



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

TEMA DE TESIS

NUEVOS COMPLEJOS DE HIERRO A PARTIR DE SISTEMAS CARBONILICOS
 α,β -INSATURADOS POLICONJUGADOS

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.F.B. LOZANO GONZALEZ MARIANA

Dr. Cecilio Álvarez Toledano
Instituto de Química, UNAM

H. Jurado

Dra. Teresa Mancilla Percino

CINVESTAV, IPN

Dr. José Norberto Farfán García

Facultad de Química, UNAM

Dr. René Miranda Ruvalcaba

FES Cuautitlán, UNAM

Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Dra. Susana Porcel García

Instituto de Química, UNAM

MÉXICO, D.F ENERO 2013



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.

H. Jurado

Presidente	Dra. Teresa Mancilla Percino
Vocal	Dr. José Norberto Farfán García
Vocal	Dr. René Miranda Ruvalcaba
Vocal	Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro
Secretaria	Dra. Susana Porcel García

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio 4 del Departamento de Inorgánica del Instituto de Química de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. Cecilio Álvarez Toledano.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados en la modalidad de Cartel en la actividad académica "QuimiUNAM", realizada en el auditorio "Alfonso Caso" de la UNAM del 14 al 16 de Noviembre del 2012 al igual que en el "30º Congreso Latinoamericano de Química" realizado en Cancún, México en el Hotel Marriott Casa Magna Cancún Resort del 27 al 31 de Octubre del 2012.

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: 386613)

A DBPA-PAPIIT-UNAM

Por el apoyo otorgado al proyecto IN201211

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Por permitirme formar parte de su grupo de investigación y ser mi guía durante la realización de este trabajo, por su confianza y su paciencia.

Al Dr. José G. López Cortés, a la Dra. Ma. del Carmen V. Ortega Alfaro

Por el apoyo ofrecido y sus valiosos consejos y aportaciones para la realización de este proyecto.

A los miembros del H. Jurado

Por sus importantes aportaciones para mejorar este trabajo.

A mi mamá

Por tratar de entender lo que busco. Gracias.

A mi familia

Por apoyarme y estar presente en todo momento.

A Adriana Vázquez y a Laura Sandoval

Por su cariño y apoyo.

A mis compañeros del ING 4

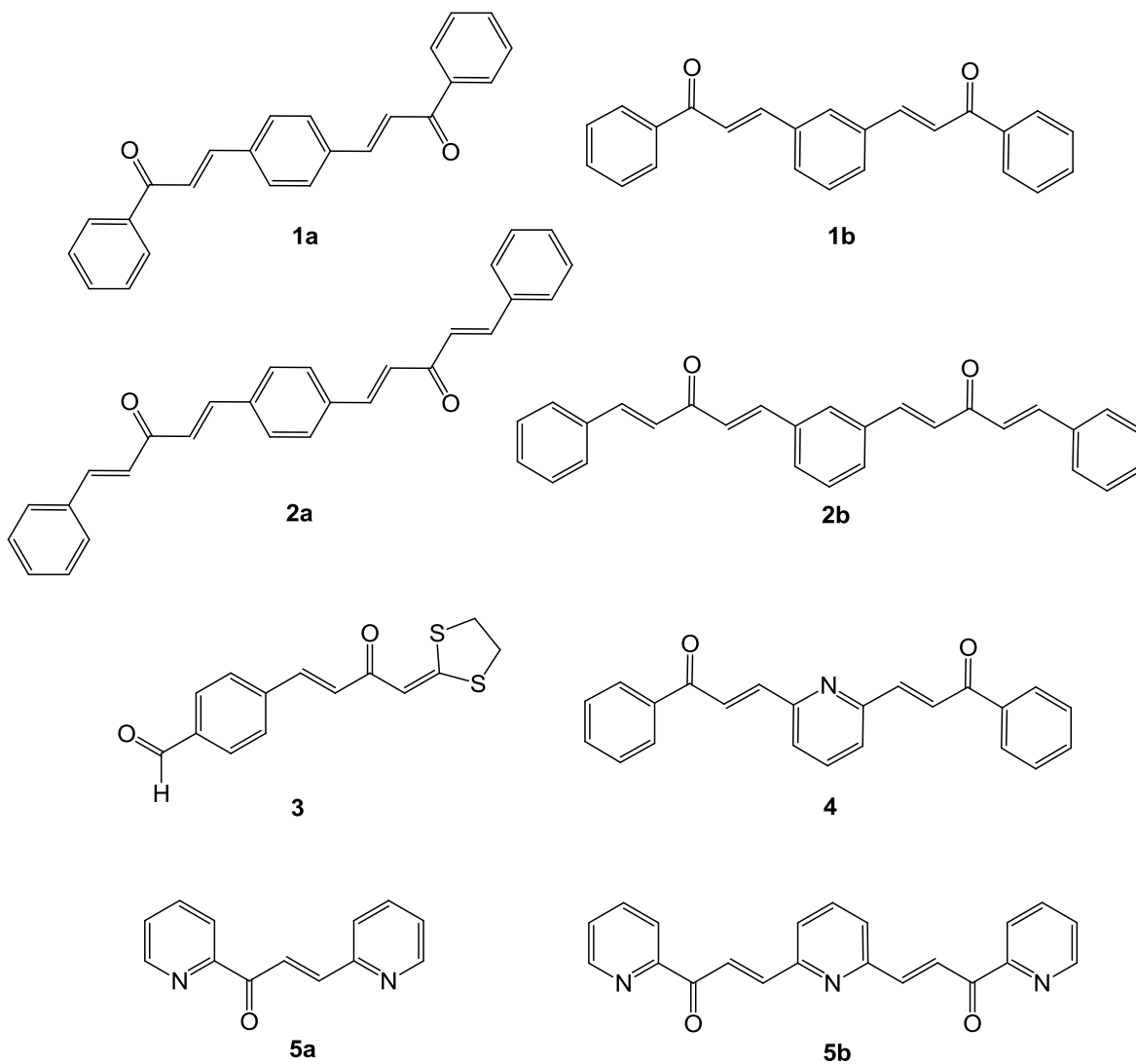
Por su ayuda y por los buenos momentos, especialmente a Alex Rivera, Guillermo Chans, Isabel Beltrán, Iván Gutiérrez, Diego Reséndiz, Alfredo Rosas, Morelia López, Antonio Ramirez, Ricardo

Corona y Jesús Suárez.

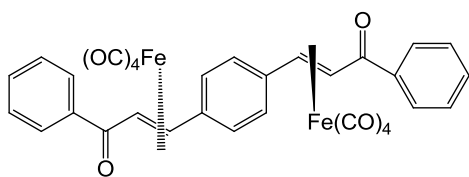
ÍNDICE

Contenido	Página
Ligantes sintetizados	i
Nuevos complejos sintetizados	ii
Abreviaturas	iii
INTRODUCCIÓN	iv
GENERALIDADES	1
ANTECEDENTES	11
OBJETIVOS	14
RESULTADOS	15
Síntesis de ligantes carbonílicos α,β -insaturados	15
Síntesis de complejos de hierro	26
Complejos de hierro con ligantes policonjugados	26
Complejos de hierro con ligantes policonjugados con heterociclos de nitrógeno	38
CONCLUSIONES	45
SECCIÓN EXPERIMENTAL	46
Materiales y métodos	46
Síntesis de ligantes α,β -insaturados	47
Síntesis de complejos de hierro	48
Caracterización espectroscópica	49
BIBLIOGRAFÍA	54

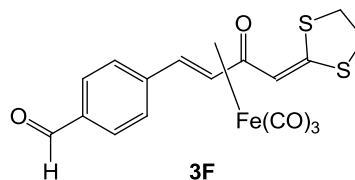
LIGANTES SINTETIZADOS



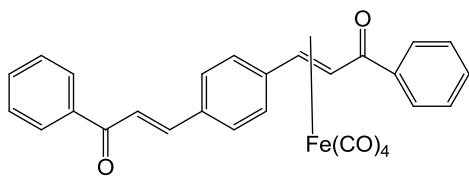
NUEVOS COMPLEJOS SINTETIZADOS



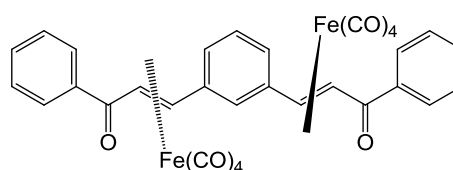
1aF2



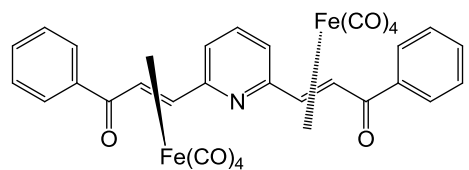
3F



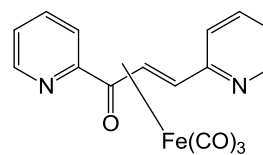
1aF1



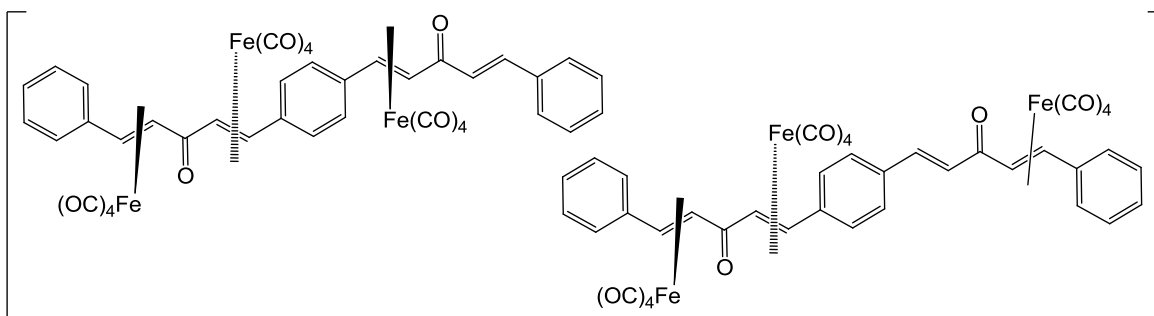
1bF2



4F



5aF



2aF

ABREVIATURAS

)))	Ultrasonido
p.f.	Punto de fusión
p.d.	Punto de descomposición
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
EM	Espectrometría de Masas
IE	Impacto Electrónico
FAB ⁺	Bombardeo con átomos acelerados
NMI	<i>N</i> -metilimidazol
DBU	2,3,4,6,7,8,9,10-octahidropirimido[1,2- <i>a</i>]azepina

INTRODUCCIÓN

La química orgánica y organometálica han trabajado juntas durante los últimos años para poder hacer grandes avances en el área. La importancia de la química organometálica de los complejos de hierro reside en sus múltiples aplicaciones para diversas áreas de la química como la catálisis, la química de coordinación, la química de materiales y en la bioorganometálica que ha tomado gran relevancia.

Los complejos de hierro (0) obtenidos a partir de dienos y heterodienos, como las cetonas α,β -insaturadas tienen aplicaciones de importancia para llevar a cabo reacciones como isomerización de compuestos olefínicos, deshalogenación, inserción de grupos CO, interconversión de diversos grupos funcionales, además se ha mostrado que se pueden realizar procesos de inducción quiral de gran importancia en la síntesis total de compuestos naturales.

Este trabajo muestra los resultados obtenidos para sintetizar nuevos complejos de hierro los cuales por sus características estructurales pueden servir como precursores o intermediarios en la síntesis de una gran variedad de compuestos con interés biológico o con una aplicación en la química de materiales.

GENERALIDADES

Complejos de hierro

Los enlaces metal-CO y metal-olefina son descritos de acuerdo al modelo de Dewar-Chatt-Ducanson.¹

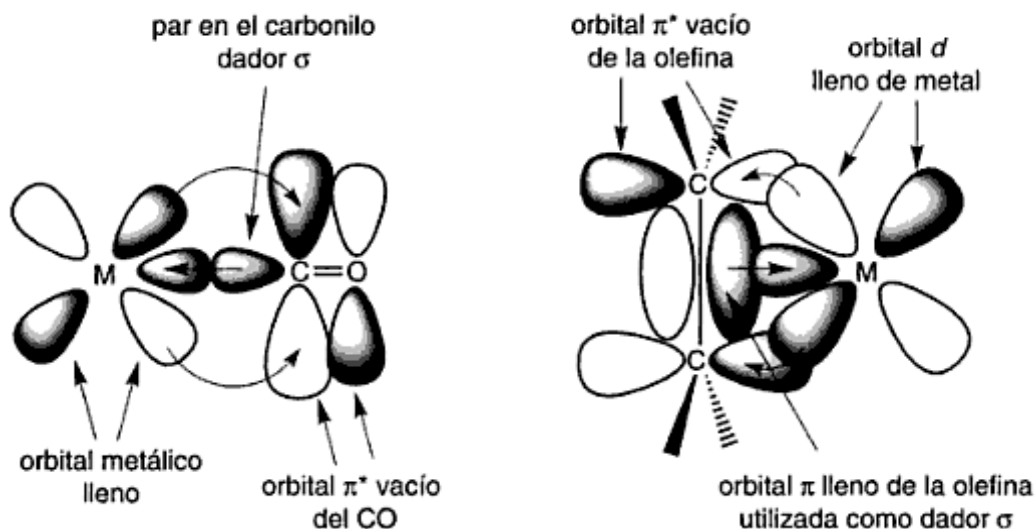


Figura 1.- Modelo de retrodonación Dewar-Chatt-Ducanson.

En el primer caso la interacción metal-CO, se describe como la donación σ del grupo carbonilo hacia el metal y la densidad de electrones en el átomo de carbono disminuye, además la retrodonación electrónica enriquece tanto al carbono como a los átomos de oxígeno del carbonilo. El resultado global es que el átomo de carbono es más pobre en densidad electrónica en la coordinación, mientras que el átomo de oxígeno es más rico en densidad electrónica. El ligante puede ser sometido a ataques nucleofílicos en el átomo de carbono polarizado positivamente. Entre más importante es la retrodonación π del metal, más poblado es el enlace π^* de antienlace del orbital del carbonilo, haciendo más débil y largo el enlace CO, pero a su vez hace más fuerte y corto el enlace metal-carbono (Figura 1).

En el segundo caso el modelo describe la interacción metal-olefina que es de forma vertical, donde las longitudes de enlace C-O y C=C del CO y del alqueno respectivamente, son mayores cuando estas moléculas están coordinadas que cuando no lo están, debido a que al formarse un enlace σ M-olefina, se debilita dicho enlace a causa de la transferencia parcial de la densidad electrónica del alqueno al metal, provocando la elongación del enlace C=C. Sin embargo el mayor efecto en la elongación lo produce la capacidad retrodonadora del metal, que se produce

sobre el orbital π^* de antienlace (Figura 1).¹ Para un metal que sea débilmente básico- π (poca capacidad de retrodonación) el aumento de la distancia del enlace del alqueno será pequeña, cosa que no sucede con un metal muy básico- π cuyo resultado será un incremento significativo de la distancia de enlace (Figura 2).²



Figura 2.- Capacidad de retrodonación de níquel y platino.

Las tres estructuras que se conocen en las que el hierro se puede coordinar con el monóxido de carbono son: pentacarbonilo de hierro $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, nonacarbonilo de dihierro $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ y dodecacarbonilo de trihierro $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (Figura 3) y fueron descubiertas por Mond y Dewar a inicios del siglo XX.^{3,4}

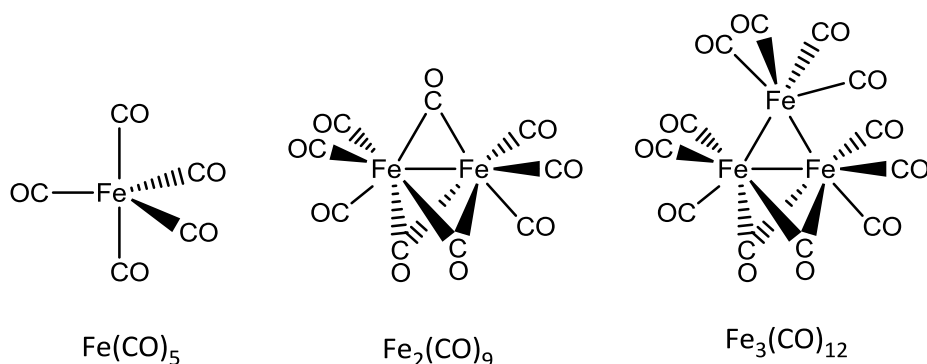
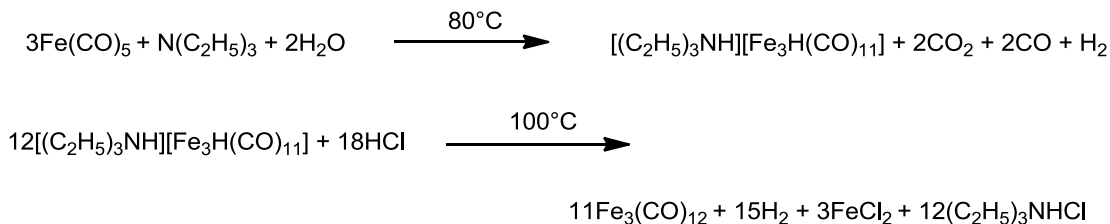


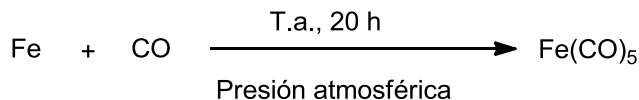
Figura 3.- Estructuras de coordinación del Fe con CO.

El $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ es un trímmero de hierro sólido verde soluble en diversos disolventes, y es más reactivo que el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en la mayoría de las reacciones y sufre una descomposición lenta temperatura ambiente. El $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ se obtiene al poner $\text{Fe}(\text{CO})_5$ con trietilamina a 80°C para formar un complejo intermediario decolor verde oscuro $(\text{Et}_3\text{NH})(\text{Fe}_3\text{H}(\text{CO})_{11})$ que posteriormente se hace reaccionar con HCl a 100°C formando así el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (Esquema 1).⁵



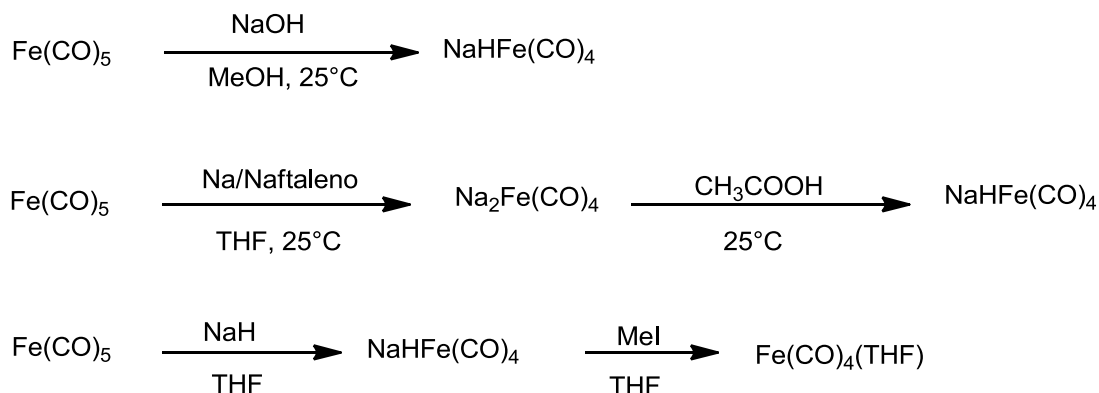
Esquema 1.- Formación de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

El $\text{Fe}(\text{CO})_5$ es preparado a partir de la reacción directa de hierro activado y monóxido de carbono (Esquema 2).⁵



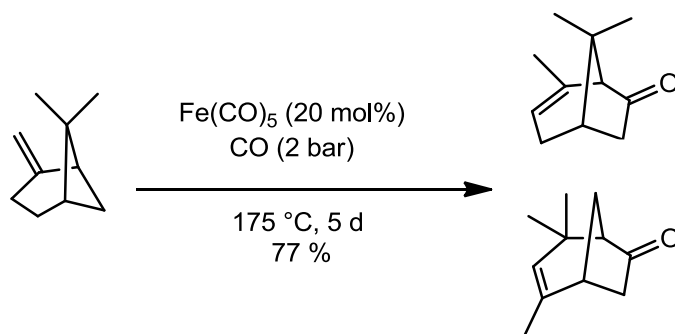
Esquema 2.- Formación de $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

El $\text{Fe}(\text{CO})_5$ es volátil y estable, ya que no reacciona con el aire a temperatura ambiente y, bajo la irradiación de luz UV, forma $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Sin embargo se descompone a 100°C o a temperaturas más elevadas en ausencia de monóxido de carbono para formar una película de hierro.⁵ Para promover la formación de la especie reactiva $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, se efectúa por métodos químicos utilizando reactivos como R_3NO , KOMe , R_3PO , KH , los cuales ayudan generalmente a la liberación de una molécula de CO (Esquema 3).⁶



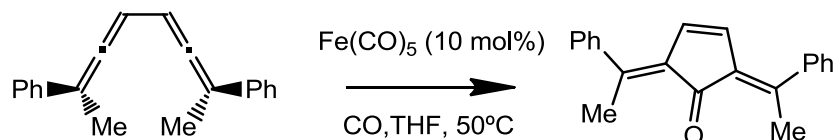
Esquema 3.- Activación de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ por métodos químicos.

El pentacarbonilo de hierro se ha utilizado para realizar inserciones de CO a una molécula determinada,⁷ así Blechert logró de manera catalítica hacer la inserción de CO a 80g de β -pineno con 20%mol de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Esquema 4).⁸



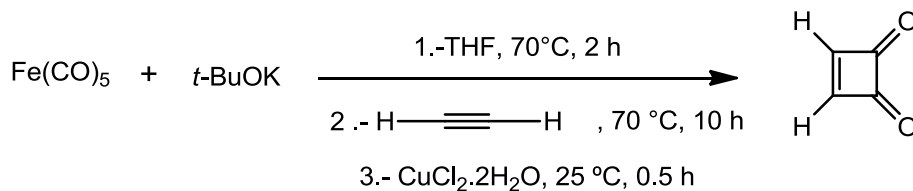
Esquema 4.-Inserción de CO al utilizar Fe(CO)_5 .

