



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE NUEVAS FERROCENILBISMUTINAS-1,2-DISUSTITUIDAS QUE
CONTIENEN LA CADENA CHRNMe_2 (R = H, Me)**

TESIS

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. CLAUDIA PATRICIA VILLAMIZAR CABALLERO

TUTOR

**Dr. PANKAJ SHARMA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de inorgánica II, del departamento de inorgánica, Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Doctor Pankaj Sharma, con el apoyo financiero de DGAPA-UNAM (RN206615) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (proyecto No. 412093) y beca maestría (No. De becario 628788).

JURADO ASIGNADO

Presidente Dra. Elena Klimova Ivanovna

Vocal Dra. Teresa Mancilla Percino

Vocal Dr. José Luis Arias Téllez

Vocal Dra. Elizabeth Gómez Pérez

Secretario Dr. José Guadalupe López Cortés

Asesor: Dr. Pankaj Sharma

Alumno: Q. Claudia Patricia Villamizar Caballero



AGRADECIMIENTOS:

- **Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca otorgada durante el periodo 1 de septiembre de 2017 hasta el 31 de enero de 2019, con numero de becario 628788.
- **Al Dr. Pankaj Sharma** por la gran oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, por su apoyo, amistad y confianza en el desarrollo de este proyecto de investigación.
- **A los miembros del jurado** por sus aportes, correcciones para mejorar y enriquecer el contenido de esta tesis.
- **A los técnicos del Instituto de Química**, por hacer registro de las muestras en las diferentes técnicas, en especial a Q. Ma. De los Ángeles Peña Gonzalez, por su ayuda en la toma de datos de RMN-¹H a temperaturas variables.
- **Al Dr. Rubén A. Toscano y el M. en C. Simón Hernández Ortega**, por su apoyo y toma de datos de rayos X de monocristal.
- **A la Dra. María del Carmen García González, Ing. Q. Luis Velasco Ibarra**, por su valiosa ayuda en la toma de datos de espectrometría de masas.
- **Al Instituto de Química UNAM** por brindar los espacios idóneos para mi desarrollo dentro del programa de Maestría en Ciencias Químicas.
- **A la Universidad Nacional Autónoma de México** por ser mí casa de estudios de maestría, por la formación impartida.
- **Al Posgrado en Ciencias Química** que por medio del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas ofreció los medios para mi desarrollo profesional y el de la presente tesis.
- **Al Dr. Federico del Rio**, por su apoyo en el desarrollo de esta tesis
- **A mi familia y Amigos** en especial a Bertín Anzaldo, Lina M. Bolívar, Lydia Gabriela Ledesma, Eladio Prieto, Eduard Torres, William García, Gerson Benitez y a mis compañeros del laboratorio de Inorgánica 2, por su ayuda y amistad.

Los resultados obtenidos fueron publicados en:

Presentación en congresos y simposios:

- **Claudia P. Villamizar;** Bertin Anzaldo, Pankaj Sharma. Síntesis de nuevas ferrocenil bismutinas. **Simposio Interno Instituto de Química UNAM-2018.** Ciudad de México-México.
- **Claudia P. Villamizar;** Bertin Anzaldo, Pankaj Sharma. Nuevas ferrocenil bismutinas 1,2-sustituidas funcionalizadas con CH_2NMe_2 . **QuimiUNAM-2018.** Ciudad de México-México.

DEDICATORIA

A mi madre Ana María y hermanos, en agradecimiento por su apoyo en los momentos más difíciles en este camino, a Bertín por su compañía y apoyo.

“La ciencia no sabe de países, porque el conocimiento le pertenece a la humanidad y es la antorcha que ilumina el mundo. La ciencia es el alma de la prosperidad de las naciones y la fuente de todo progreso.”

Louis Pasteur

ABSTRACT

This thesis presents, synthesis and characterization of a series of new 1,2-disubstituted and 1,1'-2-trisubstituted ferrocenyl bismuthines, containing N and O donor groups in the side chain. Compounds **2**, **3**, **20** show a hypervalent Bi \cdots N coordination, which was studied by dynamic $^1\text{H-NMR}$ studies at variable temperatures, The molecular structures of these were obtained by single crystal X-ray diffraction confirming Bi \cdots N hypervalent coordination.

All the synthesized compounds possess planar chirality because of the presence of 1,2-disubstituted ferrocenyl group, in addition to compounds **2**, **3**, **19**, **20** possess chiral bismuth atom. This work also presents the molecular structures of compounds **4**, **12**, **13**, **18**, **19**. All these compounds show a shorter C_{Fc}-Bi bond length in comparison to C_{Ph}-Bi bondlength, which is due to greater retrodonation in ferrocenyl compounds. These compounds are of great interest, as a few organobismutines (III) are known containing C_{Fc}-Bi bond and can present a favorable biological activity and can be used as reagents in carbon-carbon coupling reactions.

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó una serie de nuevos compuestos ferrocenil bismutínicos-1,2-disustituidos y 1,1',2-trisustituidos, que contienen grupos electrodonadores N y O, en los cuales los compuestos **2**, **3**, **20** mostraron un enlace de coordinación hipervalente N \cdots Bi, que fue estudiado a través de un análisis dinámico mediante de RMN-¹H a temperaturas variables, además se obtuvieron las estructuras moleculares mediante difracción de rayos X de monocristal donde se observó el enlace de coordinación hipervalente.

Los compuestos sintetizados poseen quiralidad planar debido a la presencia del ferroceno-1,2-disustituido, además los compuestos **2**, **3**, **19**, **20** poseen metaloquiralidad debido a la presencia del átomo de bismuto quiral. Estos compuestos son de gran interés debido a que no han sido reportados muchos compuestos organobismutínicos (III) que contengan el enlace Fc-Bi. Además debido a su baja toxicidad y estabilidad a condiciones ambiente poseen una probable actividad biológica y también podrían ser utilizados como reactivos en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.

ABREVIATURAS

TMEDA: *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina

Tol: *p*-tolil

Ph: fenil

Fc: ferroceno

Me: metil

°C: grados Celsius

HPLC: La cromatografía líquida de alta eficacia

DRX: Difracción de Rayos X

PPFA: (*R, S_p*)-*N,N*-dimetil-1-(2-difenilfosfino-ferrocenil) etilamina

DoM: Grupo de *ortho*-metalación dirigida (Directed *ortho*-Metalation)

DMG: Grupo de metalación dirigida (Directed Metalation Group)

VSEPR: teoría de repulsión de pares de electrones de (la capa de) valencia TRPECV
(Valence shell electron pair repulsion)

RMN: Resonancia magnética nuclear

IR-ATR: Infrarrojo reflexión total atenuada (infrared- Attenuated Total Reflection)

FAB*: Espectrometría de masas con bombardeo con átomos rápidos en modo positivo
(Fast-Atom Bombardment)

HMRS: Espectrometría de masas de alta resolución

THF: Tetrahidrofurano

ν: Vibración IR

h: Horas

m/z: Relación masa carga

Hz: Hertz

δ: Desplazamiento químico

λ: Longitud de onda

J: Constante de acoplamiento

ppm: Partes por millón

s: Simple

t: Triple

m: múltiple

EM: espectrometría de masas

br: señal ancha

TMS: trimetilsilano

RMN-¹H: resonancia magnética nuclear de hidrogeno

RMN-¹³C: Resonancia magnética nuclear de carbono

COSY: Espectroscopia de correlación (H-H) (CORrelated SpectroscopY).

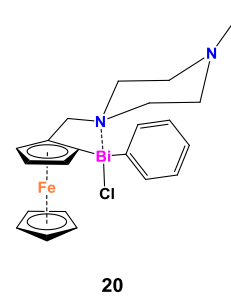
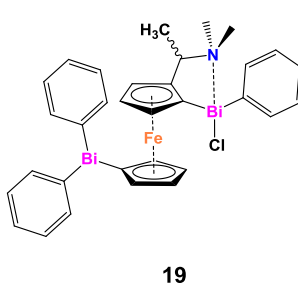
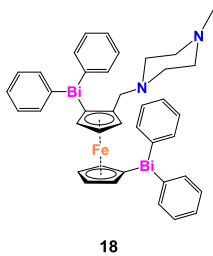
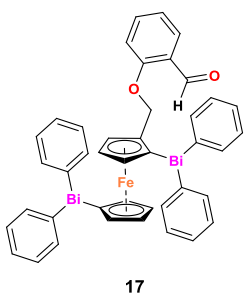
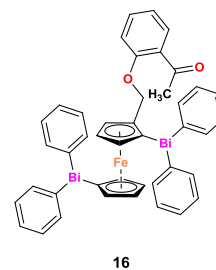
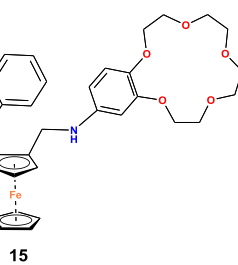
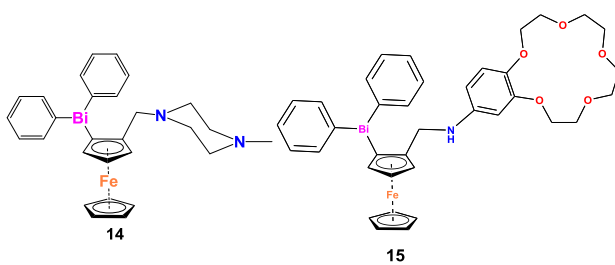
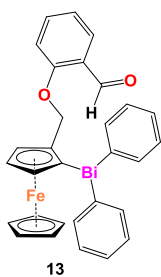
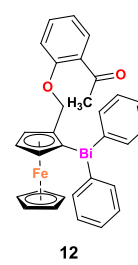
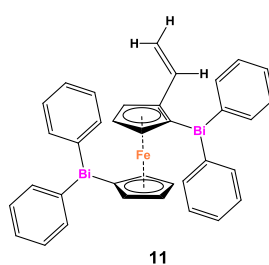
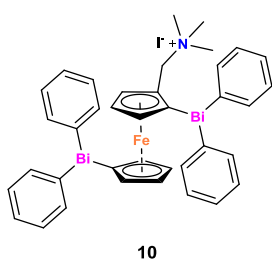
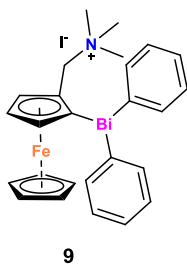
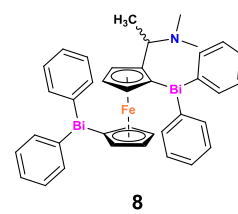
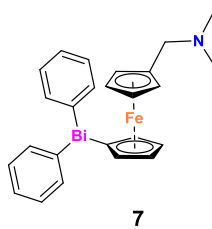
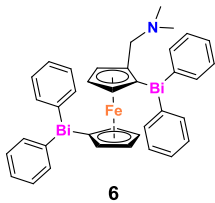
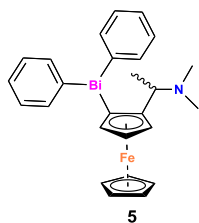
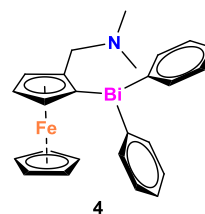
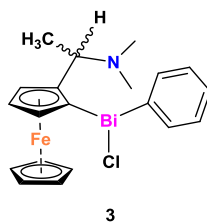
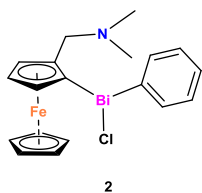
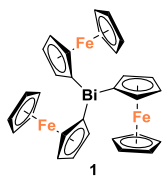
HSQC: Heteronuclear Simple Quantum Coherence.

HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Coherence.

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Coherence.

NOESY: NOE SpectroscopY

ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras pseudo-eclipsada y eclipsada del ferroceno.....	4
Figura 2. Proceso rédox en el ferroceno.....	5
Figura 3. Reacciones representativas del ferroceno	6
Figura 4. Reacción de metalación y derivados del ferroceno	7
Figura 5. Asignación de quiralidad planar en ferroceno.....	8
Figura 6. Determinación de la quiralidad planar aplicando las reglas de CIP.....	9
Figura 7. Geometría del Bi (III)	14
Figura 8. Geometría del Bi con 1-3 átomos donadores	15
Figura 9. Hipervalencia en compuestos organobismutínicos.....	18
Figura 10. Átomo de metal quiral en compuestos organopnitógenos (III) (M = Sb, Bi).	19
Figura 11. Átomo de metal quiral en compuestos organopnitógenos (III) hipervalentes (M = Sb, Bi).....	20
Figura 12. Átomo de metal quiral en compuestos organopnitógenos (III) hipervalentes con geometría cuadrado piramidal (pseudooctaédrico) (M = Sb, Bi).	20
Figura 13. Quiralidad en compuestos organobismutínicos	22
Figura 14. Celda unidad de la tris-ferrocenil bismutina 1	57
Figura 15. Dibujo ORTEP de la tris-ferrocenil bismutina (1).Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad	57
Figura 16. Posibles diasterómeros debido a la presencia de dos centros quirales	59
Figura 17. Espectro de RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) para el compuesto (2) a temperatura variable (-10 °C—+50 °C)	61
Figura 18. Espectro de RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) para el compuesto (4) a temperatura variable (-30 °C—+50 °C)	63

Figura 19. Dibujo ORTEP de la cloro-fenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (2) y difenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (4). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad	64
Figura 22. Dibujo ORTEP de la cloro-fenil-2-[(N,N-dimetilaminoetil)ferrocen-1-il] bismutina (3). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.....	70
Figura 23. Espectro de RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) para el compuesto (20) a temperatura variable (-30 °C—+50°C)	73
Figura 24. Comparación de los espectros de RMN- ¹ H de los compuestos (2) y (20)	74
Figura 25. Espectro de RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) para el compuesto (14) a temperatura variable (-30 °C—+50 °C)	75
Figura 26. Comparación de los espectros de RMN- ¹ H de los compuestos (4) y (14)	76
Figura 27. Dibujo ORTEP de la cloro-fenil-2-[(4'-metilpiperazinometil) ferrocen-1-il] bismutina (20). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.....	77
Figura 28. Dibujo ORTEP de 1-(cloro, fenilbismutil)-1'-difenilbismutil-2-[N,N-dimetilaminoetil) ferroceno (19). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.....	82
Figura 29. Dibujo ORTEP de los compuestos 1-(difenilbismutil)-2-(2'-acetofenoximetil) ferroceno (12) y 1-(difenilbismutil)-2-(2'-formilfenoximetil) ferroceno (13). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad	86
Figura 30. Dibujo ORTEP del 1,1'-bis(difenilbismutil)-[2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (18). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad	92

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Datos cristalográficos de la <i>tris</i> (ferrocenil) bismutina (1).....	58
Tabla 2. Información cristalográfica de 2 y 4.....	65
Tabla 3. Información cristalográfica para (3).....	71
Tabla 4. Información cristalográfica para la cloro-fenil-2-[(4'-metilpiperazinometil)ferrocen-1-il] bismutina (20).....	78
Tabla 5. Comparación de distancias y ángulos de enlace de los compuestos 2, 4, 7 y 20.....	79
Tabla 6. Información cristalográfica de (19).....	82
Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace del compuesto (19).....	83
Tabla 8. Datos cristalográficos de los compuestos (12) y (13).....	87
Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 12.....	87
Tabla 10. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 13.....	88
Tabla 11. Datos cristalográficos del compuesto 18.....	93
Tabla 12. Distancia y ángulos de enlace del compuesto (18).....	93

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Métodos para la introducción de quiralidad planar en la estructura del ferroceno.....	10
Esquema 2. Formación y estructura de ferroceniletíl α -carbocationes	11
Esquema 3. Mecanismo de inversión de vértice (Vertex inversion) e inversión Edge para especies $RR'R''M$	23
Esquema 4. Inversión Edge de 2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃ M[C ₆ H ₄ -2-C(CF ₃) ₂ O] (M = Sb, Bi)	25
Esquema 5. Proceso de inversión en el átomo de nitrógeno y rotación de la cadena sustituyente observado en 2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄ Bi[(EPR ₂) ₂ N] Cl (E = S, Se)	25
Esquema 6. Algunas reacciones para la obtención de organobismutinas.....	26
Esquema 7. (I) Reacción de acoplamiento cruzado de Tanaka de dialcóxidos organobismuto con aril-triflatos; (II) Reacciones de acoplamiento cruzado de Tanaka, Rao, Gagnon y Condon de triarilbismutinas con halogenuros de (hetero) arilo.	28
Esquema 8. Síntesis de tris-ferrocenil bismutina (1)	32
Esquema 9. Síntesis de ferrocenil bismutinas 1,2-disustituidas 2-5	33
Esquema 10. Síntesis de ferrocenilbismutinas-1,2-disustituidas (4, 5), ferrocenilbismutinas-1,1'-disustituidas (7) y ferrocenilbismutinas 1,1',2-trisustituidas (6, 8).....	37
Esquema 11: Síntesis de sales de ferrocenil bismutinas.....	41

LISTA DE ANEXOS

A1. Espectro RMN- ¹ H (500 MHz-CDCl ₃) de 1	104
A2. Espectro RMN- ¹³ C (100 MHz-CDCl ₃) de 1	104
A3. Espectro RMN-HMBC de 1	105
A4. Espectro RMN-HSQC de 1	105
A5. Espectro de masas FAB ⁺ de 1	106
A6. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 2	107
A7. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 2	107
A8 Espectro RMN-HSQC de 2	108
A9. Espectro RMN-HMBC de 2	108
A10. Espectro de masas FAB ⁺ -HRMS de 2	109
A11. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 3	110
A12. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 3	110
A13. Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) de 3	111
A14. Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 3	111
A15. Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) de 3	112
A16. Espectro FAB ⁺ -HRMS de 3	113
A17. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 5	114
A18. Espectro RMN- ¹³ C (100 MHz-CDCl ₃) de 5	114
A19. Espectro RMN- ¹ H (500 MHz-CDCl ₃) de 6	115
A20. Espectro RMN- ¹³ C (100MHz-CDCl ₃) de 6	115
A21. Espectro RMN- HSQC (CDCl ₃) de 6	116
A22. Espectro FAB ⁺ -HRMS de 6	117
A23. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 7	118
A24. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 7	118
A25. Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) de 7	119
A26. Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) de 7	119
A27. Espectro FAB ⁺ -HRMS de 7	120
A28. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 8	121
A29. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 8	121

A30. Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 8	122
A31. Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) de 8.....	122
A32. Espectroscopia masas FAB ⁺ -HRMS 8.....	123
A33. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 10.....	124
A34. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 10	124
A35. Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) de 10.....	125
A36. Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 10.....	125
A37. Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) de 10.....	126
A38. Espectroscopia masas FAB ⁺ -HRMS de 10.....	127
A39. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) 11.....	128
A40. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) 11	128
A41. Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) 11	129
A42. Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) 11.....	129
A43. Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 11.....	130
A44. Espectrometría de Masa-FAB ⁺ - HRMS 11.....	131
A45. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 12.....	132
A46. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 12	132
A47. Espectro RMN-NOESY (CDCl ₃) compuesto (12)	133
A48. Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) de 12.....	133
A49. Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 12.....	134
A50. Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) de 12.....	134
A51. Espectrometría de Masas FAB ⁺ - HRMS de 12.....	135
A52. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 13.....	136
A53. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 13	136
A54. Espectro RMN-NOESY (CDCl ₃) de 13.....	137
A55. Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) de 13.....	137
A56. Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 13.....	138
A57. Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) de 13.....	139
A58. Espectrometría de masas FAB ⁺ -HRMS de 13.....	139
A59. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 14.....	140
A60. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 14	140

A61.	Espectro RMN-NOESY (CDCl ₃) de 14.....	141
A62.	Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) de 14.....	141
A63.	Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 14.....	142
A64.	Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) de 14.....	142
A65.	Espectrometría de masas FAB ⁺ -HRMS de 14	143
A66.	Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 15.....	144
A67.	Espectro RMN- ¹³ C (300 MHz-CDCl ₃) de 15	144
A68.	Espectro RMN- ¹³ C-DEPT 135 (300 MHz-CDCl ₃) de 15.....	145
A69.	Espectro RMN- ¹³ C (300 MHz-CDCl ₃) de 15	145
A70.	Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 15.....	146
A71.	Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) de 15.....	146
A72.	Espectrometría de masas FAB ⁺ -HRMS de 15	147
A73.	Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 16.....	148
A74.	Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 16	148
A75.	Espectro RMN-NOESY (CDCl ₃) de 16.....	149
A76.	Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) de 16.....	149
A77.	Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 16.....	150
A78.	Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) de 16.....	150
A79.	Espectrometría de masas FAB ⁺ -HRMS de 16	151
A80.	Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 17.....	152
A81.	Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 17	152
A82.	Espectro RMN-NOESY (CDCl ₃) de 17.....	153
A83.	Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) de 17	153
A84.	Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 17.....	154
A85.	Espectrometría de masas FAB ⁺ -HRMS de 17	155
A86.	Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 18.....	156
A87.	Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 18	156
A88.	Espectro RMN-NOESY (CDCl ₃) de 18.....	157
A89.	Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) de 18.....	157
A90.	Espectro RMN-HMBC (CDCl ₃) de 18.....	158
A91.	Espectrometría de masas FAB ⁺ -HRMS de 18	159

A92. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 19.....	160
A93. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 19	160
A94. Espectro RMN-COSY (CDCl ₃) de 19	161
A95. Espectro RMN-HSQC (CDCl ₃) de 19.....	161
A96. Espectro RMN- ¹ H (300 MHz-CDCl ₃) de 20.....	162
A97. Espectrometría de masas FAB ⁺ -HRMS de 20	164
A98. Espectro RMN- ¹³ C (75 MHz-CDCl ₃) de 20.....	164
A99. Espectro RMN- HSQC (CDCl ₃) de 20.....	165

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. <i>Ferroceno</i>	3
2.1.1 <i>Descubrimiento</i>	3
2.1.2 <i>Propiedades estructurales</i>	3
2.1.3 <i>Propiedades electrónicas</i>	4
2.1.4 <i>Reactividad</i>	5
2.1.5 <i>Quiralidad</i>	8
2.2 <i>Bismuto</i>	11
2.2.1 <i>Generalidades</i>	11
2.2.2 <i>Propiedades estructurales</i>	13
2.2.3 <i>Compuestos de organobismuto (III)</i>	16
2.2.4 <i>Hipervalencia en organobismutinas</i>	17
2.2.5 <i>Quiralidad</i>	19
2.5.6 <i>Reacciones de formación de organobismutinas (III)</i>	26
2.5.7 <i>Organobismutinas en reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado</i>	27
3. OBJETIVOS	29
4. HIPÓTESIS	30
5. PARTE EXPERIMENTAL	31
5.1 <i>Síntesis de tris-ferrocenil bismutina (1)</i>	32
5.2 <i>Síntesis de ferrocenil bismutinas-1,2-disustituidas 2, 3, 4, 5</i>	33
5.2.1 <i>Cloro-fenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (2)</i>	34
5.2.2 <i>Cloro-fenil-2-[(N,N-dimetilaminoetil)ferrocen-1-il] bismutina (3)</i>	35
5.2.3 <i>Difenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (4)</i>	36
5.2.4 <i>Difenil-2-[(N,N-dimetilaminoetil)ferrocen-1-il] bismutina (5)</i>	36
5.3 <i>Síntesis de ferrocenilbismutinas-1,2-disustituidas (4, 5), ferrocenilbismutinas-1,1'-disustituidas (7) y ferrocenilbismutinas-1,1',2-trisustituidas (6, 8)</i>	37
5.3.1 <i>1,1'-bis-(difenilbismutil)-2-(N,N-dimetilaminometil) ferroceno (6)</i>	38
5.3.2 <i>1'-(difenilbismutil)-1-[(N,N-dimetilaminometil) ferroceno (7)</i>	39

5.3.3	1, 1'-bis-(difenilbismutil)-2-[(N,N-dimetilaminoetil) ferroceno (8).....	40
5.4	Síntesis de sales de ferrocenil bismutinas 9, 10, 11.....	41
5.4.1	Yoduro de 1-(difenilbismutil)-2-(N,N,N-trimetilamonioetil) ferroceno (9)	42
5.4.2	Yoduro de 1,1'-[bis(difenilbismutil)-2-(N,N,N-trimetilamonioetil) ferroceno (10)	43
5.4.3	[1-1'-bis(difenilbismutil)-2-vinil] ferroceno (11)	44
5.5	Compuestos organobismutínicos disustituídos con un sustituyente derivado de ferroceno conteniendo la fracción -CH ₂ XR (X = N, O).....	45
5.5.1	Síntesis de 1-(difenilbismutil)-2-(2'-acetofenoximetil) ferroceno (12).	46
5.5.2	Síntesis de 1-(difenilbismutil)-2-(2'-formilfenoximetil) ferroceno (13).	47
5.5.3	Síntesis de 1-(difenilbismutil)-2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (14)	48
5.5.4	Síntesis de 1-difenilbismutil-2-[benzo-[b][3,4]-15-corona-5) aminometilferroceno(15).....	49
5.6	Compuestos ferrocenil-bismutínicos-1,1'-2-trisustituídos con sustituyente derivado de ferroceno conteniendo la fracción -CH ₂ XR (X = N, O).....	50
5.6.1	Síntesis de 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(2'-acetofenoximetil) ferroceno (16)	51
5.6.2	Síntesis de 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(2'-formilfenoximetil) ferroceno (17)	52
5.6.3	Síntesis de 1,1'-bis(difenilbismutil)-[2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (18)	53
5.6.4	1-(cloro, fenilbismutil)-1'-difenilbismutil-2-[N, N-dimetilaminoetil) ferroceno (19)	54
5.6.5	cloro-fenil-2-[(4'-metilpiperazinometil)ferrocen-1-il] bismutina (20)....	55
6.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	56
6.1.	Tris-ferrocenil bismutina (1).....	56
6.2.	Estudio dinámico del enlace de coordinación hipervalente N··Bi mediante RMN- ¹ H a temperatura variable de los compuestos 2-5 y 20.....	59
6.2.1.	Cloro-fenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (2) y difenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (4)	59
6.2.2.	Cloro-fenil-2-[(N, N-dimetilaminoetil) ferrocen-1-il] bismutina (3) y difenil-2-(N,N-dimetilaminoetil)ferrocen-1-il] bismutina (5).....	65
6.2.3.	1-(difenilbismutil)-2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (14) 1-cloro-fenil-2-[(4'-metilpiperazinometil)ferrocen-1-il] bismutina (20).	71

6.3	1,1´-(difenilbismutil)-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferroceno (6), 1´-(difenilbismutil)-1-[(N,N-dimetilaminometil)ferroceno (7) y 1,1´-bis(difenilbismutil)-2-[(N,N-dimetilaminoetil)ferroceno (8).....	80
6.4	Sales cuaternarias de amonio 9, 10, a partir de difenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (4) y 1,1´-bis-(difenilbismutil)-2-(N,N-dimetilaminometil) ferroceno(6).....	84
6.5	Reacciones de las sales cuaternarias de los compuestos ferrocenilbismutínicos-1,2-disustituídos.	85
6.6	Reacciones de las sales cuaternarias de los compuestos ferrocenilbismutínicos 1,1´,2 -trisustituídos.	90
7	CONCLUSIONES	94
8	BIBLIOGRAFIA	96
9	ANEXOS	104

1. INTRODUCCIÓN

Los derivados del ferrocenilo sustituido son de gran importancia en varias ramas de la química organometálica especialmente: en catálisis,¹ materiales,² además, de su relevancia biológica, ya que el ferroceno introduce nuevas características y propiedades útiles en estos compuestos, debido a su estabilidad en condiciones ambiente y baja toxicidad. Los compuestos de ferrocenilo tiene aplicaciones útiles como en medicamentos y materiales, incluyendo áreas como en agricultura, polímeros, conductores, actividad en el tratamiento de enfermedades como la malaria y el cáncer.³

Hasta la fecha, se han reportado muchos derivados del ferroceno que contienen elementos del grupo principal, que son de gran interés en la química orgánica, así como en la química del ferroceno. La mayoría de publicaciones sobre síntesis de ferrocenil organometálicos y derivados de ferroceno sustituidos por elementos del grupo principal, se refieren a ferroceno mono- y 1,1'-disustituidos sin embargo, se han citado muy pocos reportes sobre los derivados de ferroceno 1,2,3 o 1,1',2-trisustituidos.

En la última década ha habido un creciente interés en el campo de la estabilización de compuestos organopnictógenos mediante el uso de sustituyentes voluminosos y/o mediante el uso de ligandos bidentados o tridentados con grupos de coordinación en sus cadenas sustituyentes. Así, por ejemplo, los compuestos: 2-dimetilaminofenilo, el *ligando de Martin* (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-fenil-2-propanol), o ligandos de pinza tridentados, se usan ampliamente para este propósito.

El bismuto en estado elemental, es un metal pesado que debido a su bajo nivel de toxicidad y naturaleza no carcinogénica, ha conducido al desarrollo de nuevos medicamentos con base de bismuto para el tratamiento de enfermedades infecciosas además, dichos compuestos de bismuto exhiben: actividad terapéutica o antibacteriana y estos han sido ampliamente utilizados, por lo tanto, los compuestos de bismuto han sido agentes farmacéuticos prometedores.⁴

La química de los compuestos organopnictógenos hipervalentes en particular compuestos con bismuto ha despertado interés, debido a que no hay muchos reportes sobre compuestos organobismutínicos que contengan enlaces Fc-Bi, los cuales muestran aplicaciones prometedoras en: catálisis, síntesis asimétrica, síntesis de nuevos materiales, actividad farmacológica, etc.

En 1992, Yamamoto *et. al.* reportaron los primeros compuestos organopnictógenos hipervalentes con 2-(CH₂NMe₂)C₆H₄ y 2-(CR₂O)C₆H₄(R= CF₃, CH₃) como grupos en una cadena de sustitución.⁵⁻⁶ En la mayoría de los compuestos hipervalentes de organopnictógenos con interacciones intramoleculares N···M, O···M informados hasta ahora, reportan al átomo de Sb o Bi en el estado de oxidación III, aunque también se han informado algunos con estados de oxidación I y V. En nuestro grupo se han reportado ferrocenil estibinas y ferrocenil bismutinas-1,2-disustituidas⁷⁻⁸ lo cual busca una contribución en el conocimiento de la química básica y algunas reacciones de dichos compuestos.

