



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**“SÍNTESIS DE ARIL VINIL CETENAS VÍA UNA
REACCIÓN DE CARBONILACIÓN”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ALFREDO ROSAS SÁNCHEZ



TUTORA: DRA. MA. DEL CARMEN V. ORTEGA ALFARO 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

El presente trabajo se realizó en el Departamento de Química de Radiaciones del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, bajo la asesoría de la Dra. Ma. del Carmen V. Ortega Alfaro.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados en la actividad académica "QuimiUNAM", realizada en el auditorio "Alfonso Caso" de la UNAM del 24 al 26 de Noviembre del 2010.

H. Jurado

| | |
|------------|--------------------------------------|
| Presidente | Dr. Armando Cabrera Ortiz |
| Vocal | Dra. Teresa Mancilla Percino |
| Vocal | Dr. Serguei Fomine |
| Vocal | M. en C. José Manuel Méndez Stivalet |
| Secretario | Dr. Marcos Hernández Rodríguez |

*A las mujeres que día a día llenan mi vida de alegría
con su presencia*

Morelia y Rebeca

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría
(No. de registro: 227146)

A la DGAPA-PAPIIT IN222808 y IN223108

Por el apoyo otorgado al proyecto de investigación

A la Dra. Ma. del Carmen V. Ortega Alfaro

Por permitirme formar parte de su grupo de investigación y ser mi guía durante la realización de este trabajo, pero sobre todo por brindarme su amistad y apoyarme en aquellos momentos difíciles acontecidos en esta etapa de mi vida.

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano y al Dr. José G. López Cortés

Por todo el apoyo que me han ofrecido y por sus valiosas aportaciones para la realización de este proyecto. Gracias también por brindarme su amistad.

A los miembros del H. Jurado

Por sus importantes aportaciones para mejorar este trabajo.

A mis compañeros de maestría y del laboratorio

Por los inolvidables momentos que pasamos juntos y por su grandiosa amistad, especialmente a mis amigos Alejandro R., Alejandro G., Manuel, José de Jesús, Nadia, Azucena, Maribel, Diego y Alberto.

A Morelia Eunice López Reyes

Por traer felicidad a mi vida y estar a mi lado en todo momento. Tu amor, cariño, apoyo, ayuda y comprensión, me alientan a seguir adelante y mejorar día con día. Gracias por ser mi esposa, pero sobre todo, gracias por ser una madre excepcional. TE AMO.

A mis padres

Guadalupe y Daniel, por todo el amor y el apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida. Sus sabios consejos y los grandes valores que me inculcaron me han permitido crecer como persona y llegar hasta este gran momento en mi vida. LOS QUIERO MUCHO.

A mis hermanos

Humberto, Miriam y Verónica, por el simple hecho de ser mis hermanos y todo lo que ello implica. LOS QUIERO.

A todas las personas e instituciones que han hecho posible la culminación este proyecto.

GRACIAS.

Índice

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Antecedentes | |
| 2.1 Complejos de hierro (0) | 2 |
| 2.1.1 Métodos de síntesis de complejos η^2 -[Fe(CO) ₄] y η^4 -[Fe(CO) ₃] | 6 |
| 2.1.2 Aplicaciones de complejos de hierro (0) | 7 |
| 2.2 Cetenas | 10 |
| 2.2.1 Estructura y propiedades | 10 |
| 2.2.2 Métodos de síntesis de cetenas | 12 |
| 2.2.3 Reactividad de cetenas | 15 |
| 2.3 Cetenas coordinadas a metales de transición | 18 |
| 2.3.1 Cetenas a partir de carbenos de Fischer | 19 |
| 2.3.2 Vinil cetenas coordinadas al fragmento [Fe(CO) ₃] | 20 |
| 3. Objetivos | 23 |
| 4. Análisis y discusión de resultados | |
| 4.1 Síntesis de 1-aril-3-(2-piridin)-2E-propen-1-onas | 24 |
| 4.2 Síntesis de complejos η^2-[Fe(CO)₄] de 1-aril-3-(2-piridin)-2E-propen-1-onas | 37 |
| 4.3 Síntesis de complejos η^4-[Fe(CO)₃] de aril vinil cetenas | 51 |
| 5. Conclusiones | 63 |
| 6. Sección experimental | |
| 6.1 Reactivos y equipos | 64 |
| 6.2 Procedimiento experimental | |
| 6.2.1 Síntesis de 1-aril-3-(2-piridin)-2E-propen-1-onas | 65 |
| 6.2.2 Síntesis de complejos η^2 -[Fe(CO) ₄] de 1-aril-3-(2-piridin)-2E-propen-1-onas | 71 |
| 6.2.3 Síntesis de complejos η^4 -[Fe(CO) ₃] de aril vinil cetenas | 77 |

1. Introducción

La química organometálica de los complejos de hierro es un área de creciente interés por las aplicaciones que presentan en diversas áreas de la química como la síntesis orgánica, la catálisis, la química de coordinación y recientemente en la biorganometálica. En particular, los complejos de hierro (0), preparados a partir de dienos y heterodienos, ofrecen una amplia gama de aplicaciones en síntesis orgánica, que tiene que ver con la presencia del fragmento organometálico $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$ que modula la reactividad de estos sistemas de formas muy diversas y que incluyen reacciones de isomerización, protección de dienos, reacciones de inserción de CO, procesos de inducción quirál, entre otras.

Una de las aplicaciones más importantes que presentan los complejos carbonilhierro se enfoca a su uso como estabilizador de especies reactivas, como las cetenas. Si bien un gran número de investigadores han enfocado sus trabajos al estudio y aplicaciones en síntesis orgánica de estos intermediarios orgánicos, aún falta mucho por hacer y existen diversas líneas de investigación dirigidas a encontrar nuevos métodos de síntesis y al estudio de su reactividad cuando se encuentran coordinadas a complejos organometálicos.

Con base en lo anterior, en este trabajo se informan los resultados obtenidos en la implementación de una metodología eficiente, haciendo uso de complejos η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, para la obtención de aril vinil cetenas coordinadas a un fragmento organometálico, mediante una reacción de carbonilación en condiciones suaves. De acuerdo a las características estructurales que presentan este tipo de compuestos, pueden servir como valiosos intermediarios en la síntesis de una gran variedad de compuestos con interés biológico.

2. Antecedentes

2.1 COMPLEJOS DE HIERRO (0)

La química organometálica de complejos de hierro ha sido una de las áreas que mayor impacto ha tenido debido principalmente a sus aplicaciones en síntesis orgánica, esto se debe a que en ocasiones ayudan a modificar la reactividad de los sustratos orgánicos a los cuales se encuentran coordinados, logrando con ello disminuir etapas de síntesis, aumentar la eficiencia de algunas transformaciones y es posible modular la reactividad de algunas especies mediante su coordinación a fragmentos organometálicos.

El descubrimiento del pentacarbonilhierro en 1891, de manera independiente por Mond¹ y Berthelot,² fue el origen del estudio de estos compuestos. Sin embargo, el descubrimiento del ferroceno en 1951 por Kealy y Pauson³ propició un gran impulso no sólo a las investigaciones de los compuestos organohierro, sino también sentó las bases de la química organometálica moderna de otros metales de transición.⁴

El hierro forma tres complejos homolépticos estables con monóxido de carbono: pentacarbonilhierro $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, nonacarbonildihierro $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ y dodecacarboniltrihierro $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (Figura 1).

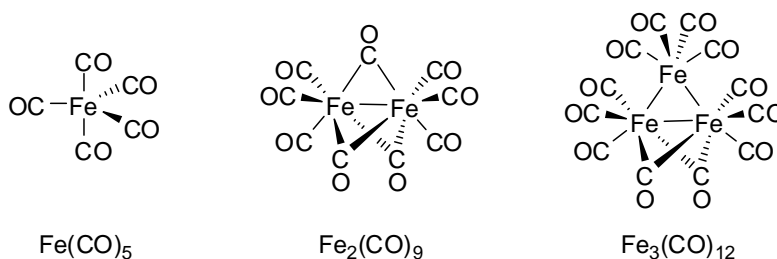


Figura 1. Complejos homolépticos carbonilhierro.

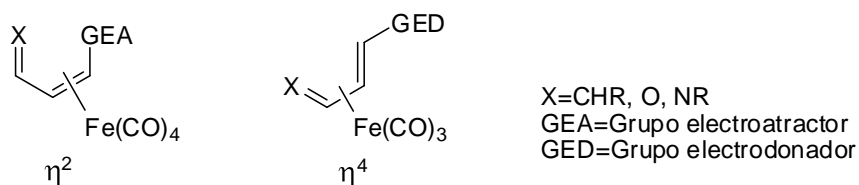
¹Mond, L.; Quinke, F. *J. Chem. Soc.* **1891**, 59, 604.

²Berthelot, M. *C. R. Heabd. Seances Acad. Sci.* **1891**, 112, 1343.

³Kealy, T. J.; Pauson, T. L. *Nature.* **1951**, 168, 1039.

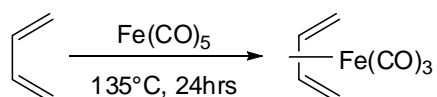
⁴Laszlo, P.; Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1923.

Los complejos homolépticos de hierro (0) se coordinan a sistemas diénicos generando nuevos complejos del tipo η^2 -[Fe(CO)₄] y η^4 -[Fe(CO)₃]. La manera en la que se coordina el fragmento carbonilhierro en estos complejos se ve influenciada principalmente por los sustituyentes presentes en el sistema olefínico. Se ha observado que grupos electroattractores como Cl, CN, CO₂Me, etc., favorecen la formación del complejo η^2 -[Fe(CO)₄] debido a que la energía del orbital LUMO de la olefina disminuye, provocando una mayor aproximación de los orbitales *d* llenos del hierro, dando como resultado una mejor interacción enlazante. Por el contrario, grupos electrodonadores conjugados al sistema olefínico reducen su capacidad π -aceptora debido al aumento en la densidad electrónica, dando lugar principalmente a la formación de complejos η^4 -[Fe(CO)₄] (**Esquema 1**).⁵



Esquema 1. Complejos η^2 -[Fe(CO)₄] y η^4 -[Fe(CO)₃] de dienos.

La interacción entre olefinas y complejos carbonilhierro fue observada por primera vez en 1930 por Reihlen y colaboradores al realizar la síntesis del complejo η^4 -[Fe(CO)₃] a partir de butadieno (**Esquema 2**).⁶



Esquema 2. Obtención del primer complejo η^4 -[Fe(CO)₃] de 1,3-dienos.

Los estudios realizados mediante RMN de ¹³C para los complejos η^4 -[Fe(CO)₃], dan evidencia de la estructura canónica **I** (**Figura 2**), en donde se observa que el enlace entre los átomos de carbono C₂ y C₃ posee un carácter π más marcado que el observado en el dieno sin coordinar. Además, existe una clara protección en los átomos de carbono C₁ y C₄ en el complejo de hierro (0), comparado con lo observado en el dieno libre.⁷

⁵Ortega Alfaro, Ma. del Carmen. *Estudio de la reactividad del Fe₂(CO)₉ frente a ligantes carbonílicos α,β -insaturados. Nuevos arreglos estructurales.* Tesis de Doctorado. U.N.A.M. **2004**.

⁶Reihlen, O.; Grühl, A.; Hessling, G.; Pfrengele, O. *Justus Liebigs. Ann. Chem.* **1930**, 482, 161.

⁷Pearson, A. J.; *Aust. J. Chem.* **1976**, 29, 1679. b) Pearson, A. J.; *Aust. J. Chem.* **1977**, 30, 407.

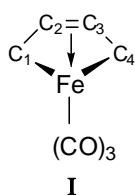


Figura 2. Forma canónica de un complejo η^4 -[Fe(CO)₃].

Para el caso de complejos η^2 -[Fe(CO)₄], se observa que la longitud de doble enlace C=C aumenta al estar coordinado con el metal. Este efecto de elongación se debe, en parte, a que el enlace σ Fe-alqueno debilita el enlace π C=C debido a la transferencia parcial de estos electrones hacia el metal. Sin embargo, el principal factor de la elongación en el enlace C=C es la capacidad de retrodonación del hierro al llenar el orbital π^* del grupo C=C. Esta retrodonación puede reducir drásticamente el orden de enlace C-C del alqueno coordinado (**Figura 3**).⁸

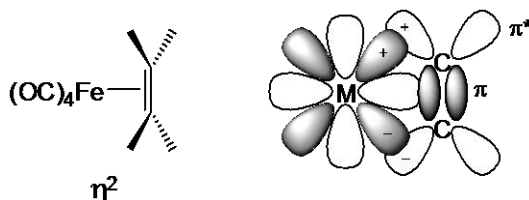


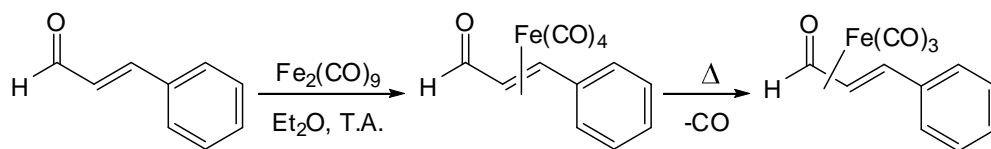
Figura 3. Orbitales moleculares de un complejo η^2 -[Fe(CO)₄] (orbitales ocupados sombreados).

Al observar la interacción que existe entre olefinas y complejos carbonilhierro, muchos investigadores enfocaron sus trabajos hacia el estudio de la interacción que se podría generar al tratar los complejos homolépticos de hierro (0) con sistemas heterodienos.

En 1963, E. Weiss⁹ informó la síntesis del primer complejo η^4 -[Fe(CO)₃] de compuestos carbonílicos α,β -insaturados. Weiss encontró que al tratar una suspensión de Fe₂(CO)₉ en dietil éter a temperatura ambiente en presencia de cinamaldehído, se obtiene el complejo η^2 -[Fe(CO)₄], el cual mediante un calentamiento bajo reflujo, genera el correspondiente complejo η^4 -[Fe(CO)₃] del cinamaldehído (**Esquema 3**).

⁸Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 4a Ed. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. **2005**. pp.125-127.

⁹Weiss, E.; Stark, K.; Lancaster, J. E.; Murdock, M. D. *Helv. Chim. Acta*. **1963**, 49, 288



Esquema 3. Síntesis del primer complejo η^4 -[Fe(CO)₃] de un compuesto carbonílico α,β -insaturado.

Posteriormente, en 1968 se informó la síntesis de un complejo η^4 -[Fe(CO)₃] de una imina α,β -insaturada (**Figura 4**).¹⁰

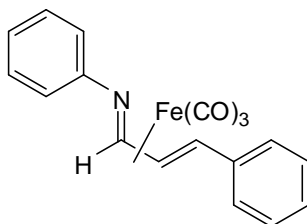
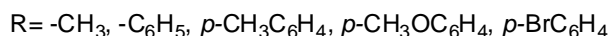
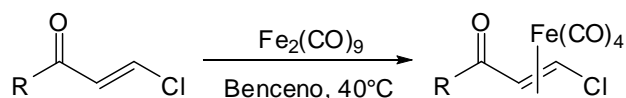


Figura 4. Complejo η^4 -[Fe(CO)₃] de la cinamilidenanilina.

En la misma época, A. N. Nesmeyanov y su grupo de trabajo¹¹ reportaron la síntesis de los primeros complejos η^2 -[Fe(CO)₄] de cetonas α,β -insaturadas haciendo reaccionar alquil y aril β -clorovinil cetonas con Fe₂(CO)₉ en benceno a 40°C (**Esquema 4**).



Esquema 4. Síntesis de los primeros complejos η^2 -[Fe(CO)₄] de cetonas α,β -insaturadas.

Los análisis realizados mediante difracción de rayos X de estos compuestos demostraron que los ligantes heterodienos se encuentran coordinados al fragmento carbonilhierro de una manera análoga a la observada en los complejos 1,3-diénicos. Para el caso de la cinamilidenanilina, se observó que el par de electrones libre en el nitrógeno no contribuye al enlace de coordinación.¹²

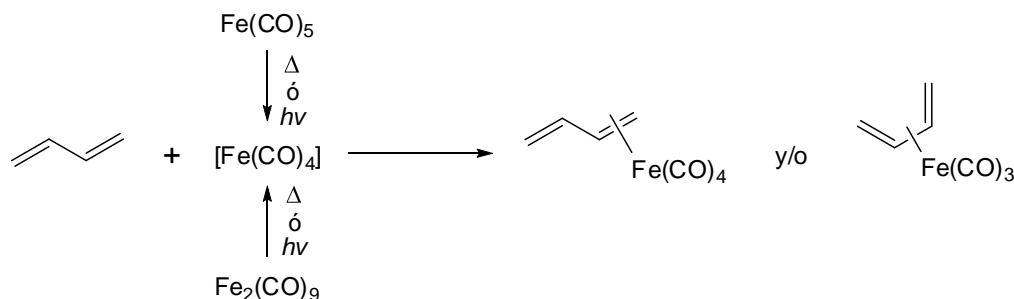
¹⁰De Cian, A.; Weiss, R. *Chem. Com.* **1968**, 348.

¹¹Nesmeyanov, A. N.; Ahmed, K.; Rybin, L. V.; Rybinskaya, M. I.; Ustynyuk, Y. A. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 121.

¹²Bodie, A. M.; Johnson, B. F. G.; Josty, P. L.; Lewis, J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2031.

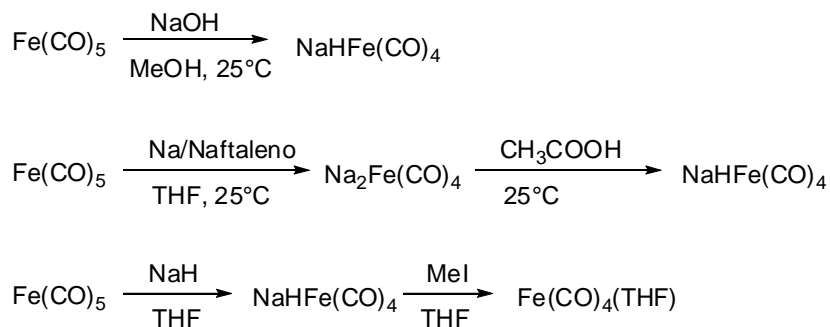
2.1.1 Métodos de síntesis de complejos η^2 -[Fe(CO)₄] y η^4 -[Fe(CO)₃]

El método general para la síntesis de complejos carbonilhierro involucra la generación *in situ* de las especies reactivas [Fe(CO)₄] y [Fe(CO)₃] a partir de Fe(CO)₅ y Fe₂(CO)₉ mediante calentamiento, sonicación o irradiación UV (**Esquema 5**).¹³



Esquema 5. Método general para la obtención de complejos carbonilhierro de dienos.

Sin embargo, la generación *in situ* de la especie reactiva [Fe(CO)₄] y algunos de sus análogos se puede llevar a cabo también por métodos químicos a partir de Fe(CO)₅, haciendo uso de reactivos como R₃NO, KOMe, R₃PO, KH, NaBH₄, los cuales ayudan a la liberación de una molécula de CO; o bien haciendo uso de sistemas como NaOH/MeOH, Na/Naftaleno/THF o NaH/Mel/THF (**Esquema 6**).¹⁴

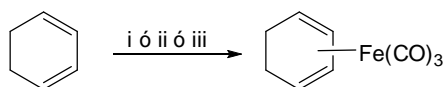
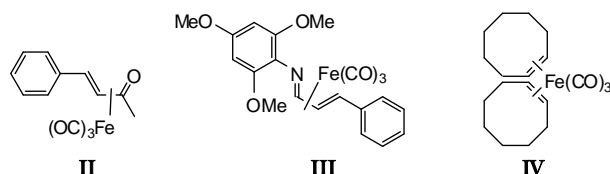


Esquema 6. Obtención de la especie [Fe(CO)₄] mediante métodos químicos

¹³Hegedus, L. S. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*. 2a Ed. University Science Books. Sausalito, California. **1999**, pp.128-129.

¹⁴Periasamy, M.; Bessu, M.; Raj, S. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2843, y referencias ahí citadas.

Otro método para sintetizar complejos η^2 -[Fe(CO)₄] y η^4 -[Fe(CO)₃], es hacer uso de agentes de transferencia de unidades [Fe(CO)₃], como por ejemplo el complejo η^4 -[Fe(CO)₃] de la bencilidenacetona (**II**), sintetizado por primera vez por Lewis¹⁵ en 1972, los complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de 1,4-diaril-1-azabuta-1,3-dieno (**III**) sintetizados por H. J. Knölker y colaboradores¹⁶, o el reactivo de Grevels¹⁷ (**IV**) (**Esquema 7**).



- i) **II**, C₆H₆, Δ
- ii) **III**, THF, 65°C, 2-3 hrs
- iii) **IV**, hexano, -40°C a T.A., 10-30 min

Esquema 7. Obtención de complejos η^4 -[Fe(CO)₄] mediante transferencia de [Fe(CO)₃].

2.1.2 Aplicaciones de complejos de Hierro (0)

Como se mencionó anteriormente, una de las aplicaciones de los complejos tricarbonilhierro es su uso como agentes de transferencia del fragmento [Fe(CO)₃], especialmente en reacciones donde los carbonilos metálicos de hierro no pueden ser utilizados o su uso resulta ineficaz.

Otra de las aplicaciones de estos complejos es el uso del fragmento [Fe(CO)₃] como grupo protector del dieno al que se encuentra coordinado. Hallam y Pauson¹⁸ observaron que la coordinación de butadieno con [Fe(CO)₃] protege al ligante en reacciones de hidrogenación catalítica y en reacciones de cicloadición Diels-Alder. De la misma manera, al estar coordinado, el dieno no sufre reacciones de hidroboración, epoxidación, ni reacciones de ciclopropanación.¹⁹

¹⁵Howell, J. A. S.; Johnson, B. F. G.; Josty, P. L.; Lewis, J. J. *Organomet. Chem.* **1972**, 39, 320.

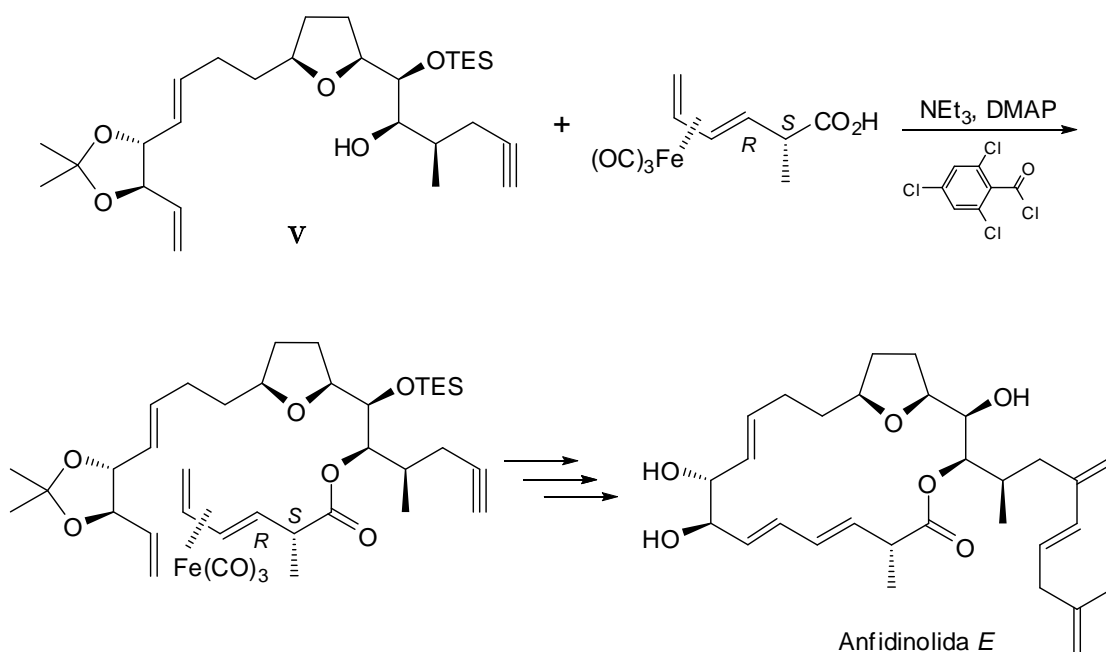
¹⁶Knölker, H. J.; Baum, G.; Foitzik, N.; Goessmann, H.; Gonser, P.; Jones, P. G.; Röttele, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 993.

¹⁷Fleckner, H.; Grevels, F. W.; Hess, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2027.

¹⁸Hallam, B.; Pauson, P. *J. Chem. Soc.* **1958**, 168, 642.

¹⁹Plietker, B. *Iron Catalysis in Organic Chemistry: Reactions and Applications*. Wiley-VCH. Weinheim, Germany. **2008**, p.11

Recientemente Va y Rush²⁰ reportaron la síntesis de la Anfidinolida *E*, un producto natural aislado de las especies *Amphidinium* de dinoflagelados, haciendo uso del fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ para proteger el ácido hexa-3,5-dienóico contra la isomerización. Los intentos para esterificar el alcohol **V** con ácido 2-metilhexa-3,5-dienóico no fueron exitosos, dado que generalmente se recupera la materia prima junto con el producto de isomerización del ácido empleado, es decir, el ácido 2-metilhexa-2,4-dienóico. Sin embargo, al hacer uso del complejo η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ del ácido (2*S*,3*R*)-2-metilhexa-3,5-dienóico la esterificación procede de manera exitosa (**Esquema 8**).



Esquema 8. Síntesis de Anfidinolida *E*, haciendo uso de $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ como grupo protector.

Otra aplicación importante de este tipo de complejos es el uso del fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ como grupo estereodirector, generando sistemas con quiralidad inducida por una plano.²¹ Debido a la alta demanda estérica que presenta el fragmento tricarbonilhierro, éste es capaz de bloquear una cara del sistema diénico permitiendo únicamente el ataque de agentes nucleofílicos por el lado opuesto al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ en la molécula (**Figura 5**).²²

²⁰ a) Va, P.; Roush, W. R. *Tetrahedron*, **2007**, 63, 5768. b) Va, P.; Roush, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15960.

²¹ Djukic, J. P.; Hijazi, A.; Flack, H. D.; Bernardinelli, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 406.

²² (a) Knölker, H. J. *Synlett*. **1992**, 371. (b) Knölker, H. J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 151.

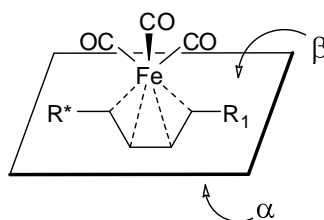
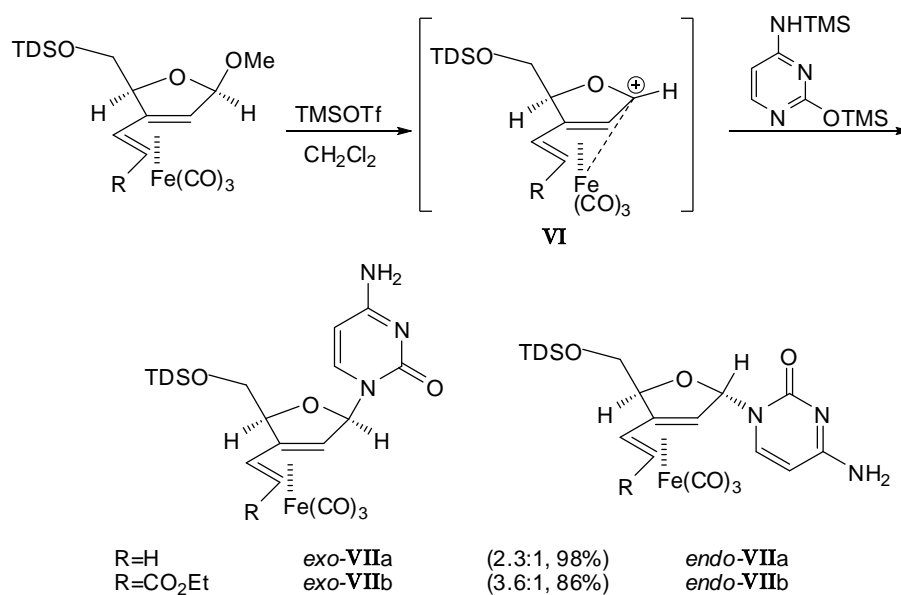


Figura 5. Cara β (bloqueada por el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$) y Cara α (disponible para ataques nucleofílicos).