Cuando se quieren ensamblar anillos carbonílicos de cinco miembros generalmente se involucran reacciones [3 + 2] y de Pauson- Khand, pero también se pueden obtener por cicloadiciones [4+1]. Eaton reportó el primer ejemplo de cicloadición [4+1] usando Fe(CO)_5 de manera catalítica(Esquema 5).⁹



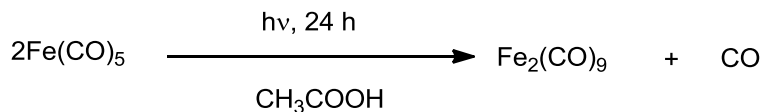
Esquema 5.-Cicloadición [4 + 1] usando Fe(CO)_5 .

Otras de las aplicaciones del Fe(CO)_5 es en la síntesis de compuestos orgánicos con una determinada actividad, como los compuestos derivados de la ciclobutenodiona, que tienen usos de gran relevancia como reguladores de crecimiento, controladores de canales de calcio, posibles fármacos, sistemas de reconocimiento de aniones o ligantes quirales,¹⁰ tal como se muestra en el Esquema 6.



Esquema 6.- Síntesis de ciclobutenodionas a partir de Fe(CO)_5 .

El $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se presenta como un sólido dorado poco soluble y más reactivo que el Fe(CO)_5 y el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Para su preparación, se hace reaccionar su precursor, el Fe(CO)_5 , en ácido acético glacial y una fuente de irradiación de UV (Esquema 7).⁵



Esquema 7.- Formación de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

El $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ es un dímero que posee dos formas de unión de metal-CO, que corresponden por un lado a los seis carbonilos terminales y por otro a los tres carbonilos tipo puente conocidos como μ_2 -CO. Estos grupos funcionales se pueden identificar fácilmente por espectroscopia de IR, ya que las frecuencias de vibración de los ligantes carbonílicos son bien diferenciadas por esta técnica. En la Figura 4 se muestra el espectro de IR de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en sólido, donde se observan las vibraciones de los carbonilos terminales entre 1900 y 2120 cm^{-1} , mientras que las de los carbonilos μ_2 -CO se aprecian a frecuencias entre 1750- 1850 cm^{-1} .¹

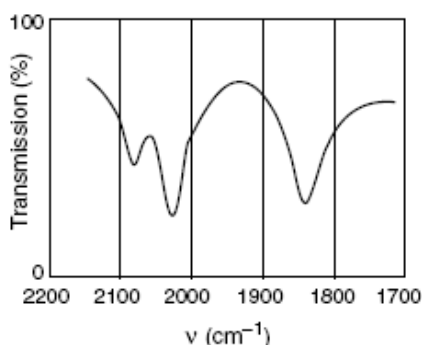
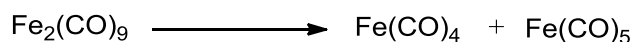


Figura 4.- Espectros de IR de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en sólido.

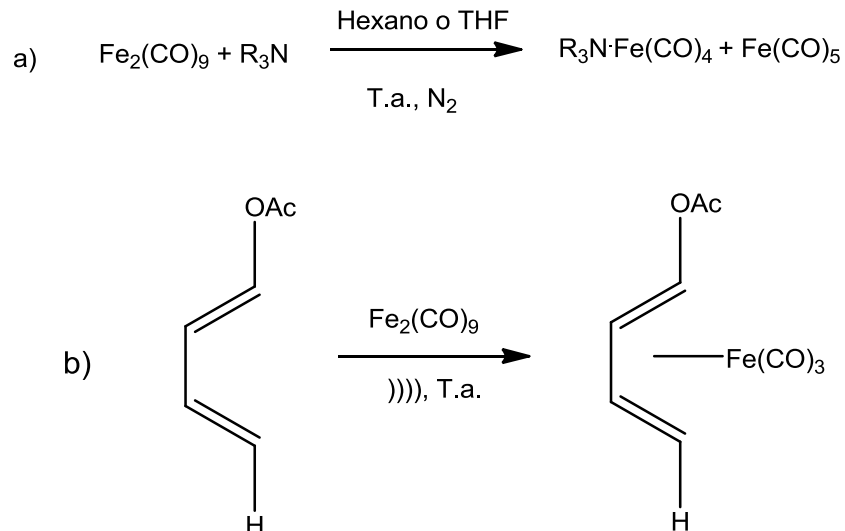
El $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ genera fácilmente la especie coordinativamente insaturada $\text{Fe}(\text{CO})_4$ bajo condiciones suaves de reacción, contrario al $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Además forma $\text{Fe}(\text{CO})_5$ que ayuda a dar sinergia a su reactividad (Esquema 8).¹¹



Esquema 8.- Especies reactivas de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

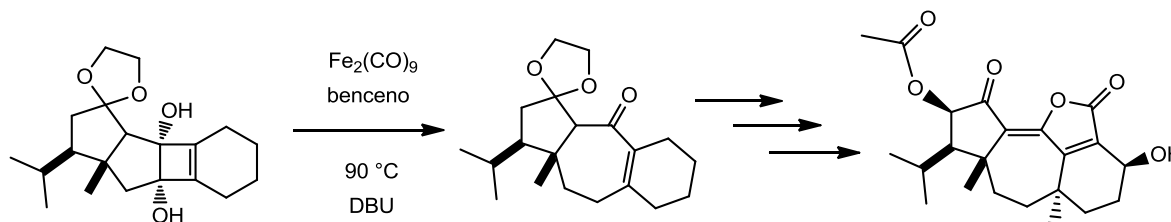
Al igual que el $\text{Fe}(\text{CO})_5$, el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ se puede activar usando diferentes métodos, por ejemplo agentes químicos como aminas terciarias (Esquema 9a). Otra manera de activación es

usando ultrasonido, esta técnica se emplea en la coordinación de dienos sensibles (Esquema 12b).¹²



Esquema 9.- Métodos de activación de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: **a)** con aminas terciarias, **b)** ultrasonido.

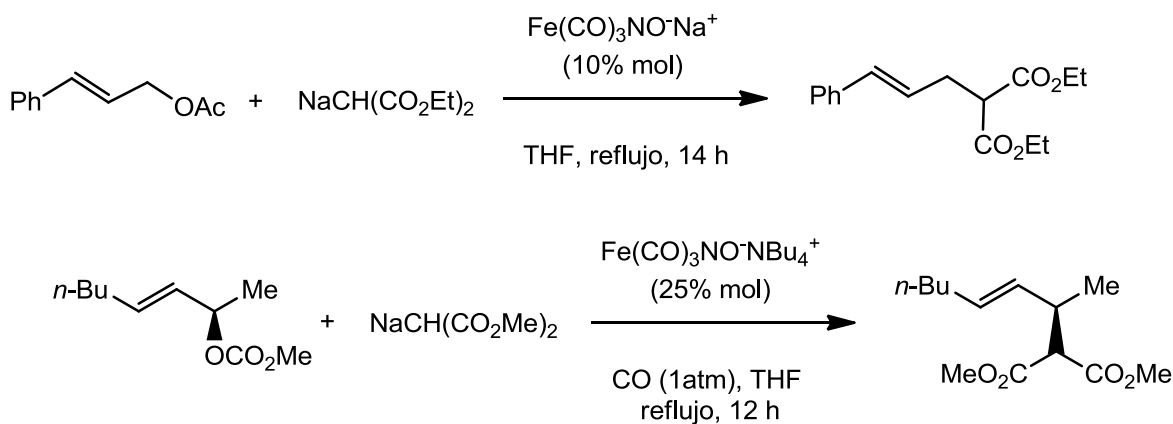
Entre las aplicaciones más relevantes está su uso para la síntesis total de compuestos naturales, tal como lo reporta Carreira y Gampe en su síntesis total de Guanacastepeno N, el cual tiene importancia tanto en la farmacología como un activo antibiótico.¹³ Para su síntesis, en el paso fundamental interviene el uso de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ para hacer una inserción de CO y abrir un ciclo tal como se muestra en el Esquema 10.



Esquema 10.- Síntesis de Guanacastepeno N.

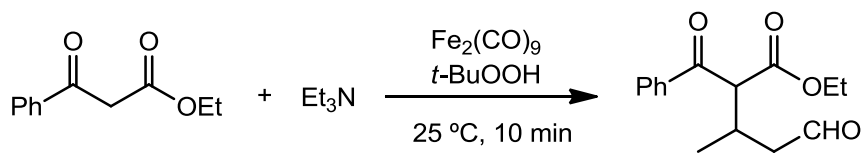
El $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ha sido utilizados para formar complejos π -alilo, los cuales reaccionan con nucleófilos, sin embargo tiene menor regioselectividad que su análogo isoelectrónico $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^+\text{M}^-$, es por ello que se usa para mejorarla como muestra el Esquema 11 en la primera reacción.^{14,15} Otro análogo a usar para catálisis en alquilaciones de carbonatos alílicos enriquecidos ópticamente, es el complejo $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^-(\text{NBu}_4)^+$. En la segunda reacción del Esquema 11 se

muestra como al utilizar el complejo hay una retención de la configuración con rendimientos del 95%.^{16,17}



Esquema 11.- Uso de complejo π alilos para sustituciones nucleofílicas.

Las 1,3-dicetonas se han usado para formar aldehídos β -1,3-dicarbonílicos a partir de la oxidación de aminas terciarias con complejos de hierro como el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ para promover dicha reacción (Esquema 12).¹⁸



Esquema 12.- Reacción de cetonas α,β -insaturado con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Cetonas α,β -insaturadas

Las cetonas α,β -insaturadas tienen una gran relevancia en síntesis orgánica como precursores de otros compuestos. Una característica que presentan es su reactividad con sustratos de tipo nucleofílico.¹⁹ En la Figura 5a, se observa que el carbono 1 es más electrofílico que el carbón 2, que es nucleofílico. Además, el grupo carbonilo retira densidad electrónica π del enlace doble, por lo tanto el carbono carbonílico como el carbono 3 (β) quedan polarizados positivamente. Los sistemas π de los enlaces dobles carbono-carbono y carbono-oxígeno se traslapan para formar una deslocalización electrónica estabilizada (5b).²⁰

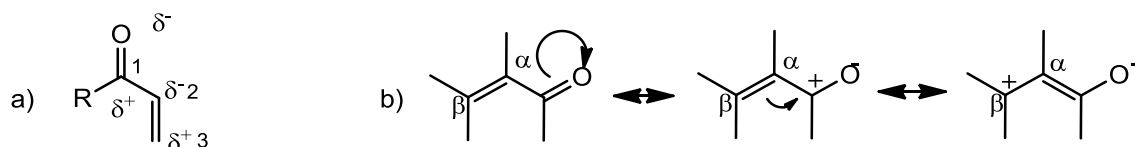
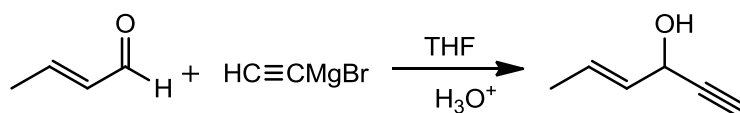


Figura 5.- Sitios susceptibles a ataques nucleofílicos en un compuesto carbonílico α,β -insaturado (a) y resonancia (b).

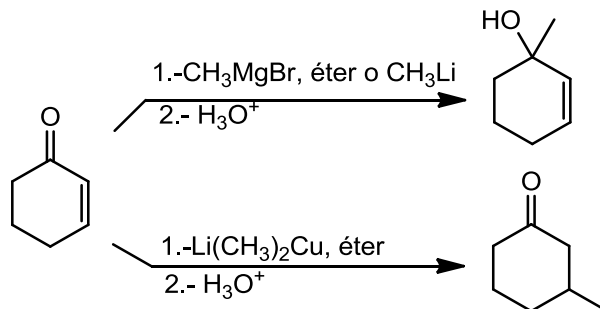
La menor densidad electrónica π del doble enlace provoca que los aldehídos y las cetonas α,β -insaturada sean menos reactivos que los alquenos respecto a la adición electrofílica.

Este tipo de compuestos sufren dos ataques característicos de adición. En el primer tipo, los nucleófilos, por ejemplo, los reactivos organolitio y los reactivos de Grignard, así como el hidruro de litio y aluminio, reaccionan por adición nucleofílica al grupo carbonilo, llamada adición 1,2 (Esquema 13).^{19,20}



Esquema 13.- Adición 1,2 del 2-butenal con un reactivo de Grignard.

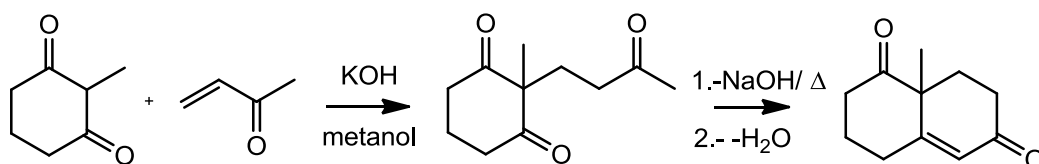
El segundo tipo de adición que pueden tener los compuestos carbonílicos α,β -insaturados es cuando se usan nucleófilos como organocupratos, donde la adición ocurre en el átomo de carbono β del doble enlace carbono-carbono, describiéndose como reacciones de adición conjugada o adición 1,4. En el Esquema 14 se muestra la diferencia al usar un reactivo de Grignard, el cual favorece una adición 1,2, y un compuesto organocuprato que favorece una adición 1,4.²⁰



Esquema 14.- Reactividad de compuestos carbonílicos α,β -insaturados.

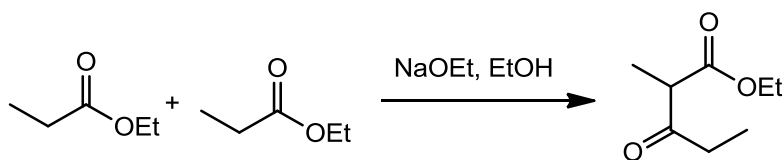
La adición nucleofílica en los compuestos carbonílicos α,β -insaturados puede estar gobernada por un control cinético, o termodinámico. El control cinético funciona con nucleófilos fuertemente básicos para formar el producto de adición 1,2. Pero con nucleófilos débilmente básicos permite que el producto de adición 1,2 se equilibre con el producto de adición 1,4 que se forma con más lentitud, pero que es más estable dando paso al control termodinámico.²⁰

Una reacción útil en síntesis que involucra cetonas α,β -insaturadas, es conocida como adición de Michael, que implica la adición nucleofílica de carbaniones a cetonas α,β -insaturadas. Las clases más comunes de carbaniones que se usan son los iones enolato, derivados de β -dicetonas. Esos enolatos son bases débiles y reaccionan con las cetonas α,β -insaturadas por adición conjugada. En el Esquema 15 se muestra el producto de Michael, el cual tiene la funcionalidad necesaria para sufrir una condensación aldólica intramolecular.²¹



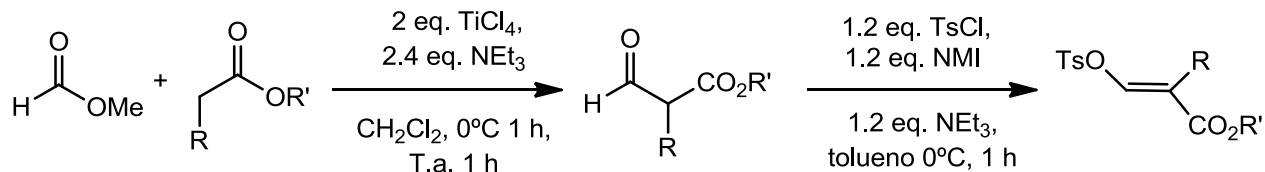
Esquema 15.- Reacción de Michael y su posterior condensación aldólica.

Para la obtención de cetonas α,β -insaturadas existen diversos métodos, uno de ellos es la condensación de Claisen que consiste en el acoplamiento en medio básico de un éster que contiene un hidrógeno ácido en posición α al grupo carbonilo, con otra molécula del mismo tipo para formar un β -ceto éster (Esquema 16). Cuando los ésteres son diferentes se habla de una condensación de Claisen cruzada teniendo como requisito que al menos uno de los reactivos sea enolizable.²¹



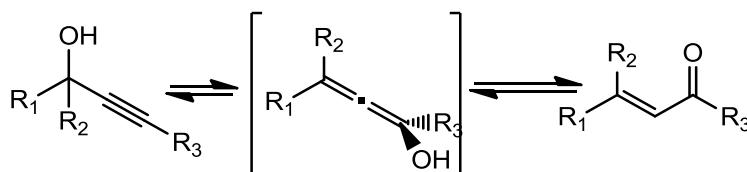
Esquema 16.- Condensación de Claisen.

En el Esquema 17 se aprecia una de las aplicaciones para la obtención de ésteres α,β -disustituidos α,β -insaturados que diseñó Nakatsuji y colaboradores.²²



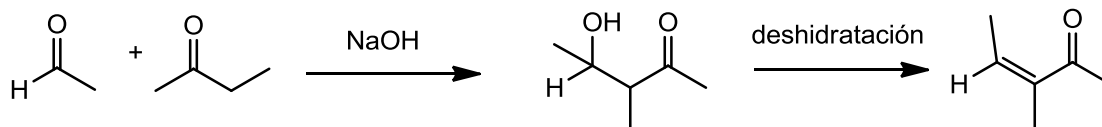
Esquema 17.- Formación de esteres α,β -disustituidas α,β -insaturados.

Otro método para la obtención de cetonas α,β -insaturados, es el rearrreglo de Meyer-Schuster que consiste en la conversión de un alcohol propargílico a un compuesto carbonílico α,β -insaturados vía un desplazamiento formal 1,3 de un hidroxilo y un tautomero intermediario.²³ El esquema 18 se muestra el rearrreglo de Meyer-Schuster.



Esquema 18.- Rearreglo de Meyer-Schuster.

Sin embargo el método más usual para la obtención de compuestos carbonílicos α,β -insaturados es la condensación aldólica, que involucra la adición 1,2 de un enol/enolato de un aldehído o cetona a la forma ceto de la misma molécula (Esquema 19). Una de las variantes de la condensación aldólica es para formar compuestos β -hidroxicarbonílicos quirales. Al igual que en la condensación de Claisen los requerimientos son que sólo uno de los carbonilos puede formar enolato para evitar la formación de varios productos y uno de los carbonilos debe ser mucho más reactivo que el otro.²¹

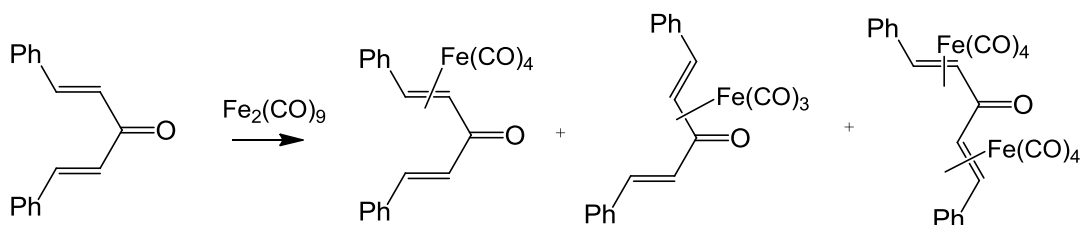


Esquema 19.- Condensación aldólica.

ANTECEDENTES

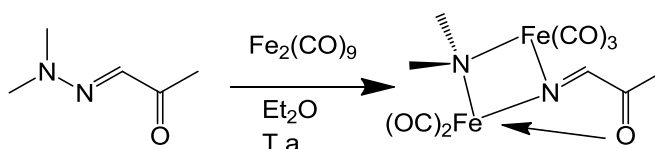
En el equipo de trabajo se ha estudiado el comportamiento de diversas ligantes α,β -insaturados, frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Así, de la reacción entre el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y la dibencilidenacetona en éter, se obtuvieron tres complejos de hierro, un complejo mononuclear η^2 , un complejo mononuclear η^4 y un dinuclear η^2, η^2 que se encuentran descritos en la literatura (Esquema 20).²⁴



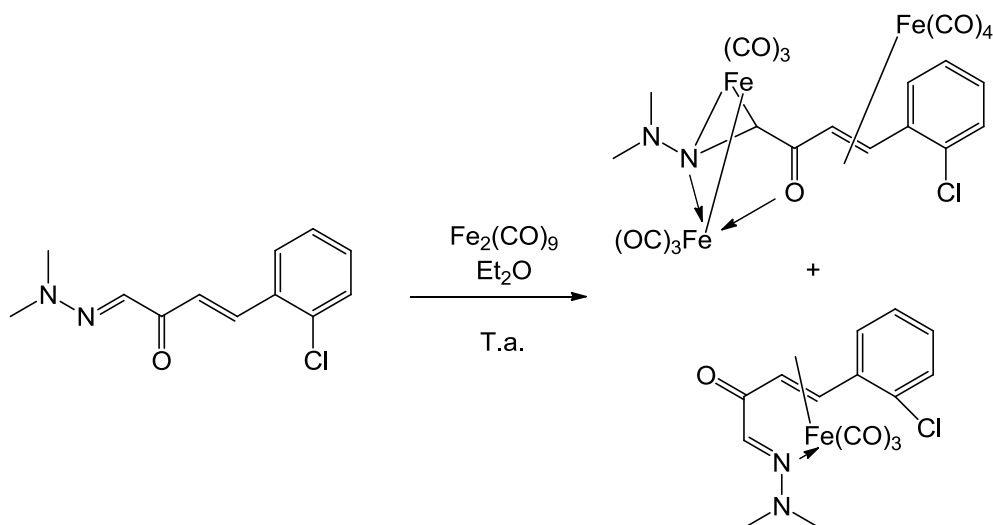
Esquema 20.- Complejos de dibencilidenacetona.

Se ha estudiado la reactividad de los ligantes que contienen un átomo de nitrógeno en posición β , como las hidrazonas del piruvaldehído, con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. En dichos ligantes se observó la activación del enlace N-N (Esquema 21) para formar compuestos dinucleares, en lugar de complejos η^2 y/o η^4 .²⁵



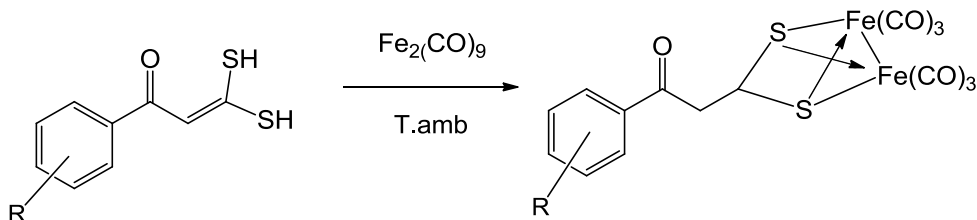
Esquema 21.- Complejo de hierro formado a partir de hidrazonas del piruvaldehído.