Para la síntesis de compuestos derivados del ferroceno se ha empleado la reacción de metalación, usando como precursores los compuestos organolitiados, ya que genera intermediarios para la formación de una gran variedad de productos, como la formación de derivados de ferroceno-1,2-disustituido a partir de un intermediario mono litiado^{9a-9b} o derivados de ferroceno-1,2,1'-trisustituidos a partir de un intermediario dilitiado, para lo que se emplea TMEDA, que forma un complejo con el litio y conduce a la formación de un producto derivado del ferroceno-1,2,1'-trisustituido como producto mayoritario, como por ejemplo en el caso de la *N,N*-dimetilaminometilferroceno.^{10a-10b}

2. ANTECEDENTES

2.1. Ferroceno

2.1.1 Descubrimiento

El ferroceno, o di(η^5 -ciclopentadienil) hierro (II), fue descubierto por separado por Kealy y Pauson en 1951 y Miller *et al.*¹¹. Este descubrimiento impactó en la química organometálica enormemente. Wilkinson and Woodward basados en la inusual estabilidad, naturaleza diamagnética, el estiramiento C-H en la región del infrarrojo y carácter apolar del ferroceno (con la terminación “eno” empleada en aromaticidad como en el benceno), propusieron una estructura tipo sándwich que fue confirmada mediante análisis cristalográfico de rayos X.¹¹⁻¹² Wilkinson y Fisher sintetizaron este tipo de compuestos usando otros metales de transición los cuales fueron llamados en su conjunto como “*metallocenos*”.¹³

El ferroceno comprende un catión ferroso (II) coordinado a dos anillos ciclopentadienilo (Cp). Los orbitales *d* del Fe están coordinados con los orbitales π del ligando Cp para formar la estructura tipo sándwich característica.¹⁴

2.1.2 Propiedades estructurales

Los anillos de ciclopentadienilo son paralelos y equidistantes al átomo de Fe, estos pueden estar orientados de manera diferente generando dos conformeros (**Figura 1**): eclipsados con simetría D_{5h} (I) y alternado con simetría D_{5d} (II) el intercambio conformacional de I a II implica un giro alrededor del eje de rotación C_5 que cambia el ángulo de torsión γ que conecta cualquier átomo de carbono de un anillo al correspondiente átomo de carbono del segundo anillo a través de los dos centroides del Cp. La energía para la barrera rotacional sobre el eje del metal- ciclopentadienilo es de 3.8 kJ/mol, sin embargo, la forma más estable del ferroceno es la eclipsada

con una energía de 2.78 kJ/mol, con un espacio interanular en el ferroceno de 3.32 Å, una distancia del enlace Fe-C de 2.038-2.052 Å con un ángulo de rotación (γ) entre anillos de $\gamma = 9^\circ$, la distancia de los enlaces C-C entre 1.419–1.431 Å.¹⁵ Sin embargo, la orientación de los anillos de ciclopentadienilo (Cp) difiere en diversas fases cristalinas, dependiendo de la temperatura y la presión.¹⁶ Por ejemplo, los estudios a baja temperatura realizados por Seiler y Dunitz mostraron que, en el ferroceno cristalizado *in situ* a 98 K, los anillos están exactamente eclipsados.¹⁷ Además, demostraron que también es posible encontrar moléculas de ferroceno con una geometría intermedia (D_5). Por otra parte los experimentos en una solución de tolueno demostraron que la configuración eclipsada es ligeramente preferida sobre la alternada.¹⁸

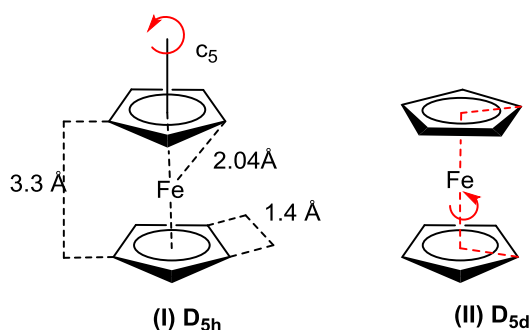


Figura 1. Estructuras pseudo-eclipsada y eclipsada del ferroceno

2.1.3 Propiedades electrónicas

El ferroceno se puede oxidar fácilmente en disolución aún con reactivos como HNO_3 , FeCl_3 , I_2 , Ag^+ y *N*-bromosuccinamida, para dar un catión ferrocenio de color verde-azul en disoluciones diluidas o rojo en disoluciones concentradas, en la **Figura 2** se esquematiza el proceso de oxidación del ferroceno. La solubilidad del ferrocenio depende del contra ion utilizado siendo en cualquier caso menos soluble que el ferroceno.¹⁹

Las sales de ferrocenio son utilizadas como agentes oxidantes, debido a que el producto en reacción (ferroceno) es lo suficientemente inerte y bastante fácil de separar de los productos iónicos, los sustituyentes de los Cp alteran el potencial rédox: los grupos electroattractores cambian el potencial en dirección catódica, mientras que grupos electrodonadores cambian el potencial en dirección anódica, por lo anterior el compuesto decametilferroceno es más fácilmente oxidado que el ferroceno. El ferroceno es comúnmente utilizado como estándar interno para calibración de potenciales rédox en electroquímica no acuosa.²⁰

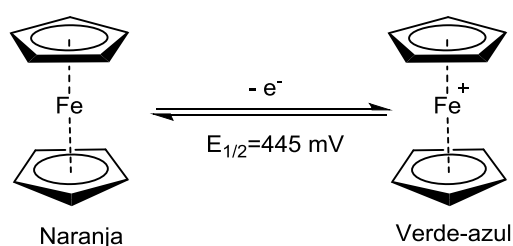


Figura 2. Proceso rédox en el ferroceno

2.1.4 Reactividad

Una de las características fundamentales del ferroceno es que se comporta como un sistema aromático, debido a la aromaticidad proporcionada por los anillos de Cp, así que la química del ferroceno se basa y se puede predecir en términos de aromaticidad del ciclopentadienilo. En la **Figura 3** se muestran algunas reacciones significativas del ferroceno.

El ferroceno bajo condiciones típicas de sustitución electrofílica aromática, por ejemplo en la reacción de acilación de Friedel Crafts, la reactividad del ferroceno es 10⁶ veces mayor que el anillo de benceno, esto es atribuido a que la densidad electrónica del anillo ciclopentadienilo es más alta que el anillo de benceno ya que la retrodonación de los orbitales *d* del hierro fortalecen el carácter electrodonador

del anillo Cp, esta misma tendencia es evidente en otras reacciones electrofílicas, como la reacción de Vilsmeier para introducir un grupo formilo y la reacción de Mannich para introducir el grupo dimetilaminometilo.¹

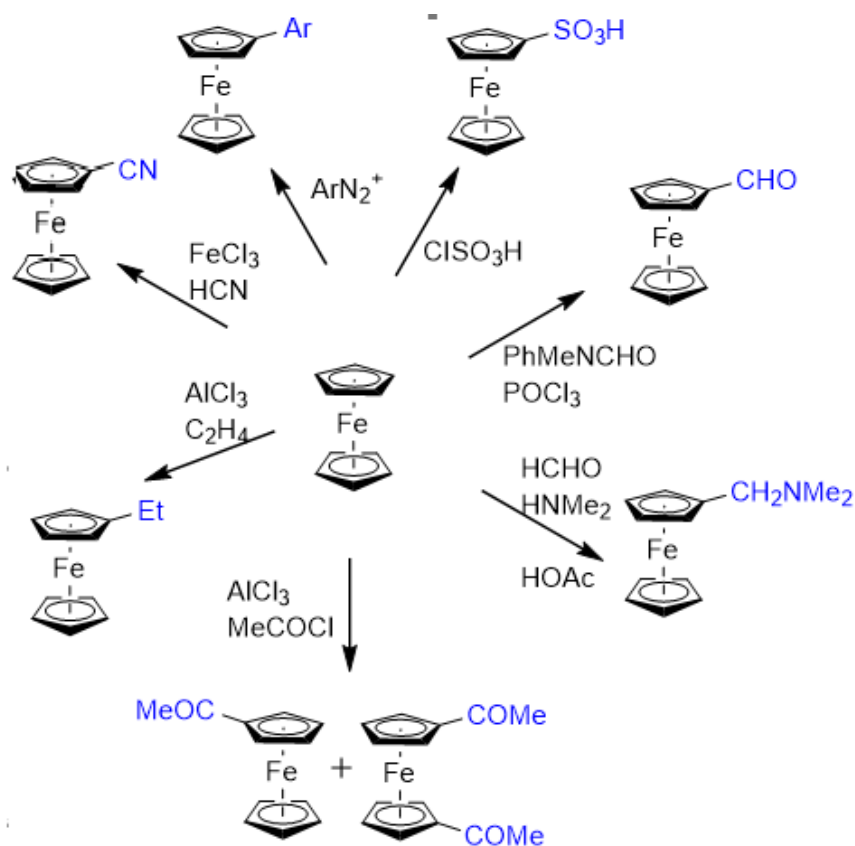


Figura 3. Reacciones representativas del ferroceno

Nesmeyanov^{21a} y Benkeser^{21b} fueron los pioneros en el estudio de la reacción de metalación usando *n*-Butil-litio, esta reacción se destaca por la diversidad de intermediarios en la formación de una gran variedad de derivados con sustituyentes orgánicos, donde los metales alcalinos son buenos candidatos para producir la metalación del ferroceno como se describe en la **Figura 4**.

Las monometalaciones utilizando *t*-BuLi son muy sencillas, a pesar de que los hidrógenos del anillo ciclopentadienilo no son muy ácidos, se alcanzan rendimientos

hasta de un 90%.¹⁰ En el caso de la formación de los 1,1'-disustituidos, aunque la formación de este producto no es exclusiva, se puede mejorar su rendimiento empleando TMEDA, lo que conduce a la formación de un complejo con el litio y este hecho hace que se obtenga una mayor formación del producto disustituido.²² La reacción de metalación es un método útil para la síntesis de ferroceno sustituido; sin embargo, ha sido más estudiado para la síntesis de derivados de ferroceno 1,2-disustituido, en comparación con la síntesis de derivados de ferroceno 1,3-disustituido. Brown¹⁰ desarrolló un método de síntesis mediante una litiación selectiva, de los compuestos de ferroceno 1,1'-disustituidos preparados mediante una litiación selectiva de ferrocenil alquilaminas protegidas o de ferrocenil carbaldehído.²³

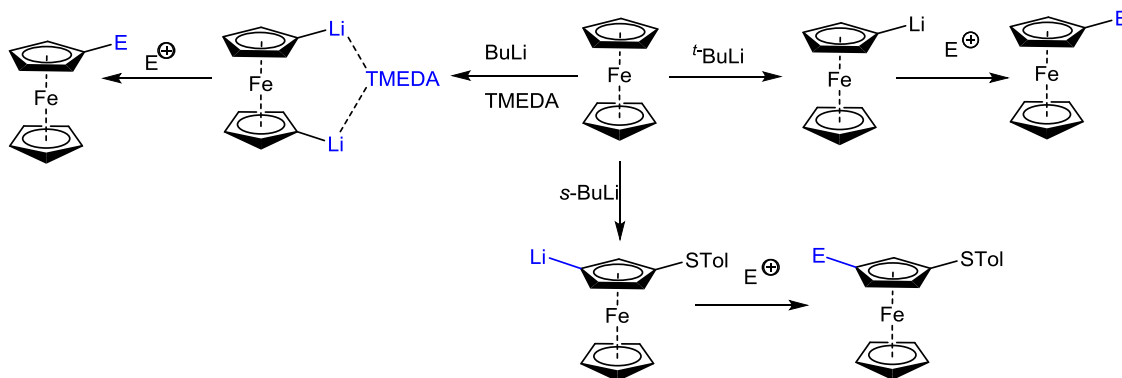


Figura 4. Reacción de metalación y derivados del ferroceno

Con la disponibilidad de estos métodos eficientes, parcialmente representados por los ejemplos anteriores (**Figura 4**), es muy fácil introducir varios grupos electrodonadores en el esqueleto del ferroceno, para obtener compuestos ferrocenílicos con propiedades electrónicas y/o estéricas en diversas posiciones de sustitución (di-, tri- o multisustituidos).²⁴

2.1.5 Quiralidad

La estructura tridimensional del ferroceno produce una quiralidad planar en el caso de especies 1,2- o 1,3-heterodisustituidas. Estos derivados de ferroceno quirales planos han sido una herramienta importante para las transformaciones asimétricas tanto a nivel académico como industrial. El término quiralidad planar fue propuesto por Cahn, Ingold y Prelog (CIP)²⁵ para sistemas de ciclopropano. Este concepto fue adaptado después por Schögl para su uso en ferrocenos, aun cuando esta clase de moléculas no cumple con la definición de quiralidad planar tal como se define en las reglas de CIP.²⁶ El término quiralidad planar fue modificado por las reglas de Schögl quien describió claramente, que la quiralidad planar aparece cuando el ferroceno pierde el plano de simetría al introducir dos o más sustituyentes diferentes en un anillo de ciclopentadienilo (Cp), independientemente de la rotación libre sobre el enlace hierro-Cp. La quiralidad planar se denota con los símbolos R_p y S_p . se diferencia de la quiralidad central usando la letra p cursiva como subíndice para evitar la ambigüedad. Para los ferrocenos con más de un tipo de quiralidad, el orden de prioridad de los elementos quirales es central > axial > planar como se muestra en la (**Figura 5**).²⁷

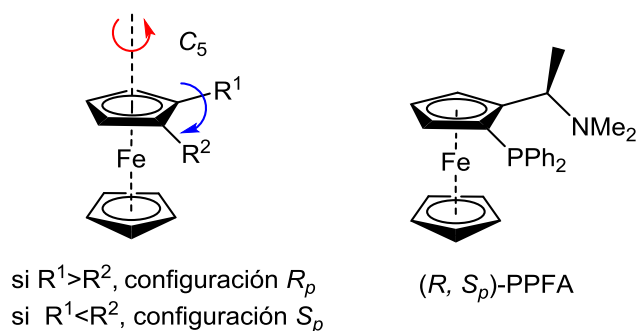


Figura 5. Asignación de quiralidad planar en ferroceno

En el ejemplo de ferrocenos 1,2-disustituídos con un sustituyente de $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ y bismuto, C1 (unido al Bi más pesado, **Figura 6**) se identifica como el átomo central. A continuación, se considera que C1 está conectado a cuatro átomos como un carbono tetraédrico regular, y los sustituyentes se asignan en orden de prioridad más alta si hay una opción ($\text{Bi}_a > \text{Fe}_b > \text{C}_c > \text{C}_d$). Cuando se ve desde el átomo central, si los tres átomos siguen una dirección en el sentido de las manecillas del reloj en orden de prioridad, la quiralidad se asigna como R_p , si esta en sentido contrario a las manecillas del reloj se asigna como S_p .

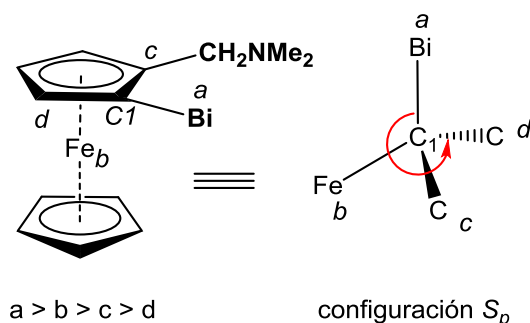
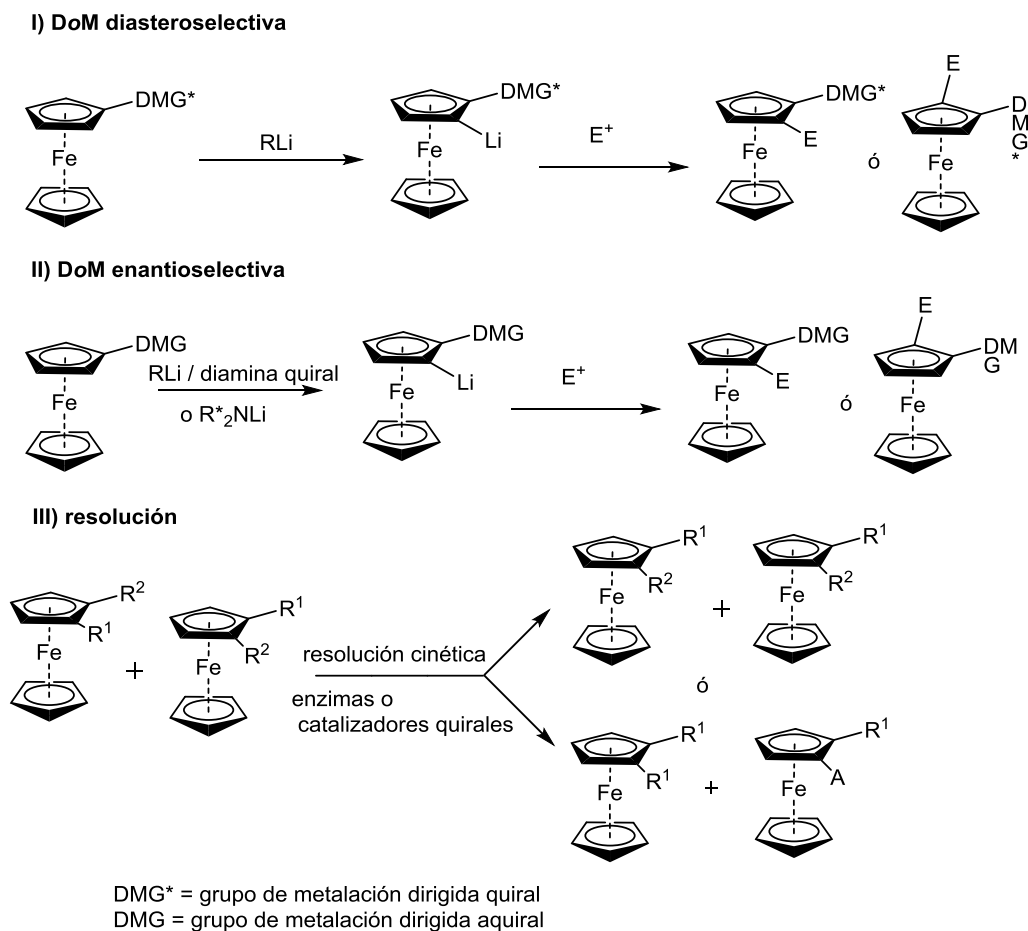


Figura 6. Determinación de la quiralidad planar aplicando las reglas de CIP

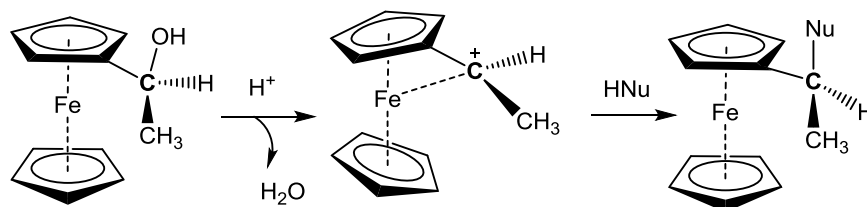
Desde el trabajo de Ügi sobre la generación de quiralidad planar diastereoselectiva, la preparación de ferrocenos quirales planares no racémicos y sus aplicaciones en la síntesis asimétrica han sido temas importantes tanto en investigación, como en la industria. En principio, los métodos de introducción de la quiralidad planar en la estructura del ferroceno se pueden clasificar en tres tipos (**Esquema 1**): **I**) Orto-metalación dirigida (DoM) diastereoselectiva: este método utiliza un auxiliar quiral DMG (Directed Metalation Group por sus siglas en inglés) que es capaz de coordinar una base de alquil-litio o dialquilamida de litio (efecto de proximidad inducida por el complejo) y al mismo tiempo es capaz de diferenciar las dos posibles posiciones orto proquirales en el mismo anillo de ciclopentadienilo en el momento de desprotonación.²⁸ Los intermediarios de ferrocenil-litio enriquecidos diastereoméricamente reaccionan con electrófilos para proporcionar ferroceno 1,2-

disustituidos con quiralidad planar. Los diversos DMG quirales exhiben en los sitios de coordinación grupos con pares de electrones como N u O, con una orientación geométrica apropiada para promover el proceso de orto-metalación. **II) Orto-metalación dirigida (DoM) enantioselectiva:** se usa ferroceno monosustituido que contiene un grupo de metalación dirigida (DMG) aquiral para diferenciar las posiciones-*orto* proquirales en el anillo Cp durante la litiación, para producir intermediarios de ferroceno únicamente con quiralidad planar.²⁹ **III) resolución de ferroceno racémico con quiralidad planar (quiralidad, cuando $R^1 \neq R^2$):** este método se puede subdividir en resolución cinética enzimática³⁰ y resolución cinética no enzimática³¹, dependiendo de los reactivos empleados.³²



Esquema 1. Métodos para la introducción de quiralidad planar en la estructura del ferroceno

Un aspecto fascinante de la estructura del ferroceno es la extraordinaria habilidad para estabilizar carbocationes en posición α . La participación directa del átomo de Fe en la deslocalización de la carga, se estabiliza el carbonación. Lo cual inhibe completamente la rotación alrededor del enlace entre el anillo Cp y el centro α -catiónico. La reacción de sustitución sigue entonces por un mecanismo S_N1 donde se logra la retención total de la configuración (**Esquema 2**). Esta característica estructural permite, la síntesis de diversos derivados quirales sin pérdida de la pureza enantiomérica teniendo en cuenta la previa introducción de un centro quiral.^{11a-11c}



Esquema 2. Formación y estructura de ferroceniletíl α -carbocationes

2.2 Bismuto

2.2.1 Generalidades

El nombre bismuto (Bi) se deriva del alemán 'weissmuth' o 'wismuth' que significa sustancia blanca, el bismuto es el menos abundante del grupo 15 (familia del nitrógeno, grupo V, de los elementos del bloque p) con número atómico 83, masa atómica de 208.980 g/mol.³³ El bismuto, también llamado pnictógeno (N, Sb, P, As) es un metal pesado, estable en condiciones ambiente, no nocivo y baja toxicidad. La notable baja toxicidad de los compuestos de bismuto se atribuye principalmente a su insolubilidad en soluciones acuosas neutras, como líquidos biológicos. Sin

embargo, la naturaleza del contraion o ligandos unidos al bismuto pueden contribuir al perfil de toxicidad del compuesto de bismuto (BiPh_3 y $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).³⁴ El bismuto exhibe características de metal, pero también posee propiedades cercanas a los semiconductores y aislantes, por lo tanto a menudo es clasificado como semimetal o metaloide.

El bismuto tiene en su estado basal la configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$, y los electrones $6p$ están más lejanos del núcleo por lo tanto están involucrados en la formación de enlaces, en cambio los dos electrones $6s$ no están involucrados (par inerte). El bismuto posee varios estados de oxidación siendo los más comunes III y V, la mayoría de los derivados poseen estos estados de oxidación con aplicaciones en reacciones de oxidación y arilación.

La química de coordinación de los compuestos de bismuto (III), está dominada por dos factores; la estabilización del orbital $6s$ por efectos del par inerte, que atenúa fuertemente su carácter de base débil (efecto de par inerte) y la tendencia a la extensión de la coordinación alrededor del centro de bismuto que surge de la disponibilidad de orbitales desocupados. Esta última característica explica el comportamiento ácido de Lewis de las sales de bismuto (III), que se potencializa por grupos electroattractores fuertes, como los halogenuros o triflatos ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ o OTf) además, el $\text{Bi}(\text{III})$ comparte con la serie de los elementos lantánidos un efecto similar a la contracción lantánida de los electrones $4f$, que también contribuye al incremento de la acidez de Lewis. De acuerdo con la teoría de las bases y ácidos blandos y duros, el catión de bismuto (III) se clasifica como un elemento límite. Por lo tanto, las sales de bismuto (III) actúan como ácidos de Lewis suaves que conducen a la formación de complejos débiles con bases de Lewis que contienen átomos duros.³⁵

Debido a estas características, se han desarrollado y aplicado varios procesos químicos basados en bismuto en la síntesis de ingredientes farmacéuticos activos (API) y derivados relevantes, así como otras estructuras moleculares importantes desde el punto de vista médico y farmacéutico. Además de su uso en química medicinal sintética, se han desarrollado nuevos compuestos de organobismuto como posibles agentes antiulcerosos,³⁶ antimicrobianos³⁷ y anticancerígenos.³⁸

El uso de los radionucleidos de bismuto (por ejemplo, ^{213}Bi) en el tratamiento de diferentes tumores, está en ensayos clínicos y se están convirtiendo en estrategias terapéuticas exitosas.³⁹

2.2.2 Propiedades estructurales

Los compuestos de Bi(III) más extensamente estudiados son los halogenuros de bismuto y derivados bismuto con metales de transición, pero otras clases de compuestos de bismuto también son de interés, y las estructuras establecidas hasta ahora para este tipo de compuestos exhiben una amplia gama de geometrías de coordinación. Algunas tendencias generales relacionadas con parámetros de enlace en derivados de bismuto en relación con las geometrías de coordinación alrededor del átomo de metal se muestran a continuación.

Los cinco electrones de valencia del átomo de bismuto pueden estar involucrados en el enlace con otros elementos de diferentes maneras, por ejemplo, bismuto con número de coordinación tres en las moléculas BiX_3 (X= átomos o grupos de átomos iguales o diferentes), dan lugar a compuestos triorganobismutinas, ciclobismutinas y M-Bi, los cuales cumplen la regla del octeto en el bismuto y conducen a una geometría piramidal trigonal (**I**) podría considerarse coherente con las predicciones de la teoría TRPECV (teoría de repulsión de pares de electrones de (la capa de valencia)). Por otra parte, esta geometría molecular puede describirse como el resultado de tres enlaces covalentes Bi-X, utilizando los orbitales p de la capa de valencia, el orbital en el que se encuentra el par de electrones solitario restante tiene una contribución orbital básicamente s . este hecho está soportado no solo por los ángulos X-Bi-X alrededor del átomo metálico central (generalmente cerca de 90°), sino también por la baja disponibilidad del par de electrones libres, para ser usado en enlaces dativos, por ejemplo, complejos de metales de transición. Se conocen muy pocos complejos neutros que contengan una molécula de BiX_3 coordinada a un centro metálico (M = Cr, Mo, W),⁴⁰ estos complejos contienen un centro con

geometría tetraédrica X_3BiM (**Figura 7-II**), y se debe considerar un grado de hibridación en el átomo de Bi, en este caso su geometría del bismuto está discutida en términos del enlace dativo Bi-M y la hibridación del bismuto (contribución del orbital s), o el estado de oxidación del Bi.⁴¹

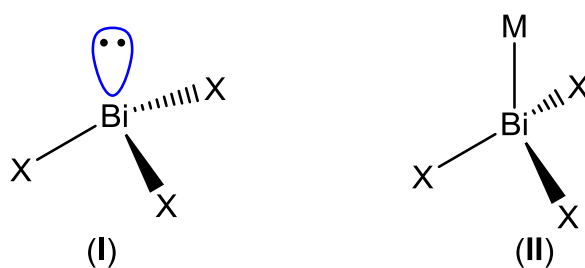


Figura 7. Geometría del Bi (III)

Debido al carácter ácido de Lewis del Bi, las interacciones intra o intermoleculares adicionales generalmente se establecen en presencia de moléculas o iones con pares de electrones libres (N, O), lo genera un aumento en el número de coordinación del Bi. De acuerdo con el “concepto de semienlaces” introducido por Alcock,⁴² los enlaces en el átomo de Bi podrían describirse generalmente en términos de enlaces primarios, es decir, enlaces covalentes normales con longitudes de enlace cercanas a la suma de los radios covalentes para los dos elementos implicados, y enlaces o interacciones secundarias, con distancias interatómicas significativamente más largas que un enlace covalente pero más cortas que la suma de los radios para los dos elementos en cuestión. En los complejos de Bi, las distancias interatómicas para estas interacciones adicionales cubren un rango bastante grande. Una tendencia generalmente observada es que los enlaces secundarios se encuentran *semi-trans* a los enlaces primarios, esta influencia *trans* se refleja en la longitud de las distancias de enlace Bi-X, es decir, un enlace primario más corto corresponde a un enlace secundario correlacionado más largo, una característica que se considera coherente con el uso de orbitales que responden con $(Bi-X)\sigma^*$ como orbitales aceptores para una unidad BiX_3 . En las

longitudes de los enlaces primarios y secundarios son similares a los compuestos de bismuto hipervalente, que podrían describirse alternativamente utilizando el modelo de tres centros-cuatro electrones (3c-4e), es decir, el uso de orbitales p del bismuto para formar enlaces covalentes.

Un compuesto de BiX_3 con 1-3 átomos donadores disponibles para interacciones adicionales, en la mayoría de los casos, el poliedro de coordinación alrededor del átomo Bi se convierte en (**Figura 8**) bipirámide trigonal (estructura del balancín) (**I**) para el caso de un solo átomo donador, octaédrico (pirámide cuadrada) (**II**) para 2 átomos donadores, u octaédrico (**III**) para el caso de que posea 3 átomos donadores; este tipo de coordinación corresponden a los sistemas 10-Bi-4, 12-Bi-5 y 14-Bi-6, respectivamente (donde N-Bi-L; N: número de electrones formales de la capa de valencia sobre el átomo de Bi y L= el número de ligandos). Sin embargo, estas estructuras poseen diversos grados de distorsión de los poliedros ideales para compuestos particulares, por ejemplo, desde el octaedro regular (**III**) hasta la bipirámide pentagonal (**IV**) o el octaedro distorsionado (**V**).⁴³

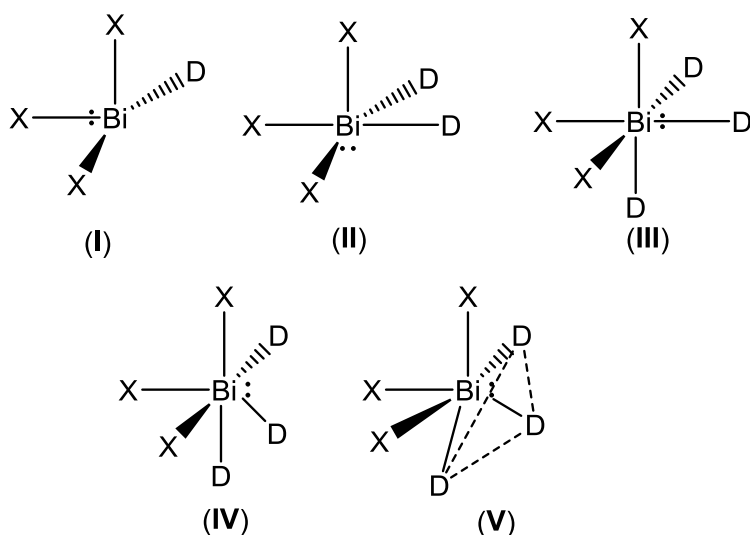


Figura 8. Geometría del Bi con 1-3 átomos donadores

2.2.3 Compuestos de organobismuto (III)

Los compuestos de organobismuto son compuestos de tipo organometálico debido a que contienen un enlace C-Bi, se puede acceder fácilmente desde sales de bismuto inorgánico de bajo costo y baja toxicidad, son altamente atractivas en síntesis. Se ha encontrado una gran diversidad de geometrías para los compuestos de organobismuto, dependiendo del estado de oxidación del bismuto, su carga y el número de elementos coordinados. Se han reportado compuestos en los que el bismuto tiene una carga -1 (organobismuto), un +1 (catión bismutonio) e incluso con una carga +2 (dicatión de bismuto). Debido a que poseen un par libre, los organobismuto trivalentes pueden actuar como bases de Lewis en complejos de metales de transición. Además, este tipo de compuestos también pueden actuar como ácidos de Lewis formando interacciones hipervalentes con ligandos y metales. Los compuestos de organobismuto se han utilizado como catalizadores y reactivos en una gran cantidad de reacciones.