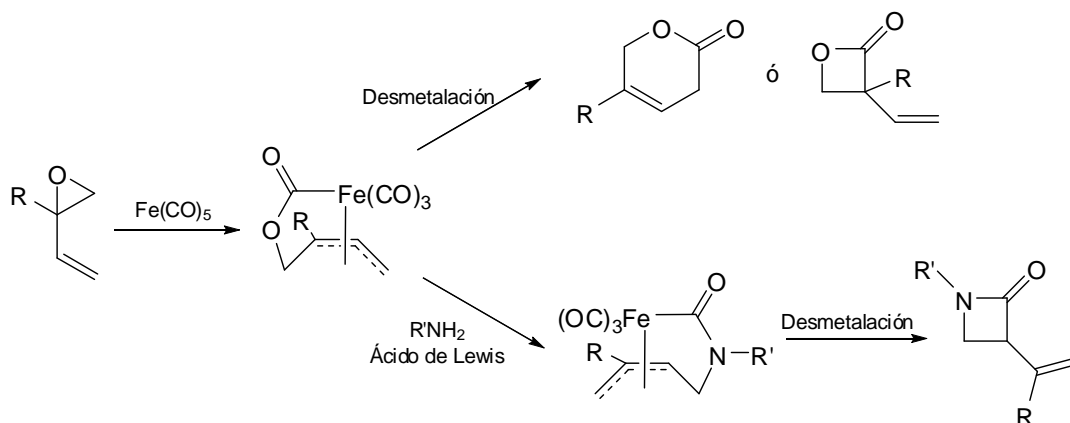
En el 2004, Schmalz y colaboradores²³ informaron la preparación de análogos de nucleósidos que contienen hierro, mediante el tratamiento de los complejos dieniléter con bases nitrogenadas en presencia de triflato de trimetilsilicio. Esta reacción procede a través de los intermediarios *transoides* del catión pentadienilo (VI) en donde el ataque nucleofílico se produce principalmente por la cara opuesta a la del grupo $\text{Fe}(\text{CO})_3$ para dar los compuestos *exo-VIIa* y *exo-VIIb* como productos mayoritarios (**Esquema 9**).



Esquema 9. Síntesis de nucleósidos haciendo uso de $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ como grupo estereodirector.

²³Schlawe, D.; Majdalani, A.; Velcicky, J.; Hessler, E.; Wieder, T.; Prokop, A.; Schmalz, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1731.

Otra aplicación que se la ha dado al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ es su uso como grupo estabilizador de especies altamente reactivas, como es el caso de intermediarios π -alilo. Esta característica ha sido de gran utilidad especialmente para la obtención de compuestos de gran interés biológico como lactonas y lactamas (**Esquema 10**).²⁴



Esquema 10. Síntesis de lactonas y lactamas haciendo uso de $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$.

2.2 CETENAS

Las cetenas, desde su descubrimiento en 1905 por H. Staudinger,²⁵ han sido la base de innumerables investigaciones y se han convertido en materiales de partida útiles para una gran variedad de compuestos de interés, desde la producción industrial de ácido acético y anhídrido acético,²⁶ hasta su uso en la obtención de un gran número de productos con alto valor agregado.²⁷

2.2.1 Estructura y propiedades

Las cetenas son conocidas como especies altamente reactivas y posiblemente como uno de los intermediarios más versátiles en síntesis orgánica. Se presentan comúnmente en su forma cumulénica neutral VIII, en donde coexisten una olefina y un grupo carbonilo con un átomo de carbono común a ambas funciones; sin embargo, las cetenas se encuentran en resonancia con la forma zwitteriónica IX, en

²⁴a) Annis, G. D.; Hebblethwaite, E. M.; Hodgson, S. T.; Hollinshead, D. M.; Ley, S. V. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1983**, 2851. b) Ley, S. V.; Cox, L. R.; Meek, G. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 423. c) Ley, S. V. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 6270.

²⁵Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1905**, 38, 1735.

²⁶Williams, J. W.; Hurd, C. D. *J. Org. Chem.* **1940**, 5, 122.

²⁷a) Sús, O. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, 556, 65. b) Reiser, A.; Shih, H.-Y.; Yeh, T.-F.; Huang, J.-P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2429. c) Reiser, A.; Huang, J. P.; He, X.; Yeh, T. F.; Jha, S.; Shih, H. Y.; Kim, M. S.; Han, Y. K.; Yan, K. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 619.

la que el átomo de oxígeno tiene una carga positiva y el átomo de carbono-β presenta una carga negativa (**Figura 6**).

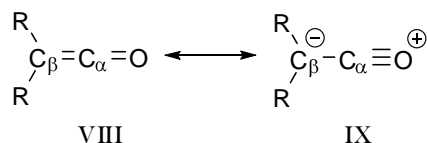


Figura 6. Estructuras resonantes de una cetena.

Debido a la manera en la que se localizan los orbitales HOMO y LUMO de una cetena, una acumulación de carga negativa importante se ubica tanto en el átomo de oxígeno como en el carbono β, mientras que una densidad de carga positiva igualmente importante se encuentra localizada directamente en el carbono α (**Figura 7**). El carácter electropositivo del carbono α explica que las especies nucleofílicas puedan adicionarse fácilmente en esta posición, mientras que los ataques electrofílicos se llevan a cabo principalmente en el carbono β.²⁸

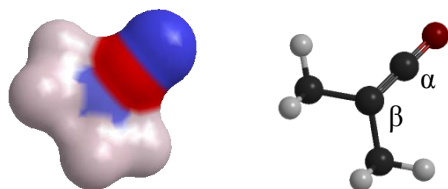


Figura 7. Mapa de densidad electrónica de la dimetil cetena (rojo = deficiencia electrónica, azul = riqueza electrónica).

Por su alta reactividad, las cetenas muestran una fuerte tendencia a dimerizar, a sufrir ataques nucleofílicos o a experimentar oxidación aérea, debido a esto son poco estables y difíciles de aislar, es por esta razón que relativamente pocas han sido apropiadamente caracterizadas. La estabilidad de una cetena se ve ampliamente influenciada por los sustituyentes que posee; las dialquilocetenas son considerablemente más estables que las correspondientes monoalquilocetenas. Por ejemplo, la dimetil cetena dimeriza a temperatura ambiente en aproximadamente una hora, mientras que la metil cetena sufre este proceso en tan solo unos cuantos minutos.²⁹

²⁸Tidwell, T. T. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 273.

²⁹Katritzky, A. R.; Meth-Cohn, O.; Rees, C. W. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*. Vol. 3. Elsevier. **2003**. p.525.

Los factores electrónicos también juegan un papel importante en cuanto a la estabilidad de una cetena. Especies que son capaces de donar densidad electrónica hacia el grupo carbonilo logran estabilizar a las cetenas; se ha observado que átomos de silicio, germanio y estaño como sustituyentes,³⁰ les confieren una gran estabilidad (**Figura 8**). Por otra parte, los grupos electronegativos y donadores π son capaces de desestabilizarlas. De la misma manera, la demanda estérica en el carbono β es también importante, pues estabiliza a la cetena mediante la protección de los diferentes sitios reactivos.³¹



Figura 8. Cetenas estabilizadas con heteroátomos como sustituyentes.

2.2.2 Métodos de síntesis de cetenas

El uso de las cetenas para propósitos sintéticos involucra comúnmente su preparación *in situ* mediante una gran variedad de métodos. A continuación se describen de manera general algunos de ellos.

2.2.2.1 Cetenas a partir de halogenuros de ácido

El método comúnmente empleado para la generación de cetenas *in situ* involucra la deshidrohalogenación de halogenuros de ácido mediante tratamiento con aminas terciarias,³² pirólisis³³ y fotólisis³⁴ (**Esquema 11**).

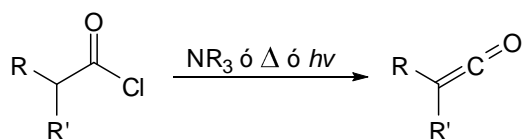
³⁰a) Ponomarev, S. V.; Zolotareva, A. S.; Leont'ev, A. S.; Kuznetsov, Yu. V.; Petrosyan, V. S. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2001**, *50*, 1088. b) Nikolaeva, S. N.; Ponomarev, S. V.; Petrosyan, V. S.; Lorberth, J. J. *Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 213.

³¹Tidwell, T. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5778.

³²a) Wedekind, E. *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 2070. b) Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1911**, *44*, 1619. c) De Faria, A. R.; Salvador, E. L.; Correia, C. R. D. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3651. d) Hodous, B. L.; Ruble, J. C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2637. e) Camps, P.; Muñoz-Torrero, D.; Sánchez, L. *Tetrahedron; Asymm.* **2004**, *15*, 311. f) Nelson, S. G.; Cheung, W. S.; Kassick, A. J.; Hilfiker, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13654.

³³a) Sumathi, R.; Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, *102*, 8150. b) Monnier, M.; Allouche, A.; Verlaque, P.; Aycard, J. P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5977. c) Piétri, N.; Monnier, M.; Aycard, J. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2462.

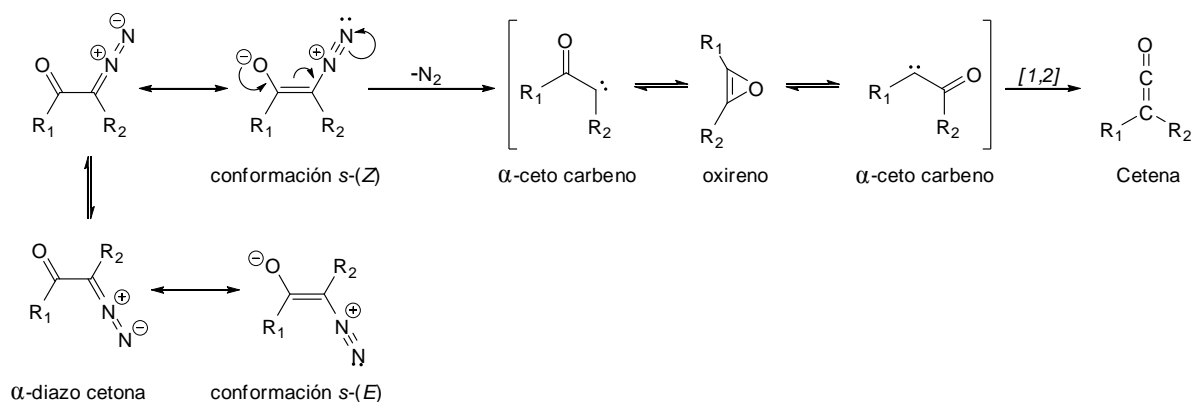
³⁴Piétri, N.; Chiavassa, T.; Allouche, A.; Rajzmann, M.; Aycard, J. -P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7034.



Esquema 11. Síntesis de cetenas a partir de halogenuros de ácido.

2.2.2.2 Cetenas a partir compuestos α -diazocarbonílicos (Transposición de Wolff)

En 1902, Wolff reportó los primeros ejemplos de transposición de diazocetonas,³⁵ pero fue hasta 1912 que formuló la reacción involucrando una cetena como intermediario.³⁶ La reacción de diazocetonas se puede llevar a cabo térmicamente,³⁷ catalizada por un metal,³⁸ o fotoquímicamente,³⁹ y en algunos casos involucra la formación de intermediarios ceto-carbenos como precursores para la obtención de cetenas (**Esquema 12**).



Esquema 12. Cetenas a partir de la transposición de Wolff.

³⁵Wolff, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1902**, 325, 129.

³⁶Wolff, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 394, 23.

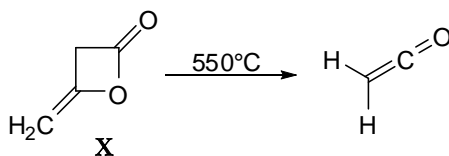
³⁷a) Sudrik, S. G.; Chavan, S. P.; Chandrakumar, K. R. S.; Pal, S.; Date, S. K.; Chavan, S. P.; Sonawane, H. R. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1574. b) Sugimura, T.; Tei, T.; Okuyama, T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3115.

³⁸a) Sudrik, S. G.; Maddanimath, T.; Chaki, N. K.; Chavan, S. P.; Chavan, S. P.; Sonawane, H. R.; Vijayamohanan, K. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2355. b) Julian, R. R.; May, J. A.; Stoltz, B. M.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4478. c) May, A. E.; Hoye, T. R. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6054.

³⁹a) Fien, J.; Kirmse, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2232. b) Ortica, F.; Pohlrs, G.; Scaiano, J. C.; Cameron, J. F.; Zampini, A. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1357. c) Allen, A. D.; Fenwick, M. H. Jabri, A.; Rangwala, H.; Saidi, K. Tidwell, T. T. *Org. Lett.* **2001**, 3, 4095.

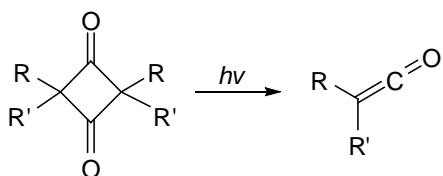
2.2.2.3 Cetenas a partir de dímeros de cetena

La pirólisis de equivalentes sintéticos de dímeros de cetena (X) provee una síntesis sencilla de estos compuestos (**Esquema 13**).⁴⁰



Esquema 13. Cetenas a partir de dímeros de cetena.

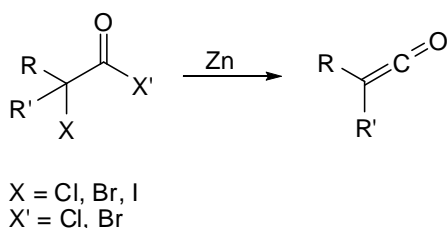
La fotólisis de derivados de ciclobutanodionas también lleva a la formación de cetenas generalmente en bajo rendimiento (**Esquema 14**).⁴¹



Esquema 14. Cetenas a partir de ciclobutanodionas.

2.2.2.4 Cetenas mediante la deshalogenación de halogenuros de α -haloácidos carboxílicos

La preparación inicial de difenil cetenas por Staudinger en 1905 involucró la reducción de bromuro de α -bromodifenilacetilo con zinc. Este procedimiento ha sido ampliamente utilizado desde entonces para la obtención de cetenas a partir de halogenuros de α -haloácidos carboxílicos (**Esquema 15**).



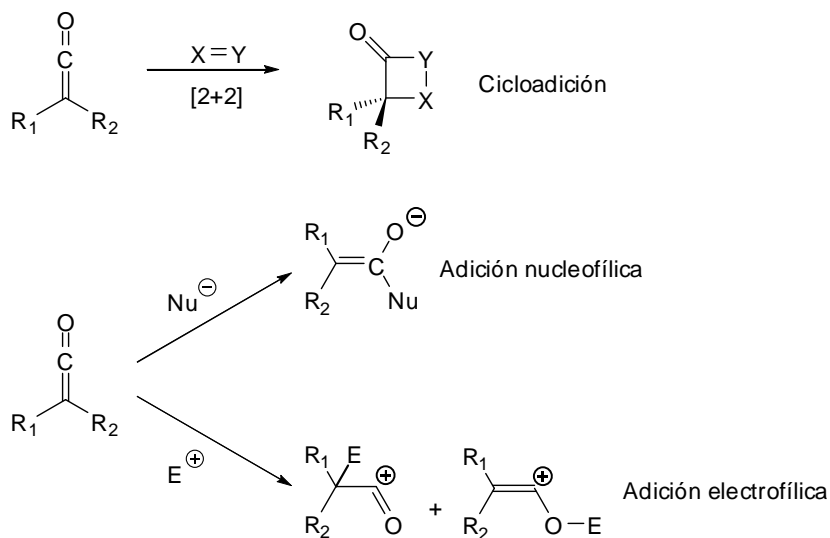
Esquema 15. Cetenas a partir de derivados de α -haloácidos carboxílicos.

⁴⁰Andreades, S.; Carlson, H. D. *Org. Synth.* **1973**, *5*, 679.

⁴¹a) Moore, H. W.; Wilbur, D. S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4483. b) Zang, H.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2103. c) Turro, N. J.; Leermakers, P. A.; Wilson, H. R.; Neckers, D. C.; Byers, G. W.; Vesley, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2613. d) Haller, I.; Srinivasan, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1144.

2.2.3 Reactividad de cetenas

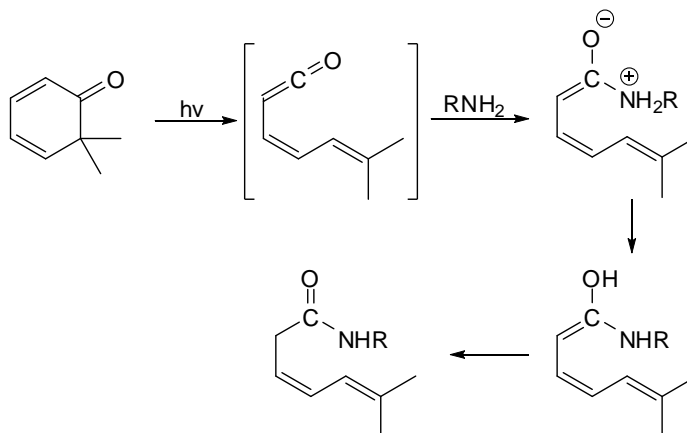
Con respecto a la reactividad de las cetenas (**Esquema 16**), se han reconocido principalmente dos clases de reacciones, la adición y la cicloadición.³¹ Las reacciones de adición se dividen en dos grupos, las nucleofílicas y las electrofílicas.



Esquema 16. Reactividad general de cetenas

2.2.3.1 Reacciones de adición

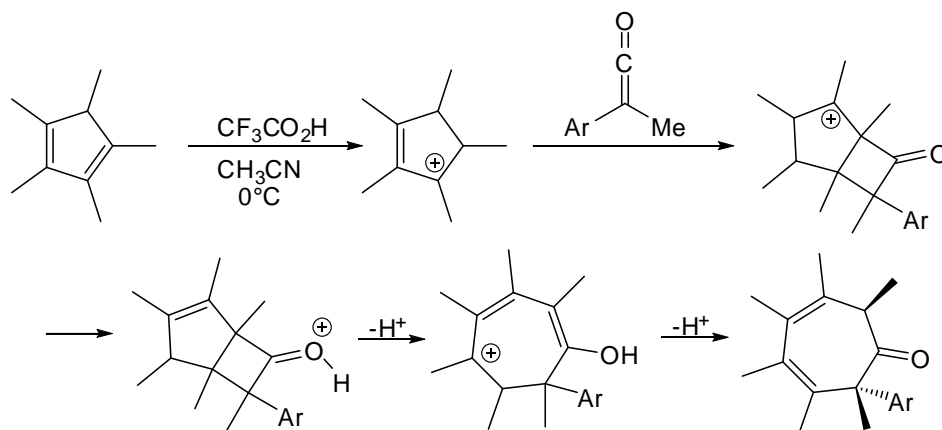
Las adiciones nucleofílicas ocurren preferentemente en el carbono α , dado que, como se mencionó anteriormente, este átomo presenta una deficiencia en densidad electrónica. (**Esquema 17**).⁴²



Esquema 17. Adición nucleofílica en cetenas.

⁴²(a) Orr, R. K.; Calter, M. A. *Tetrahedron*. **2003**, 59, 3545. (b) Borrmann, D.; Wegler, R. *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1245. (c) Borrmann, D.; Wegler, R. *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1575.

Las adiciones electrofílicas en cetenas (**Esquema 18**), ocurren en las posiciones terminales, es decir en el carbono β ó en el átomo de oxígeno.⁴³



Esquema 18. Adición electrofílica en el carbono β de cetenas

Como se observa, tanto en la adición nucleofílica como en la electrofílica, la etapa crucial es la formación del ión intermediario; y en ambos casos la orientación de los sustituyentes y su reactividad son importantes para garantizar la estabilidad del mismo.

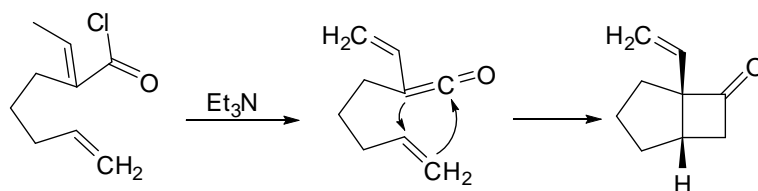
La diferencia entre las adiciones nucleofílicas y las electrofílicas se encuentra desde luego en las cargas opuestas de los iones intermediarios. En la adición nucleofílica se genera una carga negativa en el oxígeno debido al enlace polarizado C-O y los sustituyentes en la cetena son grupos electroattractores que desactivan al doble enlace C-C. En el caso de la adición electrofílica, la carga del ión intermediario es positiva y los sustituyentes en la cetena son grupos que activan el doble enlace C-C.

2.2.3.2 Reacciones de cicloadición

Las reacciones de cicloadición de cetenas generadas *in situ* con un doble enlace conjugado, es una reacción general de este tipo de compuestos. Un ejemplo de esta reacción se encuentra en el **Esquema 19**, en donde se presenta la reacción de cicloadición intramolecular del tipo [2+2] de alquenos con cetenas α,β -insaturadas, la cual procede en rendimientos altos en comparación a la reactividad mostrada con cetenas simples.⁴⁴ Se ha encontrado que la función de la

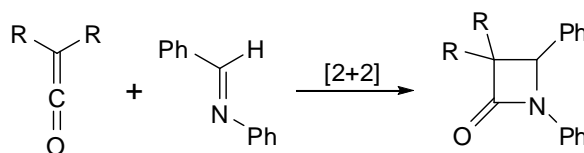
⁴³Patai, S. *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*; Wiley, New York, 1980.

doble ligadura es acelerar la cicloadición y/o retardar la oligomerización y otras reacciones que puedan darse.



Esquema 19. Reacción de cicloadición [2+2] intramolecular.

Otra reacción relacionada es la reacción de Staudinger, la cual involucra la interacción entre una cetena y una imina para generar β -lactamas y sus derivados mediante un proceso de cicloadición térmico [2+2], en el cual se generan dos centros estereogénicos en una sola etapa. Como es bien conocido, esta reacción tiene un marcado potencial en la síntesis de compuestos de interés biológico como β -lactamas, 1,2-dihidropiridin-2-onas, entre otros (**Esquema 20**).⁴⁴



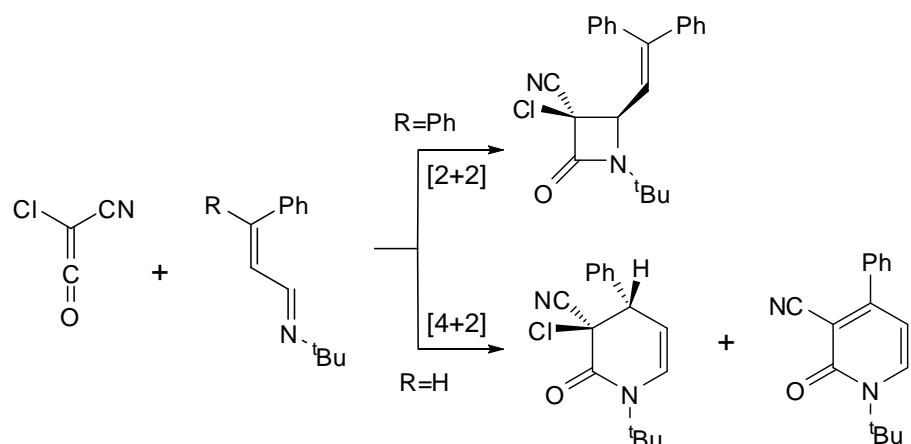
R= Ph, Me

Esquema 20. Reacción de Staudinger.

Esta metodología puede extenderse a cetenas en combinación con iminas α,β -insaturadas (**Esquema 21**) o bien a su contraparte, cetenas vinílicas con iminas, mediante reacciones de tipo electrocíclico de 4 y 6 electrones π , y se ha encontrado que la periselectividad de esta reacción depende principalmente de factores estéricos asociados a los sustituyentes sobre la cetena, los cuales favorecen principalmente la formación de los productos de cierre electrocíclico de 4 electrones π .⁴⁵

⁴⁴a) Georg, G. I.; Ravikumar, V. T. Stereocontrolled ketene-imine cycloaddition reactions. In *The Organic Chemistry of β -Lactams*. VCH Publishers, New York. **1992**. pp. 295-368. b) *Chemistry and Biology of β -Lactam Antibiotics*; Morin, R. B., Gorman, M. E.; Academic Press: New York, **1982**. pp.1-3. c) Alcaide, B.; Almendros, P.; Aragoncillo, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4437.

⁴⁵a) Bennett, D.; Okamoto, I.; Danheiser, R. L. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 641. b) Abbiati, G.; Rossi, E. *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 7205. c) Barbaro, G.; Battaglia, A.; Giorgianni, P. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3289. d) Brady, W. T.; Shieh, C. H. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2499. e) Moore, H. W.; Hughes, G.; Srinivasachar, K.; Fernandez, M.; Nguyen, N. V.; Schoon, D.; Tranne, A. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4231.



Esquema 21. Reacciones de electrociclización de cetenas.

2.3 CETENAS COORDINADAS A METALES DE TRANSICIÓN

Diversos metales de transición han sido empleados exitosamente para estabilizar cetenas generadas *in situ* a través de los métodos clásicos de síntesis orgánica, dentro de los cuales se pueden mencionar el cobalto, tungsteno, manganeso, vanadio, entre otros (**Figura 9**).⁴⁶ Otro método de obtención *in situ* es partir de un complejo organometálico, en donde se ha observado un aumento en la estabilidad por la coordinación al fragmento metálico o bien un cambio en su comportamiento reactivo debido a que el fragmento metálico gobierna la reactividad de la cetena, generando una interesante variedad de compuestos orgánicos.

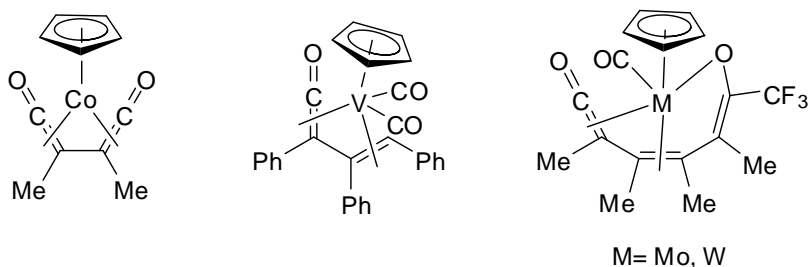
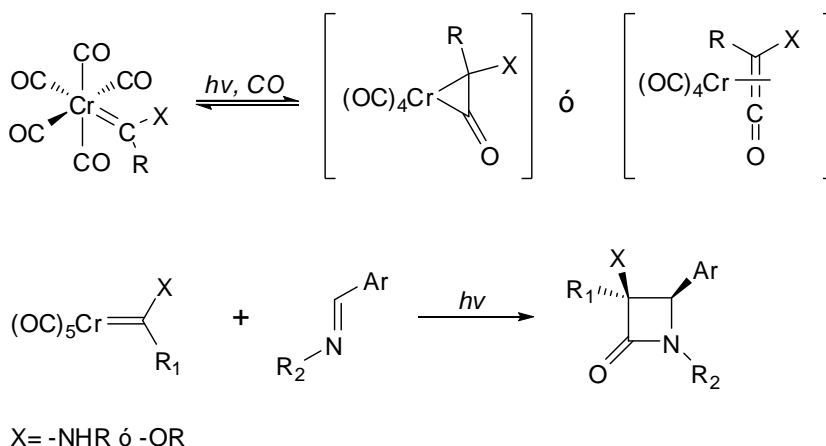


Figura 9. Cetenas coordinadas a metales de transición.

⁴⁶a) Jens, K. J.; Weiss, E. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2469. b) Templeton, J. L.; Herrick, R. S.; Rusick, C. A.; McKenna, C. E.; McDonald, J. W.; Newton, W. E. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1383. c) Jewell, C. F.; Liebeskind, L. S.; Williamson, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6715.

