



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVIDENCIAS PRELIMINARES DE LA REACCIÓN ENTRE
ALQUINOS ACTIVADOS Y AMINOFERROCENIL
CARBENOS DE FISCHER**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

P R E S E N T A :

ULISES MARX SÁNCHEZ DELGADO



MÉXICO, D. F.

2008



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.

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Cecilio Álvarez Toledano
Vocal: Dr. Armando Cabrera Ortiz
Secretario: Dr. José Guadalupe López Cortes
1er Suplente: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
2do Suplente: Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

Sitio en donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM

Asesor del Tema

Sustentante

Dr. José Guadalupe López Cortés

Ulises Marx Sánchez Delgado

AGRADECIMIENTOS

Por todo el apoyo que me han brindado durante todo este tiempo tanto en el ámbito profesional como en el personal, al Dr. José Guadalupe López Cortés, Dr. Cecilio Álvarez Toledano, Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro y Dra. Eugenia Josefina Aldeco Pérez. Este trabajo ha sido posible gracias a su dedicación y confianza.

Agradezco a todos mis familiares, amigos y compañeros que me han ayudado durante este periodo, al Dr. Camilo de Jesús, Sra. Elisa, Carolina, Elizabeth, Erika, Luís, Cesar, Fernando, Jessica, Luís Fernando, Blanca, Olga, Pablo, Manuel, Jocelyn, Raúl, María, Alejandro, Antonieta, Priscila, Fernando R., Ricardo, Ernesto, Luís P., Jorge y Miguel.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) Proyecto Síntesis y Actividad Catalítica de Nuevos Complejos Heteronucleares 82982 y al proyecto Síntesis y Actividad Catalítica de Nuevos Complejos Heteronucleares DGAPA PAPIIT IN223108-3.

Se agradece al Dr. Armando Cabrera Ortiz por su valiosa colaboración a esta tesis.

DEDICATORIA

Quiero dedicar de manera muy especial este trabajo de tesis a José Manuel Sánchez Espinosa, Luz María Delgado Pérez, Jeanine Sánchez Delgado, Hércules Manuel Sánchez Delgado y Roció Ruth Ramírez Lobato. Su amor, que atesoro como el máspreciado regalo que me ha dado la vida, ilumina el sendero por el que camino.

Cosechemos juntos el fruto de nuestro esfuerzo y sacrificios.

ÍNDICE GENERAL	Página
Introducción	1
Objetivos	2
Antecedentes	3
Carbenos orgánicos	3
Carbenos metálicos	3
Carbonilos metálicos	5
Métodos de preparación de complejos carbeno	6
Reacciones de complejos carbeno	7
Adición de alcoxycarbenos de Fischer a alquinos	7
Adición de aminocarbenos de Fischer a alquinos	9
Parte experimental	11
Resumen espectroscópico	17
Discusión de resultados	19
Conclusiones	37

INTRODUCCIÓN

La química organometálica de los carbenos metálicos ha sido extensamente estudiada desde que fueron sintetizados por primera vez a mediados de la década de los 60's. La mayoría de las reacciones realizadas con este tipo de compuestos y sustratos orgánicos se han realizado en condiciones térmicas. Algunas de las reacciones más importantes en donde estos compuestos participan, por citar algunos ejemplos, son el proceso de polimerización de Ziegler-Natta, la metátesis de olefinas y la formación de hidroquinonas a partir de la reacción de Dötz.

Si bien el estudio de la reactividad de los carbenos de Fischer que contienen sustituyentes orgánicos se ha desarrollado ampliamente, no existen muchos informes en la literatura acerca del estudio de carbenos de Fischer que contienen al ferroceno unido directamente a su estructura. La síntesis de estos nuevos carbenos heterodinucleares y el estudio de su reactividad frente a sustratos orgánicos representan un atractivo campo de estudio que permitirá una mayor comprensión de la reactividad química de este tipo de complejos.

El presente trabajo es una aportación a la síntesis de nuevos complejos carbénicos heterodinucleares que contienen metales del grupo VI, así como un estudio de la reactividad de este tipo de complejos frente a alquinos, utilizando diferentes fuentes de energía para promover la reacción. En la primera parte, se presenta el método seguido para la formación de los complejos aminoetoxiferrocenilcarbeno de cromo (0), molibdeno (0) y tungsteno (0), así como su caracterización mediante espectrometría de masas y las técnicas espectroscópicas de IR, RMN ^1H y ^{13}C .

La segunda parte contiene un estudio de la reactividad de estos complejos frente a moléculas orgánicas de tipo alquino. La promoción de la reacción se llevo a cabo en condiciones térmicas así como utilizando radiación de microondas ($m\Omega$) y ultravioleta (UV). Así mismo se presenta un análisis sobre los resultados obtenidos en las pruebas de reactividad.

OBJETIVOS

Realizar la síntesis del [(amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo(0), molibdeno(0) y tungsteno(0)

Estudiar la reactividad del [(amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo(0), molibdeno(0) y tungsteno(0) frente a compuestos orgánicos con grupo funcional alquino.

Evaluar la influencia de los métodos de reacción: térmica, fotoquímica y por radiación de microondas en la reacción de amino ferrocenilcarbenos con alquinos.

ANTECEDENTES

Carbenos orgánicos

Los carbenos ($RR'C$) son especies químicas con un tiempo de vida media corto, en donde un átomo de carbono posee un par de electrones no compartidos (carbono carbénico). Los carbenos pueden adoptar dos estados electrónicos: el *estado singulete*, en el cual los electrones no compartidos se encuentran apareados y el *estado triplete*, en el cual el par de electrones no compartidos se encuentra desapareado¹ (Fig.1). Esto es de gran importancia ya que las propiedades químicas del carbeno dependen del estado energético en el que reacciona, así como de las condiciones experimentales en las que se lleve a cabo la reacción.

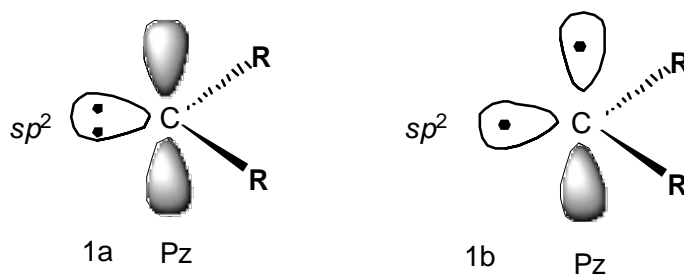


Figura 1. Estados electrónicos del carbeno. 1a) Estado singulete: electrones apareados. 1b) Estado Triplete: electrones desapareados.

Carbenos metálicos

Los carbenos metálicos son compuestos que contienen un doble enlace entre un átomo metálico y uno de carbono. Los metales frecuentemente usados son los de transición. Esta clase de compuestos puede clasificarse en dos diferentes tipos de acuerdo a su reactividad: electrofílicos (tipo Fischer) y nucleofílicos (tipo Schrock). (Fig. 2)

¹ P. Florian, *Organometallic Chemistry of Transition Elements*. New York. Plenum Press 1990, 32.

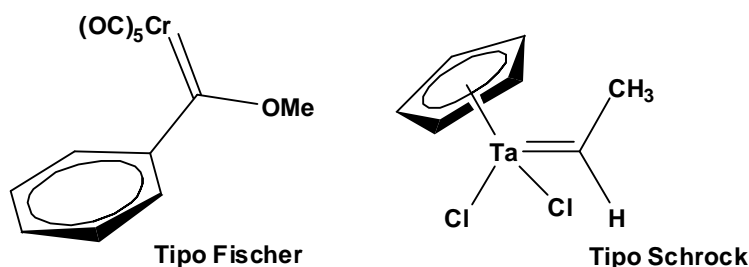


Figura 2. Carbenos tipo Fischer y tipo Schrock

Los carbenos tipo Fischer (en donde el carbono carbénico es electrofílico) contienen típicamente metales de baja valencia y son complejos estables a 18 electrones con ligantes fuertemente π -aceptores. Por otro lado, los complejos carbénicos tipo Schrock contienen metales en alto estado de oxidación con un bajo número de electrones d , lo cual incrementa la densidad electrónica del carbono intensificando sus características nucleofílicas. Las propiedades químicas de los carbenos metálicos dependen de las propiedades electrónicas del fragmento metálico unido al carbono carbénico pero su reactividad esta fuertemente influenciada por las propiedades electrónicas de sus sustituyentes.

En estos complejos el carbono carbénico presenta un déficit electrónico que puede ser compensado por la deslocalización electrónica de un átomo que contenga un par de electrones disponibles resultando en la estabilización de la especie reactiva. (Fig. 3)

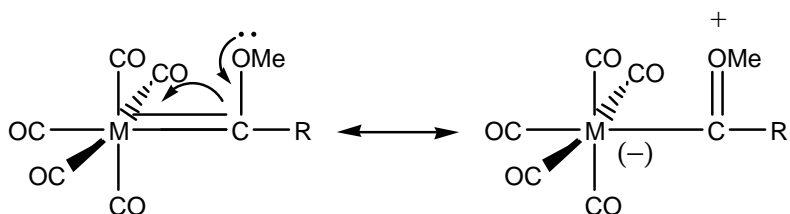


Figura 3. Estabilización del carbene por deslocalización electrónica.

La segunda manera en la que los carbenos pueden ser estabilizados consiste en la retrodonación. La forma de los orbitales moleculares de los carbenos les permite actuar como σ -donadores y π -aceptores frente a los metales de transición. (Fig. 4)

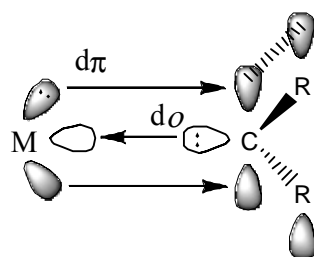


Figura 4. Estabilización del carbeno por retrodonación.

Carbonilos metálicos

Los carbonilos metálicos son compuestos de metales de transición unidos a ligantes carbonilo (CO). La estructura de los carbonilos metálicos puede ser representada por las dos formas resonantes siguientes. (Fig. 5)

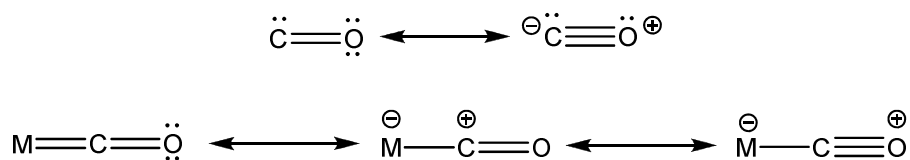


Figura 5. Representación de las formas resonantes de CO y M-CO

La estabilidad de los carbonilos metálicos se debe a que la interacción de los orbitales metálicos híbridos disminuye en energía al interactuar con el par de electrones libres del átomo de carbono de la molécula de monóxido de carbono, lo cual genera orbitales de enlace sigma de menor energía. Otro factor que agrega estabilidad al complejo carbonilo es la posibilidad de la molécula de monóxido de carbono de actuar como aceptor de electrones mediante los orbitales π vacíos que posee, de manera que actúa como un ligante π -ácido². (Fig. 6)

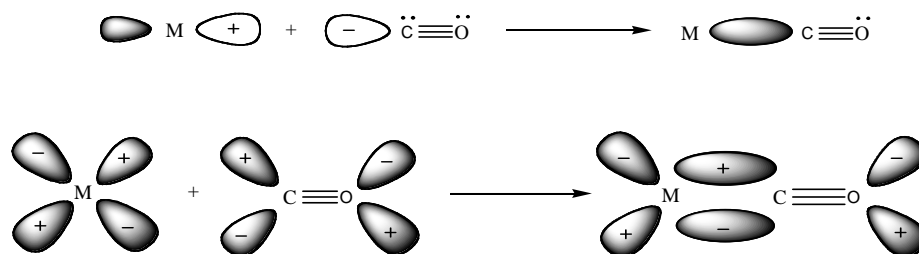


Figura 6. Representación del enlace M-CO

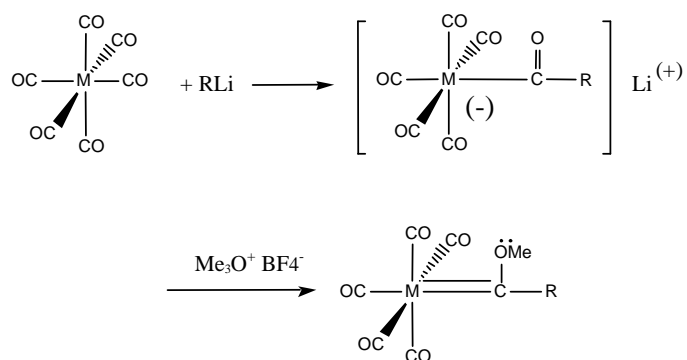
² A. J. Pearson, *Metallo Organic Chemistry*. Chichester J. Wiley **1985**. 1-20

Métodos de preparación de complejos carbeno³

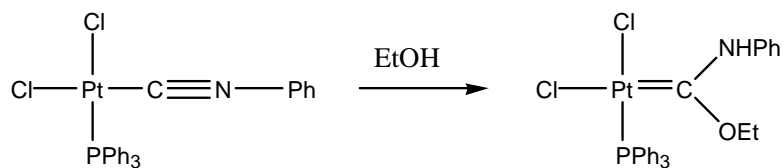
La síntesis de carbenos metálicos ha tenido un gran desarrollo y existe una gran variedad de métodos para ello. Los métodos más utilizados son:

a) A partir de carbonilos metálicos.