El potencial de oxidación dentro de los pnictógenos aumenta en el orden de $\text{Ph}_3\text{N} < \text{Ph}_3\text{P} < \text{Ph}_3\text{Sb} < \text{Ph}_3\text{Bi} < \text{Ph}_3\text{As}$ (valores de 1.06, 1.31, 1.50, 1.60 y 1.63 respectivamente), lo que demuestra que la Ph_3Bi es más difícil de oxidar que las otras trifenil- pnictógeno excepto la Ph_3As . En cuanto a los potenciales de ionización el orden es diferente con incremento en el orden $\text{Bi} < \text{Sb} < \text{As} < \text{P} < \text{N}$ (valores de 7.29, 8.64, 9.81, 10.49, 14.53 eV, respectivamente).

Las organobismutinas trivalentes tienen un par de electrones no enlazados que se ubican en el orbital 6s, al igual que las fosfinas y las arsinas, las organobismutinas pueden actuar como ligandos débiles en complejos metálicos a través de la donación del par libre en un orbital vacío de metal. Además, las organobismutinas pueden actuar como aceptadores σ y π mediante la retrodonación de los electrones del orbital lleno del metal a los orbitales Bi-C σ .⁴⁴ Por lo tanto, las organobismutinas pueden actuar comoceptoras con ligandos neutros dativos L, ligandos aniónicos X^- , grupos alquilo R^- o arilo Ar^- e incluso metales M^+ . Aunque el bismuto tiene una capa completa de electrones, en compuestos inorgánicos, puede actuar como un

ácido de Lewis se cree que esta acidez de Lewis se debe a efectos relativistas del orbital 6s que causa una contracción del orbital atómico de la valencia 6s, lo que resulta en una baja energía para ese orbital.⁴⁵ Debido a esta acidez de Lewis, las sales de bismuto inorgánicas se han utilizado extensivamente como catalizadores en varias transformaciones orgánicas.

2.2.4 Hipervalencia en organobismutinas

A pesar de que en los compuestos de organobismuto, el bismuto tiene completamente llena su capa de valencia, aún puede aceptar electrones de ligandos e incluso de metales, un fenómeno que conduce a la hipervalencia. Los compuestos de organobismuto hipervalente se obtienen cuando más de 8 electrones están presentes en la esfera de coordinación del metal. Según esta definición, todos los reactivos de organobismuto pentavalente y hexavalente son hipervalentes, como los compuestos de organobismuto donde están presentes las interacciones hipervalentes intramoleculares (**Figura 9**). La notación “N-Bi-L” se utilizará para describir los compuestos de bismuto hipervalentes.

Algunos ejemplos de compuestos de organobismuto trivalentes que tienen interacciones hipervalentes intramoleculares se ilustran en la **Figura 9**, Akiba en 1989 reportó una de las primeras síntesis de azabismocinas hipervalentes 10-Bi-4 (**I**) donde X = NMe y Z = Cl, F, I, Me y Ph,⁴⁶ se han sintetizado múltiples derivados que combinan varios grupos X y Z. El análisis estructural por difracción de rayos X mostró claramente la presencia de una interacción hipervalente intramolecular de N··Bi, por otra parte Gabbaï demostró, que el bismuto también puede actuar como un σ -aceptor con Au, lo que resulta en la formación de interacciones hipervalentes, como se ilustra en el compuesto (**II**).⁴⁷ Tanaka reportó otro ejemplo (**III**), que muestra una interacción N··Bi,⁴⁸ organobismuto (**IV**), que contiene un ligando tipo pinza (N, C, N) reportado por Silvestru,⁴⁹ Recientemente, nuestro grupo ha reportado hipervalencia en compuestos de bismuto que contienen un nitrógeno en forma de

imina, cabe resaltar que la coordinación hipervalente del antimonio con el átomo de nitrógeno con hibridación sp^2 es escasa, pero el compuesto de bismuto era totalmente desconocido debido a la diferencia en basicidad de átomos de nitrógeno hibridados sp^2 y los sp^3 , estos compuestos de imina tiene anillos de quelatos de cinco miembros planos para conseguir compuestos hipervalentes 12-Bi-6 (**V**, **VI**) los cuales son muy difíciles de sintetizar. Iwasaki y Akiba reportaron en 1992 la síntesis de los complejos organobismutínicos 10-Bi-4 (**VII**). quienes por análisis de difracción de rayos X de la sal de tetraetilamonio reveló la presencia de una interacción hipervalente entre un grupo alcoxi y el bismuto.⁶ La síntesis de orto-triarilbismutinas, funcionalizadas con grupos funcionales que contiene pares de electrones libres forman interacciones hipervalentes intramoleculares 14-Bi-6 entre el bismuto y los grupos donadores que estaban ubicados en la posición orto en el anillo arilo ($\text{Bi}\cdots\text{O}$), como se muestra en el compuesto (**VIII**).⁵⁰

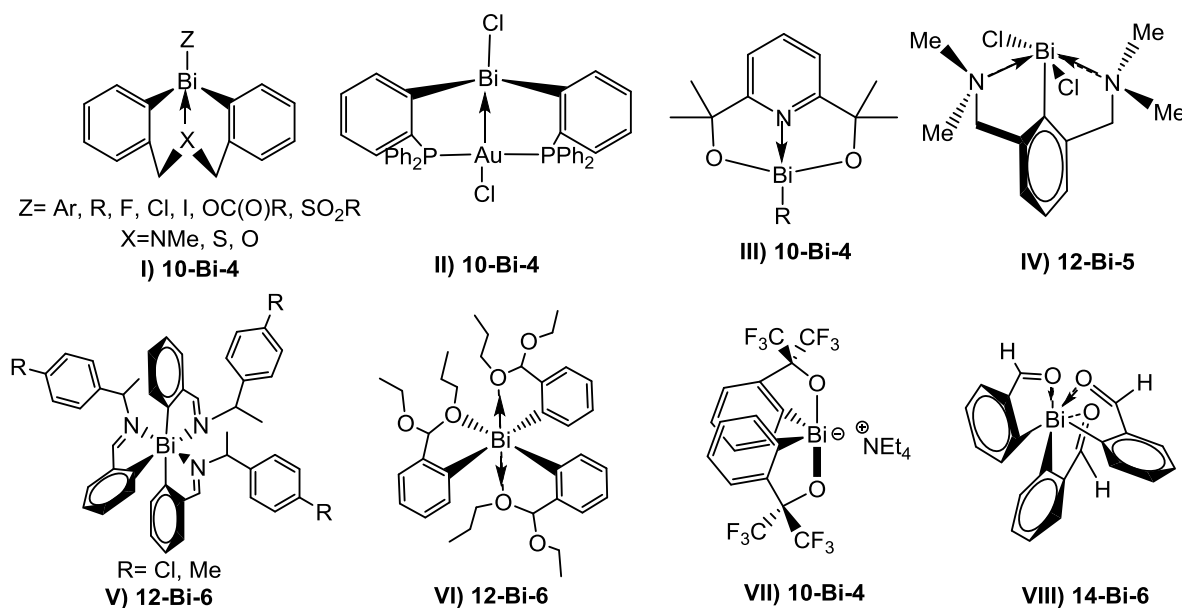


Figura 9. Hipervalencia en compuestos organobismutínicos

2.2.5 Quiralidad

Se pueden discutir varios tipos de quiralidad en el caso de compuestos organopnictógenos (III). El elemento más común de la quiralidad para una molécula es un centro quiral (centro estereogénico), es decir, un átomo estereogénico al que se unen cuatro sustituyentes diferentes. Para los compuestos organopnictógenos (III), el par solitario de electrones se considera como un "sustituyente" y por lo tanto, una especie quiral requiere tres sustituyentes diferentes del tipo $RR'R''M$, $RR'MX$ o $RMXX'$ ($M = Sb, Bi$; $X, X' =$ Ligandos inorgánicos) (isómeros **I** / **II** en la **Figura 10**). Estas estibinas o bismutinas pueden denominarse como compuestos que poseen "Metaloquiral (M-quiral)" ya que el átomo quiral es el átomo metálico.⁵¹

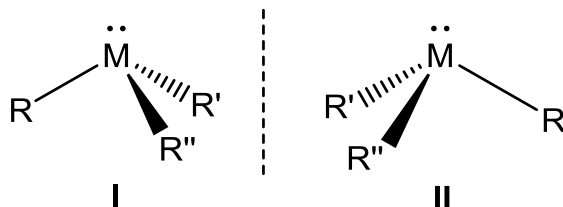


Figura 10. Átomo de metal quiral en compuestos organopnictógenos (III) ($M = Sb, Bi$).

El sistema R / S clásico usado en química orgánica también se puede usar aquí para denotar los enantiómeros como isómeros R_M / S_M . Para compuestos hipervalentes de organopnictógenos (III), la presencia de una interacción intramolecular $E \cdots M$ ($E = N, O, S$) induce quiralidad en el centro del metal incluso cuando dos sustituyentes unidos al átomo de pnictógeno es el mismo ("quelato inducido M-quiral) "compuestos quirales".⁵² Para tales compuestos, el entorno de coordinación alrededor del átomo metálico distorsiona la bipirámide pseudo-trigonal (una interacción interna $E \cdots M$; isómeros **I** / **II** en la **Figura 11**)

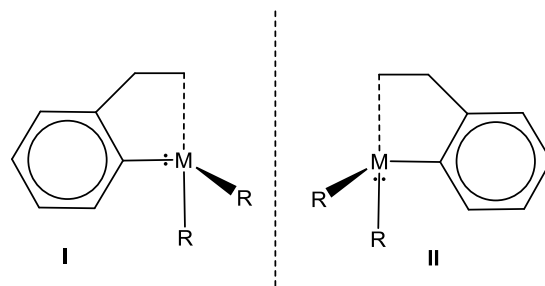


Figura 11. Átomo de metal quiral en compuestos organopnictógenos (III) hipervalentes ($M = \text{Sb, Bi}$).

Cuando se genera una geometría cuadrado piramidal (pseudo-octaédrico) (dos interacciones internas $\text{E} \cdots \text{M}$; I / II en la **Figura 12**) la quiralidad en el pnicógeno se describe en términos de isómeros C_M / A_M .⁵³

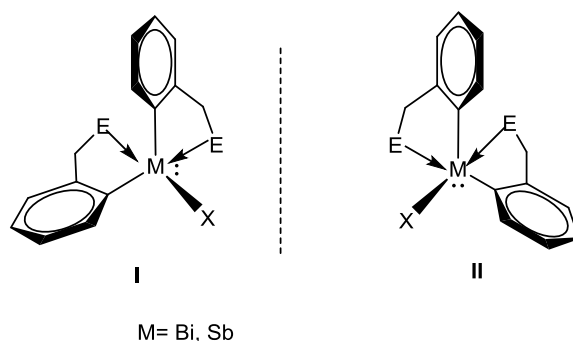


Figura 12. Átomo de metal quiral en compuestos organopnictógenos (III) hipervalentes con geometría cuadrado piramidal (pseudo-octaédrico) ($M = \text{Sb, Bi}$).

La mayoría de los compuestos de organobismuto quirales incorporan una interacción hipervalente intramolecular; como por ejemplo las $\text{R} [\text{2,4,6}-(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{Bi}$, $[\text{R} = 2(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]$ reportadas por Silvestru⁵⁴ las cuales poseen un CH_2 con diastereotopicidad que se observan en $\text{RMN-}^1\text{H}$, formando un anillo de cinco miembros, esta hipervalencia evita la inversión de quiralidad en el bismuto.

En 1981 Bras, Herwijer y Wolters reportaron los primeros compuestos quirales de organobismuto **Figura 13(I)**,⁵⁵ estos compuestos tienen la fórmula general $\text{ArAr}'\text{BiBr}$ donde un anillo de fenilo posee una cadena sustituyente con un grupo

electrodonante: CH₂OMe o CH₂NMe₂ la cual en RMN-¹H presenta dos señales para el grupo CH₂, mostrando la diastereotopidad de estos protones y dos señales para el grupo NMe₂ lo cual prevé la existencia de interacciones hipervalentes entre el bismuto y los grupos donantes OMe o NMe₂, esto se corrobora con un análisis dinámico en RMN-¹H a diferentes temperaturas y análisis estructural mediante DRX. En otro estudio dos años más tarde, se prepararon triarilbismutinas (**II**) quirales en forma racémica,⁵⁶ donde también se observaron efectos diastereotópicos para los grupos isopropilo y bencilo como consecuencia de la quiralidad en el bismuto y la rigidez del sistema debido a una interacción intramolecular por la hipervalencia presente entre O··Bi.

También se reportaron las clorobismutinas quirales estabilizadas por la coordinación intramolecular de un grupo *N, N*-dimetilamino (**III**).⁵⁷ Cuando R = H, se encontró una estructura piramidal pseudotrigonal donde el cloro y el nitrógeno ocupan las posiciones apicales, pero cuando se usa el ligando (R = Me)-*N, N*-dimetil-1-feniletilamina ópticamente activo, se obtuvo una mezcla 77:23 de ambos diastereoisómeros con respecto al bismuto. Donde se mostró por RMN ¹H, la coalescencia de las señales de NMe₂, 60 °C (tolueno-*d*₈) para el isómero principal, mientras que el isómero de menor proporción permaneció intacto. Por el contrario, se observó una coalescencia completa a 30 °C en DMSO-*d*₆, lo que sugiere una inversión a través de un complejo DMSO-bismuto hipervalente.

Murafuji y Sugihara reportaron la síntesis de bismutinas ópticamente puras, utilizando como reactivo de partida la (*R*)-(+)-*N, N*-(dimetilaminoetil) ferroceno que posee quiralidad planar en el ferroceno y centro quiral en el segmento de dimetilaminoetilo del grupo sustituyente.⁵⁸ Estas ferrocenil bismutinas presentaron hipervalencia N··Bi la cual se estudió su estructura molecular mediante rayos X de monocristal y RMN-¹H a temperatura variable la cual no mostró signos de epimerización a temperaturas de hasta 50 °C.

Un tipo de quiralidad menos usual, es la quiralidad helicoidal, también observada para las especies de triaril-pnictógeno octaédrico (**III**), esta debe verificarse y considerarse en particular para los compuestos hipervalentes poliméricos. Este

patrón puede surgir debido al efecto conjugado producido por el patrón de coordinación del ligando inorgánico puente y la geometría de coordinación requerida/lograda alrededor del centro del metal. Es el caso de $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{BiCO}_3]_n$, los grupos carbonato se unen a los centros metálicos de forma η^4 bimetálica dando como resultado esqueletos de BiCO_3Bi plegados a lo largo de los ejes $\text{O}\cdots\text{O}$, mientras que los núcleos de O_2BiO_2 están girados. Estos fragmentos generan polímeros de cadena paralelos M-helicoidal y P-helicoidal que se desarrollan en el cristal a lo largo del eje b (IV).⁵⁹

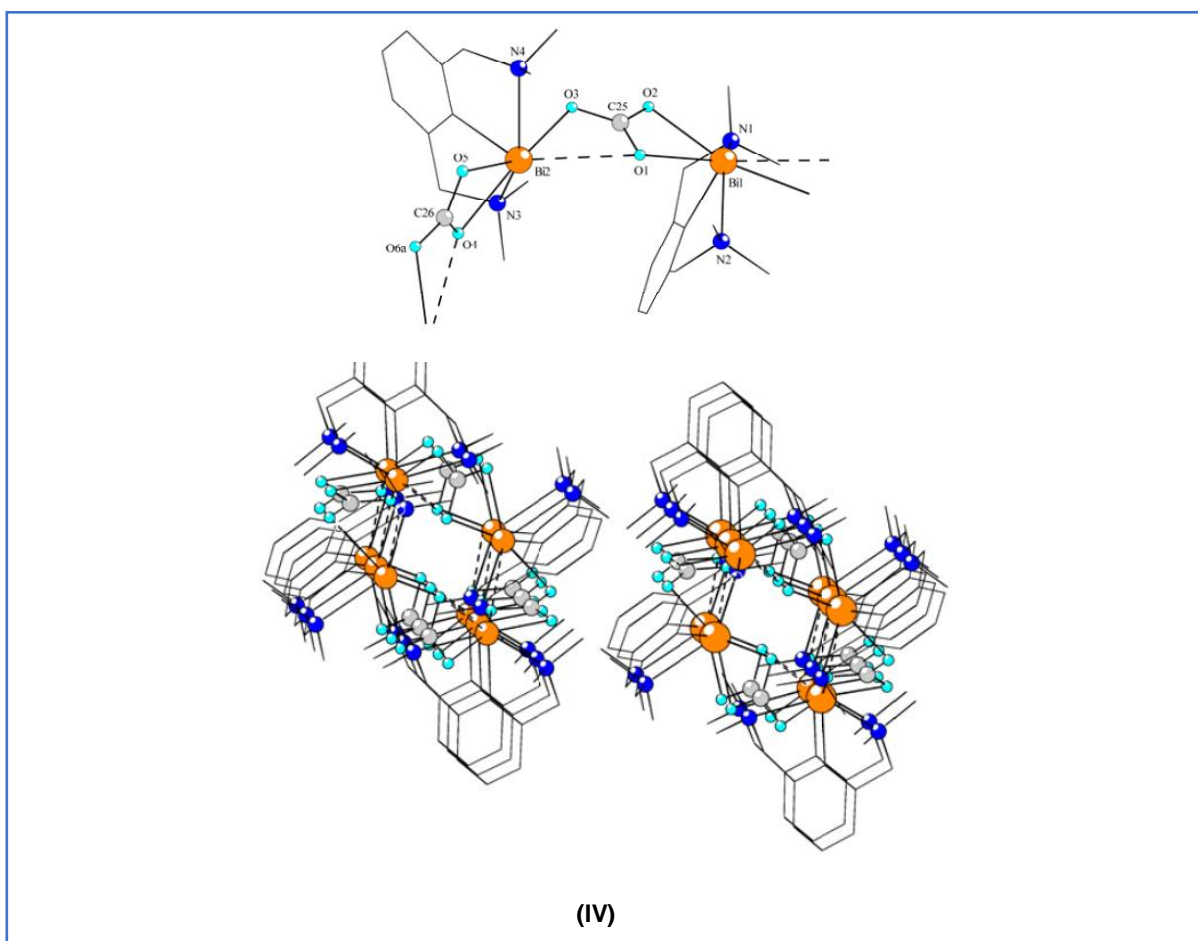
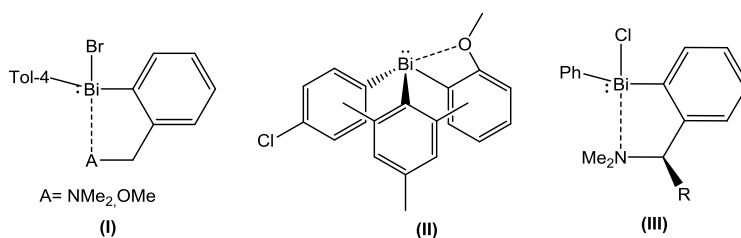
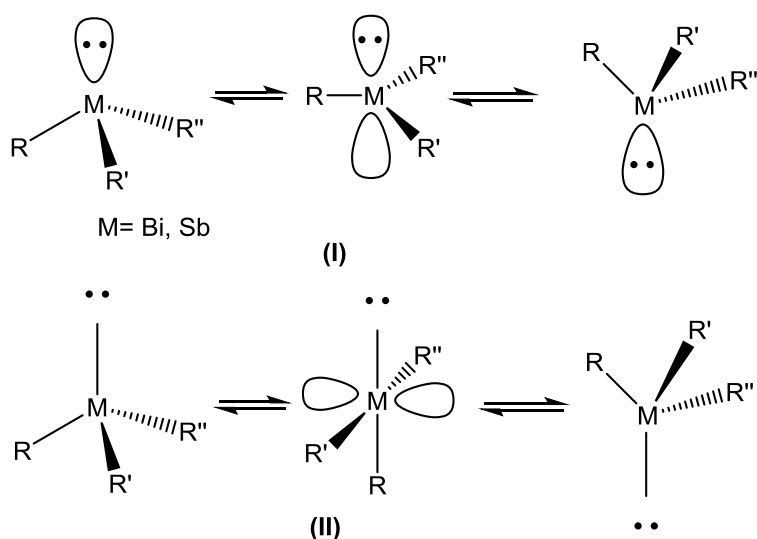


Figura 13. Quiralidad en compuestos organobismutínicos

Los compuestos hipervalentes de organoantimonio y bismuto con ligandos bidentados o tridentados muestran interesantes procesos dinámicos adecuados para su estudio por RMN-¹H en solución a temperatura variable. Estos procesos incluyen inversión en Sb o Bi, pseudo-rotación, inversión en N de los ligandos amino de la cadena sustituyente, coordinación reversible de ligandos de la cadena sustituyente, isomerización de ligandos *cis-trans* y otras transformaciones.

Se ha prestado especial atención a los procesos de inversión, cuando una estibina o bismutina piramidal del tipo RR'R''M (M = Bi, Sb), se transforma en su enantiómero y la identidad estereoquímica se pierde en un estado de transición no quiral (**Esquema 3**)



Esquema 3. Mecanismo de inversión de vértice (Vertex inversion) e inversión Edge para especies RR'R''M

Para este proceso se han analizado dos mecanismos: la inversión de vértice (I) y la inversión de *Edge* (II). El proceso de inversión de vértice en el estado de transición planar trigonal no quiral y el par de electrones libres en un orbital p lleno perpendicular al plano (I). En este proceso, los enlaces siguen siendo enlaces 2c-

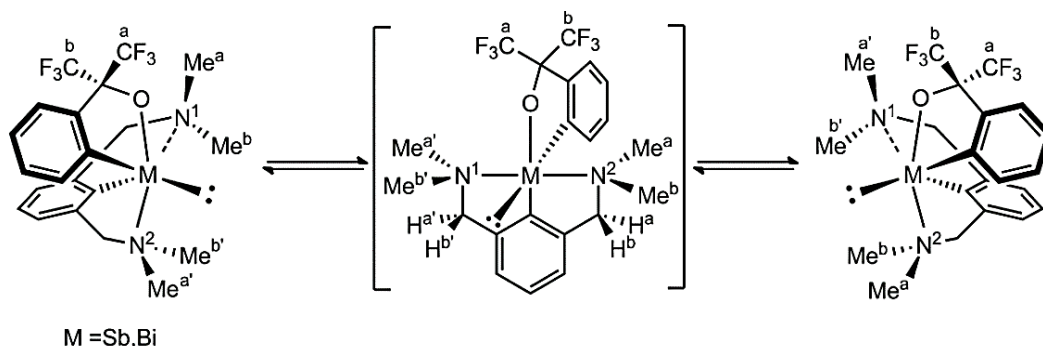
2e a lo largo del proceso. La hibridación del átomo de pnictógeno cambia de sp^3 en el estado fundamental a sp^2 en el estado de transición.

La inversión del vértice se produce generalmente para las aminas $RR'R''N$ a temperatura ambiente y por debajo de la misma y para las fosfinas $RR'R''P$ a temperaturas más altas; no se observó para estibinas o bismutinas con ligandos tipo CH_2NMe_2 .

Un mecanismo alternativo llamado inversión de *Edge* (**II**). Considera un estado de transición planar tetragonal con un orbital p perpendicular al plano y enlaces 3c-4e a través de los orbitales p del átomo pnictógeno en el plano.

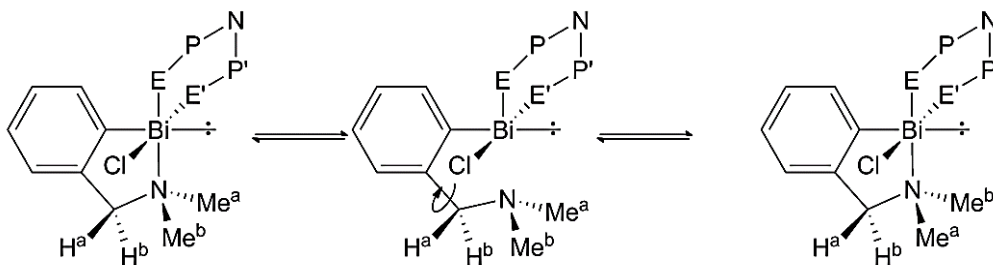
Los cálculos teóricos revelaron que el proceso de inversión *Edge* se ve favorecido cuando aumenta el tamaño y el carácter electropositivo del átomo central, cuando los sustituyentes son más electronegativos y cuando ligandos externos o internos adicionales pueden donar densidad de electrones al orbital p vacío del estado de transición. Los compuestos hipervalentes de organoestibinas o los compuestos de organobismuto con los ligandos (C, O), (C, N) o (N, C, N) cumplen los criterios.⁶⁰

Un ejemplo conocido de la flexibilidad de configuración a través del proceso de inversión *Edge* son los compuestos 2,6-(Me_2NCH_2)₂C₆H₃ M[C₆H₄-2-C(CF₃)₂O] (M = Sb, Bi). Poseen un ligando (N, C, N) que puede estabilizar el estado de transición del proceso de inversión de *Edge* mediante la donación de pares de electrones en el orbital p vacío del estado de transición planar tetragonal. El proceso de inversión se presenta en el **Esquema 4**. Se demostró que la inversión del compuesto de bismuto es demasiado rápida para medirla mediante RMN ¹⁹F incluso a -90 ° C. La velocidad de inversión del análogo de Sb es mucho más lenta. Para una discusión detallada del comportamiento dinámico de estos y otros compuestos relacionados, vea la revisión reciente de Akiba y la literatura citada en el mismo.⁶⁰



Esquema 4. Inversion Edge de 2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃M[C₆H₄-2-C(CF₃)₂O] (M = Sb, Bi)

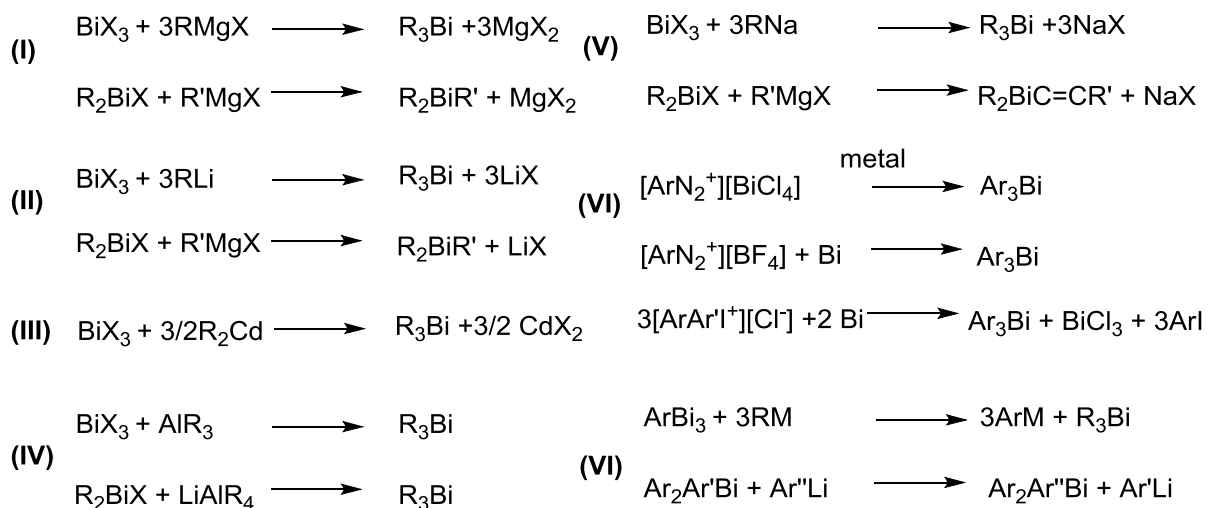
El comportamiento dinámico dependiente de los disolventes se muestra mediante los derivados hipervalentes 12-Bi-5 que contienen ligandos dicalcogenoimidodifosfinatos. Los espectros de RMN-¹H de 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄Bi [(EPR₂)₂N]Cl (E = S, Se) a 25 °C en CDCl₃ muestran un sistema AB no resuelto para los protones de metileno que indica la estabilidad de la configuración en Bi a esta temperatura. Por el contrario, las dos señales simples para los protones de metilo del grupo dimetilamino muestran coalescencia a 25 ° C en CDCl₃. Este proceso corresponde a la disociación-recoordinación entre los átomos de nitrógeno y bismuto, con inversión en un átomo de nitrógeno tri-coordinado y rotación del enlace CH₂-N como se muestra en el **Esquema 5**.⁶¹



Esquema 5. Proceso de inversión en el átomo de nitrógeno y rotación de la cadena sustituyente observado en 2-(Me₂NCH₂)C₆H₄Bi [(EPR₂)₂N] Cl (E = S, Se)

2.5.6 Reacciones de formación de organobismutinas (III)

Las organobismutinas se pueden obtener por una gran variedad de métodos que incluyen metátesis, adición oxidativa, reducción, transmetalación, termólisis, entre otros. El uso de compuestos organometálicos (**Esquema 6**) es una de las metodologías utilizadas con mayor frecuencia, mediante el uso de una amplia variedad de bismutinas terciarias (RRBiX, donde R puede ser alifática o aromática, X= halogenuro), pueden prepararse con facilidad usando halogenuros de bismuto como BiCl₃ o BiBr₃; para este tipo de reacciones se han empleados compuestos de organomagnesio (I), litio (II), sodio (III), cadmio (IV), aluminio (V), plata (VI), transmetalación (VII), etc. para obtener triorganilbismutinas sustituidas asimétricamente del tipo RRR'Bi y RR'R''Bi también se pueden sintetizar a partir de R_nBiX_{3-n} {n= 1, 2, X= halogenuro o grupo aniónico) o RR'BiX con un reactivo organometálico adecuado.



