(1)–S(1) 87.79(4), C(4)–Fe(1)–Fe(2) 45.81(8), S(2)–Fe(1)–Fe(2) 53.51(3), S(1)–Fe(1)–Fe(2) 82.46(3), C(4)–Fe(2)–S(2) 91.42(10), N(2)–Fe(2)–S(2) 157.60(9), C(4)–Fe(2)–Fe(1) 54.00(10), N(2)–Fe(2)–Fe(1) 104.83(9), C(4)–S(1)–Fe(1) 63.38(11), C(4)–S(1)–O(1) 75.36(12), N(2)–N(1)–C(1) 113.9(3), N(1)–N(2)–Fe(2) 118.2(2), N(1)–C(1)–C(4) 115.3(3), C(1)–C(4)–Fe(1) 120.8(2), Fe(2)–C(4)–Fe(1) 80.18(12), Fe(2)–S(2)–Fe(1) 72.33(3).

Chart 2

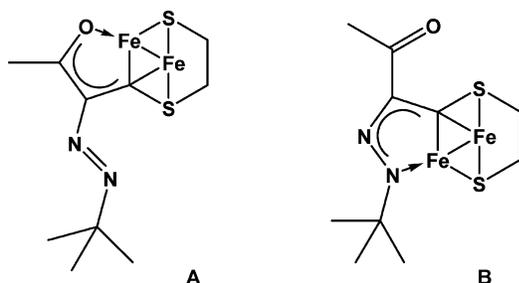


Table 1. Reaction of **5** and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ under Different Conditions

entry	condition reaction ^a	% yield	% 5 ^b	ratio 5a : 5b : 5c
1	hexane	36.0	60.0	–:1:1
2	ether	28.0	68.2	1:4:7
3	THF	24.6	70	4:1:–
4	EtOH	26.3	29.8	6:1:2
5	acetonitrile	17.1	54	3:7:1

^a Room temperature, 18 h. ^bUnreacted ligand.

We have carried out some experiments with the aim of analyzing different reaction conditions (Table 1). We observe a similar total yield of the reaction, but a different ratio of **5a**–**c**, which evidences that C–S bond activation is sensitive to the polarity of the solvent. Thus, the formation of dinuclear complexes **5b** and **5c** is favored in nonpolar solvents in the same ratio (entry 1), whereas **5a** is favored in polar solvents (entry 3). The latter compound could come from **5b** and/or **5c** via a second C–S bond activation. If a strong coordinating solvent such as acetonitrile is used, the reaction leads to more products that are very unstable, and it is not possible to isolate them.

With the aim of knowing the influence of ring size on the C–S bond activation, we reacted **6** and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, which resulted in the formation of two complexes (Scheme 2). Complex **6a** was the minor product,¹⁴ while complex **6c** was totally analogous to **5c**, displaying regioselective carbon–sulfur bond activation. This activation occurs *syn* at the nitrogen atom. As

Table 2. Reaction of **6** and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ under Different Conditions

entry	condition reaction ^a	% yield	% 6 ^b	ratio 6a : 6c
1	hexane	48	12	1:10
2	ether	80.0	20.0	1:15
3	THF	19.0	8.0	1:18
4	EtOH	17.0		1:2

^a Room temperature, 18 h. ^bUnreacted ligand.

in the previous experiment, we carried out this reaction under different conditions (Table 2), obtaining similar results to **5**. Nonpolar solvent promotes the formation of the dinuclear complex **6c**; however, polar solvents produce low yields of **6a** and **6c** and favor side-products. Comparing these results with those for **5** (Table 1), we can observe that ring size in **6** favors the formation of only one regioisomer complex, probably due to the conformational arrangement in the six-membered ring. The low yield of **6a** should indicate that its formation does not depend on **6c**. To gain a deeper insight into the formation of **5a** and **6a**, the isolated complexes **5b,c** and **6c** were stirred in boiling THF, under N_2 . After 24 h, **5b,c** and **6c** were partially transformed into unstable side-products, and no evidence of **5a** and **6a** was obtained using TLC.

In summary, we report the synthesis of two novel asymmetric *azo*-aliphatic compounds, in good yields, by a tandem procedure. These ligands are cross-conjugated systems, and this feature allowed us to study their reactivity toward $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, leading to the formation of three novel dinuclear iron complexes (**5b**, **5c**, and **6c**). These complexes display one C–S bond activation. **5b** and **5c** exhibit an unusual stereochemistry about the Fe_2 unit. Additionally, two $\text{Fe}_2(\text{SR})_2$ butterfly complexes (**5a** and **6a**) were obtained as result of a double C–S bond activation from **5** and **6**, respectively. The polarity of the solvents influences the formation of these complexes and their ratio. In nonpolar solvents, **5b**, **5c**, and **6c** are predominantly formed, while the formation of **5a** and **6a** is favored in polar solvents. Further studies using other metallic carbonyls are now being carried out in our laboratories.

Experimental Section

Materials. THF, ether, and hexane were distilled from benzophenone, under a nitrogen atmosphere. All reagents and solvents were obtained from commercial suppliers and used without further purification. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ was synthesized from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ according to the literature.¹⁵ All compounds were characterized by IR spectra, recorded on a Perkin-Elmer 283B or 1420 spectrophotometer, by KBr technique, and all data are expressed in wavenumbers (cm^{-1}). Melting points were obtained on a Melt-Temp II apparatus and are uncorrected. NMR spectra were measured with a Jeol Eclipse +300, using CDCl_3 as solvent. Chemical shifts are in ppm (δ), relative to TMS. The MS-FAB and MS-EI spectra were obtained on a JEOL SX 102A. Elemental analyses were performed by the Analysis Service at the Faculty of Chemistry (UNAM).

(a) Synthesis of Ligands **5 and **6**.** A mixture of pivaldehyde *tert*-butylhydrazone (3.6 g, 25.3 mmol) and carbon disulfide (3.1 mL, 51.4 mmol) was added, dropwise, to a suspension of potassium *tert*-butoxide (6.3 g, 51.4 mmol) in 50 mL of anhydrous THF, in 15 mL of THF, at 0 °C. The mixture was stirred for 45 min and the temperature allowed to rise slowly to room temperature. Subsequently, the alkylating reagent (51.4 mmol) was added.

(14) **6a** has been synthesized by other methods (see: Winter, A.; Zsolnai, L.; Huttner, G. Z. *Naturforsch. Anorg. Chem.* **1982**, *37B*, 1430) and obtained by us as a subproduct from α,β -unsaturated ketone analogues in reactions brought about under similar conditions (ref 3).

(15) Bray, E. H.; Hübel, W. *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 178.

Table 3. Summary of Crystal Data, Data Collection, and Refinement Details

	5	5b	5c
formula	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂	C ₁₅ H ₁₆ Fe ₂ N ₂ O ₆ S ₂	C ₁₅ H ₁₆ Fe ₂ N ₂ O ₆ S ₂
MW	244.37	496.12	496.12
cryst size (mm)	0.366 × 0.178 × 0.062	0.186 × 0.168 × 0.024	0.302 × 0.132 × 0.074
color	yellow plate	deep red plate	deep red prism
cryst syst	triclinic	triclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
cell params (Å, deg)	<i>a</i> = 5.832(3), α = 84.71 <i>b</i> = 5.833(3), β = 84.73(1) <i>c</i> = 19.326(4), δ = 80.61(1)	<i>a</i> = 7.519(1), α = 97.179(2) <i>b</i> = 7.918(1), β = 94.098(2) <i>c</i> = 19.177(1), γ = 113.176	<i>a</i> = 10.926(1), α = 90 <i>b</i> = 7.197(1), β = 98.153(1) <i>c</i> = 26.184(2), γ = 90
<i>V</i> (Å ³)	643.9(5)	1032.2(1)	2038.2(4)
<i>Z</i>	2	2	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.260	1.596	1.617
no. collected reflns	5230	12 266	16 133
no. indep reflns, <i>R</i> _{int}	2308, 0.0337	3635, 0.0426	3613, 0.0385
no. data/params	2308/200	3635/279	3613/248
<i>R</i> final, w <i>R</i> 2 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0697, 0.1500	0.0501, 0.1087	0.0460, 0.1008
<i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (all data)	0.1070, 0.1069	0.0667, 0.1161	0.0575, 0.1064
GOOF on <i>F</i> ²	1.025	1.059	1.072

Finally, 30 mL of saturated solution in NaCl was added and the product extracted with CH₂Cl₂ (2 × 50 mL). The organic layer was dried with anhydrous Na₂SO₄, and the solvent was removed *in vacuo*. The product was purified by silica gel (70–230 mesh) chromatography, using hexane/ethyl acetate, in different ratios, as eluent, to obtain crystalline orange solids.

1-*N*-tert-Butylazo-1-(1,3-dithiolan-2-ylidene)propan-2-one (5): C₁₀H₁₆N₂O₂S₂, orange solid, 54% yield, mp 91–93 °C. IR (CHCl₃) ν_{\max} , cm⁻¹: 2980 (C–H), 1649 (C=O), 1413 (C=S). MS-FAB *m/z* (%): 244 [M⁺] (100), 187 (83), 57 (100). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.35 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 2.55 [s, 3H, C(O)CH₃]; 3.18 [m, 4H, -(CH₂)₂]. ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 27.3 [C(O)-CH₃]; 28.1 [C(CH₃)₃]; 36.4 and 36.6 [-(CH₂)₂-]; 67.2 [C(CH₃)₃]; 139.9 [NCC(O)]; 158.1 (CSS); 195.5 (CO). Anal. Calcd for C₁₀H₁₆N₂O₂S₂: C, 49.15; H, 6.60; N, 11.46; S, 26.24. Found: C, 51.05; H, 6.95; N, 10.31; S, 26.24.

1-*N*-tert-Butylazo-1-(1,3-dithiolan-2-ylidene)propan-2-one (6): C₁₁H₁₈N₂S₂O, orange solid, 35% yield, mp 74–77 °C. IR (CHCl₃) ν_{\max} , cm⁻¹: 2970, 2925, 2868 (C–H), 1655 (C=O), 1407 (C=S). MS-EI *m/z* (%): 258 [M⁺] (50), 201 (100), 173 (35), 57 (70). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.31 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 2.23 [m, 2H, (CH₂)₂-CH₂-]; 2.34 [s, 3H, C(O)CH₃]; 2.69 and 2.85 [t, 4H, (CH₂)₂-CH₂]. ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 25.6 [(CH₂)₂-CH₂]; 28.1 [C(CH₃)₃]; 28.8 [C(O)CH₃]; 29.8 and 30.1 [(CH₂)₂-CH₂]; 68.0 [C(CH₃)₃]; 145.8 [NCC(O)]; 157.8 (CSS); 194.7 (CO). Anal. Calcd for C₁₁H₁₈N₂O₂S₂: C, 51.13; H, 7.02; N, 10.84; S, 24.82. Found: C, 50.62; H, 6.98; N, 10.50; S, 25.26.