2.3.1 Cetenas a partir de carbenos de Fischer

La irradiación de carbenos de Fischer en condiciones de carbonilación puede llevar, mediante un proceso reversible, a la formación de una cetena, la cual si reacciona *in situ* con una imina o un aldehído se obtienen β -lactamas o β -lactonas, respectivamente. Esta reacción se conoce como reacción de Hegedus (**Esquema 22**)⁴⁷ y ha sido explotada con gran éxito para la preparación de diferentes compuestos de interés biológico.⁴⁸



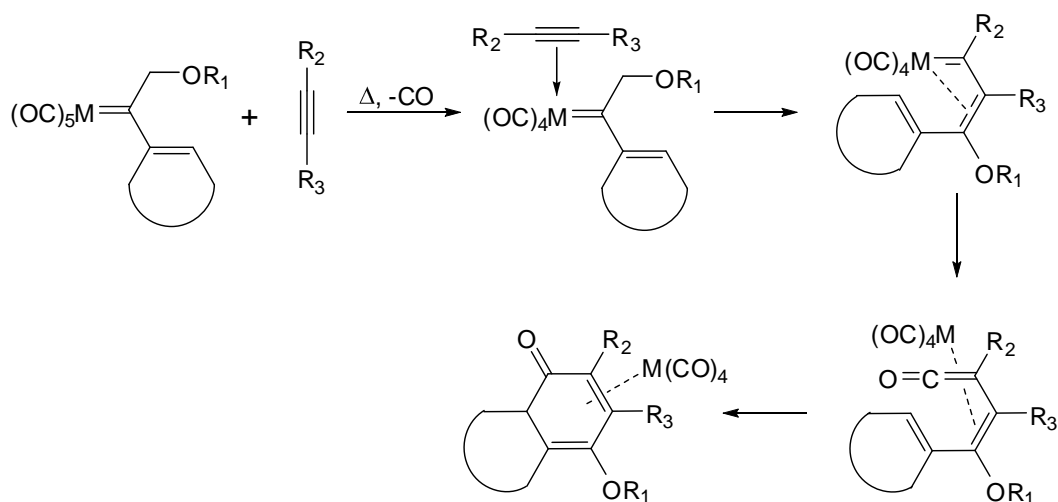
Esquema 22. Reacción general de Hegedus.

La reacción de Dötz,⁴⁹ también es un claro ejemplo de formación de cetenas *in situ* bajo condiciones de carbonilación en atmosfera de CO. Esta reacción conduce a productos de benzanulación entre un carbeno de Fischer y un alquino activado (**Esquema 23**).

⁴⁷a) Hegedus, L. S.; Week, G.; D'Andrea, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2122. b) Sierra, M. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591. c) Sierra, M. A.; Fernández, I.; Cossío, F. P. *Chem. Commun.* **2008**, 4671.

⁴⁸a) Hegedus, L. S. *Topics Organomet. Chem.* **2004**, *13*, 157. b) Sierra, M. A.; Mancheño, M. J.; Saéz, E.; del Amo, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6812. c) Sierra, M. A.; del Amo, J. C.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851. d) Sakurai, H.; Tanabe, K.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **1999**, *75*. e) Aumann, R.; Göttker-Schnetmann, I.; Fröhlich, R.; Meyer, O. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545, 5. f) Göttker-Schnetmann, I.; Aumann, R. *Organometallics*, **2001**, *20*, 346. g) Alcaide, B.; Miranda, M.; Pérez-Castells, J.; Polanco, C.; Sierra, M. A. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8003.

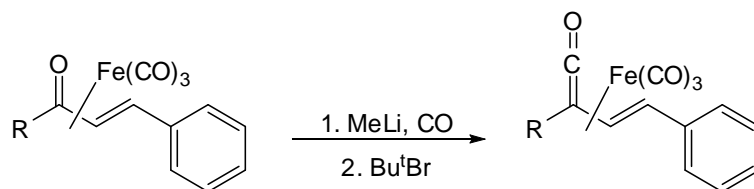
⁴⁹a) Dötz, K. H.; Tomuschat, P. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 187. b) de Meijere, A.; Schirmer, H.; Duetsch, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3964.



Esquema 23. Reacción general de Dötz.

2.3.2 Vinil cetenas coordinadas al fragmento $[Fe(CO)_3]$

Asimismo, se ha reportado que el fragmento $[Fe(CO)_3]$ es capaz de estabilizar vinil cetenas al coordinarse de manera similar que a un dieno conjugado, es decir, formando complejos η^4 .⁵⁰ En 1991, Susan E. Thomas y colaboradores⁵¹ demostraron que el tratamiento de complejos η^4 - $[Fe(CO)_3]$ de vinil cetenas con reactivos organolitados bajo atmósfera de monóxido de carbono conduce a la formación de complejos η^4 - $[Fe(CO)_3]$ de vinil cetenas (**Esquema 24**).



Esquema 24. Vinil cetenas a partir de complejos η^4 - $[Fe(CO)_3]$ de vinil cetenas.

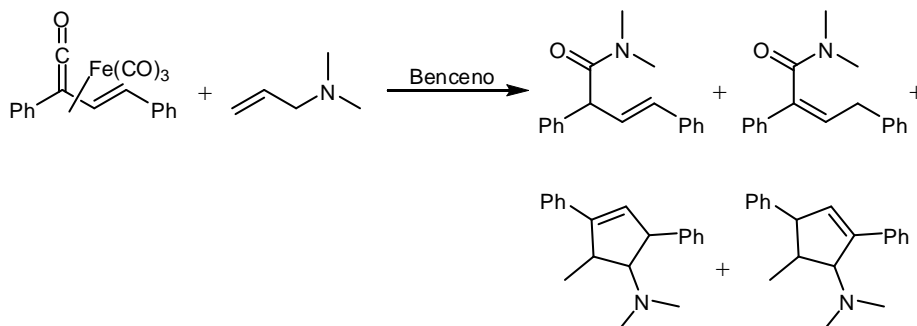
⁵⁰ a) Newton, M. G.; Pantaleo, N. S.; King, R. B.; Chu, C. K.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 10.

b) Binger, P.; Cetinkaya, B.; Kruger, C. K. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 63.

⁵¹ Alcock, N. W.; Richards, C. J.; Thomas, S. E. *Organometallics*. **1991**, 10, 231.

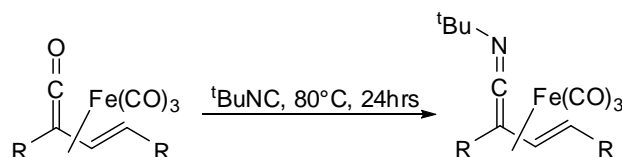
2.3.2.1 Reactividad de complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de vinil cetenas

Una de las reacciones características de los complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de vinil cetenas es la reacción de adición nucleofílica de aminas terciarias sobre el carbono α de la cetena (**Esquema 25**).⁵²



Esquema 25. Adición nucleofílica de aminas terciarias.

Por otra parte, mediante el calentamiento de complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de vinil cetenas con isocianuro de *tert*-butilo, se pueden obtener los correspondientes complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de vinil ceteniminas (**Esquema 26**).⁵¹

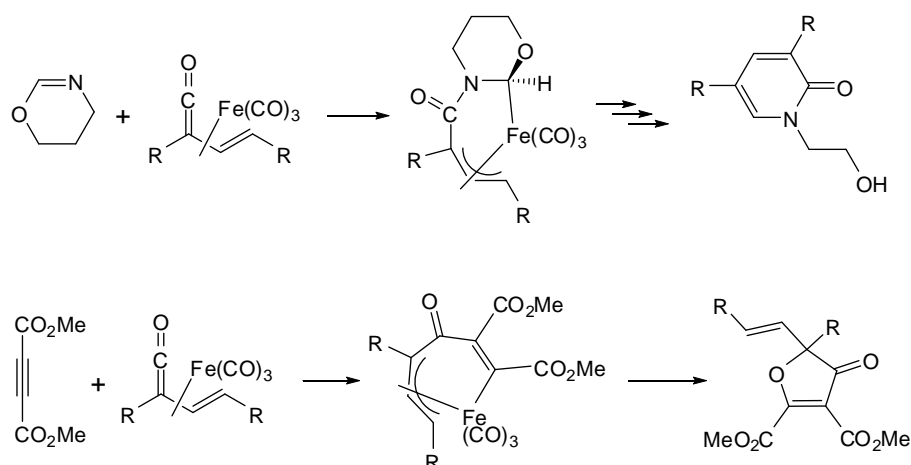


Esquema 26. Obtención de vinil ceteniminas a partir de vinil cetenas.

Diferentes iminas y alquinos reaccionan con complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de cetenas para obtener compuestos heterocíclicos mediante su inserción al enlace carbono acil-hierro (**Esquema 27**).⁵³

⁵² Álvarez-Toledano, C.; Cano, A. C.; Toscano, R. A.; Parlier, A.; Rudler, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 601.

⁵³ a) Reduto Dos Reis, A. C.; Hegedus, L. S. *Organometallics*. **1995**, 14, 1586. b) Thomas, S. E.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1994**, 167. c) Morris, K. G.; Saberi, S. P.; Salter, M. M.; Thomas, S. E.; Ward, M. F. *Tetrahedron*. **1993**, 49, 5617.



Esquema 27. Obtención de compuestos heterocíclicos a partir de vinil cetenas.

Como se ha visto, este tipo de intermediarios pueden generarse a partir de diferentes precursores organometálicos y generalmente experimentan las reacciones clásicas de cetenas orgánicas generadas *in situ*, como la adición nucleofílica y la electrofílica, así como reacciones pericíclicas de cicloadición [2+2],⁵⁴ [4+2],⁵⁵ [4+1]⁵⁶ y electrocíclicas;⁵⁷ sin embargo, en algunas ocasiones sólo mediante la presencia del fragmento metálico, se puede asegurar su formación y aumentar su estabilidad.

⁵⁴a) Cossio, F. P.; Arrieta, A.; Sierra, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 925, y referencias citadas ahí. b) Zhou, C.; Birney, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5231. c) Danheiser, R. L.; Brisbois, R. G.; Kowalczyk, J. J.; Miller, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3093. d) Danheiser, R. L.; Gee, S. K.; Sard, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7670.

⁵⁵Bennett, D. M.; Okamoto, I.; Danheiser, R. L. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 641.

⁵⁶(a) Dalton, A. M.; Zhang, Y.; Davie, C. P.; Danheiser, R. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2465. b) Loebach, J. L.; Bennett, D. M.; Danheiser, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9690.

⁵⁷Alvarez-Toledano, C.; Hernández-Ortega, S.; Bernès, S.; Gutierrez-Pérez, R.; García-Mellado, O. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 49.

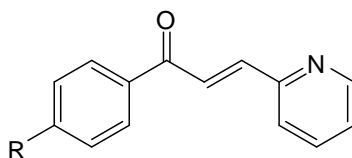
3. Objetivos

Objetivo general

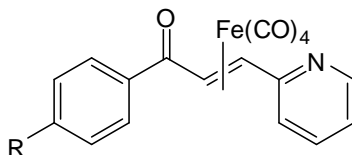
Implementar una metodología sintética, haciendo uso de complejos de hierro (0), para la obtención de aril vinil cetenas estabilizadas por un metal mediante una reacción de carbonilación.

Objetivos particulares

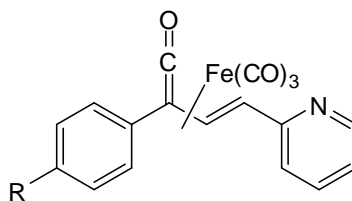
- a) Llevar a cabo la síntesis de 1-aril-3-(2-piridin)-2*E*-propen-1-onas mediante una reacción de condensación aldólica entre diferentes acetofenonas 4-sustituidas y 2-piridincarboxaldehído.



- b) Realizar la síntesis de los correspondientes complejos η^2 -[Fe(CO)₄] a partir de las diferentes cetonas α,β -insaturadas, al hacerlas reaccionar con Fe₂(CO)₉.



- c) Sintetizar mediante una reacción de carbonilación en condiciones suaves los correspondientes complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de aril vinil cetenas a partir de los complejos η^2 -[Fe(CO)₄] de 1-aril-3-(2-piridin)-2*E*-propen-1-onas.



4. Análisis y discusión de resultados

4.1 SÍNTESIS DE 1-ARIL-3-(2-PIRIDIN)-2E-PROPEN-1-ONAS (AZACHALCONAS)

Las cetonas α,β -insaturadas en las cuales los sustituyentes unidos al sistema carbonílico α,β -insaturado son anillos aromáticos, se conocen comúnmente como chalconas y reciben el nombre IUPAC 1,3-diaril-2-propen-1-ona. (**Figura 10**)

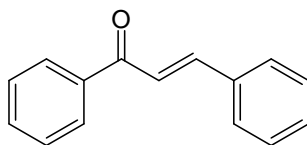


Figura 10. Estructura de la 1,3-difenil-2-propen-1-ona (Chalcona).

Este tipo de compuestos se encuentran entre los productos naturales más abundantes pertenecientes a la familia de los flavonoides.⁵⁸ Generalmente son preparados a través de reacciones de condensación Claisen-Schmidt entre aldehídos aromáticos y aril metil cetonas, mediante catálisis ácida o básica.

Las azachalconas son análogos de chalconas que contienen un átomo de nitrógeno anular en el anillo fenilo, dando lugar a un fragmento piridínico dentro de la molécula (**Figura 11**).⁵⁹

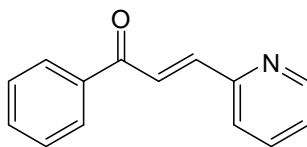


Figura 11. Estructura de la 1-fenil-3-(2-piridin)-2E-propen-1-ona (Azachalcona).

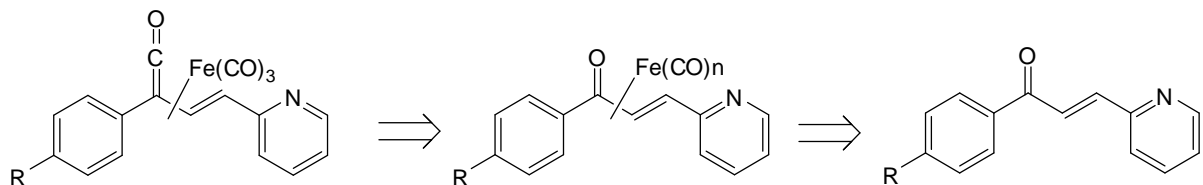
⁵⁸Saxena, H. O.; Faridi, U.; Kumar, J. K.; Luqman, S.; Darokar, M. P.; Shanker, K.; Chanotiya, C. S.; Gupta, M. M.; Negi, A. S. *Steroids*. **2007**, *72*, 892.

⁵⁹Yaylı, N.; Uçuncu, O.; Yaşar, A.; Yaylı, N.; Burnaz, N. A.; Karaoğlu, Ş. A.; Kuçuk, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, *203*, 85

En los últimos años, la síntesis de azachalconas y el estudio de sus propiedades se ha incrementado ampliamente debido al interés en la actividad biológica que presentan, por ejemplo, como agentes citotóxicos,⁶⁰ agentes contra la malaria⁶¹ y contra la leishmaniasis,⁶² como agentes antifúngicos,⁶³ anti-inflamatorios y analgésicos.⁶⁴ Además se ha estudiado el efecto que tienen contra el virus de inmunodeficiencia humana (VIH).⁶⁵

Es por lo anterior que resulta importante estudiar las propiedades químicas de cetenas derivadas de estas azachalconas. Haciendo una revisión bibliográfica exhaustiva, se encontró que no se han reportado métodos apropiados en cuanto a su preparación; esto puede ser atribuido de alguna manera a su alta reactividad como lo ha sugerido mediante estudios teóricos E. M. Cabaleiro-Lago.⁶⁶ Con base en nuestro conocimiento de la química de complejos organometálicos de hierro (0), este tipo de cetenas podrían ser preparadas mediante una reacción de carbonilación en condiciones suaves.

Para lograr lo anterior, se planteó la síntesis de las cetenas de acuerdo al análisis retrosintético siguiente:



Esquema 28. Análisis retrosintético para la obtención de aril vinil cetenas.

De acuerdo a esta estrategia, el primer reto sintético es lograr la obtención de un complejo tipo η^2 -[Fe(CO)₄] y/o η^4 -[Fe(CO)₃], el cual puede ser preparado eficientemente a partir de la cetona α,β -insaturada correspondiente, en presencia de

⁶⁰Bandgar, B. P.; Gawande, S. S.; Bodade, R. G.; Totre, J. V.; Khobragade, C. N. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 1364.

⁶¹a) Liu, M.; Wilairat, P.; Go, M. L.; *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 4443. b) Liu, M.; Wilairat, P.; Croft, S. L.; Tan, A. L.; Go, M.; *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 2729.

⁶²Boeck, P.; Bandeira-Falcão, C. A.; Leal, P. C.; Yunes, R. A.; Filho, V. C.; Torres-Santos, E. C.; Rossi-Bergmann, B. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1538.

⁶³Usta, A.; Yaşar, A.; Yılmaz, N.; Güleç, C.; Yaylı, N.; Karaoğlu, Ş. A.; Yaylı, N. *Helv. Chim. Acta.* **2007**, *90*, 1482.

⁶⁴Dimmock, J. R.; Elias, D. W.; Beazely, M. A.; Kandepu, N. M. *Curr. Med. Chem.* **1999**, *6*, 1125.

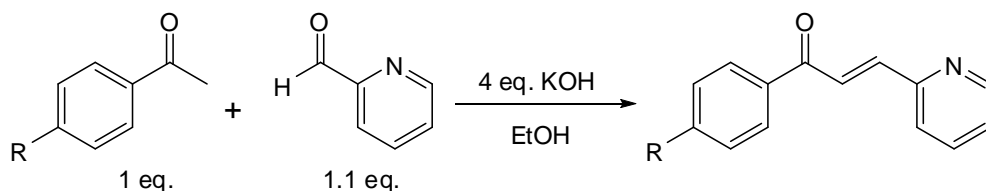
⁶⁵Cheenpracha, S.; Karalai, C.; Ponglimanont, C.; Subhadhirasakul, S.; Tewtrakul, S. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1710.

⁶⁶Cabaleiro-Lago, E. M.; Rodríguez-Otero, J.; Varela-Varela, S. M.; Peña-Gallego, A.; Hermida-Ramón, J. M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3921.

una fuente apropiada de Fe(0). A su vez, la cetona α,β -insaturada puede ser preparada fácilmente empleando una reacción tipo Claisen-Schmidt cruzada.

Una vez que se cuente con los complejos η^2 - [Fe(CO)₄] y/o η^4 - [Fe(CO)₃], será posible implementar una metodología de carbonilación para llegar a la cetena correspondiente, la cual podría ser aislada como un complejo η^4 - [Fe(CO)₃] estable. El encontrar un método eficiente para la preparación de vinil cetenas que contengan anillos heterocíclicos abre la puerta a una gama de reacciones típicas de cetenas, lo que conduce a la síntesis de nuevos heterociclos nitrogenados.

Debido a que el método más práctico y comúnmente utilizado para la obtención de 1,3-diaril-2-propen-1-onas (chalconas) es la condensación Claisen-Schmidt de aril metil cetenas con aldehídos aromáticos, se propuso emplear este método para llevar a cabo la síntesis de las 1-aril-3-(2-piridin)-2*E*-propen-1-onas (azachalconas) de interés, haciendo reaccionar en medio básico, 2-piridincarboxaldehído con diferentes acetofenonas 4-sustituidas de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura (**Esquema 29**).⁶⁷



Esquema 29. Reacción modelo para la obtención de las azachalconas.

Esta reacción se llevó a cabo usando como primer reactivo a la 4-metoxiacetofenona y 2-piridincarboxaldehído con un exceso de KOH en EtOH a temperatura ambiente, sin embargo, terminada la reacción, se observa la formación de una mezcla de varios productos debido a reacciones colaterales competitivas, como la descomposición del producto en medio alcalino⁶⁸ o la reacción de adición de Michael.⁶⁹ Cabe mencionar que este comportamiento sólo se observa si el aldehído empleado contiene en su estructura un heterociclo como la piridina.

Al realizar la purificación del compuesto deseado mediante una columna cromatográfica usando como fase estacionaria gel de sílice, se logró aislar la azachalcona correspondiente en un rendimiento pobre, correspondiente al 18%.

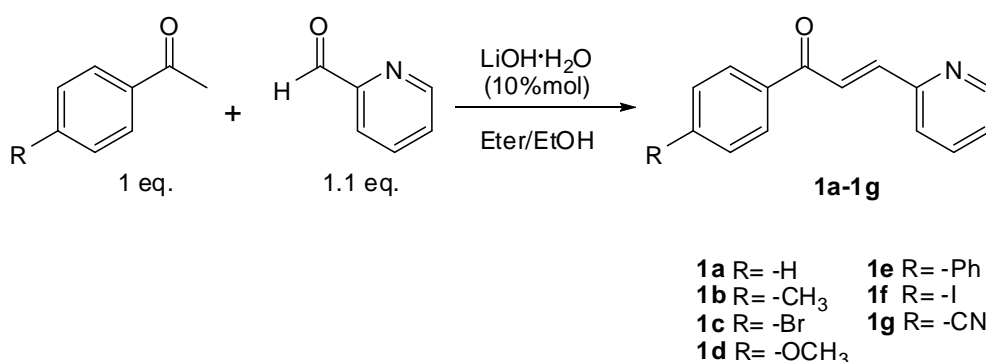
⁶⁷Marvel, C. S.; Coleman, L. E.; Scott, G. P. *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1785.

⁶⁸Shriner, R. L.; Kurosawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2538.

⁶⁹Xu, D.; Shi, S.; Liu, Y.; Wang, Y. *Tetrahedron.* **2009**, *65*, 9344

Debido a que estas azachalconas son el sustrato de partida para la obtención de las aril vinil cetenas, y observando que el rendimiento obtenido en la reacción de condensación en medio básico empleando KOH es muy bajo, se implementó un método alternativo para obtener el producto en rendimientos altos.

En el año 2006, S. Bhagat y colaboradores⁷⁰ reportaron el uso de LiOH como catalizador en la síntesis de chalconas bajo condiciones suaves de reacción. Con base en este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de las azachalconas **1a-1f** haciendo reaccionar 2-piridincarboxaldehído con las acetofenonas 4-sustituidas correspondientes (**Esquema 30**).



Esquema 30. Condensación Claisen-Schmidt catalizada por LiOH·H₂O empleada para la síntesis de las azachalconas.

Cabe mencionar que al reproducir la metodología reportada que indica el uso de etanol como disolvente, se obtienen rendimientos menores al 50% y se observaba la formación de productos secundarios en la reacción, por lo que se decidió modificar el método y emplear una mezcla de éter etílico: etanol (20:1). Con esta modificación se mejoró considerablemente la eficiencia de la reacción, obteniendo rendimientos semejantes mayores al 80% en todos los casos, por lo que se observa que esta reacción tolera diferentes grupos funcionales presentes en el anillo de la acetofenona. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía en columna usando gel de sílice como fase estacionaria y sistemas de hexano: acetato de etilo como fase móvil.

⁷⁰Bhagat, S.; Sharma, R.; Sawat, D. M.; Sharma, L.; Chakraborti, A. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *244*, 20.

Todos los compuestos obtenidos son sólidos que presentan una ligera coloración amarilla. En la **Tabla 1** se presentan los rendimientos y puntos de fusión correspondientes a cada compuesto. De la familia de azachalconas sintetizadas, cuatro de ellas aún no han sido reportadas en la literatura.

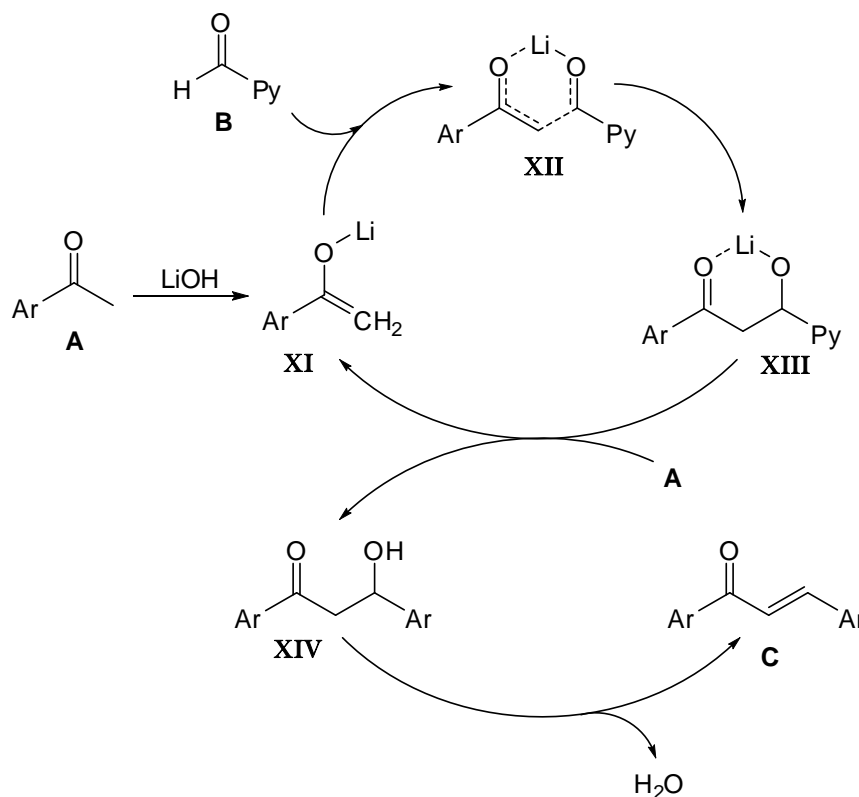
Tabla 1. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos **1a-1g**.

| Compuesto | R | Experimental | | Literatura | |
|-----------|------|--------------|-----------|-------------------|-----------|
| | | Rendimiento | p.f. (°C) | Rendimiento | p.f. (°C) |
| 1a | -H | 92% | 59-60 | 78% ⁷¹ | 60-61 |
| 1b | -Me | 85% | 60-61 | 69% ⁷² | 67-68 |
| 1c | -Br | 95% | 81-82 | --- | --- |
| 1d | -OMe | 82% | 66-67 | 63% ⁷² | 71-72 |
| 1e | -Ph | 88% | 138-139 | --- | --- |
| 1f | -I | 88% | 100-101 | --- | --- |
| 1g | -CN | 92% | 179-180 | --- | --- |

El mecanismo propuesto para la condensación Claisen-Schmidt catalizada por LiOH se muestra en el **Esquema 31**. El primer paso de la reacción involucra la extracción de un protón ácido en **A** por el LiOH, que genera el enolato de litio **XI**. La coordinación del catión Li⁺ con el oxígeno del grupo carbonilo en el aldehído forma un estado de transición cíclico de seis miembros (**XII**) e incrementa la electrofilia del carbonilo en el aldehído, haciéndolo más susceptible a un ataque nucleofílico de una manera intramolecular, formando el anión aldolato **XIII**. El anión aldolato subsecuentemente abstrae el protón α de **A** y genera el enolato **XI** para completar el ciclo catalítico. La deshidratación del aldol **XIV** resulta en la formación de la chalcona **C**.⁷⁰

⁷¹Bakó, T.; Bakó, P.; Keglevich, G.; Báthori, N.; Czugler, M.; Tatai, J.; Novák, T.; Parlaghc, G.; Tóked, L. *Tetrahedron: Asymm.* **2003**, *14*, 1917.

⁷²Downs, L. E.; Wolfe, D. M.; Schreiner, P. R. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 235.



Esquema 31. Mecanismo de la condensación Claisen-Schmidt catalizada por LiOH.

La caracterización de todos los compuestos se llevó a cabo mediante las técnicas espectroscópicas convencionales como IR, EM, RMN de ^1H y RMN de ^{13}C .

Los espectros en el infrarrojo de los compuestos **1a-1f** muestran de manera general las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ entre 3000 y 3100 cm^{-1} , se observa también una banda fina de intensidad media entre 1658 y 1664 cm^{-1} correspondiente a la vibración $\nu(\text{C=O})$, mientras que alrededor de 1550 cm^{-1} se observan las bandas que corresponden a las vibraciones $\nu(\text{C=C})$. En la **Figura 12** se presenta como ejemplo el espectro en el infrarrojo del compuesto **1g**, en donde se puede apreciar la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C=O})$ en 1664 cm^{-1} y un grupo de bandas en la región de 3088 a 2996 cm^{-1} características de la absorción del enlace $\text{Csp}^2\text{-H}$, adicionalmente para este compuesto se observa una banda fina de mediana intensidad en 2229 cm^{-1} correspondiente a la vibración del triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$.