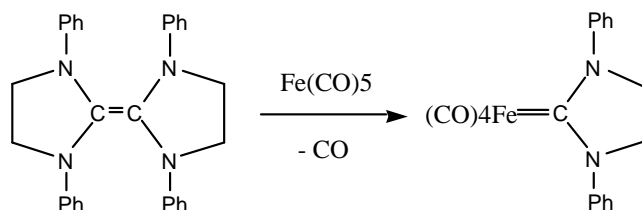
Es el método más general de síntesis de complejos carbeno. Este método involucra la acción de un nucleófilo sobre el átomo de carbono de CO, seguido de su alquilación.



b) A partir de la adición de un alcohol a un complejo isocianuro.



c) Inserción de carbonilos metálicos a olefinas ricas en electrones.



³ P. Florian, *ibid.* 292-299

Reacciones de complejos carbeno

En los complejos tipo Fischer, el átomo de carbono carbénico es susceptible a sufrir reacciones de sustitución nucleofílica, en donde el iniciador de la reacción es un átomo donador de electrones que polariza el enlace M-C. Los carbenos también pueden presentar reacciones de reducción, sin embargo este tipo de reacciones solo se conocen para complejos carbeno con metales del grupo 8 y metales del grupo 6, aunque su reducción no procede del todo en estos últimos.⁴

Adición de alcoxicarbenos de Fischer a alquinos

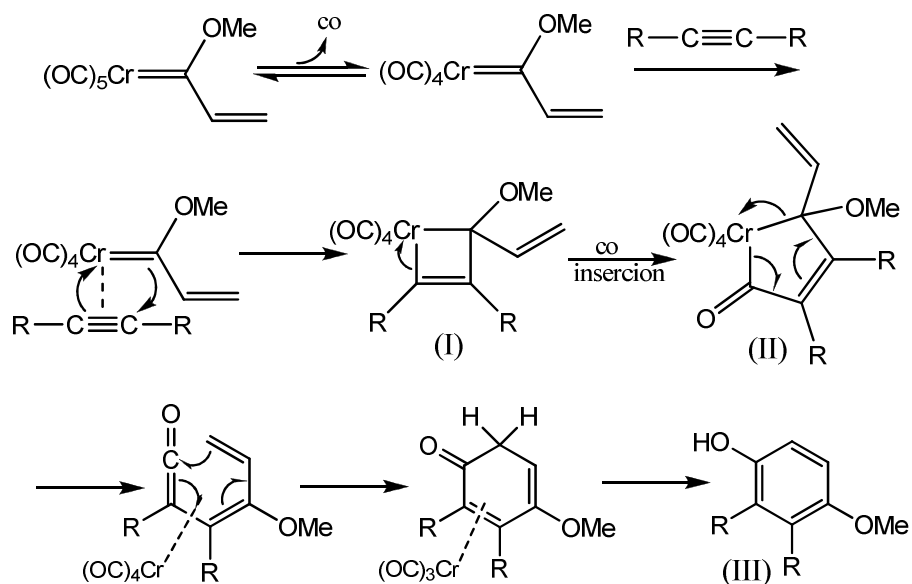
De las muchas reacciones que tienen este tipo de complejos quizás la más estudiada es la reacción de complejos carbeno con alquinos que genera hidroquinonas y sus derivados, a este tipo de reacción se le conoce con el nombre de *reacción de Dötz*,^{5, 6} esta transformación requiere que el carbeno de partida sea un alcoxicarbeno insaturado.

La reacción comienza con el desprendimiento de una molécula de CO, generando un sitio de coordinación vacante en el metal. La coordinación del alquino al metal seguido de la cicloadición genera un metalociclobuteno (I), la inserción posterior de una molécula de CO da como resultado la formación de una metalociclopentenona (II). La eliminación reductiva en este metalociclo genera un enlace metal-cetena vinílico. La ciclización de esta vinil cetena seguida de una enolización produce la hidroquinona (III) (*Esquema 1*).

⁴ P. Florian, *ibid* 308-317.

⁵ L. S. Hegedus, *Transition metals in the synthesis of complex organic molecules*. Mill Valley, California University Science, **1993**, 166-167.

⁶ M. W. Davies, C. N. Johnson, J. P. A. Harrity, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3525-3532



Esquema 1. Mecanismo de la reacción de Dötz

Debido a la amplia variedad de sustituyentes que pueden emplearse en ambos reactivos de partida y la regioselectividad de la reacción, así como las condiciones de reacción poco rigurosas, la reacción de benzanulación ha sido empleada como un paso clave en la síntesis de diferentes productos naturales.^{7,8,9}

Por ejemplo, en la síntesis de rubromicina el fragmento naftaleno es formado a través de la reacción de Dötz (Fig. 7).

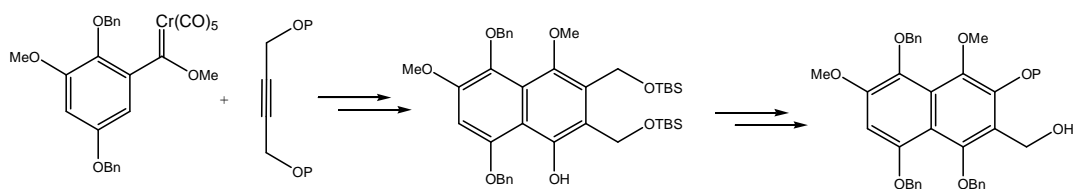


Figura 7. Síntesis de Rubromicina via reacción de benzanulación.

⁷ W. R. Roush, R. J. Neitz, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4906-4912.

⁸ J. D. White, H. Smits, *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 235-238

⁹ X. Xie, M. C. Kozlowski, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 261-263

Otro ejemplo de la aplicación de la reacción de Dötz en la síntesis de productos naturales es representada en la figura 8, en donde se muestra la síntesis de Landomicina A.

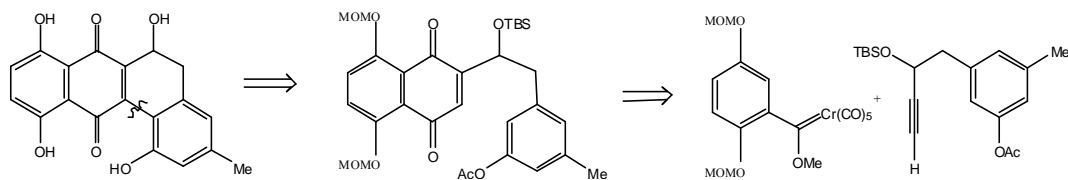


Figura 8. Análisis retrosintético para la síntesis de Landomicina A.

En relación a esta tesis, se ha observado que la reacción entre complejos ferrocenilcarbeno de Fischer con alquinos generan como productos de reacción ciclobutenonas, furanos y cetoesteres¹⁰ (Fig. 9) en lugar de los productos esperados para la reacción de Dötz.

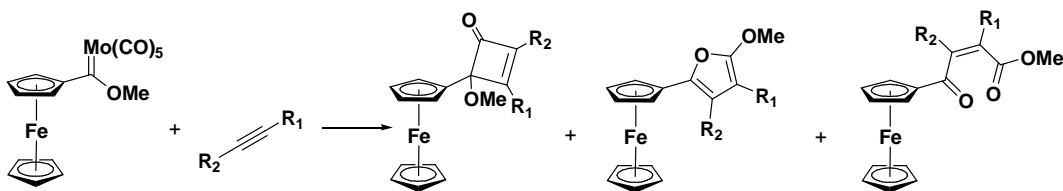


Figura 9. Formación de ciclobutanones, furanos y cetoesteres a partir de etoxicarbenos de Fischer

Adición de aminocarbenos de Fischer a alquinos

A diferencia de los etoxicarbenos de Fischer, existen menos estudios sobre la adición de alquinos a aminocarbenos de Fischer. Los aminocarbenos de Fischer reaccionan con alquinos a través de una reacción de ciclopentanulación, la cual prevalece sobre la reacción de benzanulación

¹⁰ M. Zora, E. Ünsal, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4733-4735

característica de los etoxicarbenos de Fischer. Los productos obtenidos en este tipo de reacciones son ciclohexadienonas (I) o 4-alcoxifenoles (II),¹¹ (Fig. 10) y ciclopentadienos¹² (Fig. 11).

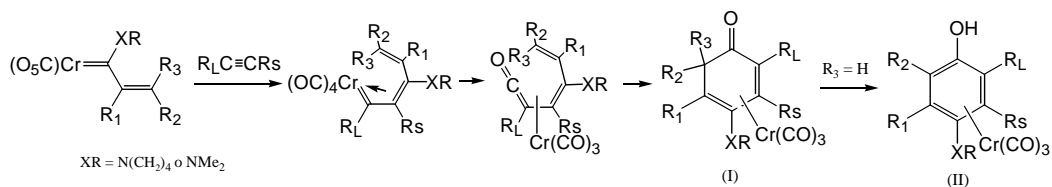


Figura 10. Reacción de benzanulación a partir de aminocarbenos de Fischer.

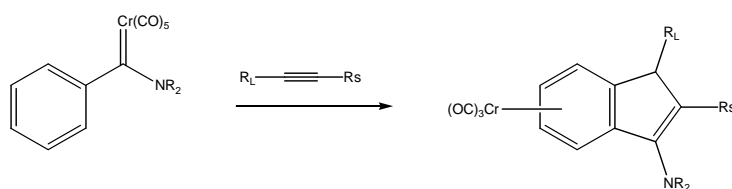


Figura 11. Formación de ciclopentadienos a partir de aminocarbenos de Fischer.

¹¹ B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8615-8617

¹² M. M. Gleichmann, K. H. Dötz, B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10551-10560

PARTE EXPERIMENTAL

Material y Equipo

Los reactivos utilizados para la realización de esta tesis fueron obtenidos de proveedores comerciales y se utilizaron sin ningún tratamiento adicional. Los disolventes THF, Éter y 1,4-Dioxano se utilizaron en condiciones anhidras. Así mismo todas las reacciones se efectuaron bajo atmósfera de nitrógeno.