(b) Synthesis of Complexes. A solution of the ligands **5** and **6** (0.82 mmol) in anhydrous ethyl ether (30 mL) was treated with Fe₂(CO)₉ (2.46 mmol), with magnetic stirring at room temperature, for 18 h, under an inert atmosphere. After the reaction was complete, the crude was filtered off through an alumina column (5 cm long), and the solvent was evaporated under vacuum. The reaction mixture was chromatographed on preparative silica gel TLC plates, and elution with hexane/ethyl acetate in different ratios produced the corresponding iron complexes **5,6(a–c)**. The yields are based on the pure products isolated.

5b: C₁₅H₁₆Fe₂N₂O₆S₂, black solid, mp 108 °C. IR (CHCl₃) ν_{\max} , cm⁻¹: 1948, 1967, 2017, 2062 (M – CO). MS-EI *m/z* (%): 496 [M⁺] (10), 328 (100), 243 (64). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.31 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 1.68, 2.20, and 2.88 [m, 4H, -(CH₂)₂]; 2.44 [s, 3H, C(O)CH₃]. ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 28.2 [C(O)-CH₃]; 29.8 [C(CH₃)₃]; 34.5 and 37.1 [-(CH₂)₂-]; 65.7 [C(CH₃)₃]; 137.7 [NCC(O)]; 146.2 (CSFe); 174.8 (CO); 209.7 and 213.2 (M – CO).

5c: C₁₅H₁₆Fe₂N₂O₆S₂, black solid, mp 126 °C. IR (CHCl₃) ν_{\max} , cm⁻¹: 1945, 2005, 2068 (M – CO). MS-FAB⁺ *m/z* (%): 497 [M + 1] (30), 440 (100), 57 (81). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.68 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 2.22 and 3.14 [m, 4H, -(CH₂)₂]; 2.56 [s, 3H,

C(O)CH₃]. ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 28.1 [C(O)CH₃]; 31.8 [C(CH₃)₃]; 32.5 and 37.3 [-(CH₂)₂-]; 71.2 [C(CH₃)₃]; 153.7 [NCC(O)]; 167.9 (CSFe); 189.4 (CO); 201.6, 205.7, 209.7, 211.2, and 211.8 (M – CO).

6c: C₁₆H₁₈Fe₂N₂O₆S₂, black solid, mp 135 °C (dec). IR (CHCl₃) ν_{\max} , cm⁻¹: 2969, 2926, 2854 (C–H); 2066, 2002, 2943 (M – CO); 1647 (CO). MS-FAB⁺ *m/z*, (%): 511 [M⁺+1] (5); 483 (7); 454 (20); 398 (5); 370 (12). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 2.82 and 2.11 (m, 2H, FeSCH₂); 2.53 [s, 3H, CH₃C(O)]; 2.40 (m, 2H, CSCH₂); 1.69 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 1.62 [m, 2H, (CH₂)₂-CH₂]. ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 23.8 (CSCH₂); 26.2 [(CH₂)₂-CH₂]; 28.3 [CH₃C(O)]; 30.5 (FeSCH₂); 31.8 [C(CH₃)₃]; 71.9 [C(CH₃)₃]; 152.6 [NCC(O)]; 167.8 (CSFe); 189.7 (CO); 211.6 and 214.3 (M – CO). Anal. Calcd for C₁₆H₁₈Fe₂N₂O₆S₂: C, 37.65; H, 3.56; N, 5.49; S, 12.54. Found: C, 37.98; H, 3.75; N, 5.43; S, 12.80.

X-ray Crystallography Structure Determination. Suitable X-ray quality crystals of **5**, **5b**, and **5c** were grown by slow evaporation of an ether/*n*-hexane solvent mixture at –5 °C. A single orange crystal of compound **5** and single deep red crystals of compounds **5b** and **5c** were mounted on a glass fiber at room temperature. The crystals were then placed on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer, equipped with Mo K α radiation; decay was negligible in both cases. Details of crystallographic data collected on compounds **5**, **5b**, and **5c** are provided in Table 3. Systematic absences and intensity statistics were used in space group determination. All structures were solved using direct methods.¹⁶ Anisotropic structure refinements were achieved using full-matrix, least-squares techniques on all non-hydrogen atoms. All hydrogen atoms were placed in idealized positions, based on hybridization, with isotropic thermal parameters fixed at 1.2 times the value of the attached atom. Structure solutions and refinements were performed using SHELXTL V 6.10.¹⁷

Acknowledgment. The authors appreciate the technical assistance of Erendira García, Georgina Duarte, Luis Velasco, Javier Pérez, and Nayeli López. They also wish to thank the CONACYT 46824Q project.

Supporting Information Available: Crystallographic data for **5**, **5b**, and **5c** are available in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM060953R

(16) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Canali, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.

(17) SHELXTL, version 6.10; Bruker Analytical X-ray Systems: Madison, WI, 2000.

Introducción

La química organometálica de los metales de transición es una parte muy importante de la química inorgánica, siempre ha tenido fuertes vínculos con la química orgánica y más recientemente con la bioquímica.

Los ligantes organometálicos se pueden polarizar al enlazarse con el metal y por lo tanto ser activados, ésta es una de las características principales en cuanto a reactividad, de hecho la polaridad del enlace ha servido como criterio para establecer la naturaleza de este tipo de compuestos.

Los compuestos organometálicos han tenido un gran desarrollo en las últimas décadas y se han encontrado muchas aplicaciones principalmente en síntesis orgánica, tal es el caso de los complejos tricarbonil(η^4 -1,3-dieno) de hierro que se utilizan en reacciones como isomerización de compuestos olefínicos, deshalogenación, inserción de grupos CO, interconversión de diversos grupos funcionales, además han mostrado ser excelentes materias primas para la síntesis estereoselectiva de productos naturales.¹

Antecedentes

Carbonilos metálicos

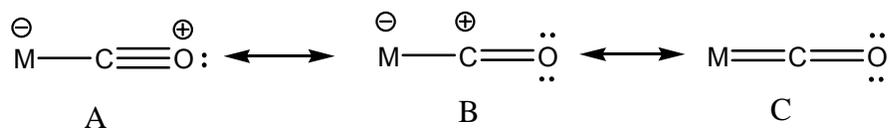
El monóxido de carbono es una molécula que tiene un par de electrones libre localizado sobre el átomo de carbono el cual se encuentra disponible para ser donado al metal. Sus formas resonantes se muestran a continuación.



Esquema 1

Así, el monóxido de carbono es un donador de electrones muy pobre pero se sabe que los átomos metálicos forman fuertes aductos con CO.

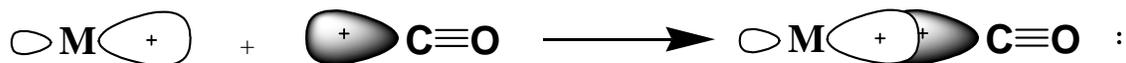
Para el enlace metal-CO se pueden considerar las siguientes formas resonantes:



Esquema 2

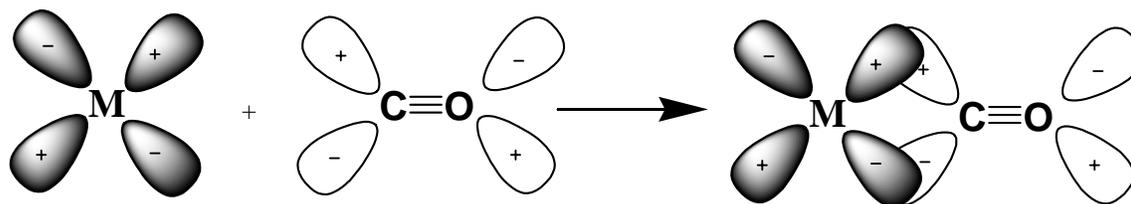
El enlace M-CO se puede describir de manera más apropiada utilizando la teoría de orbitales moleculares. En la Figura 1, se observa la formación de un enlace σ por la interpenetración del orbital d del metal y el orbital lleno del carbono. El flujo de electrones del CO hacia el metal aumenta la densidad electrónica en el metal, el cual para tratar de reducir la carga empuja los electrones hacia el ligante. El orbital d del metal tiene la simetría correcta para traslaparse con el orbital de antienlace $2\pi^*$ del CO como se muestra

en la Figura 1. Así, la densidad electrónica acumulada sobre el metal por la donación σ del par electrónico perteneciente al CO puede ser reducida por retrodonación al orbital vacío π^* (y π) del CO. Aquí se tiene un efecto sinérgico, ya que el ligante dona densidad electrónica al metal vía el enlace σ , mientras que el metal dona al ligante vía la formación de un enlace π (retrodonación).



Enlace σ

(a)



Enlace π^*

(b)

Figura 1

Debido a que los electrones donados por el metal se colocan en un orbital de antienlace el orden de enlace en la molécula de CO disminuye y se aproxima a un carácter de doble enlace. En base a esto se puede decir que el ligante CO actúa como un aceptor del par de electrones de los orbitales d llenos del metal y se clasifica como un ligante π ácido.²

Estructura de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Además de los complejos carbonílicos mononucleares como el pentacarbonilo de hierro existen complejos dinucleares y polinucleares. En algunos de estos compuestos polinucleares los ligantes CO actúan como puentes conectando dos o más átomos metálicos como en el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. En la Figura 2 se muestran ejemplos de compuestos que presentan estas características.