Al incrementar la conjugación de las hidrazonas del piruvaldehído y hacerlas reaccionar con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, se obtuvo otro tipo de complejos. La activación del enlace N-N no se lleva a cabo pero sí la formación de complejos mononucleares en los cuales hay un cambio conformacional y además se obtienen complejos trinucleares de hierro, que se coordinan a un fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_4$ y un fragmento μ apreciándose que uno de los hierros está coordinado con los pares del átomo de nitrógeno β al carbonilo y el oxígeno carbonílico (Esquema 22).²⁶



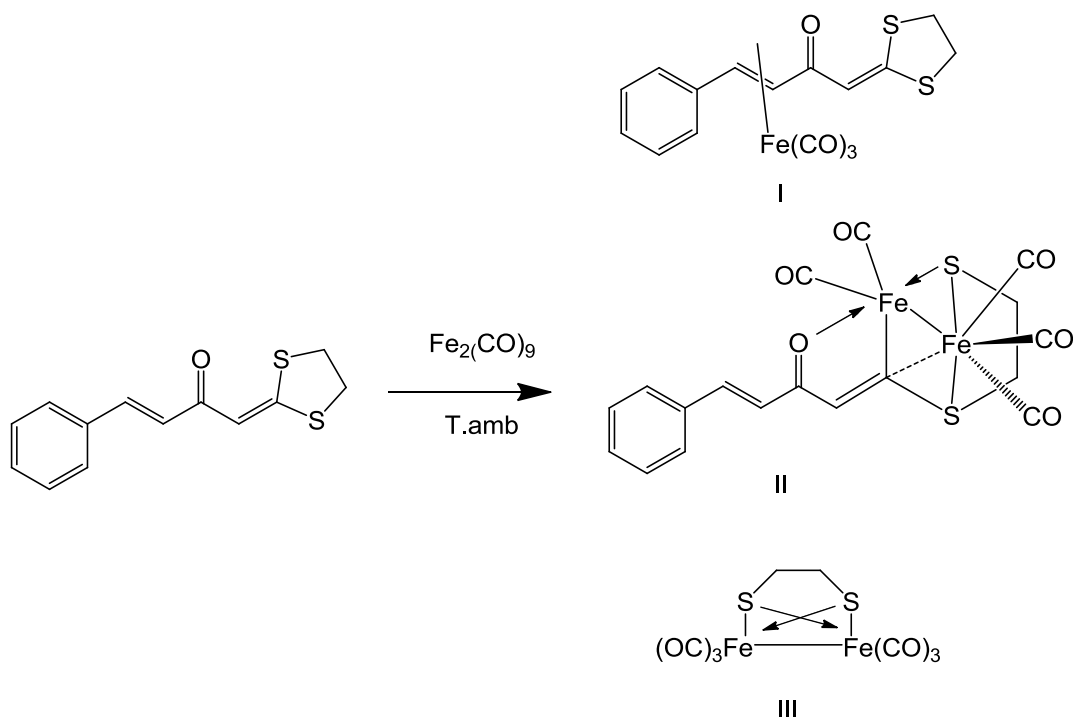
Esquema 22.- Reactividad de hidrazonas frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

El estudio de los sistemas carbonílicos α,β -insaturados se extendió al introducir un grupo tiol en el átomo de carbono β de los ligantes. De la reacción entre el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ con derivados del ácido 2-(metoxibenzoil)ditiacético, se obtuvo un patrón de coordinación diferente orientado a la formación de complejos tipo μ (Esquema 23).²⁷



Esquema 23.- Complejos de hierros de derivados del ácido 2-(metoxibenzoil)ditiacético.

La reacción del 4-fenil-1-(1,3-ditiofan-2-iliden)-3*E*-buten-2-ona con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, con un doble enlace adicional en la posición α,β al carbonilo, mostró nuevamente un cambio en la coordinación al formarse un complejo η^4 , un compuesto dinuclear caracterizado con la inserción del fragmento metálico dentro de uno de los enlaces C-S,²⁸ siendo este el más interesante, ya que es un intermediario del tercer producto, en el cual se lleva a cabo la doble activación del enlace C-S a temperatura ambiente (Esquema 24).



Esquema 24.- 4-fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

Los derivados del ligantes 4-fenil-1-(1,3-ditiolan-2-iliden)-3E-buten-2-ona, cambian su hapticidad al adicionar al ligante sustituyentes en posición *para* al anillo aromático, mostrando que con grupo electroattractores se favorece la formación de los complejos η^2 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ y η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$, mientras que con grupos electrodonares se observa principalmente la obtención de complejos tipo II.²⁹

De acuerdo a la posición de los sustituyentes se observa que influye en la reactividad al momento de formar complejos de hierro. Si el ligante es del tipo de la dibencilidenacetona se obtienen los complejos esperados, pero al momento de introducir un átomo de nitrógeno en posición β de la insaturación en forma de hidrazona o un grupo tiol, se logra una activación del enlace N-N o C-S con la consecuente inserción del fragmento carbonilhierro. Al introducir insaturaciones en los sistemas a estudiar, se observa un comportamiento diferente es por ello la importancia de estudiar este tipo de reactividad.

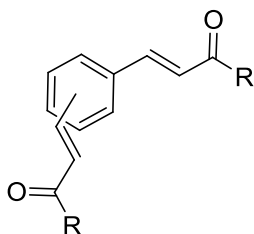
OBJETIVOS

Objetivo general

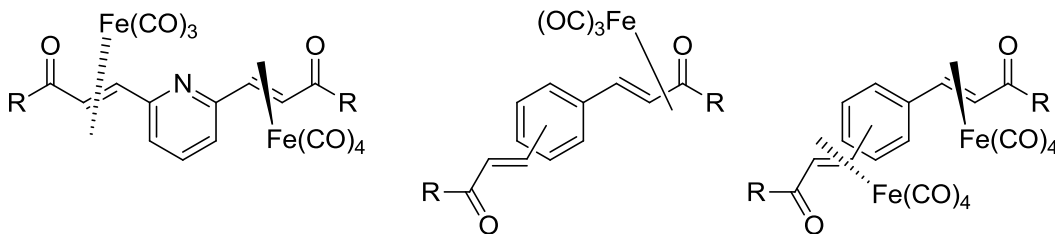
Sintetizar de nuevos complejos de hierro a partir de ligantes carbonílicos α,β -insaturados policonjugados unidos a través de un anillo aromático.

Objetivos particulares

- ❖ Llevar a cabo la síntesis de cetonas α,β -insaturadas y conjugadas a través de un anillo aromático (benceno o piridina) mediante una reacción de condensación aldólica. Modificar las posiciones de dichos sistemas en posición *para* y *meta*.



- ❖ Realizar la síntesis de los correspondientes complejos η^2 -[Fe(CO)₄] o η^4 -[Fe(CO)₃] a partir de los diferentes ligantes obtenidos.



- ❖ Caracterizar los complejos por métodos espectroscópicos convencionales y por difracción de rayos X cuando sea posible.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I.- Síntesis de ligantes carbonílicos α,β -insaturados.

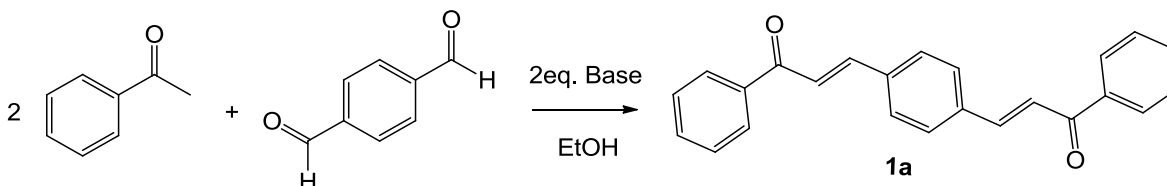
Los compuestos carbonílicos α,β -insaturados son una herramienta versátil para la síntesis de plásticos, resinas, pesticidas, agentes desecantes y fármacos. Además están presentes en una variedad grande de productos naturales como en la familia de los flavonoides, en hormonas y feromonas de algunos insectos.³⁰

Su principal característica debido a sus propiedades electrofílicas es que son compuestos reactivos a una variedad grande de nucleófilos.

Dado que en nuestro grupo de trabajo se ha demostrado que al cambiar los sustituyentes principalmente en la posición β del doble enlace, en sistemas carbonílicos α,β -insaturados, la reactividad cambia al reaccionar frente a $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, dando patrones de coordinación diferentes, en el presente trabajo es interesante estudiar la reactividad de cetonas α,β -insaturadas poli conjugadas a través de un anillo aromático, conteniendo dos o más sistemas α,β -insaturados.

En este trabajo se prepararon cetonas policonjugadas variando la posición de los sustituyentes en el anillo central en posición *para* (compuesto **1a** y **2a**) y *meta* (**1b** y **2b**). Finalmente, se analizó la diferencia en la reactividad al sustituir un átomo de carbono por un átomo de nitrógeno tanto en el anillo central (**4**) como en todos los anillos presentes (**5a** y **5b**), (Figura 5).

Parte de los ligantes utilizados fueron sintetizados usando el método clásico de condensación aldólica (Esquema 25).³¹



Esquema 25- Reacción modelo para la síntesis del ligante **1a**.

En la tabla 1 se encuentran los rendimientos, puntos de fusión, pesos moleculares de los ligantes sintetizados con la reacción modelo ya conocidos (**1a**, **1b**, **2a**),³² así como los datos obtenidos para los nuevos ligantes preparados **2b**, **3** y **4** (Figura 6).

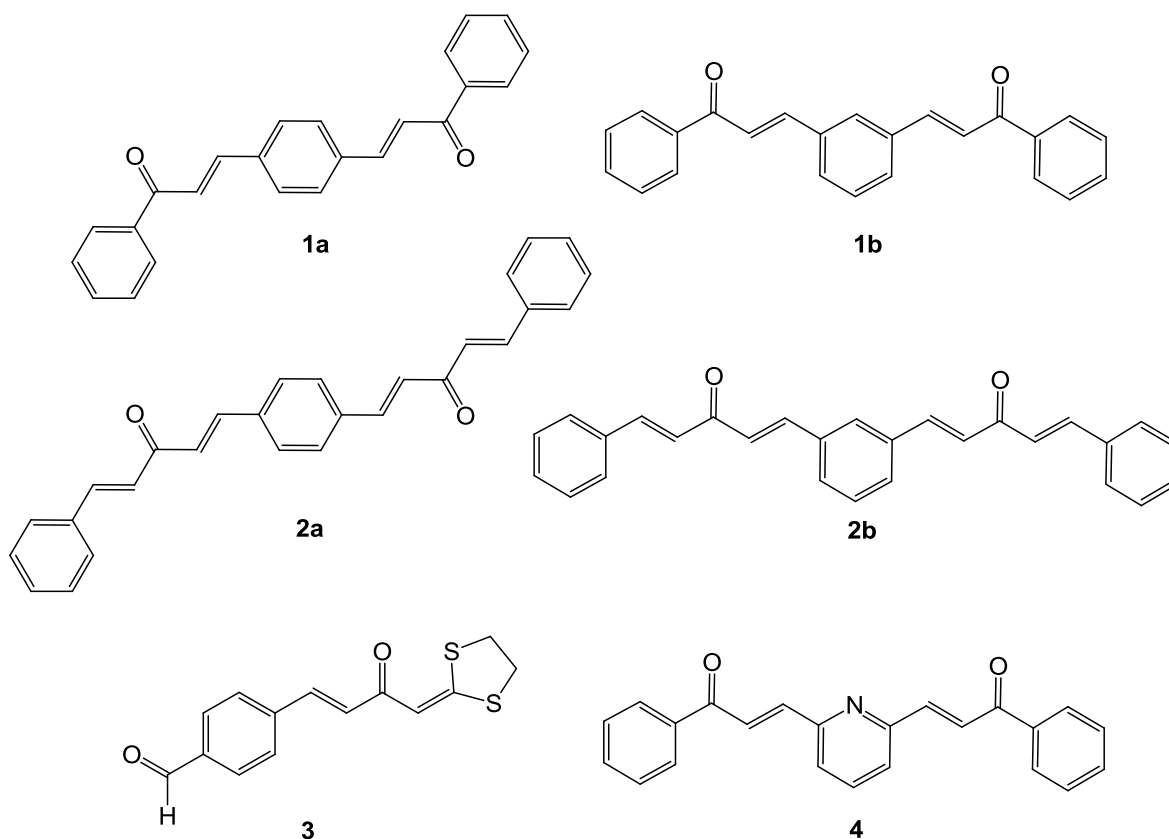


Figura 6.- Ligantes carbonílico α,β -insaturados obtenidos.

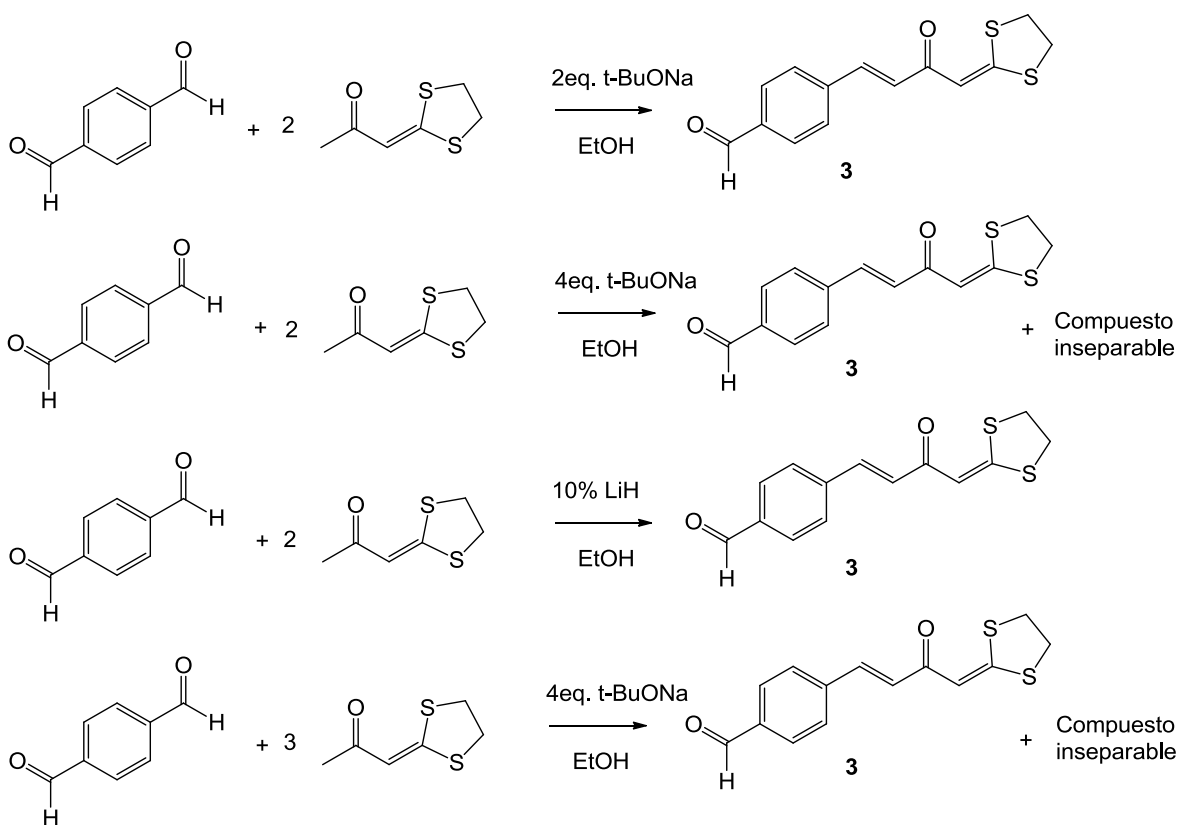
Tabla1. Rendimientos, puntos de fusión, masa molecular de 1a, 1b, 2a, 2b, 3 y 4.

Compuesto	Eq. NaOH	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión(°C) (* ^{32a} , & ^{32b} , § ^{32d})	Rendimiento(%)
1a	4	338	187 (158*,196 ^{&})	81
	2			90
1b	4	338	185 (142 ^{&} , 100 [§])	82
	2			92
2a	4	390	220	59
	2			78
2b	4	390	185	52
	2			77
3	4	276	194	85
	2			90
4	2	339	187	80

Durante la preparación de los compuestos **1a**, **1b**, **2a**, **2b** y **3** se observó que al adicionar un exceso de NaOH baja el rendimiento, esto se atribuye a reacciones colaterales que pueden presentarse, mientras que al usar los equivalentes exactos de NaOH se obtiene un mayor rendimiento y la purificación es más sencilla.

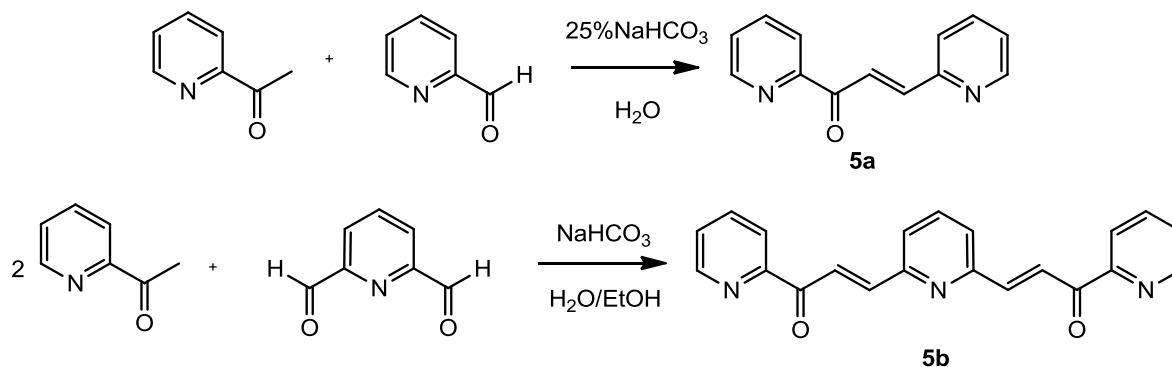
Se puede observar también que los puntos de fusión descritos en la literatura de **1a** y **1b** difieren a lo obtenido en este trabajo, esto se puede atribuir a la pureza con la que se obtienen los compuestos.

En cuanto al ligante **3**, se intentó condensar ambos lados del dialdehído aumentando tanto el número de equivalentes de base como de cetona presente para obtener la doble condensación cruzada. Solamente cuando se adiciona un exceso de *ter*-butóxido de sodio se obtiene una mezcla inseparable donde el compuesto mayoritario es el ligante **3** (Esquema 26).



Esquema 26.- Pruebas para la obtención de la doble condensación cruzada sobre el tereftaldehído.

Las otras metodologías empleadas para la preparación de los ligantes fueron, para **5a**, se realizó según lo reportado en la literatura empleando agua como medio de reacción y bicarbonato de sodio al 25% en calentamiento ^{33a} y para **5b**, que no está informado, simplemente se modificó el medio de reacción H₂O/EtOH ya que su estructura es muy similar (Esquema 27).



El compuesto **5a** se logró sintetizar con el método reportado ^{33a} y concuerda con su punto de fusión ^{33b} y el nuevo ligante **5b** con condiciones semejantes se obtuvo un rendimiento aceptable. Los datos de **5a** y **5b** se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Rendimientos, puntos de fusión y masa molecular de **5a**, **5b**.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión(°C) (^{33b})	Rendimiento(%)
5a	211	66 (67*)	60
5b	367	158	46

La caracterización de los compuestos **1a**, **1b**, **2a** y **5a**,^{32,33} como la de los nuevos compuestos **2b**, **3a**, **4** y **5b** se realizó con las técnicas espectroscópicas de IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y EM, confirmando su formación.

A continuación se discuten los datos espectroscópicos que confirman la estructura de las cetonas α,β -insaturadas ejemplificando cada una de las técnicas con los espectros del compuesto **1a**.

La Tabla 3 muestra las bandas del IR para los compuestos **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3** y **4**., donde **1a** y **1b** corresponden con lo descrito en la literatura.^{32a, 32c} La Figura 7 muestra el espectro de IR del

compuesto **1a** en el cual se observa la banda correspondiente a la vibración C=O en 1654 cm^{-1} y la banda a la vibración C=C en 1602 cm^{-1} .

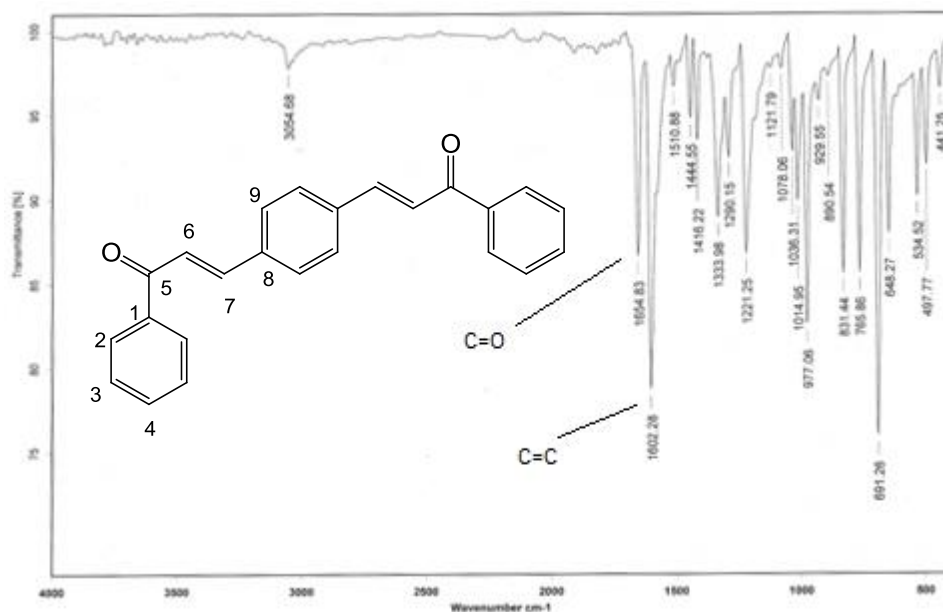


Figura 7.- Espectro de IR (pastilla) de **1a**.

Tabla 3. Bandas de absorción en IR características para los compuestos **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3** y **4**.

Compuesto	C=O(cm^{-1}) (* ^{32a} , ‡ ^{32d})	C=C (cm^{-1}) (* ^{32a} , ‡ ^{32d})
1a	1655 (1653*)	1602 (1610*)
1b	1676(1650 [§])	1595(1589 [§])
2a	1694, 1647	1588
2b	1693, 1652	1599
3	1683, 1642	1594
4	1660	1603

Los datos de RMN de ^1H para los compuestos se resumen en la Tabla 4, los desplazamientos de **1a** y **1b** corresponden con lo reportado en la literatura.^{32b} La Figura 8 muestra el espectro de RMN ^1H para el compuesto **1a**, los protones del doble enlace aparecen alrededor de 7.81 ppm para el protón H7 y 7.58 ppm para el protón H6, con un valor de constante de acoplamiento de 15.6 Hz, lo cual nos dice que el acoplamiento de los protones se da de forma *trans*.