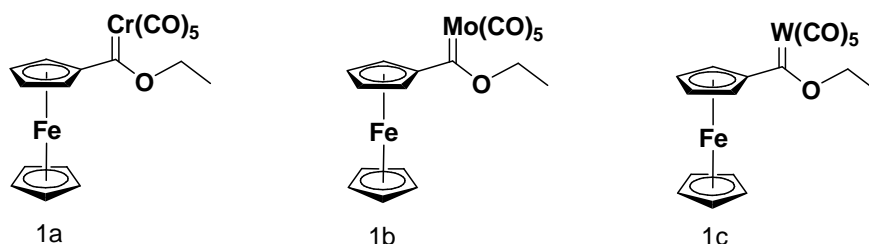
Los puntos de fusión de los compuestos obtenidos se midieron en un equipo MEL-TEMP II a 200 watts y no están corregidos. La purificación de los compuestos se realizó utilizando como fase estacionaria Silica-gel (malla 70-230) y como fase móvil se utilizaron diferentes mezclas de hexano-acetato de etilo. Para la evaporación de los disolventes se utilizó un rotavapor Buchi modelo R114 con un baño térmico modelo B-480, acoplado a una bomba marca Marvac Scientific Manufacturing Co. Modelo B2, como fuente de vacío.

Para las reacciones se utilizó un reactor de ultravioleta marca Aldrich con una lámpara de UV de 5.5 watts 2 1/8" y una fuente de poder modelo PS-1. El aparato de microondas utilizado fue MIC-1 marca SEV. Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL JMS SX 102A operado a un voltaje de 10kV. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer 283 B. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se obtuvieron en un espectrómetro JEOL Eclipse 300, utilizando CDCl_3 como disolvente y tomando como referencia tetrametilsilano (TMS).

**Síntesis de [(Etoxi)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo(0),
molibdeno(0) y tungsteno(0)**

Método general

A una disolución de ferroceno en THF a 0 °C se le adiciona gota a gota un equivalente de terbutillitio (1.7 M), La mezcla de reacción se mantiene en agitación constante durante 15 min. Posteriormente la mezcla de reacción se adiciona a temperatura ambiente a una disolución de hexacarbonilo de cromo, molibdeno o tungsteno en THF, y se mantiene en agitación constante durante 3 hrs, transcurrido este tiempo se evapora el disolvente bajo presión reducida y se le agrega una disolución de tetrafluoroborato de trietiloxonio en agua. La mezcla de reacción se agita durante 5 min. Se extrae el producto con diclorometano y se realizan extracciones con cloruro de sodio y bicarbonato de sodio.



**Figura 12. Complejos [(Etoxi)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo (0) (1a),
molibdeno (0) (1b) y tungsteno (0) (1c)**

En la síntesis de [(Etoxy)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo(0) (**1a**) se utilizaron 4 g (21.5 mmol) de ferroceno, 2.36 g (10.7 mmol) de hexacarbonilo de cromo, 2.04 g (10.7 mmol) de tetrafluoroborato de trietiloxonio y 12.6 mL (21.5 mmol) de terbutillitio (1.7 M). El producto obtenido es un sólido de color violeta oscuro con pf 130-131 °C. RMN ¹H δ: 1.6 (3H, H_{CH3}), 4.22 (5H, H_{fc}), 4.77 (2H, H_{fcα} ó H_{fcβ}), 5.0 (4H, H_{fcα} ó H_{fcβ} y H_{CH2}) ppm; RMN ¹³C δ: 329.7 (C=M), 223.0 (CO), 217.3 (CO), 93.6 (C_{ipso}), 75.5 (C_{CH2}), 74.5 y 72.3 (C_{fcα} y C_{fcβ}), 70.6 (C_{fc}) 15.5 (C_{CH3}) ppm; EM-FAB⁺ (% m/z): 434 (M⁺), 378 (M⁺ -2CO), 322 (M⁺ -4CO); IR (CDCl₃): 2053, 1955, 1905 (M-CO) cm⁻¹.

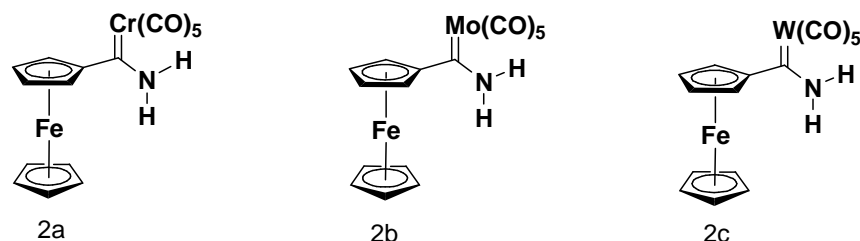
En la síntesis de [(Etoxy)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil molibdeno(0) (**1b**) se utilizaron 4 g (21.5 mmol) de ferroceno, 2.82 g (10.7 mmol) de hexacarbonilo de molibdeno, 2.04 g (10.7 mmol) de tetrafluoroborato de trietiloxonio y 12.6 mL (21.5 mmol) de terbutillitio (1.7 M). El producto obtenido es un sólido de color violeta oscuro con un pf 151 °C. RMN ^1H δ : 1.58 (3H, H_{CH_3}), 4.24 (5H, H_{fc}), 4.81 (2H, $\text{H}_{\text{fc}\alpha}$ ó $\text{H}_{\text{fc}\beta}$), 4.98 (4H, $\text{H}_{\text{fc}\alpha}$ ó $\text{H}_{\text{fc}\beta}$ y H_{CH_2}) ppm; RMN ^{13}C δ : 15.4 (C_{CH_3}), 70.6 (C_{fc}), 72.8 ($\text{C}_{\text{fc}\alpha}$ y $\text{C}_{\text{fc}\beta}$), 74.9 ($\text{C}_{\text{fc}\alpha}$ y $\text{C}_{\text{fc}\beta}$), 77.1 (C_{CH_2}), 93.1 (C_{ipso}), 206 (CO), 212.8 (CO), 319.8 (C=M) ppm; EM-FAB $^+$ (%m/z): 480[(M^+)+2], 424 [(M^+ -2CO)+2], 394(M^+ -4CO), 281 (FcMo); IR (CDCl_3): 2063, 1982, 1917 (M-CO) cm^{-1} .

En la síntesis de [(Etoxy)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil tungsteno(0) (**1c**) se utilizaron 4 g (21.5 mmol) de ferroceno, 3.76 g (10.7 mmol) de hexacarbonilo de tungsteno, 2.04 g (10.7 mmol) de tetrafluoroborato de trietiloxonio y 12.6 mL (21.5 mmol) de terbutillitio (1.7 M). El producto obtenido es un sólido de color violeta oscuro con un pf 158 °C. RMN ^1H δ : 1.58 (3H, H_{CH_3}), 4.25 (5H, H_{fc}), 4.83-4.88 (4H, $\text{H}_{\text{fc}\alpha}$ ó $\text{H}_{\text{fc}\beta}$ y H_{CH_2}) ppm; RMN ^{13}C δ : 15.4 (C_{CH_3}), 70.8 (C_{fc}), 73.3 ($\text{C}_{\text{fc}\alpha}$ y $\text{C}_{\text{fc}\beta}$), 75.0 ($\text{C}_{\text{fc}\alpha}$ y $\text{C}_{\text{fc}\beta}$), 78.1 (C_{CH_2}), 95.2 (C_{ipso}), 198.0 (CO), 202.5 (CO), 304.3 (C=M) ppm; EM-FAB $^+$ (%m/z): 565 (M^+), 510 [(M^+ -2CO)+1], 482[(M^+ -3CO)+1], 425 (M^+ -5CO); IR (CDCl_3): 2061, 1900 (M-CO) cm^{-1} .

**Síntesis de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo(0),
molibdeno(0) y tungsteno(0)**

Método general

A una disolución de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo(0), molibdeno(0) o tungsteno(0) en THF se le adicionan dos equivalentes de una disolución de amoniaco en metanol (2.0 M). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 1 h, el disolvente se evapora a presión reducida obteniéndose un sólido color naranja-rojizo



**Figura 13. Compuestos de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo(0)(2a),
molibdeno(0)(2b) y tungsteno(0)(2c)**

Para la síntesis de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo(0) (**2a**) se utilizaron 1.0 g (2.3 mmol) del compuesto 1a y 2.3 mL (4.6 mmol) de una disolución de amoniaco en metanol (2.0 M). El producto obtenido es un sólido de color naranja con un pf 126 °C. RMN ^1H δ : 4.24 (H_{fc}), 4.74 ($\text{H}_{\text{fc}\alpha}$), 4.67 ($\text{H}_{\text{fc}\beta}$), 8.2-8.15 (2H, NH_3) ppm; RMN ^{13}C δ : 278.8 (C=M), 222.9 (CO), 218.1 (CO), 87.9 (C_{ipso}), 73.2 ($\text{C}_{\text{fc}\alpha}$), 70.5 (C_{fc}), 69.9 ($\text{C}_{\text{fc}\beta}$) ppm; EM (% m/z): 405 M^+ , 265 ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{CCr}(\text{NH}_2)$), 213 ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{C}(\text{NH}_2)$), 121 (CpFe); IR (CDCl_3): 3444-3337 (N-H), 1910 (M-CO) cm^{-1} .

Para la síntesis de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil molibdeno(0) (**2b**) se utilizaron 1.0 g (2.1 mmol) del compuesto 1b y 2.1 mL (4.18 mmol) de una disolución de amoniaco en metanol (2.0 M). El producto

obtenido es un sólido de color naranja con un pf 132 °C. RMN ^1H δ : 4.25 (H_{fc}), 4.69 ($\text{H}_{\text{fc}\beta}$), 4.74 ($\text{H}_{\text{fc}\alpha}$), 8.26-7.80 (2H, NH_3) ppm; RMN ^{13}C δ : 268.6 (C=M) 213.1 (CO), 207.1 (CO), 87.6 (C_{ipso}), 73.5 ($\text{C}_{\text{fc}\alpha}$), 70.5 ($\text{C}_{\text{fc}\beta}$, C_{fc}) ppm; EM (% m/z): 450 M^+ , 311 ($[\text{Cp}_2\text{Fe}] \text{CMo}(\text{NH}_2)$), 213 ($[\text{Cp}_2\text{Fe}] \text{C}(\text{NH}_2)$), 121 (CpFe); IR (CDCl_3): 3441-3334(N-H), 1913 (M-CO) cm^{-1} .

En la síntesis de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil tungsteno(0) (**2c**) se utilizaron 1.0 g (1.77 mmol) del compuesto 1c y 1.76 mL (3.55 mmol) de una disolución de amoníaco en metanol (2.0 M). El producto obtenido es un sólido de color rojo carmin con un pf 163-164 °C. RMN ^1H δ : 4.27 (H_{fc}), 4.72 ($\text{H}_{\text{fc}\beta}$), 4.75 ($\text{H}_{\text{fc}\alpha}$), 8.5-7.9 (2H, NH_3) ppm; RMN ^{13}C δ : 254.9 (C=M), 202.7 (CO), 199.0 (CO), 88.7 (C_{ipso}), 73.7 ($\text{C}_{\text{fc}\alpha}$), 71.0 ($\text{C}_{\text{fc}\beta}$), 70.7 (C_{fc}) ppm; EM (% m/z): 537 M^+ , 397 ($[\text{Cp}_2\text{Fe}] \text{CW}(\text{NH}_2)$), 213 ($[\text{Cp}_2\text{Fe}] \text{C}(\text{NH}_2)$), 121 (Cp_2Fe); IR (CDCl_3): 3444-3337(N-H), 1920 (M-CO) cm^{-1} .

**Reactividad de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil tungsteno(0)
con 4-fenil-3-butin-2-ona**

Reacción en condiciones térmicas: Método general. A una disolución de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil tungsteno(0) en 1,4-Dioxano se le adiciona un equivalente de la **4-fenil-3-butin-2-ona**. La mezcla de reacción se somete a reflujo durante 20 hrs con agitación constante.