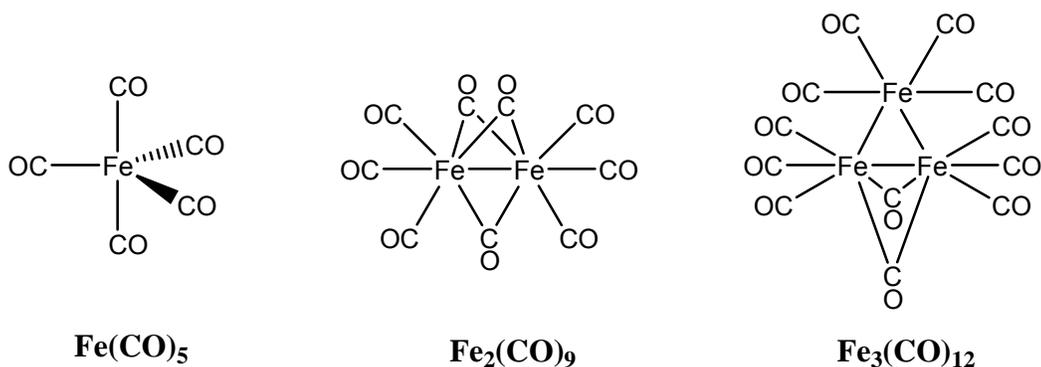
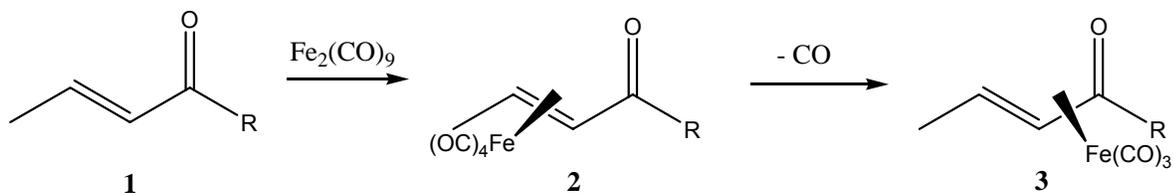


Figura 2

Reactividad de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

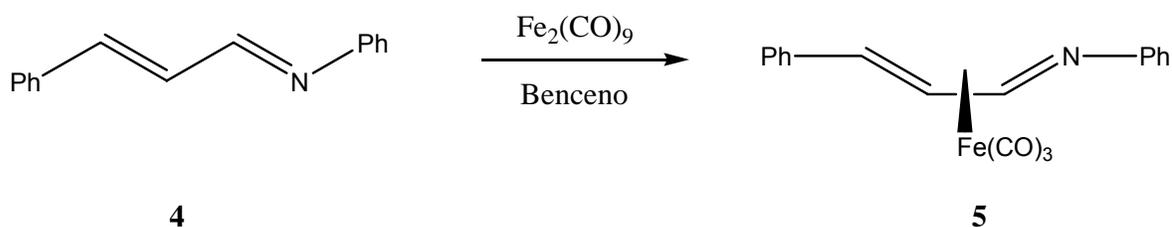
Si a los carbonilos de hierro [$\text{Fe}(\text{CO})_5$ ó $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$] se les somete a calentamiento, radiación UV o sonicación, generan las especies reactivas [$\text{Fe}(\text{CO})_3$] y [$\text{Fe}(\text{CO})_4$]. Estas especies pueden reaccionar con cetonas α,β -insaturadas formando complejos [η^2 - $\text{Fe}(\text{CO})_4$] (**2**) y [η^4 - $\text{Fe}(\text{CO})_3$] (**3**) por el desplazamiento en etapas del grupo carbonilo (Esquema 3).³



Esquema 3

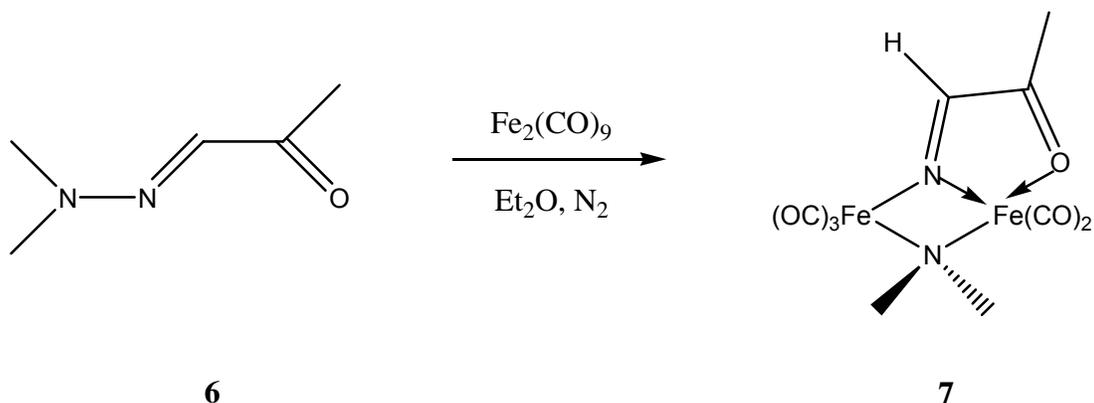
Cuando el sistema olefínico se encuentra conjugado con grupos electroattractores se favorece la formación de los complejos $[\eta^2\text{-Fe(CO)}_4]$ ya que este tipo de sistemas se comporta como mejor aceptor π respecto a sistemas que presentan grupos electrodonadores en posición β al carbonilo los cuales dan lugar a la formación de complejos $[\eta^4\text{-Fe(CO)}_3]$.

Otros heterodienos que presentan un comportamiento similar son las iminas α,β -insaturadas, que al reaccionar térmicamente con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ generan los compuestos $[\eta^4\text{-Fe(CO)}_3]$ (Esquema 4).⁴



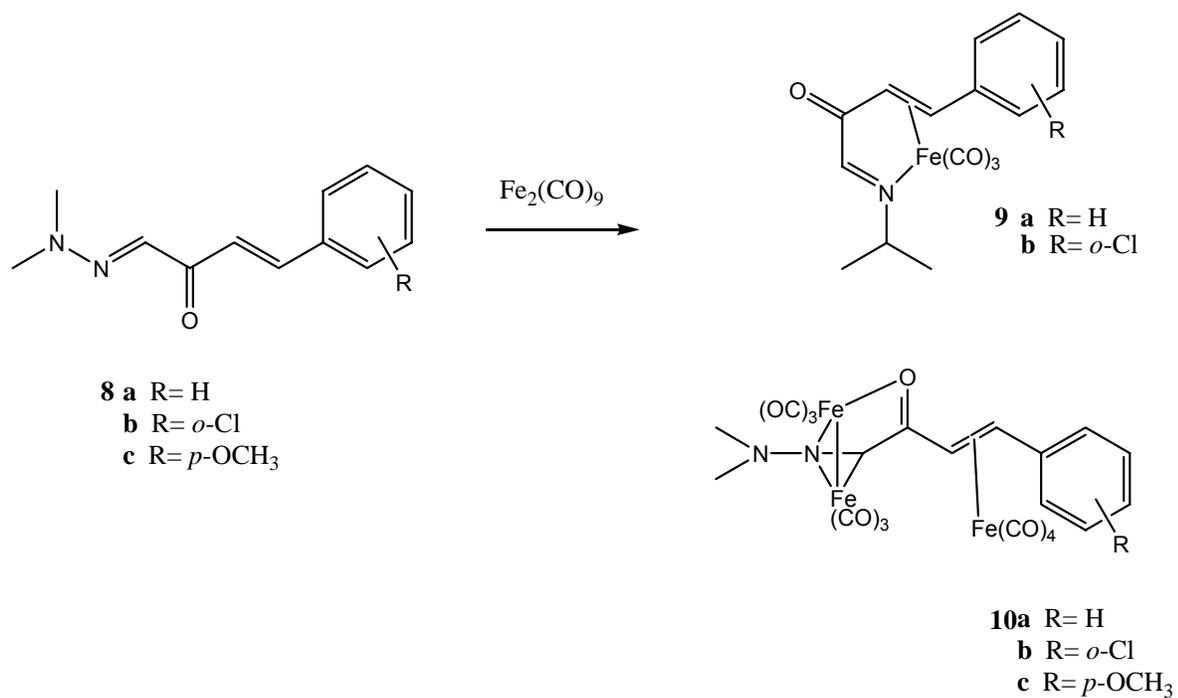
Esquema 4

Al comparar la reactividad de hidrazonas del piruvaldehído con sistemas heterodienicos más simples, se observa un cambio en la reactividad hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ formando un complejo en el cual se presenta la fragmentación del enlace nitrógeno–nitrógeno en lugar de la formación de los complejos η^2 y η^4 esperados (Esquema 5).⁵



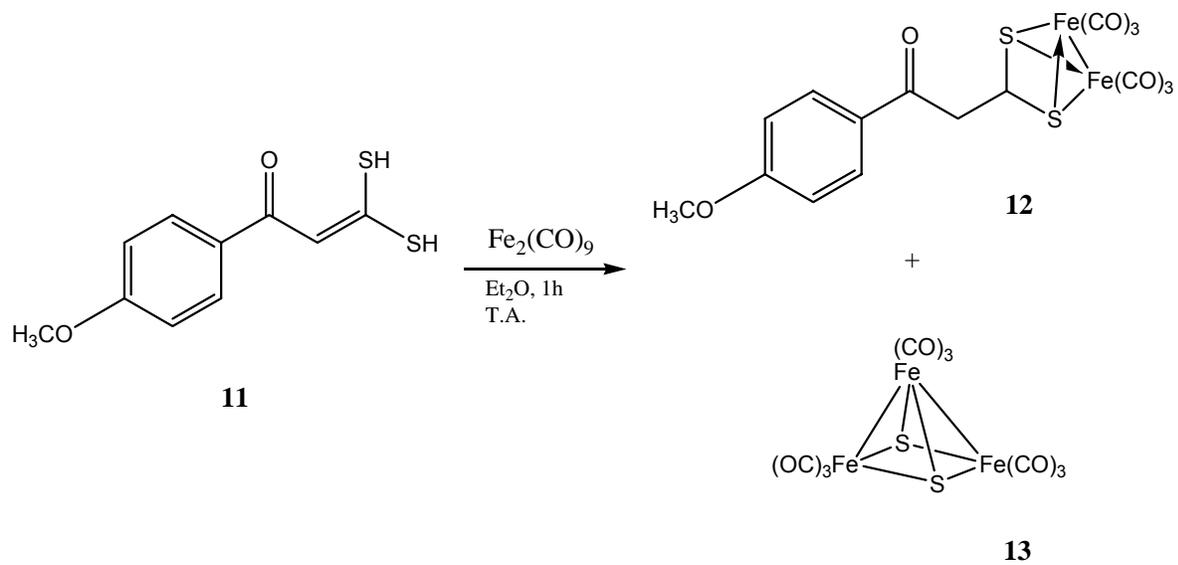
Esquema 5

Si se extiende la conjugación en la hidrazona del piruvaldehído cambia la reactividad hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y se forman complejos mono y trinucleares de hierro, en este caso no se activa el enlace N-N en el ligante de partida (Esquema 6).⁶