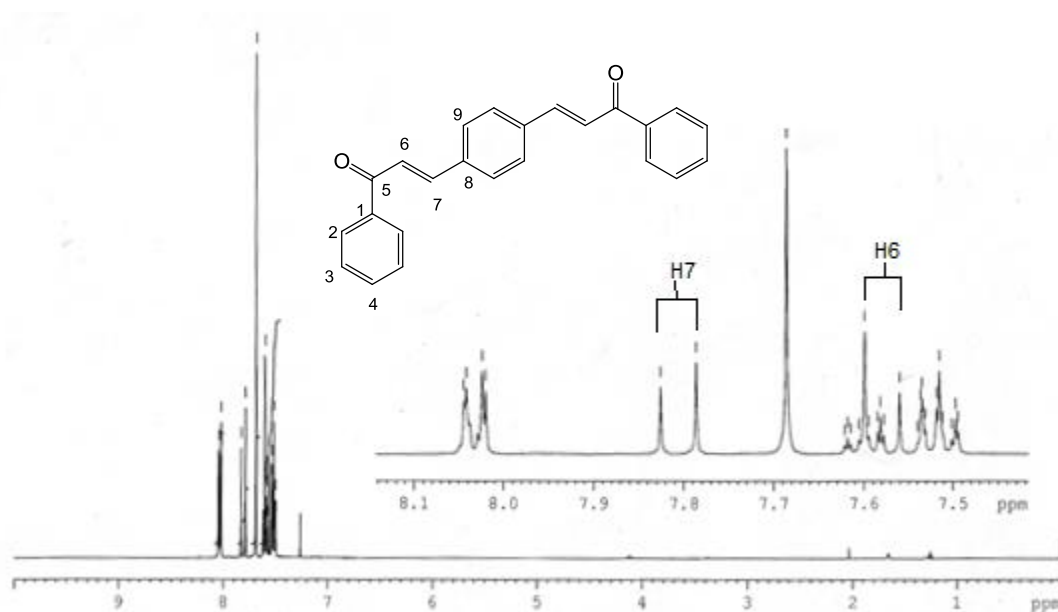


Figura 8.- Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) de **1a**.

Tabla 4. Desplazamientos químicos de los protones α,β -insaturados RMN ^1H de **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3** y **4**.

Compuesto	RMN ^1H δ (ppm)(^{*32b})
1a	7.81 y 7.58 ($J= 15.6$ Hz, 15.6 Hz) (7.82 $J=15.7$ Hz y 7.59 $J= 15.7$ Hz ^{&}) (H7,H6)
1b	7.88 y 7.69 ($J= 15.6$ Hz, 15.6 Hz) (7.84 $J= 15.7$ Hz y 7.59 $J= 15.7$ Hz ^{&}) (H7,H6)
2a	[7.77 (d, 2H, $J=15.9$ Hz), 7.74 (d, 7.12, 2H, $J=15.9$ Hz) (H5, H9), [7.14 (d, 2H, $J=15.1$ Hz), 7.09 (d, 2H, $J=15.3$ Hz)] (H6, H8)
2b	7.76 y 7.12 ($J= 15.9$ Hz, 15.9 Hz), [7.15 (d, 2H, $J=15.3$ Hz) (H5, 9), 7.09 (d, 2H, $J=15.6$ Hz)] (H6, H8)
3	6.89 y 7.59 ($J= 16.05$ Hz, 16.05 Hz) (H8, H9)
4	8.16 y 7.79 ($J= 15.3$ Hz, $J= 15.3$ Hz) (H7, H6)

En la tabla 5 se muestran los desplazamientos químicos del grupo carbonilo de los compuestos **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3** y **4**, donde **1a** y **1b** corresponden con lo informado en la literatura.^{32b}

La Figura 9 muestra el RMN ^{13}C , donde la señal del grupo carbonilo para **1a** aparece en 190.2 ppm. Como son compuestos simétricos el número de señales se ve reducido ya que los carbonos son equivalentes. Las señales carbonos C6 y C7 que conforman el doble enlace, aparecen a 143.5 ppm y 123.0 ppm, siendo equivalentes para los 4 carbonos.

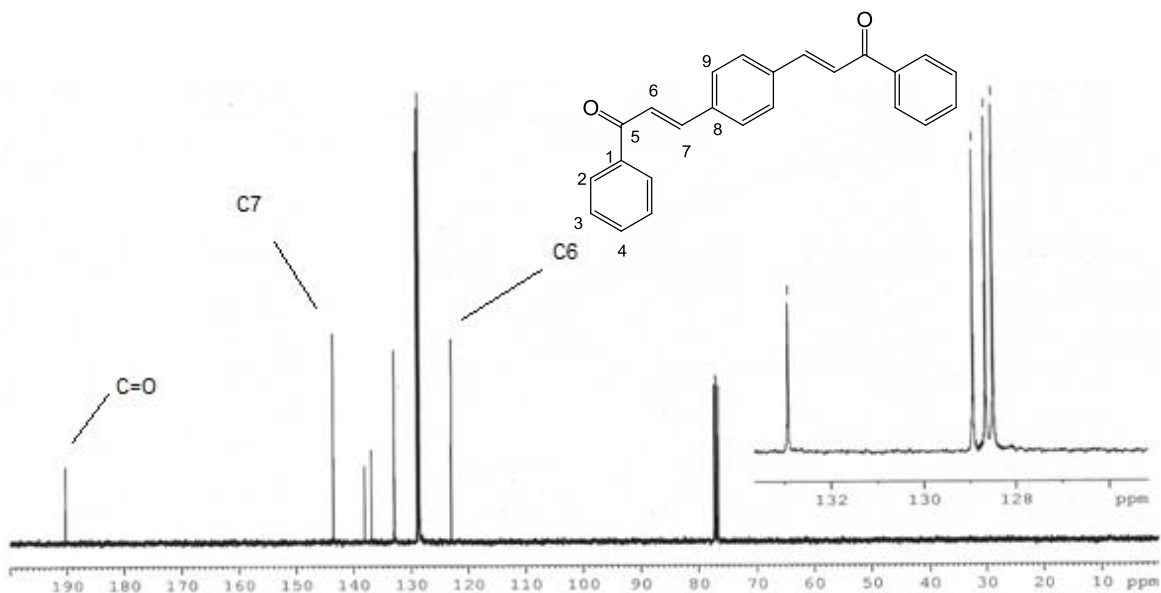


Figura 9.- Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) de **1a**.

Tabla 5. Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C correspondientes al grupo carbonilo de **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3** y **4**.

Compuesto	RMN ^{13}C δ (ppm)
	C=O (δ^{32b})
1a	190.2 (190.2 $^{\&}$)
1b	190.3 (190.3 $^{\&}$)
2a	188.3
2b	188.7
3	191.7
4	190.8

El espectro de masas mostró el ión molecular en m/z 338 para el compuesto **1a** que coincide con la masa molecular esperada (Figura 10).³²

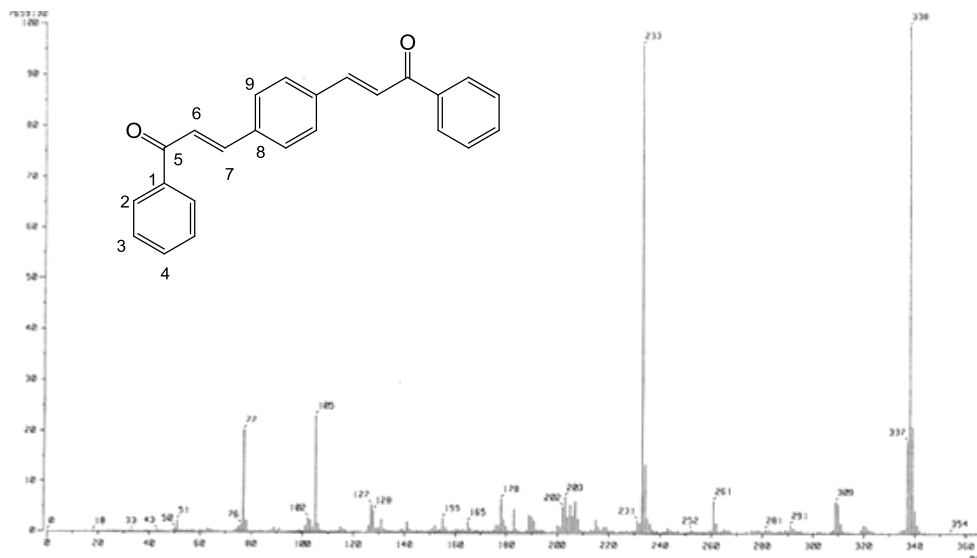


Figura 10.- Espectro de masas (IE) de **1a**.

Los datos espectroscópicos de los compuestos **5a** y **5b**, que cambian un poco su naturaleza química por la presencia del heterociclo, se describen a continuación usando como modelo al **5a**.

La Tabla 6 se muestra los datos de los compuestos **5a** y **5b**. El espectro de IR del compuesto **5a** (Figura 11) se observa la presencia de la banda C=O en 1669cm^{-1} . Además la banda correspondiente al doble enlace C=C aparece en 1610cm^{-1} .

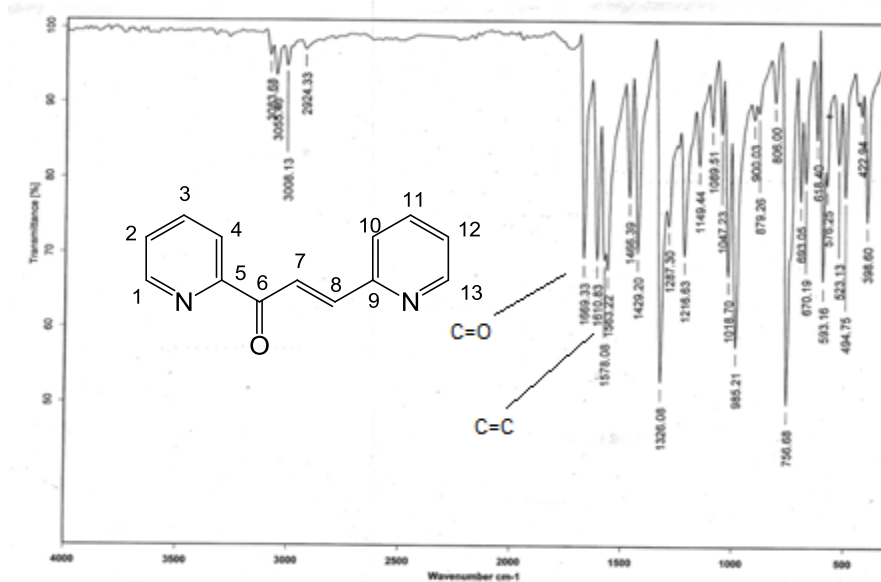


Figura 11.- Espectro de IR (pastilla) de **5a**.

Tabla 6. Bandas de IR características para los compuestos **5a**, **5b**.

Compuesto	C=O(cm^{-1})	C=C(cm^{-1})
5a	1669	1578
5b	1672	1579

En la Figura 12 se muestra el espectro de RMN ^1H para el compuesto **5a**, los protones del doble enlace aparece alrededor de 8.7 ppm para el protón H8 y 7.92 ppm para el protón H7 siendo representativas estas señales que sí se llevó a cabo la condensación. El valor de la constante de acoplamiento para estos dos protones es de 15.9 Hz, lo cual indica que el acoplamiento de los protones corresponde al estereoisómero *trans*.

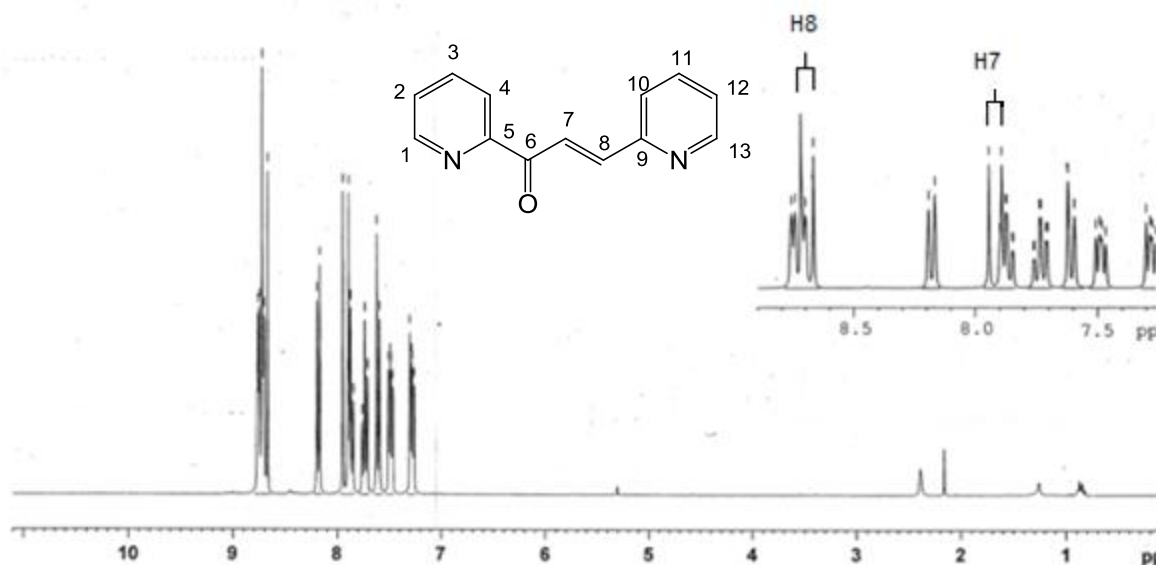


Figura 12.- Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) de **5a**.

Tabla 7. Desplazamientos químicos de RMN ^1H de **5a**, **5b**.

Compuesto	RMN ^1H δ (ppm)
	H8 y H7
5a	8.7 y 7.92 ($J=15.9$ Hz, 15.9 Hz)
5b	8.73 y 7.98 ($J=15.9$ Hz, 15.9 Hz)

La Tabla 8 muestra los desplazamientos químicos del grupo carbonilo de los compuestos tipo **5**. El espectro de RMN ^{13}C del compuesto **5a** (Figura 13) muestra la señal del grupo carbonilo en 189.9 ppm y las señales correspondientes a los carbonos que conforman el doble enlace en 143.2 ppm para C8 y 125.0 ppm para C7.

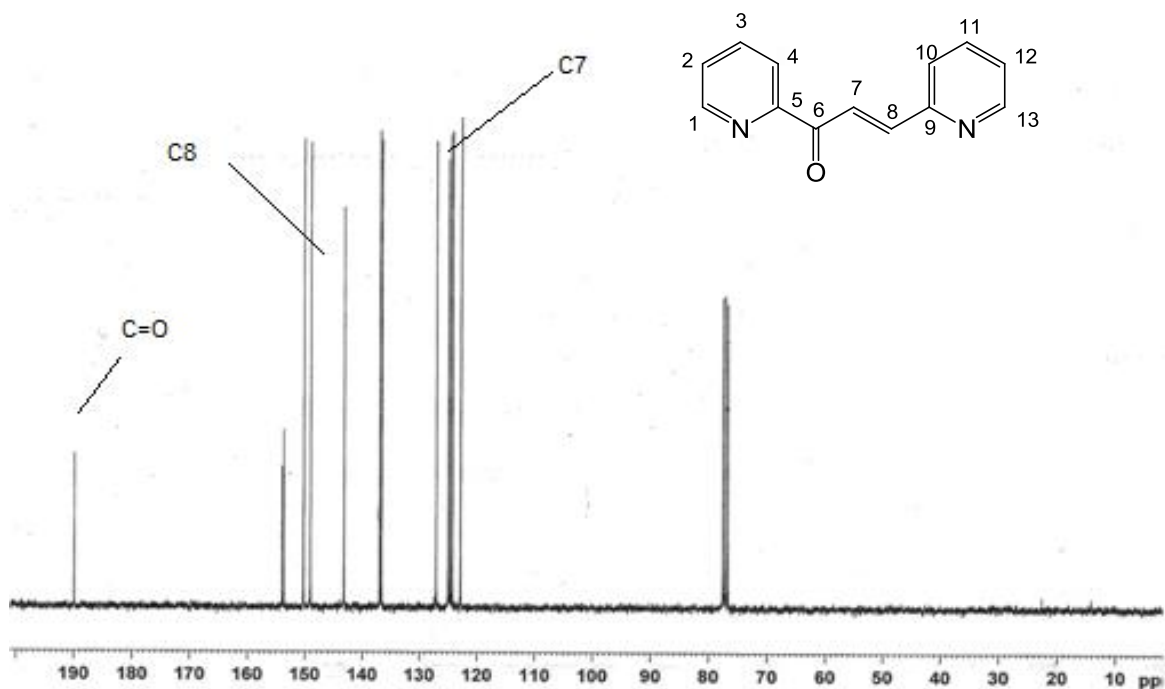


Figura 13.- Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) de **5a**.

Tabla 8. Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C característicos **5a**, **5b**.

Compuesto	RMN ^{13}C δ (ppm)
	C=O
5a	189.9 (C=O)
5b	190.0 (C=O)

En el espectro de masas se observa el ion molecular en m/z 210 para el compuesto **5a** que es congruente con la masa molecular esperada (Figura 14).

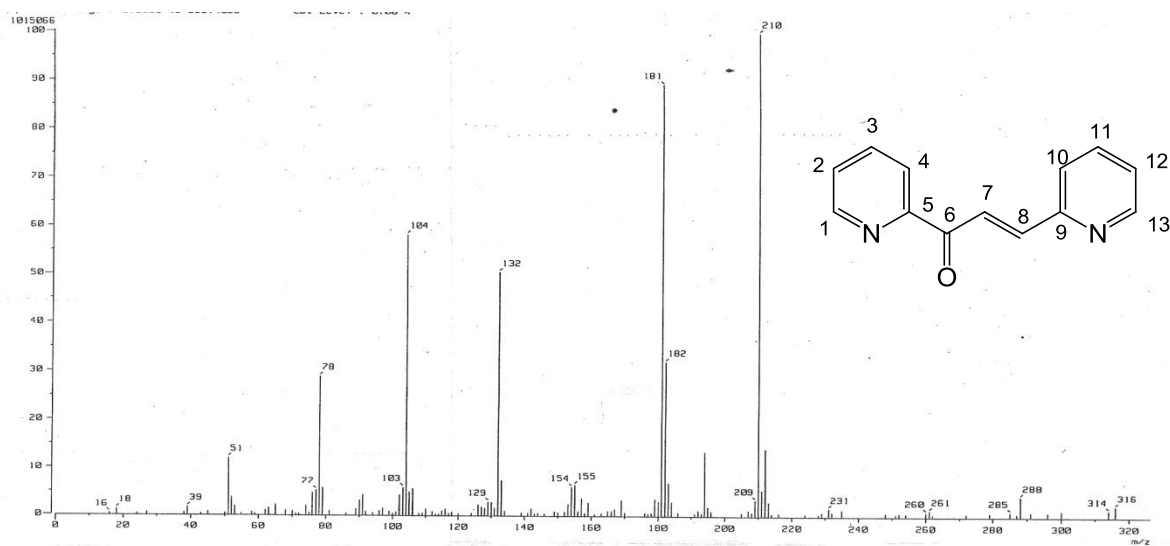


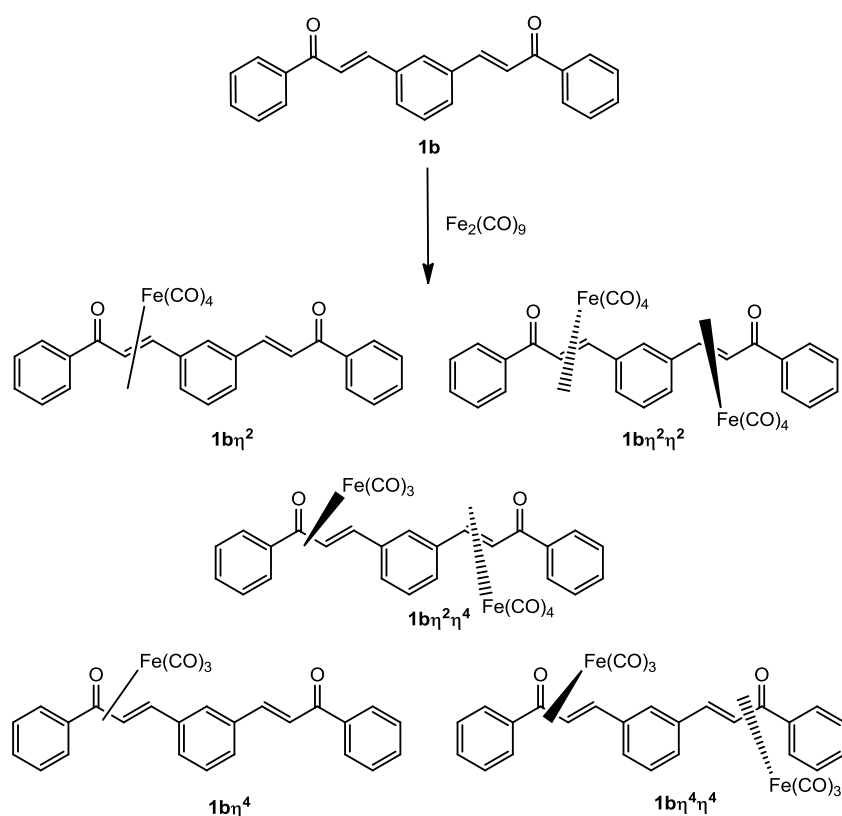
Figura 14.- Espectro de masas (IE) de **5a**.

II.- Síntesis de complejos de hierro

1.-Complejos de hierro con ligantes policonjugados

La síntesis de los nuevos complejos de hierro se llevó a cabo a partir de los ligantes policonjugados α,β -insaturados **1(a-b)**, **2(a-b)** y **3**. La obtención de dichos complejos consistió en cambiar algunas de las condiciones de reacción para mejorar la síntesis de los mismos. Se evaluó principalmente el número de equivalentes de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, tiempo de reacción y método de activación.

Para ejemplificar se utilizó el compuesto **1b** η^2 como ejemplo. Primeramente la reacción se llevó a cabo con la estequiometría de un equivalente de ligante por dos equivalentes de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en diclorometano anhidro bajo atmósfera de N_2 a temperatura ambiente, durante 12 horas bajo agitación magnética. Los posibles complejos a formarse son cinco, como se observa en el Esquema 28, conforme se vaya aumentando la conjugación el número de posibilidades será mayor.