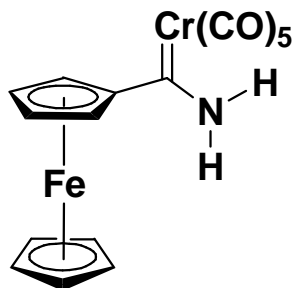
Reacción en condiciones de radiación ultravioleta: Método general. Ambos reactivos, 1 equivalente de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarboniltungsteno(0) por un equivalente de la **4-fenil-3-butin-2-ona**, son disueltos en 1,4-Dioxano. La mezcla de reacción se somete a radiación ultravioleta durante 5 hrs, manteniendo la temperatura de la reacción aproximadamente a 15 °C y con agitación constante.

Reacción en condiciones de radiación de microondas: Método general. Los reactivos, 1 equivalente de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarboniltungsteno(0) por un equivalente de la **4-fenil-3-butin-2-ona**, se disuelven en 1,4-Dioxano. Posteriormente la mezcla de reacción es sometida a radiación de microondas durante 1 hr, con agitación constante y a una temperatura controlada de 110 °C.

El compuesto amino(ferrocenil)metilidenpentacarbonil de tungsteno (0) se hizo reaccionar con la 4-fenil-3-butin-2-ona utilizando los tres diferentes métodos de reacción. En cada una de las reacciones efectuadas la cantidad de reactivo utilizado fue 100 mg (0.186 mmol) de aminocarbeno de tungsteno, 0.027 mL (0.186 mmol) de 4-fenil-3-butin-2-ona y 15 mL de 1,4-Dioxano. El producto obtenido en la reacción entre el amino(ferrocenil)metilidenpentacarbonil tungsteno(0) y 4-fenil-3-butin-2-ona es sólido de color amarillo con pf 96-97 °C.

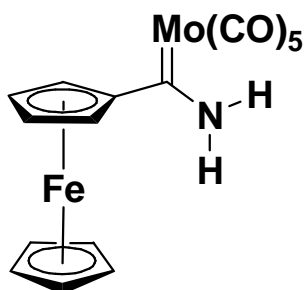
RESUMEN ESPECTROSCÓPICO

[(Amino)(ferrocenil)metiliden)pentacarbonil cromo(0)



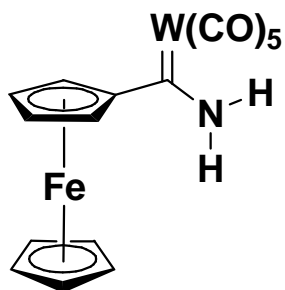
Clave	FcCCrN
Formula Molecular	C ₁₆ H ₁₁ O ₅ NCrFe
Peso Molecular	404.843
Punto de Fusión	126 °C
RMN- ¹ H	δ: 4.24 (H _{fc}), 4.74 (H _{fcα}), 4.67 (H _{fcβ}), 8.2-8.15 (2H, NH ₃) ppm
RMN- ¹³ C	δ: 278.8 (C=M), 222.9 (CO), 218.1 (CO), 87.9 (C _{ipso}), 73.2 (C _{fcα}), 70.5-69.9 (2C, C _{fc} , C _{fcβ}) ppm
EM	IM 405, PB 265 ([Cp ₂ Fe]CCr(NH ₂)), 213 ([Cp ₂ Fe]C(NH ₂)), 121 (CpFe)
IR	3444-3337(N-H ₂), 1910(M-CO) cm ⁻¹

[(Amino)(ferrocenil)metiliden)pentacarbonil molibdeno(0)



Clave	FcCMoN
Formula Molecular	C ₁₆ H ₁₁ O ₅ NMoFe
Peso Molecular	448.787
Punto de Fusión	132 °C
RMN- ¹ H	δ: 4.25 (H _{fc}), 4.74 (H _{fcα}), 4.69 (H _{fcβ}), 8.26-7.80 (2H, NH ₃) ppm
RMN- ¹³ C	δ: 268.6 (C=M) 213.1 (CO), 207.1 (CO), 87.6 (C _{ipso}), 73.5 (C _{fcα}), 70.5 (C _{fcβ} , C _{fc}) ppm
EM	IM 450, 311 ([Cp ₂ Fe]CMo(NH ₂)), 213 ([Cp ₂ Fe]C(NH ₂)), 121 (CpFe)
IR	3441-3334(N-H ₂), 1913 (M-CO) cm ⁻¹

[(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil tungsteno(0)

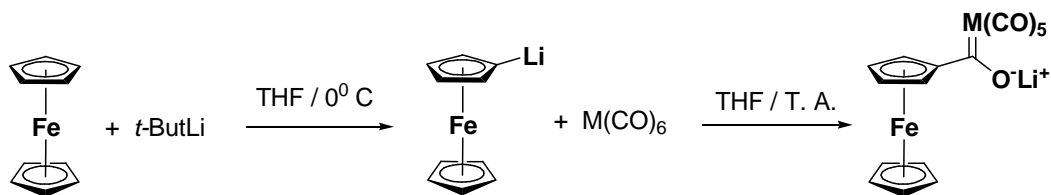


Clave	FcCWN
Formula Molecular	C ₁₆ H ₁₁ O ₅ NWFe
Peso Molecular	536.697
Punto de Fusión	163-164 °C
RMN- ¹ H	δ: 4.27 (H _{fc}), 4.75 (H _{fcα}), 4.72 (H _{fcβ}), 8.5-7.9 (2H, NH ₂) ppm
RMN- ¹³ C	δ: 254.9 (C=M), 202.7 (CO), 199.0 (CO), 88.7 (C _{ipso}), 73.7 (C _{fcα}), 71.0 (C _{fcβ}), 70.7 (C _{fc}) ppm
EM	IM 537, PB 397 ([Cp ₂ Fe]CW(NH ₂)), 213 ([Cp ₂ Fe]C(NH ₂)), 121 (Cp ₂ Fe)
IR	3444-3337(N-H ₂), 1920 (M-CO) cm ⁻¹

DISCUSION DE RESULTADOS

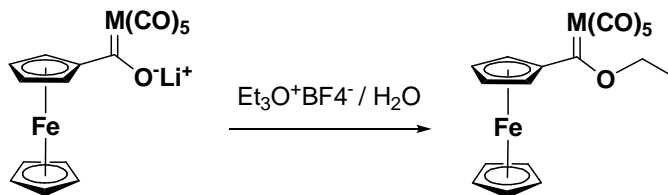
Síntesis de ferroceniletoxicarbeno de cromo (0), tungsteno (0) y molibdeno (0).

Primeramente, se realizó la síntesis de los etoxicarbenos de cromo (0), molibdeno (0) y tungsteno (0) de acuerdo al método reportado en la literatura¹ (Esquema 2). El primer paso en la síntesis de los ferroceniletoxicarbenos consiste en la formación del litio ferroceno, mediante la reacción de ferroceno con *t*-BuLi. El ferrocenuro de litio es un sólido color naranja y no se aísla dado que es poco estable. Posteriormente se hace reaccionar este compuesto mediante una reacción de adición nucleofílica sobre el hexacarbonilo del metal correspondiente para dar paso a la formación del intermediario conocido como metal-ato carbónico.



Esquema 2. Reacción de formación del complejo carbénico.

Este complejo es alquilado usando el tetrafluoroborato de trietiloxonio (Esquema 3).



Esquema 3. Reacción de alquilación del complejo carbénico.

¹ J. G. López-Cortés, L. F. Contreras de la Cruz, M. C. Ortega-Alfaro, R. A. Toscano, C. Alvarez-Toledano, H. Rudler, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2229-2237

Los resultados obtenidos en la síntesis de etoxiferrocenil carbenos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 1. Resultados de la síntesis de etoxiferrocenil carbenos.

Compuesto	Estado físico a T. A.	Coloración	Rendimiento %	p. f. °C
FcCCr	sólido	vino	63.7	130-131
FcCMo	sólido	vino	57.0	151*
FcCW	sólido	vino	75.5	158

* Se descompone a esta temperatura.

Como puede observarse en la tabla el rendimiento obtenido para el FcCMo es menor en comparación a los otros dos complejos, esto puede deberse a que es relativamente más inestable y se descompone en el proceso de purificación. Los complejos carbénicos se caracterizaron mediante métodos espectroscópicos y a continuación solo se describe la caracterización para el complejo FcCCr dado que los espectros para los complejos FcCMo y FcCW son muy similares.

El espectro de masas del complejo FcCCr (*Fig. 14*) muestra un pico en 434 unidades de m/z, el cual corresponde al ión molecular (M+). En el espectro se observa una pérdida de 56 m/z correspondientes a la pérdida de 2 moléculas de CO y tres pérdidas sucesivas de 28 unidades de m/z, correspondientes a la pérdida de tres moléculas de CO, lo que da lugar a la formación del fragmento $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{CCr}(\text{OEt})$ con 294 unidades de m/z. El pico con 243 unidades de m/z corresponde al fragmento $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{C}(\text{OEt})$ en donde se ha perdido el ión cromo.

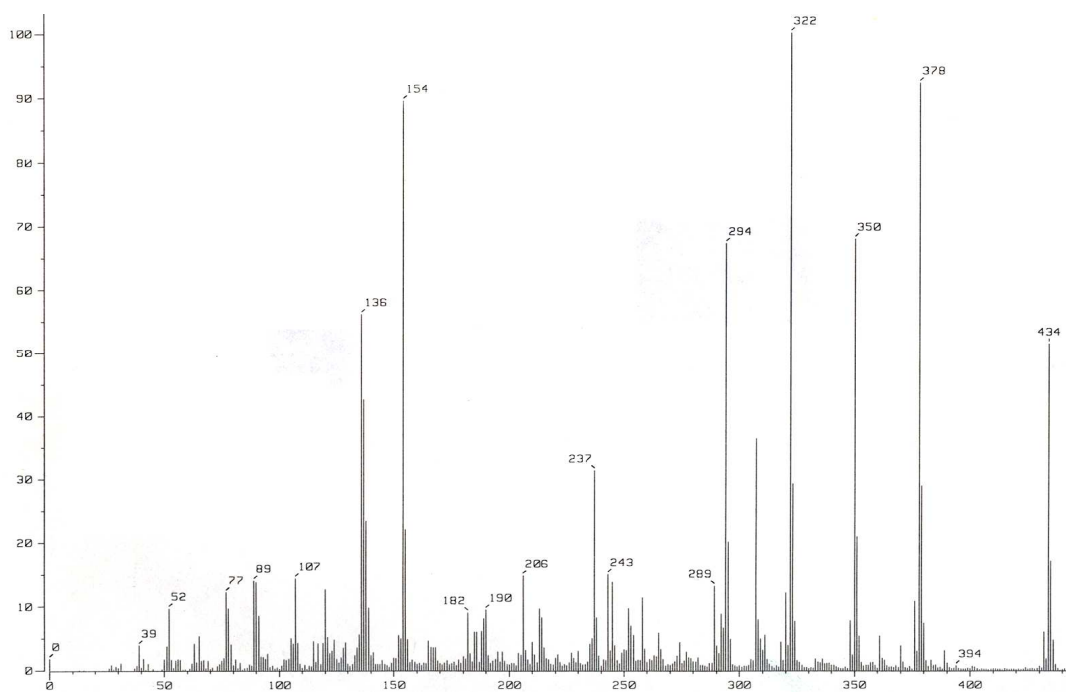


Figura.14. Espectro de masas IE del complejo FcCCr

El espectro de infrarrojo obtenido para el complejo FcCCr (Fig. 15) presenta tres bandas agudas en 2053, 1955 y 1905 cm^{-1} las cuales corresponden a la vibración del enlace C-O de los carbonilos metálicos, lo cual es característico para este tipo de complejos.