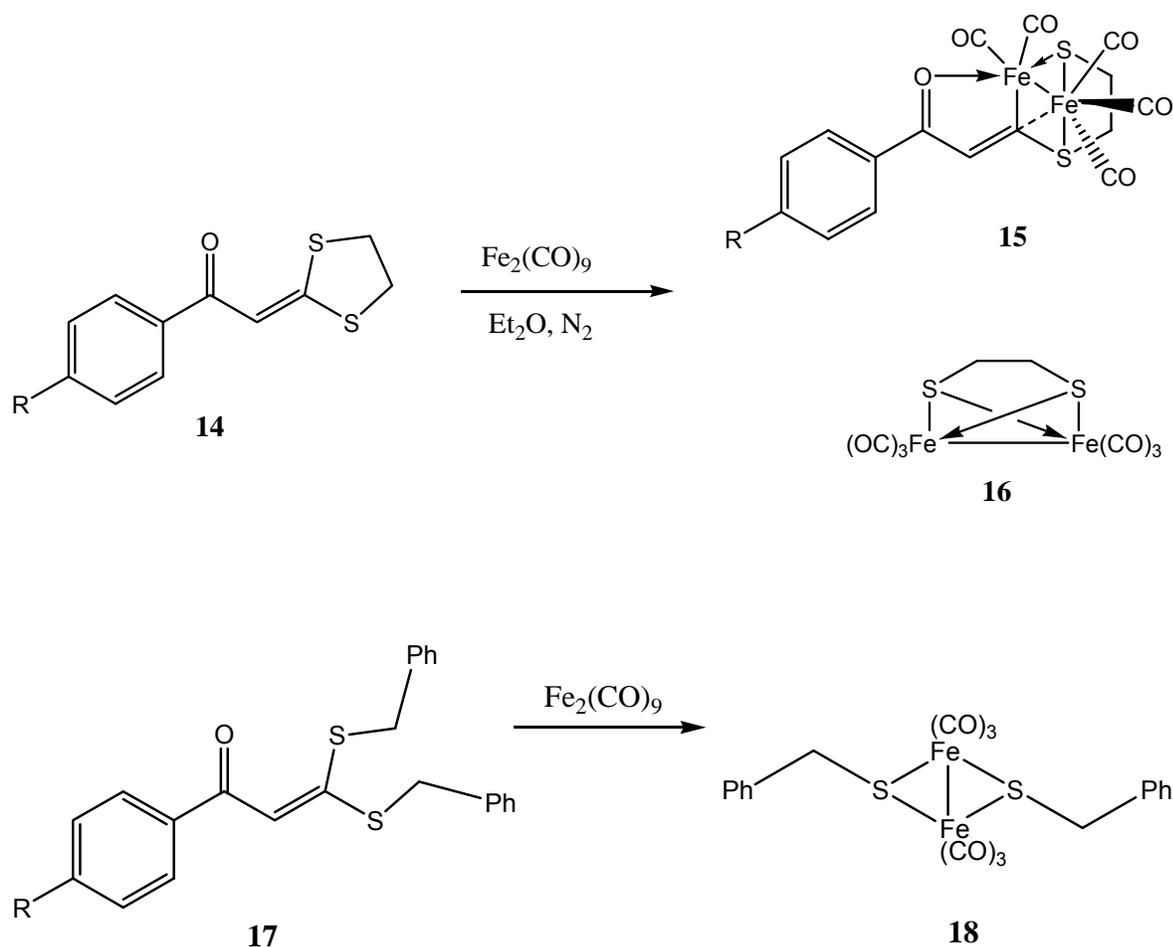
Esquema 6

Cuando se tienen los sistemas carbonílicos α,β -insaturados sustituidos en posición β por átomos de azufre como el ácido *para*-2-metoxibenzoilditioacético, este tipo de compuestos reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ generando complejos μ (Esquema 7).⁷



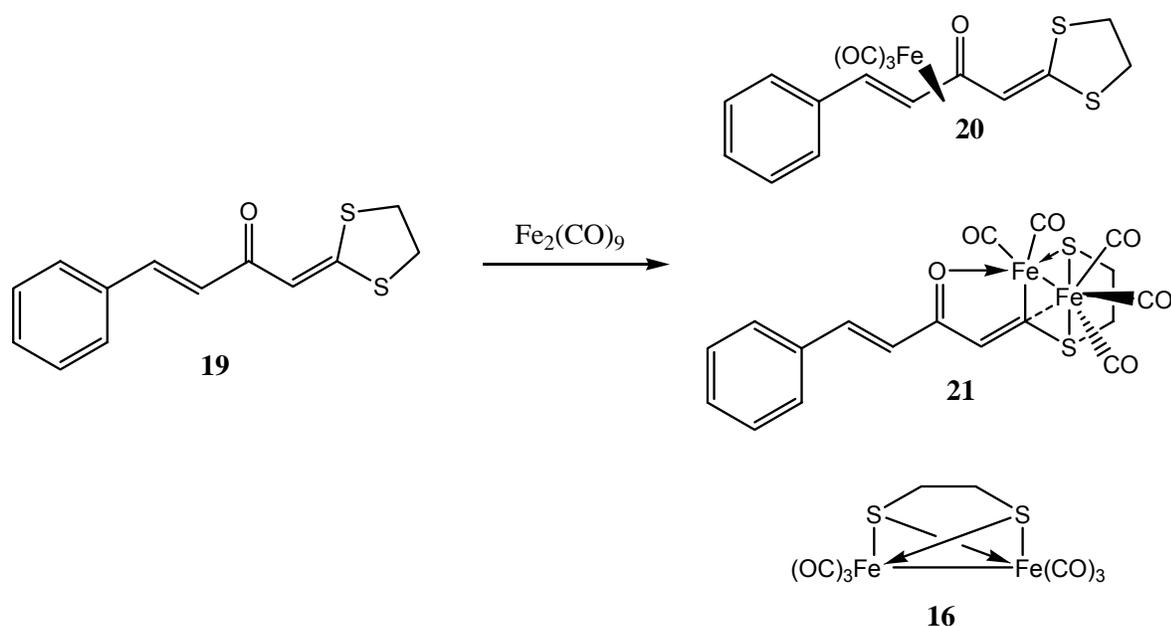
Esquema 7

Seguindo esta línea de investigación, se observó que ligantes estructuralmente semejantes (**14** y **17**), reaccionan con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ generando los compuestos dinucleares en donde se hace evidente la activación de enlaces C-S . En estas reacciones se observa la influencia del sustituyente unido a los átomos de azufre, de este modo cuando el ditiacetato se encuentra abierto solo se obtiene el producto de la activación total C-S del ligante de partida (Esquema 8).⁸



Esquema 8

Cuando se pone a reaccionar el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ con 4-fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3*E*-butenona, el cual es un ligante que presenta una conjugación cruzada, se obtienen tres productos uno de ellos es un complejo $[\eta^4\text{-Fe}(\text{CO})_3]$ (**20**), el otro es un compuesto dinuclear formado por la inserción regioespecífica del fragmento metálico dentro de uno de los enlaces C-S (**21**), este producto se propone como intermediario en la formación del tercer producto (**16**) en donde se lleva a cabo la doble activación C-S (Esquema 9).⁹

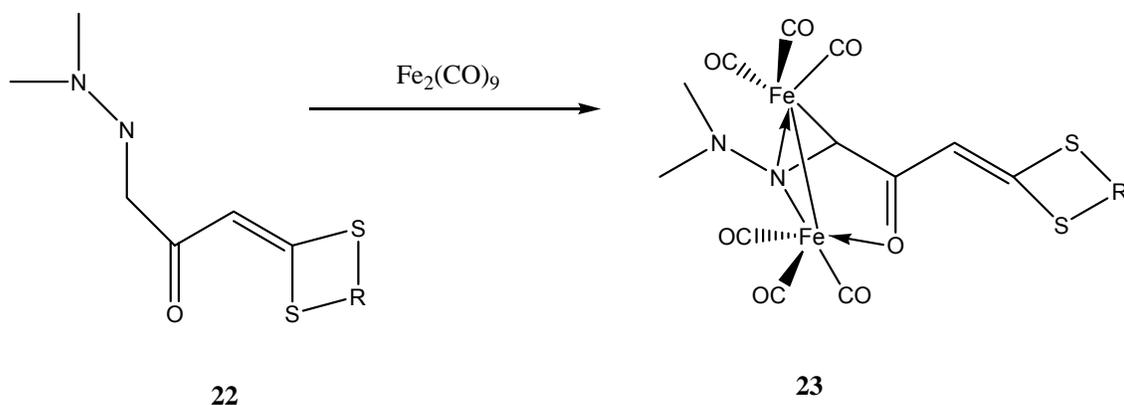


Esquema 9

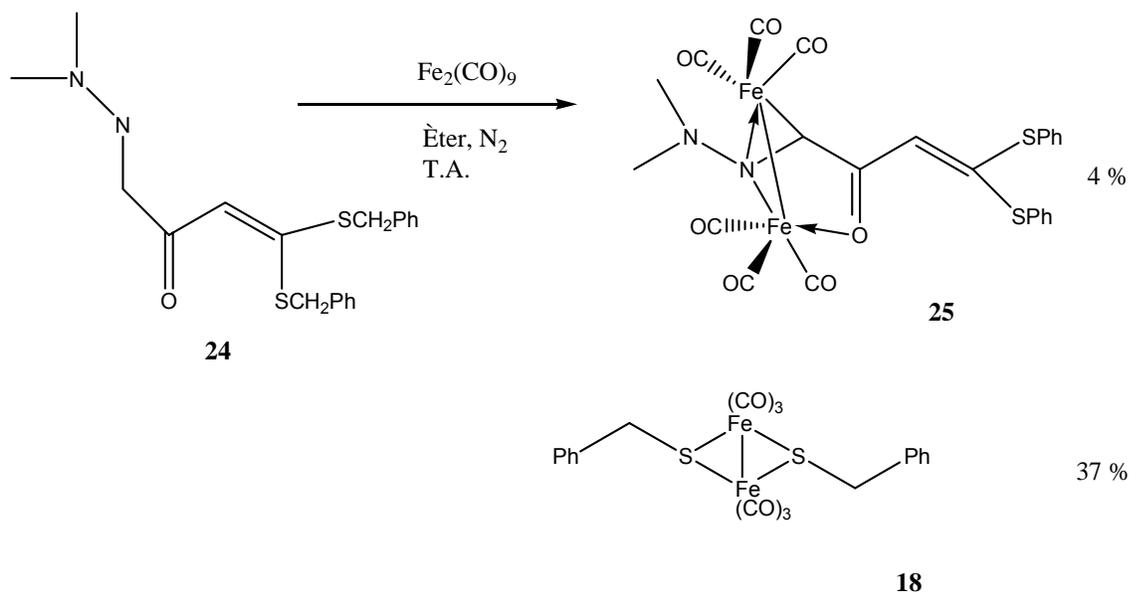
Si en el ligante anterior se colocan sustituyentes electroattractores en posición *para* del anillo aromático y se hacen reaccionar con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entonces se favorece la formación de los complejos $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ y $\eta^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3]$, pero si se tienen grupos electrodonadores en la misma posición, la reactividad se verá orientada a la formación de los complejos dinucleares.⁸

Por otro lado, si se tienen los ligantes **22** y **24** que también presentan conjugación cruzada y además están sustituidos en ambas posiciones β por los heteroátomos como nitrógeno y azufre se observa que la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se dirige hacia la hidrazona y no se lleva a cabo la activación del enlace N-N (Esquema 10).