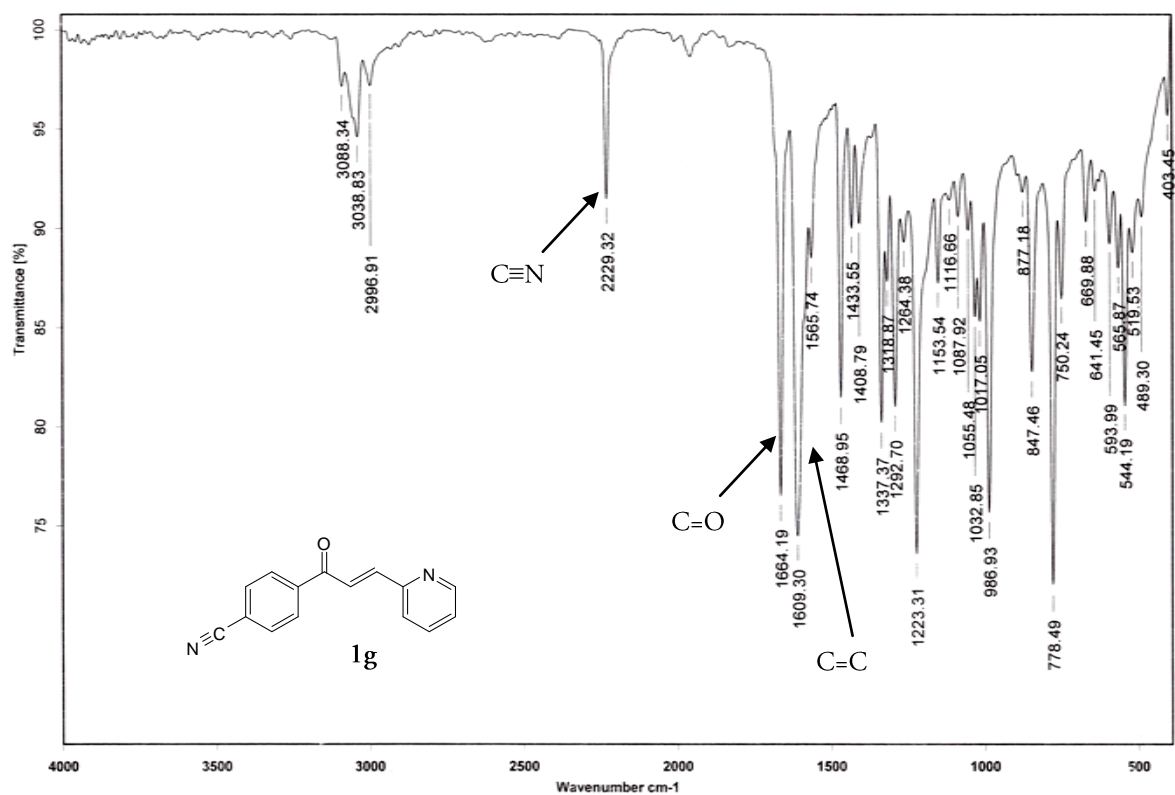


Figura 12. Espectro de IR del compuesto **1g**.

En la **Tabla 2** se resumen los datos más relevantes tomados de los espectros en el infrarrojo correspondientes a los compuestos **1a-1g**.

Tabla 2. Datos en el infrarrojo de los compuestos **1a-1g**, $\nu(\text{cm}^{-1})$.

| Compuesto | R | $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ | $\nu(\text{C=O})$ | $\nu(\text{C=C})$ |
|-----------|------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| 1a | -H | 3050 | 1663 | 1576 |
| 1b | -Me | 3050 | 1658 | 1581 |
| 1c | -Br | 3046 | 1660 | 1581 |
| 1d | -OMe | 3052 | 1659 | 1584 |
| 1e | -Ph | 3062 | 1660 | 1577 |
| 1f | -I | 3048 | 1661 | 1578 |
| 1g | -CN | 3038 | 1664 | 1566 |

La espectrometría de masas se realizó utilizando la técnica de impacto electrónico (IE^+). En los espectros obtenidos se observó que los compuestos sintetizados presentan el mismo patrón de fragmentación. En todos los casos se aprecia el pico perteneciente al ión molecular $[M]^{++}$ que confirma el peso molecular esperado para cada compuesto. El pico base se forma por la pérdida del fragmento $[-HCO]$ (29 unidades de *masa/carga*) a partir del ión molecular; esta pérdida es característica de compuestos carbonílicos α,β -insaturados como las chalconas.⁷³ Para el caso del compuesto **1a**, el ión molecular $[M]^{++}$ es de $m/z=209$ y el pico base de $m/z=180$. Posteriormente, se observa un pico de $m/z=132$ y otro de $m/z=104$ correspondientes a los iones fragmento $[C_8H_6ON]^+$ y $[C_7H_6N]^+$, respectivamente (**Figura 13**).

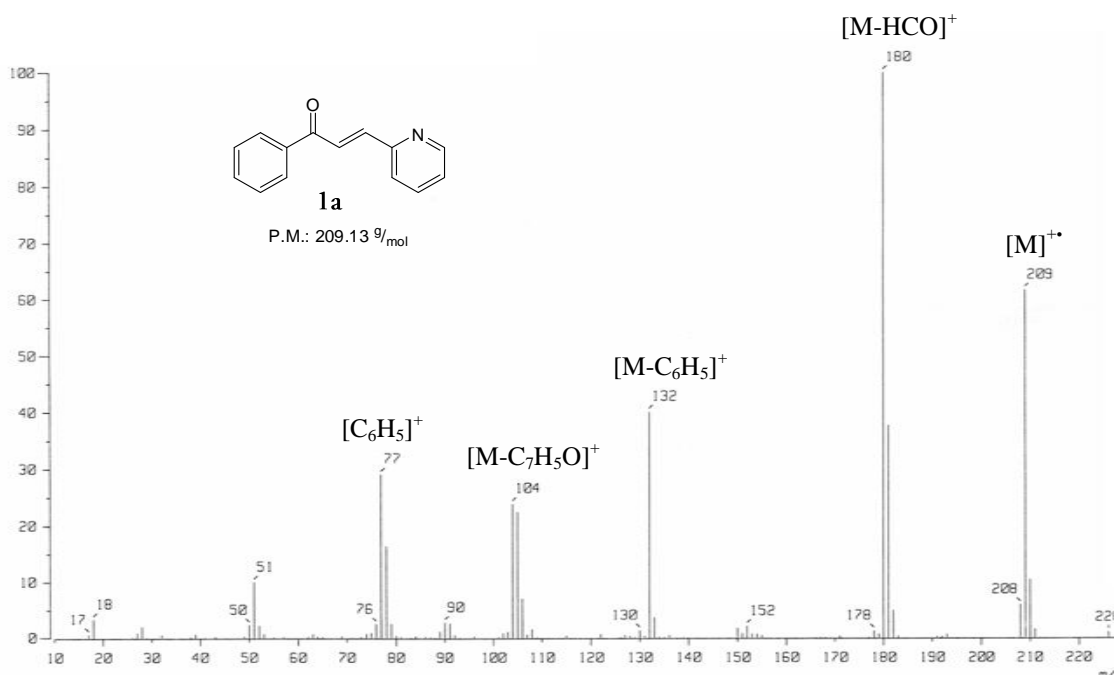


Figura 13. Espectro de Masas (IE^+) del compuesto **1a**.

En la **Tabla 3** se resumen los datos obtenidos para el pico correspondiente al ión molecular $[M]^{++}$ y su abundancia relativa, además de los datos pertenecientes al pico base correspondiente al ion fragmento $[M-HCO]^+$ para cada compuesto sintetizado.

⁷³a) Ardanaz, C. E.; Kavka, J.; Guidugli, F. H.; Favretto, D.; Traldi, P. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 139. b) Ronayne, J.; Williams, D. H.; Bowie, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4980. c) Ardanaz, C. E.; Traldi, P.; Vettori, U.; Kavka, J.; Guidugli, F. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1991**, *5*, 5.

Tabla 3. Datos de espectrometría de masas para los compuestos **1a-1g**.

| Compuesto | R | [M] ⁺⁺ (a.r.) m/z | [M-HCO] ⁺ (a.r.) m/z |
|-----------|------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1a | -H | 209 (64) | 180 (100) |
| 1b | -Me | 223 (78) | 194 (100) |
| 1c | -Br | 287 (65) 289 (63) | 258 (98) 260 (100) |
| 1d | -OMe | 239 (74) | 210 (100) |
| 1e | -Ph | 285 (60) | 256 (100) |
| 1f | -I | 335 (77) | 306 (100) |
| 1g | -CN | 234 (39) | 205 (100) |

Todos los espectros de RMN de ¹H muestran señales muy parecidas debido a la similitud estructural que presentan los compuestos. En el espectro de RMN de ¹H del compuesto **1b** (Figura 14), se observa una señal doble correspondiente al H-1 (posición 6 de la piridina) en 8.65 ppm y una señal múltiple en aproximadamente 7.25 ppm que corresponde al H-2 (posición 5 de la piridina). La señal del protón H-4 (posición 3 de la piridina) se observa como una señal doble en 7.44 ppm. En 8.09 y 7.74 ppm se observa un sistema AB que se asigna al H-7 (hidrógeno- α) y al H-6 (hidrógeno- β) respectivamente, con constantes de acoplamiento $J=15.0$ Hz, características de un doble enlace C=C con geometría *trans*.

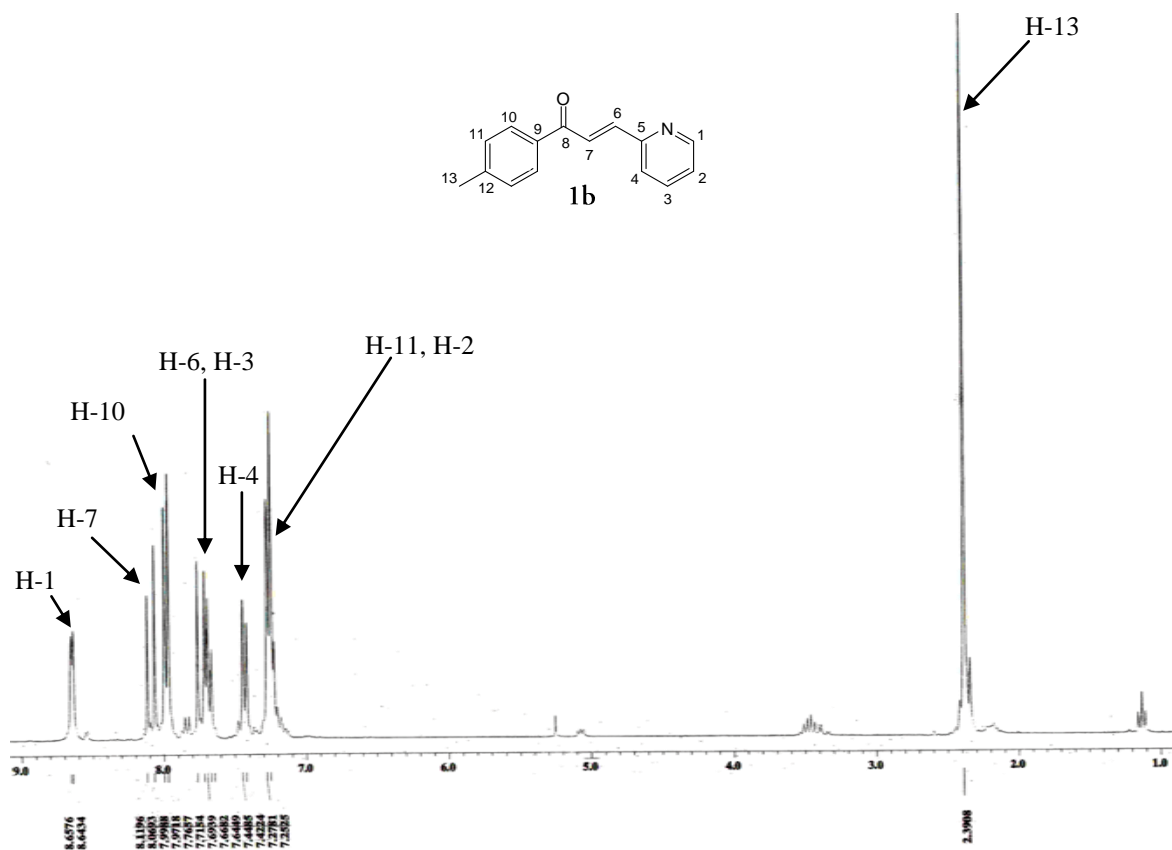
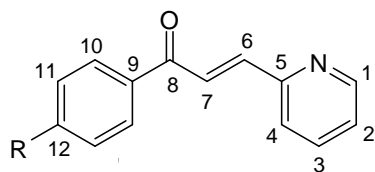


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1b** en CDCl_3 .

En la **Tabla 4** se muestran los datos de desplazamiento químico (δ) en RMN de ^1H para los compuestos **1a-1g**, así como las constantes de acoplamiento, J_{AB} , para los hidrógenos vinílicos correspondientes al sistema α,β -insaturado. Para el caso de las señales pertenecientes a los protones H-7 en **1d** y H-6 en **1f**, éstas aparecen traslapadas con las señales de los protones del anillo bencénico, por lo que no fue posible calcular las constantes de acoplamiento J_{AB} correspondientes.



(Nota: La numeración es arbitraria)

Tabla 4. Datos de RMN de ^1H para los compuestos **1a-1g** en CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$, $J(\text{Hz})$.

| Comp. | R | H-1 | H-2 | H-3 | H-4 | H-6 | H-7 | H-10 | H-11 | R |
|-----------|------|------|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|-----------|-----------|------------------------|
| 1a | -H | 8.64 | 7.23 | 7.67 | 7.56-7.41 | 7.73 $J=15.2$ | 8.08 $J=15.2$ | 8.05 | 7.56-7.41 | 7.56-7.41 |
| 1b | -Me | 8.65 | 7.28-7.22 | 7.69 | 7.43 | 7.74 $J=15.0$ | 8.09 $J=15.0$ | 7.98 | 7.28-7.22 | 2.39 |
| 1c | -Br | 8.65 | 7.24 | 7.69 | 7.55-7.42 | 7.74 $J=15.3$ | 8.09 $J=15.3$ | 8.06 | 7.55-7.42 | ----- |
| 1d | -OMe | 8.69 | 7.28 | 7.73 | 7.47 | 7.76 $J=15.6$ | -8.10 | 8.16-8.10 | 6.98 | 3.88 |
| 1e | -Ph | 8.69 | 7.28 | 7.75-7.62 | 7.48-7.38 | 7.81 $J=15.3$ | 8.17 $J=15.3$ | 8.18 | 7.75-7.62 | 7.75-7.62 7.48-7.38 |
| 1f | -I | 8.69 | 7.30 | 7.74 | 7.48 | -7.78 | 8.07 $J=15.3$ | 7.88-7.72 | 7.88-7.72 | ----- |
| 1g | -CN | 8.70 | 7.35 | 7.83-7.78 | 7.50 | 7.78 $J=15.3$ | 8.09 $J=15.3$ | 7.83-7.78 | 8.17 | ----- |

De igual manera que en RMN de ^1H , en los espectros de RMN de ^{13}C se observa un patrón característico de señales para todas las azachalconas sintetizadas. Como ejemplo se muestra el espectro del compuesto **1f** (**Figura 15**) en donde se puede apreciar en campos bajos la señal correspondiente al C-8 (carbono de carbonilo) en aproximadamente 189.6 ppm; las señales correspondientes al C-7 (carbono- α) y al C-6 (carbono- β) en 125.7 ppm y 143.2 ppm, respectivamente, lo cual indica que efectivamente se tiene un sistema carbonílico α,β -insaturado. Las señales correspondientes a los núcleos de los átomos de carbono pertenecientes a la piridina C-1, C-2, C-3, C-4 y C-5 se encuentran en 152.9, 124.6, 137.0, 124.8 y 152.9 ppm, respectivamente. Las señales de los carbonos del anillo bencénico, C-9, C-10 y C-11 aparecen en 137.0, 130.1 y 138.0 ppm, respectivamente.

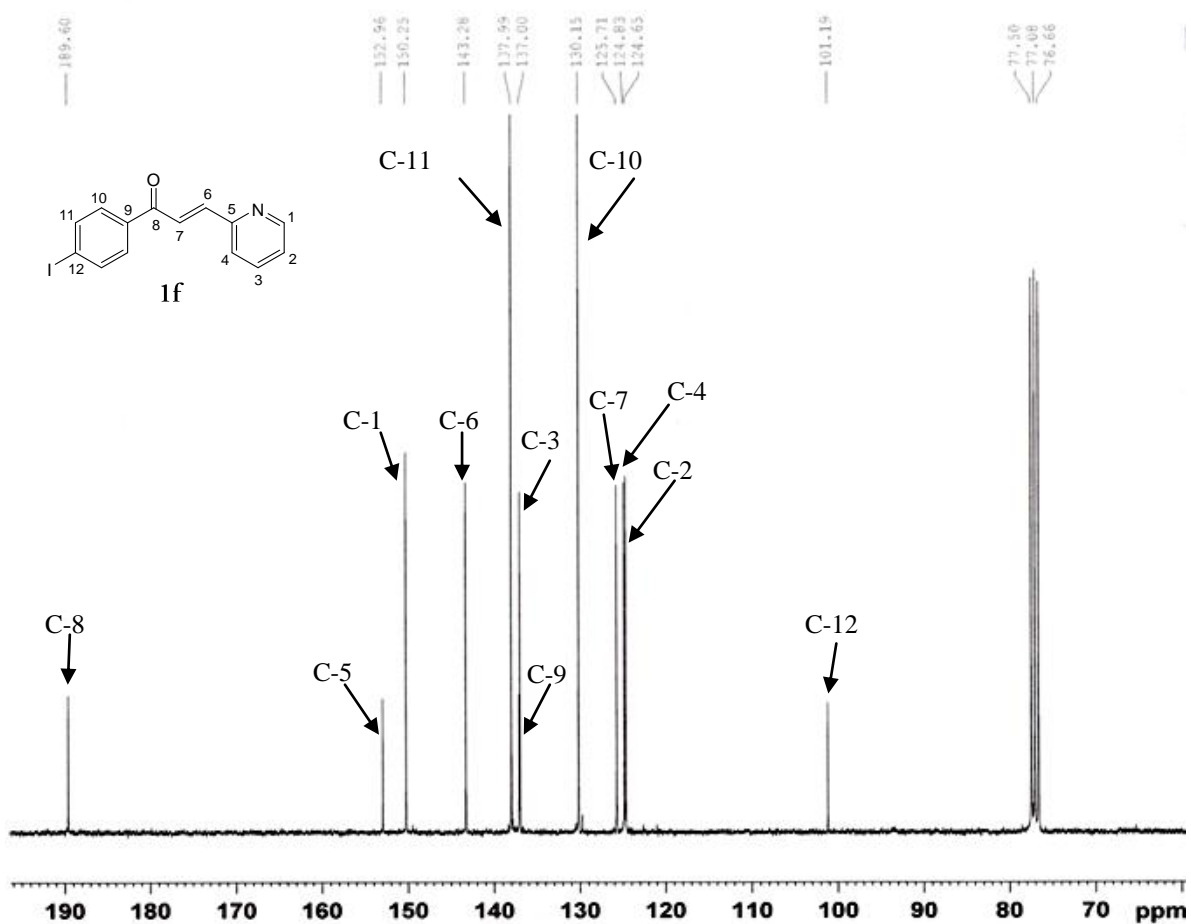
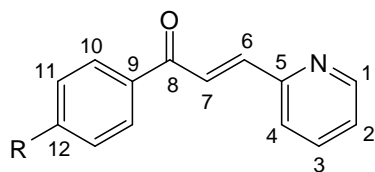


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **1f** en CDCl_3 .

En la **Tabla 5** se muestran los desplazamientos químicos (δ) en RMN de ^{13}C para los compuestos **1a-1g**.



(Nota: La numeración es arbitraria)

Tabla 5. Datos de RMN de ^{13}C para los compuestos **1a-1g** en CDCl_3 , δ (ppm).

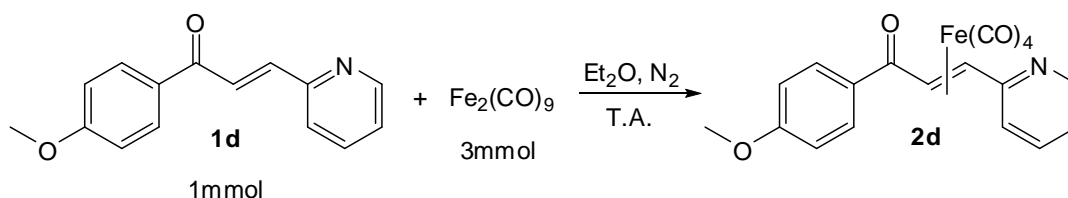
| Comp | R | C-12 | C-11 | C-10 | C-9 | C-8 | C-7 | C-6 | C-5 | C-4 | C-3 | C-2 | C-1 | R |
|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------------|
| 1a | -H | 133.2 | 128.7 | 128.8 | 137.8 | 190.5 | 125.6 | 142.9 | 153.2 | 153.2 | 136.9 | 124.5 | 150.2 | ---- |
| 1b | -Me | 144.1 | 129.0 | 129.5 | 135.4 | 190.0 | 125.6 | 142.5 | 153.4 | 125.4 | 137.0 | 124.4 | 150.2 | 21.8 |
| 1c | -Br | 133.0 | 128.5 | 128.6 | 137.7 | 190.3 | 125.4 | 142.7 | 153.0 | 125.3 | 136.8 | 124.3 | 150.0 | ---- |
| 1d | OMe | 163.7 | 113.9 | 131.2 | 130.9 | 188.7 | 125.6 | 142.0 | 153.4 | 125.5 | 137.0 | 124.4 | 150.2 | 55.6 |
| 1e | -Ph | 145.7 | 127.2 | 129.3 | 136.4 | 189.7 | 125.5 | 142.6 | 153.1 | 125.4 | 136.8 | 124.3 | 150.1 | 139.8, 127.2, 128.9, 128.2 |
| 1f | -I | 101.2 | 138.0 | 130.2 | 137.1 | 189.6 | 125.7 | 143.3 | 152.9 | 124.8 | 137.0 | 124.7 | 150.3 | ---- |
| 1g | -CN | 116.2 | 132.6 | 129.1 | 141.0 | 189.1 | 125.0 | 144.3 | 152.6 | 125.9 | 137.1 | 124.5 | 150.3 | 118.1 |

Con base en los resultados obtenidos se considera que las modificaciones realizadas a la metodología original fueron exitosas para obtener todos los ligandos en buenos rendimientos y en condiciones catalíticas al emplear $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Este procedimiento involucra condiciones suaves de reacción y se pueden emplear acetofenonas con diferentes grupos funcionales. Asimismo, el uso de aldehídos que contienen anillos heterociclos abre la posibilidad de sintetizar ligandos con un grado mayor de funcionalización.

4.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS η^2 -[Fe(CO)₄] DE 1-ARIL-3-(2-PIRIDIN)-2E-PROPEN-1-ONAS

Una vez sintetizados y caracterizados los ligantes α,β -insaturados, se comenzó la siguiente etapa de la estrategia sintética, de este modo y con el propósito de establecer una metodología general de síntesis de los nuevos complejos η^2 y/o η^4 de las cetonas α,β -insaturadas, se realizaron diversos experimentos para encontrar las mejores condiciones de reacción, evaluando diferentes parámetros como número de equivalentes de Fe₂(CO)₉, tiempo de reacción y método de activación del complejo de hierro precursor.

Se escogió como ligante modelo al compuesto **1d** y la reacción se llevó a cabo con un exceso de Fe₂(CO)₉, en éter etílico anhidro bajo atmósfera de N₂, a temperatura ambiente, durante un tiempo de 6 horas y con agitación magnética (**Esquema 32**). La relación estequiométrica Ligante/[Fe] se fijó de acuerdo a la metodología previamente informada en la literatura,⁷⁴ en donde se indica que un exceso de Fe₂(CO)₉ favorece rendimientos altos en la reacción de coordinación.



Esquema 32. Síntesis del complejo η^2 -[Fe(CO)₄] de 1-(*p*-metoxifenil)3-(2-piridin)-2E-propen-1-ona con exceso de Fe₂(CO)₉.

Inicialmente, la mezcla de reacción muestra una coloración ligeramente amarilla y se observa que el nonacarbonildihierro suspendido en la disolución. Conforme transcurre el tiempo de la reacción, se observa que la disolución toma una coloración naranja y la cantidad de Fe₂(CO)₉ disminuye. Al concluir el tiempo de reacción, la mezcla presenta una coloración café intensa con un precipitado del mismo color y aún se logra observar Fe₂(CO)₉ suspendido en la disolución. La mezcla de reacción se filtró por una columna de celita para eliminar las sales de hierro formadas y posteriormente se llevó a cabo la purificación del producto mediante una cromatografía en placa preparativa de gel de sílice, aislando el complejo **2d** como un sólido de color naranja en un rendimiento del 28%.

⁷⁴Thomas, S. E.; Danks, T. N.; Rakshit, D. *Philos. Trans. R. Soc. London A*. **1988**, 326, 611.

Para mejorar el rendimiento de la reacción se redujo el tiempo de reacción de 6 a 3 horas, pues se observó que el complejo es poco estable en disolución y conforme transcurre el tiempo se observa la formación de un precipitado café, posiblemente generado por la descomposición del mismo. La reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina (CCF), encontrándose que este tiempo era suficiente para que la cetona α,β -insaturada reaccionara por completo. Con esta nueva reacción se logró nuevamente aislar el complejo esperado pero ahora en un rendimiento del 46%, por lo que se observó que la disminución en el tiempo de reacción mejora sustancialmente la obtención del complejo.

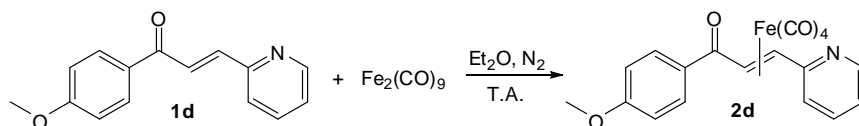
Debido a que el rendimiento de la reacción aún era bajo, se planteó usar ultrasonido como fuente de energía para incrementar la formación de la especie $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ en solución. La relación molar de los reactivos para esta nueva reacción fue la misma, 1:3; así como las condiciones empleadas (éter etílico como disolvente y bajo atmósfera de N_2). La reacción se fue monitoreando mediante CCF cada 10 minutos hasta llegar a un tiempo de 1h. Sin embargo, desde los primeros minutos se observa la formación de varios productos colaterales y en esta ocasión la disolución toma una coloración verde cada vez más intensa debido a la formación de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Aunque es conocido que este complejo puede también emplearse como reactivo en la coordinación a sistemas diénicos, es menos reactivo y es necesario emplear métodos químicos para favorecer la descoordinación de una unidad de monóxido de carbono.

Al llevar a cabo la purificación del producto deseado, éste se obtiene en un rendimiento menor al 10%, por lo que el uso de ultrasonido como una fuente de energía alterna para la obtención del complejo $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ en este caso resultó ineficiente.

Posteriormente se llevó a cabo una nueva reacción, en esta ocasión reduciendo a la mitad la cantidad de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ empleada (1.5 mmol). La reacción se realizó en éter etílico anhidro, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N_2 manteniendo en todo momento agitación constante. Transcurridas las 3 horas de reacción, la disolución resultante presentó una coloración naranja y se observó que el nonacarbonildihierro se consumía por completo. Al llevar a cabo la purificación del complejo $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ de 1-(*p*-metoxifenil)3-(2-piridin)-2*E*-propen-1-ona (**2d**) mediante cromatografía en placa preparativa se logró aislar el producto en un rendimiento del 85%.

En la **Tabla 6** se muestra un resumen de los resultados obtenidos al evaluar las diferentes condiciones de reacción para la síntesis de **2d**.