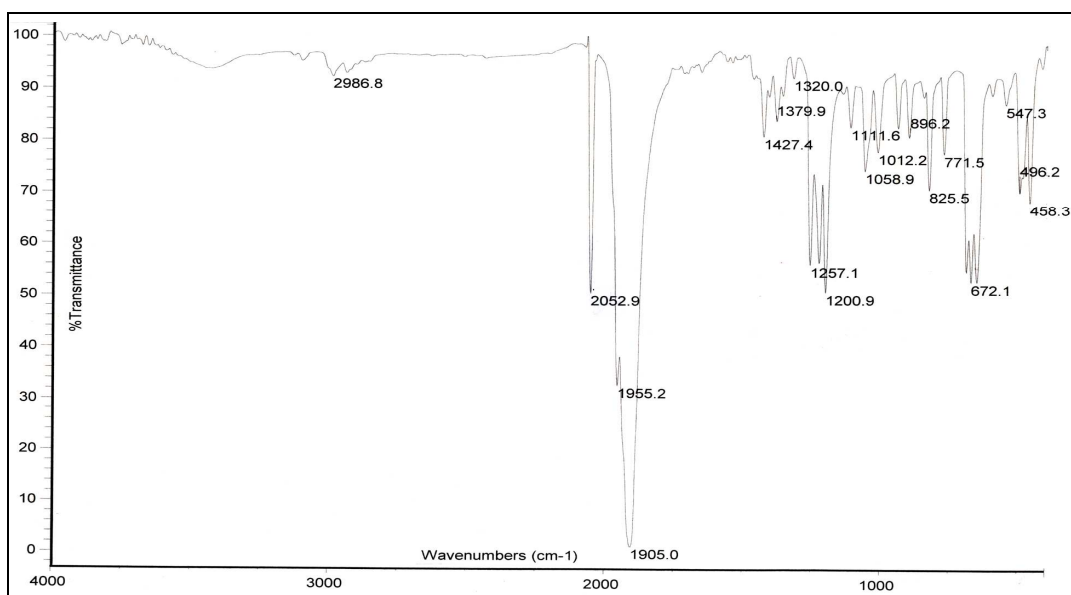


Figura 15. Espectro de infrarrojo (KBr) del complejo FcCCr

Es importante mencionar que las bandas que corresponden a la vibración del enlace C-O en los carbonilos metálicos de los complejos FcCMo y FcCW aparecen en números de onda característicos para cada uno. Los valores de número de onda (cm^{-1}) de las bandas del enlace CO de cada uno de los complejos se muestran en la *tabla 2*.

Tabla 2. Tabla de IR comparativa entre los complejos FcCCr, FcCMo y FcCW

	FcCCr	FcCMo	FcCW
Infrarrojo (cm^{-1})	2053, 1955 y 1905 (M-CO)	2063, 1982, 1917 (M-CO)	2061, 1900 (M-CO)

Comparando los valores de número de onda de las bandas de vibración del enlace C-O para cada uno de los complejos se observa que estos aumentan a medida que se desciende en el grupo siendo el valor menor para el carbeno de cromo.

El espectro de RMN- ^1H obtenido para el complejo FcCCr se muestra a continuación (*Fig. 16*).

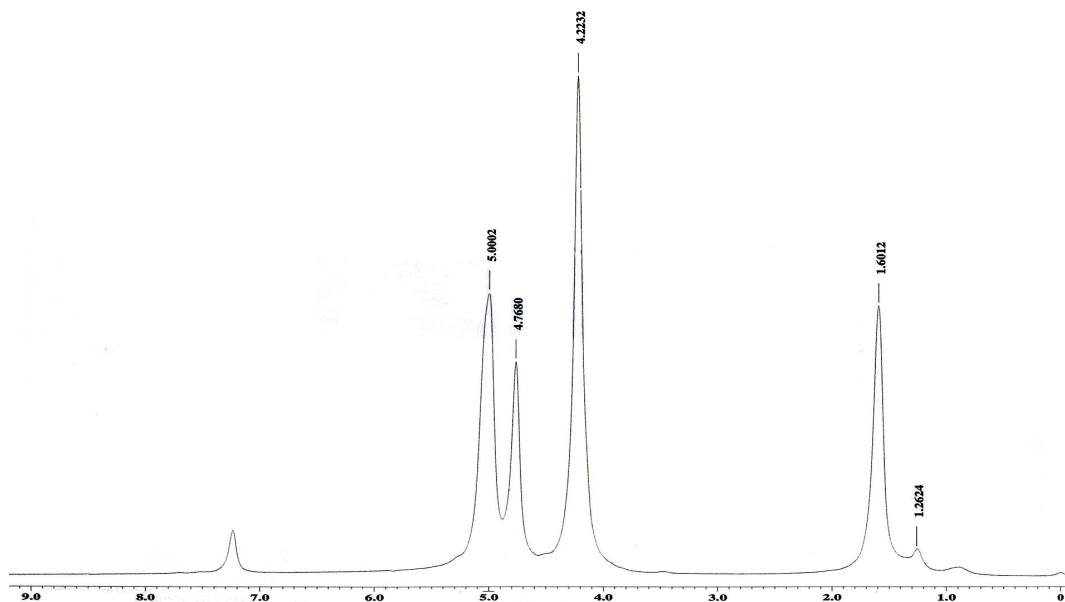


Figura.16. Espectro de RMN - ^1H del complejo FcCCr

Las señales que se observan en el espectro se pueden clasificar en dos grupos, aquellas que pertenecen a los protones de los anillos ciclopentadienilo del grupo ferroceno y aquellas que pertenecen a los protones del grupo etoxilo.

La señal observada en 1.6 ppm corresponde a los protones del CH₃ del grupo etilo. La señal en 4.22 ppm corresponde a los protones de anillo ciclopentadienilo no sustituido y las señales en 4.76 y 5.0 ppm corresponden a los protones del anillo ciclopentadienilo monosustituido. Espectros similares se obtuvieron para los complejos FcCMo y FcCW, en donde las diferencias en los desplazamientos químicos de las señales no fueron significativas.

El espectro de RMN-¹³C obtenido para el complejo FcCCr (*Fig. 17*) muestra diferentes grupos de señales, de las cuales se puede concluir la naturaleza del complejo. La presencia del grupo ferroceno en el complejo se evidencia en las señales que aparecen en 74.5, 72.3 y 70.6 ppm, siendo la señal en 70.6 ppm la más intensa, que corresponde a los átomos de carbono que constituyen el anillo ciclopentadienilo no sustituido. La señal del átomo de carbono *ipso* del complejo aparece en 93.6 ppm. Las señales que se encuentran en 223.0 y 217.7 ppm corresponden a los átomos de carbono de los carbonilos metálicos. La señal del átomo de carbono carbénico aparece en 329.7 ppm y por último las señales correspondientes a los átomos de carbono del grupo etoxilo aparecen en 75.5 ppm para el metilo y 15.5 ppm para el metileno.

Los espectros obtenidos para los complejos FcCMo y FcCW presentan el mismo patrón, sin embargo se observa una diferencia significativa en el desplazamiento químico de los átomos de carbono carbénico, carbono ipso y carbonilos metálicos. Los desplazamientos químicos de los átomos de carbono mencionados se muestran en la *tabla 3*.

Tabla 3. Tabla comparativa de RMN ¹³C para los complejos FcCCr, FcCMo y FcCW

	FcCCr	FcCMo	FcCW
RMN- ¹³ C (δppm)	329.7 (C=M), 223.0 (CO), 217.3(CO), 93.6 (C _{ipso}),	319.8 (C=M), 212.8 (CO), 206 (CO), 93.1 (C _{ipso})	304.3 (C=M), 202.5 (CO), 198.0(CO), 95.2 (C _{ipso})

Comparando el valor del desplazamiento químico en los átomos de carbono carbénico y carbonilos metálicos en cada uno de los complejos se observa un desplazamiento hacia frecuencias bajas a medida que se desciende en el grupo del metal del complejo. Con respecto al desplazamiento químico del átomo de carbono ipso no es clara una tendencia, sin embargo se puede observar que el desplazamiento de C_{ipso} en los complejos FcCCr y FcCMo es semejante, mientras que el desplazamiento del C_{ipso} del complejo FcCW es mayor.

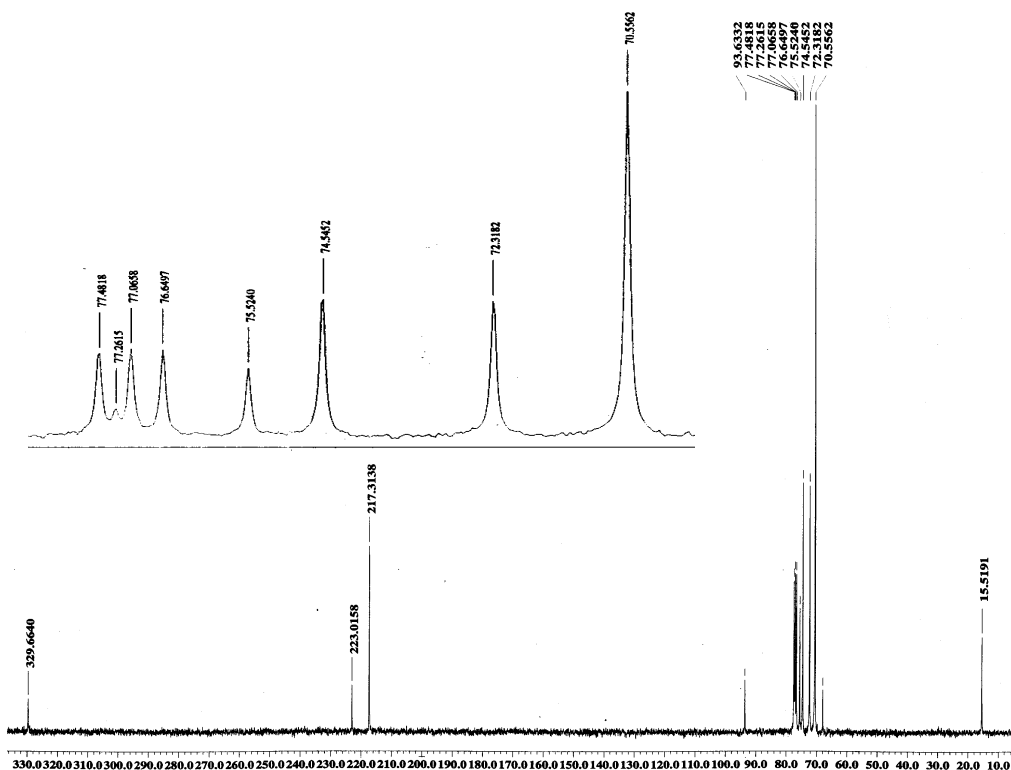
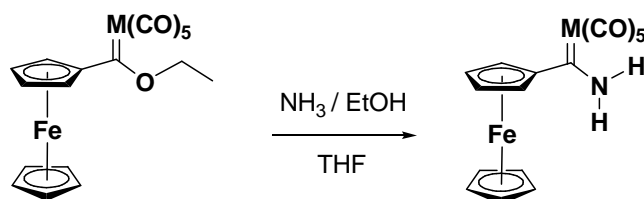


Figura 17. Espectro de RMN - ¹³C del complejo FcCCr

**Síntesis de [(Amino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo(0),
molibdeno(0) y tungsteno(0)**

Una vez preparados los ferroceniletóxicarbenos, se llevó a cabo la síntesis de los aminoferrocenilcarbenos mediante una reacción de sustitución nucleofílica en el átomo de carbono carbénico, cabe mencionar que estos carbenos no se habían obtenido previamente. El método de síntesis se efectúa en un solo paso, en donde el grupo etoxilo es sustituido por un grupo amino utilizando una solución de amoníaco en metanol en lugar de amoníaco líquido el cual es difícil de manejar y es bastante tóxico (*Esquema 4*). Los resultados obtenidos en la síntesis de estos complejos se muestran en la *tabla 4*.