Esquema 28.- Posibles complejos a formar a partir del ligante **1b**.

Pasado el tiempo de reacción la mezcla se tornó de un color amarillo a un naranja intenso, la cual se filtró por una columna de alúmina con celita para quitar impurezas sólidas. Posteriormente, se llevó a cabo la purificación del compuesto mediante cromatografía en columna de gel del de sílice a baja temperatura, aislando un único complejo dinuclear η^2,η^2 , ($1b\eta^2\eta^2$), como un sólido de color naranja en un rendimiento del 34% (Esquema 27).

Para intentar mejorar el rendimiento, se disminuyó el tiempo de reacción de 12 horas a 3 horas. Al finalizar el proceso de purificación se obtuvo un rendimiento del 45%.

Otro parámetro que se cambió fue la cantidad utilizada de $Fe_2(CO)_9$, en lugar de utilizar la proporción de equivalentes 2:1 de ligante - $Fe_2(CO)_9$, se adicionó un exceso de 3 equivalentes de $Fe_2(CO)_9$ por cada equivalente del ligante, ya que esta reportado en la literatura que un exceso del $Fe_2(CO)_9$ favorece los rendimientos en la formación de complejos.³⁴ Trabajando la reacción se obtuvo un rendimiento del 44%, concluyendo que no se favorece la formación del complejo de hierro.

También se sabe por lo reportado en la literatura, que los complejos de hierro se descomponen más rápido en CH_2Cl_2 que en éter o THF,³⁵ procediendo así al cambio de disolvente por THF, dejando la reacción durante 3 horas con una proporción 1:1 de ligante - $Fe_2(CO)_9$. Se obtuvieron rendimientos similares del 40%.

En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos al evaluar diferentes condiciones de reacción para la síntesis de $1b\eta^2\eta^2$ (Esquema 29).

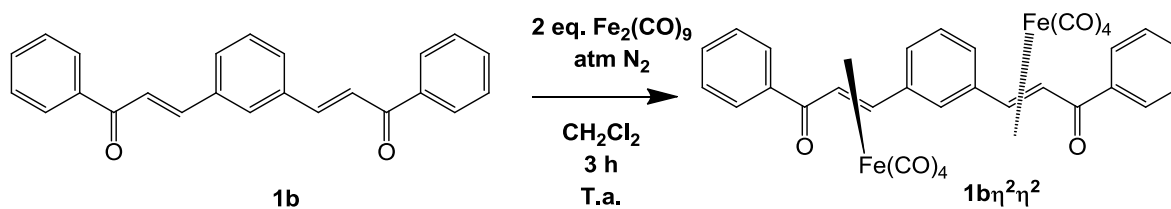
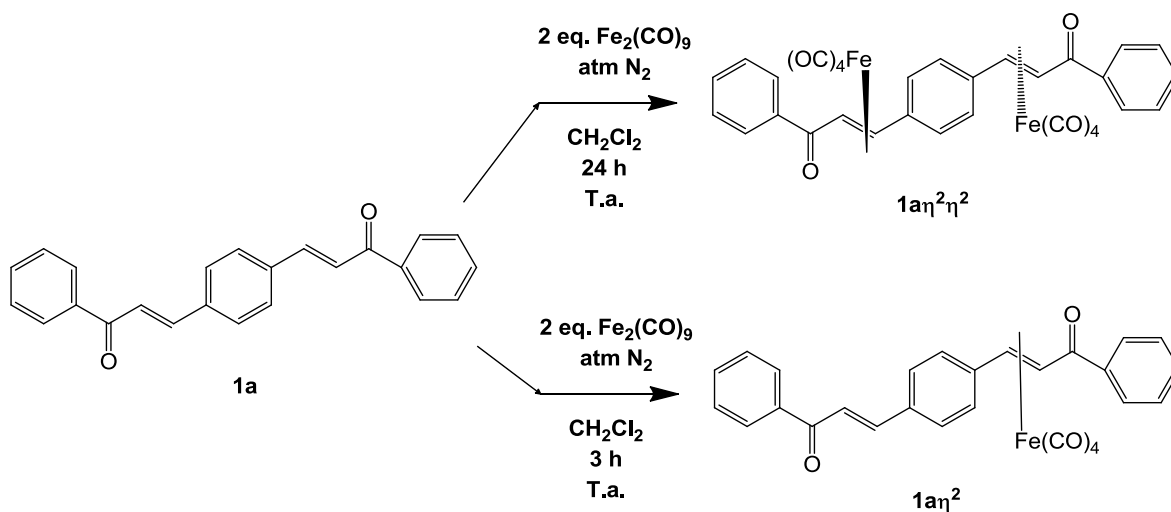


Tabla 9. Condiciones de reacción y rendimientos obtenidos para el complejo $1b\eta^2\eta^2$.

Reacción	$Fe_2(CO)_9$	Tiempo (h)	Disolvente	Rendimiento (%)
1	2eq	12	CH_2Cl_2	34
2	2eq	3	CH_2Cl_2	45
3	3eq	3	CH_2Cl_2	44
4	2eq	3	THF	40

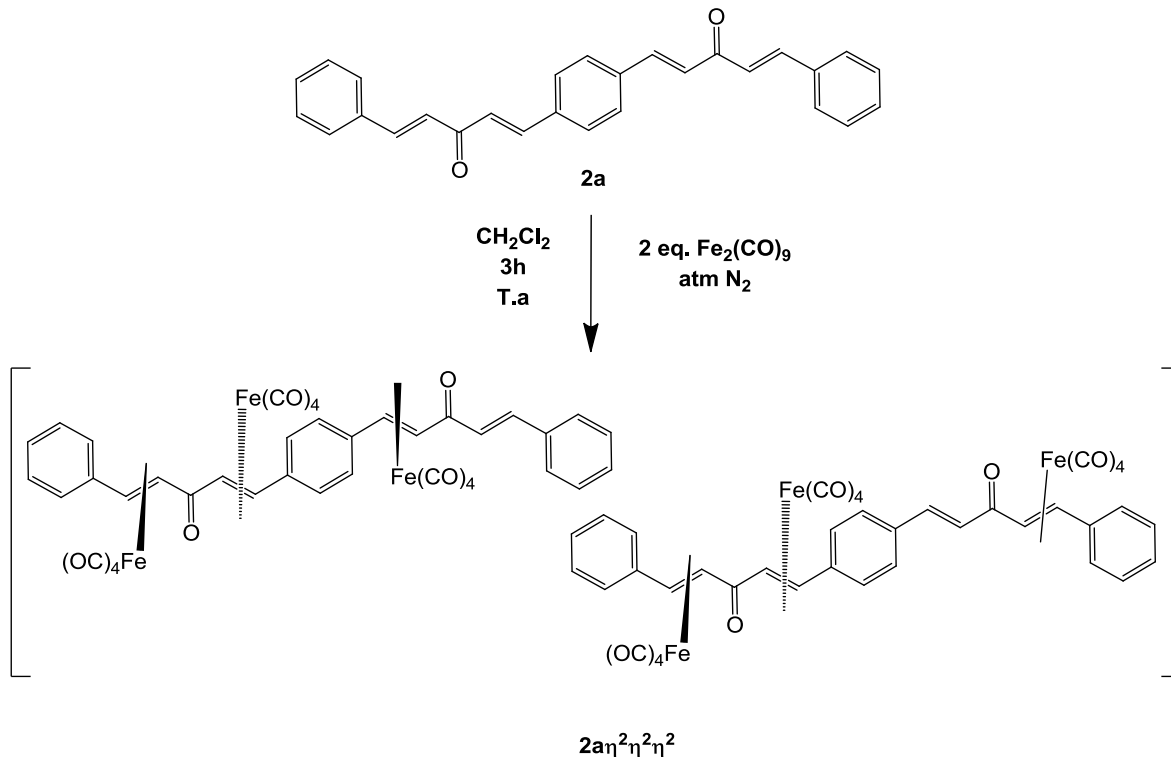
Para en el caso de la formación del complejo de hierro a partir del ligante **1a** se utilizaron las mismas condiciones de reacción que para la obtención de **1b $\eta^2\eta^2$** , tal como se muestra en el Esquema 30. Se observó la formación de dos compuestos y el rendimiento de cada uno de ellos dependió del tiempo de reacción. Al dejarla durante 3 horas el producto mayoritario fue la formación de un complejo de tipo η^2 (**1a η^2**), el cual es un sólido amarillo soluble en la mayoría de disolventes orgánicos, pero al dejar la reacción durante 24 horas, se forma mayoritariamente el otro complejo de tipo $\eta^2\eta^2$ (**1a $\eta^2\eta^2$**), el cual es un sólido amarillo canario muy poco soluble en disolventes orgánicos.



Esquema 30.- Formación de complejos **1a η^2** y **1a $\eta^2\eta^2$** .

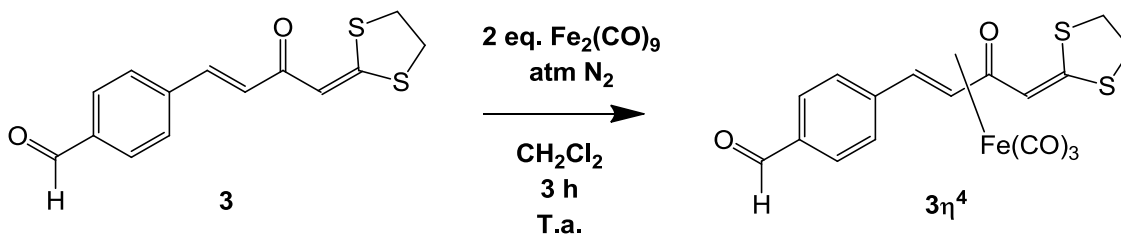
Se utilizaron las mismas condiciones de reacción para la formación de complejos de hierro el ligante **2a** (Esquema 31). Se aisló un complejo de hierro como un sólido de color naranja un poco sensible a temperatura ambiente (**2a $\eta^2\eta^2\eta^2$**). Los datos espectroscópicos obtenidos muestran; en el IR las bandas características a las vibraciones de los grupos carbonilos C=O metálicos, en la espectrometría de masas por FAB^+ muestra un peso de 894 g/mol indicativo de la presencia de tres fragmentos $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ en la molécula, además que se aprecian las pérdidas sucesivas de dichos fragmentos en 727 y 559 m/z. En el espectro de RMN ^{13}C y RMN ^1H , presenta las señales correspondientes a los dobles enlaces desplazadas a campos altos, corroborando la coordinación de los sistemas α,β a los fragmentos $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Debido a lo complejo de las señales del espectro de RMN ^1H , se tiene la hipótesis que se trata de una mezcla de complejos por lo que

se harán estudios de NOESY y experimentos variando la temperatura para observar si las señales coalescen o no.



Esquema 31.- Formación de posible mezcla de complejos $2a\eta^2\eta^2\eta^2$.

Finalmente se hizo reaccionar con las condiciones de reacción ya mencionadas al ligante **3** (Esquema 32). Se logró aislar un complejo de tipo η^4 ($3\eta^4$), como un sólido color rojizo estable a temperatura ambiente.



Esquema 32.- Formación del complejos $3\eta^4$.

La Tabla 10 muestra los resultados obtenidos para la formación de complejos $1a\eta^2\eta^2$, $1b\eta^2\eta^2$ y $3\eta^4$.

Tabla 10. Rendimientos, puntos de fusión y peso molecular de de los complejos $1a\eta^2\eta^2$, $1a\eta^2$, $1b\eta^2\eta^2$ y $3\eta^4$.

Compuesto	Peso Molecular (g/mol)	Punto de ^a fusión ^b descomposición (° C)	Rendimiento (%)
$1a\eta^2\eta^2$	674	270 ^a	28%
$1a\eta^2$	506	190 ^a	34%
$1b\eta^2\eta^2$	674	128 ^a	45%
$3\eta^4$	420	234 ^b	10%

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 de los complejos $1a\eta^2$ y $3\eta^4$, se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X confirmándose su estructura.

La Tabla 11 muestra las bandas de absorción característica de los nuevos complejos $1a\eta^2\eta^2$, $1a\eta^2$, $1b\eta^2\eta^2$ y $3\eta^4$. A modo de ejemplo se analizarán los espectros del complejo $1b\eta^2\eta^2$. En la Figura 15 se muestra el espectro de IR de $1b\eta^2\eta^2$, donde las bandas de absorción de la vibración de los C=O metálicos se aprecian en 2093, 2066, 1992 y 1983 cm^{-1} .

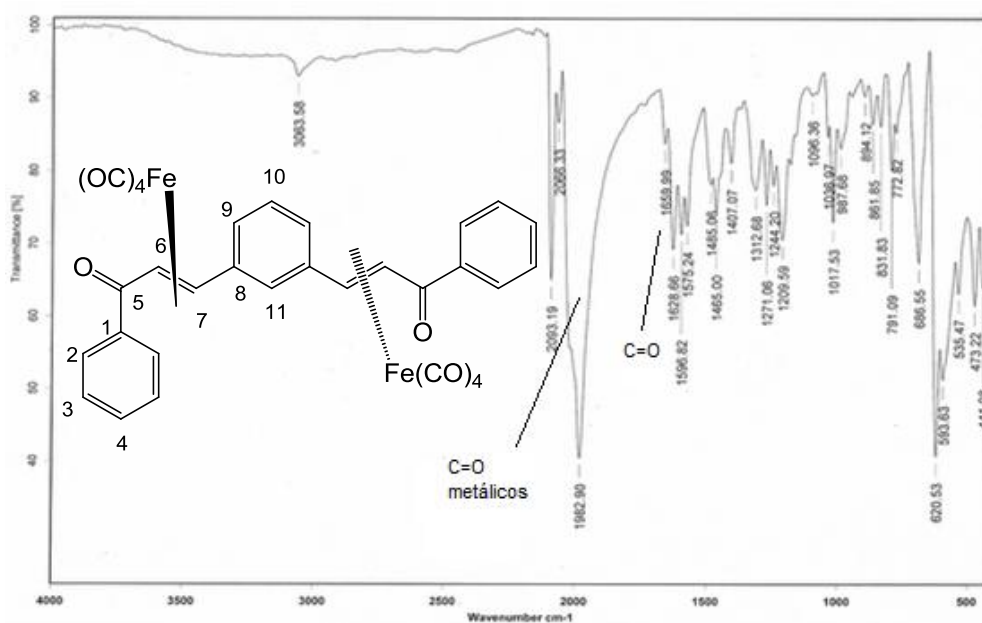


Figura 15.- Espectro de IR (pastilla) de $1b\eta^2\eta^2$.

Tabla 11. Bandas características IR de los complejos $1a\eta^2\eta^2$, $1a\eta^2$, $1b\eta^2\eta^2$ y $3\eta^4$.

Compuesto	C=O metálicos	C=O
$1a\eta^2\eta^2$	2093, 2066, 1992, 1983	1638
$1a\eta^2$	2087,2061, 1990, 1977	1657
$1b\eta^2\eta^2$	2093, 2066, 2020, 1983	1660
$3\eta^4$	2062, 1998, 1973	1683

En la espectrometría de masas se utilizó la técnica de bombardeo rápido de átomos (FAB⁺), ya que por impacto electrónico las muestras se descomponen. En la Figura 16 se muestra el espectro de masas del complejo $1b\eta^2\eta^2$, se observa el pico que pertenece al ión molecular m/z 675, además se aprecian las pérdidas sucesivas de 28 unidades de los CO de la primera unidad η^2 -[Fe(CO)₄] que corresponden a los picos de los fragmentos de m/z 647, 619, 590, 562 y los de la segunda unidad en m/z 479, 451,423, 395.

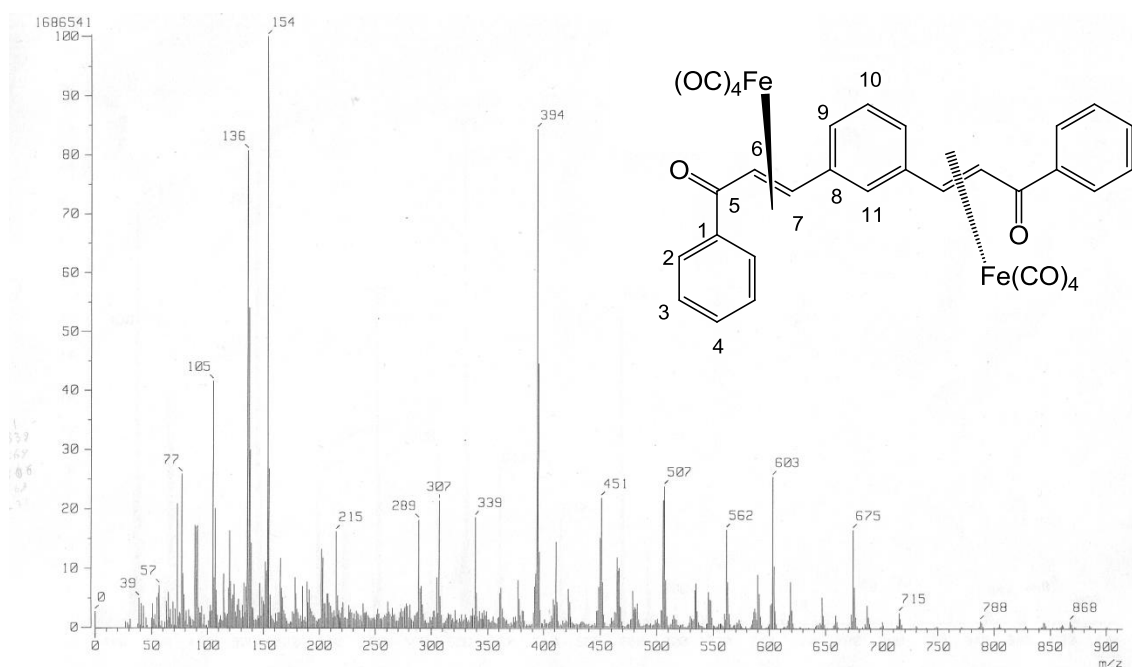


Figura 16.- Espectro de masas (FAB⁺) de $1b\eta^2\eta^2$.

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto $1b\eta^2\eta^2$, la señal de protón α a los grupo carbonilo aparecen en 5.04 ppm y para el protón β en 5.32 ppm, si los comparamos con las señales de los protones equivalentes del ligante $1b$, que aparecen en 7.69 ppm y 7.88 ppm respectivamente, se puede apreciar claramente el movimiento de estas señales a campo alto al coordinarse con el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (Figura 17). Otra diferencia que se puede observar es el cambio en el valor de las constantes de acoplamiento que disminuye, en este caso la constante de acoplamiento no se puede determinar con exactitud, pero por ejemplo en el caso del complejo $1a\eta^2\eta^2$, tiene una constante de acoplamiento de 11 Hz mientras que su ligante $1a$ posee una constante de 15.6 Hz.

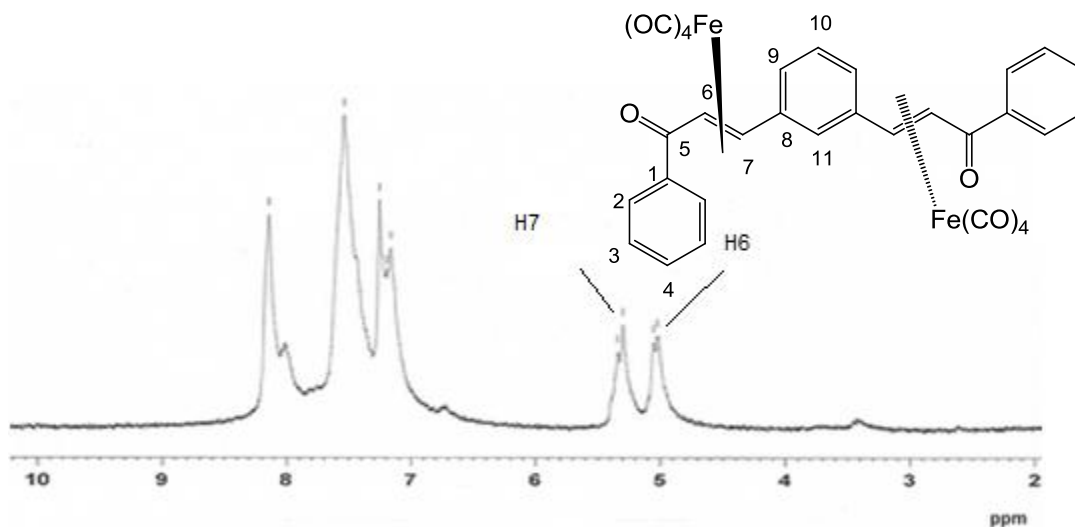


Figura 17.- Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) de $1b\eta^2\eta^2$.

En la Tabla 12 se muestran los desplazamientos característicos de los demás complejos obtenidos $1a\eta^2\eta^2$, $1a\eta^2$, $1b\eta^2\eta^2$ y $3\eta^4$. Desafortunadamente tampoco en el complejo $3F$ se pudo calcular la constante de acoplamiento debido a lo ancho de las señales.

Tabla 12. Desplazamientos de C=C unido al fragmento metálico en RMN ^1H de los complejos $1a\eta^2\eta^2$, $1a\eta^2$, $1b\eta^2\eta^2$ y $3\eta^4$.

Complejo	RMN ^1H δ (ppm)
$1a\eta^2\eta^2$	5.36 y 5.07 ($J=11.3\text{Hz}$) (H7 y H7)
$1a\eta^2$	5.37 y 5.11 ($J=9\text{Hz}$) (H7 y H6)
$1b\eta^2\eta^2$	5.33 y 5.03 (H7 y H6)
$3\eta^4$	5.9 y 3.4 (H7 y H6)

En el espectro de RMN de ^{13}C del complejo $1b\eta^2\eta^2$, al igual que en el de RMN ^1H , se aprecia el desplazamiento a campos altos de las señales de los átomos de carbono del doble enlace coordinados al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. De manera general, se observa en campo bajo la señal correspondiente a los carbonilos metálicos en 206.0 ppm, mientras que la señal característica del grupo carbonilo libre esta en 195.0 ppm confirmando la hapticidad $\eta^2\eta^2$ en dicho complejo (Figura 18).

En la Tabla 13 se muestran las señales características de demás complejos sintetizados.