Tabla 6. Condiciones de reacción y rendimientos obtenidos en la síntesis de **2d**

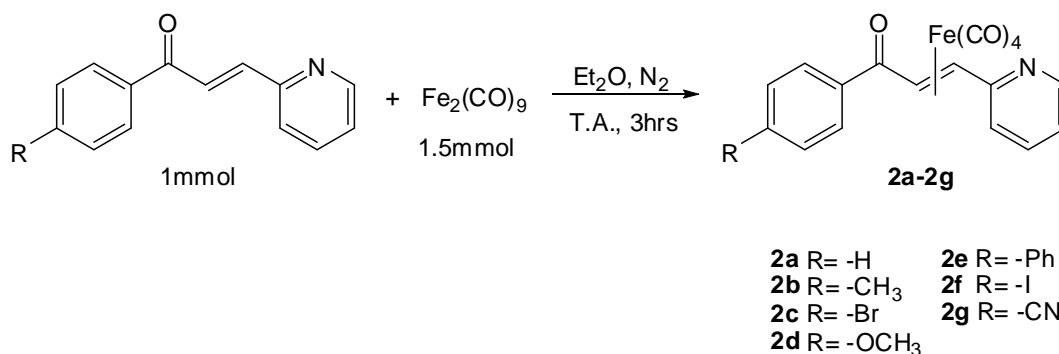


| Reacción | $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ | Tiempo | Rendimiento |
|----------|------------------------------|---------|-------------|
| 1 | 3mmol | 6 horas | 28% |
| 2 | 3mmol | 3 horas | 46% |
| 3* | 3mmol | 1 horas | <10% |
| 4 | 1.5mmol | 3 horas | 85% |

Condiciones de reacción: 1 mmol de **1d**, Et_2O anhidro, atmosfera de N_2 .

*La reacción se llevó a cabo haciendo uso de ultrasonido.

La síntesis de los demás complejos η^2 -[Fe(CO)₄] de 1-aryl-3-(2-piridin)-2E-propen-1-onas, los cuales no sido han previamente reportados en la literatura, se llevó a cabo empleando las condiciones con las que se obtuvo el mejor rendimiento en la síntesis de **2d** (**Esquema 33**).



Esquema 33. Síntesis de los complejos η^2 -[Fe(CO)₄] de azachalconas.

La reacción se monitoreó mediante cromatografía en capa fina, encontrando en todos los casos que después de 3 horas de agitación a temperatura ambiente se obtiene la formación de los complejos en excelentes rendimientos.

Todos los complejos η^2 -[Fe(CO)₄] obtenidos son sólidos que presentan una coloración naranja intensa y funden con descomposición. En la **Tabla 7** se presentan los rendimientos y las temperaturas de descomposición de los complejos **2a-2g**.

Tabla 7. Rendimientos y puntos de descomposición de los compuestos **2a-2g**.

| Compuesto | R | Rendimiento | P. desc. (°C) |
|-----------|------|-------------|---------------|
| 2a | -H | 79% | 75-80 |
| 2b | -Me | 89% | 80-85 |
| 2c | -Br | 87% | 80-85 |
| 2d | -OMe | 85% | 85-90 |
| 2e | -Ph | 82% | 65-75 |
| 2f | -I | 83% | 75-80 |
| 2g | -CN | 84% | 90-95 |

Para explicar la selectividad en la reacción de coordinación de estos ligantes hacia el Fe₂(CO)₉, estos compuestos se pueden ver como un sistema de conjugación cruzada formado por el fragmento aril acilio y la cetona α,β -insaturada conjugada al anillo de la piridina (**Figura 16**).

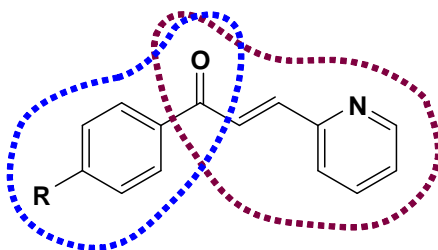


Figura 16. Modelo de conjugación cruzada.

Esto implica que la transmisión de los efectos electrónicos debidos a los sustituyentes en posición 4 en el anillo bencénico, sólo afectan de forma directa al grupo carbonilo de la cetona; por otro lado, el sistema α,β -insaturado únicamente siente el efecto del anillo piridínico, el cual se considera como un anillo π -electrodeficiente. Bajo esta premisa se puede considerar que el doble enlace C=C que forma parte del sistema α,β -insaturado se encuentra deficiente en densidad

electrónica, favoreciendo una mejor interacción enlazante con el fragmento organometálico $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$,⁷⁵ lo que explica la selectividad en la reacción de coordinación en la que únicamente se obtiene el complejo η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, en lugar del complejo η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ correspondiente.

La caracterización de todos los compuestos se llevó a cabo mediante las técnicas espectroscópicas convencionales como IR, EM, RMN de ^1H y RMN de ^{13}C y en el caso del complejo **2a** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X y de esta manera se confirmó su estructura.

Los espectros en el infrarrojo de **2a-2g** muestran, de manera general para todos los compuestos, cuatro bandas de absorción en la región de 2091 a 1980 cm^{-1} debidas a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{metálico}})$. Por ejemplo, para el caso del complejo **2a**, estas bandas de absorción se observan en 2090 , 2067 , 2009 y 1976 cm^{-1} (**Figura 17**).

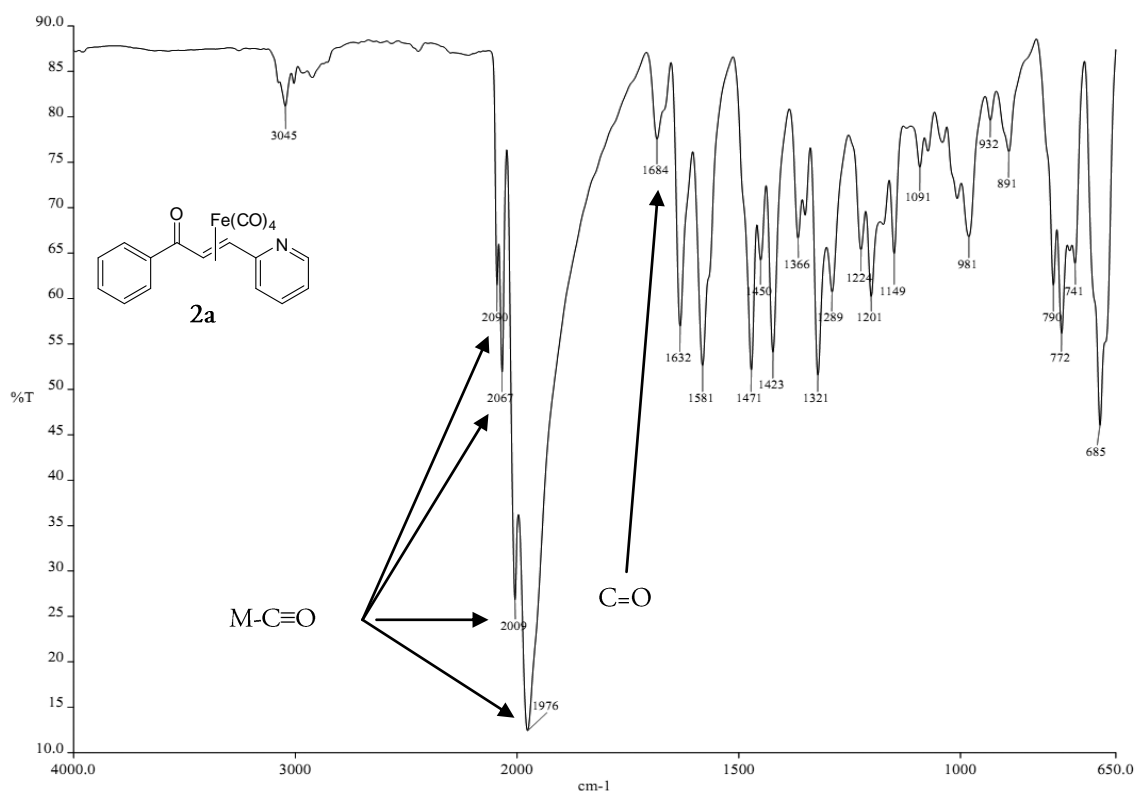
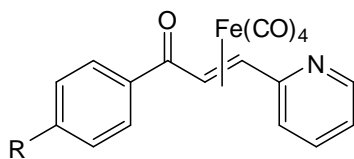


Figura 17. Espectro de IR del compuesto **2a**.

⁷⁵Moulton, B. E.; Duhme-Klair, A. K.; Fairlamb, I. J. S.; Lynam, J. M.; Whitwood, A. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 6354.

Cabe mencionar que la banda debida a la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ de cetona aún se observa en los espectros de IR correspondientes a los complejos $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, la cual para el caso del compuesto **2a** se aprecia como una señal de baja intensidad desplazada únicamente 21 cm^{-1} hacia frecuencias mayores con respecto a la señal observada para la cetona α,β -insaturada sin coordinar correspondiente, observándose ahora en 1684 cm^{-1} .

Como se esperaba, debido a la deficiencia electrónica del doble enlace $\text{C}=\text{C}$, los datos obtenidos de la espectroscopia de IR nos indican que el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$ sólo se encuentra coordinado al enlace $\text{C}=\text{C}$ y que el grupo $\text{C}=\text{O}$ del ligante no toma parte en la reacción de coordinación, lo que confirmó la obtención únicamente de los complejos $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ de azachalconas (**Figura 18**).



R= -H, -CH₃, -Br, -OCH₃, -Ph, -I, -CN

Figura18. Complejos $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ de azachalconas sintetizados.

En la **Tabla 8** se resumen los datos más relevantes tomados de la espectroscopia de IR para los compuestos **2a-2g**.

Tabla 8. Datos en el infrarrojo para los compuestos **2a-2g**, $\nu(\text{cm}^{-1})$.

| Compuesto | R | $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ | $\nu(\text{C}=\text{O})$ |
|-----------|------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 2a | -H | 3045 | 2090, 2067, 2009, 1976 | 1684 |
| 2b | -Me | 3040 | 2089, 2065, 2010, 1980 | 1681 |
| 2c | -Br | 3060 | 2091, 2066, 1985 | 1685 |
| 2d | -OMe | 3009 | 2091, 2064, 2012, 1980 | 1661 |
| 2e | -Ph | 3040 | 2089, 2068, 2010, 1983 | 1626 |
| 2f | -I | 3059 | 2091, 2066, 2010, 1982 | 1686 |
| 2g | -CN | 3042 | 2099, 2071, 2016, 1988 | 1664 |

En la espectrometría de masas, utilizando la técnica de bombardeo rápido de átomos (FAB⁺; Fast Atom Bombardment), se observa el pico del ión $[M+1]^+$. Además se observan cuatro pérdidas sucesivas de 28 unidades de *masa/carga*, debidas a la disociación de los cuatro carbonilos metálicos, dando como resultado los iones fragmento $[(M+1)-(CO)]^+$, $[(M+1)-2(CO)]^+$, $[(M+1)-3(CO)]^+$, $[(M+1)-4(CO)]^+$, respectivamente. También se observa el ión fragmento $[(M+1)-\{Fe(CO)_4\}]^+$ debido a la subsecuente pérdida del átomo de hierro.

En la **Figura 19** se muestra como ejemplo el espectro de masas del compuesto **2b**, en donde se puede observar el pico del ión $[M+1]^+$ de $m/z = 392$ y las cuatro pérdidas sucesivas de 28 unidades para dar los picos de los iones fragmento $[(M+1)-(CO)]^+$, $[(M+1)-2(CO)]^+$, $[(M+1)-3(CO)]^+$, $[(M+1)-4(CO)]^+$ de $m/z = 363$, 336 , 307 y 280 , respectivamente.

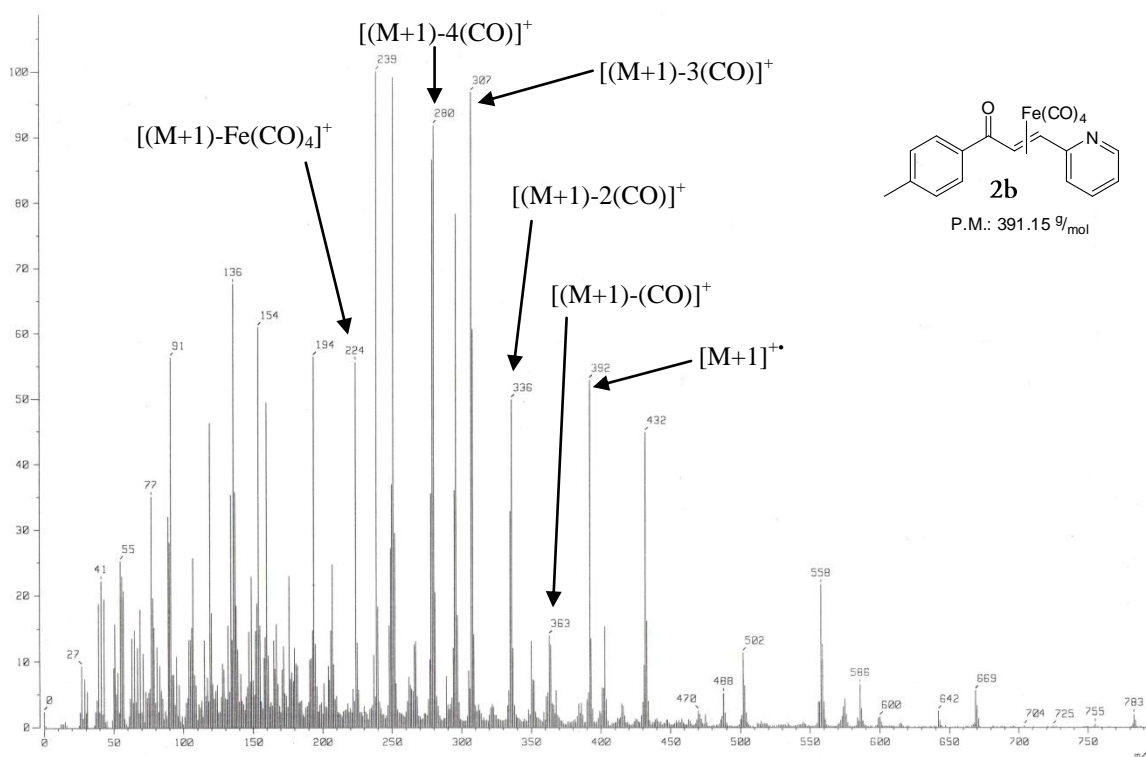


Figura 19. Espectro de Masas (FAB⁺) del compuesto **2b**.

En la **Tabla 9** se muestran los datos obtenidos para el pico correspondiente al ión $[M+1]^{+}$ y su abundancia relativa, además de los datos correspondientes al ión fragmento $[(M+1)-\{Fe(CO)_4\}]^+$ observados para los compuestos **2a-2g**.

Tabla 9. Datos de espectrometría de masas para los compuestos **2a-2g** expresados en m/z (a.r.).

| Comp. | R | $[M+1]^{+}$ | $[(M+1)-CO]$ | $[(M+1)-2CO]$ | $[(M+1)-3CO]$ | $[(M+1)-4CO]$ | $[(M+1)-\{Fe(CO)_4\}]$ |
|-----------|-----|---------------------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| 2a | -H | 378 (31) | 349 (10) | 321 (29) | 293 (67) | 265 (70) | 210 (45) |
| 2b | -Me | 392 (53) | 363 (14) | 335 (32) | 307 (96) | 279 (86) | 224 (57) |
| 2c | -Br | 456 (13) 458(12) | ----- | 400 (20) 402 (21) | 371 (44) 373 (46) | 343 (58) 345 (60) | 288 (22) 290 (26) |
| 2d | OMe | 408 (29) | 380 (10) | 352 (37) | 323 (100) | 295 (92) | 240 (43) |
| 2e | -Ph | 454 (06) | 426 (5) | 398 (10) | 370 (32) | 342 (54) | 286 (34) |
| 2f | -I | 504 (10) | 475 (7) | 448 (18) | 419 (32) | 391 (60) | 336 (21) |
| 2g | -CN | 403 (06) | 375 (10) | 347 (11) | 319 (21) | 291 (34) | 235 (46) |

Los espectros de RMN de 1H de los compuestos **2a-2g** muestran desplazamientos químicos muy parecidos debido a la similitud estructural entre ellos. Sus espectros de RMN de 1H muestran las señales correspondientes a los protones olefínicos que se encuentran hacia campos altos con respecto a las del ligante, lo que indica que efectivamente el doble enlace $C=C$ se encuentra coordinado al fragmento $[Fe(CO)_3]$.

Por ejemplo, para el compuesto **2d** la señal del protón α al grupo carbonilo (H-7) aparece en 4.98 ppm, mientras que en 5.51 ppm se observa la señal correspondiente al protón β al grupo carbonilo (H-6) (**Figura 20**). Las constantes de acoplamiento, J_{AB} , para los protones olefínicos al pasar de las chalconas a los complejos $\eta^2-[Fe(CO)_4]$ disminuyen marcadamente de 15 a 10 Hz aproximadamente, lo cual indica una disminución en ángulo diedro H6-C6-C7-H7 como resultado de la coordinación del doble enlace $C=C$ al fragmento organometálico.

Por otra parte, las señales de los protones H-1, H-2, H-3 y H-4 del anillo piridínico aparecen en 8.37, 7.02, 7.59 y 7.43 ppm, respectivamente. El desplazamiento químico de los protones del grupo metoxilo se observa en 3.90 ppm, mientras que las señales de los protones H-10 y H-11 del anillo bencénico aparecen

en 7.02 y 8.20 ppm, respectivamente. Esta asignación se corroboró haciendo uso de un experimento de correlación heteronuclear HETCOR.

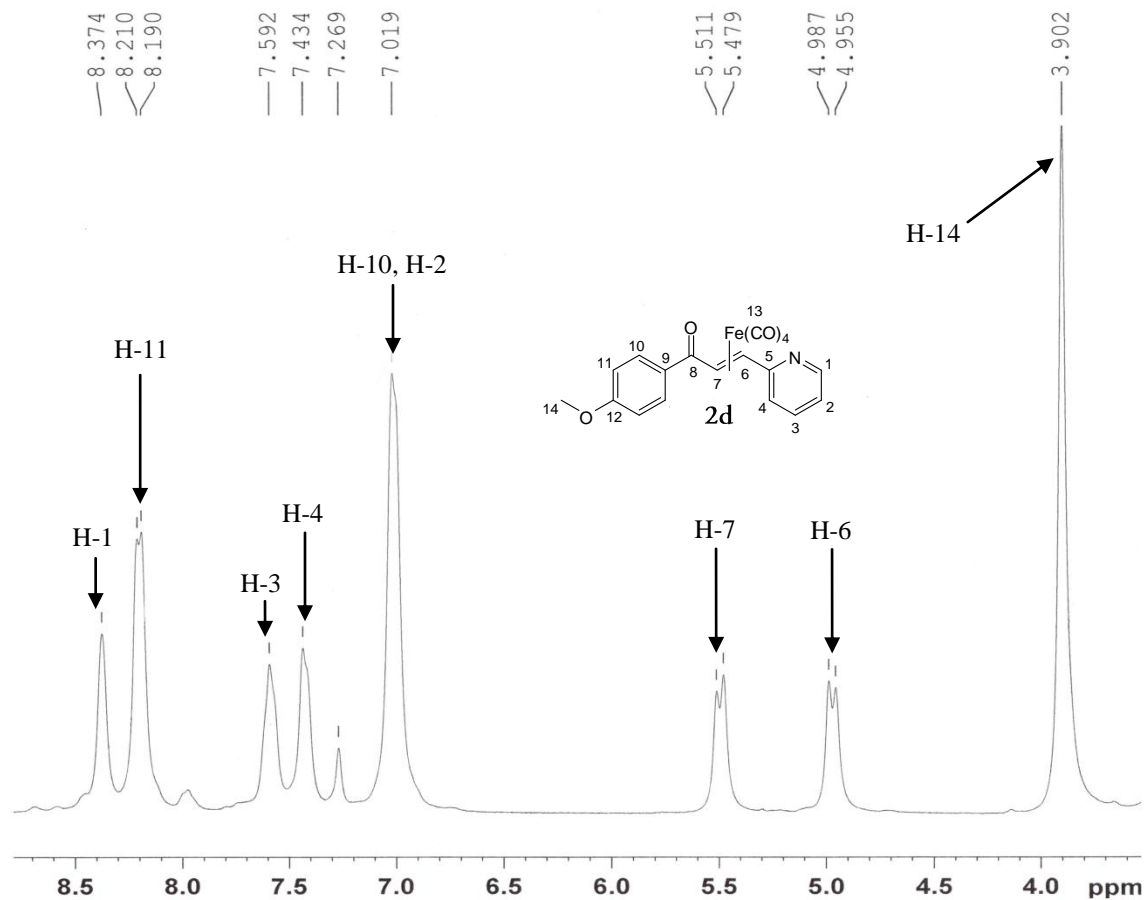
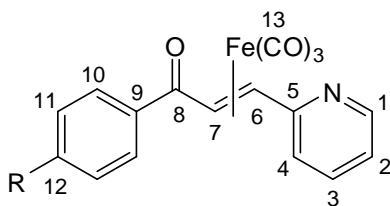


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2d** en CDCl_3 .

En la **Tabla 10** se muestran los datos de desplazamiento químico (δ) en RMN de ^1H para los complejos **2a-2g**, así como las constantes de acoplamiento, J_{AB} , de los protones olefínicos.



(Nota: La numeración es arbitraria)

Tabla 10. Datos de RMN de ^1H para los compuestos **2a-2g** en CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz).

| Comp. | R | H-1 | H-2 | H-3 | H-4 | H-6 | H-7 | H-10 | H-11 | R |
|-----------|-----|------|------|-----------|-----------|------------------|------------------|-----------|-----------|-------------------------|
| 2a | -H | 8.34 | 6.98 | 7.52 | 7.40 | 4.95 | 5.48 | 7.52 | 7.52 | 7.52 |
| 2b | -Me | 8.34 | 6.98 | 7.54 | 7.38 | 4.95 | 5.47 | 7.28 | 8.07 | 2.40 |
| 2c | -Br | 8.37 | 7.04 | 7.67 | 7.44 | 4.95 $J=10.5$ | 5.43 $J=10.5$ | 7.67 | 8.06 | ----- |
| 2d | OMe | 8.37 | 7.01 | 7.59 | 7.43 | 4.98 | 5.51 | 7.01 | 8.20 | 3.89 |
| 2e | -Ph | 8.38 | 7.03 | 7.77-7.64 | 7.48-7.43 | 4.99 $J=10.5$ | 5.54 $J=10.5$ | 8.28 | 7.77-7.64 | 127.2 128.7 128.2 |
| 2f | -I | 8.37 | 7.03 | 7.60 | 7.43 | 4.95 $J=10.2$ | 5.42 $J=10.2$ | 7.89-7.80 | 7.89-7.80 | ----- |
| 2g | -CN | 8.37 | 7.12 | 7.62 | 7.47 | 4.96 $J=10.2$ | 5.42 $J=10.2$ | 8.13 | 7.78 | ----- |

De igual manera que en RMN de ^1H , los espectros de RMN de ^{13}C muestran señales muy parecidas para todos los complejos $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ sintetizados. De manera general, se observa en campo bajo la señal correspondiente a los carbonilos metálicos (C-13) en aproximadamente 206 ppm, mientras que la señal correspondiente al carbono carbonílico libre (C-8) se observa alrededor de 195ppm, esto nuevamente confirma que el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ no se encuentra coordinado al enlace $\text{C}=\text{O}$ del ligante. En la **Figura 22** se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **2d** en donde se aprecian estas señales en 206.6 ppm y 198.8 ppm, respectivamente.

Las señales correspondientes al carbono- α (C-7) y al carbono- β (C-6) se observan desplazadas hacia campos altos ($\Delta\delta \approx 76$ ppm y $\Delta\delta \approx 85$ ppm) con respecto a las observadas en el ligante libre, apareciendo en 49.7 ppm y 57.0 ppm

respectivamente, lo que corrobora la coordinación al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Las señales correspondientes al anillo de la piridina y al anillo bencénico se asignaron haciendo uso del experimento de correlación heteronuclear HETCOR.

En la **Figura 21** se muestra como ejemplo el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **2d**, así como la asignación para cada una de las señales presentes en dicho espectro.

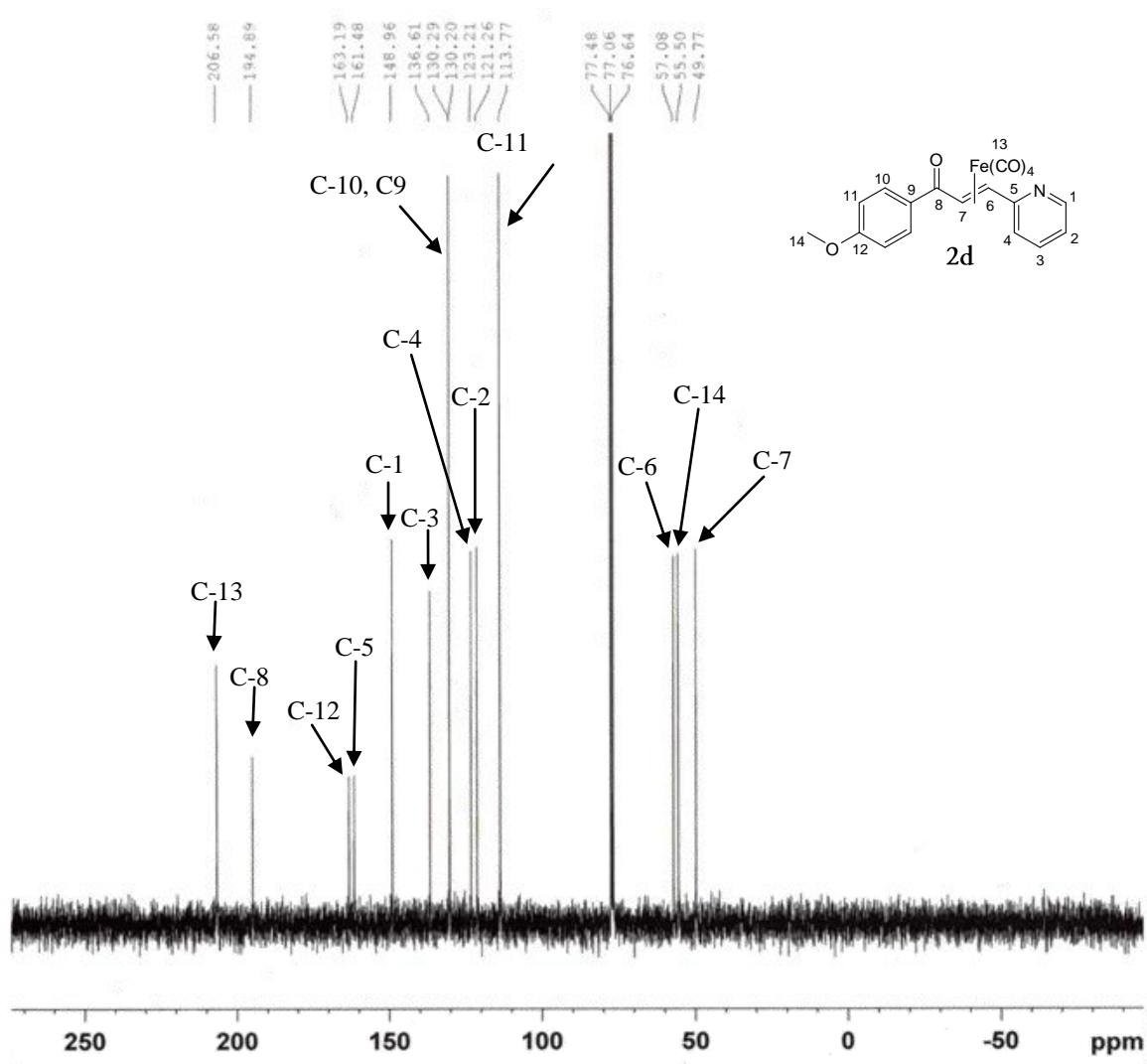
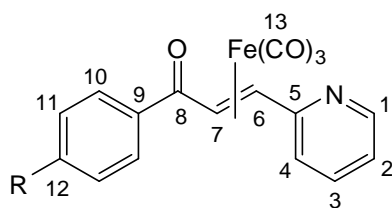


Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **2d** en CDCl_3 .

De igual manera, en RMN de ^{13}C todos los complejos η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ sintetizados presentan señales muy parecidas. En la **Tabla 11** se muestran los datos de desplazamiento químico (δ) en RMN de ^{13}C más relevantes para los compuestos **2a-2g**.