Esquema 4. Reacción de formación de aminoferrocenil carbenos.

Tabla 4. Resultados obtenidos de la síntesis de aminoferrocenil carbenos.

Compuesto	Estado físico a T. A.	Coloración	Rendimiento %	p.f. °C
FcCCrN	sólido	naranja	100	126
FcCMoN	sólido	naranja	99.0	132
FcCWN	sólido	carmín	100	163-164

Como se puede observar en la tabla 2 las reacciones son cuantitativas y si bien se permitió continuar la reacción durante un periodo de una hora, se efectúan de manera instantánea. Los complejos aminocarbénicos se caracterizaron mediante métodos espectroscópicos y a continuación solo se describe la caracterización para el complejo FcCCrN dado que los espectros para los complejos FcCMoN y FcCWN son muy similares.

El espectro de masas (*Fig. 18*) obtenido para el complejo FcCCrN muestra un pico en 405 unidades de m/z , el cual corresponde al ión molecular (M^+).

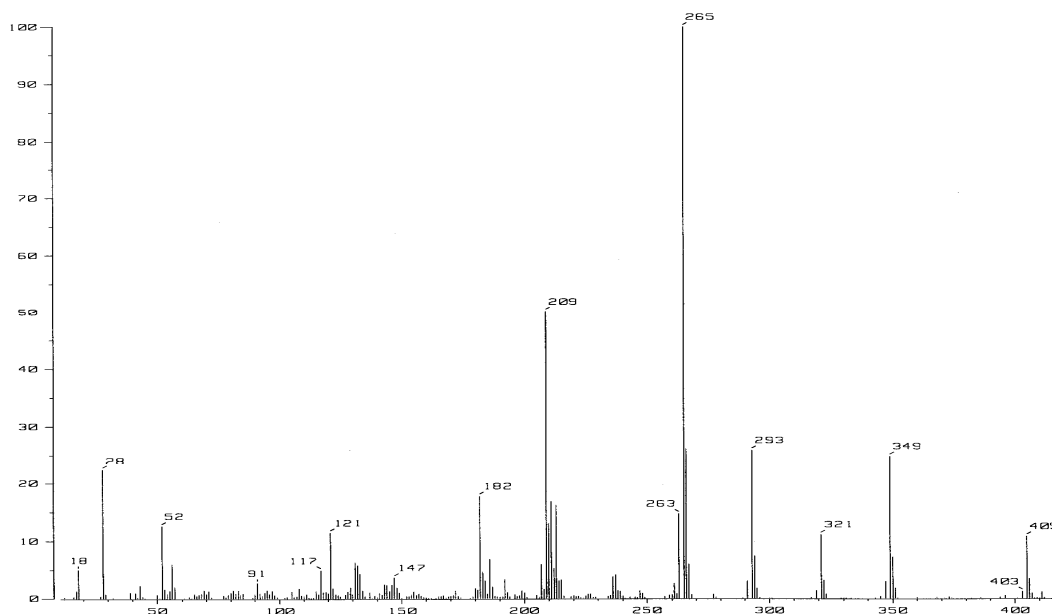


Figura 18. Espectro de masas Impacto Electrónico del complejo FcCCrN

Así mismo en el espectro se observa que el ión molecular sufre una pérdida de 56 unidades de m/z que corresponde a la pérdida de dos moléculas de CO correspondientes a los carbonilos metálicos de forma análoga al complejo FcCCr. Posteriormente se observa la pérdida sucesiva de tres moléculas de CO para dar paso a la especie $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{CCr}(\text{NH}_2)$ (265 m/z) que es el pico base. La pérdida de 52 unidades de m/z del PB confirma la naturaleza del complejo ya que esta corresponde a la pérdida de Cr para dar paso a la formación de la especie $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{C}(\text{NH}_2)$ con 213 unidades de m/z . Adicionalmente la presencia del ión en 121 unidades de m/z , que corresponde a la especie (CpFe), confirma la estructura del complejo. Patrones de fragmentación similares se observan en los espectros de masas obtenidos para los complejos FcCMoN y FcCWN, en el cual se observan los M^+ en 450 y 537 unidades de m/z respectivamente.

El análisis del espectro de infrarrojo del complejo FcCCrN (*Fig. 19*) muestra la presencia de las dos bandas fundamentales del complejo, las cuales son las correspondientes al grupo amino y del carbonilo metálico.

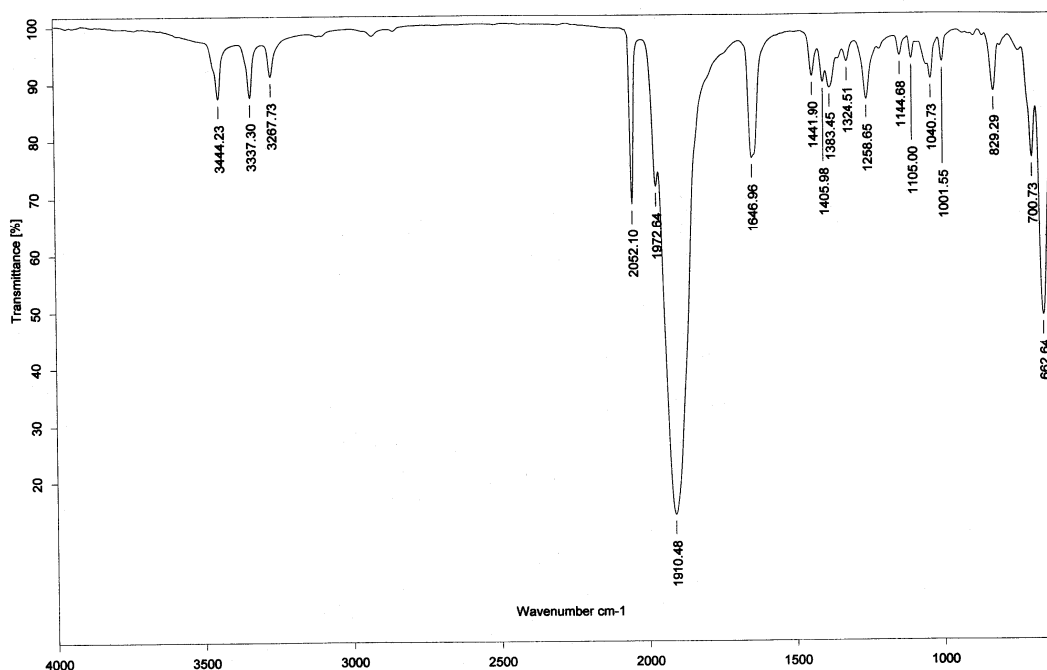


Figura 19. Espectro de infrarrojo (KBr) del complejo FcCCrN

Las bandas observadas en 3444 y 3337 cm^{-1} corresponden al movimiento vibracional de cada uno de los dos enlaces N-H. Por último las bandas en 2052 y 1910 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del enlace C-O de los carbonilos metálicos.

Los espectros de infrarrojo obtenidos para los complejos FcCMoN y FcCWN son muy similares. La banda correspondiente al carbonilo metálico para el complejo de Mo aparece en 1912.7 cm^{-1} , mientras que para el complejo de W la banda aparece en 1903.1 cm^{-1} . Esta diferencia es significativa y se debe a la influencia que cada núcleo metálico ejerce en el fenómeno de retrodonación existente entre el metal y el grupo carbonilo.

El espectro de RMN- ^1H para los tres complejos (FcCCrN, FcCMoN y FcCWN) es similar. En cada uno de ellos se observan tres grupos de señales. En el caso del espectro del complejo FcCCrN (*Fig. 20*) se observan las señales de

los protones del grupo amino en 8.15 y 8.24 ppm, las señales correspondientes a los protones del ciclopentadienilo no sustituido del ferroceno se observan en 4.74 y 4.67 ppm para los protones en posición alfa y beta a la monosustitución respectivamente. Por último, los protones que se encuentran en el ciclopentadienilo sin sustitución se observan en 4.24 ppm.

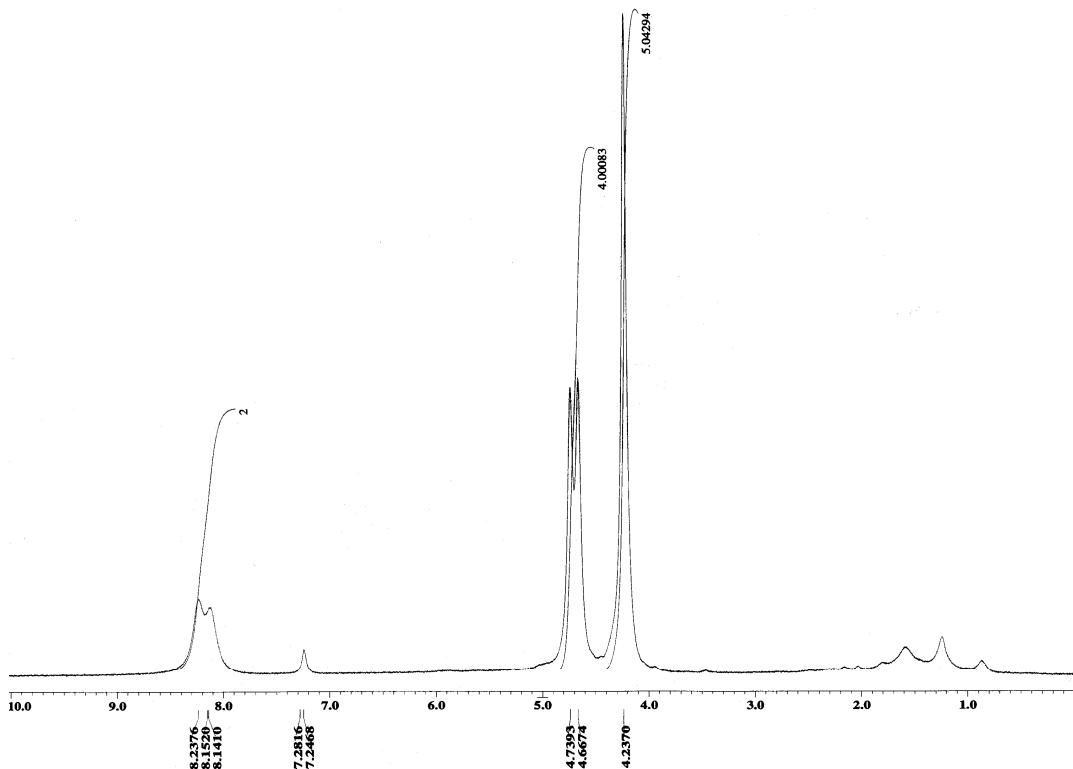


Figura 20. Espectro de RMN-¹H para el complejo de FcCCrN

Una característica observada en los espectros obtenidos para los tres complejos es la presencia de dos señales en las región de los protones del grupo amino. Aparentemente indicando la presencia de dos protones de amina con un ambiente químico distinto entre sí. En la tabla siguiente (*tabla 5*) se presentan los valores obtenidos para el desplazamiento químico de los protones de amina para cada uno de los siguientes complejos.

Tabla 5. Valores de desplazamiento químico de los protones del grupo amino

	FcCCr	FcCMo	FcCW
H _{N-H} (δppm)	8.23 y 8.15	8.26 y 7.99	8.50 y 7.92

Una explicación para este hecho es la idea de que los complejos presenten estados de resonancia, en los cuales el enlace doble entre el metal y el átomo de carbono carbénico se encuentre fluctuando entre los dos núcleos atómicos, generando así un ambiente químico distinto para cada uno de los átomos de hidrogeno del grupo amino (*Fig. 21*).