Esquema 6. Algunas reacciones para la obtención de organobismutinas

En este trabajo se sintetizaron diferentes organobismutinas vía transmetalación (VI). Este tipo de reacción es importante en la síntesis de diversos compuestos organometálicos y se refiere principalmente a la transferencia de un grupo alquilo de metales como Zn, Mg o Li, a otro, como un metal de transición o bismuto en nuestro caso. De manera resumida se puede decir que, la reacción de transmetalación se describe como el intercambio de ligandos entre dos centros metálicos. Este tipo de reacción consiste en el intercambio de átomos metálicos, generalmente ocurre entre triarilbismutinas y alquil-litio o reactivos alquil sodio.

2.5.7 Organobismutinas en reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado

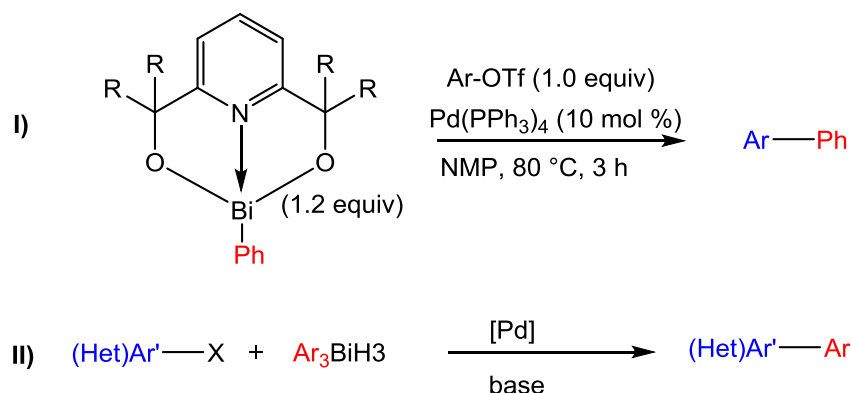
Las reacciones de acoplamiento cruzado entre halogenuros orgánicos y reactivos organometálicos, alquenos o alquinos comprenden una clase importante de reacciones de formación de enlaces carbono-carbono especialmente para la preparación de una variedad de diarilos, alquenos y alquinos disustituidos. Dado que se ha demostrado que la utilidad sintética de estas reacciones permite la síntesis de moléculas complejas y materiales funcionales que incluyen productos farmacéuticos, agroquímicos, dispositivos eléctricos, etc. El Premio Nobel de Química en 2010 fue otorgado a los tres pioneros, E. Negishi, A. Suzuki y R. Heck, quienes desarrollaron reacciones de acoplamiento cruzado usando reactivos de organozinc, reactivos de organoboro y alquenos.⁶²

Los compuestos de organobismuto están surgiendo como reactivos verde organometálicos prospectivos para la reacción de acoplamiento en la síntesis orgánica debido a su bajo nivel de toxicidad, estabilidad al aire. Los compuestos de organobismuto así como los reactivos de triarilbismuto, se emplean como reactivos organometálicos para reacciones de acoplamiento para formar enlaces carbono-carbono, porque el triarilbismuto podría reaccionar con más de un equivalente de

reactivos de acoplamiento electrofílico, para reducir las cargas organometálicas para preparaciones a escala industrial.⁵⁰

Aunque los compuestos de organobismuto se han utilizado con éxito para la reacción de acoplamiento cruzado, los estudios son escasos en la literatura para el acoplamiento cruzado catalizado por paladio con ligandos de organobismuto con halogenuros de arilo.

Los primeros reportes en 1970, sobre reacciones catalizadas con paladio que involucran reactivos de organobismuto fueron dados a conocer por Asano⁶³, Kawamura⁶⁴ y Barton.⁶⁵ El número de publicaciones sobre este tipo de reacción ha aumentado dramáticamente. Tanaka publicó un artículo histórico en el que un reactivo dialcoxipiridil-fenilbismuto hizo acoplamiento cruzado con varios ariltriflatos para generar un rango de compuestos diarílicos con excelentes rendimientos (**Esquema 7-I**).⁴⁸ Esta reacción fue catalizada por *tetrakis* (trifenilfosfina) paladio (0) en N-metilpirrolidinona (NMP) a 80 °C; luego Tanaka extendió su metodología al acoplamiento de triarilbismutinas con bromuros de arilo y yoduros simplemente agregando una base como carbonato de potasio o fluoruro de cesio (**Esquema 7-II**).⁶⁶ Más recientemente, B. D. Jadhav y Pardeshi han contribuido enormemente a expandir el alcance de sustratos que pueden ser utilizados en reacciones de acoplamiento cruzado con reactivos de organobismuto.⁶⁷



Esquema 7. (I) Reacción de acoplamiento cruzado de Tanaka de dialcóxidos organobismuto con aril-triflatos; (II) Reacciones de acoplamiento cruzado de Tanaka, Rao, Gagnon y Condon de triarilbismutinas con halogenuros de (hetero) arilo.

3. OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar nuevas ferrocenil bismutinas-1,2-disustituidas y 1,1',2-trisustituidas

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos organobismutínicos conteniendo el enlace Bi-C_{Fc}
- Sintetizar y caracterizar ferrocenil bismutinas-1,2-disustituidas y 1,1',2-trisustituidas
- Sintetizar y caracterizar por diferentes técnicas fisicoquímicas de sistemas ferrocenílicos nitrogenados u oxigenados, a partir del yoduro de difenil-2-[(N,N,N-trimetilamonioetil)ferrocen-1-il] bismutina por medio de una reacción de sustitución nucleofílica en medio básico con N-metilpiperazina, salicilaldehído, 2-hidroxi-acetofenona, 4'-aminobenzo-15-corona-5.
- Sintetizar y caracterizar por diferentes técnicas fisicoquímicas de sistemas ferrocenílicos nitrogenados u oxigenados, a partir del Yoduro de 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-[(N,N,N-trimetilaminometil)] ferroceno por medio de una reacción de sustitución nucleofílica en medio básico con N-metilpiperazina, salicilaldehído, 2-hidroxi-acetofenona.

4. HIPÓTESIS

La reacción de metalación con reactivos organolitados es usada para obtener derivados del tipo $R(C_6H_4Li)$ que luego a través de una reacción de transmetalación con BiX_3 se forma los compuesto $(RC_6H_4)_3Bi$.⁵⁴ Es posible usando esta metodología sintetizar nuevos derivados ferrocenilbismutínicos a partir de *N,N*-(dimetilaminometil) ferroceno y *N,N*-(dimetilaminoetil) ferroceno con compuestos de bismuto R_nBiX_{3-n} .

Dado que los compuestos *N,N*-dimetilaminometilferrocenil estibinas-1,2-disustituidas forman sales de amonio a través de una reacción de metilación exhaustiva con CH_3I , la cual mediante una reacción de sustitución nucleofílica empleando nucleófilos que contienen N u O, forma nuevos compuestos con grupos electrodonadores N, O. Es posible obtener compuestos ferrocenil bismutínicos que contengan grupos N u O a partir de *N,N*-(dimetilaminometil) ferrocenil bismutinas-1,2-disustituidas y 1,1',2-trisustituidas haciendo uso de esta metodología.

Los compuestos con una cadena sustituyente $[(R_2NCH_2)C_6H_4]$ unidos a un Bi a cuatro enlaces de distancia del sustituyente presenta enlace de coordinación hipervalente entre un átomo donador (N, O) y el átomo de Bi(III).^{7, 59} Los compuestos que presentan sustituyentes $[(R_2NCR'H)Fc]$ (R= H, Me) unidos a un átomo de bismuto podrán presentar un enlace de coordinación hipervalente.

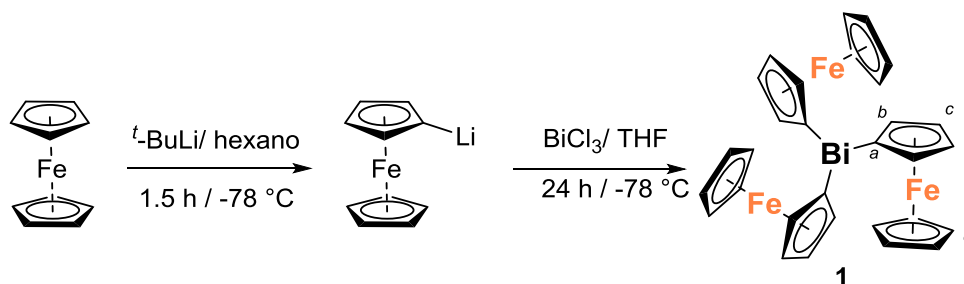
5. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos empleados en las diferentes reacciones fueron de grado analítico (Merck y Aldrich). Los disolventes utilizados para las reacciones como THF, hexano, acetonitrilo, pentano se secaron previamente a su uso. Las mezclas de disolventes empleadas en las purificaciones por cromatografía de columna provenían de disolventes destilados y secos. El seguimiento del avance de las reacciones se realizó por cromatografía de capa fina (CCF), sobre cromatofolios de Silufol UV₂₄₅. La revelación de los cromatofolios se hizo bajo irradiación UV a longitudes de onda 365 y 254 nm, o en una cámara de revelación de yodo. Todos los compuestos se purificaron por recristalización en un disolvente o con la mezcla de disolventes adecuada o bien por cromatografía de columna, usando silica (70:230 o 230:400 mesh) como fase estacionaria y mezclas de hexanos: diclorometano como eluyentes. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se obtuvieron en un equipo Bruker Avance 300 MHz (300 MHz ¹H, 75 MHz ¹³C) Y 500 MHz (500 MHz ¹H, 75 MHz ¹³C) como disolvente se empleó cloroformo- *d*₁ al 99,8% marca Merck. Los valores de desplazamiento químico (δ) se expresan en ppm y relativos al tetrametilsilano TMS. La determinación del punto de fusión se obtuvo en un equipo MELT-TEMP-II Fisher conectado a un Fluke 51 II Thermometer con termopar mediante técnica en capilar. Los espectros de masas fueron obtenidos en un espectrómetro de alta resolución JEOL JMS-SX102A mediante el método FAB⁺ (bombardeo rápido de átomo en forma de ion positivo). Los espectros de absorción de infrarrojo (IR) se realizaron en un equipo Bruker- Alpha-p ATR. Se usó HPLC para hallar la relación de diastereoisómeros con un cromatógrafo de líquidos Agilent 1200 series Binary SL, con detector UV-Vis arreglo de diodos Water 2996, columna Ultra BiPh₃ μ m 150-2.1 mm, eluyente acetonitrilo 100%. Los datos de rayos-X fueron medidos en un difractómetro de rayos X Bruker SMART APEX CCD a 298 K, usando radiación de Molibdeno K_a ($k= 0.71073 \text{ \AA}$).

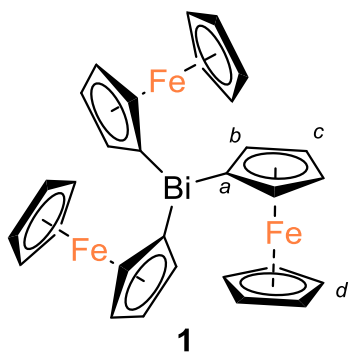
Metodología general.

5.1 Síntesis de tris-ferrocenil bismutina (1)

En un Schlenk, se agregó 1.5 g (8.06 mmol) de ferroceno disueltos en 60 mL de hexano, a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguido de 7.11 mL (1.7M, 12.09 mmol) $t\text{-BuLi}$ en atmósfera de N_2 . Se dejó a temperatura ambiente con agitación por 1.5 h. Después de este tiempo se adiciona 0.847 g (2.68 mmol) de BiCl_3 disuelto en THF anhidro a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. La reacción se dejó en agitación constante, después de 24 h, se agregó 20 mL de agua para terminar la reacción, la fase orgánica se extrajo con 3 x 30 mL de diclorometano y se cauda sobre Na_2SO_4 anhidro. El compuesto se purificó por cromatografía en columna usando silica 70:230 como fase estacionaria y una mezcla de hexano: diclorometano 8:2 como fase móvil. El compuesto de interés se caracterizó por RMN, Masas FAB^+ , IR-ATR, HRMS, DRX- monocristal.



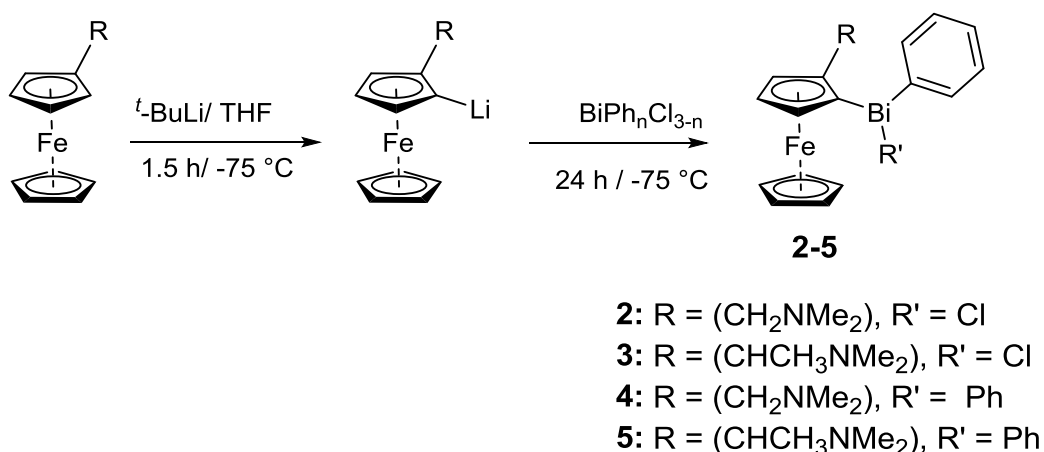
Esquema 8. Síntesis de tris-ferrocenil bismutina (1)



Sólido naranja; **Rendimiento:** 25%; **Fórmula empírica:** $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{BiFe}_3$; **Peso molecular:** 764.06 g/mol; **Punto de fusión:** 229.5; **IR** ($\nu\text{ cm}^{-1}$): 3082.41, 2960.94 (ν_{CH}), 1406.16 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1100.69, 997.35 (δ_{CH}), 795.94 (π_{CH}), 478.27 ($\nu_{\text{Bi-C}}$); **RMN ^1H** (CDCl_3 , 500 MHz; δ : ppm, $J = \text{Hz}$): 4.00 (s, 5H, H_d); 4.18 (m, 2H, H_b); 4.36 (m, 2H, H_c); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 100 MHz; δ : ppm): 65.32 (C_c); 66.60 (C_b); 68.17 (C_d), 82.99 (C_a); **EM-FAB $^+$ m/z:** 764 [M] $^+$; 579 [M-Fc] $^+$.

5.2 Síntesis de ferrocenil bismutinas-1,2-disustituidas 2, 3, 4, 5

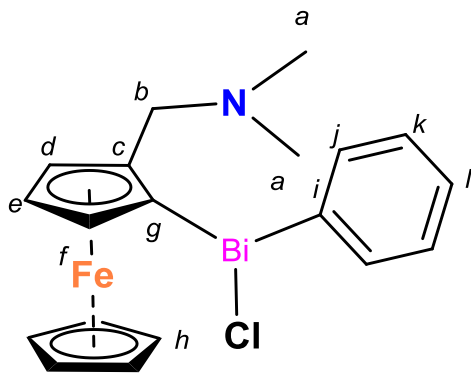
En un Schlenck se adicionó 1.94 mmol de *N,N*-dimetilaminometil ferroceno o *N,N*-dimetilaminoetil ferroceno respectivamente disuelto en 40 mL de THF anhídoro a -78 °C después se adicionó 2.91 mmol $t\text{-BuLi}$ en atmósfera de N_2 y agitación por 1.5 h.⁹ Al término de este tiempo es añadida una solución de $\text{BiPh}_n\text{Cl}_{3-n}$ preparada por separado en Schlenck bajo atmósfera de nitrógeno donde se adicionó 1.94 mmol de BiCl_3 y 2.24 mmol de BiPh_3 en 10 mL de THF anhídoro a temperatura ambiente por 5 horas⁶⁸ La mezcla es agitada por 24 h. a temperatura ambiente, finalmente se adiciona agua para terminar la reacción. La fase orgánica se extrae 3 x 30 mL de diclorometano y secada sobre Na_2SO_4 anhídoro. El compuesto se purificó por cromatografía en columna usando silica 230:400 como fase estacionaria una mezcla de diclorometano: acetato 7:3 como eluyente; el compuesto de interés se caracterizó por RMN, Masas FAB^+ , IR-ATR, $\text{FAB}^+\text{-HRMS}$, DRX- monocristal.



Esquema 9. Síntesis de ferrocenil bismutinas 1,2-disustituidas 2-5

5.2.1 Cloro-fenil-2-[(*N,N*-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (2)

Una solución de (2.05 mmol) BiPhCl₂ sintetizada a partir de 0.431 g (1.36 mmol) de BiCl₃, 0.301 g (0.683 mmol) de BiPh₃ en 10 mL de THF, fue adicionada a una solución de 2.05 mmol de (*N,N*-dimetilaminometil) ferrocenil litio sintetizada a partir de 0.5 g (2.05 mmol) (*N,N*-dimetilaminometil) ferroceno de acuerdo a la metodología general. El compuesto se purificó y caracterizó por RMN, Masas FAB⁺, IR-ATR, FAB⁺-HRMS, DRX- monocristal.

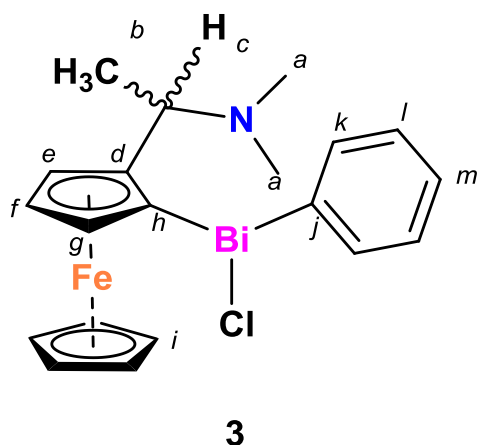


2

Cristales naranjas; **Rendimiento:** 35%; **Fórmula empírica:** C₁₉H₂₁BiClFeN; **Peso molecular:** 563.05 g/mol; **Punto de descomposición:** 162.2-162.9 °C, **IR (ν cm⁻¹):** 3056.01, 2962.34 (ν_(CH)), 1429.72 (ν_(C=C)), 1221.44 (ν_(C-N)), 1103.01, 996.12 (δ_(CH)); 722.50 (π_(CH)), 485.39 (ν_(Bi-C)); **RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm, J: Hz):** 2.17 (br s, 6H, H_a), 3.14, 3.74 (*sistema AB*, J_{AB} =14.2, 2H, H_b), 4.26 (s, 5H, H_h), 4.35 (*d*, J= 2.15, 1H, H_e), 4.51(*t*, J=2.3, 1H, H_d); 4.73 (*m*, 1H, H_f); 7.30 (*t*, J= 7.6, 1H, H_i), 7.52 (*t*, J= 7.4, 2H, H_k), 8.18 (*d*, J= 7.4, 2H, H_j); **RMN-¹³C (CDCl₃ 75 MHz; δ: ppm):** 47.67 (C_a), 61.80 (C_b), 69.93 (C_h), 69.93 (C_d), 72.53 (C_e), 75.66 (C_f), 97.17 (C_c), 115.38 (C_g), 128.55 (C_i), 131.17 (C_k), 136.79 (C_j), 178.89 (C_l); **EM-FAB⁺ m/z:** 563 [M]⁺, 528 [M-Cl]⁺, 486 [M-Cl-(C₂H₆)]⁺; **HRMS (m/z): observada:** 563.0515, **estimada:** 563.0516 C₁₉H₂₁BiClFeN

5.2.2 Cloro-fenil-2-[(*N,N*-dimetilaminoetil)ferrocen-1-il] bismutina (3)

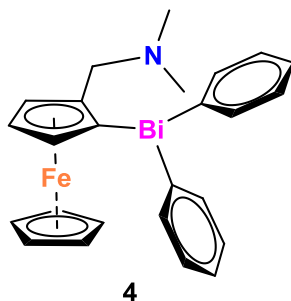
Una solución de (1.944 mmol) BiPhCl₂ sintetizada a partir de 0.407 g (1.296 mmol) de BiCl₃, 0.285 g (0.647 mmol) de BiPh₃ en 10 mL de THF, fue adicionada a una solución de 1.944 mmol de (*N,N*-dimetilaminoetil) ferrocenil litio sintetizada a partir de 0.5 g (1.94 mmol) *N,N*-dimetilaminoetil ferroceno de acuerdo a la metodología general. El compuesto se purificó y caracterizó por RMN, Masas FAB⁺, IR-ATR, FAB⁺-HRMS, DRX- monocristal.



Cristales amarillos; **Rendimiento:** 32%; **Fórmula empírica:** C₂₀H₂₃BiClFeN; **Peso molecular:** 577.06 g/mol; **Punto de descomposición:** 118.7-119.2 °C; **IR (ν cm⁻¹):** 3034.25, 2992.03 (ν_(CH)), 2879.34, 2836.44 (ν_(CH) CH₃), 1427.34 (ν_(C=C)), 1235.54 (ν_(C-N)), 1104.19, 994.96 (δ_(CH)),; 722.71 (π_(CH)), 485.06 (ν_(Bi-C)); **RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm, J: Hz):** 1.11 (*d*, *J*= 6.77, 3H, H_a), 1.58 (*br s*, 5H,

H_a), 2.58 (*br s*, 2H, H_a), 4.25 (*m*, 6H, H_{c,i}), 4.36 (*m*, 1H, H_e), 4.47 (*t*, *J*= 2.45, 1H, H_f), 4.71 (*dd*, *J*= 2.30, 1.14, 1H, H_h), 7.32 (*t*, *J*= 7.29, 1H, H_m), 7.53 (*t*, *J*= 7.53, 2H, H_l), 8.23 (*d*, *J*= 6.41, 2H, H_k); **RMN ¹³C(CDCl₃ 75 MHz; δ: ppm):** 8.29 (C_b), 21.53 (C_a), 63.15 (C_c), 69.89 (C_e), 70.37 (C_i), 72.01 (C_f), 77.36 (C_d); 80.09 (C_g), 99.75 (C_h), 128.51 (C_m), 131.05 (C_l), 137.81 (C_k), 167.10 (C_j); **EM-FAB⁺ m/z (%):** 577 [M]⁺, 542 [M-Cl]⁺, 499 [M-Cl-(NC₂H₆)]⁺, 422 [M-Cl-(NC₂H₆)-C₆H₅]⁺; **HRMS (m/z): observada (m/z):** 577.0675, **Estimada (m/z):** 577.0672 C₂₀H₂₃BiClFeN.

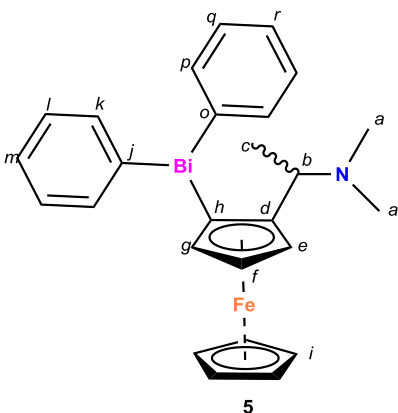
5.2.3 Difenil-2-[(*N,N*-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (4)



Este compuesto fue reportado previamente por nuestro grupo de investigación⁷

5.2.4 Difenil-2-[(*N,N*-dimetilaminoetil)ferrocen-1-il] bismutina (5)

Una solución de (1.194 mmol) BiPhCl₂ sintetizada *in situ* a partir de 0.205 g (0.647 mmol) de BiCl₃, 0.569 g (1.293 mmol) de BiPh₃ en 10 mL de THF, fue adicionada a una solución de 1.944 mmol de (*N,N*- dimetilaminoetil)ferrocenil litio sintetizada a partir de 0.5 g (1.94 mmol) *N,N*-dimetilaminoetil ferroceno de acuerdo a la metodología general. El compuesto se purificó y caracterizó por RMN, Masas FAB⁺, IR-ATR, FAB⁺-HRMS.

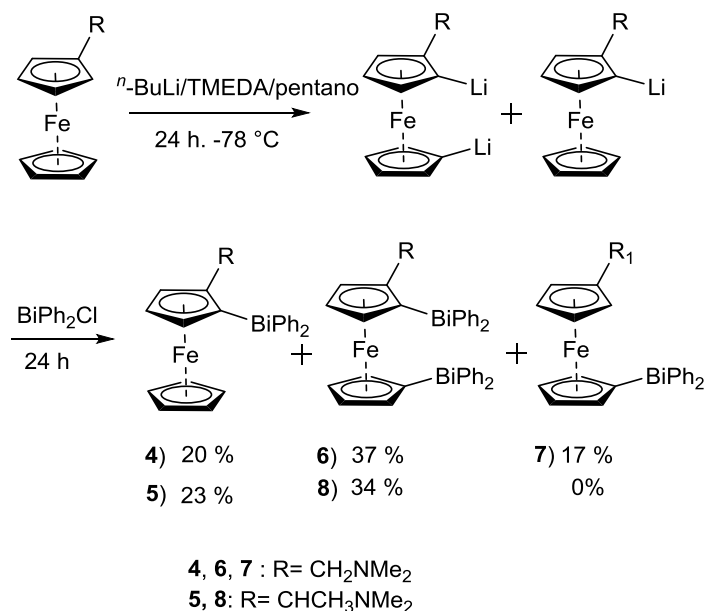


Sólido viscoso naranja; **Rendimiento:** 23%; **Fórmula empírica:** C₂₆H₂₈BiFeN; **Peso molecular:** 619.34 g/mol; **Punto de fusión:** 142.3-142.8 °C; **IR (ν cm⁻¹):** 3034.50, 2962.31 (ν_(CH)), 2878.80, 2836.56 (ν_(CH) CH₃), 1427.41 (ν_(C=C)), 1235.60 (ν_(C-N)), 1104.26, 995.13 (δ_(CH)); 722.70 (π_(CH)), 485.31 (ν_(Bi-C)); **RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm, J: Hz):** 1.07 (*d*, *J*= 6.7, 3H, H_c),

1.79(*s*, 6H, H_a), 3.96-3.93 (*m*, 1H, H_e), 4.01-3.97 (*m*, 6H, H_i, b), 4.09-4.00 (*m*, 1H, H_f), 4.15(*m*, 1H, H_g), 7.33-8.16 (*m*, 10H, H_{k,l,m,p,q,r}); **RMN ¹³C (CDCl₃ 75 MHz; δ: ppm):** 7.69 (C_d); 39.21 (C_a), 60.56 (C_c), 69.26 (C_i), 69.62 (C_f), 70.66 (C_e), 71.30 (C_g); 85.50 (C_h), 96.86 (C_d), 127.33 (C_r), 127.72 (C_m), 130.23 (C_q), 130.26 (C_l), 137.45 (C_k), 137.53 (C_p), 155.41 (C_j), 156.00 (C_o); **EM-FAB⁺ (m/z):** 619 [M⁺], 528 [M⁺-Cl], 486 [M⁺-Cl(NC₂H₆)].

5.3 Síntesis de ferrocenilbismutinas-1,2-disustituidas (4, 5), ferrocenilbismutinas-1,1'-disustituidas (7) y ferrocenilbismutinas-1,1',2-trisustituidas (6, 8)

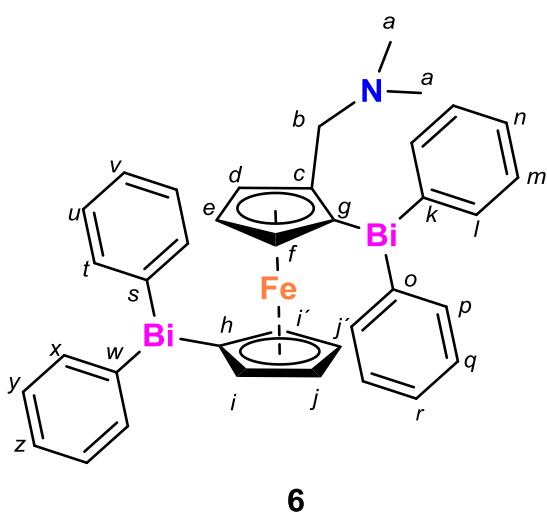
Una reacción de (4.05 mmol) cloro (difenil) bismutina sintetizada a partir de (1.335 mmol) BiCl_3 y (3.07 mmol) BiPh_3 disuelto en de THF anhidro⁶⁸ se adicionó gota a gota a una disolución de (2.056 mmol) de *N,N*-dimetilaminometil ferroceno o *N,N*-dimetilaminoetil ferroceno monolitiada y dilitiada de acuerdo con el procedimiento reportado en la literatura⁶⁹ a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de nitrógeno, se agitó por 24 h a temperatura ambiente, los compuestos de purificaron mediante cromatografía en columna sobre sílica usando como eluyente una mezcla de diclorometano acetato de etilo y los productos obtenidos fueron caracterizados por medio de RMN, EM-FAB⁺, HRMS, IR-ATR y DRX de monocristal.



Esquema 10. Síntesis de ferrocenilbismutinas-1,2-disustituidas (4, 5), ferrocenilbismutinas-1,1'-disustituidas (7) y ferrocenilbismutinas 1,1',2-trisustituidas (6, 8)

5.3.1 1,1'-bis-(difenilbismutil)-2-(*N,N*-dimetilaminometil) ferroceno (6)

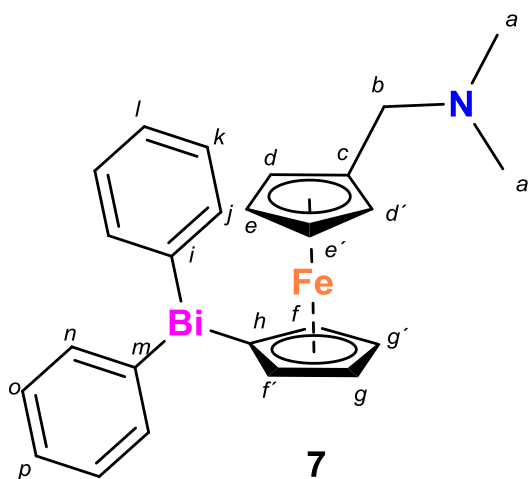
Una solución de (4.05 mmol) BiPhCl₂ sintetizada a partir de 0.42 g (1.233 mmol) de BiCl₃ y 1.35 g (3.07 mmol) de BiPh₃ en 10 mL de THF, fue adicionada a una solución de 2.056 mmol de (*N,N*-dimetilaminometil) ferrocenil dilitio sintetizada a partir de 0.5 g (2.056 mmol) *N,N*-dimetilaminometil ferroceno, 2.82 mL (2.262 mmol) TMEDA, 2.5 mL (4.523 mmol, 1.8 M) ⁿBuLi. El compuesto de interés de purifico de acuerdo a la metodología general y caracterizo mediante RMN, Masas FAB⁺, FAB⁺HRMS, IR-ATR.