(Nota: La numeración es arbitraria)

Tabla 11. Datos de RMN de ^{13}C para los compuestos **2a-2g** en CDCl_3 , $\delta(\text{ppm})$.

| Comp. | R | C-13 | C-12 | C-11 | C-10 | C-9 | C-8 | C-7 | C-6 | C-5 | C-4 | C-3 | C-2 | C-1 |
|-----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2a | -H | 206.3 | 132.6 | 128.0 | 128.6 | 137.4 | 196.2 | 49.8 | 56.9 | 161.3 | 123.1 | 136.6 | 121.3 | 149.0 |
| 2b | -Me | 206.4 | 143.3 | 128.1 | 129.2 | 134.6 | 195.8 | 49.9 | 57.0 | 161.4 | 123.1 | 136.5 | 121.2 | 148.9 |
| 2c | -Br | 206.1 | 132.2 | 129.6 | 131.9 | 128.1 | 195.1 | 49.4 | 56.8 | 161.1 | 123.3 | 136.7 | 121.5 | 149.0 |
| 2d | -OMe | 206.5 | 163.1 | 113.7 | 130.2 | 130.2 | 194.8 | 49.7 | 57.0 | 161.4 | 123.1 | 136.5 | 121.1 | 148.9 |
| 2e | -Ph | 206.4 | 145.3 | 127.3 | 129.0 | 136.2 | 195.8 | 49.9 | 57.0 | 161.4 | 123.2 | 138.8 | 121.4 | 149.0 |
| 2f | -I | 206.1 | 100.4 | 137.9 | 129.3 | 137.9 | 195.4 | 49.4 | 56.8 | 161.1 | 123.3 | 136.7 | 121.5 | 149.0 |
| 2g | -CN | 205.7 | 115.8 | 132.7 | 126.9 | 139.3 | 194.5 | 49.4 | 56.6 | 160.8 | 123.6 | 136.7 | 121.9 | 149.5 |

Para el caso del complejo **2a** se confirmó su estructura mediante difracción de rayos-X de monocristal (**Figura 22**). La proyección ORTEP muestra que el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ efectivamente se encuentra coordinado de forma η^2 a los carbonos C-6 y C-7; la geometría alrededor del átomo de hierro es una bipirámide trigonal en donde el ligante ocupa una de las posiciones ecuatoriales. La distancia del enlace C-6 y C-7 se encuentra dentro del intervalo de los valores típicos de un doble enlace π -coordinado. Se observa también que el átomo de nitrógeno en el anillo de piridina se encuentra opuesto al grupo carbonilo, debido posiblemente a las repulsiones electrostáticas entre ambos grupos.

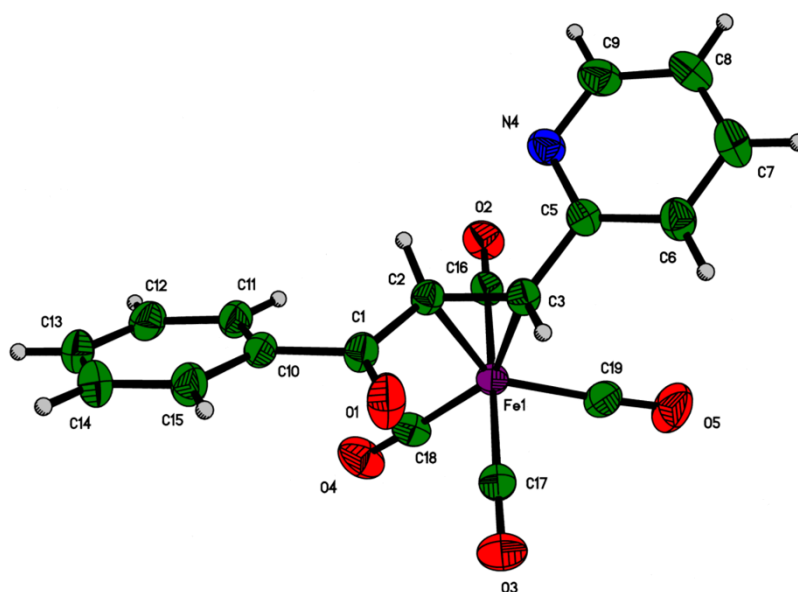


Figura 22. Proyección tipo ORTEP del complejo 2a.

En la **Tabla 12** se resumen los parámetros más relevantes obtenidos de la difracción de rayos-X para el complejo **2a**, así como los datos cristalográficos mostrados en la **Tabla 13**.

Tabla 12. Parámetros de enlace seleccionados para **2a**.

| Distancias de enlace (Å) | | | | | |
|--------------------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| Fe1-C2 | 2.110(2) | Fe1-C19 | 1.807(2) | O5-C19 | 1.134(3) |
| Fe1-C3 | 2.124(2) | O1-C1 | 1.220(2) | C1-C2 | 1.478(2) |
| Fe1-C16 | 1.825(2) | O2-C16 | 1.126(2) | C2-C3 | 1.412(2) |
| Fe1-C17 | 1.829(2) | O3-C17 | 1.125(3) | C1-C10 | 1.498(2) |
| Fe1-C18 | 1.804(2) | O4-C18 | 1.139(2) | C3-C5 | 1.478(2) |
| Ángulos de enlace (°) | | | | | |
| C18-Fe1-C19 | 116.34(10) | C16-Fe1-C2 | 88.37(7) | O1-C1-C10 | 119.50(17) |
| C18-Fe1-C16 | 87.77(8) | C17-Fe1-C2 | 94.26(8) | C2-C1-C10 | 118.89(15) |
| C19-Fe1-C16 | 90.18(9) | C18-Fe1-C3 | 146.79(9) | C3-C2-C1 | 120.70(15) |
| C18-Fe1-C17 | 89.79(9) | C19-Fe1-C3 | 96.81(9) | C3-C2-Fe1 | 71.04(10) |
| C19-Fe1-C17 | 89.15(9) | C16-Fe1-C3 | 94.37(7) | C1-C2-Fe1 | 111.39(12) |
| C16-Fe1-C17 | 176.87(8) | C17-Fe1-C3 | 88.75(8) | C2-C3-C5 | 123.66(16) |
| C18-Fe1-C2 | 108.18(8) | C2-Fe1-C3 | 38.97(6) | C2-C3-Fe1 | 69.99(10) |
| C19-Fe1-C2 | 135.36(9) | O1-C1-C2 | 121.61(16) | C5-C3-Fe1 | 115.19(11) |

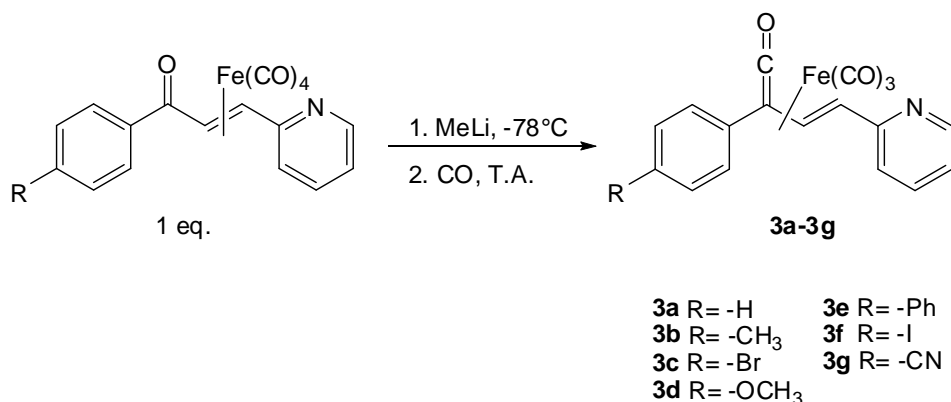
Tabla 13. Datos cristalográficos del complejo 2a.

| Compuesto | 2a | |
|--|--|--------------|
| Fórmula | C ₁₈ H ₁₁ NO ₅ Fe | |
| Peso Molecular (g/mol) | 377.13 | |
| Descripción | Prisma naranja | |
| Tamaño del cristal (mm) | 0.312x0.296x0.282 | |
| Sistema cristalino | Triclínico | |
| Grupo espacial | P-1 | |
| Parámetros de celda (Å, °) | a=7.136(1) | α=92.570(2) |
| | b=10.037(1) | β=104.792(2) |
| | c=12.659(2) | γ=105.483(2) |
| Volumen (Å ³) | 838.51(18) | |
| Z | 2 | |
| D _{calc} (Mg/m ³) | 1.494 | |
| Reflex. colect. | 9209 | |
| Reflex. ind. | 3065 | |
| Dato/parámetros | 3065/226 | |
| R _{int} | 0.0206 | |
| R1, wR2 [I≥2σ(I)] | 0.0308, 0.0800 | |
| R1, wR2 [Todos los datos] | 0.0332, 0.0818 | |
| GOOF en F ² | 1.062 | |

Una vez obtenidos todos los complejos, se puede decir que se encontraron las condiciones adecuadas para llevar a cabo la síntesis de una familia de diferentes complejos η²-[Fe(CO)₄] de 1-aril-3-(2-piridin)-2*E*-propen-1-onas de una manera regioselectiva, bajo condiciones de reacción suaves. Los rendimientos obtenidos fueron superiores al 80%.

4.3 SÍNTESIS DE COMPLEJOS η^4 -[Fe(CO)₃] DE ARIL VINIL CETENAS

La obtención de los nuevos complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de aril vinil cetenas se llevó a cabo modificando el método reportado por Thomas,⁵¹ haciendo reaccionar los diferentes complejos η^2 -[Fe(CO)₄] de azachalconas con MeLi, en éter etílico, bajo atmósfera de CO a presión atmosférica (**Esquema 34**). Cabe resaltar que en nuestro caso se parte de complejos de hierro tipo η^2 -[Fe(CO)₄], lo que permite que la reacción de inserción de CO sea más eficiente.

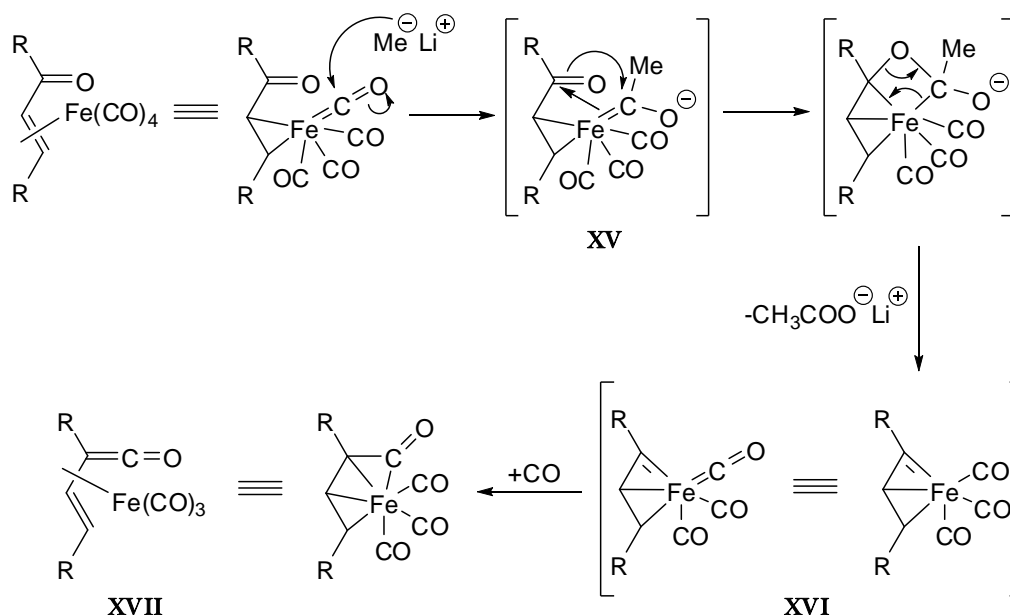


Esquema 34. Síntesis de los complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de aril vinil cetenas.

La formación de las cetenas fue monitoreada por cromatografía en capa fina, encontrándose en todos los casos que la formación del producto se consigue en tiempos cercanos a 3 horas después de alcanzar temperatura ambiente. Un hecho importante observado durante el transcurso de la reacción, es la coloración naranja al adicionar el MeLi, la cual se intensifica al realizar el burbujeo de CO a la mezcla de reacción.

Otro aspecto importante de esta metodología es que, a diferencia de los métodos comunes que involucran procesos de carbonilación y requieren en la mayoría de los casos de presiones altas para lograr el proceso de inserción de CO, esta reacción se lleva a cabo en condiciones de presión cercanas a la atmosférica, lo cual permite que la manipulación sea más versátil y no se requiere de aparatos especiales.

El mecanismo de reacción que se propone para la obtención de la cetena involucra la formación de un intermediario vinilcarbeno (**XVI**) análogo al propuesto por Thomas (**Esquema 35**).⁵¹



Esquema 35. Mecanismo para la obtención de vinil cetenas a partir de complejos η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ de vinil cetona.

El ataque nucleofílico del reactivo alquil-litio a un carbonilo metálico del complejo η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ de vinil cetona conduce a la formación del anión metálico acil-carbeno **XV**, el cual sufre una reacción de metátesis entre los dobles enlaces hierro-carbono y carbono-oxígeno para generar acetato de litio y el intermediario vinilcarbeno **XVI**. Una subsecuente reacción de carbonilación genera el complejo η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ de vinil cetena **XVII**.

La formación del intermedio **XVI**, fue corroborada en el año 1995 por C. Álvarez-Toledano y colaboradores⁷⁶ al aislar el complejo μ -diestirilcarbeno (**Figura 23**), en donde la estabilización del carbeno se logra mediante la coordinación de un fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ adicional, que forma un complejo tipo η^4 con el otro doble enlace presente en la molécula.

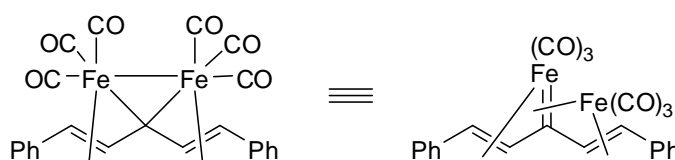


Figura 23. Complejo μ -diestirilcarbeno

⁷⁶Bernès, S.; Toscano, R. A.; Cano, C. A.; García-Mellado, O.; Álvarez-Toledano, C.; Rudler, H.; Daran, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 15.

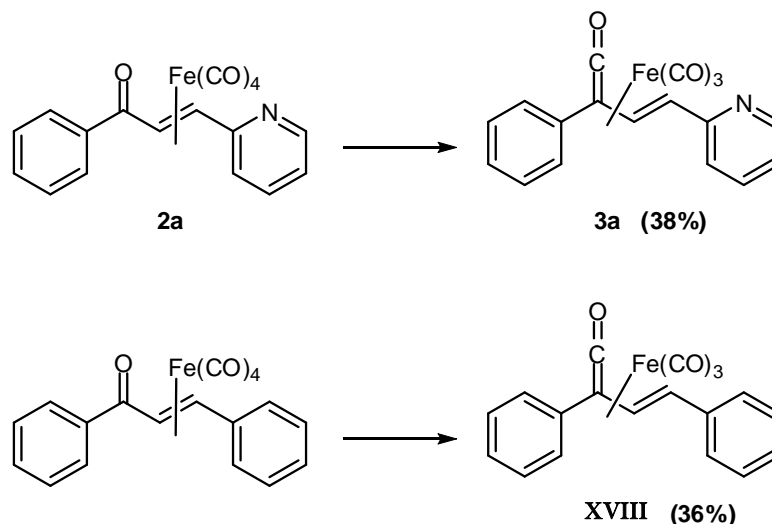
Todos los complejos η^4 -[Fe(CO)₃] obtenidos son sólidos estables al medio ambiente y presentan una coloración naranja intensa. En la **Tabla 14** se presentan los rendimientos y puntos de fusión correspondientes a los compuestos **3a-3f**. Ninguno de los complejos obtenidos en este trabajo ha sido reportado previamente en la literatura.

Tabla 14. Características físicas de los compuestos **3a-3f**.

| Compuesto | R | Rendimiento | P. de fusión. (°C) |
|-----------|------|-------------|--------------------|
| 3a | -H | 37.9% | 116-117 |
| 3b | -Me | 41.0% | 120-122 |
| 3c | -Br | 42.5% | 108-109 |
| 3d | -OMe | 45.1% | 116-118 |
| 3e | -Ph | 32.5% | 123-125 |
| 3f | -I | 28.0% | 124-126 |

En el caso particular del compuesto **3g**, éste no se logró sintetizar empleando estas condiciones de reacción, recuperándose prácticamente el complejo precursor η^2 -[Fe(CO)₃] correspondiente.

Si se compara el rendimiento obtenido para el complejo **3a** con el reportado en la literatura para el análogo de la chalcona⁵¹ **XVIII** (**Esquema 36**), se observa que la reacción de carbonilación es igualmente eficiente si se parte de un complejo tipo η^2 -[Fe(CO)₄], y por otra parte la presencia del anillo de piridina no afecta la reacción de carbonilación.



Esquema 36. Comparación de los rendimientos obtenidos en la síntesis de vinil cetenas

Asimismo, la presencia de los diversos grupos sustituyentes en el anillo bencénico no afecta la reacción de carbonilación, a excepción del caso del complejo **3f** en el cual se obtiene un menor rendimiento, este hecho se atribuye a una posible reacción lateral entre el Metil litio y este grupo funcional que favorece la reacción de transmetalación, generando un nuevo compuesto Aril-Litio y por consiguiente la formación de productos de descomposición.⁷⁷

La caracterización de los compuestos obtenidos se llevó a cabo mediante las técnicas espectroscópicas convencionales como IR, EM, RMN de ¹H y RMN de ¹³C.

En los espectros en el infrarrojo se observa, de manera análoga a los complejos η^2 -[Fe(CO)₄], tres bandas de absorción en la región de 2064 cm⁻¹ a 1980 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de los tres carbonilos metálicos. Tomando como ejemplo el compuesto **3b**, estas bandas se observan en 2063, 2005 y 1981 cm⁻¹ (**Figura 24**).

Además se observa que la banda de ν (C=O) del ligante desaparece y una nueva banda de intensidad media se observa entre 1700 cm⁻¹ y 1800 cm⁻¹, la cual corresponde a la frecuencia vibracional ν (C=C=O), lo que nos dio la posibilidad de plantear la obtención de la cetena que se encuentra estabilizada por el fragmento [Fe(CO)₃].

⁷⁷Clayden, J. *Organolithiums: Selectivity for Synthesis*, Pergamon, Oxford, **2002**, pp.111-123

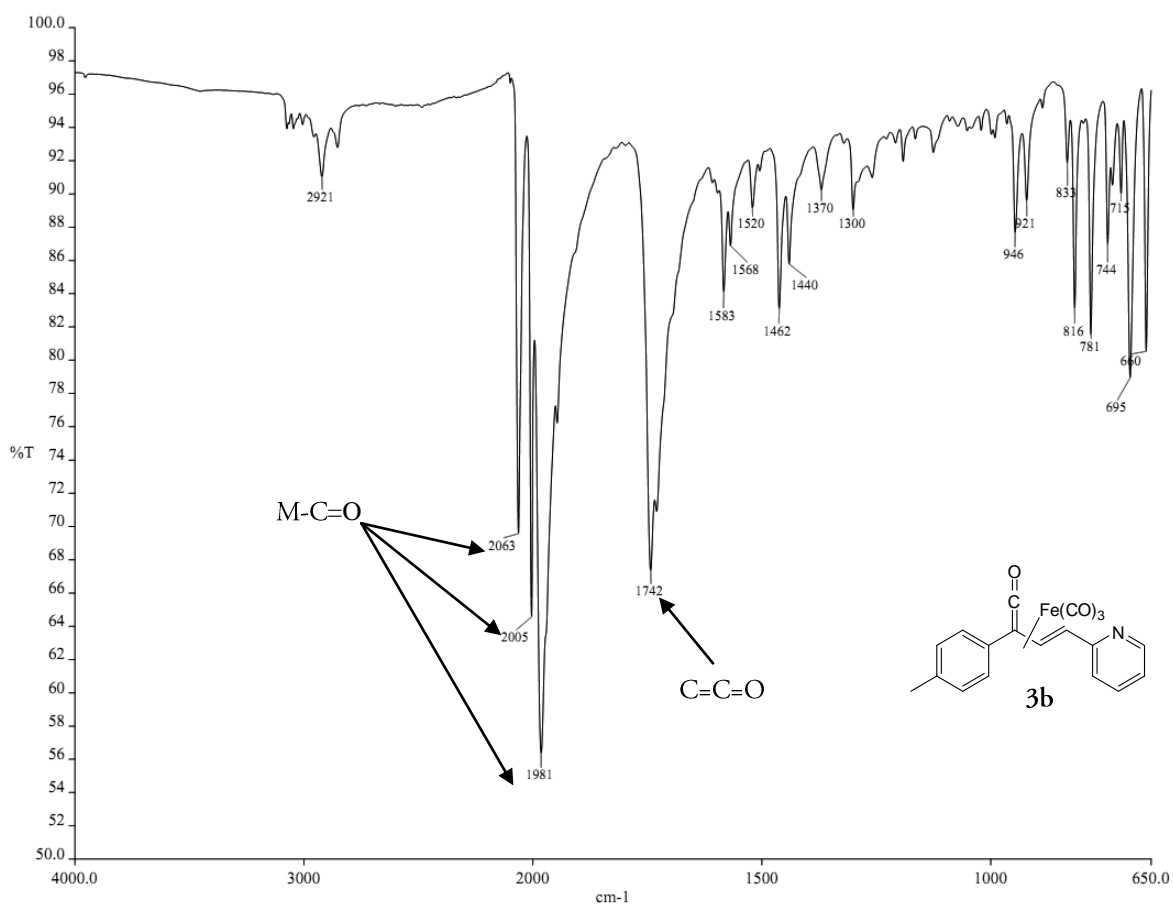


Figura 24. Espectro de IR del compuesto **3b**.

En la **Tabla 15** se resumen los datos más importantes tomados de la espectroscopia de IR para los compuestos **3a-3f**.

Tabla 15. Datos en el infrarrojo para los compuestos **3a-3f**, $\nu(\text{cm}^{-1})$

| Compuesto | R | $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ | $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O})$ |
|-----------|------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 3a | -H | 2058, 1991, 1961 | 1730 |
| 3b | -Me | 2063, 2005, 1981 | 1742 |
| 3c | -Br | 2064, 2012, 1982 | 1729 |
| 3d | -OMe | 2060, 2005, 1981 | 1741 |
| 3e | -Ph | 2058, 2004, 1989 | 1746 |
| 3f | -I | 2060, 2005, 1986 | 1736 |

En la espectrometría de masas, utilizando la técnica de bombardeo rápido de átomos (FAB⁺; Fast Atom Bombardment), se observa el pico perteneciente al ión [M+1]⁺. Como se observa en la **Figura 25**, para el caso del complejo **3d**, este pico es de $m/z=391$ y posteriormente se observan cuatro pérdidas sucesivas de 28 unidades de *masa/carga*, debidas a la disociación de los tres carbonilos metálicos, además de la ruptura del C=O ceténico, para dar los iones fragmento [(M+1)-(CO)]⁺, [(M+1)-2(CO)]⁺, [(M+1)-3(CO)]⁺, [(M+1)-4(CO)]⁺ de $m/z=364$, 335, 307 y 279, respectivamente. Posteriormente, el ion fragmento generado por la pérdida de {[Fe(CO)₃]CO} se observa de $m/z=223$.

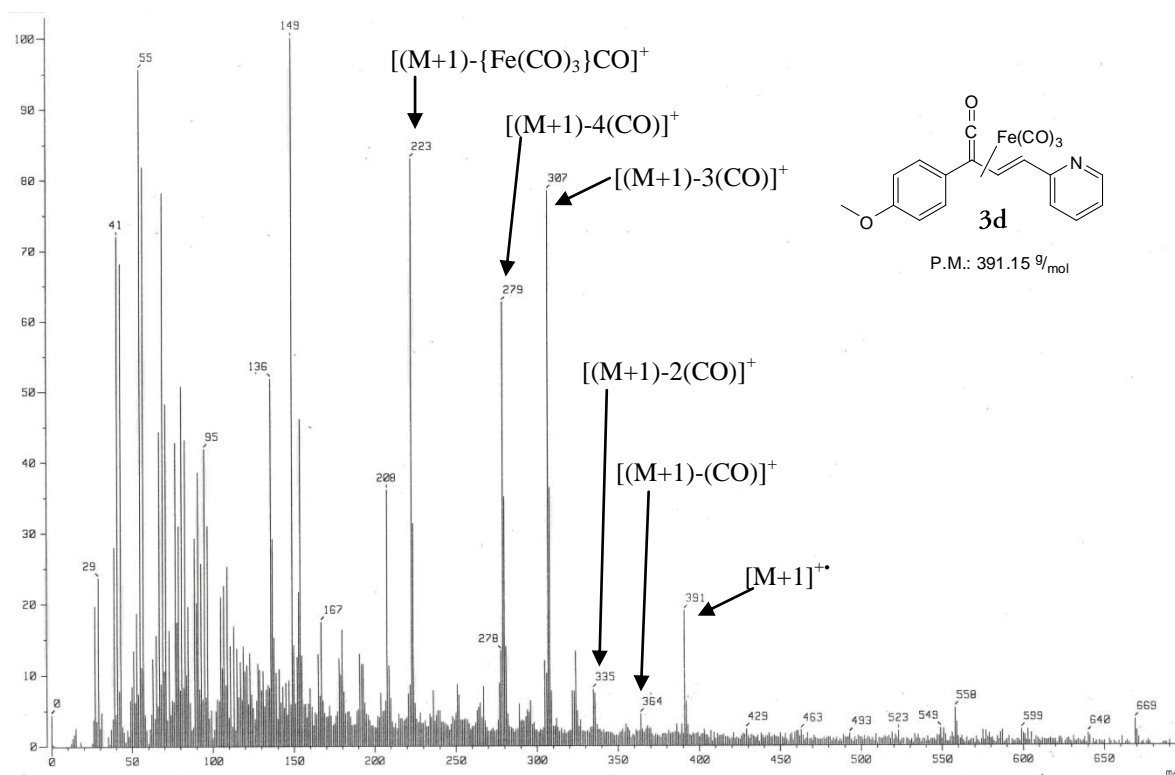


Figura 25. Espectro de Masas (FAB⁺) del compuesto **3d**.

En la **Tabla 16** se muestran los datos del ión molecular [M+1]⁺ y su abundancia relativa, además los iones fragmento [M-{Fe(CO)₃]CO]⁺ para cada compuesto sintetizado, que en el caso particular de los complejos **3a** y **3b** coincide con el pico base del espectro.

Tabla 16. Datos de espectrometría de masas para los compuestos **3a-3f** expresados en m/z (a.r.).

| Comp. | R | $[M+1]^{+}$ | $[(M+1)-(CO)]$ | $[(M+1)-2(CO)]$ | $[(M+1)-3(CO)]$ | $[(M+1)-4(CO)]$ | $[(M+1)-\{Fe(CO)_3\}CO]$ |
|-----------|-----|-------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| 3a | -H | 362 (3) | 334 (6) | 306 (5) | 277 (45) | 249 (35) | 193 (100) |
| 3b | -Me | 376 (3) | 348 (5) | 320 (6) | 291 (46) | 263 (45) | 207 (100) |
| 3c | -Br | 440 | 412 | ----- | 355 | 327 | 271 (18) |
| | | 442 (3) | 414 (6) | ----- | 357 (35) | 329 (20) | 273 (19) |
| 3d | OMe | 391 (20) | 364 (4) | 335 (7) | 307 (78) | 269 (63) | 223 (87) |
| 3e | -Ph | 438 (3) | 410 (10) | ----- | 353 (28) | 325 (30) | 269 (68) |
| 3f | -I | 488 (2) | ----- | ----- | 403 (15) | 475 (42) | 319 (12) |

Como se mencionó anteriormente, los complejos η^4 - $[Fe(CO)_3]$ de aril vinil cetena se coordinan de manera análoga a los complejos η^4 - $[Fe(CO)_3]$ de dienos, por lo que se puede proponer la estructura canónica análoga **XIX**, la cual de acuerdo a datos obtenidos a través de difracción de rayos-X de complejos de vinil cetenas informados en la literatura,⁵¹ se encuentra en resonancia con las estructuras **XX** y **XXI**, dando como resultado el híbrido de resonancia (**XXII**) formado por las contribuciones de las tres estructuras. (**Figura 26**).