Pero si en este tipo de ligantes el ditionoacetal se encuentra abierto se obtiene el producto **18** derivado de la doble activación C-S en el ligante **24** (Esquema 11).⁸

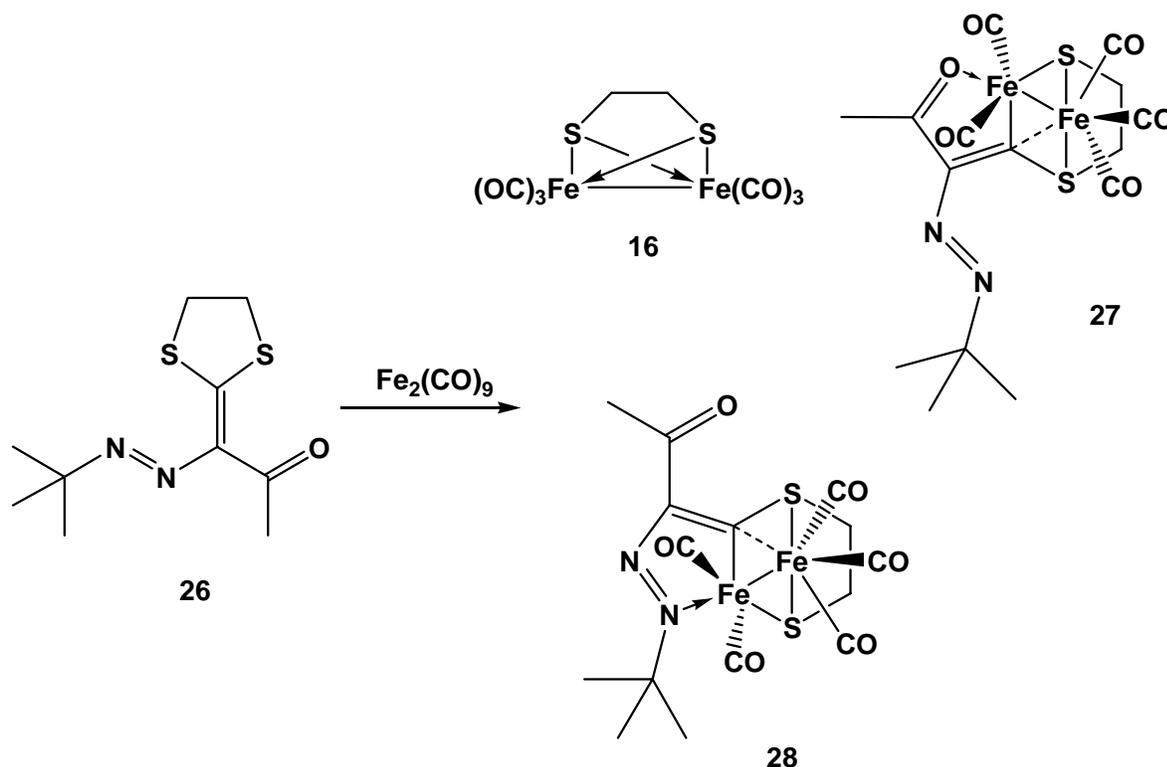


Esquema 10



Esquema 11

Cuando se tiene un azo-compuesto alifático (**26**) en el cual se tiene una competencia entre dos sitios de coordinación (Esquema 12) y se hace reaccionar con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se observan tres productos **16**, **27** y **28** (Esquema 12).



Esquema 12

Se tiene como antecedente que la formación de estos productos depende del disolvente en el cual se lleva a cabo la reacción. El THF favorece la fragmentación del segundo enlace C-S para generar el compuesto **16** a expensas del compuesto **28**. Por otra parte, cuando el disolvente es éter se favorece la formación del complejo dinuclear **28**, el rendimiento del compuesto **27** no se ve afectado por el disolvente.¹⁰

En este trabajo, se continuó con el estudio de la reacción anterior modificando la naturaleza del disolvente y se estudió el efecto del tamaño del anillo que se encuentra en el ligante **26**, aumentando el tamaño del anillo de cinco a seis miembros (**29**).

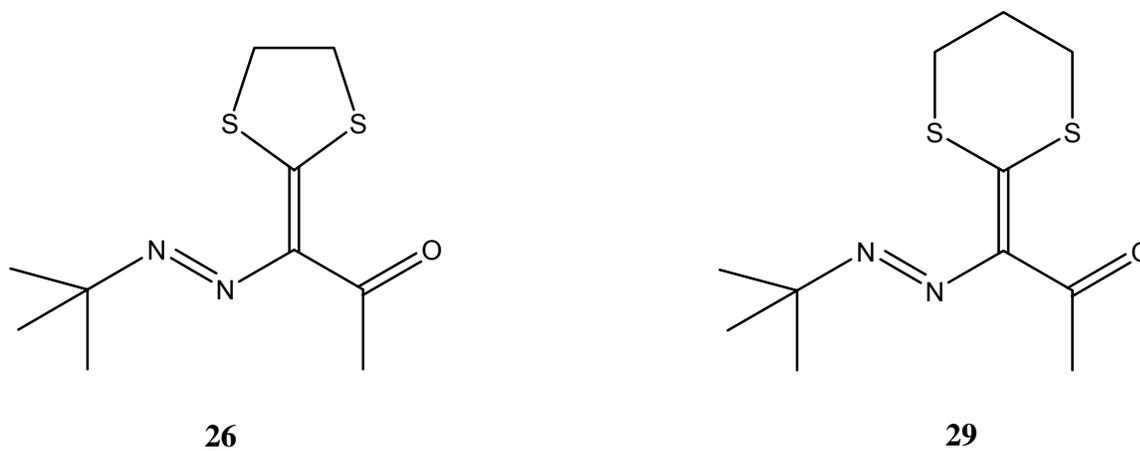


Figura 3

Clasificación de los disolventes

Los disolventes se pueden clasificar de tres formas, las cuales no son mutuamente excluyentes.

1. Disolvente prótico o aprótico.
2. Disolvente polar o no polar.
3. Disolvente donador o no donador.

Un disolvente prótico está formado por moléculas con grupos OH que permiten formar puentes de hidrógeno. Ejemplos de estos disolventes son agua, alcoholes y ácidos carboxílicos.

Un disolvente polar se define por la magnitud de su constante dieléctrica que es la medida en que el disolvente reduce las interacciones entre partículas con cargas opuestas en solución. Si el disolvente tiene una constante dieléctrica alrededor de 15 o mayor es polar, cuando dicha constante es menor a 15 entonces se trata de un disolvente no polar.

Los disolventes donadores consisten en moléculas que pueden donar pares de electrones, es decir, pueden actuar como bases de Lewis. Ejemplos de disolventes donadores son los alcoholes y éteres.¹¹

Hipótesis

Por medio del estudio de las variables que afectan la reacción de coordinación de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ con un ligante carbonílico α , β insaturado sustituido con heteroátomos nitrógeno y azufre en posiciones α y β , respectivamente, será posible predecir y por tanto controlar los patrones de coordinación hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Objetivos

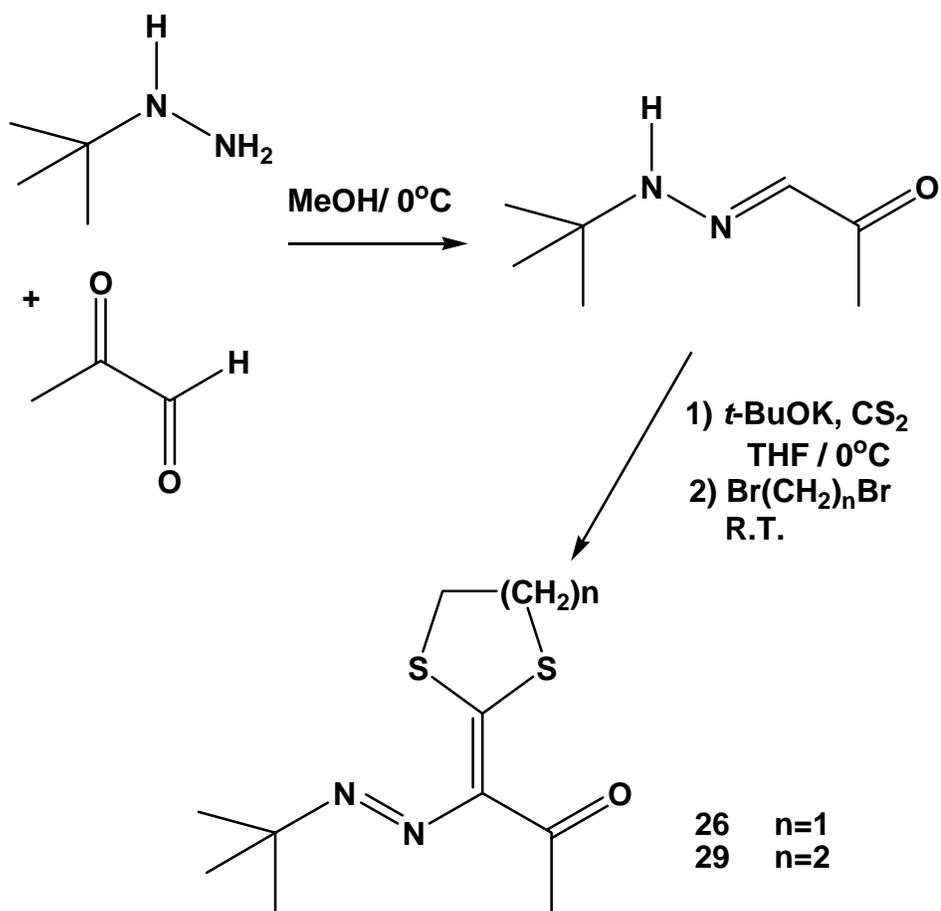
- Estudiar el efecto del disolvente en la reacción de coordinación del ligante **26** con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.
- Sintetizar un ligante análogo a **26** que en su estructura tiene un heterociclo de 6 miembros (**29**).
- Estudiar el efecto en la coordinación del tamaño del ciclo que se encuentra en el ligante utilizando el compuesto **29**.
- Llevar a cabo la reacción del ligante **29** con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en diferentes disolventes para saber de qué manera influye el medio de reacción.
- Estudiar la reactividad del ligante **29** hacia el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.
- Evaluar el efecto del disolvente en la reacción de coordinación.

Material y métodos

Los disolventes THF, éter y hexano fueron destilados utilizando Na metálico y benzofenona como indicador bajo atmósfera de nitrógeno. Todos los reactivos y disolventes se obtuvieron de los proveedores comerciales y se utilizaron sin alguna purificación adicional. El $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ fue sintetizado a partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ de acuerdo a la literatura.¹²

Todos los compuestos se caracterizaron por espectroscopia IR, para lo cual se utilizó un equipo Perkin-Elmer 283B o 1420, con la técnica de KBr y todos los datos se expresaron en números de onda (cm^{-1}). Los puntos de fusión se tomaron en un aparato Melt-Temp II y no están corregidos. Los espectros de RMN se realizaron en un Jeol Eclipse +300, utilizando CDCl_3 como disolvente. Los desplazamientos químicos (δ) están en ppm respecto a TMS. La espectrometría de masas EM-IE y EM-FAB⁺ se obtuvieron con el equipo JEOL SX 102A. El análisis elemental fue hecho por el Servicio de Análisis de la Facultad de Química (UNAM).