Sólido naranja; **Rendimiento:** 37%; **Fórmula empírica:** C₃₇H₃₅Bi₂FeN; **Peso molecular:** 967.17 g/mol; **Punto de fusión:** 178.2 °C; **IR (ν cm⁻¹):** 3055.94, 2936.53 (ν_(CH)), 2811.77, 2762.71 (ν_(CH) CH₂), 1426.89 (ν_(C=C)), 1259.12 (ν_(C-N)), 1127.81, 995.50 (δ_(CH)), 721.15 (π_(CH)), 442.00 (ν_(Bi-C)); **RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz; δ: ppm):** 1.84 (s, 6H, H_a), 2.83, 3.43 (Sistema AB, J_{AB}= 12.9, 2H,

H_b), 3.85 (dd, J= 2.32, 1.18, 1H, H_d), 3.88 (dd, J= 2.29, 1.14, 1H, H_j), 3.89 (dt, J= 2.23, 1.06, 1H, H_{j'}), 3.97 (td, J= 2.33, 1.05, 1H, H_i), 3.99 (t, J= 2.32, 1H, H_e), 4.12 (dd, J= 2.37, 1.20, 1H, H_f), 4.14 (td, J= 2.33, 1.06, 1H, H_i); 7.81–7.13 (m, 20H, H_{i-z}); **¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz δ= ppm)** 155.44 (C_s), 153.37 (C_w), 153.17 (C_o), 152.55 (C_k), 138.21 (C_t), 137.87 (C_x), 137.56 (C_p), 137.40 (C_l), 130.12 (C_y), 130.09 (C_u), 129.90 (C_m), 129.87 (C_q), 127.61 (C_v), 127.51 (C_z), 127.44 (C_r), 127.08 (C_n), 91.34 (C_h), 90.11 (C_c), 85.57 (C_g), 77.38 (C_j), 76.81 (C_d), 76.15 (C_i), 73.64 (C_{i'}), 73.35 (C_i), 72.53 (C_f), 72.02 (C_e), 61.06 (C_{b, b'}), 44.91 (C_a); **EM-FAB⁺ m/z:** 967 [M]⁺, 923 [M-N(C₂H₆)]⁺, 967 [M-C₆H₆]⁺, 813 [M-2(C₆H₆)]⁺; **FAB⁺.HRMS (m/z): observada (m/z):** 967.1709, **estimada (m/z):** 967.1691, C₃₇H₃₅Bi₂Fe.

5.3.2 1'-(difenilbismutil)-1-[(N,N-dimetilaminometil) ferroceno (7)

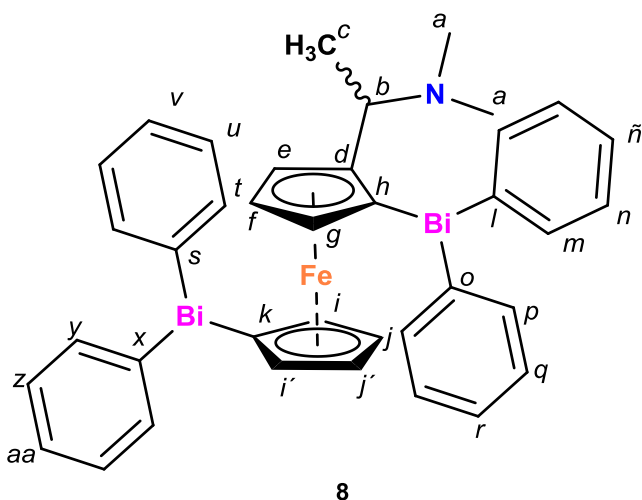


7

Sólido amarillo; **Rendimiento:** 17%; **Fórmula empírica:** C₂₅H₂₆BiFeN; **Peso molecular:** 605.12 g/mol; **Punto de fusión:** 136.8 °C; **IR (ν cm⁻¹):** 3056.04, 2936.57 (ν_(CH)), 2811.57, 2762.01 (ν_(CH) CH₂), 1428.12 (ν_(C=C)), 1247.87 (ν_(C-N)), 1103.37, 996.23 (δ_(CH)), 725.02 (π_(CH)), 443.93 (ν_(Bi-C)); **RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm):** 2.12 (s, 6H, H_a), 3.09 (s, 2H, H_b), 4.03 (t, J= 1.84, 2H, H_e, e'), 4.05 (m, 2H, H_g, g'), 4.11 (m, 2H, H_f, f'), 4.28 (m, 2H, H_d, d'), 7.80–7.36 (m, 10H, H_i, j, m, n, o, k); **RMN ¹³C (CDCl₃ 75 MHz; δ: ppm):** 44.75 (C_a), 59.08 (C_b), 68.50 (C_e, e'), 70.58 (C_f, f'), 72.54 (C_d, d'), 77.23 (C_g, g'), 79.45 (C_c), 83.58 (C_h), 127.64 (C_i), 127.73 (C_p), 130.16 (C_k), 130.48 (C_o), 137.74 (C_n), 137.83 (C_j), 152.59 (C_i), 152.73 (C_m); **EM-FAB⁺ m/z:** 605 [M]⁺, 561 [M-N(C₂H₆)]⁺, 528 [M-(C₆H₆)]⁺, 450 [M-2(C₆H₆)]⁺; 408 [M-2(C₆H₆)-N(C₂H₆)]⁺; 243 [M-2(C₆H₆)-Bi]⁺; **HRMS: observada (m/z):** 605.1219, **estimada (m/z):** 605.1219(m/z), C₂₅H₂₆BiFeN, C₂₅H₂₆BiFeN.

5.3.3 1, 1'-bis-(difenilbismutil)-2-[(N,N-dimetilaminoetil) ferroceno (8)

Una solución de (3.87 mmol) BiPhCl₂ sintetizada a partir de 0.406 g (1.29 mmol) de BiCl₃ y 1.24 g (2.84 mmol) de BiPh₃ en 10 mL de THF, fue adicionada a una solución de 1.944 mmol de (N, N- dimetilaminoetil) ferrocenil litio sintetizada a partir de 0.5 g (1.944 mmol) (N,N-dimetilaminoetil) ferroceno, 0.3 mL (2.13 mmol) TMEDA, 2.3 mL (4.27 mmol- 1.8 M) de ⁿBuLi. El compuesto de interés de purifico de acuerdo a la metodología general y caracterizo mediante RMN, Masas FAB⁺, FAB⁺HRMS, IR-ATR.

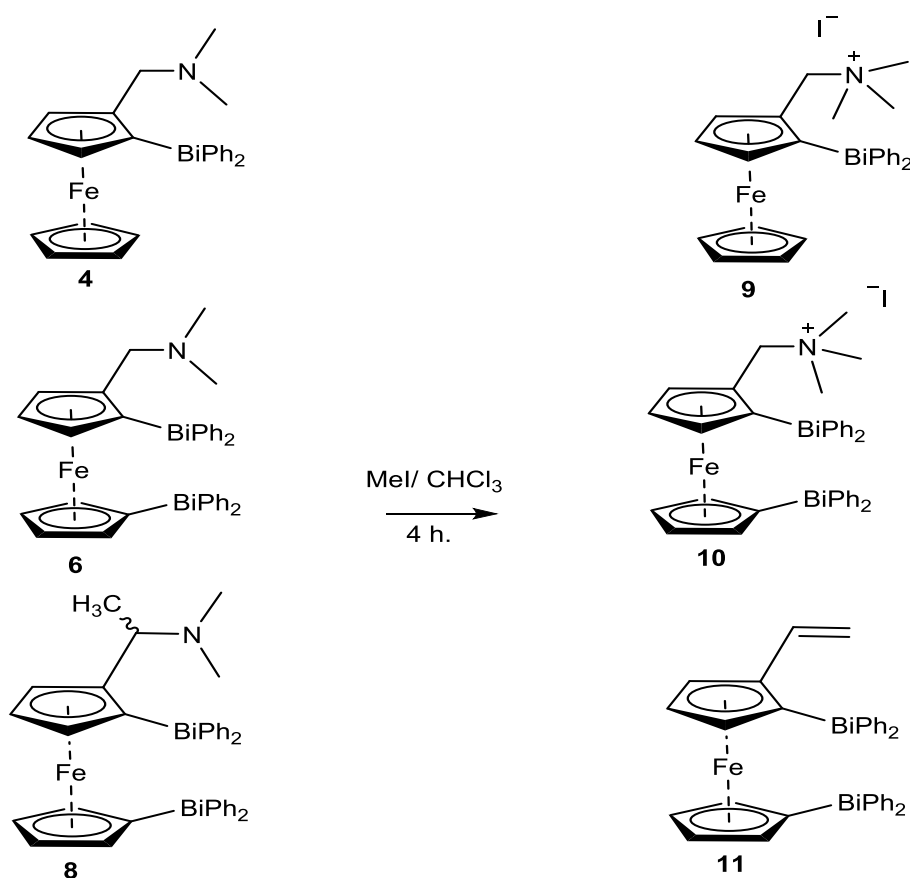


Aceite viscoso naranja;
Rendimiento: 34%; **Fórmula empírica:** C₃₈H₃₇Bi₂FeN; **Peso molecular:** 981.19 g/mol; **Punto de fusión:** 173.6 °C; **IR (ν cm⁻¹):** 3056.32, 2926.02 (ν_(CH)), 2874.68, 2552.32 (ν_(CH) CH₂), 1427.26 (ν_(C=C)), 1232.65 (ν_(C-N)), 1125, 916.14 (δ_(CH)), 723.19 (π_(CH)), 442.82 (ν_(Bi-C)); **RMN**

¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm): 1.07 (*d*, *J*= 6.65, 3H, H_c), 1.79 (*s*, 6H, H_a), 4.02-3.92(*m*, 5H, H_f, b, j, j', e), 4.04 (*dd*, *J*= 2.46, 1.15, 1H, H_i), 4.15 (*dd*, *J*=2.36, 1.16, 1H, H_g), 4.19 (*dt*, *J*= 2.33, 1.07, 1H, H_{i'}), 7.37-7.22 (*m*, 12H, H_{n, q, r, v, u, y, z}), 7.88-7.64 (*m*, 8H, H_{t, x, m, p}); **RMN ¹³C (CDCl₃ 75 MHz; δ: ppm):** 7.65 (C_c), 39.17 (C_a), 60.54 (C_b), 69.89 (C_g), 71.26 (C_f), 74.01 (C_i), 74.03 (C_{i'}), 77.03 (C_j), 77.34 (C_{j'}), 85.51 (C_k), 91.13 (C_h), 97.10 (C_d), 127.00 (C_{n̄}), 127.29 (C_r), 127.61 (C_v), 127.68 (C_z), 129.81 (C_n), 129.93 (C_q), 130.18 (C_u), 130.21 (C_y), 137.42 (C_m), 137.70 (C_m), 137.95 (C_p), 138.27 (C_t), 152.93 (C_l), 153.43 (C_o), 155.37 (C_s), 155.98 (C_w); **EM-FAB⁺ m/z:** 981 [M]⁺, 904 [M-C₂H₅]⁺, 904 [M-(C₆H₅)]⁺, 862 [M-N(C₂H₆)-(C₆H₅)]⁺, 543 [M-3(C₆H₅)-Bi]⁺, 498 [M-N(C₂H₆)-3(C₆H₅)-Bi]⁺; **FAB⁺-HRMS: Observada (m/z):** 981.1885, **Estimada (m/z):** 981.1883, C₃₈H₃₇Bi₂FeN.

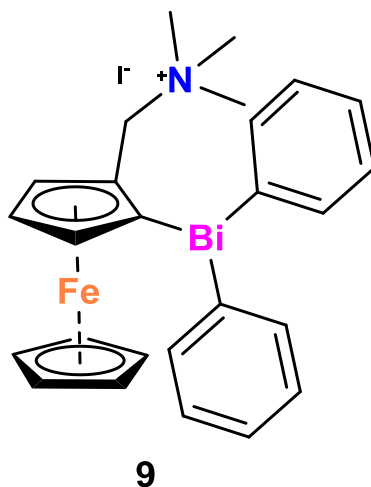
5.4 Síntesis de sales de ferrocenil bismutinas 9, 10, 11.

A una disolución del compuesto ferrocenil bismutina disuelta en CHCl_3 bajo atmósfera de nitrógeno se agregó MeI en exceso, se dejó en agitación constante por 4h. Se evaporó el disolvente al vacío, el compuesto se lavó con *n*-hexano-diclorometano los compuestos se caracterizaron por RMN, Masas FAB+-HRMS, IR-ATR.



Esquema 11: Síntesis de sales de ferrocenil bismutinas.

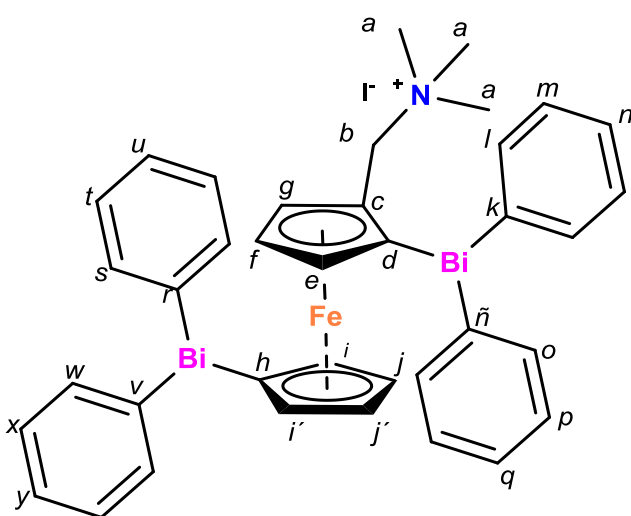
5.4.1 Yoduro de 1-(difenilbismutil)-2-(N,N,N-trimetilamonioetil)ferroceno (9)



Este compuesto fue reportado previamente por nuestro grupo de investigación⁷

5.4.2 Yoduro de 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonioetil)ferroceno (10)

Se colocó 0.456 g (4.64 mmol) de 1,1'-bis-(difenilbismutil)-2-(*N,N*-dimetilaminometil)ferroceno (6) disuelta en 15 mL de CHCl₃ se adiciono bajo atmósfera de Nitrógeno 0.5 mL (8.03 mmol) de MeI se dejó en agitación por 4 h. La sal sintetizada, se purificó usando lavados con hexano y se caracterizó por RMN, Masas FAB⁺-HRMS, IR-ATR.



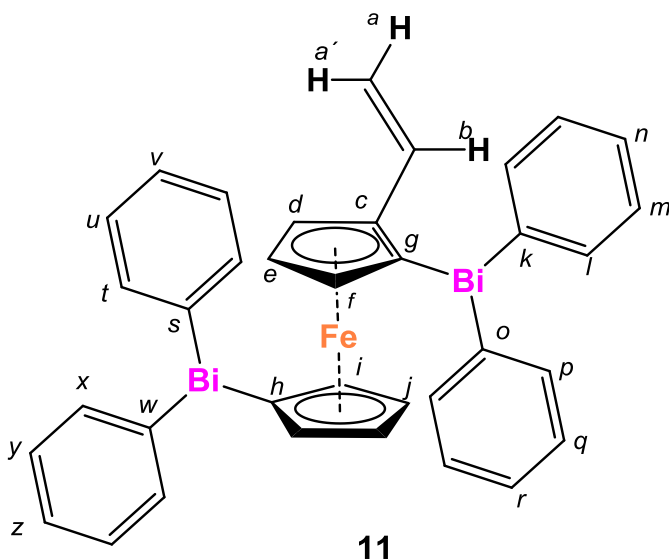
10

Sólido Amarillo; **Rendimiento:** 96%;
Fórmula empírica: C₃₈H₃₈Bi₂FeN⁺;
Peso molecular: 982.20 g/mol;
Punto de fusión: 173.6 °C · **IR** (ν cm⁻¹): 3035.35, 2927.02 (ν_(CH)), 2874.68, 2552.32 (ν_{(CH) CH₂}), 1472.38 (ν_(CH)), 1427.00 (ν_(C=C)), 1238.81 (ν_(C-N)), 1127.76, 995.36 (δ_(CH)), 723.04 (π_(CH)), 443.54 (ν_(Bi-C)); **RMN** ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm, J: Hz):

2.86 (*m*, 9H, H_a), 4.06 (*m*, 2H, H_{g,i}), 4.15 (*td*, *J*= 2.31, 1.05, 1H, H_j), 4.23 (*m*, 2H, H_{b,f}), 4.23, 4.49, (sistema AB, *J*_{AB}= 13.4, 1H, H_b); 4.55 (*m*, 2H, H_{e,i}), 7.21-7.78 (*m*, 20H, H_{l, m-q, s-y}); ¹³C (CDCl₃ 75 MHz; δ: ppm): 52.76 (C_a), 69.14 (C_b), 74.12 (C_j), 74.50 (C_e), 75.81 (C_i), 77.36 (C_f), 77.89 (C_{i'}), 78.12 (C_g), 78.81 (C_j), 80.28 (C_c), 86.68 (C_d), 89.50 (C_h), 127.88 (C_n), 128.07 (C_q), 128.38 (C_u), 128.51 (C_y), 130.45 (C_m), 130.49 (C_p), 130.63 (C_x), 130.99 (C_t), 137.64 (C_l), 137.68 (C_o), 137.90 (C_s), 138.17 (C_w), 150.69 (C_k), 151.77 (C_{n̄}), 153.99 (C_r), 154.62 (C_v); **EM-FAB⁺** (*m/z*): 982 [M]⁺, 923 [M-(NC₃H₉)]⁺, 846 [M-(C₆H₅)]⁺; **HRMS** (*m/z*): **Observada** (*m/z*): 892.1945, **Estimada** (*m/z*): 982.1961, C₃₈H₃₈Bi₂FeN⁺.

5.4.3 [1-1'-bis(difenilbismutil)-2-vinil] ferroceno (11)

Se colocó 0.10 g (1.06 mmol) de 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-[(N,N-dimetilaminoetil) ferroceno (8) disuelta en 15 mL de CHCl₃ se adiciono bajo atmosfera de N₂ 0.5 mL (8.03 mmol) de Mel se dejó en agitación por 4 h. El compuesto de interés de purificó de acuerdo a la metodología general y caracterizó mediante RMN, Masas FAB⁺, FAB⁺HRMS, IR-ATR.

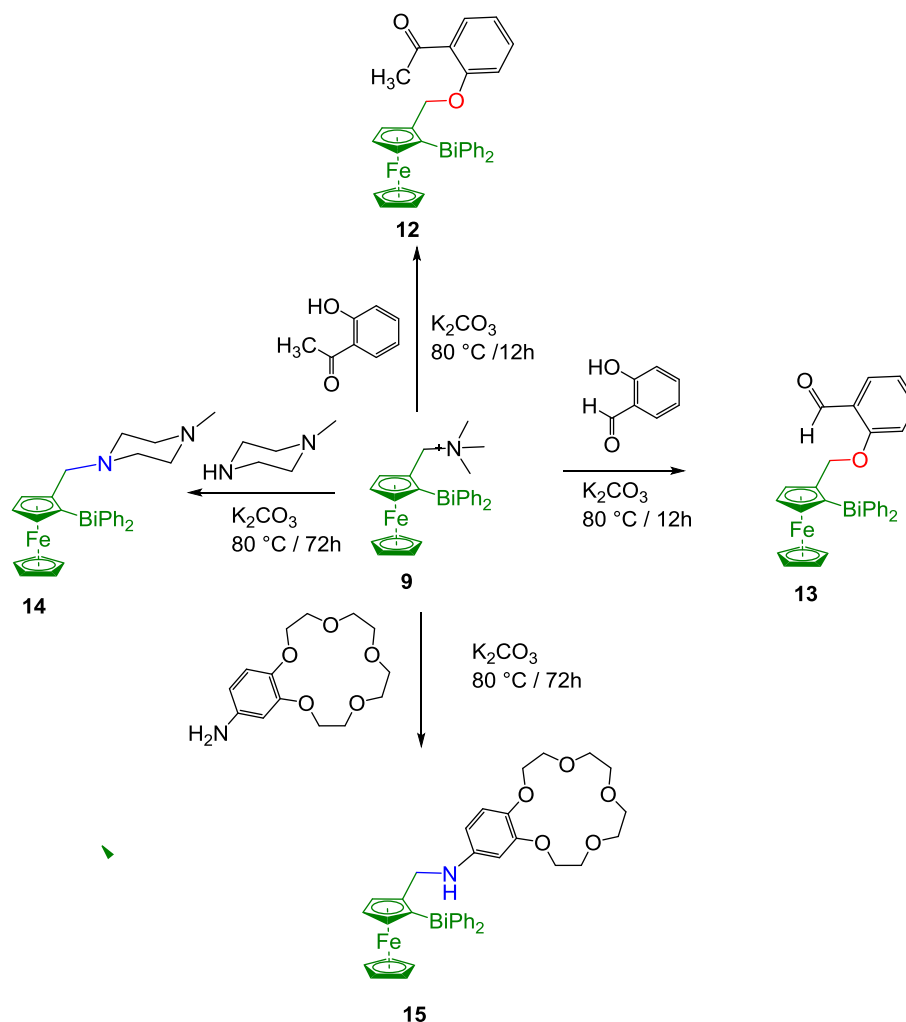


Sólido viscoso naranja;
Rendimiento: 83%; **Fórmula empírica:** C₃₆H₃₀Bi₂Fe; **Peso molecular:** 936.13 g/mol; **IR (ν cm⁻¹):** 3134.36, 3056.69 (ν_(C=CH)), 2979.85, 2927.02 (ν_(CH)), 2874.68, 2552.32 (ν_{(CH) CH₂}), 1625.35 (ν_(C=CH)), 1472.38 (ν_(CH)), 1427.39 (ν_(C=C)), 1128.51, 995.58 (δ_(CH)), 828.09 (π_(CH)), 443.60 (ν_(Bi-C)); **RMN ¹H**

(CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm, J: Hz): 3.84 (*dd*, *J* = 2.37, 1.23, 1H, H_d), 4.03 (*dt*, *J* = 2.24, 1.12, 1H, H_j), 4.05 (*dt*, *J* = 2.46, 1.21, 1H, H_j), 4.14 (*td*, *J* = 2.32, 1.11, 1H, H_i); 4.21 (*td*, *J* = 2.11, 0.78, 2H, H_{e, i'}); 4.56 (*m*, 1H, H_g), 5.04 (*sistema ABX*, *J_{BX}* = 10.77, *J_{AB}* = 1.34, 1H, H_a); 5.30 (*sistema ABX*, *J_{AX}* = 17.32, *J_{AB}* = 1.35, 1H, H_{a'}); 6.47 (*sistema ABX*, *J_{AX}* = 17.32, *J_{BX}* = 10.77, 1H, H_b); 7.60-7.20 (*m*, 12H, H_{m, r, q, u, v, y, z}), 7.90-7.50 (*m*, 8H, H_{l, p, t, x}); **RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz; δ: ppm):** 69.16 (C_d), 73.73 (C_i), 73.88 (C_e), 74.22 (C_{i'}), 76.61 (C_j), 78.19 (C_{j'}), 78.29 (C_f), 89.57 (C_c), 94.37 (C_h), 100.08 (C_g), 112.58 (C_a), 127.64 (C_n), 127.67 (C_r), 127.78 (C_v), 128.01 (C_z), 130.25 (C_m), 130.29 (C_q), 130.47 (C_u), 130.63 (C_y), 136.69 (C_b), 137.61 (C_l), 137.78 (C_p), 138.08 (C_t), 138.40 (C_x), 152.58 (C_k), 152.61 (C_o), 153.83 (C_s), 154.22 (C_w); **EM-FAB⁺ m/z:** 936[M⁺], 859 [M⁺-(C₆H₅)], 496 [M⁺-(3(C₆H₅)-(Bi))], 421 [M⁺-4(C₆H₅)-Bi], 212 [M⁺-4(C₆H₅)-2(Bi)]; **HRMS (m/z): Observada:** 936.1310, **Estimada:** 936.1316, C₃₆H₃₀Bi₂Fe

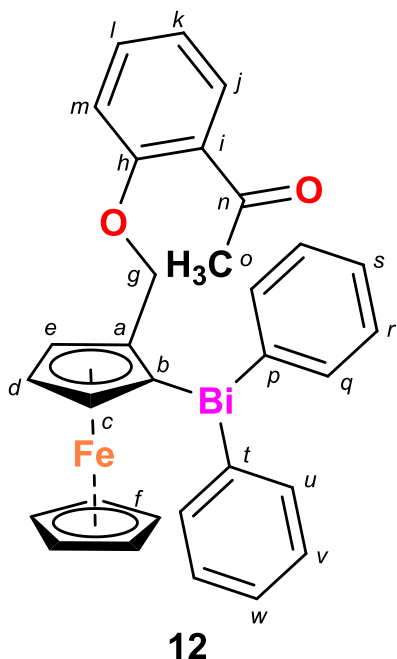
5.5 Compuestos organobismutínicos disustituido con un sustituyente derivado de ferroceno conteniendo la fracción $-CH_2XR$ ($X = N, O$).

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno (N_2), se depositó una relación 1: 1: 10 de la sal de yoduro de 1-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonio)metil ferroceno (9): sustituyente de interés: carbonato de potasio (K_2CO_3) y 10 mL de acetonitrilo seco. La reacción se mantuvo en agitación y reflujo a 80 °C por 12-72 horas y seguida por HLC. La reacción se terminó con agua destilada y se extrajo con diclorometano, la fase orgánica fue secada con Na_2SO_4 , la purificación se hizo mediante cromatografía en columna con sílica 230:400 y como eluyente una mezcla de diclorometano: acetona 4:1, los compuestos se caracterizaron mediante RMN, Masas FAB+, HRMS, IR y DRX de monocristal.



5.5.1 Síntesis de 1-(difenilbismutil)-2-(2'-acetofenoximetil) ferroceno (12)

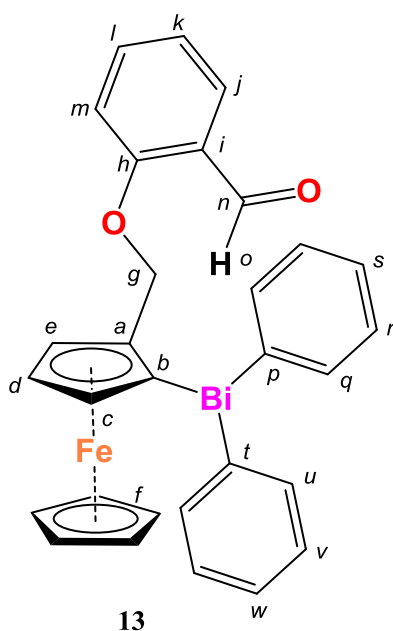
Se colocó 0,1 g (0.1613 mmol) de yoduro de 1-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonioetil) ferroceno (9), 0.223 g (1.63 mmol) de K_2CO_3 y 0.021 mL (0.17 mmol) de 2-hidroxi-acetofenona en 10 mL de acetonitrilo seco, posteriormente la mezcla se sometió por 12 h a reflujo a 80 °C. El compuesto se extrajo, purificó y caracterizó de acuerdo con la metodología general.



Cristales amarillos; **Rendimiento:** 78%; **Fórmula empírica:** $C_{31}H_{27}BiFeO_2$; **Peso molecular:** 696 g/mol; **Punto de fusión:** 158.8-158.4 °C; **IR ($\nu\text{ cm}^{-1}$):** 3057.44, 3000.11 ($\nu_{(C=CH)}$), 2928.62 ($\nu_{(CH)}$), 1658.81 ($\nu_{(C=O)}$), 1474.18 ($\nu_{(CH)}$), 1428.12 ($\nu_{(C=C)}$), 1224.51 ($\nu_{as(C-O-C)}$), 1042.99 ($\nu_{s(C-O-C)}$), 1126.22, 976.41 ($\delta_{(CH)}$), 722.83 ($\pi_{(CH)}$), 444.04 ($\nu_{(Bi-C)}$); **RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz; δ :** ppm, **J: Hz):** 2.26 (s, 3H, H_o), 3.97 (dd, $J=2.41, 1.24$, 1H, H_e), 4.03 (s, 5H, H_f), 4.34 (t, $J=2.41$, 1H, H_d), 4.43 (dd, $J=2.44, 1.22$, 1H, H_c), 4.75, 4.82 (sistema AB, $J_{AB}=10.73$, 2H, H_g), 6.85 (m, 2H, H_m, k), 7.19 (m, 2H, $H_{s, w}$), 7.33 (m, 5H, $H_{r, v, l}$), 7.59 (dd, $J=7.71, 1.89$, 1H, H_j), 7.63 (m, 2H, H_q), 7.76 (m, 2H, H_u); **RMN ^{13}C ($CDCl_3$ 75 MHz; δ : ppm):** 32.06 (C_o), 69.05 (C_f), 69.19 (C_g), 72.21 (C_c), 73.19 (C_d), 77.67 (C_e), 87.66 (C_a), 99.99 (C_b), 112.76 (C_j), 120.64 (C_i), 127.71 (C_s), 127.91 (C_w), 128.40 (C_l), 130.12 (C_r), 130.33 (C_v), 130.37 (C_h), 133.41 (C_m), 137.44 (C_q), 137.95 (C_u), 151.87 (C_p), 158.00 (C_t), 199.80 (C_n); **EM-FAB $^+$ m/z:** 696[M] $^+$, 561[M-($C_8H_7O_2$)] $^+$, 484 [M-($C_8H_7O_2$)-(C $_6H_5$)] $^+$; **HRMS: Observada (m/z):** 696.1160, **Estimada (m/z):** 696.1152, $C_{31}H_{27}Bi_1FeO_2$

5.5.2 Síntesis de 1-(difenilbismutil)-2-(2'-formilfenoximetil) ferroceno (13)

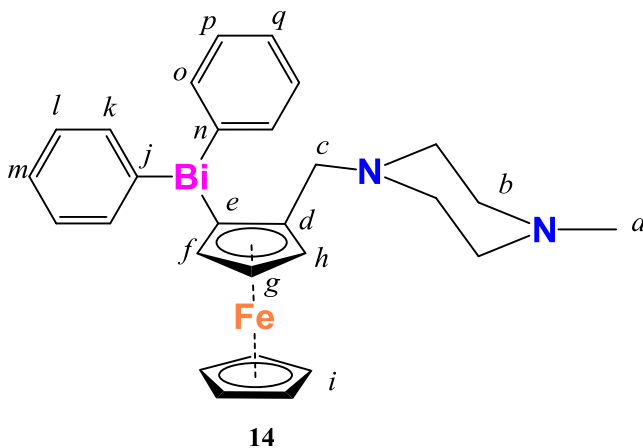
Se colocó 0,1 g (0.1613 mmol) de yoduro de 1-difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonioetil) ferroceno (9), 0.223 g (1.63 mmol) de K_2CO_3 y 0.017 mL (0.1653 mmol) de salicilaldehído en 10 mL de acetonitrilo seco, posteriormente la mezcla se sometió a reflujo por 12 h a 80 °C. El compuesto sintetizado se extrajo, purificó y caracterizó de acuerdo a la metodología general.