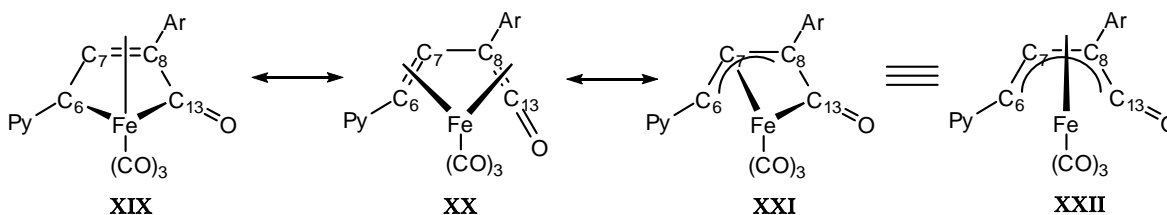


Figura 26. Formas canónicas en los complejos η^4 - $[Fe(CO)_3]$ de aril vinil cetenas.

Sin embargo, si consideramos que la estructura **XIX** es la que tiene mayor contribución en el híbrido de resonancia, esto implica que el enlace $C_7=C_8$ se coordina al $[Fe(CO)_3]$ a través de una interacción π , mientras que los carbonos C_6 y C_{13} se comportan como átomos σ -donadores. Lo anterior se puede observar en el espectro de RMN de 1H de los complejos η^4 - $[Fe(CO)_3]$ de aril vinil cetena obtenidos. Por ejemplo, para el caso del complejo **3f** (**Figura 27**), se observa que la señal correspondiente al protón olefínico H-6 se encuentra mayormente desplazado hacia

campos altos ($\Delta\delta \approx 1.7$ ppm) con respecto al complejo precursor, apareciendo en 3.29 ppm; mientras que la señal del protón olefínico H-7 se ve desplazada hacia campos bajos ($\Delta\delta \approx 2.0$ ppm), comparado con los espectros de los complejos η^2 -[Fe(CO)₄] de las azachalconas; esto se puede explicar debido a que el enlace entre los átomos de carbono C-7 y C-8 en las cetenas coordinadas al hierro presenta un aumento en el carácter π y es de esperarse que el desplazamiento de esta señal se vea afectado hacia frecuencias mayores en la zona de protones olefínicos, situándose alrededor de 7.42 ppm.

Asimismo, para el complejo **3f**, las señales de los protones H-1, H-2, H-3 y H-4 del anillo piridínico aparecen en 8.63, 7.17, 7.62 y 7.25 ppm, respectivamente; mientras que las señales de los protones H-10 y H-11 del anillo bencénico aparecen en 7.40 y 7.73 ppm, respectivamente. Esta asignación se corroboró haciendo uso del experimento de correlación heteronuclear HETCOR.

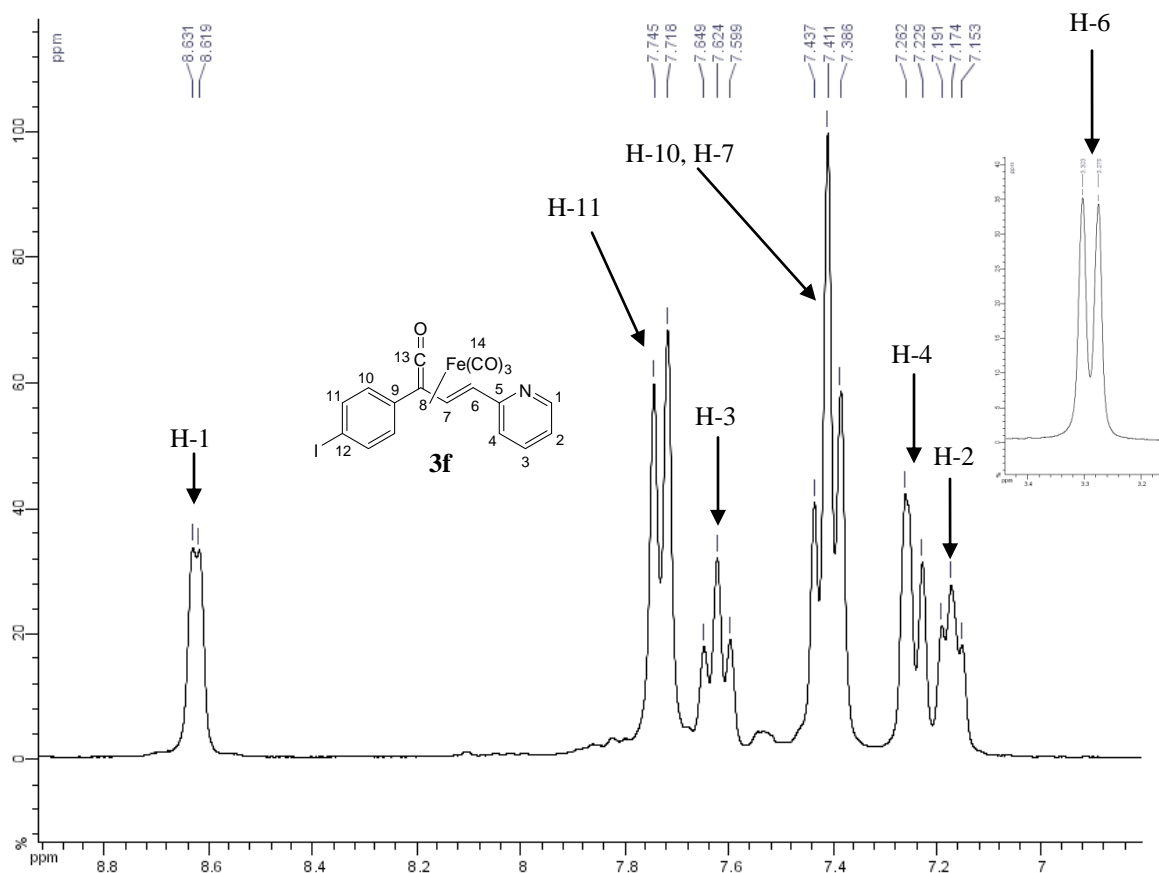
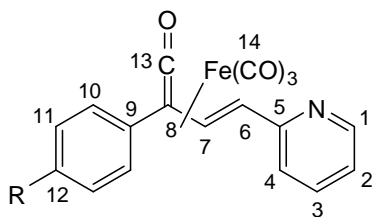


Figura 27. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **3f** en CDCl₃.

En la **Tabla 17** se muestran los datos de desplazamiento químico (δ) en RMN de ^1H para los compuestos **3a-3f**, así como las constantes de acoplamiento, J_{AB} , para los hidrógenos vinílicos que forman parte del sistema diénico coordinado al hierro.



(Nota: La numeración es arbitraria)

Tabla 17. Datos de RMN de ^1H para los compuestos **3a-3f** en CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz).

| Comp. | R | H-1 | H-2 | H-3 | H-4 | H-6 | H-7 | H-10 | H-11 |
|-----------|------|------|------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|-----------|-----------|
| 3a | -H | 8.63 | 7.16 | 7.60 | 7.24 | 3.28 $J=8.4$ | 7.42 $J=8.4$ | 7.66 | 7.46-7.35 |
| 3b | -Me | 8.61 | 7.15 | 7.59-7.54 | 7.23-7.19 | 3.25 $J=8.2$ | 7.42 $J=8.2$ | 7.23-7.19 | 7.59-7.54 |
| 3c | -Br | 8.61 | 7.15 | 7.60 | 7.22 | 3.28 $J=8.2$ | 7.41 $J=8.2$ | 7.50 | 7.50 |
| 3d | -OMe | 8.62 | 7.14 | 7.62-7.59 | 7.22 | 3.24 $J=8.4$ | 7.39 $J=8.3$ | 7.62-7.59 | 6.92 |
| 3e | -Ph | 8.64 | 7.17 | 7.75-7.37 | 7.25 | 3.32 $J=8.3$ | 7.75-7.37 | 7.75-7.37 | 7.75-7.37 |
| 3f | -I | 8.63 | 7.17 | 7.60 | 7.25 | 3.29 $J=8.4$ | 7.42 | 7.73 | 7.39 |

Se observa que las constantes de acoplamiento de los protones H-6 y H-7, J_{AB} , para el caso de los complejos $\eta^4\text{-[Fe(CO)}_3\text{]}$ de aril vinil cetenas es de aproximadamente 8Hz, mucho menor que las constantes $J= 15$ Hz y $J= 10$ Hz correspondientes a la azachalcona sin coordinar y al complejo $\eta^2\text{-[Fe(CO)}_4\text{]}$, respectivamente.

En la espectroscopia de RMN de ^{13}C de los complejos **3a-3f**, de manera general se observa una señal en campo bajo, alrededor de 230 ppm, que no se apreciaba en los espectros de los complejos precursores, la cual es asignada al carbono ceténico, corroborándonos la inserción de CO mediante la reacción de carbonilación en el complejo de partida. Para ejemplificar esto, en la **Figura 29** se muestra el espectro del compuesto **3a** en donde se aprecia la señal del carbono de la cetena en 233.5 ppm. Las señales de los carbonos C-6 (carbono- β) y C-7 (carbono- α) se observan alrededor de 57.8 ppm y 94.1 ppm, respectivamente. Las señales correspondientes al anillo de la piridina y al anillo bencénico se asignaron haciendo uso del experimento de correlación heteronuclear HETCOR.

En la **Figura 28** se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3a**, así como la asignación para cada una de las señales presentes en dicho espectro

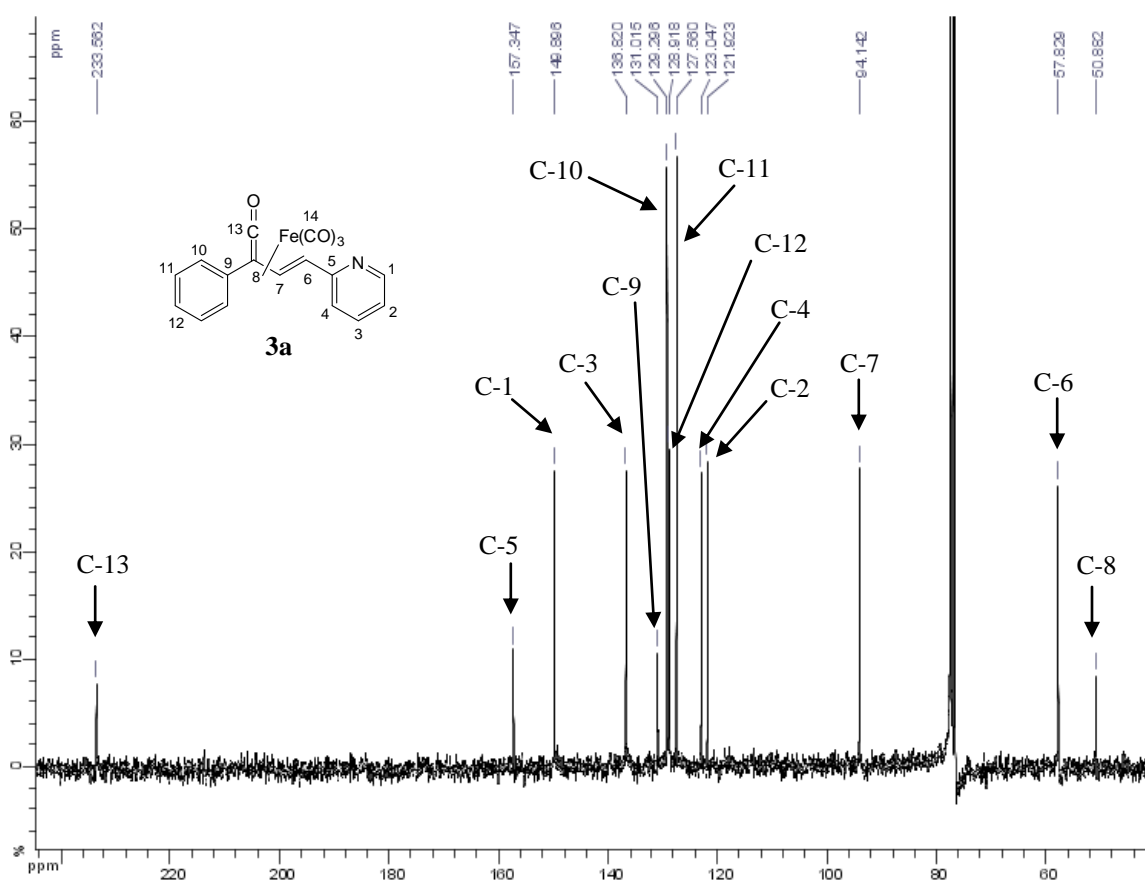
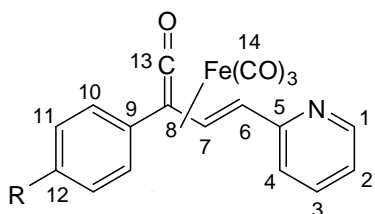


Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3a** en CDCl_3 .

Cabe mencionar que los núcleos de carbono correspondientes a los carbonilos metálicos no se alcanzan a observar bajo las condiciones de adquisición del espectro, requiriéndose en todo caso, largos tiempos de acumulación que no son posibles de alcanzar debido a la descomposición de los complejos en solución, sin embargo, en la espectroscopia de IR se observan las bandas correspondientes, lo que nos indica que efectivamente se encuentra coordinado el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$, al sistema diénico.

En la **Tabla 18** se muestran los datos de desplazamiento químico (δ) de RMN de ^{13}C para los compuestos **3a-3f**.



(Nota: La numeración es arbitraria)

Tabla 18. Datos de RMN de ^{13}C para los compuestos **3a-3f** en CDCl_3 , δ (ppm).

| Comp | R | C-13 | C-12 | C-11 | C-10 | C-9 | C-8 | C-7 | C-6 | C-5 | C-4 | C-3 | C-2 | C-1 |
|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 3a | -H | 233.5 | 128.9 | 127.5 | 129.2 | 131.0 | 50.9 | 94.1 | 57.8 | 157.3 | 123.0 | 136.8 | 121.9 | 149.9 |
| 3b | -Me | 233.8 | 139.1 | 127.3 | 129.9 | 127.5 | 51.0 | 93.7 | 57.4 | 157.4 | 122.9 | 136.7 | 121.7 | 149.8 |
| 3c | -Br | 232.9 | 132.6 | 129.0 | 132.6 | 130.3 | 49.7 | 94.0 | 58.0 | 157.1 | 123.1 | 136.9 | 122.0 | 150.0 |
| 3d | OMe | 234.2 | 160.2 | 114.8 | 128.8 | 121.9 | 51.6 | 93.3 | 57.2 | 157.5 | 122.9 | 136.6 | 121.7 | 149.7 |
| 3e | -Ph | 233.7 | 141.7 | 127.0 | 128.9 | 140.1 | 50.9 | 93.9 | 57.9 | 157.3 | 123.0 | 136.8 | 121.9 | 149.9 |
| 3f | -I | 232.9 | 94.7 | 138.5 | 129.0 | 130.9 | 49.8 | 93.9 | 58.0 | 157.0 | 123.1 | 136.9 | 122.0 | 149.9 |

Una vez obtenidas las cetenas se puede decir que se logró la síntesis de seis nuevos complejos η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ de aril vinil cetenas que contienen un fragmento piridínico dentro de su estructura, mediante una reacción de carbonilación en condiciones suaves. Además, se logró la estabilización de vinil cetenas mediante la

coordinación a un fragmento metálico de hierro (0), lo que permitió realizar su caracterización completa mediante técnicas espectroscópicas convencionales como IR, EM, RMN de ^1H y de ^{13}C . De acuerdo a los rendimientos obtenidos, la presencia del anillo de piridina no altera la reactividad de los complejos $\eta^2\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ precursores en la reacción de carbonilación.

5. Conclusiones

- Se logró la síntesis de 1-aril-3-(2-piridin)-2*E*-propen-1-onas en buenos rendimientos, mediante una reacción de Claisen-Schmidt en condiciones catalíticas empleando LiOH·H₂O. Este procedimiento involucra condiciones suaves de reacción donde se pueden emplear acetofenonas con diferentes grupos funcionales. Asimismo, el uso de aldehídos que contienen anillos heterociclos abre la posibilidad de sintetizar ligantes con un grado mayor de funcionalización.
- Se encontraron las condiciones adecuadas para llevar a cabo la síntesis de una familia de diferentes complejos η^2 -[Fe(CO)₄] de 1-aril-3-(2-piridin)-2*E*-propen-1-onas de una manera regioselectiva, bajo condiciones de reacción suaves. Los rendimientos obtenidos fueron superiores al 80%.
- Mediante las técnicas espectroscópicas convencionales como IR, EM, RMN de ¹H y de ¹³C, fue posible caracterizar de manera inequívoca a los diferentes complejos η^2 -[Fe(CO)₄] sintetizados, y se logró asignar el modo de coordinación de los ligantes hacia el fragmento metálico, esto fue corroborado mediante la técnica de difracción de rayos-X de monocristal para el caso del complejo **2a**.
- Se sintetizaron seis nuevos y novedosos complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de aril vinil cetenas que contienen un fragmento piridínico dentro de su estructura, mediante una reacción de carbonilación en condiciones suaves, observándose que la presencia del anillo de piridina no altera la reactividad de los complejos η^2 -[Fe(CO)₄] precursores, en la reacción de carbonilación.
- Se logró la estabilización de aril vinil cetenas mediante la coordinación a un fragmento metálico de hierro (0), lo que permitió realizar su caracterización completa e inequívoca mediante las técnicas espectroscópicas convencionales como IR, EM, RMN de ¹H y de ¹³C.

6. Sección experimental

6.1 REACTIVOS Y EQUIPO

6.1.1 Reactivos

Los reactivos y disolventes empleados son productos comerciales grado reactivo marca Aldrich y se utilizaron sin algún tratamiento adicional.

El nonacarbonildihierro $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ fue sintetizado de acuerdo al método reportado en la literatura⁷⁸ y se mantuvo en refrigeración a 4°C.

6.1.2 Equipo

Los espectros de IR se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con un accesorio de polarización ATR; los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} .

La espectrometría de masas se realizó utilizando un espectrómetro JEOL JMS-AX505 HA a 70 eV, presión 10^{-5} mmHg a 10^{-4} mmHg, usando las técnicas impacto electrónico (EI^+) y bombardeo rápido de átomos (FAB^+). Los valores de las señales se muestran en unidades de masa/carga (m/z) seguidas de la intensidad relativa con respecto al pico base (100%).

Las espectroscopias de RMN de ^1H (300 MHz) y de ^{13}C (75 MHz) se realizaron con los espectrofotómetros JEOL Eclipse+300 y Brüker 300, utilizando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3) con tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz).

El análisis por difracción de rayos-X de monocristal se llevó a cabo en un difractómetro Brüker Smart Apex CCD con detector de área de radiación monocromática de $K\alpha$ (071070 Å), mientras que la resolución estructural de los

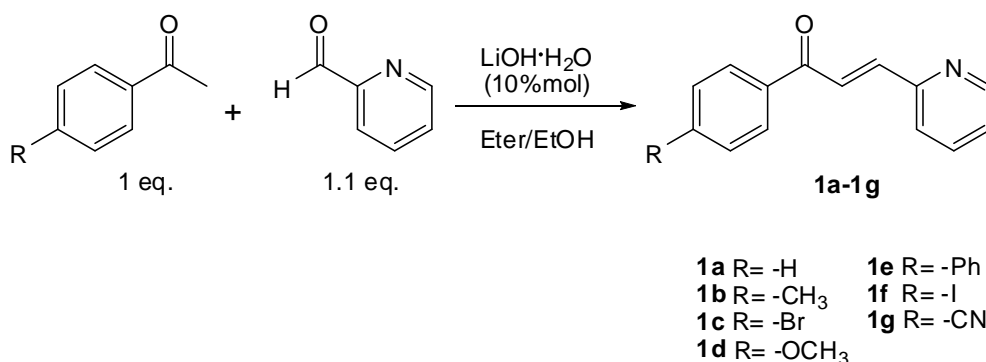
⁷⁸Braye, H. E.; Hubel, W. *Inorg. Synth.* **1966**, 8, 168.

compuestos se realizó por métodos directos mediante el programa SHELXL-97 y fue refinado por el método de mínimos cuadrados (Full Matrix Least-Squares F2). Las distancias interatómicas se expresan en (Å) y los ángulos en (°).

Para la determinación de los puntos de fusión y descomposición se empleó un aparato Mel-Temp II y los valores no están corregidos.

6.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.2.1 Síntesis de 1-aril-3-(2-piridin)-2*E*-propen-1-onas



6.2.1.1 Procedimiento

En un matraz balón de 50 mL se disolvió 1 mmol de acetofenona en una mezcla de éter etílico: etanol (20:1) y se agregó LiOH·H₂O (10 %mol) manteniendo la disolución a temperatura ambiente (~20-25°C) bajo agitación magnética por un periodo de 10 minutos; enseguida se agregó 1.1 mmol de 2-piridincarboxaldehído y se dejó que la reacción procediera. La mezcla de reacción se monitoreó mediante CCF manteniendo agitación constante hasta que se observó que el reactivo limitante se había consumido por completo (~2-3 h).

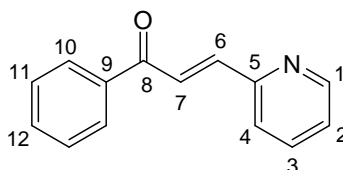
Después de que la reacción se había completado, la mezcla se filtró por una columna de celita y el filtrado se concentró a presión reducida.

La purificación se realizó mediante una cromatografía en columna de gel de sílice empacado en hexano, eluyendo con un sistema Hexano-AcOEt (95:5), obteniendo sólidos ligeramente amarillos con rendimientos reportados en la **tabla 1**.

6.2.1.2 Datos espectroscópicos

Nota: Para fines prácticos en espectroscopia de RMN, la numeración mostrada en las estructuras es arbitraria.

Compuesto 1a.



Fórmula molecular: C₁₄H₁₁NO

Peso molecular: 209.24 g/mol

Apariencia física: Sólido color crema

Punto de fusión: 59-60°C

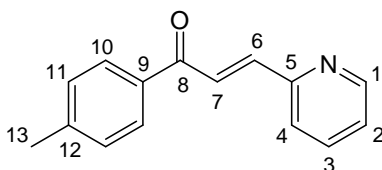
IR ν (cm⁻¹): 1663(C=O), 1576(C=C), 755, 688.

EM (IE⁺, 70eV) *m/z* (%): 209 (64) [M]⁺, 180 (100) [M-HCO]⁺, 132 (41) [C₈H₆NO]⁺, 105 (22) [C₇H₅O]⁺, 104 (24) [C₇H₆N]⁺, 77 (30) [C₆H₅]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.64 (d, 1H, H-1), 8.08 (d, 1H, H-7, *J*= 15.24 Hz), 8.05 (m, 2H, H-10), 7.73 (d, 1H, H-6, *J*= 15.24 Hz), 7.67 (m, 1H, H-3), 7.56-7.41 (m, 4H, H-12, H-4, H-11), 7.23 (m, 1H, H-2).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 190.5 (C-8), 153.2 (C-5), 150.2 (C-1), 142.9 (C-6), 137.9 (C-9), 136.9 (C-3), 133.2 (C-12), 128.8 (C-10), 128.7 (C-11), 125.6 (C-7), 124.5 (C-2).

Compuesto 1b.



Fórmula molecular: C₁₅H₁₃NO

Peso molecular: 223.27 g/mol

Apariencia física: Sólido color crema

Punto de fusión: 60-61°C

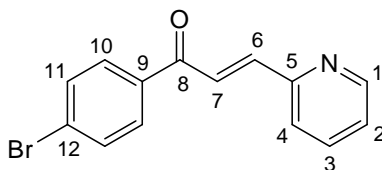
IR ν (cm^{-1}): 1658 (C=O), 1581 (C=C), 773.

EM (IE^+ , 70eV) m/z (%): 223 (78) $[\text{M}]^+$, 194 (100) $[\text{M}-\text{HCO}]^+$, 132 (23) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}]^+$, 119 (28) $[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}]^+$, 104 (17) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}]^+$, 91 (21) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 78 (9) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^+$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.65 (d, 1H, H-1), 8.09 (d, 1H, H-7, $J= 15.09$ Hz), 7.98 (m, 2H, H-10), 7.74 (d, 1H, H-6, $J= 15.09$ Hz), 7.69 (m, 1H, H-3), 7.43 (d, 1H, H-4), 7.28-7.22 (m, 3H, H-2, H-11), 2.39 (s, 3H, H-13).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 189.9 (C-8), 153.4 (C-5), 150.2 (C-1), 144.1 (C-12), 142.5 (C-6), 136.9 (C-3), 135.4 (C-9), 129.5 (C-10), 128.9 (C-11), 125.6 (C-7), 125.5 (C-4), 124.4 (C-2), 21.8 (C-13).

Compuesto 1c.



Fórmula molecular: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrNO}$

Peso molecular: 288.14 g/mol

Apariencia física: Sólido color crema

Punto de fusión: 81-82°C

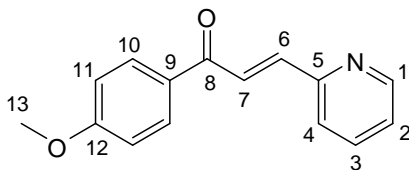
IR ν (cm^{-1}): 1660 (C=O), 1581 (C=C), 766, 738.

EM (IE^+ , 70eV) m/z (%): 289, 287 (65) $[\text{M}]^+$, 260, 258 (100) $[\text{M}-\text{HCO}]^+$, 132(53) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}]^+$, 185, 183 (20) $[\text{C}_7\text{H}_4\text{OBr}]^+$, 104 (41) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}]^+$, 90 (18) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 78 (21) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^+$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.64 (d, 1H, H-1), 8.08 (d, 1H, H-7, $J= 15.3$ Hz), 8.06 (m, 2H, H-10), 7.74 (d, 1H, H-6, $J= 15.3$ Hz), 7.69 (m, 1H, H-3), 7.55-7.42 (m, 3H, H-4, H-11), 7.24 (m, 1H, H-2).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 190.31 (C-8), 153.0 (C-5), 150.0 (C-1), 142.7 (C-6), 137.7 (C-9), 136.8 (C-3), 132.9 (C-12), 128.6 (C-10), 128.5 (C-11), 125.4 (C-7), 125.8 (C-4), 124.3 (C-2).

Compuesto 1d.



Fórmula molecular: $C_{15}H_{13}NO_2$
Peso molecular: 239.27 g/mol
Apariencia física: Sólido color crema
Punto de fusión: 66-67°C

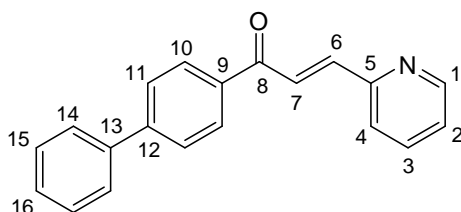
IR ν (cm^{-1}): 1659 (C=O), 1584 (C=C), 774, 742.

EM (IE^+ , 70eV) m/z (%): 239 (74) $[M]^+$, 210 (100) $[M-HCO]^+$, 135 (76) $[C_9H_7O_2]^+$, 132 (13) $[C_8H_6NO]^+$, 104 (18) $[C_7H_6N]^+$, 77 (21) $[C_6H_5]^+$.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.68 (d, 1H, H-1), 8.16-8.10 (m, 3H, H-7, H-10), 7.77 (d, 1H, H-6, $J = 15.6$ Hz), 7.73 (m, 1H, H-3), 7.47 (d, 1H, H-4), 7.28 (m, 1H, H-2), 6.98 (d, 2H, H-11), 3.88 (s, 3H, H-13).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 188.7 (C-8), 163.7 (C-12), 153.4 (C-5), 150.2 (C-1), 142.0 (C-6), 137.0 (C-3), 131.2 (C-10), 130.9 (C-9), 125.5 (C-7), 125.5 (C-4), 124.4 (C-2), 130.9 (C-11), 55.6 (C-13).

Compuesto 1e.



Fórmula molecular: $C_{20}H_{15}NO$
Peso molecular: 285.33 g/mol
Apariencia física: Sólido color crema
Punto de fusión: 138-139°C

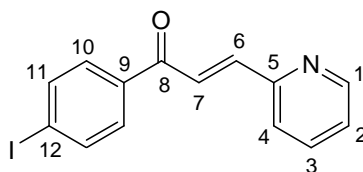
IR ν (cm^{-1}): 1660 (C=O), 1577 (C=C), 761, 688.