Síntesis de los ligantes



Esquema 13

El primer paso es la condensación de la *tert*-butilhidrazina y el piruvaldehído para formar la hidrazona del piruvaldehído, para esto se empleó clorhidrato de *t*-butilhidrazina (32 mmol) y metilglioxal (64 mmol). El piruvaldehído se disolvió en 15 mL de etanol absoluto y se dejó en agitación en un baño de hielo. Se le agregó lentamente la hidrazina previamente disuelta en etanol. Después de 24 horas de agitación se concentró la mezcla de reacción, se disolvió en CH₂Cl₂ y se lavó con H₂O (2 x 30 mL). La fase orgánica se secó con

Na₂SO₄ anhidro y el disolvente se evaporó utilizando una bomba de vacío. Posteriormente se hizo una suspensión de *t*-butóxido de potasio (51.4 mmol) en 50 mL de THF anhidro, a la cual se añadió gota a gota una mezcla del piruvaldehído de la *t*-butilhidrazona (25.3 mmol) con disulfuro de carbono (51.4 mmol) en 15 ml of THF a 0°C. La mezcla se agitó por 45 minutos permitiendo que de manera gradual alcanzara la temperatura ambiente. Después se añadió el agente alquilante (51.4 mmol). Finalmente, se agregó 30 mL de solución saturada de NaCl y el producto se extrajo con CH₂Cl₂ (2 x 50 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro y el solvente se evaporó utilizando una bomba de vacío. Los productos de la mezcla de reacción se separaron por cromatografía de gel de sílice (malla 70/230) que fue eluída con mezclas de diferentes proporciones de hexano/acetato de etilo para obtener un sólido cristalino de color anaranjado.

(29) 1-*N*-*tert*-butilazo-1-(1,3-ditian-2-iliden)propan-2-ona, C₁₁H₁₈N₂S₂O, Sólido anaranjado, 35% de rendimiento, p.f.: 74-77°C. IR (CHCl₃) ν_{\max} , cm⁻¹: 2970, 2925, 2868 (C-H), 1655 (C=O), 1407 (C=S). EM-IE *m/z* (%): 258[M⁺] (50), 201 (100), 173(35), 57(70). NMR ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.31 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 2.23 [m, 2H, (CH₂)₂-CH₂-]; 2.34 [s, 3H, C(O)CH₃]; 2.69 y 2.85 [t, 4H, SCH₂]. NMR ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ : 25.6 [(CH₂)₂-CH₂]; 28.1 [C(CH₃)₃]; 28.8 [C(O)CH₃]; 29.8 y 30.1 [SCH₂]; 68.0 [C(CH₃)₃]; 145.8 [NCC(O)]; 157.8 (CSS); 194.7 (CO). Análisis calculado para C₁₁H₁₈N₂OS₂: C, 51.13; H, 7.02; N, 10.84; S, 24.82. Encontrado: C, 50.62; H, 6.98; N, 10.50; S, 25.26.

Síntesis de los complejos

Se disolvieron los ligantes **26** ó **29** (0.82 mmol) en el disolvente anhidro (30 mL) que se indica en la Tabla 1, se trató con Fe₂(CO)₉ (2.46 mmol) en agitación magnética a temperatura ambiente por 18 hrs. bajo atmósfera inerte. Una vez terminada la reacción, el producto crudo se filtró a través de una columna de alúmina (5 cm de longitud). El disolvente se evaporó utilizando una bomba de vacío. Los productos de la mezcla de reacción se separaron por una cromatografía en placa preparativa, la elución se hizo con mezclas de hexano/acetato de etilo de diferentes proporciones para obtener los

correspondientes complejos de hierro **16**, **27**, **28**, **30**, **31**. Los rendimientos están basados en los productos aislados puros.

(30) $C_9H_6Fe_2O_6S_2$, sólido anaranjado, I.R. ($CHCl_3$) ν_{max} , cm^{-1} : 2954, 2923, 2852 (C-H); 2073, 2033, 2001, 1989 (M-CO). E.M. (I.E.) m/z , (%): 386[M⁺](35); 358[M⁺-CO](40); 330(45); 302(30); 274(43); 246(79), 218(97), 190(80), 57 [C₄H₉] (18). RMN ¹H ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 2.15 y 2.57 (s, 4H, S-CH₂-); 1.8 y 0.85 [m, 2H, S-CH₂-CH₂-]. RMN ¹³C ($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 23 (S-CH₂-CH₂-); 30 y 31 (S-CH₂-); 208(M-CO).

(31) $C_{16}H_{18}Fe_2N_2O_6S_2$, sólido negro, p.desc.: 135°C. IR ($CHCl_3$) ν_{max} , cm^{-1} : 2969, 2926, 2854 (C-H); 2066, 2002, 2943 (M-CO); 1647 (CO). EM-FAB m/z , (%): 511[M⁺+1](5); 483(7); 454(20); 398(5); 370(12). NMR ¹H ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 2.82 y 2.11 (m, 2H, FeSCH₂); 2.53 [s, 3H, CH₃C(O)]; 2.40 m, 2H, CSCCH₂); 1.69 [s, 9H, C(CH₃)₃]; 1.62[m, 2H, [(CH₂)₂-CH₂]. NMR ¹³C ($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 23.8 (CSCH₂); 26.2 [(CH₂)₂-CH₂]; 28.3 [CH₃C(O)]; 30.5 (FeSCH₂); 31.8 [C(CH₃)₃]; 71.9 [C(CH₃)₃]; 152.6 [NCC(O)]; 167.8 (CSFe); 189.7 (CO); 211.6 y 214.3 (M-CO). Análisis calculado para $C_{16}H_{18}Fe_2N_2O_6S_2$: C, 37.67; H, 3.56; N, 5.49; S, 12.57. Encontrado: C, 37.98; H, 3.75; N, 5.43; S, 12.80.

Diseño experimental

Se sintetizó el ligante **26** por los métodos descritos en la siguiente sección. Se llevaron a cabo las reacciones del compuesto **26** con $Fe_2(CO)_9$, en cada una se utilizó un disolvente diferente, estos fueron hexano, dietil éter, tetrahidrofurano, etanol y acetonitrilo. Los productos de las mezclas de reacción se separaron utilizando cromatografía en placa preparativa en donde se utilizó como eluyentes mezclas de hexano/acetato de etilo. Los productos se caracterizarán por los métodos IR, EM, y RMN de ¹H y ¹³C.

Posteriormente se sintetizó y caracterizó el ligante **29** con el que se realizaron las reacciones de coordinación, por separado, con $Fe_2(CO)_9$ empleando los disolventes hexano, dietil éter, tetrahidrofurano y etanol. Finalmente se separaron y caracterizaron los productos de estas reacciones por los mismos métodos que se utilizaron para las reacciones con **26**.

Resultados y discusión

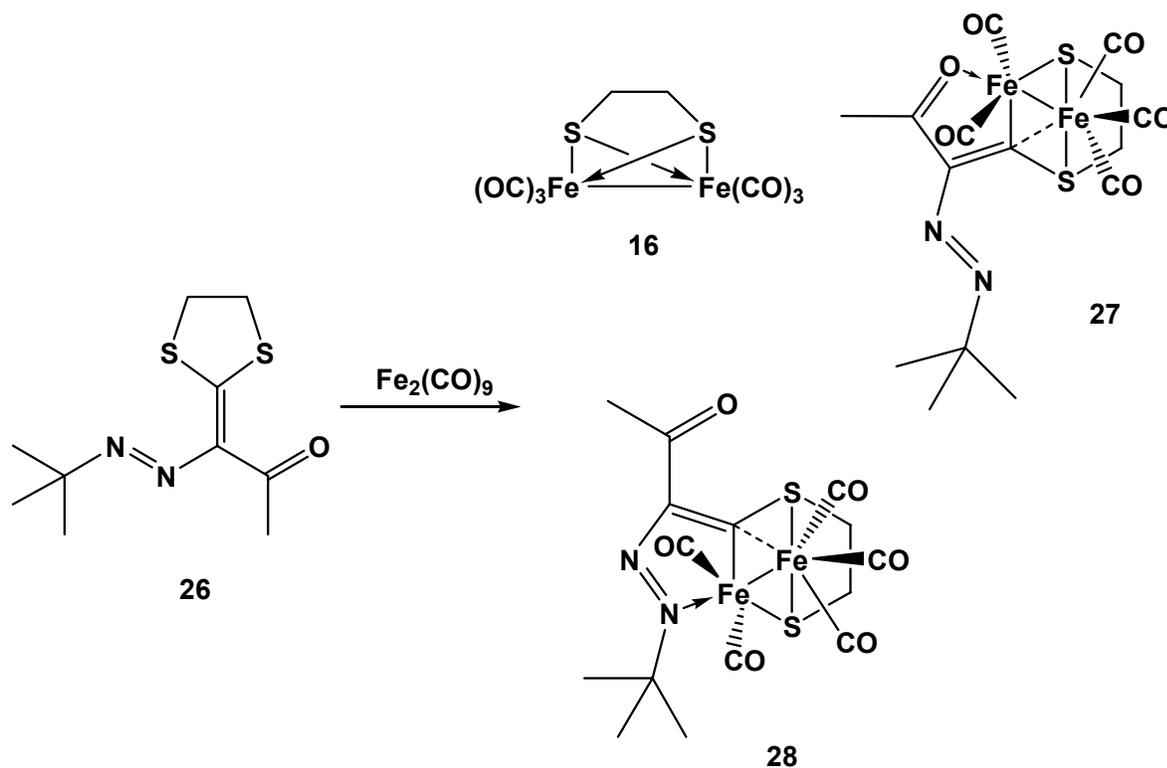
Se sintetizaron los ligantes **26** y **29** (Esquema 13). Los compuestos **26**, **16**¹², **27** y **28** ya se tenían caracterizados.¹⁰ El ligante **29** se obtuvo con un rendimiento de 35%, se caracterizó por IR, EM, y RMN de ¹H y ¹³C. Para los compuestos **26** y **29** se encontraron algunas similitudes en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C, tales como, la señal simple alrededor de 1.35 ppm que corresponde a los metilos del grupo *t*-butilo, una señal simple en 2.55 ppm asignada al grupo acetilo y una señal múltiple cerca de 3 ppm debida a los grupos metileno. En RMN de ¹³C, se observan dos señales en 139 y 158 ppm que corresponden a NC=CSS.