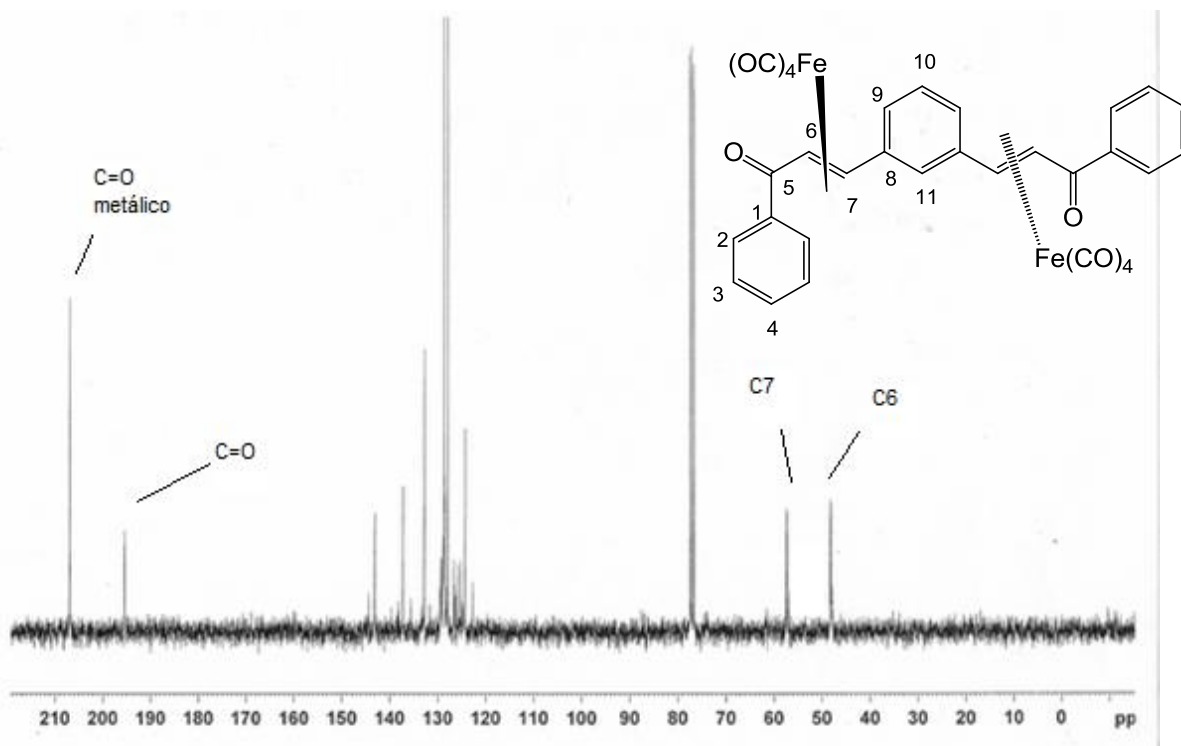


Figura 18.- Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) de $1b\eta^2\eta^2$.

Tabla 13. Desplazamientos de C=O metálico, C=C y C=O en RMN ^{13}C de los complejos $1a\eta^2\eta^2$, $1a\eta^2$, $1b\eta^2\eta^2$ y $3\eta^4$.

Complejo	RMN ^{13}C δ (ppm)	RMN ^{13}C δ (ppm)	RMN ^{13}C δ (ppm)
	C=O metálicos	C=C	C=O
$1a\eta^2$	206.7	56.8, 47.8 (C7, C6)	195.4
$1b\eta^2\eta^2$	206.9	57.47, 57.24 (C7), 48.29, 48.13 (C6)	195.5, 195.4
$3\eta^4$	207	73.23 (C7), 58.75 (C6)	184.0

Como ya se mencionó anteriormente, en el caso de los complejos $1a\eta^2$ y $3\eta^4$, se lograron obtener monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X, confirmándose plenamente su estructura como lo muestra la Figura 19 y 20 respectivamente. Los datos cristalográficos se describen en la Tablas 14 y 17, las distancias de enlace en la Tablas 15 y 18 y los ángulos de enlace en la Tablas 16 y 19, para los complejos $1a\eta^2$ y $3\eta^4$.

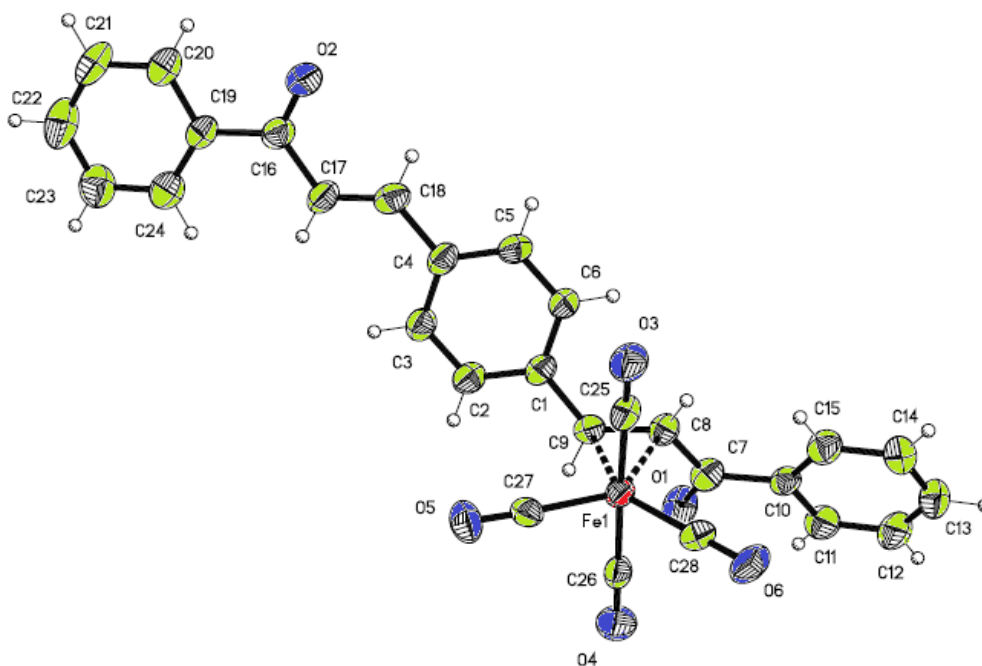


Figura 19.- Representación ORTEP del complejo $1a\eta^2$.

Tabla 14. Datos cristalográficos de **1aη²**.

Fórmula	C₂₈H₁₈FeO₆
Peso molecular (g/mol)	506.27
Tamaño del cristal (mm)	0.486 x 0.084 x 0.074
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
a (Å)	14.656(1)
b(Å)	6.669(1)
c(Å)	48.588(4)
α(°)	90
β(°)	94.493(1)
γ(°)	90
Volumen (Å³)	4734.2(6)

Z	8
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.421
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.679
Intervalo θ (°)	168-25.37
Reflexiones colectadas	24684

Tabla 15.- Distancias de enlace (Å) de **1aη²**.

Fe(1)-C(28)	1.789(4)
Fe(1)-C(26)	1.799(4)
Fe(1)-C(27)	1.801(4)
Fe(1)-C(25)	1.811(4)
Fe(1)-C(8)	2.133(3)
Fe(1)-C(9)	2.166(3)
O(1)-C(7)	1.227(4)
O(2)-C(16)	1.235(4)
C(8)-C(9)	1.405(4)
C(16)-C(19)	1.481(5)
C(17)-C(18)	1.314(4)
C(19)-C(24)	1.377(5)

Tabla 16. Ángulos de enlace (°) de **1aη²**.

C(9)-C(8)-Fe(1)	72.2(2)
C(7)-C(8)-Fe(1)	109.1(2)
C(8)-C(9)-C(1)	126.6(3)
C(8)-C(9)-Fe(1)	69.66(19)
C(1)-C(9)-Fe(1)	114.6(2)
C(23)-C(24)-C(19)	121.3(4)
O(3)-C(25)-Fe(1)	177.3(4)
O(4)-C(26)-Fe(1)	176.7(4)
O(5)-C(27)-Fe(1)	176.9(3)
O(6)-C(28)-Fe(1)	179(3)

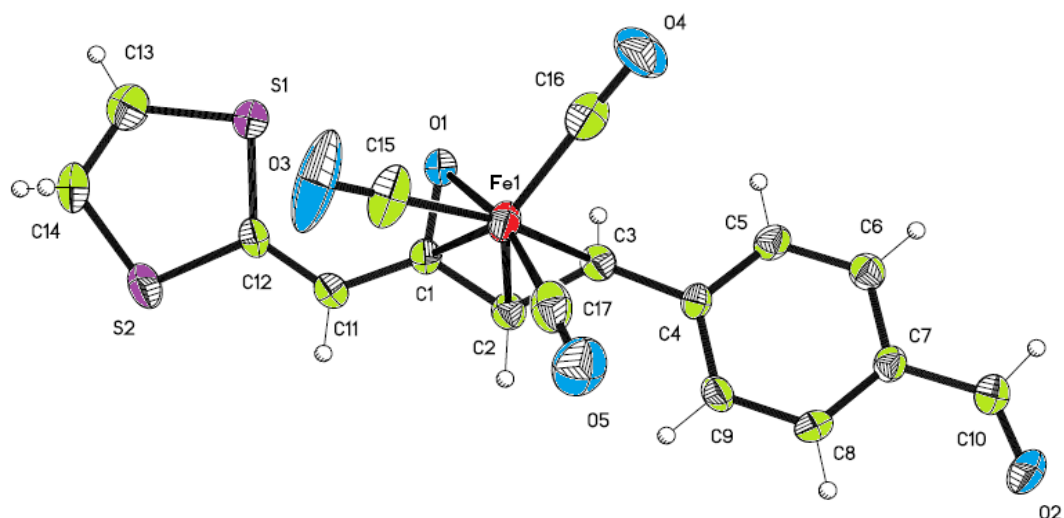


Figura 20.- Representación ORTEP para el complejo $3\eta^4$.

Tabla 17. Datos cristalográficos de $3\eta^4$.

Fórmula	$C_{17}H_{12}FeO_5S_2$
Peso molecular (g/mol)	416.24
Tamaño del cristal (mm)	0.466 x 0.228 x 0.088
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
a (Å)	14.644(4)
b (Å)	6.727(2)
c (Å)	19.101(5)
α (°)	90
β (°)	111.900(3)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	1746.0(7)

Z	4
Densidad calculada (Mg/m³)	1.583
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.127
Intervalo θ (°)	2.20-25.44
Reflexiones colectadas	13589

Tabla 18. Distancias de enlace (Å) de $3\eta^4$.

Fe(1)-C(17)	1.761(10)
Fe(1)-C(15)	1.809(9)
Fe(1)-C(16)	1.823(9)
Fe(1)-O(1)	2.020(5)
Fe(1)-C(2)	2.056(7)
Fe(1)-C(1)	2.090(6)
Fe(1)-C(3)	2.105(6)
O(1)-C(1)	1.303(8)
C(2)-C(3)	1.430(9)
C(17)-O(5)	1.143(10)
C(1)-C(2)	1.412(10)
C(1)-C(11)	1.427(9)

Tabla 19. Ángulos de enlace (°) de $3\eta^4$.

C(2)-Fe(1)-C(1)	39.8(3)
C(17)-Fe(1)-C(3)	97.0(3)
C(15)-Fe(1)-C(3)	163.4(4)
C(16)-Fe(1)-C(3)	90.4(3)
C(5)-C(4)-C(9)	118.4(6)
C(1)-O(1)-Fe(1)	74.5(4)
O(1)-C(1)-C(2)	114.9(6)
O(1)-C(1)-C(11)	120.7(6)
C(2)-C(1)-C(11)	124.4(7)
O(1)-C(1)-Fe(1)	68.6(3)

El análisis de los datos de longitudes de enlace más relevantes, se observa que para el complejo $1a\eta^2$ la coordinación es η^2 , corroborando plenamente la estructura propuesta de acuerdo a los datos espectroscópicos. La distancia entre los átomos de carbono C9-C8 coordinados al fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ tiene un valor de 1.4 Å, que al compararla con la distancia de 1.3 Å del doble enlace no coordinado C17-C18, es mayor, lo que confirma que el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ al estar coordinado le retira densidad electrónica π , tal como se describe en el modelo de Dewar-Chatt-Ducanson.

Los ángulos de enlace muestran que la geometría del fragmento metálico corresponde a la de una bipirámide trigonal y que se encuentra del lado opuesto al carbonilo del ligante debido a posibles repulsiones e impedimento estérico.

La estructura obtenida para el complejo $3\eta^4$ coincide de igual manera con lo propuesto a partir de los datos espectroscópicos. Se aprecia que el fragmento $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ se unió a los carbonos C1, C2, C3 y al oxígeno O1. La distancia entre los carbonos C2, C3, se incrementa, como sucede en el complejo $1a\eta^2$, pero en este caso también incrementa la del enlace de C1-O1, ya que también está involucrado en la coordinación.

2.-Complejos de hierro con ligantes policonjugados con heterociclos de nitrógeno.

En la síntesis de los nuevos complejos de hierro a partir de los ligantes policonjugados con heteroátomos de nitrógeno, se lograron obtener dos complejos $4\eta^2\eta^2$ y $5\eta^4$ que se pudieron caracterizar (Figura 21) y un tercero, $5b\eta$, que no se logró determinar su estructura.

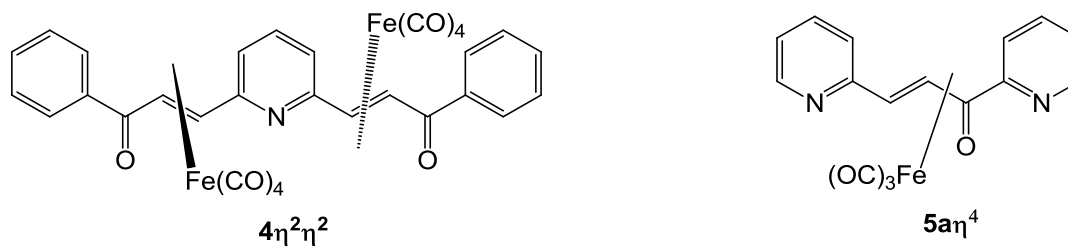
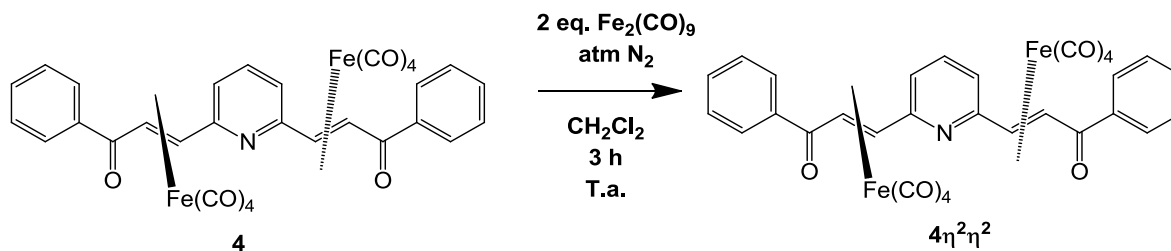


Figura 21.- Complejos de hierro con nitrógeno.

Para obtener el complejo de hierro $4\eta^2\eta^2$ se utilizaron las condiciones de reacciones establecidas anteriormente (Esquema 33).



Esquema 33.- Formación del complejo $4\eta^2\eta^2$.

El complejo $4\eta^2\eta^2$ es un sólido naranja intenso, posee un peso molecular de 675 g/mol con un punto de descomposición de 240 °C. Se obtuvo un rendimiento del 22%. La Figura 22 muestra su espectro de IR con las bandas características de las vibraciones de los C=O metálicos en 2060, 1992, 1970 cm^{-1} .

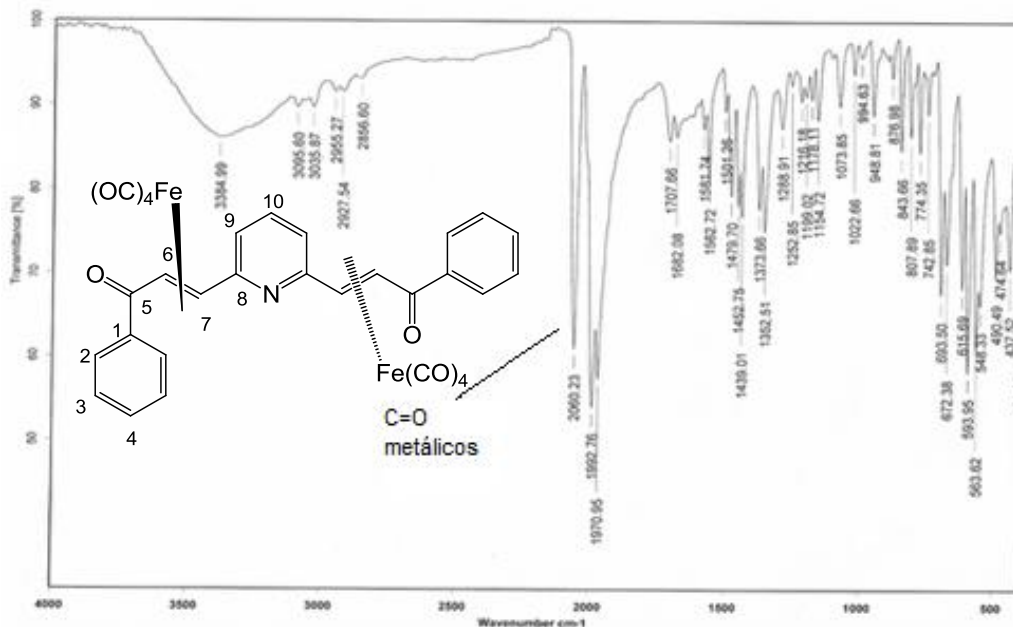


Figura 22.- Espectro de IR (pastilla) de $4\eta^2\eta^2$.

En el espectro de RMN ^1H del complejo $4\eta^2\eta^2$ las señales de los protones α (H6) y β (H7) a los grupos carbonilos también sufren un desplazamiento a campos altos, apareciendo en 3.1 y 6.9 ppm respectivamente con una constante de acoplamiento de 8.4 Hz (Figura 23).

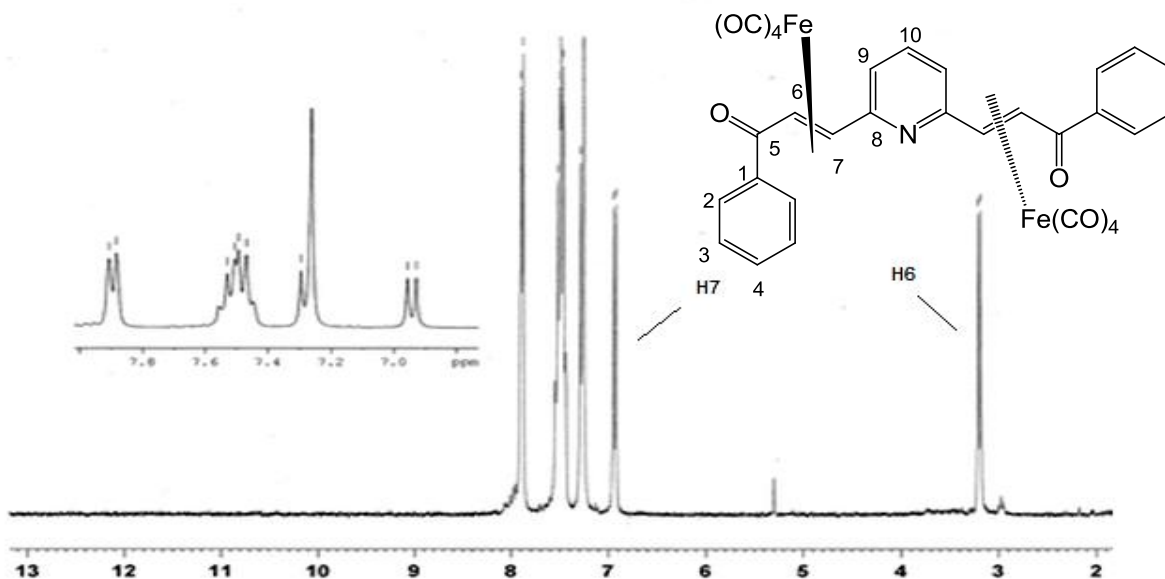
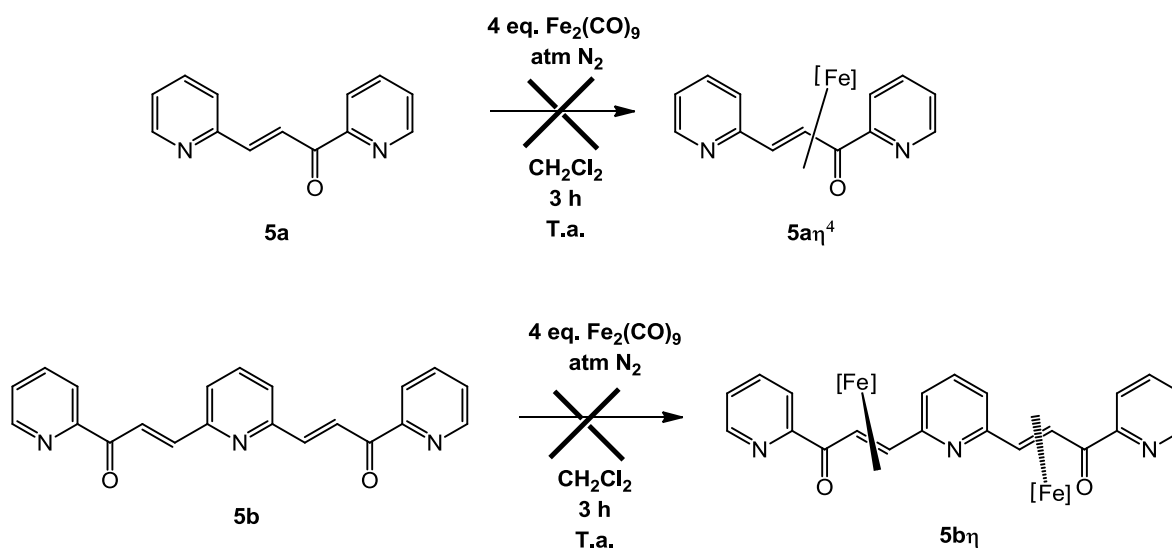


Figura 23.- Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) de $4\eta^2\eta^2$.

En el caso de la reactividad de los ligantes **5a** y **5b**, se hicieron reaccionar bajo las condiciones de reacción establecidas previamente, sin embargo los resultados fueron nulos, ya que no se logró la formación de algún complejo, bien que la mezcla de reacción al inicio tenía la coloración típica de los complejos de hierro con el avance de la reacción, la mezcla se tornaba de color verde, lo que indicaba la formación de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (Esquema 34). De tal manera que se tuvieron que buscar nuevas condiciones de reacción.