EM (IE^+ , 70eV) m/z (%): 285 (60) $[\text{M}]^{++}$, 256 (100) $[\text{M}-\text{HCO}]^+$, 181 (18) $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}]^+$, 152 (24) $[\text{C}_{12}\text{H}_8]^+$, 132 (14) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}]^+$, 104 (13) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}]^+$, 78 (8) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^+$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.69 (d, 1H, H-1), 8.18 (d, 2H, H-10), 8.17 (d, 1H, H-7, $J= 15.3$ Hz), 7.81 (d, 1H, H-6, $J= 15.3$ Hz), 7.75-7.62 (m, 5H, H-3, H-11, H-14), 7.46-7.38 (m, 4H, H-4, H-16, H-15), 7.28 (m, 1H, H-2).

RMN ^{13}C (75MHz, CDCl_3) δ (ppm): 189.7(C-8), 153.1(C-5), 150.1 (C-1), 145.7 (C-12), 142.6(C-6), 139.8 (C-13), 136.8(C-3), 136.4(C-9), 129.3 (C-10), 128.9 (C-15), 128.2 (C-16), 127.2 (C-11, C-14), 125.5 (C-7), 125.4 (C-4), 124.3 (C-2).

Compuesto 1f.



Fórmula molecular: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{INO}$

Peso molecular: 335.14 g/mol

Apariencia física: Sólido color crema

Punto de fusión: 100-101°C

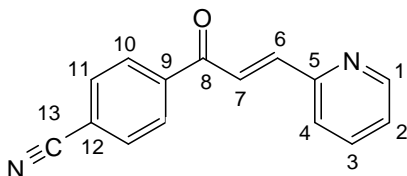
IR ν (cm^{-1}): 1661 (C=O), 1578 (C=C), 775, 740.

EM (IE^+ , 70eV) m/z (%): 335 (77) $[\text{M}]^{++}$, 306 (100) $[\text{M}-\text{HCO}]^+$, 231 (24) $[\text{C}_7\text{H}_4\text{IO}]^+$, 203 (18) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{I}]^+$, 132 (33) $[\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}]^+$, 104 (28) $[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}]^+$, 76 (23) $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.69 (d, 1H, H-1), 8.07 (d, 1H, H-7, $J= 15.3$ Hz), 7.88-7.72 (m, 6H, H-6, H-3, H-10, H-11), 7.48 (d, 1H, H-4), 7.30 (m, 1H, H-2).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 189.6 (C-8), 153.0 (C-5), 150.3 (C-1), 143.3 (C-6), 138.0 (C-11), 137.1 (C-9), 137.0 (C-3), 130.2 (C-10), 125.7 (C-7), 124.8 (C-4), 124.7 (C-2), 101.2 (C-12)

Compuesto 1g.



Fórmula molecular: C₁₅H₁₀ON₂

Peso molecular: 234.25 g/mol

Apariencia física: Sólido amarillo tenue

Punto de fusión: 179-180°C

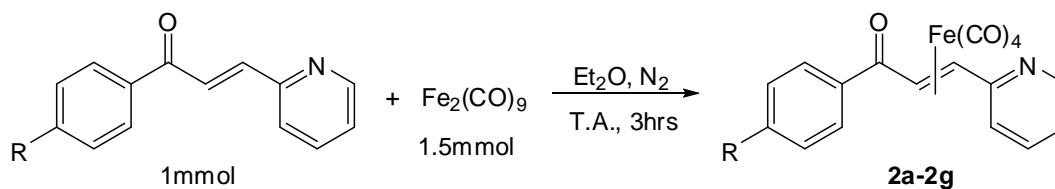
IR ν (cm⁻¹): 1664 (C=O), 2229 (C≡N), 778, 750.

EM (IE⁺, 70eV) *m/z* (%): 234 (39) [M]⁺, 205 (100) [M-29]⁺, 132 (40) [M-102]⁺, 104 (29) [M-130]⁺, 102 (24) [M-132]⁺, 78 (25) [M-156]⁺, 28 (11) [M-206]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.70 (d, 1H, H-1), 8.17 (d, 2H, H-11), 8.09 (d, 1H, H-7, *J*= 15.3 Hz), 7.83-7.78 (m, 3H, H-3, H-10), 7.78 (d, 1H, H-6, *J*= 15.3 Hz), 7.50 (d, 1H, H-4), 7.35 (d, 1H, H-2).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 189.1 (C-8), 152.6 (C-5), 150.3 (C-1), 144.3 (C-6), 141.0 (C-9), 137.0 (C-3), 132.6 (C-11), 129.1 (C-10), 126.0 (C-4), 125.0 (C-7), 124.5 (C-2), 118.1 (C-13), 116.2 (C-12).

6.2.2 Síntesis de los complejos η^2 -[Fe(CO)₄] de 1-aryl-3-(2-piridin)-2E-propen-1-onas



2a R= -H **2e** R= -Ph
2b R= -CH₃ **2f** R= -I
2c R= -Br **2g** R= -CN
2d R= -OCH₃

6.2.2.1 Procedimiento

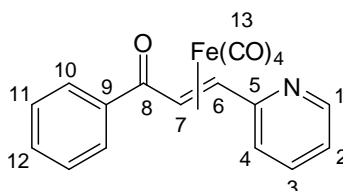
A una suspensión de 1.5 mmol de Fe₂(CO)₉ en éter etílico anhidro se le agregó 1 mmol de azachalcona y se colocó la mezcla en atmósfera de N₂ manteniendo la agitación constante a temperatura ambiente (~20-25°C), durante un periodo de 3 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se pasó por una columna de celita/alúmina y el filtrado se concentró a presión reducida.

La purificación se realizó mediante una cromatografía en placa preparativa de gel de sílice eluyendo con un sistema Hexano-AcOEt (70:30), obteniendo sólidos de color naranja con rendimientos reportados en la **tabla 7**.

6.2.2.2 Datos espectroscópicos

Nota: Para fines prácticos en espectroscopia de RMN, la numeración mostrada en las estructuras es arbitraria.

Compuesto 2a.



Fórmula molecular: C₁₈H₁₁O₅NFe

Peso molecular: 376.97 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de desc.: 75-80°C

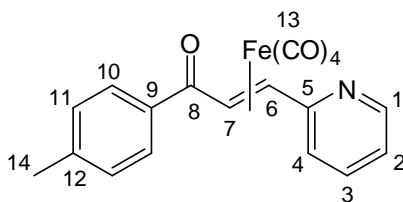
IR ν (cm^{-1}): 2090, 2067, 2009, 1976 (C=O metálicos), 1684 (C=O).

EM (FAB⁺) m/z (%): 378 (31) [M+1]⁺, 349 (10) [M-CO]⁺, 321 (29) [M-2CO]⁺, 393 (67) [M-3CO]⁺, 265 (70) [M-4CO]⁺, 210 (45) [M+1-Fe(CO)₄]⁺, 180 (55) [M-H₂CO]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.34 (s, 1H, H-1), 8.17 (s, 2H, H-11), 7.52 (s, 4H, H-10, H-12, H-3), 7.40 (s, 1H, H-4), 6.98 (s, 1H, H-2), 5.48 (s, 1H, H-7), 4.95 (s, 1H, H-6).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 206.3 (C-13), 196.2 (C-8), 161.3 (C-5) 149.0 (C-1), 137.4 (C-9), 136.6 (C-3), 132.6(C-12), 128.6 (C-10), 128.0 (C-11), 123.1 (C-4), 121.3 (C-2), 57.0 (C-6), 49.8 (C-7).

Compuesto 2b.



Fórmula molecular: C₁₉H₁₃O₅NFe

Peso molecular: 390.98g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de desc.: 80-85°C

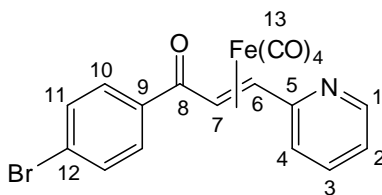
IR ν (cm^{-1}): 2065, 2089, 2010, 1980 (C=O metálicos), 1681 (C=O), 770, 738, 827.

EM (FAB⁺) m/z (%): 392 (53) [M+1]⁺, 363 (14) [M-CO]⁺, 335 (32) [M-2CO]⁺, 307 (96) [M-3CO]⁺, 279 (86) [M-4CO]⁺, 224 (57) [M+1-Fe(CO)₄]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.34 (s, 1H, H-1), 8.07 (s, 2H, H-11), 7.54 (s, 1H, H-3), 7.38 (s, 1H, H-4), 7.28 (s, 2H, H-10), 6.98 (s, 1H, H-2), 5.46 (s, 1H, H-7), 4.94 (s, 1H, H-6), 2.40 (s, 3H, H-14).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 206.4 (C-13), 195.8 (C-8), 161.4 (C-5) 148.9 (C-1), 143.3 (C-12), 136.5 (C-3), 134.6 (C-9), 129.2 (C-10), 128.1 (C-11), 123.1 (C-4), 121.2 (C-2), 57.0 (C-6), 49.9 (C-7), 21.6 (C-14).

Compuesto 2c.



Fórmula molecular: C₁₈H₁₀O₅NBrFe

Peso molecular: 455.87 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de desc.: 80-85°C

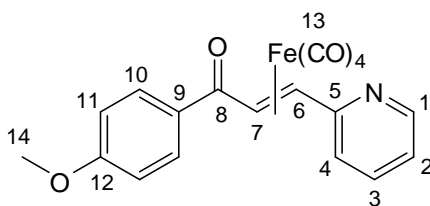
IR ν (cm⁻¹): 2091, 2066, 2010, 1985 (C=O metálicos), 1685 (C=O), 779, 741.

EM (FAB⁺) m/z (%): 458, 456 (12) [M⁺+1]⁺, 373, 371 (43) [M-3CO]⁺, 345, 343 (60) [M-4CO]⁺, 290, 288 (325) [M+1-Fe(CO)₄]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.37 (s, 1H, H-1), 8.06 (s, 2H, H-11), 7.61-7.67 (m, 3H, H-3, H-10), 7.44 (s, 1H, H-4), 7.04 (s, 1H, H-2), 5.42 (d, 1H, H-7, J = 9.6 Hz), 4.95 (d, 1H, H-6, J = 10.5 Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 206.1 (C-13), 195.1 (C-8), 161.1 (C-5) 149.0 (C-1), 136.7 (C-3), 132.2 (C-12), 131.9 (C-10), 129.6 (C-11), 128.1 (C-9), 123.3 (C-4), 121.5 (C-2), 56.8 (C-6), 49.4 (C-7).

Compuesto 2d.



Fórmula molecular: C₁₉H₁₃O₆NFe

Peso molecular: 406.97 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de desc.: 85-90°C

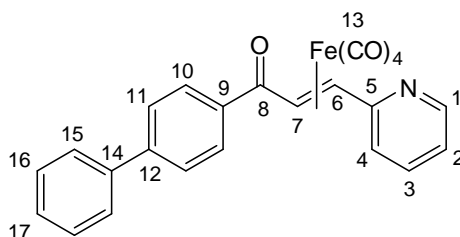
IR ν (cm^{-1}): 2091, 2064, 2012, 1980 (C=O metálicos), 1661 (C=O), 843.

EM (FAB⁺) m/z (%): 408 (29) [M+1]⁺, 380 (8) [M-CO]⁺, 352 (36) [M-2CO]⁺, 323 (100) [M-3CO]⁺, 295 (92) [M-4CO]⁺, 240 (44) [M+1-Fe(CO)₄]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.37 (s, 1H, H-1), 8.20 (s, 2H, H-11), 7.59 (s, 1H, H-3), 7.43 (s, 1H, H-4), 7.01 (s, 3H, H-10, H-2), 5.50 (d, 1H, H-7), 4.98 (d, 1H, H-6), 3.89 (s, 3H, H-14).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 206.5 (C-13), 194.8 (C-8), 163.1 (C-12) 161.4 (C-5), 148.9 (C-1) 136.5 (C-3), 130.2 (C-10), 130.2 (C-9), 123.1 (C-4), 121.2 (C-2), 113.7 (C-11), 57.1 (C-6), 55.4 (C-14), 49.8 (C-7).

Compuesto 2e.



Fórmula molecular: C₂₄H₁₅O₅NFe

Peso molecular: 453.03 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de desc.: 90-95°C

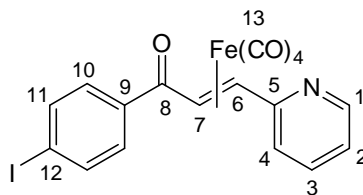
IR ν (cm^{-1}): 2089, 2068, 2010, 1983 (C=O metálicos), 1626 (C=O),

EM (FAB⁺) m/z (%): 454 (6) [M+1]⁺, 426 (4) [M-CO]⁺, 398 (10) [M-2CO]⁺, 370 (28) [M-3CO]⁺, 392 (52) [M-4CO]⁺, 286 (34) [M+1-Fe(CO)₄]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.38 (d, 1H, H-1), 8.28 (d, 2H, H-10), 5.54 (d, 1H, H-7, J = 10.5 Hz), 4.99 (d, 1H, H-6, J = 10.5 Hz), 7.77-7.64 (m, 5H, H-3, H-11, H-15), 7.48-7.43 (m, 4H, H-4, H-16, H-15), 7.03 (m, 1H, H-2).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 206.4 (C-13), 195.8 (C-8), 161.4 (C-5) 149.0 (C-1), 145.3 (C-12), 140.1 (C-14), 138.8 (C-3), 136.2 (C-9), 129.0 (C-10), 128.6 (C-16), 128.2 (C-17), 127.3 (C-11), 127.2 (C-15), 123.2 (C-4), 121.4 (C-2), 57.0 (C-6), 45.0 (C-7).

Compuesto 2f.



Fórmula molecular: C₁₈H₁₀O₅NiFe

Peso molecular: 502.87 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de desc.: 75-80°C

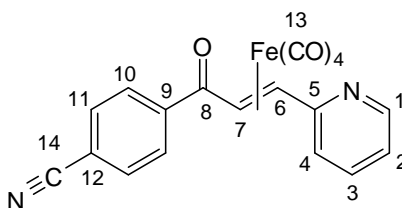
IR ν (cm⁻¹): 2091, 2066, 2010, 1982 (C=O metálicos), 1686 (C=O), 778, 738.

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 504 (10) [M+1]⁺, 475 (7) [M-CO]⁺, 448 (17) [M+1-2CO]⁺, 419 (33) [M-3CO]⁺, 391 (57) [M-4CO]⁺, 336 (21) [M+1-Fe(CO)₄]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.37 (d, 1H, H-1), 7.89-7.80 (m, 4H, H-10, H-11), 7.60 (s, 1H, H-3), 7.43 (d, 1H, H-4), 7.03 (t, 1H, H-2), 5.41 (d, 1H, H-7, *J*= 10.2 Hz), 4.95 (d, 1H, H-6, *J*= 10.2 Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 206.1 (C-13), 195.4 (C-8), 161.1 (C-5) 149.01 (C-1), 138.0 (C-11), 136.7 (C-3), 129.3 (C-10), 123.3 (C-4), 121.5 (C-2), 100.4 (C-12), 56.8 (C-6), 49.4 (C-7).

Compuesto 2g.



Fórmula molecular: C₁₉H₁₀O₅N₂Fe

Peso molecular: 401.98 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de desc.: 90-95°C

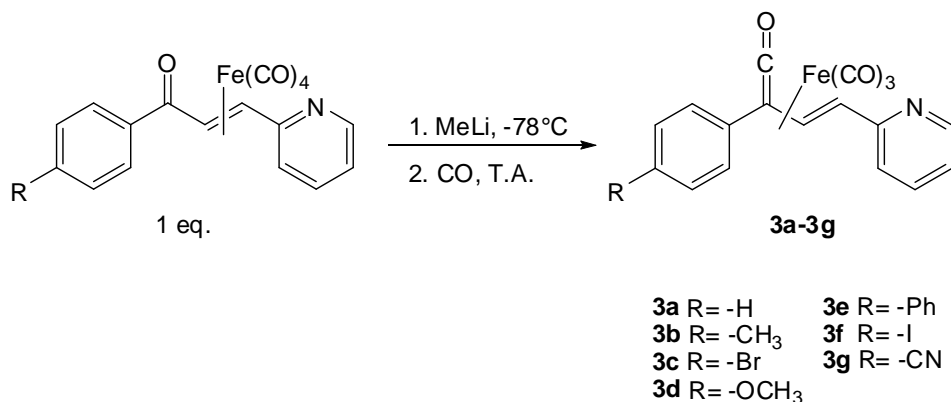
IR ν (cm^{-1}): 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2099, 2071, 2016, 1988 ($\text{C}=\text{O}$ metálicos), 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 778, 738.

EM (FAB^+) m/z (%): 403 (6) $[\text{M}+1]^+$, 375 (10) $[\text{M}+1-\text{CO}]^+$, 347 (11) $[\text{M}+1-2\text{CO}]^+$, 319 (21) $[\text{M}+1-3\text{CO}]^+$, 291 (34) $[\text{M}+1-4\text{CO}]^+$, 235 (46) $[\text{M}+1-\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.37 (s, 1H, H-1), 8.13 (d, 2H, H-10), 7.78 (d, 2H, H-11), 7.62 (s, 1H, H-3), 7.47 (s, 1H, H-4), 7.12 (s, 1H, H-2), 5.42 (d, 1H, H-7, $J= 10.2$ Hz), 4.95 (d, 1H, H-6, $J= 10.2$ Hz).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 205.8 (C-13), 194.5 (C-8), 160.8 (C-5) 149.5 (C-1), 139.3 (C-9), 136.7 (C-3), 132.7 (C-11), 126.9 (C-10), 123.6 (C-4), 121.9 (C-2), 118.4 (C-14), 115.8 (C-12), 56.7 (C-6), 49.5 (C-7).

6.2.3 Síntesis de los complejos η^4 -[Fe(CO)₃] de aril vinil cetenas



6.2.3.1 Procedimiento

Una disolución de 0.5 mmol del correspondiente complejo η^2 -[Fe(CO)₄] en éter etílico anhidro (30 mL) se colocó bajo atmósfera de N₂ y se enfrió a -78°C con ayuda de un baño de hielo seco/acetona. A esta disolución se le adicionó lentamente una solución 1.4M de MeLi en éter etílico (1.1 eq) y se colocó en agitación magnética durante 15 minutos, posteriormente se cambió la atmósfera de N₂ por una de CO para llevar a cabo la carbonilación a presión atmosférica y se retiró el baño dejando alcanzar temperatura ambiente (~20-25°C). Una vez alcanzada esta temperatura, se dejó la reacción por un tiempo de 3 horas.

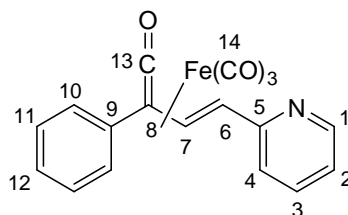
Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se pasa por una columna de celita y el filtrado se concentra a presión reducida.

La purificación se realizó mediante una cromatografía en columna de gel de sílice empacado en hexano, eluyendo con un sistema Hexano-CH₂Cl₂ (50:50), obteniendo sólidos de color naranja con rendimientos reportados en la **tabla 14**.

6.2.3.2 Datos espectroscópicos

Nota: Para fines prácticos en espectroscopia de RMN, la numeración mostrada en las estructuras es arbitraria.

Compuesto 3a.



Fórmula molecular: C₁₈H₁₁O₄NFe

Peso molecular: 361.12 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de fusión: 116-117°C

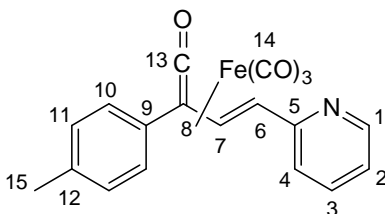
IR ν (cm⁻¹): 2058, 1991, 1961 (C=O metálicos), 1730 (C=C=O).

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 362 (5) [M+1]⁺, 334 (6) [M+1-CO]⁺, 306 (5) [M+1-2CO]⁺, 277 (45) [M+1-3CO]⁺, 249 (35) [M+1-4CO]⁺, 193 (100) [M+1-Fe(CO)₄]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.63 (s, 1H, H-1), 7.60 (d, 1H, H-3), 7.66 (d, 2H, H-10), 7.46-7.35 (m, 3H, H-11, H-12), 7.24 (d, 1H, H-4), 7.16 (s, 1H, H-2), 7.42 (s, 1H, H-7, *J* = 8.4 Hz), 3.28 (s, 1H, H-6, *J* = 8.4 Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 233.5 (C-13), 50.9 (C-8), 157.3 (C-5) 149.9 (C-1), 129.2 (C-9), 136.8 (C-3), 128.9 (C-12), 131.0 (C-10), 127.5 (C-11), 123.0 (C-4), 121.9 (C-2), 57.8 (C-6), 94.12 (C-7).

Compuesto 3b



Fórmula molecular: C₁₉H₁₃O₄N₂Fe

Peso molecular: 375.15 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de fusión: 120-122°C

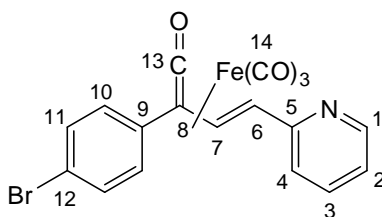
IR ν (cm^{-1}): 2063, 2005, 1981 (C=O metálicos), 1742 (C=C=O).

EM (FAB⁺) m/z (%): 376 (6) [M+1]⁺⁺, 348 (5) [M+1-CO]⁺, 320 (6) [M+1-2CO]⁺, 291 (46) [M+1-3CO]⁺, 263 (45) [M+1-4CO]⁺, 207 (100) [M+1-Fe(CO)₄]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.61 (d, 1H, H-1), 7.59-7.54 (m, 3H, H-11, H-3), 7.42 (d, 1H, H-7, $J = 8.2$ Hz), 7.23-7.19 (m, 4H, H-10, H-4, H-2), 3.25 (d, 1H, H-6, $J = 8.2$ Hz), 2.35 (s, 3H, H-15).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 223.8 (C-13), 157.4 (C-5), 149.8 (C-1) 139.1 (C-12), 136.7 (C-3), 129.9 (C-10), 127.5 (C-9), 127.3 (C-11), 122.9 (C-4), 121.7 (C-2), 93.6 (C-6), 57.4 (C-7), 51.1 (C-8), 21.3 (C-15).

Compuesto 3c



Fórmula molecular: C₁₈H₁₀O₄NFeBr

Peso molecular: 440.02 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de fusión: 108-109°C

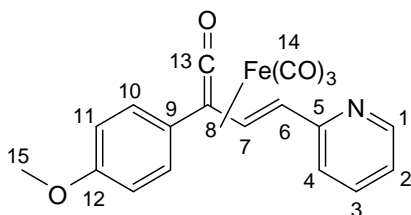
IR ν (cm^{-1}): 2064, 2012, 1982 (C=O metálicos), 1729 (C=C=O).

EM (FAB⁺) m/z (%): 442, 440 (4) [M⁺+1]⁺⁺, 414, 412 (6) [M+1-CO]⁺, 357, 355 (35) [M+1-3CO]⁺, 329, 327 (63) [M+1-4CO]⁺, 273, 271 (20) [M+1-Fe(CO)₄]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.61 (d, 1H, H-1), 7.60 (m, 1H, H-3), 7.50 (s, 4H, H-10, H-11), 7.41 (d, 1H, H-7, $J = 8.2$ Hz), 7.22 (d, 1H, H-4), 7.15 (m, 1H, H-2), 3.27 (d, 1H, H-6, $J = 8.2$ Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 232.9 (C-13), 157.1 (C-5), 150.0 (C-1) 136.9 (C-3), 132.6 (C-10, C-12), 130.3 (C-9), 129.0 (C-11), 123.1 (C-4), 122.0 (C-2), 94.0 (C-6), 58.0 (C-7), 49.7 (C-8).

Compuesto **3d**



Fórmula molecular: C₁₉H₁₃O₅NFe

Peso molecular: 391.15 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de fusión: 116-118°C

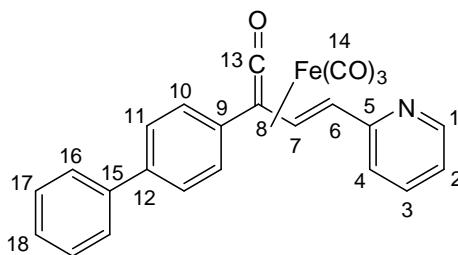
IR ν (cm⁻¹): 2060, 2005, 1981 (C=O metálicos), 1741 (C=C=O).

EM (FAB⁺) m/z (%): 392 (6) [M+1]⁺, 364 (4) [M+1-CO]⁺, 335 (7) [M+1-2CO]⁺, 307 (78) [M+1-3CO]⁺, 269 (63) [M+1-4CO]⁺, 223 (84) [M+1-Fe(CO)₄]⁺.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.61 (d, 1H, H-1), 7.62-7.56 (m, 3H, H-10, H-3), 7.3 (d, 1H, H-7, J = 8.25 Hz), 7.22 (d, 1H, H-4), 7.36 (m, 1H, H-2), 6.92 (d, 2H, H-11), 3.81 (s, 3H, H-15), 3.23 (d, 1H, H-6, J = 8.4 Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 234.3 (C-13), 160.2 (C-12), 157.5 (C-5), 149.7 (C-1), 136.6 (C-3), 128.8 (C-10), 122.9 (C-4), 121.9 (C-9), 121.7 (C-2), 114.8 (C-11), 93.3 (C-6), 57.2 (C-7), 55.3 (C-15), 51.6 (C-8).

Compuesto **3e**.



Fórmula molecular: C₂₄H₁₅O₄NFe

Peso molecular: 437.22 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de fusión: 123-125°C

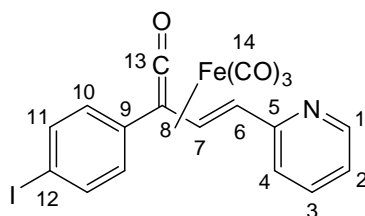
IR ν (cm^{-1}): 2058, 2004, 1989 (C=O metálicos), 1746 (C=C=O).

EM (FAB⁺) m/z (%): 438 (4) [M+1]⁺, 410 (10) [M+1-CO]⁺, 353 (28) [M+1-3CO]⁺, 325 (30) [M+1-4CO]⁺, 269 (68) [M+1-Fe(CO)₄]⁺

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.64 (s, 1H, H-1), 7.75-7.37 (m, 10H, H-7, H-10, H-11, H-16, H-17), 7.25 (d, 1H, H-4), 7.17 (s, 1H, H-2), 3.32(d, 1H, H-6, J = 8.3 Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 189.7 (C-8), 153.1 (C-5), 150.1 (C-1), 145.7 (C-12), 142.6 (C-6), 139.8 (C-13), 136.8 (C-3), 136.4 (C-9), 129.3 (C-10), 128.9 (C-15), 128.2 (C-16), 127.2 (C-11, C-14), 125.5 (C-7), 125.4 (C-4), 124.3 (C-2).

Compuesto **3f**



Fórmula molecular: C₁₈H₁₀O₄NFeI

Peso molecular: 487.02 g/mol

Apariencia física: Sólido naranja

Punto de fusión: 124-126°C

IR ν (cm^{-1}): 2060, 2005, 1986 (C=O metálicos), 1736 (C=C=O).

EM (FAB⁺) m/z (%): 488 (4) [M+1]⁺, 403 (15) [M+1-3CO]⁺, 375 (42) [M+1-4CO]⁺, 319 (12) [M+1-Fe(CO)₄]⁺

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.63 (d, 1H, H-1), 7.60 (t, 1H, H-3), 7.73 (d, 2H, H-10), 7.39 (d, 2H, H-11), 7.42 (d, 1H, H-7), 7.25 (d, 1H, H-4), 7.17 (m, 1H, H-2), 3.29 (d, 1H, H-6, J = 8.4 Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 232.9 (C-13), 157.0 (C-5), 149.9 (C-1) 136.9 (C-3), 138.5 (C-11), 94.7 (C-12), 130.9 (C-9), 129.0 (C-10), 123.1(C-4), 122.0 (C-2), 58 (C-6), 93.9 (C-7), 49.8 (C-8).