Complementando la caracterización de **29**, en el espectro de IR se observan dos señales por debajo de 3000 cm⁻¹ que corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico de metilos y metilenos. En 1665 cm⁻¹ se encuentra la banda característica del grupo carbonilo, esta señal se debe al estiramiento del enlace C=O. Se tienen bandas en 1473 y 1494 cm⁻¹ en las cuales se confirma la presencia de metilos y metilenos por los movimientos de deformación asimétricos, aunque estas mismas señales pueden pertenecer al estiramiento del enlace N=N cuyo intervalo de aparición es 1500 – 1400 cm⁻¹. En 1407 cm⁻¹ se presenta la señal que corresponde a estiramiento del enlace C-S.

De la espectrometría de masas se tiene el pico padre en 258[M⁺] (50) *m/z* el cual corresponde al peso molecular esperado, después se observa una fragmentación de 57 unidades generando un fragmento correspondiente al pico base en 201(100) *m/z* lo que indica la ruptura del grupo *t*-butilo que además se confirma por la presencia de un pico en 57 *m/z*.

Se llevaron a cabo los experimentos para lograr el primer objetivo, el cual es evaluar la naturaleza del disolvente en la reacción de coordinación del ligante **26** (Esquema 12). Con el propósito de analizar las diferentes condiciones de reacción se utilizaron los disolventes mostrados en la Tabla 1. En estas reacciones encontramos que los rendimientos totales son similares pero las proporciones en las que se forman los productos **16**, **27** y **28** son diferentes, lo cual pone en evidencia que la activación del enlace C-S es susceptible a la naturaleza del disolvente. Los resultados de la Tabla 1 muestran que la formación de los

complejos dinucleares **27** y **28** se favorece en disolventes no polares y en hexano se forman en las mismas proporciones (Tabla 1), el compuesto **16** no se forma cuando se utiliza hexano como disolvente, los mayores rendimientos de este complejo se encuentran utilizando THF y EtOH, si se emplea acetonitrilo como disolvente el rendimiento baja notablemente. El compuesto **16** puede formarse a partir de **27** y/o **28** por una segunda activación del enlace C-S. Si se utiliza un disolvente fuertemente coordinante, como acetonitrilo, la reacción genera otros productos que son muy inestables y no se pudieron aislar.



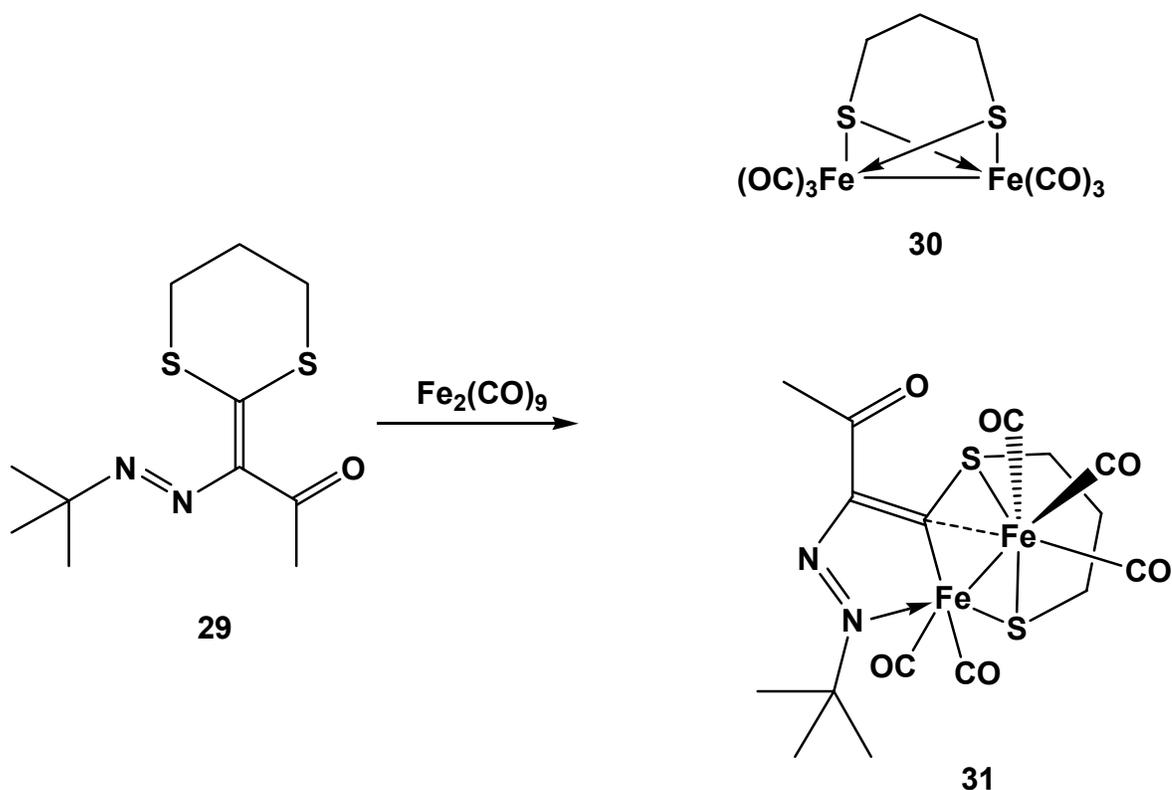
Equema 12

Tabla 1. Reacciones de **26** y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bajo diferentes condiciones.

Reacción	Disolvente ^a	% de rendimiento	% 26 ^b	Proporción 16:27:28
1	hexano	36	60	-:1:1
2	Éter	28	68.2	1:4:7
3	THF	24.6	70	4:1:-
4	EtOH	26.3	29.8	6:1:2
5	acetonitrilo	17.1	54	3:7:1

^a Temperatura ambiente, 18 horas. ^bLigante sin reaccionar

Para conocer la influencia del tamaño del anillo en la activación del enlace C-S, se realizó la reacción entre **29** y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ de donde resultó la formación de dos complejos (Esquema 15) el compuesto **30** fue el de menor proporción¹⁴ mientras que el complejo **31** es totalmente análogo a **28**, mostrando una activación carbono-azufre regioselectiva. Esta activación ocurre *syn* al átomo de nitrógeno.



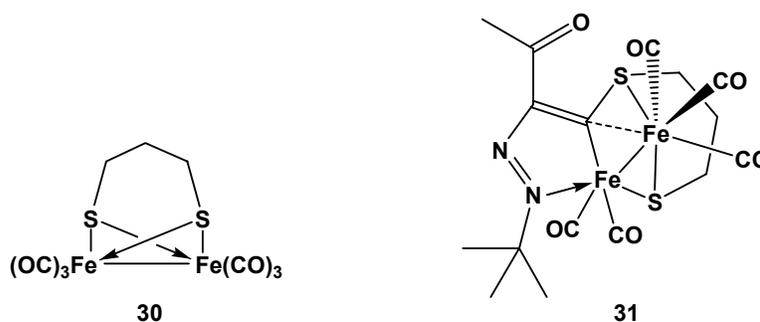
Esquema 14

El compuesto **30** ha sido sintetizado por otros métodos¹⁴ y también se ha obtenido por nuestro grupo de trabajo como subproducto de reacciones llevadas a cabo bajo condiciones similares con cetonas análogas α,β -insaturadas. Su espectro de I.R. muestra las señales 2954, 2923 y 2852 cm^{-1} causadas por los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace C-H de los grupos metilenos, los carbonilos metálicos aparecen en 2073, 2033, 2001, 1989 cm^{-1} correspondiente al enlace M-CO. En el análisis de espectrometría de masas (E.M.) FAB^+ se presenta el ion molecular en 386 m/z $[\text{M}^+]$, así mismo se observan seis pérdidas sucesivas de 28 unidades que corresponden a los seis grupos CO. Respecto al espectro de RMN ^1H , muestra dos señales que integran para cuatro átomos de hidrógeno con desplazamiento de 2.15 y 2.57 ppm respectivamente, estas señales son generadas por los hidrógenos SCH_2CH_2 , se aprecia un multiplete en 1.8 y 0.85 causado por los hidrógenos $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$. Finalmente, el espectro de RMN ^{13}C muestra una señal en 23 ppm que corresponde al metileno intermedio $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, en 30 y 31 ppm se aprecian dos señales que se deben a la presencia de los carbonos situados junto a los átomos de azufre $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, por último, se pueden ver los carbonilos metálicos asociados a la señal en 208 ppm (M-CO).

El complejo **31** se obtuvo como un sólido negro con un punto de descomposición de 135°C. El espectro de IR de este complejo muestra bandas en 2969, 2926, 2854 cm^{-1} que corresponden a estiramientos simétricos y asimétricos C-H de los metilos y metilenos, en 2066, 2002, 2943 cm^{-1} se presentan las bandas de absorción del estiramiento M-CO, el grupo carbonilo se confirma por la banda en 1647 cm^{-1} (CO). En la espectrometría de masas (FAB⁺) se observa un pico en 511[M⁺+1] que confirma el peso molecular del complejo **31**, también se observan dos pérdidas sucesivas de CO que se asignan a los picos 483 y 454 m/z , el pico base se encuentra en 454 m/z , posteriormente hay una pérdida de 57 unidades m/z que sugiere la pérdida del grupo *t*-butilo (398 m/z) y después otra pérdida de un CO (370 m/z). En RMN ¹H se tienen señales múltiples en 2.82 y 2.11 ppm que se asigna a los átomos de hidrógeno del metileno que están próximos a los átomos de azufre (m, 2H, FeSCH₂), el desplazamiento químico de 2.53 ppm es provocado por el grupo metilo situado junto al carbono de la cetona [s, 3H], en 2.40 ppm se observa una señal múltiple que corresponde a los dos hidrógenos CSCH₂, en 1.69 ppm hay un singulete generado por los nueve hidrógenos del grupo *t*-butilo [s, 9H, C(CH₃)₃], finalmente en 1.62 ppm se encuentran los hidrógenos del metileno que está en medio de los otros dos metilenos presentes (m, 2H, (CH₂)₂-CH₂). En RMN ¹³C se encuentran los carbonos CSCH₂, el del metileno entre los dos metilenos, [(CH₂)₂-CH₂], el del metilo junto al carbonilo, el del metileno FeSCH₂ y el carbono de cada metilo en el grupo *t*-butilo en las señales 23.8, 26.2, 28.3, 30.5 y 31.8 ppm respectivamente, en 71.9 ppm podemos ver la señal correspondiente al carbono cuaternario del grupo *t*-butilo, en 152.6 ppm se sitúa una señal asociada al carbono vecino a los fragmentos CO y N [NCC(O)], mientras que en 167.8 ppm está el carbono del azufre enlazado al Fe (CSFe), finalmente vemos el carbono de carbonilo en 189.7 ppm (CO) y en 211.6 y 214.3 ppm los carbonos de CO unidos al Fe (M-CO).