Esquema 34. Intento fallido para la formación de complejos con ligantes **5a** y **5b**.

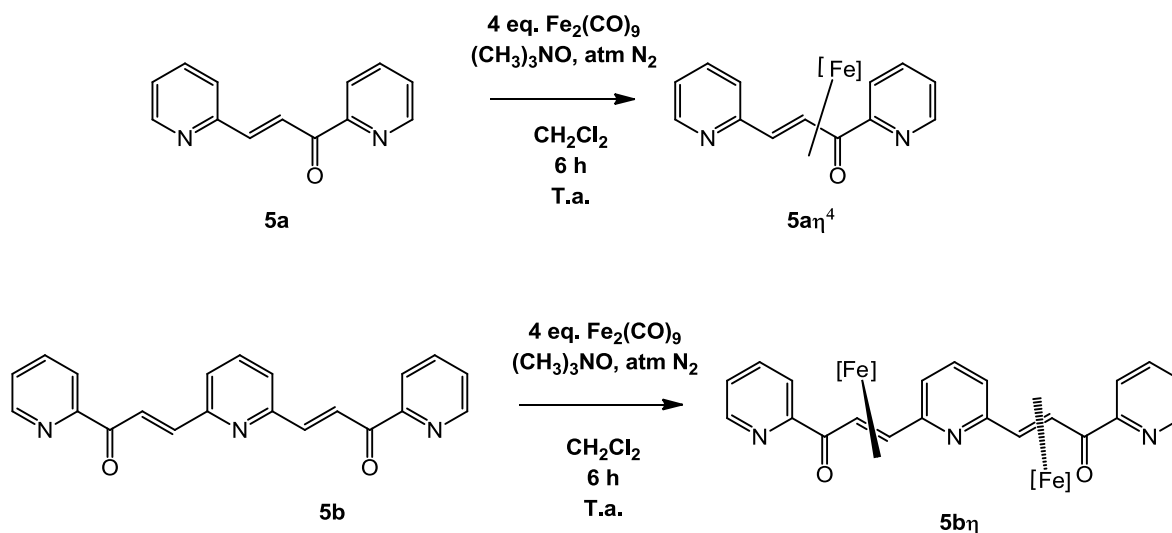
Inicialmente se probó otra metodología para formar las especies activas del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, irradiando durante 5 horas la reacción con el ligante **5a** y $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ con luz UV, utilizando como disolvente CH_2Cl_2 y THF. El resultado no fue el esperado pues se formó $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ corroborando dicha formación por la obtención del IR.

Después se utilizaron las condiciones de reacción iniciales ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) con el ligante **5a** pero adicionando *N*-óxido de trimetilamina a los 15 min de comenzar la reacción, dejándose la misma durante 12 horas. El resultado no fue óptimo pues se siguió formando solamente el $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

Cambiando nuevamente las condiciones de reacción se adicionó el *N*-óxido de trimetilamina desde el inicio, siguiendo el progreso de la reacción por cromatografía en placa fina. Primero se formaron diversos productos con r.f. muy cercanos y a las 6 horas de reacción solamente había un complejo obteniéndose en un rendimiento muy bajo un sólido color rojizo.

Para tratar de incrementar el rendimiento se optó por poner un exceso de cuatro equivalente de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ con las condiciones de reacción anteriores, lográndose un incremento en el rendimiento al 40%.

En la Tabla 20 se muestran los resultados obtenidos al evaluar diferentes condiciones de reacción para la síntesis de $5a\eta^4$ (Esquema 35).



Esquema 35.- Condiciones de reacción para los complejos $5a\eta^4$ y $5b\eta$.

Tabla 20. Condiciones de reacción y rendimientos obtenidos para el complejo $5a\eta^4$.

Reacción	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	Disolvente	Agente activante	Rendimiento
1	4eq	CH_2Cl_2	UV	-
2	4eq	THF	UV	-
3	2eq	CH_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$	-
4	2eq	CH_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$	bajo
5	4eq	CH_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$	40%

A continuación se muestran la espectroscopia del nuevo complejo $5a\eta^4$. En el espectro de IR al igual que en los complejos anteriores se observa las bandas de las vibraciones características de la presencia de los grupos C=O metálicos en 2037 y 1944 cm^{-1} (Figura 24).

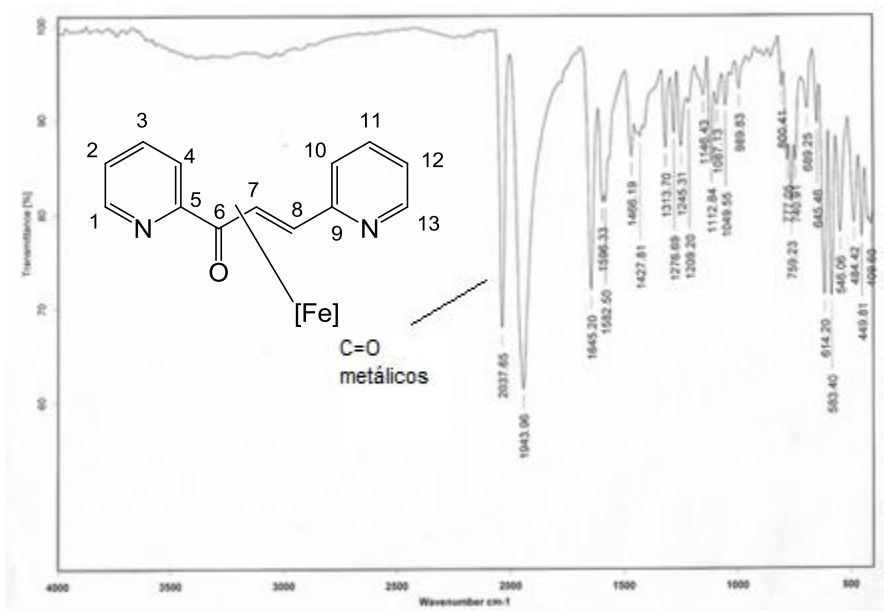


Figura 24.- Espectro de IR (pastilla) de $5a\eta^4$.

El espectro de RMN ^1H (Figura 25) muestra el desplazamiento de los protones correspondientes a la insaturación a campos altos, en la zona de 3.7 y 4.9 ppm para H7 y H8 respectivamente. La constante de acoplamiento obtenida sigue el comportamiento de los otros complejos con un valor de 8 Hz.

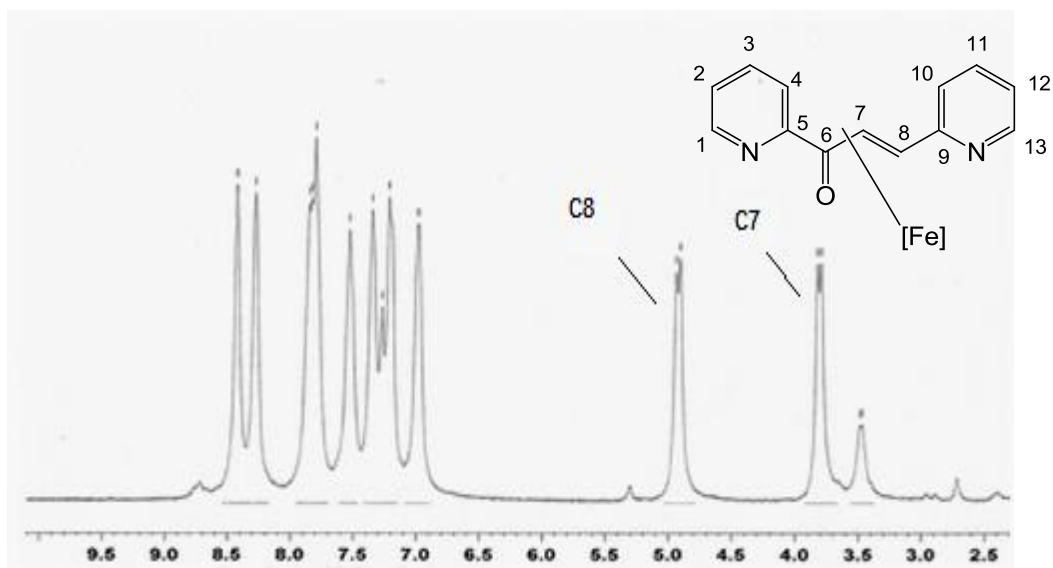


Figura 25.- Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) de $5a\eta^4$.

Al igual que en el espectro de la RMN ^1H , el de la RMN ^{13}C (Figura 26) muestra los desplazamientos a campo alto de los carbonos de la insaturación en la región de 58 y 64 ppm para C7 y C8, además se observa una señal en 160 ppm que es característica de los complejos η^4 [$\text{Fe}(\text{CO})_3$].

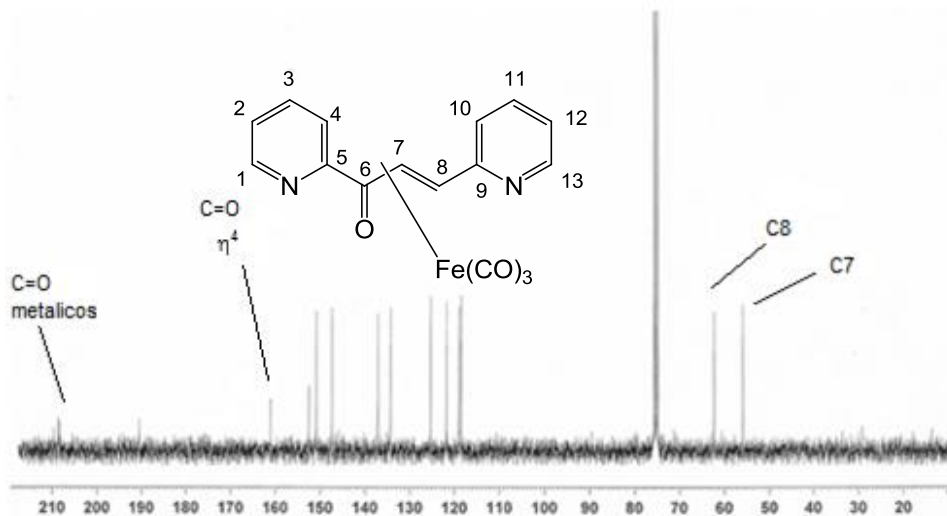


Figura 26.- Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) de $5a\eta^4$.

Finalmente, el espectro de masas del complejo $5a\eta^4$, se muestra el pico que pertenece al ión molecular m/z 351, que corresponde a un complejo η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, además se aprecian las pérdidas sucesivas de 28 unidades de los CO de la primera unidad η^4 - $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ que corresponden a los picos de los fragmentos de m/z 323, 295 y 267 (Figura 27).

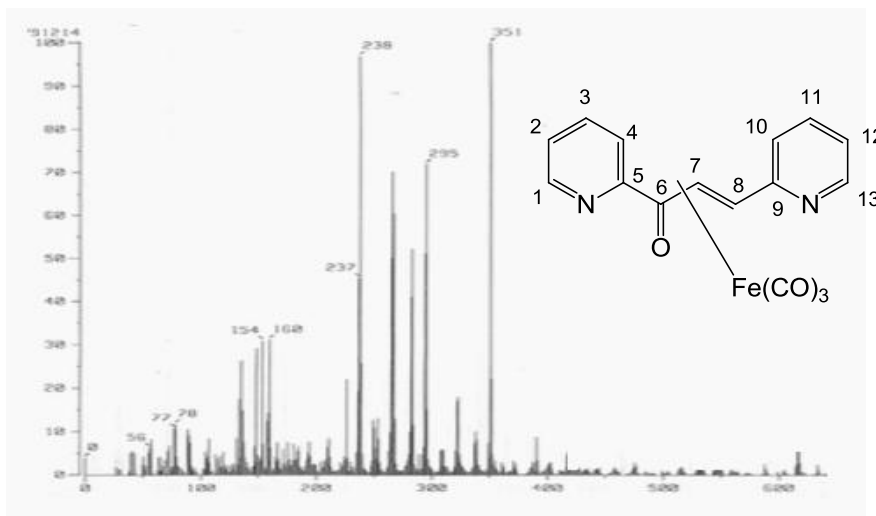


Figura 27.- Espectro de masas (FAB^+) de $5a\eta^4$.

Por último, en el caso del ligante **5b**, se utilizaron los tres métodos establecidos para poder formar los complejos de hierro, funcionando el que consiste en adicionar *N*-óxido de trimetilamina formándose un complejo de color rojo sumamente inestable que no ha sido caracterizado, debido a su inestabilidad.

Con estos resultados se puede decir que el aumento en la conjugación a través de un centro aromático entre los sistemas cetónicos α,β -insaturados, como el benceno o la piridina, afecta directamente en la formación de los complejos, pues es muy claro el ejemplo de los compuestos **5a** y **5b**, en el cual el **5a** no tener una doble condensación cruzada, por lo tanto no tener un eje aromático, el complejo que se obtiene es por mucho más estable que el de **5b**, que se le adicionó otro sistema carbonílico insaturado. Lo mismo ocurre con los compuestos $1a\eta^2\eta^2$, $1a\eta^2$, $1b\eta^2\eta^2$, $2a\eta^2\eta^2\eta^2$ y $3\eta^4$., donde el más difícil de purificar y obtener es el $2a\eta^2\eta^2\eta^2$, que posee más insaturaciones, seguidos los complejos $1a\eta^2\eta^2$, $1a\eta^2$, $1b\eta^2\eta^2$, que son inestables en disolución, mientras que el complejo $3\eta^4$ que solo tiene un sistema carbonílico es sumamente estable a temperatura ambiente y en disolución.

Es por ello que este trabajo tiene como perspectivas extender el estudio de cetonas α,β -insaturadas con sustituyentes electroattractores y electrodonadores en los anillos para hacer un análisis más amplio. También se harán estudios de electroquímica de los complejos obtenidos para saber cómo es su interacción a través del anillo aromático pudiendo comprobar la hipótesis que el anillo aromático central influye en la estabilidad de los complejos. Además se harán con ellos estudios de óptica no lineal y análisis de química llamada switch on-off.

CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis de ocho cetonas α,β -insaturadas en buenos rendimientos, mediante el método de condensación de aldólica, de las cuales cuatro (**2b**, **3**, **4**, **5b**) no están reportadas en la literatura.
- Se establecieron las condiciones adecuadas para lograr la síntesis de una familia de nuevos complejos η^2 -[Fe(CO)₄] y un η^4 -[Fe(CO)₃] de los ligantes carbonílicos α,β -insaturados, bajo condiciones de reacción suaves.
- Se lograron establecer las condiciones adecuadas para la síntesis del complejo **5a** η^4 utilizando *N*-óxido de trimetilamina para la activación del Fe₂(CO)₉.
- Fue posible caracterizar por técnicas espectroscópicas convencionales como IR, EM, RMN de ¹H y de ¹³C la mayoría de los complejos η^2 -[Fe(CO)₄].
- Se corroboró la estructura de los nuevos complejos **1a** η^2 , **3a** η^4 , mediante la técnica de difracción de rayos-X de monocristal.
- Se observó que tener una conjugación total en los ligantes preparados los rendimientos y sobre todo la estabilidad de los complejos sintetizados disminuye así como la separación y purificación se dificulta.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Materiales y Métodos

Para la síntesis de los compuestos se emplearon reactivos marca Aldrich Chemical Company. Las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de Nitrógeno.

Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina, compuestas por cromatofolios de Aluminio Alugram Sil G/UV254 de 0.25mm, utilizando fase móvil una mezcla de hexano acetato de etilo adecuado o diclorometano para cada compuesto.

La caracterización instrumental de todos los compuestos fue realizada por espectroscopia de IR, utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283B y 1420, empleando la técnica de pastilla de KBr, todos los resultados fueron expresados en números de onda (cm^{-1}).

Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masa JEOL JMS-SX 102a doble sector de geometría inversa, la técnica utilizada fue impacto electrónico (I.E.) o bombardeo con átomos acelerados (FAB⁺)

Para los espectros de RMN se utilizó un equipo JEOL Eclipse +300 y un equipo Varian (500 MHz, 400 MHz o 300 MHz), usando como disolventes deuterados (CDCl_3 , CD_2Cl_2). Los desplazamientos químicos se reportan en ppm (δ), respecto al TMS.

En la determinación estructural por cristalografía de Rayos-X, los cristales fueron obtenidos por evaporación de mezcla de disolventes diclorometano/*n*-hexano a 8°C. Los cristales fueron puestos en un difractorómetro Bruker SMART APEX CCD, equipado con radiación Mo K α . La solución de las estructuras y los refinamientos se realizaron con el programa SHELXTL v 6.10.

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

Metodología experimental

1.-Síntesis de ligantes α - β insaturados

Procedimiento A:

En un matraz de bola provisto de agitación magnética y en baño de hielo se adicionaron 15 mL de EtOH y 2 equivalente de NaOH molida, se dejó en agitación durante 5 min. Posteriormente se adicionó la cetona correspondiente, se dejó la mezcla de reacción de 5 a 10 min, al término de los cuales se agregó el dialdehído, manteniendo la agitación a temperatura ambiente por 18 hrs. Una vez terminada la reacción el precipitado se filtró en vacío y se lavó con H₂O y EtOH. En el caso de los ligantes **2a** y **2b** se realizó una columna de gel de sílice y como eluyente diclorometano.

Procedimiento B:

En un matraz de bola provisto de agitación magnética se adicionaron el picolinaldehído, la 2-acetilpiridina y 15mL de H₂O. Inmediatamente se agregó una solución 25% mol Na₂CO₃. Se dejó reaccionando durante 2h a 70°C. Se realizó una extracción con CH₂Cl₂, se secó con Na₂SO₄, se evaporó y se realizó una columna de gel de sílice.

Procedimiento C:

En un matraz de bola provisto de agitación magnética se adicionó el picolindialdehído y 2 equivalentes de 2-acetilpiridina en 15mL de H₂O/EtOH (50:50). Inmediatamente se agregó una solución 25% mol Na₂CO₃. Se dejó reaccionando durante 2h a 70°C. Se realizó una extracción con CH₂Cl₂, se secó con Na₂SO₄, se evaporó y se realizó una columna de gel de sílice.

2.-Síntesis de complejos de hierro

I. Método estándar utilizado en el grupo de trabajo.

En un matraz de bola se colocó el ligante tipo **1-4**, posteriormente se disolvió en 80 mL de CH_2Cl_2 anhidro y se agregó 2 equivalentes de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez terminada la reacción se filtró a través de alúmina y celita, evaporando a presión reducida el disolvente. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice a baja temperatura tratada con NaHCO_3 .

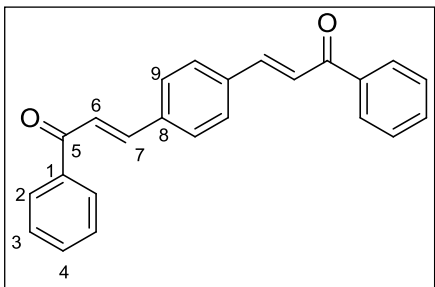
II. Método utilizando un agente químico como agente activante.

En un matraz de bola se colocó el ligante tipo **5**, posteriormente se disolvió en 80 mL de CH_2Cl_2 anhidro y se agregaron 4 equivalentes de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ y 0.3g de *N*-óxido de trimetilamina. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez terminada la reacción se filtró al vacío y se lavó con éter.

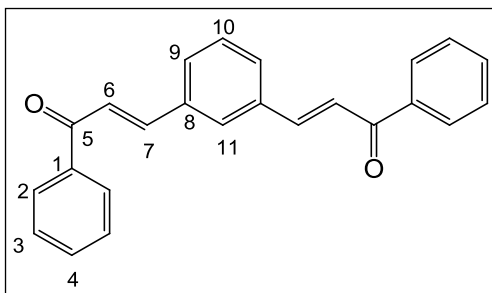
II. Método utilizando UV como agente activante.

En un reactor de UV se colocó el ligante tipo **5**, posteriormente se disolvió en 200 mL de CH_2Cl_2 anhidro y se agregaron 4 equivalentes de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno y en reflujo, interactuando con una lámpara de luz UV. Una vez terminada la reacción se filtró a través de alúmina y celita, evaporando el disolvente a presión reducida.