Cristales amarillos; **Rendimiento:** 72%; **Fórmula empírica:** $C_{30}H_{25}BiFeO_2$; **Peso molecular:** 682 g/mol; **Punto de fusión:** 174.5-174.9 °C; **IR ($\nu\text{ cm}^{-1}$):** 3057.49, 3010.87 ($\nu_{(C=CH)}$), 2935.80, 2874.87 ($\nu_{(CH)}$), 1678.09 ($\nu_{(C=O)}$), 1472.05 ($\nu_{(CH)}$), 1427.65 ($\nu_{(C=C)}$), 1281.37 ($\nu_{as(C-O-C)}$), 1056.53 ($\nu_{s(C-O-C)}$), 1110.43, 970.86 ($\delta_{(CH)}$), 722.21 ($\pi_{(CH)}$), 483.68 ($\nu_{(Bi-C)}$); **RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz; δ : ppm, *J*: Hz):** 4.03 (*dd*, *J*= 2.42, 1.24, 1H, H_e), 4.16 (*s*, 5H, H_f), 4.41 (*t*, *J*= 2.39, 1H, H_d), 4.51 (*dd*, *J*= 2.45, 1.23, 1H, H_c), 4.82, 4.89 (*sistema AB*, *J*_{AB}= 10.80, 2H, H_g), 6.91 (*dd*, *J*= 8.84, 0.74, 1H, H_m), 6.98 (*tt*, *J*= 7.54, 0.91, 1H, H_k), 7.25 (*m*, 2H, $H_{s,w}$), 7.41 (*m*, 5H, $H_{r,v,i}$), 7.68 (*m*, 1H, H_q), 7.76 (*dd*, *J*= 7.71, 1.84, 1H, H_j), 7.83 (*m*, 2H, H_u), 10.20 (*s*, 1H, H_o); **RMN ^{13}C ($CDCl_3$ 75 MHz; δ : ppm):** 68.81 (C_g), 69.18 (C_f), 72.52 (C_c), 72.89 (C_d), 78.05 (C_e), 87.72 (C_a), 100.11 (C_b), 112.81 (C_m), 120.85 (C_k), 125.02 (C_i), 127.84 (C_s), 128.01 (C_w), 128.37 (C_l), 130.27 (C_r), 130.46 (C_v), 135.77 (C_j), 137.56 (C_u), 138.05 (C_q), 150.68 (C_p), 151.17 (C_r), 160.91 (C_h), 189.63 (C_n); **EM-FAB $^+$ m/z:** 682[M] $^+$, 561[M-($C_7H_5O_2$)] $^+$, 484 [M-($C_7H_5O_2$)-(C_6H_5)] $^+$; **HRMS: Observada (m/z):** 682.1005, **Estimada (m/z):** 682.1008, $C_{30}H_{25}Bi_1FeO_2$

5.5.3 Síntesis de 1-(difenilbismutil)-2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (14)

Se colocó 0,1 g (0.1613 mmol) de yoduro de 1-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamoniometil) ferroceno (9), 0.223 g (1.63 mmol) de K_2CO_3 y 0.018 mL (0.1615 mmol) de *N*-metil piperazina en 10 mL de acetonitrilo seco, posteriormente la mezcla se sometió a reflujo por 72 h a 80 °C. El compuesto sintetizado se extrajo, purificó y caracterizó de acuerdo a la metodología general.

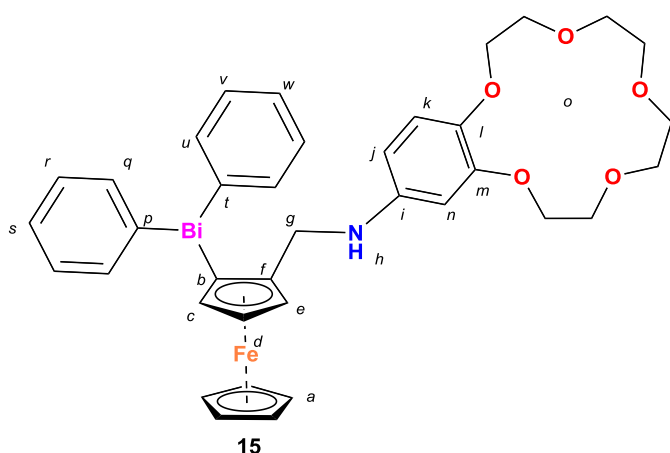


Cristales naranjas; **Rendimiento:** 37%; **Fórmula empírica:** $C_{28}H_{31}BiFeN_2$; **Peso molecular:** 660 g/mol; **Punto de fusión:** 117.9-118.7 °C; **IR ($\nu\text{ cm}^{-1}$):** 3055.62, 2917.98 ($\nu_{(C=CH)}$), 2922.12, 2777.13 ($\nu_{(CH)}\text{ CH}_2$), 1426.54 ($\nu_{(C=C)}$), 1259.63 ($\nu_{(C-N)}$), 1102.82, 1011.68 ($\delta_{(CH)}$), 725.24 ($\pi_{(CH)}$), 445.41 ($\nu_{(Bi-C)}$); **RMN**

1H ($CDCl_3$, 300 MHz; δ : ppm, J : Hz): 1.95 (s, 3H, H_a), 2.16 (m, 8H, H_b), 2.95, 3.67 (sistema AB, $J_{AB} = 12.8$, 1H, H_c), 3.83 (dd, $J = 2.18, 1.36$, 1H, H_h), 3.93 (s, 5H, H_i), 4.17 (m, 2H, H_f, g), 7.82-7.60 (m, 10H, $H_{o, p, q, k, l, m}$); **RMN ^{13}C ($CDCl_3$ 75 MHz; δ : ppm):** 45.97 (C_a), 54.49 (C_b), 60.10 (C_c), 69.07 (C_i), 71.38 (C_g), 72.41 (C_f), 76.91 (C_h), 90.46 (C_d), 100.10 (C_e), 127.35 (C_m), 127.42 (C_q), 129.85 (C_p), 130.13 (C_l), 137.59 (C_o), 138.20 (C_k), 152.42 (C_n), 155.33 (C_j); **EM-FAB $^+$ (m/z):** 660[M] $^+$, 583 [M-(C_6H_5)] $^+$, 561 [M-($C_5H_{11}N_2$)] $^+$, 561 [M-($C_5H_{11}N_2$)-(C_6H_5)] $^+$, 407 [M-($C_5H_{11}N_2$)-2(C_6H_5)] $^+$; **HRMS: Observada (m/z):** 660.1637, **Estimada (m/z):** 660.1641, $C_{28}H_{31}BiFeN_2$

5.5.4 Síntesis de 1-difenilbismutil-2-{{benzo-[b][3,4]-15-corona-5} aminometil} ferroceno(15)

Se colocó 0,2 g (0.3226 mmol) de yoduro de 1-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonio)metil} ferroceno (9), 0.446 g (3.26 mmol) de K_2CO_3 y 0.1826 g (0.645 mmol) de 4'-aminobenzo-15-corona-5 en 25 mL de acetonitrilo seco, posteriormente la mezcla de reacción se sometió a reflujo por 72 h a 80 °C. El compuesto sintetizado se extrajo, purificó y caracterizó de acuerdo a la metodología general.

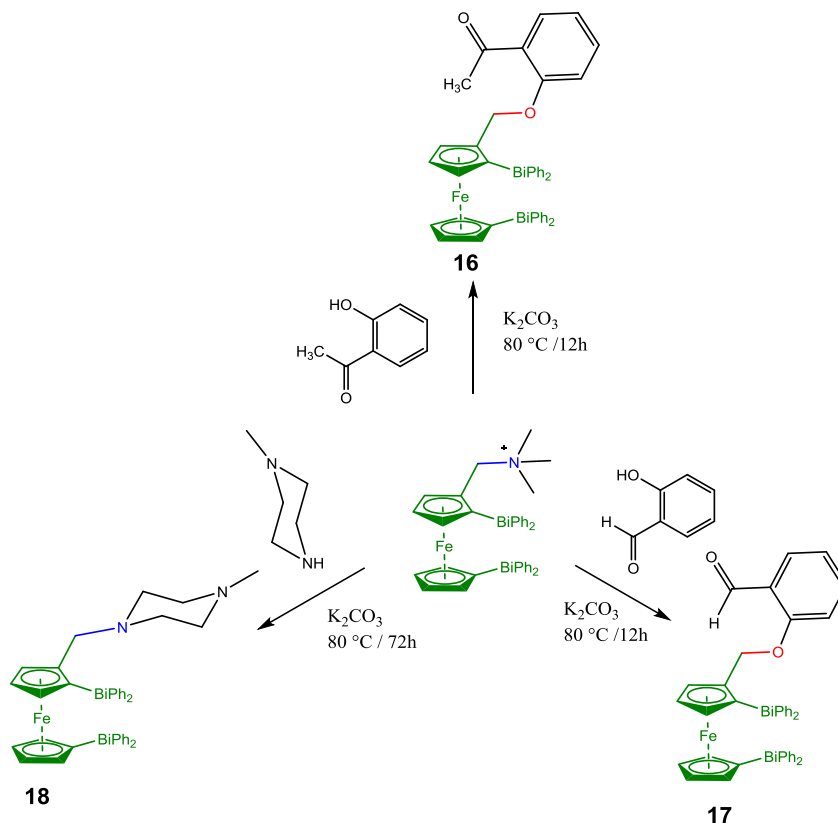


Sólido amarillo; **Rendimiento:** 21%; **Fórmula empírica:** $C_{37}H_{40}BiFeNO_5$; **Peso molecular:** 843 g/mol; **Punto de fusión:** 125.9-126.4 °C; **IR (ν cm^{-1}):** 3385.23 ($\nu_{(C-NH)}$), 3058.62, 3042 ($\nu_{(C=CH)}$), 2922-2853 ($\nu_{(CH)}$ CH₂), 1427.14 ($\nu_{(C=C)}$), 1259.63 ($\nu_{(C-N)}$),

1122.13, 1052.08 ($\nu_{as(C-O-C)}$), 997.23 ($\delta_{(CH)}$), 726.32 ($\pi_{(CH)}$), 444.13 ($\nu_{(Bi-C)}$); **RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ : ppm, J: Hz):** 3.31 (s br, 1H, H_h), 4.07-3.82 (m, 18H, H_g, o), 4.14 (s, 5H, H_a); 4.31 (m, 2H, H_c, e), 4.38 (m, 1H, H_d), 5.78 (d., 1H, H_n), 5.95 (dd, J= 8.5, 2.6, 1H, H_j), 6.71 (d, J= 8.5, 1H, H_k), 7.45-7.28 (m, 6H, H_{q,u,r,v}), 7.85-7.69 (m, 4H, H_{w,s}); **RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz; δ : ppm):** 46.02(C_g), 68.66(C_o), 69.25(C_a), 69.30(C_o), 69.67(C_o), 70.04(C_o), 70.39(C_o), 70.53(C_o), 71.01(C_o), 71.15(C_o), 71.92(C_c), 72.07(C_d), 77.06(C_e), 86.51(C_f), 91.68(C_b), 100.88(C_n), 104.73(C_j), 117.13 (C_k), 127.51(C_s), 127.65(C_w), 130.06(C_v), 130.36(C_r), 131.05(C_i), 137.64(C_q), 137.86(C_u), 143.44(C_i), 151.91(C_i), 154.53(C_p); **EM-DART m/z:** 843[M+H]; **HRMS: Observada(m/z):** 844.21380, **Estimada:** 844.24242, $C_{37}H_{41}Bi_1FeO_5$

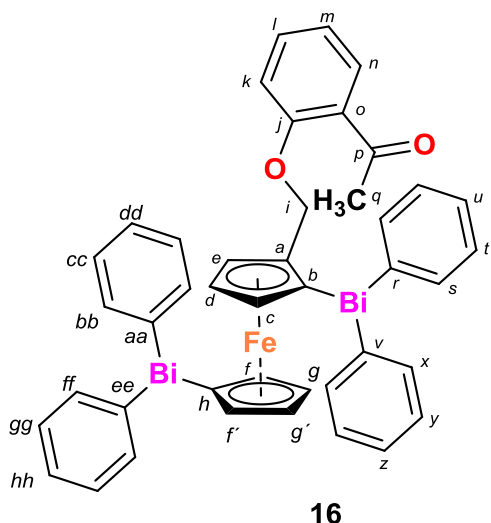
5.6 Compuestos ferrocenil-bismutínicos-1,1'-2-trisustituídos con sustituyente derivado de ferroceno conteniendo la fracción $-CH_2XR$ ($X = N, O$)

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno (N_2), se depositó una relación 1: 1: 10 de la sal de yoduro de 1,1'-[bis-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonioetil) ferroceno (10): sustituyente de interés (N-metil piperazina, salicilaldehído o 2-hidroxi-acetofenona): K_2CO_3 y 10 mL de acetonitrilo seco. El sistema de reacción se dejó en agitación y reflujo por 12-72 h a 80 °C y seguida por cromatografía de capa fina (CCF), La reacción se terminó con agua destilada y se extrajo con diclorometano, la fase orgánica fue secada con Na_2SO_4 , la purificación se hizo por cromatografía en columna sobre sílica 230:400 como fase estacionaria y una mezcla de diclorometano: acetona 4:1 como eluyente, los compuestos sintetizados se caracterizaron mediante RMN, Masas FAB+, HRMS, IR y DRX de monocristal.



5.6.1 Síntesis de 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(2'-acetofenoximetil)ferroceno (16)

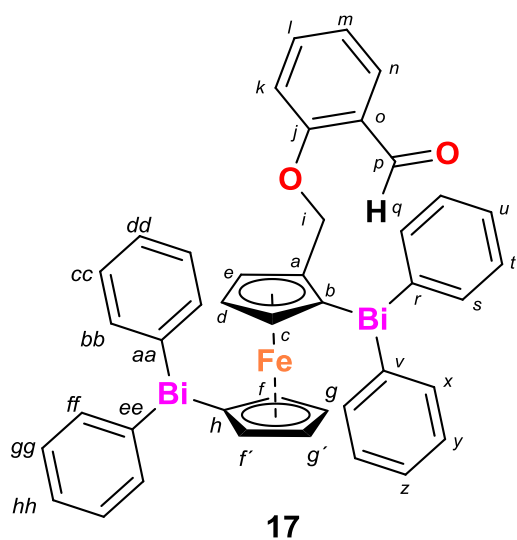
Se colocó 0,1 g (0.1018mmol) de yoduro de 1,1'-[bis-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonio)metil]ferroceno (10): 0.1406 g (1.018 mmol) de K₂CO₃ y 0.018 mL (0.1527 mmol) de 2-hidroxi-acetofenona en 10 mL de acetonitrilo seco, posteriormente la mezcla de reacción se sometió a reflujo por 12 h a 80 °C. El compuesto sintetizado se extrajo, purificó y caracterizó de acuerdo a la metodología general.



Cristales naranjas; **Rendimiento:** 68%;
Fórmula empírica: C₄₁H₃₆Bi₂FeO₂; **Peso molecular:** 1058 g/mol; **Punto de fusión:** 178.1-178.7 °C; **IR (ν cm⁻¹):** 3057.44, 3000.11 (ν(C=CH)), 2928.62 (ν(CH)), 1671.16 (ν(C=O)), 1474.18 (ν(CH)), 1428.12 (ν(C=C)), 1229.03 (ν_{as}(C-O-C)), 1125.12 (ν_s(C-O-C)), 1126.22, 976.41 (δ(CH)), 722.68 (π(CH)), 443.50 (ν(Bi-C)); **RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm, J: Hz):** 2.27 (s, 3H, H_q), 4.02 (dd, J=2.4, 1.2, 1H, H_e), 4.11-4.07 (m, 2H, H_g, g'), 4.17 (td, J=2.4, 1.1, 1H, H_i), 4.24 (t, J=2.4, 1H, H_d), 4.33 (td, J= 2.3, 1.1, 1H, H_f), 4.41 (dd, J=2.4, 1.2, 1H, H_c), 4.58, 4.75 (sistema AB, J_{AB}= 10.6, 1H, H_i), 6.77 (dd, J= 8.5, 1H, H_k), 6.95 (td, J= 7.5, 0.9, 1H, H_m); 7.41-7.29 (m, 13H, H_l, u, t, y, z, hh, gg, cc, bb), 7.65 (dd, J=7.5, 1.9, 1H, H_n), 7.82-7.68 (m, 8H, H_s, z, ff, bb); **RMN ¹³C (CDCl₃ 75 MHz; δ: ppm):** 32.19 (C_q), 69.23 (C_i), 73.17 (C_f), 73.25 (C_{f'}), 73.35 (C_c), 73.90 (C_d), 76.87 (C_g), 77.36 (C_{g'}), 78.15 (C_e), 84.66 (C_h), 87.75 (C_a), 100.11 (C_b), 112.96 (C_k), 120.75 (C_m), 127.81 (C_u), 127.97 (C_z), 128.14 (C_{dd}), 128.45 (C_{hh}), 130.35 (C_t), 130.38 (C_y), 130.44 (C_{cc}), 130.47 (C_{gg}), 133.49 (C_o), 137.57 (C_s), 137.67 (C_x), 137.97 (C_{bb}), 138.19 (C_{ff}), 150.37 (C_r), 150.45 (C_v), 153.34 (C_{aa}), 153.40 (C_{ee}), 158.06 (C_j), 199.87 (C_p); **EM-FAB⁺ m/z:** 1058 [M]⁺, 923 [M-(C₈H₇O₂)]⁺; **HRMS: Observada (m/z):** 1058.1666, **Estimada (m/z):** 1058.1672, C₄₃H₃₆Bi₂FeO₂

5.6.2 Síntesis de 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(2'-formilfenoximetil)ferroceno (17)

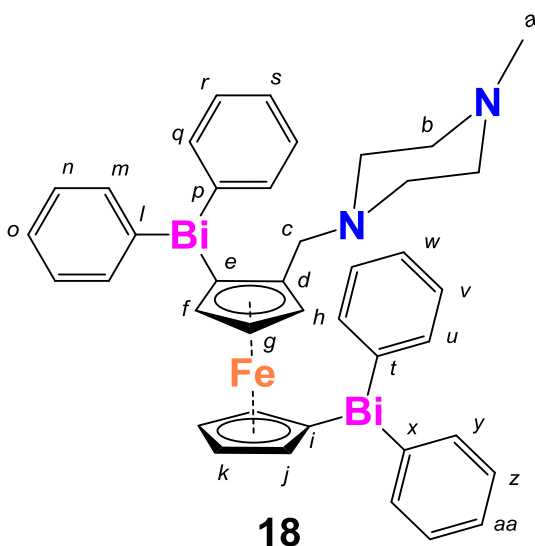
Se colocó 0,1 g (0.1018 mmol) de yoduro de 1,1'-[bis-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonioetil) ferroceno (10), 0.1406 g (1.018 mmol) de K_2CO_3 y 0.018 mL (0.1527 mmol) de salicilaldehído en 10 mL de acetonitrilo seco, posteriormente la mezcla de reacción se sometió a reflujo por 12 h a 80 °C. El compuesto sintetizado se extrajo, purificó y caracterizó de acuerdo a la metodología general.



Cristales naranjas; **Rendimiento:** 56%;
Fórmula empírica: $C_{42}H_{34}Bi_2FeO_2$; **Peso molecular:** 1044 g/mol; **Punto de fusión:** 169.7.8-170-2 °C; **IR** (ν cm^{-1}): 3056.89 ($\nu_{(C=CH)}$), 2922.48, 2852.15 ($\nu_{(CH)}$), 1682.60 ($\nu_{(C=O)}$), 1474.00 ($\nu_{(CH)}$), 1427.53 ($\nu_{(C=C)}$), 1281.83 ($\nu_{as(C-O-C)}$), 1055.84 ($\nu_{s(C-O-C)}$), 1055.82, 995.30 ($\delta_{(CH)}$), 722.07 ($\pi_{(CH)}$), 442.44 ($\nu_{(Bi-C)}$); **RMN 1H** ($CDCl_3$, 300 MHz; δ : ppm, *J*: Hz): 4.00 (*dd*, *J*= 2.38, 1.22, 1H, H_e), 4.12-4.10 (*m*, 1H, H_d), 4.16-4.13 (*m*, 1H, H_g), 4.25-4.21 (*m*, 2H, $H_{f, g'}$), 4.37 (*td*, *J*= 2.40, 1H, H_c), 4.39 (*dd*, *J*= 2.37, 1H, H_f), 4.57, 4.68 (*sistema AB*, J_{AB} = 10.77, 1H, H_i), 6.76 (*d*, *J*= 8.44, 1H, H_k), 6.96 (*t*, *J*= 7.38, 1H, H_m), 7.29-7.41 (*m*, 13H, $H_{l, u, t, u, z, hh, gg, cc, dd}$), 7.65-7.59 (*m*, 1H, H_n), 7.68-7.87 (*m*, 8H, $H_{s, z, ff, bb}$), 10,11 (*s*, 1H, H_q); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 75 MHz; δ : ppm): 68.56 (C_i), 73.13 (C_c), 73.16 (C_f), 73.29 ($C_{f'}$), 76.75 ($C_{g'}$), 76.92 (C_g), 77.23 (C_d), 78.28 (C_e), 87.57 (C_a), 99.98 (C_b), 102.95 (C_h), 112.72 (C_k), 120.69 (C_m), 124.82 (C_o), 127.69 (C_u), 127.82 (C_z), 127.97 (C_{dd}), 128.19 (C_{hh}), 128.25 (C_l), 130.20 (C_t), 130.26 (C_y), 130.30 ($C_{cc, gg}$), 135.55 (C_n), 137.39 (C_s), 137.52 (C_x), 137.85 (C_{bb}), 138.03 (C_{ff}), 152.13 (C_r), 152.28 (C_v), 153.32 (C_{aa}), 153.35 (C_{ee}), 160.67 (C_j), 189.46 (C_p); **EM-FAB $^+$ m/z (%)**: 1022[M] $^+$, 945 [$M-(C_7H_5O_2)$] $^+$; **HRMS: Observada (m/z)**: 1044.1531, **Estimada (m/z)**: 1044.1516, $C_{42}H_{34}Bi_2FeO_2$

5.6.3 Síntesis de 1,1'-bis(difenilbismutil)-[2-(4'-metilpiperazinometil)ferroceno (18)

Se colocó 0,1 g (0.1018 mmol) de yoduro de 1,1'-[bis-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonio metil) ferroceno (10), 0.1406 g (1.018mmol) de K_2CO_3 y 0.018 mL (0.16 mmol) de *N*-metil piperazina en 10 mL de acetonitrilo seco, posteriormente la mezcla de reacción se sometió a reflujo por 72 h a 80 °C. El compuesto sintetizado se extrajo, purificó y caracterizó de acuerdo a la metodología general.

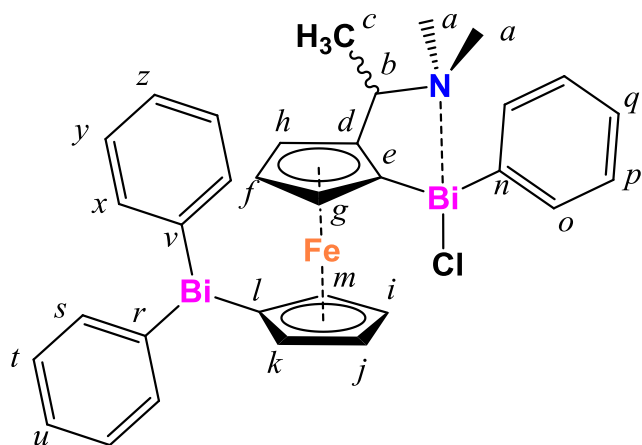


Cristales naranjas; **Rendimiento:** 51%; **Fórmula empírica:** $C_{40}H_{40}Bi_2FeN_2$; **Peso molecular:** 1022 g/mol; **Punto de fusión:** 142.3 °C; **IR ($\nu\text{ cm}^{-1}$):** 3056.41, 2929.45 ($\nu_{(C=CH)}$), 2873.45, 2793.28 ($\nu_{(CH)}\text{ CH}_2$), 1427.33 ($\nu_{(C=C)}$), 1218.79 ($\nu_{(C-N)}$), 1112.17, 1010.41 ($\delta_{(CH)}$), 722.10 ($\pi_{(CH)}$), 442.72 ($\nu_{(Bi-C)}$); **RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz; δ : ppm, *J*: Hz):** 1.95 (s, 3H, H_a), 2.03 (m, 8H, H_a), 2.77, 3.56 (sistema AB, $J_{AB} = 12.8$, 1H, H_c), 3.84 (dd, $J = 2.4, 1.2$,

1H, H_h), 3.88 (dt, $J = 2.2, 1.1$, 1H, H_k), 3.92 (dt, $J = 2.3, 1.1$, 1H, H_k), 4.00-3.97 (m, 2H, $H_{g,i}$), 4.10 (dd, $J = 2.3, 1.2$, 1H, H_f), 4.16 (td, $J = 2.3, 1.1$, 1H, H_j), 7.38-7.22 (m, 12H, H_w, aa, r, n, v, z), 7.79-7.60 (m, 8H, $H_{q,m,u,y}$); **RMN ^{13}C ($CDCl_3$ 75 MHz; δ : ppm):** 45.94 (C_a), 53.93 (C_b), 54.46 (C_c), 60.09 (C_g), 71.95 (C_g), 73.16 (C_f), 73.50 (C_j), 73.70 (C_j), 76.27 (C_k), 77.36 (C_h), 77.50 (C_k), 85.74 (C_i), 90.61 (C_d), 100.07 (C_e), 127.36 (C_s), 127.58 (C_o), 127.64 (C_w), 127.78 (C_{aa}), 130.05 (C_r), 130.14 (C_n), 130.23 (C_v), 130.24 (C_z), 137.52 (C_q), 137.66 (C_m), 138.00 (C_u), 138.32 (C_y), 152.37 (C_p), 152.66 (C_i), 153.56 (C_t), 155.37 (C_x); **EM-FAB $^+$ m/z:** 1022 [M] $^+$, 945 [$M-(C_6H_5)$] $^+$, 923 [$M-(C_5H_{11}N_2)$] $^+$, 769 [$M-(C_5H_{11}N_2)-2(C_6H_5)$] $^+$, 692 [$M-(C_5H_{11}N_2)-3(C_6H_5)$] $^+$, 615 [$M-(C_5H_{11}N_2)-4(C_6H_5)$] $^+$; 406 [$M-(C_5H_{11}N_2)-4(C_6H_5)-Bi$] $^+$, 198 [$M-(C_5H_{11}N_2)-4(C_6H_5)-2(Bi)$] $^+$; **HRMS: Observada(m/z):** 1022.2161, **Estimada (m/z):** 1022.2149, $C_{40}H_{40}Bi_2FeN_2$

5.6.4 1-(cloro-fenilbismutil)-1'-difenilbismutil-2-[N, N-dimetilaminoetil] ferroceno (19)

La síntesis de este compuesto se obtuvo como subproducto de la reacción en la obtención del compuesto 1,1'-bis-(difenilbismutil)-2-[(N,N-dimetilaminoetil) ferroceno (8), la cual se cristalizó en hexano-cloroformo 4:1 y se caracterizó mediante RMN, DRX de monocristal.

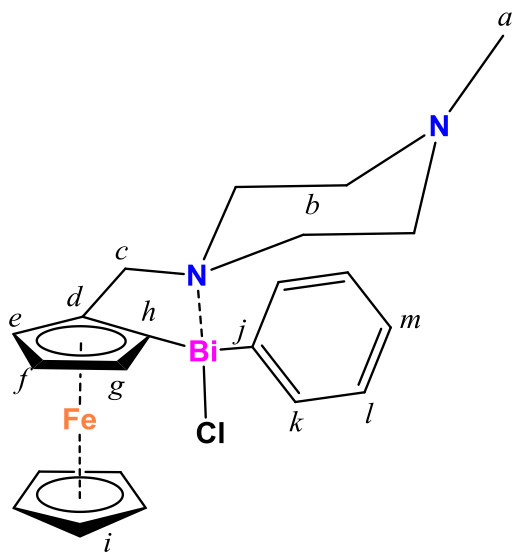


Cristales naranjas; **Fórmula empírica:** C₃₂H₃₂Bi₂ClFeN; **Peso molecular:** 939.87 g/mol; **RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz; δ: ppm):** 1.00 (*d*, *J*= 6.74, 3H, H_b), 1.55 (*s*, 6H, H_a), 2.53 (*s*, 3H, H_a), 4.07-4.401 (*m*, 1H, H_f), 4.16-4.09 (*m*, 1H, H_b), 4.27- 4.20 (*m*, 2H, H_h, g), 4.43- 4.35 (*m*, 3H, H_{m, i, j}), 4.71-4.65 (*m*, 1H, H_k), 7.41- 7.29 (*m*, 8H, H_{t, y, z, u,}

q), 7.52 (*t*, *J*= 7.19, 2H, H_p), 7.83 (*dd*, *J*= 7.04, 2.36, 4H, H_{s, x}), 8.21 (*d*, *J*= 7.32, 2H, H_o); **RMN ¹³C (CDCl₃ 75 MHz; δ: ppm):** 29.82 (C_c), 45.94 (C_a), 53.93 (C_b), 60.09 (C_h), 71.95 (C_g), 73.16 (C_f), 73.50 (C_j), 73.70 (C_i), 76.27 (C_k), 77.501 (C_h), 85.71 (C_m), 90.61 (C_d), 90.28 (C_l), 100.07 (C_e), 127.36 (C_s), 127.58 (C_o), 127.77 (C_x), 130.05 (C_y), 130.14 (C_t), 130.23 (C_p), 137.52 (C_z), 137.66 (C_u), 138.32 (C_q), 152.37 (C_r), 152.66 (C_l), 155.37 (C_n).