Al llevar a cabo la reacción de **29** con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en diferentes disolventes se obtuvieron los resultados de la Tabla 2 en donde se aprecian comportamientos similares a los obtenidos con **26**.

Tabla 2. Reacciones de **29 y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bajo diferentes condiciones**



Reacción	Condición de reacción ^a	% de rendimiento	% 29 ^b	Proporción 30:31
1	Hexano	48	12	1:10
2	Éter	80	20	1:15
3	THF	19	8	1:18
4	EtOH	17		1:2

^a Temperatura ambiente, 18 horas. ^b Ligante sin reaccionar

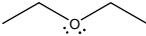
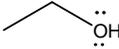
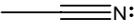
Con estos resultados se puede observar que cuando la reacción se lleva a cabo en hexano (disolvente no polar) se favorece la formación de **31**, no obstante los disolventes polares abaten los rendimientos de **30** y **31**. Comparando estos resultados con los de **26** (Tabla 1 y Esquema 12), podemos ver que el tamaño del anillo del ligante **29** favorece la formación de solo un complejo regioisómero. Debido a que ambos ligantes son muy parecidos electrónicamente es posible que este comportamiento sea ocasionado por el arreglo conformacional del anillo de seis miembros en el ligante de partida. El bajo rendimiento de **30** en estas reacciones debe indicar que su formación no depende de **31**.

Respecto a los complejos dinucleares **16** y **30** es posible que se formen, como ya se mencionó, por la segunda activación de los enlaces C-S en los compuestos **27-28** y **31** respectivamente. Los complejos **16** y **30** presentan su máximo rendimiento en EtOH, así que este disolvente favorece estas activaciones y posiblemente se deba a su alta constante dieléctrica.

El menor rendimiento de los compuestos **27**, **28** y **31** se presenta en EtOH, es posible que esto se deba a la formación de puentes de hidrógeno entre los heteroátomos del ligante

(N, O y/o S) y el disolvente lo que dificulta la coordinación del ligante con el carbonilo metálico reactivo. También tiene que ver la especie reactiva $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ formada a partir del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, es un compuesto de 16 electrones así que es relativamente inestable, por lo que es muy factible que para llegar a 18 electrones se coordine con el disolvente antes de coordinarse a cualquier sitio del ligante. Con la finalidad de comparar las propiedades de los disolventes utilizados, se presenta la siguiente tabla.

Tabla 3. Constante propiedades de los disolventes utilizados.¹¹

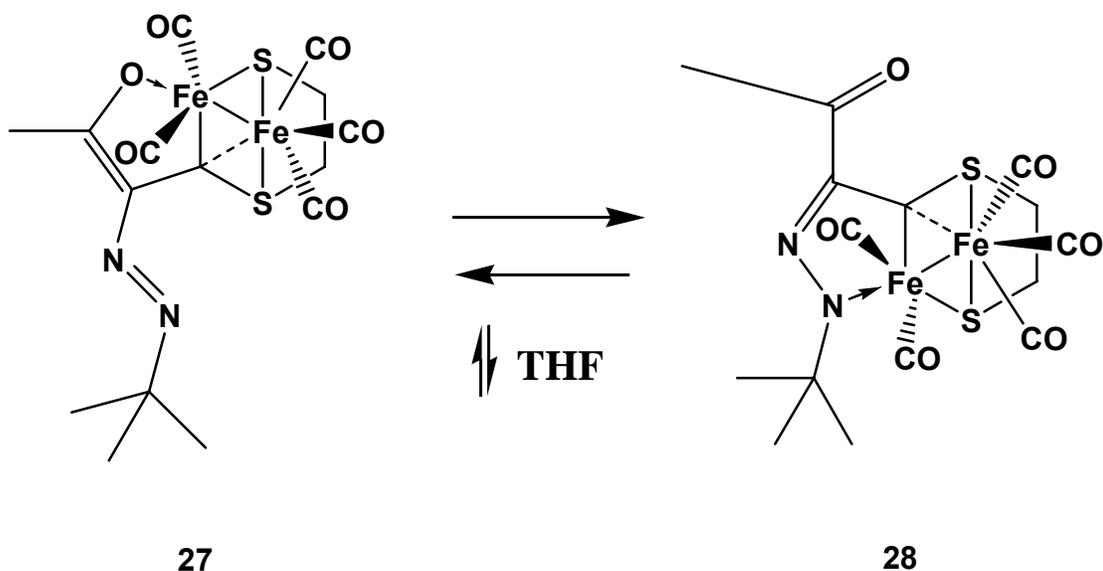
Disolvente	Estructura	Punto de ebullición, °C	Constante dieléctrica ϵ^c	Clasificación		
				Polar	Prótico	Donador
Hexano		68.7	1.9			
Éter etílico		34.6	4.3			X
Tetrahidrofurano		66	7.6			X
Etanol		78.3	25	X	X	X
Acetonitrilo		81.6	38	X		X

^c Los valores son o están cerca a 25 °C

Para conocer más a profundidad la formación de **16** y **30**, se pusieron por separado los compuestos puros **27**, **28** y **31** en condiciones de reflujo en THF, bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 24 horas se separó la mezcla de reacción por cromatografía en placa preparativa y no se encontraron evidencias de **16** y **30**.

Sin embargo, al analizar la composición de las mezclas de reacción obtenidas de los reflujos de **27** y **28**, se puede apreciar la presencia del ligante **26** y trazas de los complejos **27** y **28** en ambas mezclas por lo que se puede proponer que mediante calentamiento y coordinación con el disolvente se esté llevando una reacción de interconversión en los complejos **27** y **28** (Esquema 15), favoreciendo la ruptura del enlace de coordinación

Fe ← O ó Fe ← N.



Esquema 15

En el caso de la reacción de descomposición del complejo **31**, la mezcla de reacción resultante muestra evidencias de la formación de subproductos inestables y muy polares, lo que sugiere que la formación del complejo análogo a **27** no está favorecida termodinámicamente.

En las tablas de resultados 1 y 2 se observa de manera general que la formación de los compuestos **27**, **28** y **31** se presentan en mayor proporción cuando se utilizan disolventes poco polares, lo cual indica que el disolvente interviene en menor grado en la reacción de coordinación con el ligante, permitiendo que las reacciones de mono activación se favorezcan, por el contrario cuando las reacciones de coordinación se llevan a cabo en disolventes polares y altamente coordinantes, se favorece la reacción de doble activación así como la formación de subproductos poco estables.

Conclusiones

1. Se estudio la reactividad del ligante **26** hacia $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ modificando el medio de reacción y se observó que existe una fuerte dependencia del disolvente en el cual se lleva a cabo la reacción de coordinación.
2. En la reacción del ligante **26** con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, la formación de los complejos dinucleares **27** y **28** se favorece en disolventes no polares, mientras que si se utiliza un disolvente polar se obtiene mayoritariamente el complejo **16**.
3. La formación del producto de doble activación **16** no depende de los complejos **27** ó **28**.
4. Se logró sintetizar y caracterizar el ligante **29**, mediante las técnicas espectroscópicas convencionales.
5. En las reacciones de **29** y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se formaron los complejos **30** y **31** los cuales fueron caracterizados por IR, EM, y RMN de ^1H y ^{13}C .
6. El tamaño del anillo en el ligante condiciona a la formación de un solo complejo de activación parcial C-S (**31**).
7. En la reacción de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ con el ligante **29**, al igual que en el caso del ligante **26**, la primera activación C-S se favorece en solventes no polares, sin embargo, en este ligante solo se lleva a cabo la activación C-S *syn* al átomo de nitrógeno del grupo azo, lo que da lugar a un solo complejo regioisómero, no obstante los disolventes polares abaten los rendimientos de **30** y **31**.

8. Así mismo, el producto **31** no es intermediario en la reacción de doble activación C-S (**30**), lo cual indica que su formación, es una reacción en competencia que involucra otro tipo de intermediarios.

9. De forma general, la activación parcial C-S se favorece en disolventes de baja constante dieléctrica (hexano, éter, THF), en cambio los disolventes mas polares (MeCN, EtOH) favorecen la activación total C-S generando los complejos **16** y **30**.

Bibliografía

- (1) (a) Pearson, A. J. *Acc. Chem. Rev.* **1980**, *13*, 463. (b) Pearson, A. J. *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8*; Wilkinson, Stone, F. G. A., Abel, E. W., Eds.; Pergamon Press, Oxford, **1982**, Capítulos 58. (c) Pearson, A. J. *Metallo-organic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1985**, Capítulos 7 y 8. (d) Knölker, H. J. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 151; (e) Ley, S. V. L. R. Cox, Meek, G. *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 423. (f) Pearson, A. J.; Alimardanov, A. *Organometallics*, **1998**, *17*, 3739.
- (2) Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, N.Y. 1996. Pag. 54-55.
- (3) Hegedus, L. S.; Imwinkelreid, R.; Alarid-Sargent, M.; Dorak, D.; Satonh, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1109.
- (4) Otsuka, S.; Yoshida, T.; Nakamura, A. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 20.
- (5) Alvarez, C.; Gutiérrez, R.; Toscano, R. A.; Moya, M.; Velasco, L.; Rosas, R.; Tapia, R.; Penieres, G. *J. Coord. Chem.*, **1999**, *48*, 383.
- (6) Alvarez-Toledano, C.; Gutierrez-Pérez, R.; Toscano, R. A.; Montoya-Cabrera, M.; Haquet, T.; Ortega, M. C.; Cabrera, A. *Polyhedron* **2001**, *20*, 215.
- (7) Alvarez-Toledano, C.; Enríquez, J.; Toscano, R. A.; Martínez-García, M.; Cortés-Cortés, E.; Osornio, Y.; García, O.; Gutiérrez-Pérez, R. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 38.
- (8) Ortega Alfaro, M. C. *Estudio de la Reactividad del Fe₂(CO)₉, frente a ligandos carbonílicos α,β -insaturados. Nuevos arreglos estructurales*. Tesis de Doctorado, **2004**, UNAM.

- (9) Ortega-Jiménez, F.; Ortega-Alfaro, M.C.; López-Cortés, J. G.; Velasco-Ibarra, L.; Peña-Cabrera, E.; Alvarez-Toledano, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4127.
- (10) Alcántara Cerón Olga. *Síntesis de nuevos complejos dinucleares de hierro (0) a partir de un azo-compuesto alifático*. Tesis de licenciatura. UNAM 2005.
- (11) Loudon, G. M. *Organic Chemistry*, 3ra Ed. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. CA. 1995.
- (12) Braye, E. H.; Hübel, W. *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 178.
- (13) (a) Huges, D. L.; Leigh, G. L.; Paulson, D. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 191. (b) King, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1584.
- (14) Winter, A.; Zsolnai, L.; Huttner, G. Z. *Z. Naturforsch Anorg Chem.* **1982**, *37B*, 1430.