Caracterización espectroscópica

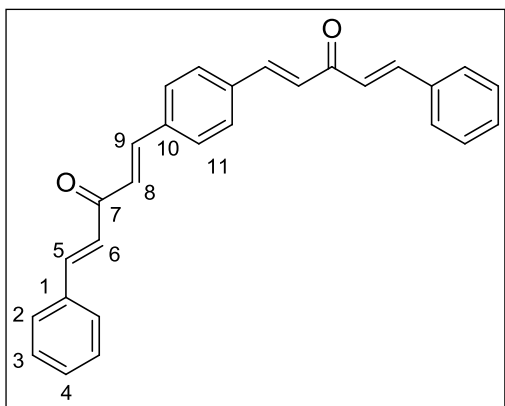


1a.- (2E,2'E)-3,3'-benzeno-1,4-diilbis(1-fenilprop-2-en-1-ona)
C₂₄H₁₈O₂ M= 338g/mol, sólido amarillo claro con p.f. de 187°C (90 %) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 1655 (C=O), 1602 (C=C) EM (I.E.) m/z (%): 338 (100)[M⁺], 233(90)[M-105]⁺ RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δ : 8.04 y 8.02 (m, 4H, H2), 7.826 y 7.787 (d, 2H, J=15.6Hz, H7), 7.69 (s, 4H, H3), 7.60 y 7.56 (d, 2H, J=15.6Hz, H6), 7.69-7.52 (m, 6H, H4, H9) ppm RMN ¹³C: (100MHz, CDCl₃) δ : 190.2 (C=O), 143.5 (C7), 138.0 (C1), 136.9 (C4), 132.9 (C8), 128.9 (C3), 128.7 (C9), 128.5 (C2), 123.0 (C6) ppm^{32a,b}



1b.- (2'E)-3,3'-benzeno-1,3-diilbis(1-fenilprop-2-en-1-ona)
C₂₄H₁₈O₂ M= 338g/mol, sólido blanco con p.f. de 186° (92%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 1676 (C=O), 1595 (C=C) EM (I.E.) m/z (%): 339 (55) [M⁺] RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.09 (m, 4H, H2), 7.851 y 7.903 (d, 2H, J=15.6Hz, H7), 7.766-

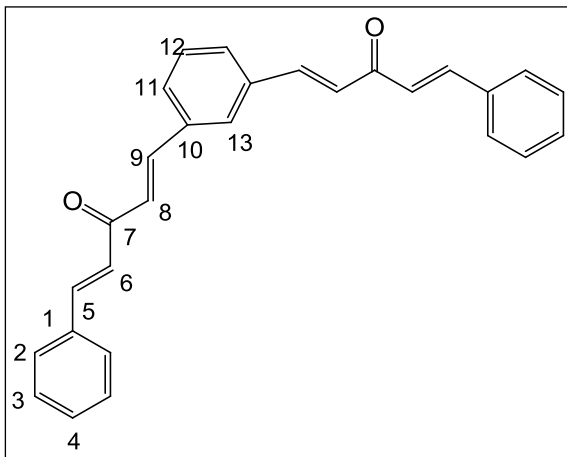
7.795 (m, 3H, H9, H10), 7.663 y 7.715 (d, 2H, J=15.6Hz, H6), 7.565-7.653 (m, 6H, H3, H4), 5.37 (s, 1H, H11) ppm RMN ¹³C: (75MHz, CDCl₃) δ : 190.3 (C=O), 143.9 (C7), 138.5 (C1), 136.2 (C4), 133.31 (C8), 130.0 y 130.5 (C9, C10), 129.0 y 128.9 (C2, C3), 128.6 (C13) , 123.4 (C6) ppm^{32b}



2a.- (1E,1'E,4E,4'E)-5,5'-(1,4-fenilene)bis(1-fenilpenta-1,4-dien-3-ona)

C₂₈H₂₂O₂ M= 390g/mol, sólido amarillo con p.f. de 220 °C (78%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 1694, 1648 (C=O), 1588 (C=C) EM (I.E.) m/z (%): 390 (100) [M⁺] RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂) δ : [7.77 (d, 2H, J=15.9 Hz), 7.74 (d, 7.12, 2H, J=15.9 Hz)] (H5, H9), 7.67-7.63 (m, 4H, H2), 7.43 (m,

8H, H3, H11), 7.38 (m, 2H, H4), [7.14 (d, 2H, J=15.1 Hz), 7.09 (d, 2H, J=15.3 Hz)] (H6, H8) ppm RMN ¹³C: (75MHz, CD₂Cl₂) δ : 188.3 (C=O), 143.2 y 141.7 (C6, C8), 136.9 (C1), 134.9 (C10), 130.6, 129.0 (C11), 128.9, 128.4 (C2, 3), 126.1(C4), 125.5 (C5, C9) ppm^{32c}

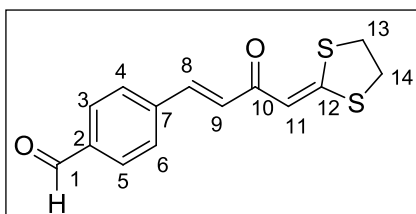


2b.- (1E,1'E,4E,4'E)-5,5'-(1,3-phenylene)bis(1-phenilpenta-1,4-dien-3-ona)

C₂₈H₂₂O₂ M= 390g/mol, sólido amarillo con p.f. de 185°C (77%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 1693, 1652 (C=O), 1599 (C=C) EM (I.E.) m/z (%): 390(40) [M⁺]

RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂) δ : 7.838 (m, 1H, H12), [7.77 (d, 2H, J=15.9 Hz), 7.76 (d, 2H, J=15.9 Hz)] (H5, H9), 7.67-7.62 (m, 6H, H2, H13), 7.50-7.47 (m, 1H, H11), [7.15 (d, 2H, J=15.3 Hz), 7.09 (d,

2H, J=15.6 Hz)] (H6, H8), 7.44-7.41 (m, 6H, H3, H4), 7.261 (s, 1H, H13) ppm **RMN ¹³C**: (75MHz, CD₂Cl₂) δ : 188.7 (C=O), 143.7 y 141.3 (C6, C8), 135.6 y 134.72 (C1, C10), 130.7, 130.1, 129.5, 129.0, 128.5, 128.1 (C2, C3, C4, 5, 6, 11, 12), 126.20, 125.41 (C5, C9)ppm

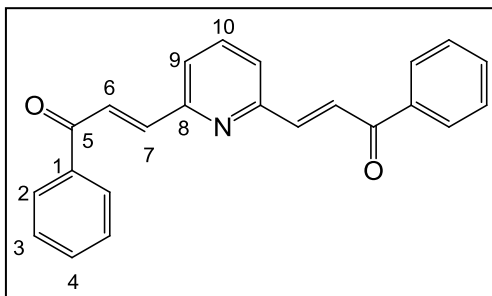


3.- 4-[(1E)-4-(1,3-dithiolan-2-ylidene)-3-oxobut-1-en-1-il]benzaldehído

C₁₄H₁₂S₂O₂ M= 276g/mol, sólido amarillo canario con p.f. de 194°C (90%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 1683, 1642 (C=O), 1594 (C=C)

EM (I.E.) m/z (%): 276(100)[M⁺] **RMN ¹H** (300 MHz, CD₂Cl₂) δ :

10.01(s, 1H, H1), 7.88 y 7.72 (m, 4H, H3, H4, H5, H6), 6.89 y 7.59 (d, 2H, J=16.05 Hz, H8, H9), 5.32 (s, 1H, H11), 3.40 (m, 4H, H13, H14) ppm. **RMN ¹³C**: (75 MHz, CD₂Cl₂) δ : 191.7 (C1), 183.9 (C=O), 168.5 (C12), 141.4 (C7), 139.6 (C12), 137.4 (C2), 130.4, 130.1 (C3, C4, C5, C6), 128.9 (C8, C9), 111.9 (C11), 36.1 y 39.6 (C13, C14) ppm

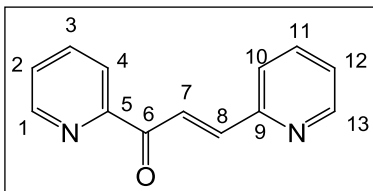


4.- (2E,2'E)-3,3'-piridina-2,6-diilbis(1-phenilprop-2-en-1-ona)

C₂₃H₁₇NO₂ M= 339g/mol, sólido blanco nacarado con p.f. de 170 °C (80%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 1660 (C=O), 1603 (C=C) EM (I.E.) m/z (%): (339)[M⁺]

RMN ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂) δ : 8.16 (d, 2H, J=15.3Hz, H7), 8.11-8.01 (m, 4H,

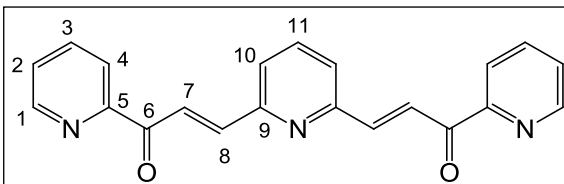
H2), 7.79 (d, 2H, J=15.3 Hz, H6), 7.65-7.48 (m, 9H, H3, H4, H9, H10) ppm **RMN ¹³C**: (75 MHz, CD₂Cl₂) δ : 190.8 (C=O), 153.5 (C8), 142.6 (C7), 137.9 (C10), 137.8 (C1), 133.2 (C4), 128.79 (C3), 128.77 (C2), 126.6 (C6), 125.5 (C9) ppm



5a.- (2E)-1,3-di(piridin-2-il)prop-2-en-1-ona

C₁₃H₁₀N₂O M= 210g/mol, sólido amarillo verdoso con p.f. de 66°C (50%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 1670(C=O), 1578 (C=C) EM (I.E.)m/z (%): 210(100)[M⁺] RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.76-8.74 (m, 2H, H1,

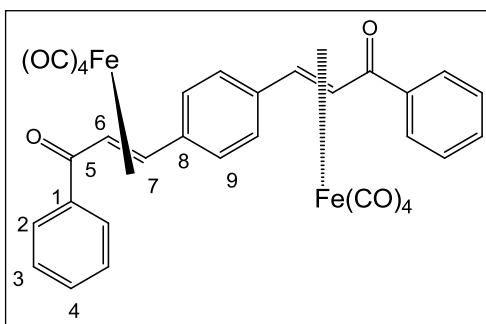
13), 8.7 (d, 1H, J=15.9 Hz, H8), 8.19-8.17 (d, 1H, H4), 7.92 (d, 1H, J=15.9 Hz, H7), 7.88-7.87 (m, 1H, C3), 7.74-7.32 (t, 1H, H2), 7.62,7.69 (d, 1H, H10), 7.51-7.49 (m, 1H, H11), 7.30-7.27 (m, 1H, H12) ppm RMN ¹³C: (75MHz, CDCl₃) δ : 189.9 (C=O), 153.98, 153.7 (C9, C5), 150.2, 149.9 (C1, C13), 143.2 (C8), 135.96, 136.67 (C3, C11), 124.97 (C7), 127.0, 124.6 (C10, C2), 124.3, 122.9 (C12, C4) ppm³³



5b.- (2E)-3-{6-[(1E)-3-oxo-3-fenilprop-1-en-1-il]piridin-2-il}-1-(piridin-2-il)prop-2-en-1-ona

C₂₁H₁₅N₃O₂ M= 367g/mol, sólido amarillo verdoso

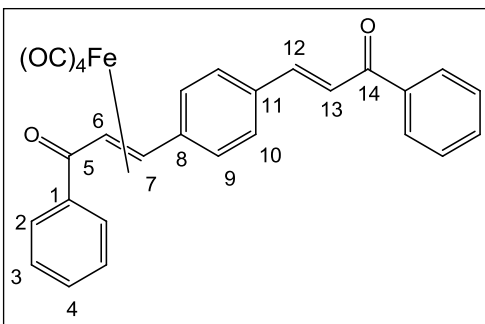
con p.f. de 158°C (46%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 1672 (C=O), 1579 (C=C) EM (I.E.)m/z (%): 367(70)[M⁺] RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.80 (d, 2H, H1), 8.73 (d, 2H, J=15.9 Hz, H8), 8.20 (d, 2H, H4), 7.98 (d, 2H, J=15.9 Hz, H7), 7.93-7.27 (m, 7H, H2, H3, H5, H10, H11)ppm RMN ¹³C: (75MHz, CDCl₃) δ : 190.0 (C=O), 154.1 (C9), 154.0 (C5), 149.1 (C1), 143.2 (C8), 137.4 (C11), 137.1 (C3), 127.1 (C2), 125.6 (C7), 124.7 (C10), 123.1 (C4) ppm



1a η^2, η^2 - η^2, η^2 -[(2E,2'E)-3,3'-benzeno-1,4-diilbis(1-fenilprop-2-en-1-ona)]bisFe(CO)₄

C₃₂H₁₈Fe₂O₁₀ M= 674g/mol, sólido amarillo canario con p.f. de 270°C (28%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 2092, 2063, 1977.9 (C=O metálico), 1638 (C=O) EM (FAB ⁺)m/z (%): 675(10) [M+H]⁺ RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.16 y 7.97

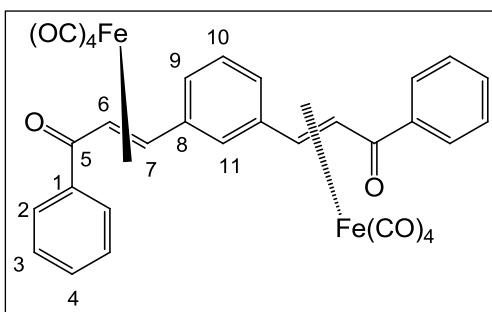
(m, 4H, H2), 5.36, 5.065 (d, 4H, J=11.3Hz, H7, H6), 7.61-7.49 (m, 4H, H3) 7.40-7.3 (m, 6H, H4, H9) ppm



1a η^2 - η^2 -[(2*E*,2'*E*)-3,3'-benzeno-1,4-diilbis(1-fenilprop-2-en-1-ona)]Fe(CO)₄

C₂₈H₁₈Fe₁O₆, M= 506g/mol, sólido amarillo con p.f. de 190°C (34%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 2087, 2061, 1990 1977(C=O metálico) 1657 (C=O) EM (FAB ⁺)*m/z* (%): 506(5) [M⁺], EM(FAB⁺) alta resolución: Estimada

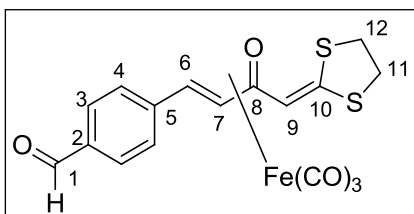
506.0453, Observada 506.0457 RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.19-8.06 (m, 4H, H2), 5.37 y 5.11 (d, 2H, *J*= 9Hz, H7, H6), 7.83-7.35 (m, 8H, H4, H9, H10, H12, H13), 7.60 (m, 4H, H3) ppm RMN ¹³C: (75 MHz, CDCl₃) δ : 206.7 (C=O metálicos), 195.47 (C5), 190.46 (C14), 145.2, 144.2, 143.6, 138.3, 137.2, 133.3, 133.27, 132.9, 132.8, 129.2, 129.1, 129.0, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 127.9, 126.6, 123.0, 121.6(C1, C2, C3, C4, C8, C9, C10, C11, C12, C13), 56.8 (C7), 47.8 (C6)ppm



1b $\eta^2\eta^2$ - η^2,η^2 -[(2'*E*)-3,3'-benzeno-1,3-diilbis(1-fenilprop-2-en-1-ona)]bisFe(CO)₄

C₃₂H₁₈O₁₀ M= 674g/mol, sólido naranja con p.f. de 128 °C (45%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 2093, 2066, 2020, 1983 (C=O metálicos), 1660 (C=O) EM (FAB ⁺)*m/z* (%): 675 (20) [M+H]⁺ RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.14(m, 4H,

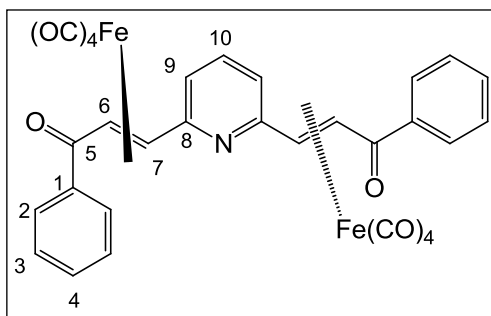
H2), 7.50 (m, 6H, H3, H4), 7.26-7.17(m, 3H, H9, H10), 5.39 (m, 1H, H11), 5.33 y 5.03 (d, 4H, H7, H6) ppm RMN ¹³C: (75 MHz, CDCl₃) δ : 206.94 (CO metálicos), 195.55, 195.49 (C5), 144.0, 143.18, 143.12, 137.27, 132.86, 129.36, 129.26, 128.97, 128.79, 128.70, 128.57, 127.93, 126.70, 125.82, 125.23, 124.35, 123.1(C1, C2, C3, C4, C8) 57.47, 57.24 (C7), 48.29, 48.13 (C6)ppm



3 η^4 - η^4 -[4-[(1*E*)-4-(1,3-ditiolan-2-ilidene)-3-oxobut-1-en-1-il]benzaldehído]Fe(CO)₃

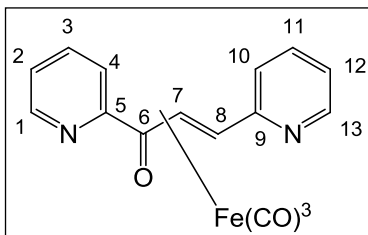
C₁₈H₁₂S₂O₅Fe M= 416g/mol, sólido rojo con p.d. de °234C (10%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 2063, 1998, 1974 (C=O metálico),

1683 (C=O) EM (FAB ⁺)*m/z* (%): 416(20) [M⁺] RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 9.95 (s, 1H, H1), 7.9-7.3(m, 4H, H3, H4, H5, H6), 6.7(s, 1H, H9), 5.9 y 3.4 (m, 2H, H7, H6), 3.36-3.32 (m, 4H, H11, 12)ppm RMN ¹³C: (75 MHz, CD₂Cl₂) δ : 207 (C=O metálicos), 191.52(C1), 184.0 (C8), 156.0, 147.2, 142.7, 134.4, 130.3, 127.0 (C2, C3, C4, C5, C6, C7), 104.8 (C9), 73.23 (C7), 58.75 (C6), 39.4, 35.9 (C12, C11), ppm



4 $\eta^2\eta^2$.- η^2,η^2 -(2E,2'E)-3,3'-piridina-2,6-diilbis(1-fenilprop-2-en-1-ona)]bisFe(CO)₄

C₃₁H₁₇NO₁₀Fe M= 675g/mol, sólido rojo con p.d. de 240°C (22%) IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 2060.23, 1992, 1971(C=O metálicos), 1707 (C=O) EM (FAB⁺)m/z (%): 675(5) [M⁺] RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.91-7.88(m, 4H, H2), 7.53-7.46(m,9H, H3, H4, H5, H9, H10), 6.93 y (d, 2H, J=8.1Hz, H7), 3.19 (d, 2H, J=8.4Hz, H6)ppm



5 η^4 .- η^4 -[(2E)-1,3-di(piridin-2-il)prop-2-en-1-ona]Fe(CO)₃

C₁₈H₁₀S₂O₄Fe M= 351g/mol, sólido rojo con p.d. de 240°C (22%)

IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{m\acute{a}x}$: 2038,1944 (C=O), 1645 (C=C) EM (FAB⁺)m/z (%): 351(100) [M⁺], EM(FAB⁺) alta resolución: Estimada: 252.0068, Observada: 351.0072 RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.43,

8.28 (m, 2H, H1, H13), 7.85-7.80 (m, 2H, H3, H4), 7.5 (s, 1H, H11), 7.53-6.98 (m, 2H, H2, H12), 6.98 (s, 1H, H10), 4.92, 3.80 (d, 2H, H8, H7)ppm RMN ¹³C: (75MHz, CDCl₃) δ : 210 (C=O metálicos), 162.9 (C=O), 154.3, 152.7, 149.19 (C1, C5, C9, C13), 139.0, 136.1, 127.1, 123.6, 120.8, 120.3(C2, C3, C4, C11, C10, C12), 64.0 (C8), 57.6 (C7)ppm³³

BIBLIOGRAFIA

1. Astruc, D. *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer, **2007**
2. Pearson, A. J. *Metallo-organic Chemistry*; John Wiley & Sons, Chichester, **1985**
3. Mond, L.; Quinke, F. *J. Chem. Soc.* **1891**, 59, 604
4. Brook, D. J. R.; Lynch, V.; Koch, T.H. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5691
5. Omae I. *Applications of Organometallic Compounds*; John Wiley & Sons, Chichester, **1998**
6. Periasamy, M.; Bessu, M.; Raj, S. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2843
7. Stockis, A.; Weissberger, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4288
8. Wenz, M.; Grossbach, D.; Beitzel, M.; Blechert, S. *Synthesis* **1999**, 607
9. Eaton, B. E.; Rollman, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6245
10. Beesu, M.; Periasamy, M. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 543
11. Paquette L.A. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* ; Vol.6, John Wiley & Sons, USA, 1995
12. Birencwaig, F.; Shamaï, H.; Shvo, Y. *Tetrahedron Lett.*
13. Gampe, C.M.; Carreira, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2962
14. Dieter, J.; Nicholas, K. M. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212, 107
15. Bolm, C.; Legros, J.; Paih, J. L.; Zani, L.; *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6217
16. Xu, Y.; Zhou, Bo *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 974
17. Zhou, B.; Xu, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4419
18. Liu, W. ; Liu, J. ; Ogawa, D. ; Nishihara, Y. ; Guo, X. ; Li, Z. *Org. Lett.* **2011**, 13, 6272
19. Carey F. A. *Advance Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis*, Springer, USA, 2007
20. F.Carey, *Química Orgánica*, Mc Graw Hill, México. D.F 2006
21. Kürti L., Czakó, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*; Elsevier, USA, 2005
22. Nakatsuji, H.; Nishikado, H.; Ueno, K.; Tanabe, Y. *Org. Lett.* **2009**, 11, 4258
23. Hollowood, C.J.; Ley, S.V.; Wright, E. A. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 3208
24. Bernès, S.; Toscano, R. A.; Cano, A. C.; Mellado, O. G.; Álvarez, C.; Rudler, H.; Daran, J. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 15.
25. Álvarez Toledano, C.; Gutiérrez, R.; Toscano, R. A.; Moya, M.; Velasco, L.; Rosas, R.; Tapia, T.; Penieres, G.; *J. Coord. Chem.* **1990**, 48, 383

26. Álvarez Toledano, C.; Gutiérrez, R.; Toscano, R. A.; Moya, M.; Haquet, T.; Ortega, M. C.; Cabrera, A. *Polyhedron* **2001**, *20*, 125
27. a) Álvarez Toledano, C., Enríquez, J.; Toscano, R. A.; Martínez García, M.; Cortés-Cortés, E. Osornio, Y.; García, O.; Gutiérrez-Pérez, R. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 38 b) Álvarez Toledano, C., Delgado, E.; Donnadiou, B.; Hernández, E.; Martín, G.; Zamora, F. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *351*, 119
28. a) Ortega Jiménez, F.; Ortega Alfaro, M.C.; López Cortés, J.G., Velasco Ibarra, L.; Peña Cabrera, E.; Álvarez Toledano, C. *Organometallics* **2000**, *19*, 4127 b) Ortega Alfaro, M.C.; López Cortés, J.G., Toscano, R.A.; Álvarez Toledano, C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 362 y *J. Mex. Chem. Soc.* **2005**, *49*, 124
29. Ortega, M.C, Estudio de la reactividad del $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ frente a ligantes carbonílicos α,β -insaturados. Nuevos arreglos estructurales. Tesis de doctorado, **2004**, UNAM
30. Rani, A.; Jain, S.; Gautam, R.D. *Journal of Plant Protection Research* **2012**, *52*, 146
31. El-Rayyes, N.; Jabbar, A.; Al-Johary A.J. *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30*, 500
32. a) Bhat, A.R.; Athar, F.; Azam, A. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2009**, *44*, 426 b) Pinto, D.C.G.A.; Silva, A.M.S.; Cavaleiro, J.A.S.; Elguero, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 747 c) Wang, J.X *Xibei Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **2011**, *47*, 59 d) Parveen, H.; Hayat, F.; Mukhtar, S.; Salahuddin, A.; Khan, A.; Islam, F.; Azam, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 4669
33. a) Zhang, Z.; Wei, Y. ; Wu Wand, G.; *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 966 b) Robinson, T.P.; Hubbard, R.B.; Ehlers, T.J.; Arbiser, J.L.; Goldsmith, D.J.; Bowen J. P. *Bioorg. Med Chem.* **2005**, *13*, 4007
34. Thomas, S.E.; Danks, T.N.; Rakshit, D. *Philos. Trans. R. Soc. London A.* **1988**, *326*, 611
35. Moulton, B. E.; Duhme-Klair, A. D. ; Fairlamb, I. J. S. ; Lynam, J. M. ; Whitwood, A. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 6354