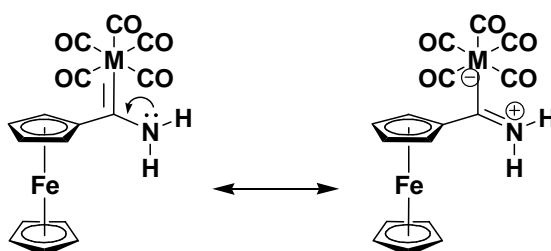


Figura 21. Estructuras resonantes de los complejos FcMN

En el espectro de RMN-¹³C para el complejo FcCCrN (*Fig. 22*) se observan todas las señales correspondientes a la estructura propuesta para el complejo en cuestión. En primer término se observa la agrupación de las señales correspondientes al grupo ferroceno, en donde la señal de mayor intensidad (δppm 70.50) corresponde a los átomos de carbono del ciclo pentadienilo no sustituido. La señal del carbono ipso (δppm 87.90) se presenta típicamente como una señal de carbono cuaternario lo cual es congruente con lo esperado. Una segunda agrupación de señales se observa en el espectro (δ ppm 222.96 y 218.14); dichas señales corresponden a los átomos de carbono de los carbonilos metálicos. La presencia del átomo de carbono carbénico se observa en el espectro en 278.81 ppm.

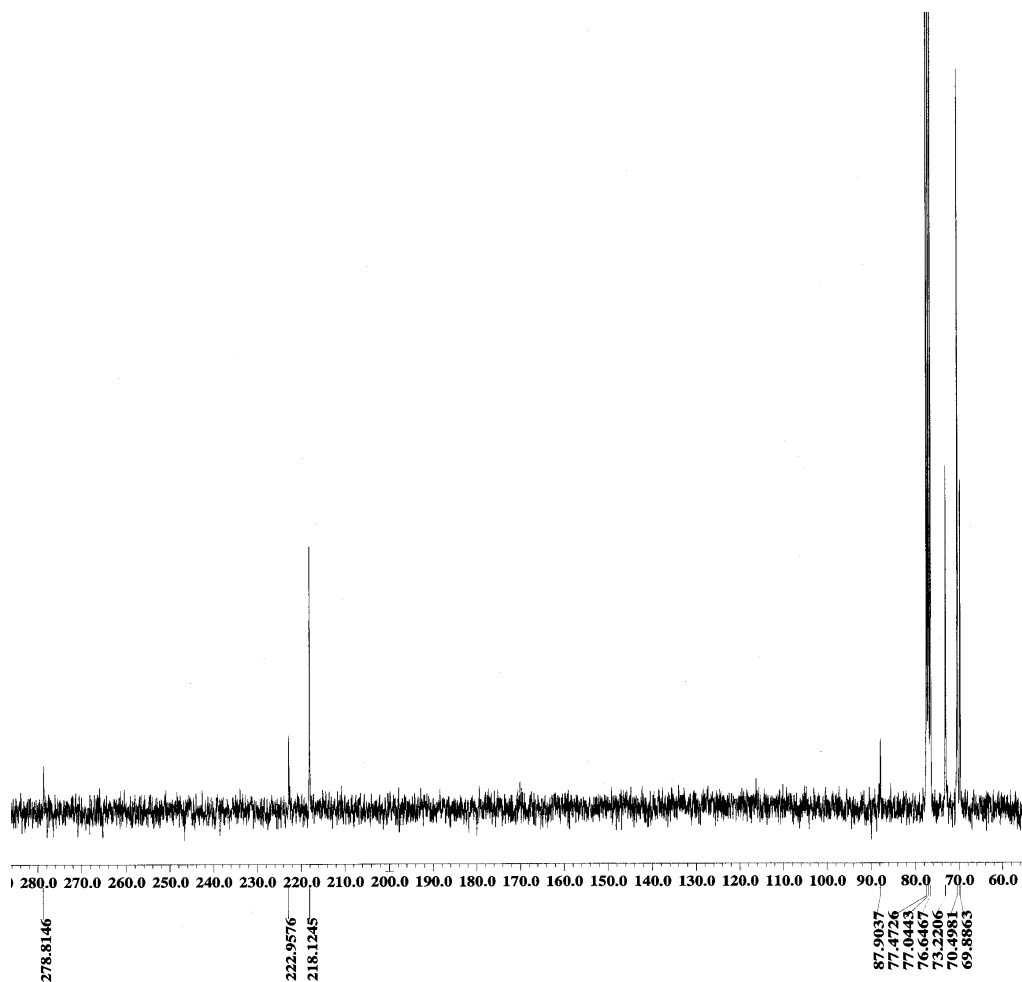


Figura 22. Espectro de RMN-¹³C del complejo FcCCrN

Los espectros de RMN-¹³C para los complejos FcCMoN y FcCWN presentan una gran similitud con el espectro obtenido para FcCCrN. Sin embargo una diferencia considerable se observa en el desplazamiento del átomo de carbono carbénico en cada uno de los espectros. El desplazamiento del carbono carbénico para los complejos de FcCCrN, FcCMoN y FcCWN es 278.81, 268.63 y 254.94 ppm respectivamente.

Reactividad del complejo [(Amino)(ferrocenil)metiliden] pentacarbonil tungsteno(0) frente a 4-fenil-3-butin-2-ona

Con el propósito de estudiar la reactividad de los aminoferrocenilcarbenos de Fischer se realizaron pruebas de reactividad con la 4-fenil-3-butin-2-ona, este compuesto ha mostrado reactividad interesante frente a carbenos no ferrocénicos generando como productos los correspondientes a la reacción de Dötz o lactonas bicíclicas (Fig 23).

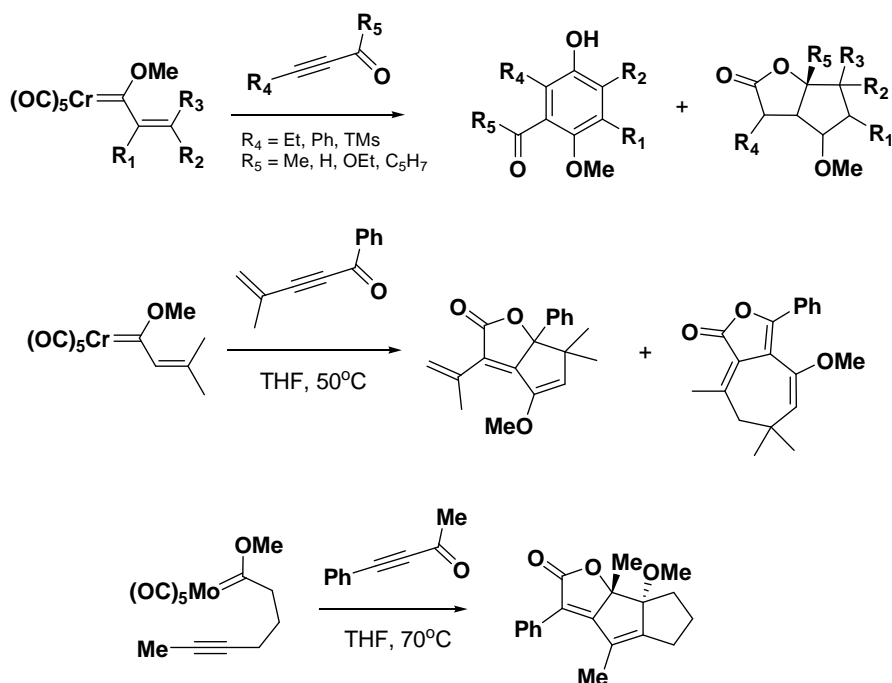


Figura 23. Reacción de alquínlicetonas con carbenos de Fischer

La reacción se llevó a cabo empleando cantidades equimolares del aminoferroceno y la 4-fenil-3-butin-2-ona y para promover la reacción se utilizaron diferentes fuentes de energía como microondas y ultravioleta (Fig. 24), además se comparo usando calentamiento convencional.

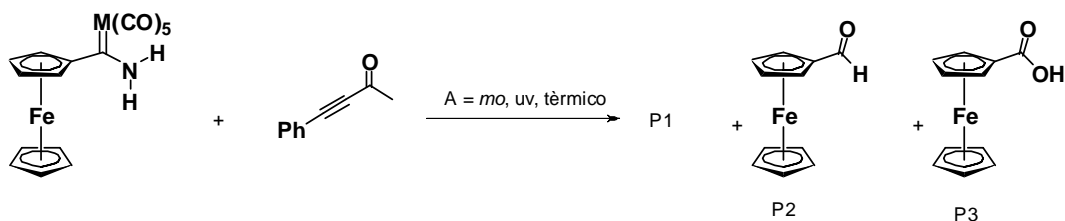


Figura 24. Reacción de 4-fenil-3-buten-2-ona con el ferrocenilaminocarbeno

De la reacción se lograron aislar tres productos denominados *P1*, *P2* y *P3*. para poder entender cómo es que se forman los productos de reacción encontrados se realizaron experimentos calentando el aminocarbeno en dioxano, observando que el carbeno sufre termólisis formando los productos *P2* y *P3* los cuales resultaron ser el ferrocencarboxaldehído y el ácido ferrocencarboxílico respectivamente, esto se comprobó al compararlos con muestras originales obtenidas de fuentes comerciales. Los resultados se encuentran en la tabla siguiente:

Tabla de resultados para la reacción entre CWN y A1					
Técnica	Disolvente	Tiempo/hr	Productos obtenidos %		
			<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>P3</i>
<i>mO</i>	Dioxano	1	6.9	1.4	0
<i>mO</i>	Dioxano	1	4.2	0.92	1.5
<i>mO</i>	Dioxano	1	11.4	/	/
uv	Dioxano	1	0.28	0.6	0.68
uv	Dioxano	5	22.9	/	6.06
uv	Benceno	5	0.58	0	0
Térmico	Dioxano	20	1.2	0	0

Como se observa en la tabla el producto *P1* se obtuvo como el producto mayoritario de la reacción y mostró características físicas diferentes al carbeno y la alquilcetona de partida, los experimentos se realizaron utilizando tres diferentes fuentes de energía para promover la reacción siendo la radiación de ultravioleta la más efectiva.

Según lo observado en la literatura para aminocarbenos similares podríamos esperar que *P1* tenga la estructura (I) ó (II), que se formaría por el ataque intramolecular del grupo amino en la cetona (III) formada por inserción de CO (Fig. 25).

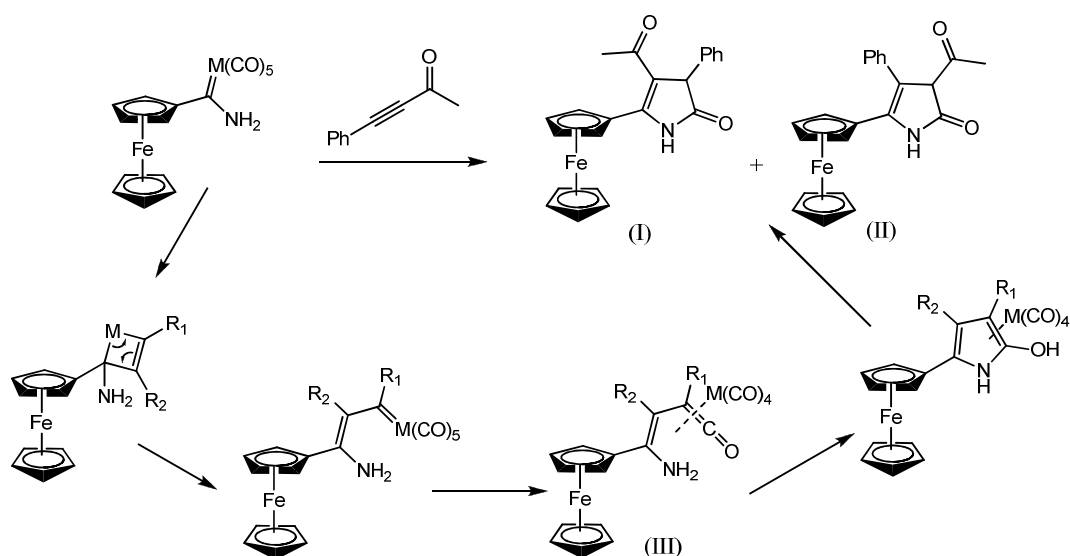


Figura 25. Mecanismo para la formación de la pirrolona

En el espectro de infrarrojo obtenido para el compuesto P1 (Fig. 26) se observa una banda que sugiere la presencia de un grupo carbonilo de amida en 1728 cm^{-1} , que concuerda con la estructura propuesta para este compuesto; sin embargo, además existe una banda en 2224 cm^{-1} que sugiere la presencia de un triple enlace C-N o C-C en el compuesto, esta banda no concuerda con la estructura propuesta.