5.6.5 cloro-fenil-2-[(4'-metilpiperazinometil)ferrocen-1-il] bismutina (20)

La síntesis de este compuesto, se obtuvo como subproducto de la reacción en la obtención del compuesto 1-(difenilbismutil)-2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (14), la cual se cristalizó en hexano-cloroformo 4:1 y se caracterizó mediante RMN, DRX de monocristal.



Cristales amarillos; **Fórmula empírica:** $C_{22}H_{26}BiClFeN_2$; **Peso molecular:** 618.74 g/mol; **RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz; δ : ppm):** 2.18 (s, 3H, H_a), 2.56 – 2.23 (m, 8H, H_b), 3.17, 3.64 (sistema AB, $J_{AB}=14.5$, 2H, H_c), 4.25 (s, 5H, H_i), 4.43.- 4.34 (m, 1H, H_f), 4.58 – 4.49 (m, 1H, H_e), 7.34 (t, $J=7.51$, 1H, H_m), 7.51 (t, $J=7.5$, 2H, H_l), 8.18 (d, $J=7.39$, 2H, H_k); **RMN- ^{13}C ($CDCl_3$ 75 MHz; δ : ppm):** 29.72 (C_a), 45.78 (C_b), 69.03 (C_c), 69.85

(C_i), 69.93 (C_d), 70.16 (C_e), 72.79 (C_f), 75.96 (C_g), 96.32 (C_d), 106.39 (C_h), 128.77 (C_m), 131.28 (C_i), 137.32 (C_k), 176.48 (C_j); **EM-FAB $^+$ m/z:** 618 [M] $^+$, 583 [$M-Cl$] $^+$, 520 [$M-(C_5H_{11}N_2)$] $^+$, 506 [$M-(Cl-(C_6H_5))$] $^+$, 485 [$M-(Cl)-(C_5H_{11}N_2)$] $^+$, 407 [$M-(Cl)-(C_5H_{11}N_2)-(C_6H_5)$] $^+$.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. *Tris-ferrocenil bismutina (1)*

El compuesto **1** se sintetizó a través de una monolitación usando *t*-BuLi, seguida de una reacción de transmetalación empleando BiCl₃ en relación 1:3 (ferrocenil- litio: BiCl₃). En espectrometría de masas FAB⁺ se observó el ion molecular en 764 [M]⁺, así como las pérdidas sucesivas de los grupos ferrocenílicos enlazados al bismuto (**A5**), mediante RMN-¹H se observó un patrón característico del ferroceno mono sustituido, con una señal simple en 4.0 ppm que integra para 5H seguido de dos señales múltiples en 4.18 ppm (H_b) y 4.36 ppm (H_c) (**A1**). En el espectro RMN-¹³C (**A2**), muestra el desplazamiento químico del átomo de carbono enlazado al átomo de Bi en 82.99 ppm debido al efecto del bismuto. La asignación de señales de los espectros de RMN se completó haciendo uso de los espectros bidimensionales HMBC (**A3**) y HSQC (**A4**) para correlacionar las respectivas señales.

La estructura molecular del compuesto **1** fue confirmada a través de análisis estructural por DRX de monocristal que se muestra en la **Figura 15**. La *Tris-ferrocenil bismutina 1* cristalizó en una celda trigonal (**Figura 14**), grupo espacial R3c (161), el bismuto presenta una geometría trigonal cuyo ángulo promedio C(1)-Bi(1)-C(1) es de 92.7(2)°, la unidad asimétrica es de 1/3 el resto de la molécula se genera mediante un eje de rotación propio C₃, además de un eje de rotación de tornillo 3₁, esto genera quiralidad helicoidal con un parámetro de Flack= -0.028(17), que surge en este caso por la orientación del ferroceno ya que en el átomo del metal reside un eje C₃, que relaciona los tres ferrocenos sustituyentes en una conformación tipo hélice. El cristal contiene los isómeros M helicoidal y P helicoidal con respecto a la helicidad zurda o diestra de los anillos aromáticos a lo largo del eje C₃, como también se encuentra, por ejemplo, en el cristal de [2-(CHO)C₆H₄]₃Sb.⁷⁰

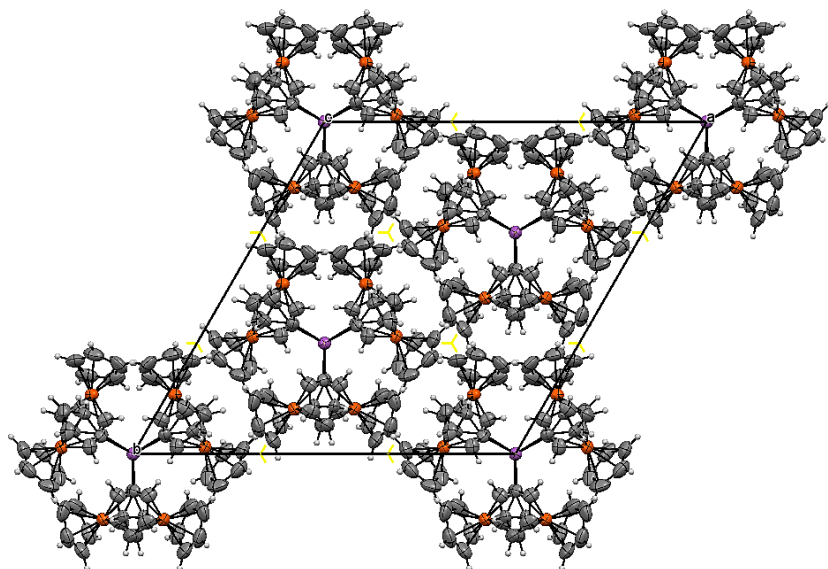


Figura 14. Celda unidad de la tris-ferrocenil bismutina 1

La distancia C(1)-Bi(1) es de 2.224(10) Å lo cual es más corta que en el enlace C-Bi cuya distancia promedio es de 2.259(3) Å, para el caso de la Ph_3Bi ,⁷¹ esto indica una mayor interacción $p\pi-d\pi$ entre el Bi y el carbono del Cp del ferroceno. No se observan interacciones inter- ni intramoleculares significativas (**Figura 15**).

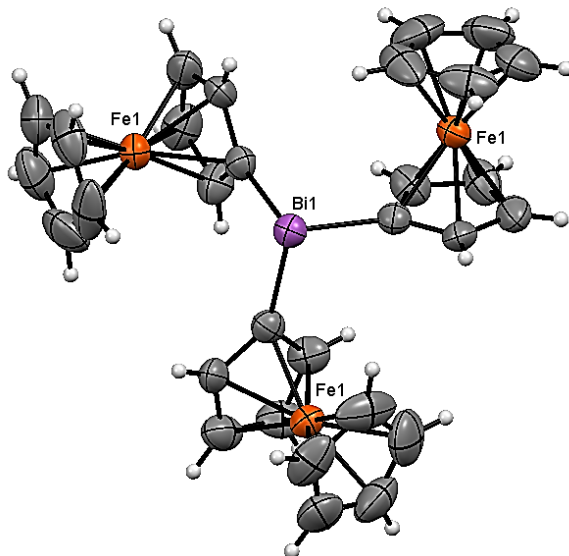


Figura 15. Dibujo ORTEP de la tris-ferrocenil bismutina (1).Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad

Fórmula química	C ₃₀ H ₂₇ Bi Fe ₃
Peso molecular	764.04
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	R3c
Dimensiones de la celda unidad	a = 19.145 Å, α = 90 ° b = 19.145 Å, β = 90 ° c = 12.039 Å, γ = 120 °
Volumen (Å³)	3821.5
Z	6
D_{cal} (g/cm³)	1.992
μ (mm⁻¹)	8.578
F(000)	2208
Tamaño del cristal (mm)	0.322 x 0.21 x 0.128
GOF	0.970
R1 [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0611
R	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0626

Tabla 1. Datos cristalográficos de la tris (ferrocenil) bismutina (1)

6.2. Estudio dinámico del enlace de coordinación hipervalente N··Bi mediante RMN-¹H a temperatura variable de los compuestos 2-5 y 20

6.2.1. Cloro-fenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (2) y difenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (4)

El compuesto **2**, se obtuvo con un rendimiento de 35%. Esta molécula posee metaloquiralidad en el bismuto además, de quiralidad planar en el ferroceno, lo cual genera 4 diasterómeros (**Figura 16**). La caracterización mediante espectroscopia de RMN se logró la asignación de las señales a los correspondientes protones (anexos) y carbonos, para todos los compuestos sintetizados en este trabajo, para lo cual se hizo uso de espectros de RMN- bidimensionales (anexos). La caracterización de este compuesto se hizo mediante RMN-¹H, ¹³C, HSQC, HMBC (**A6-A9**), espectrometría de masas FAB⁺, HRMS (**A10**) y la estructura molecular por DRX- de monocristal.

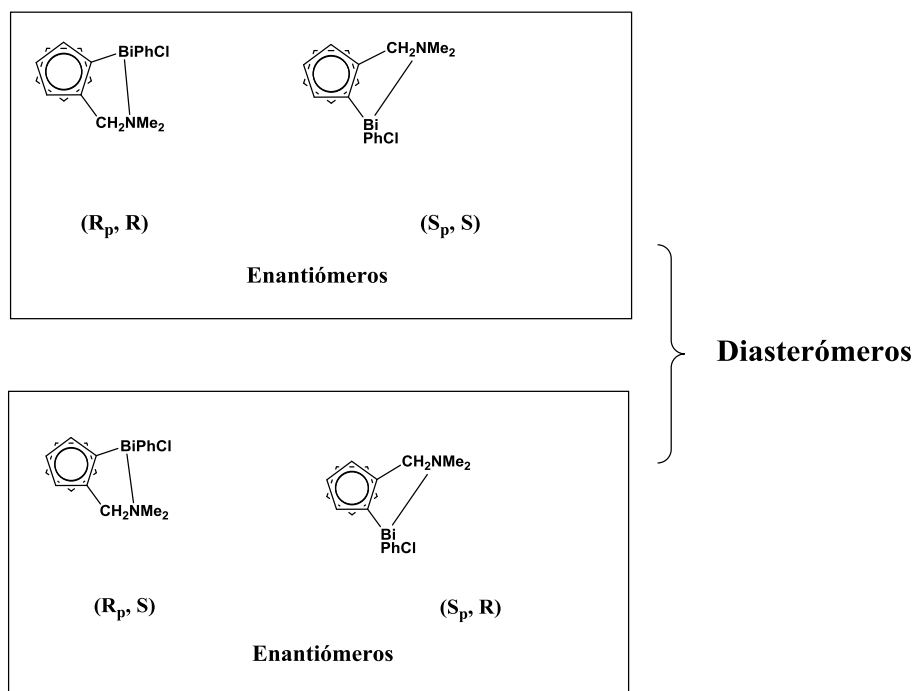
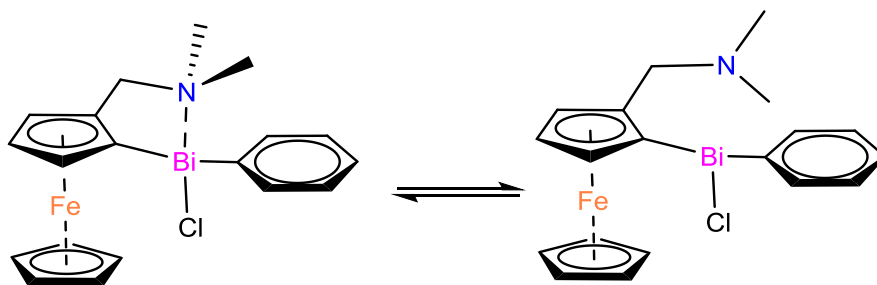


Figura 16. Posibles diasterómeros debido a la presencia de dos centros quirales

El análisis mediante espectrometría de masas FAB⁺ mostró la presencia del ion molecular [M]⁺563 (m/z), junto con los fragmentos correspondiente a las pérdidas sucesivas de los sustituyentes enlazados al bismuto.

La caracterización mediante RMN-¹H, mostró que los protones del CH₂ son diastereotópicos, por lo que se observan las señales características para un sistema de espines AB, con un desplazamiento químico en 3.14, 3.74 (J_{AB} = 14.2, 2H). La diastereotopicidad de los protones CH₂, ha sido observada también en otros compuestos de coordinación que contienen ligandos ferrocénlicos-1,2-disustituidos lo cual, es una consecuencia de la asimetría del anillo Cp del ferroceno (quiralidad planar).^{8, 72} La señal de los protones del grupo NMe₂ fueron observados a 21 °C como dos señales simples muy anchas, que mediante un análisis dinámico a temperatura variable en un rango de -10 °C--+50 °C con RMN-¹H (**Figura 17**). Se observó que a -10 °C se distinguen claramente dos señales simples para los dos CH₃ del grupo NMe₂ y a +50 °C se observa como una señal simple; este comportamiento indica la existencia del enlace de coordinación hipervalente N··Bi seguida de la disociación de esta interacción hipervalente y de la inversión como vértice el átomo de N. además esta estructura, no presenta inversión en el centro Bi indicado por la coalescencia de las señales de los protones metilenos, esto indica que se requiere más energía para producirse una inversión con centro en el Bi. Este tipo de interacción genera compuestos hipervalentes del tipo 10-Bi-5



Esquema 12. Equilibrio en la formación del enlace hipervalente N··Bi para el compuesto 2

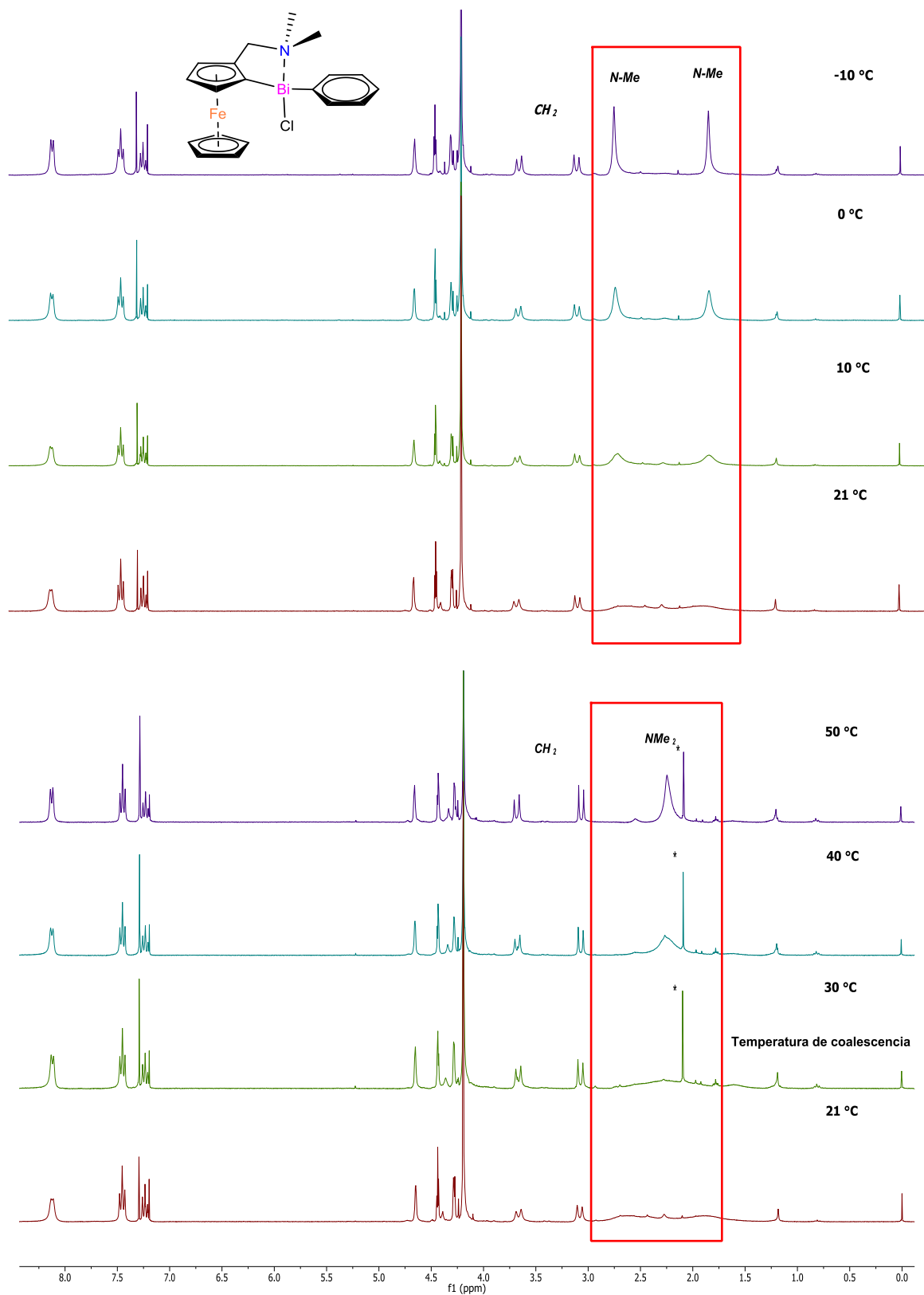


Figura 17. Espectro de RMN-1H (300 MHz-CDCl₃) para el compuesto (2) a temperatura variable (-10 °C–+50 °C)(* impureza)

El proceso dinámico mostrado en RMN-¹H se debe a la existencia del enlace de coordinación hipervalente N···Bi, y haciendo uso de estos datos obtenidos en RMN se pueden evaluar parámetros termodinámicos que gobiernan el equilibrio químico de la existencia y no existencia del enlace de coordinación hipervalente (equilibrio mostrado en el **Esquema 12**). Usando la ecuación de Gutowsky-Holm.^{54a-54b}

$$\Delta G^\ddagger = aT \left[9.972 + \log \left(\frac{T_c}{k_c} \right) \right];$$

Donde T_c = la temperatura a la cual dos picos emergen de uno (temperatura de coalescencia)

$$a = 4.575 \times 10^{-3} \text{ kcal/mol}$$

$$K_c = \frac{\pi \Delta \nu}{\sqrt{2}} = 2.22 \Delta \nu; \text{ La velocidad de intercambio}$$

Para el compuesto **2** la temperatura de coalescencia $T_c = 303.15 \text{ K}$ y $\Delta \nu = 268.53 \text{ Hz}$ (a 263.15 K), usando la ecuación anterior el valor de $\Delta G^\ddagger = 13.92 \text{ kcal/mol}$ (esta es una estimación inicial) de la energía de la barrera de activación.

En el caso de la difenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina **4** también se hizo un estudio dinámico mediante RMN-¹H a temperatura variable $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ - $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 18**) donde no se observó ningún cambio en contraste con compuesto **2**. Los protones del grupo NMe_2 permanecen invariables con una señal simple en 1.95 ppm (s, 6H). con este hecho se puede afirmar que el compuesto no presenta interacción hipervalente N···Bi, a diferencia de compuestos similares con Sb^{73} o en el caso de los compuestos con $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NMe}_2$ con Bi^{54} , los cuales si presentan esta interacción hipervalente tipo 10-Bi-4.

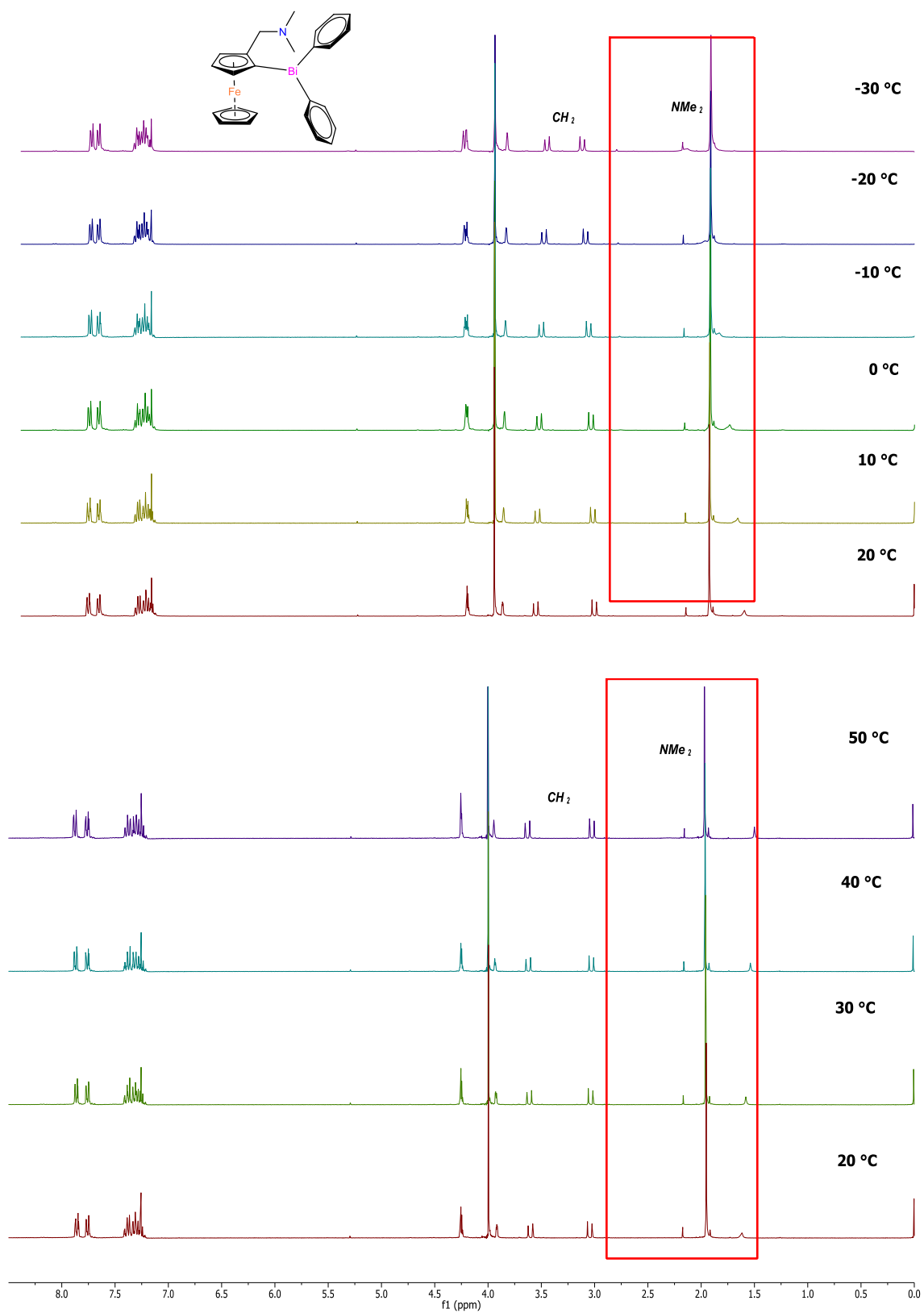


Figura 18. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz- CDCl_3) para el compuesto (4) a temperatura variable ($-30\text{ }^\circ\text{C}$ – $+50\text{ }^\circ\text{C}$)

El compuesto **2** posee una geometría de pseudo-bipirámide trigonal distorsionada (*see-saw*). El análisis estructural mediante DRX de monocristal para la cloro-fenil-2-(*N,N*-dimetilamino) ferrocen-1-il] bismutina **2**, revela la quiralidad del bismuto, debido a que presenta todos sus sustituyentes diferentes además, de un enlace de coordinación hipervalente $N\cdots Bi$, para dar lugar a la formación de un compuesto hipervalente con centro en el Bi, donde los átomos de carbono C(2) y C(14) ocupan el plano ecuatorial con un ángulo de $95.5(2)^\circ$. Las posiciones apicales de la pseudo-bipirámide trigonal está ocupada por los átomos de N(1) y Cl(1) con un ángulo de $162.7(1)^\circ$. El par de electrones libre se considera que ocupa la posición ecuatorial restante (**Figura 19**). La distancia intramolecular N(1)-Bi(1) es de $2.658(4) \text{ \AA}$, es más larga que la suma de los radios covalentes (2.14 \AA),⁵² pero más corta que la suma de los radios de Van der Waals (3.66 \AA). Con estos datos se confirma la formación del enlace de coordinación intramolecular hipervalente $N\cdots Bi$.

El compuesto **4** no muestra la interacción hipervalente $N\cdots Bi$ como reportó previamente nuestro grupo de investigación.⁷ Este compuesto posee quiralidad planar como consecuencia de la presencia del ferroceno-1,2-disustituido. En la **Tabla 2** se describe la información cristalográfica para los compuestos **2** y **4**.

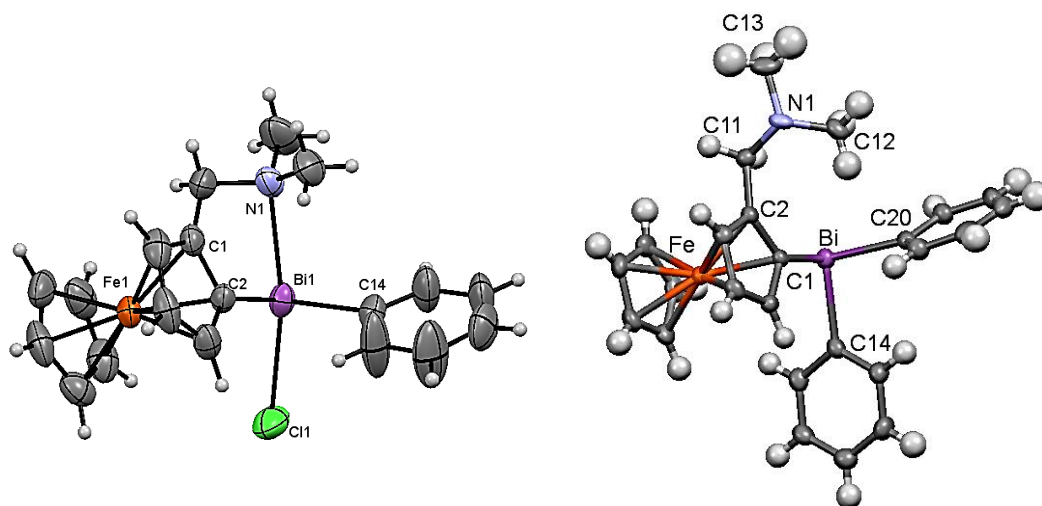


Figura 19. Dibujo ORTEP de la cloro-fenil-2-[(*N,N*-dimetilaminometil) ferrocen-1-il] bismutina **2** y difenil-2-[(*N,N*-dimetilaminometil) ferrocen-1-il] bismutina (**4**). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad

Compuesto	2	4
Fórmula química	C ₁₉ H ₂₀ Bi ₁ Fe ₁ Cl ₁ N ₁	C ₂₅ H ₂₆ Bi ₁ Fe ₁ N ₁
Peso molecular	563.05	605.30
Temperatura	293(2) K	298 K
λ	0.71073 Å	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.2980(13) Å, α = 100.511(4) b = 10.1552 (15) Å, β = 91.254(4) ° c = 11.4067(15) Å, γ = 92.187(5) °	a = 7.7016(6) Å, α = 69.9620(1) b = 10.4550(8) Å, β = 82.6140(1) ° c = 14.6901(12) Å, γ = 3.7520(1) °
Volumen (Å ³)	944.0 (2)	1099.36(15)
Z	2	2
D _{cal} (g/cm ³)	1.988	1.829
M (mm ⁻¹)	8.578 mm ⁻¹	8.662
GOF	0.997	0.856
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0338	0.0517

Tabla 2. Información cristalográfica de 2 y 4

La diferencia ($\Delta d = 0.023$ Å) entre la distancia del enlace Bi-C_{FC} del compuesto **2** y **4** se debe al efecto electroatractor del cloro y al efecto retrodonador del ferroceno, que induce que esta distancia sea más corta para el compuesto **2** (**Tabla 5**) además, este efecto también influye en la formación del enlace Bi \cdots N.

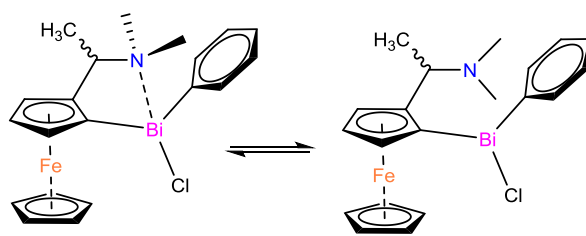
6.2.2. Cloro-fenil-2-[(N, N-dimetilaminoetil) ferrocen-1-il] bismutina (3) y difenil-2-(N,N-dimetilaminoetil)ferrocen-1-il] bismutina (5)

La síntesis de las organobismutinas **3** y **5** se hizo a partir de una mezcla racémica de la N,N-dimetilaminoetil ferroceno (amina de Ügi)²² mediante una reacción de *orto*-metalación y posterior reacción de transmetalación con el compuesto bismutínico correspondiente (PhBiCl₂ y Ph₂BiCl respectivamente).

El compuesto **3** posee tres centros estereogénicos diferentes lo cual genera: quiralidad planar, debido a la presencia de un ferroceno 1,2-disustituido, quiralidad central en el sustituyente y metaloquiralidad en el bismuto. La presencia de estos centros estereogénicos nos lleva a considerar la presencia de 2^3 diastereoisómeros. La caracterización del compuesto **3** mediante espectrometría de masas FAB⁺ mostró la presencia del ion molecular 577 [M]⁺ (m/z), junto con los fragmentos correspondiente a las pérdidas sucesivas de los sustituyentes enlazados al bismuto, y fue confirmada su composición mediante FAB⁺-HRMS.

Considerando la presencia del enlace hipervalente N··Bi en el compuesto **2** se hizo el estudio dinámico del compuesto **3** mediante RMN-¹H, a temperaturas variables entre -30°C-+50°C (**Figura 20**) en CDCl₃. Las señales de los protones correspondientes al grupo NMe₂, se observaron a una temperatura de -20 °C como dos señales simples anchas, mientras que a -30 °C se observan como dos señales simples a δ (ppm) 1.57, 2.59 que integran para 3H cada una, en contraste con lo observado a +50 °C, donde se observaron como una señal simple en 1.54 ppm. Las demás señales permanecen sin cambios. Esta observación indica la existencia del enlace de coordinación hipervalente N··Bi, seguida de la disociación de este enlace de coordinación hipervalente y una inversión en el átomo de N, por esta razón se observa como una sola señal ancha. Sin embargo, no se presenta epimerización en el centro Bi indicado por la coalescencia de las demás señales, lo cual indica que se requiere más energía para producirse una inversión con centro en el Bi.

Usando la ecuación de Gutowsky-Holm ^{54a-54b} se calcula la energía de activación ΔG^\ddagger , Para la el compuesto **3** la temperatura de coalescencia $T_c= 313.15$ K y $\Delta\nu= 306.88$ Hz (a 243.15 K), usando estos datos $\Delta G^\ddagger = 14.31$ kcal/mol (esta es una estimación inicial) la energía de la barrera de activación.