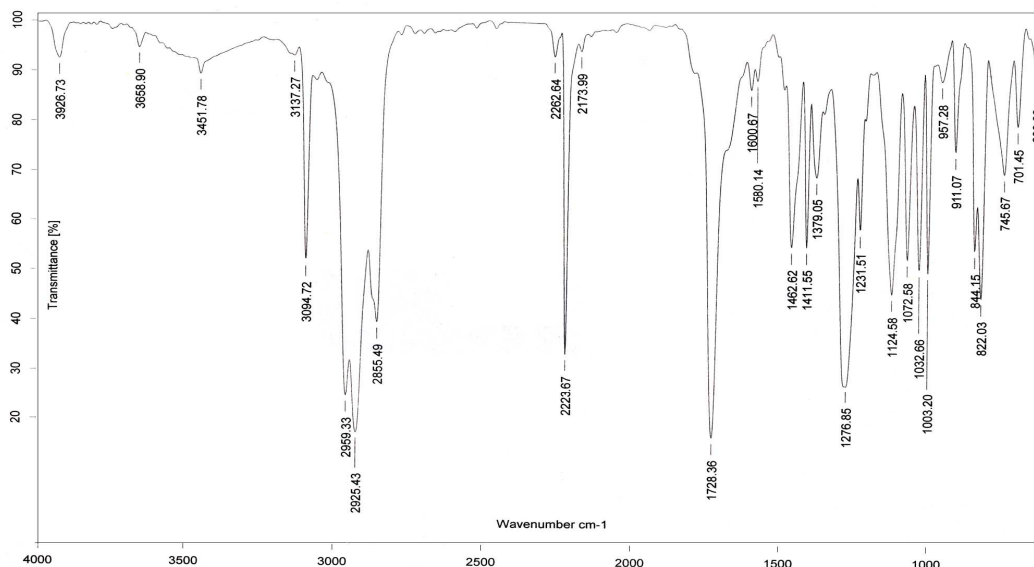


Figura 26. Espectro de infrarrojo (KBr) del producto P1.

Debido a las observaciones sobre el espectro de infrarrojo se propuso la formación de una imida entre la amina del aminocarbeno y el grupo acetilo de la 4-fenil-3-butin-2-ona, el cual mediante una oxidación formaría la amida, este compuesto explicaría las bandas observadas en el infrarrojo.

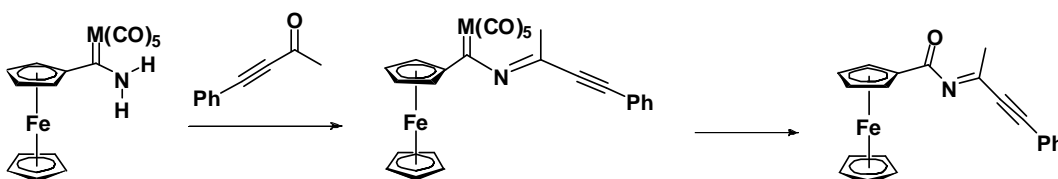


Figura 27. Formación de la alquínilamida.

Para confirmar la asignación, se realizó el espectro de masas empleando la técnica de impacto electrónico (*Fig. 28*) y desafortunadamente no se observa el pico correspondiente al ión molecular para ninguno de los dos productos propuestos, que deberían ser de 384 unidades de m/z para la pirrolidona ó 355 m/z para la alquínilamida. No obstante puede observarse que el complejo obtenido contiene el anillo ferrocénico, evidente por el pico en 121 m/z que corresponde a la especie $CpFe$ y el pico base que correspondería al fragmento $FcCN$, el cual se encuentra comúnmente cuando el compuesto contiene un grupo amida.

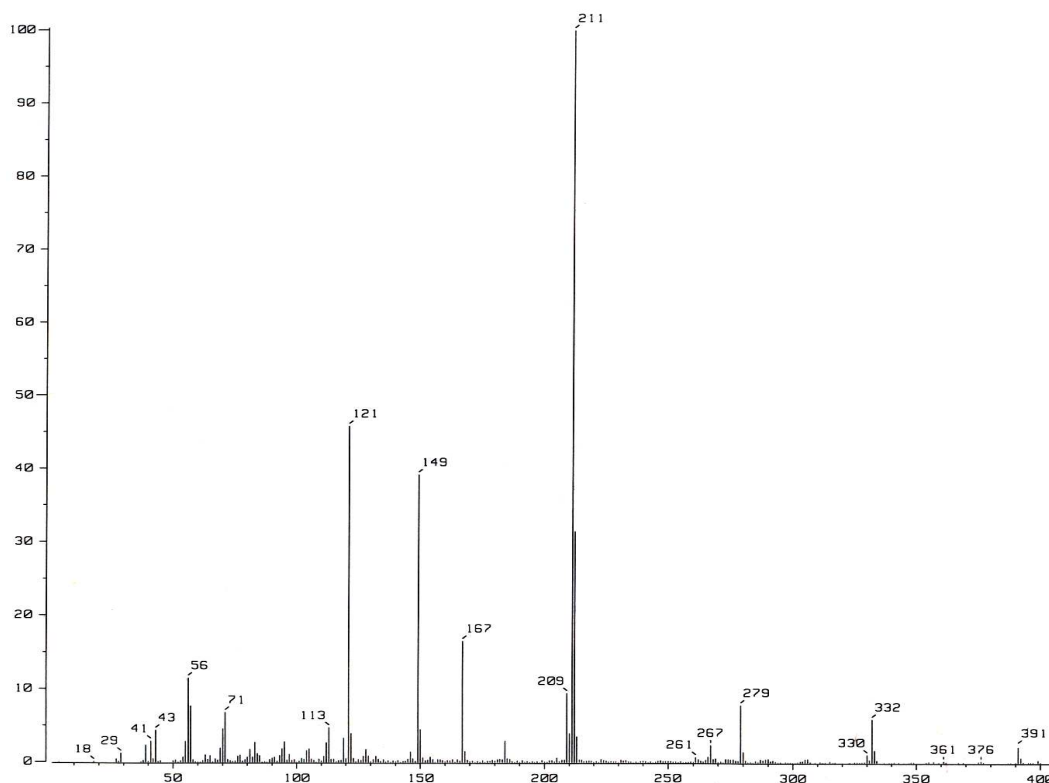


Figura 28. Espectro de masas IE del producto de reacción P1.

En el espectro de RMN-¹H obtenido (Fig. 29) para la muestra problema se observan las señales en 4.38, 4.65 y 4.66 ppm correspondientes a los protones para un ferroceno monosustituido. Sin embargo, no obstante la información espectroscópica recopilada, no fuimos capaces de confirmar ninguna de las estructuras propuestas, por lo que se realizaron intentos infructuosos de formar un monocristal apropiado para análisis por difracción de rayos X y de esta forma conocer la estructura correcta del compuesto P1.

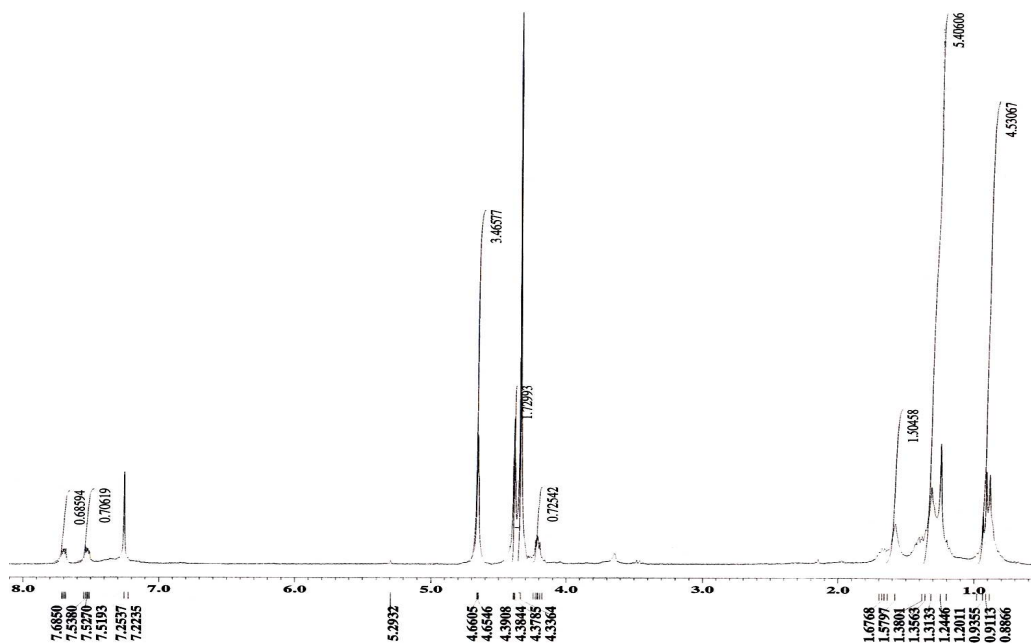


Figura 29. Espectro de RMN-¹H obtenido para el producto P1.

Por último, podemos decir que se logró la obtención en excelentes rendimientos de tres nuevos ferrocenilaminocarbenos derivados de amoníaco empleando una solución de amoníaco metanol en lugar de la técnica tradicional que utiliza amoníaco líquido, se estudió además su reactividad frente a una alquilcetona, observándose la formación de un producto que no pudimos caracterizar, demostrando que los aminocarbenos ferrocénicos no siguen la reactividad tradicional de los carbenos de Fischer, el proyecto continuará para poder caracterizar el producto P1 mediante difracción de rayos X o la formación de derivados.

CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar tres nuevos carbenos de Fischer: [(Amino)(ferrocenil)metiliden)pentacarbonil cromo(0), molibdeno(0) y tungsteno(0). La caracterización de estos complejos se realizó mediante las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, RMN-¹H y RMN-¹³C, así como mediante espectrometría de masas IE.

Se observó que la reactividad de los aminocarbenos ferrocénicos frente a alquinos activados es baja como lo corroboran los rendimientos de los productos obtenidos.

A pesar de la baja reactividad se observó que la reactividad de estos aminocarbenos frente a alquinos se ve favorecida mediante la utilización de radiación UV, en comparación con la radiación de microondas y la utilización de energía térmica que generan más subproductos.

Se observó que el carbeno descompone cuando se calienta generando como subproductos el ferrocencarboxaldehído y por oxidación de este el ácido ferrocenocarboxílico.

Los experimentos realizados para estudiar la reactividad de aminocarbenos de Fischer frente a alquinos mostró que al menos con los [(Amino)(ferrocenil)metiliden)pentacarbonil cromo(0), molibdeno(0) y tungsteno(0) no se obtienen los productos convencionales de la reacción de Dötz.

La estructura química del producto de adición obtenido *P1* a partir de la reacción entre el complejo [(Amino)(ferrocenil)metiliden] pentacarbonil tungsteno(0) y 4-fenil-3-buten-2-ona no ha podido ser elucidada a partir de los estudios espectroscópicos realizados, por lo que se está trabajando en la obtención de un cristal adecuado para su estudio por difracción rayos X que nos permitiera determinar su estructura química.