3

Esquema 13. Equilibrio en la formación del enlace hipervalente N··Bi para el compuesto 3

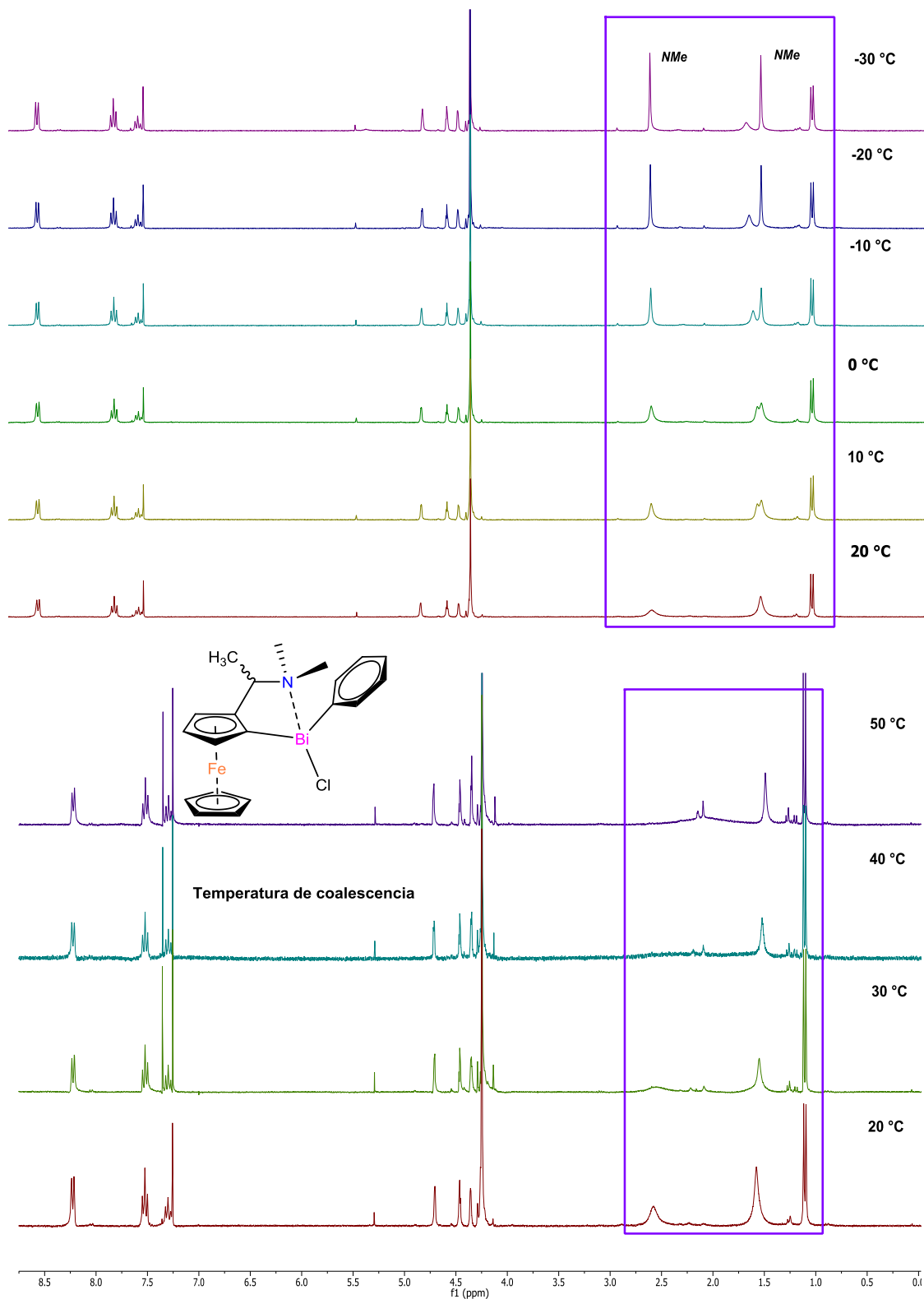


Figura 20. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz- CDCl_3) para el compuesto (3) a temperatura variable ($-30\text{ }^\circ\text{C}$ – $+50\text{ }^\circ\text{C}$)

La difenil-2-[(*N,N*-dimetilaminoetil)ferrocen-1-il] bismutina **5**, se obtuvo con un rendimiento de 28 % como una mezcla de diastereoisómeros debido a que este compuesto posee quiralidad planar en el ferroceno y quiralidad central en el sustituyente R, además de que el reactivo de partida es una mezcla racémica de *N,N*-dimetilaminoetilferroceno. El compuesto se separó mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) y se halló una relación de diastereoisómeros de 33.37: 66.63 con tiempos de retención de 3.825 y 9.970 minutos respectivamente, esto es evidente al observar el espectro de RMN-¹H (CDCl₃-20 °C), donde se observan dos señales dobles para el grupo CH₃ (δ (ppm) 1.05, 1.13 y dos señales simples para el grupo NMe₂ (δ (ppm) 1.79, 1.80), sin embargo, se observa una señal simple ancho a δ (ppm) 1.55.

El análisis del compuesto **5**, mediante RMN-¹H (CDCl₃) a diferentes temperaturas, en un rango de -40 °C-+50 °C, mostró un cambio en el desplazamiento químico de la señal simple presente en 1.55 ppm, la cual a una temperatura de -40 °C se hace un singulete bien definido a un desplazamiento 1.75 (ppm), y a una temperatura de +50 °C se mantienen invariables las señales como se muestra en la **Figura 21**, esta observación hace que podamos concluir que a baja temperatura (-30 °C) no existe un enlace de coordinación hipervalente N \cdots Bi, por lo tanto se espera que en difracción de rayos X de monocristal no se observe este tipo de enlace, ya que la energía cinética del sistema disminuye en estado sólido. El resto de las señales permanecen invariables lo que indica que no hay ningún cambio de configuración en el resto de la molécula.

En comparación los compuestos **3** y **5** muestran un comportamiento similar que los compuestos **2** y **4** en el análisis dinámico del enlace de coordinación hipervalente N \cdots Bi mediante RMN-¹H.

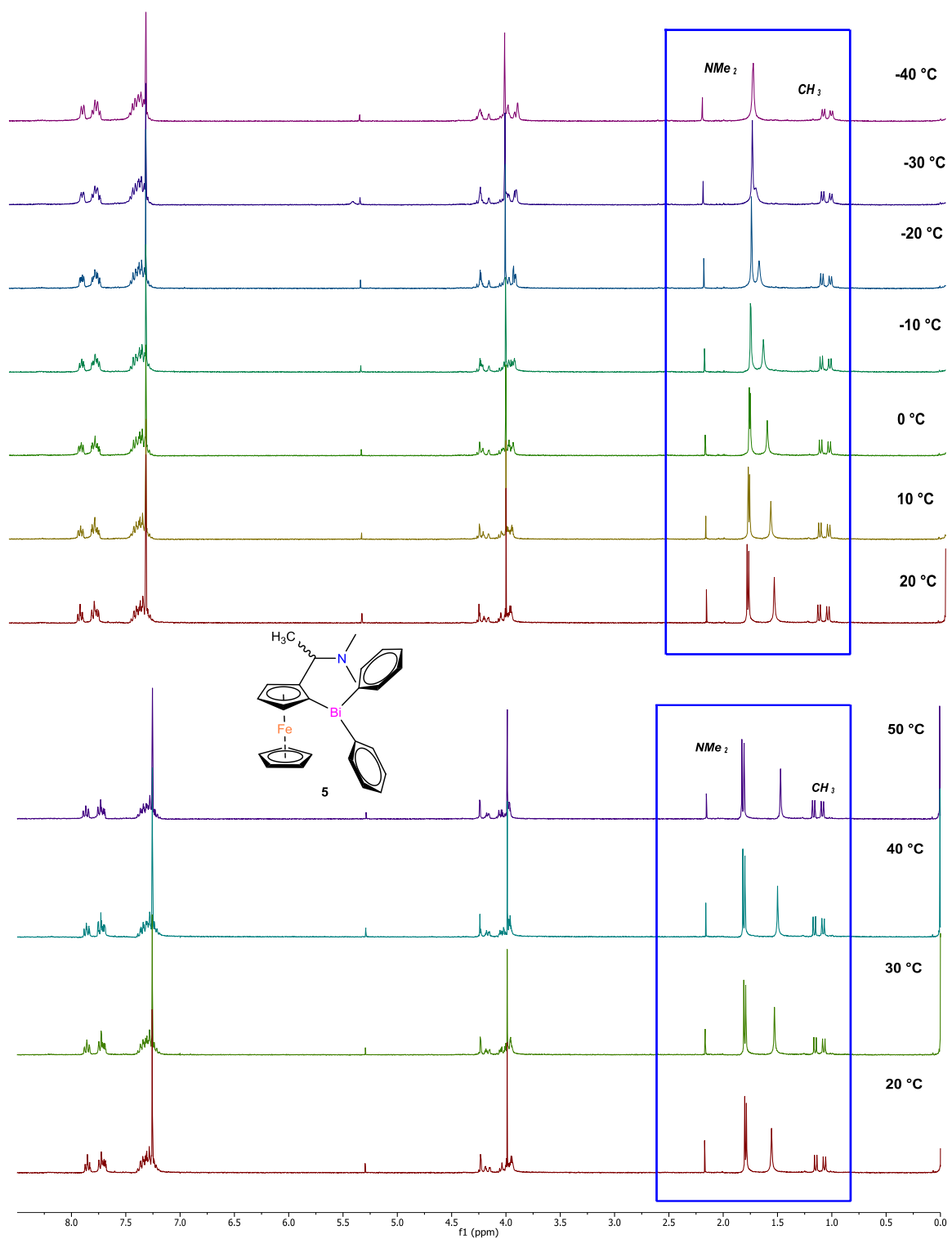


Figura 21. Espectro de RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) para el compuesto (5) a temperatura variable (-30 °C – +50 °C)

La caracterización de la cloro-fenil-2-[(*N,N*-dimetilaminoetil) ferrocen-1-il] bismutina (**3**) mediante DRX de monocristal, muestra como primera medida la metaloquiralidad del bismuto y el enlace de coordinación hipervalente N···Bi.

El centro del bismuto tiene una configuración de pseudo bipirámide trigonal donde los átomos de carbono C(2) y C(15) ocupan el plano ecuatorial con un ángulo de 95.9(6) °, las posiciones apicales de la pseudo-bipirámide trigonal están ocupadas por los átomos de N(1) y Cl(1) con un ángulo de 160.8(4)°, el par de electrones libre se considera que ocupa la posición ecuatorial restante (**Figura 22**).

La distancia intramolecular N(1)-Bi(1) es de 2.70(2) Å, es más larga que la suma de los radios covalentes (2.14 Å), pero más corta que la suma de los radios de Van der Waals (3.66 Å). Esto confirma la formación del enlace de coordinación intramolecular hipervalente N-Bi.

La estructura posee un eje de tornillo 2₁, con grupo espacial P2₁2₁2₁, lo cual indica la presencia de centros quirales, con un sistema cristalino ortorrómbico como se muestra en la información cristalográfica (**Tabla 3**), la estructura no muestra interacciones intra- ni inter- moleculares significativas (**Figura 22**).

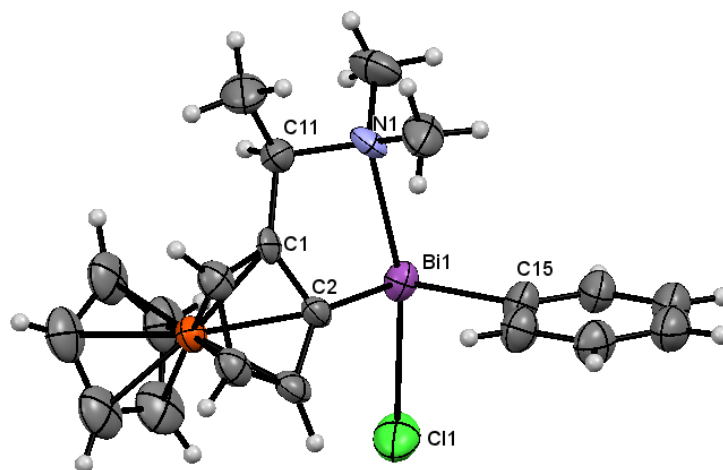


Figura 22. Dibujo ORTEP de la cloro-fenil-2-[(*N,N*-dimetilaminoetil) ferrocen-1-il] bismutina (3). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad

Compuesto	3
Fórmula química	C ₂₀ H ₂₃ Bi ₁ Fe ₁ Cl ₁ N ₁
Peso molecular	577.67
Temperatura	298(2) K
λ	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
Dimensiones de la celda unidad	a = 8.8561(4) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 11.0690(4) Å, $\beta = 90^\circ$ c = 19.8591(9) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen (Å³)	1946.75(14)
Z	4
D_{cal} (g/cm³)	1.971
μ (mm⁻¹)	9.910
GOF	0.997
R₁[I>2σ(I)]	0.0657

Tabla 3. Información cristalográfica para (3)

6.2.3. 1-(difenilbismutil)-2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (14) 1-cloro-fenil-2-[(4-metilpiperazinometil) ferrocen-1-il] bismutina (20).

La síntesis de las ferrocenil bismutinas **14** y **20** se obtuvo a partir de la sal yoduro de 1-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonioetil) ferroceno (9), en medio básico con la *N*-metil piperazina en acetonitrilo a reflujo (80 °C) por 72 h.

El compuesto **20** se obtuvo como subproducto de esta reacción, el cual cristalizó en una relación de disolventes 4:1 hexano: cloroformo. El compuesto **20** posee quiralidad planar, debido a la presencia de un ferroceno-1,2-disustituido y metaloquiralidad en el Bi. La presencia de estos centros estereogénicos nos lleva a considerar la existencia dos diastereoisómeros (**Figura 16**). La caracterización se realizó mediante espectrometría de masas FAB⁺ mostró la presencia del ion molecular 618 [M]⁺ (m/z), junto con los fragmentos correspondientes a las pérdidas

sucesivas de los sustituyentes en 618 [M-Cl]⁺, 485 [M-Cl-(C₅H₁₁N₂)]⁺, 405 [M-Cl-(C₅H₁₁N₂)-(C₆H₅)]⁺. (Anexos **A99**)

Considerando la presencia del enlace de coordinación hipervalente N··Bi en el compuesto **20**, se hizo el estudio de la estructura mediante RMN-¹H, a temperaturas variables entre -30-+50 °C (**Figura 23**) en CDCl₃. Las señales de los protones correspondientes al grupo CH₃ de la piperazina, se observaron a una temperatura de +25 °C como una señal simple en 2.19 ppm, seguida de una señal múltiple ancha en un rango de desplazamiento químico 2.27-2.43 ppm correspondiente a los CH₂ del ciclo de la piperazina. Mientras que a +50 °C se observa invariable la señal simple del CH₃ en δ (ppm) 2.19 que integra para 3H y a +50 °C, las señales de los protones del grupo CH₂ de la piperazina se observan como dos grupos de señales múltiples en 2.27 ppm y en 2.43 ppm. Las demás señales permanecen sin cambios. Una observación relevante del compuesto **20** en contraste con el compuesto **2** es que el desplazamiento químico y desdoblamiento de las señales de los protones de ferroceno, fenilo y CH₂ son muy similares (**Figura 24**). Estas observaciones indican la existencia del enlace de coordinación hipervalente N··Bi. Sin embargo, no se presenta epimerización en el centro Bi debido a que no variaron las demás señales, lo cual indicaría que se requiere más energía para producir una inversión con centro en el Bi. La formación del enlace hipervalente genera una estructura hipervalente del tipo 10-Bi-4

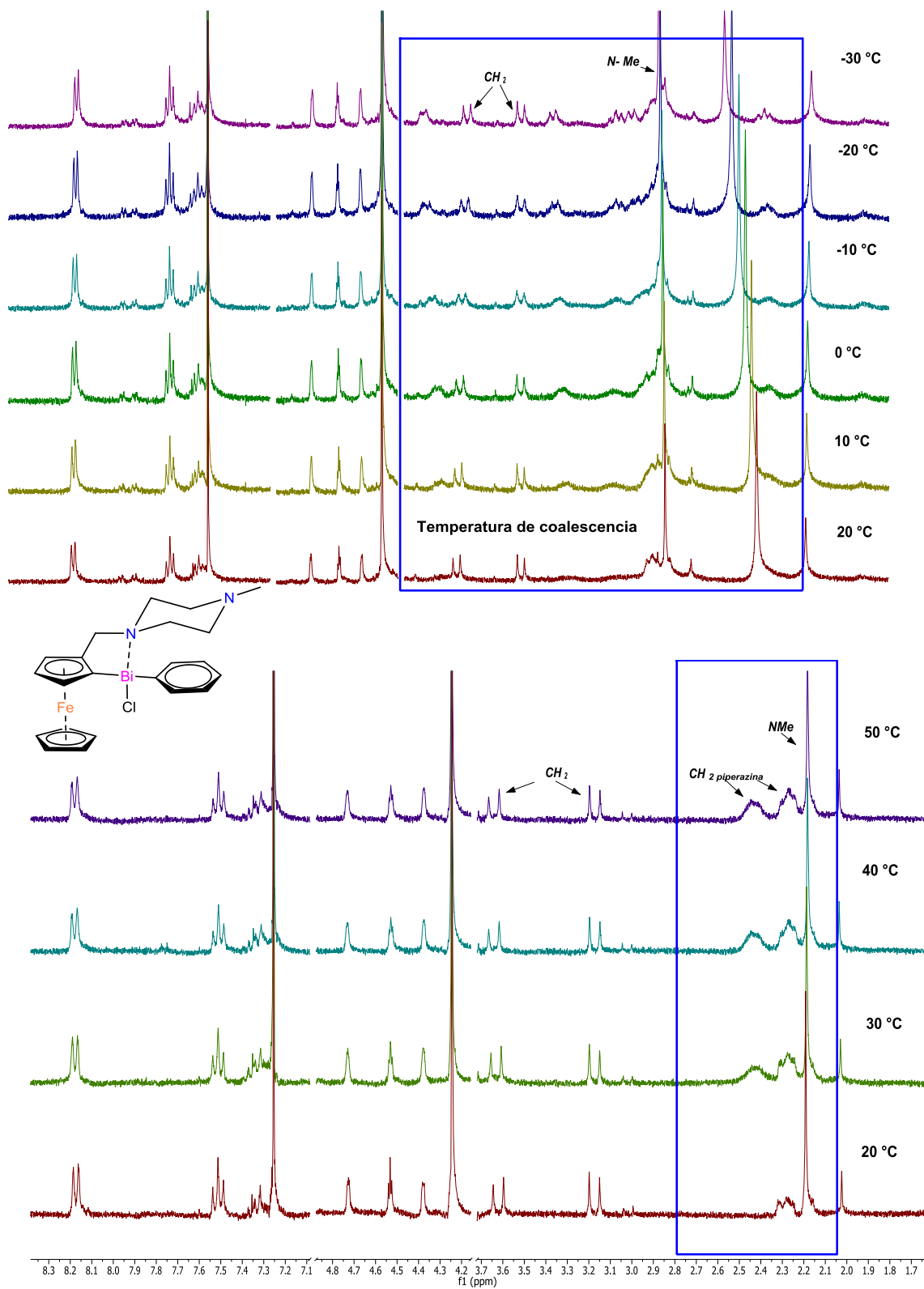


Figura 23. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz- CDCl_3) para el compuesto (20) a temperatura variable ($-30\text{ }^\circ\text{C}$ – $+50\text{ }^\circ\text{C}$)

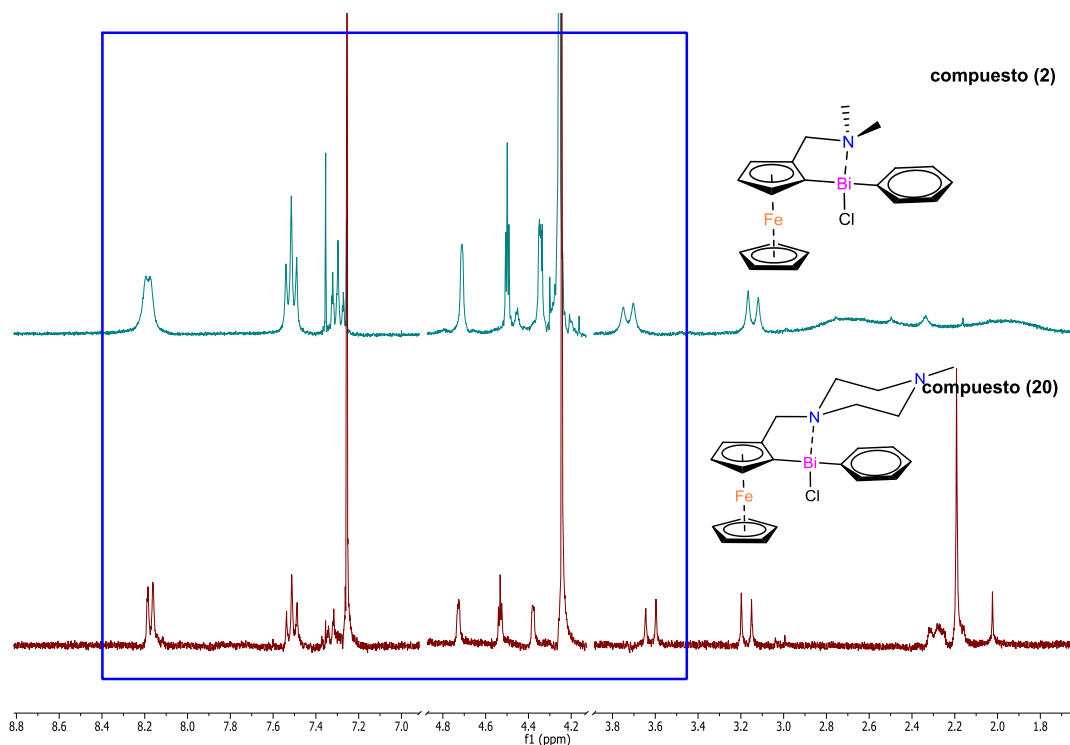


Figura 24. Comparación de los espectros de RMN-¹H de los compuestos (2) y (20)

Para el caso de la difenil-2-[(4'-metilpiperazinometil)ferrocen-1-il] bismutina **14**, también se estudió el compuesto mediante RMN-¹H a temperatura variable -30 °C- +50 °C (**Figura 25**) donde se observó un comportamiento similar para los protones CH₂ metílicos como en el caso del compuesto **20**. Los protones del grupo piperazina no muestran un cambio significativo en las señales en el intervalo de desplazamiento químico 2.02-2.26 a alta temperatura, a baja temperatura se puede observar la diferenciación de los protones axiales y ecuatoriales de la piperazina debido a que la forma más estable de esta es la configuración tipo silla, los protones CH₃ no presenta ningún cambio al igual que las demás señales. Esto indica que el compuesto no presenta interacción hipervalente N···Bi en este rango de temperatura

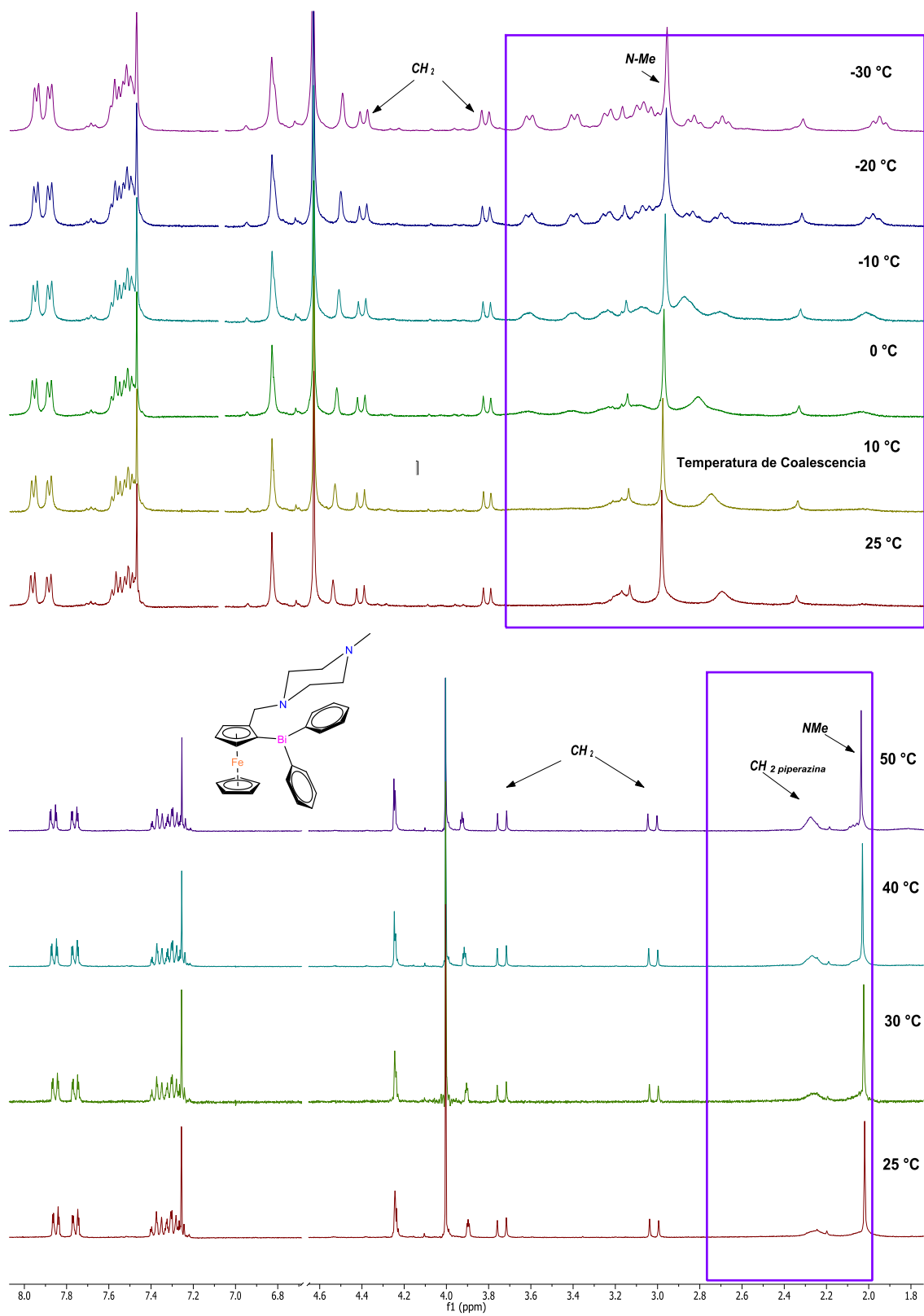


Figura 25. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz- CDCl_3) para el compuesto (14) a temperatura variable ($-30\text{ }^\circ\text{C}$ – $+50\text{ }^\circ\text{C}$)

Es de notar la similitud en el desplazamiento químico y desdoblamiento de las señales del ferroceno, fenilo y CH₂ entre los compuestos **4** y **14** como se muestra en la **Figura 26** lo que indica que el cambio del sustituyente NMe₂ por la piperazina, no influye en el ambiente químico de la molécula y por lo tanto las aseveraciones hechas en el compuesto **4** son aplicables en el compuesto **14**.

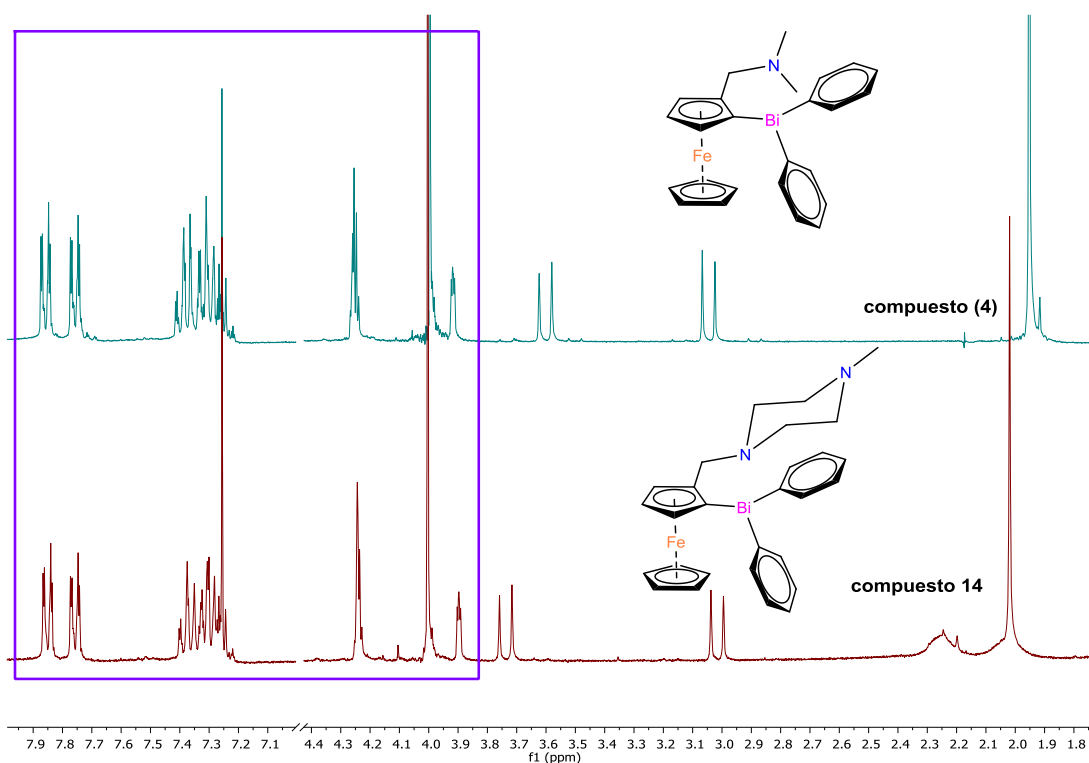


Figura 26. Comparación de los espectros de RMN-¹H de los compuestos (4) y (14)

La caracterización mediante DRX de monocristal de la cloro-fenil-2-[(4'-metilpiperazinometil) ferrocen-1-il] bismutina (**20**), muestra como primera medida la metaloquiralidad del bismuto y el enlace de coordinación hipervalente N··Bi.

El centro del bismuto tiene una configuración de pseudo bipirámide trigonal donde los átomos de carbono C(2) y C(19) ocupan el plano ecuatorial con un ángulo de 96.3(3)°, las posiciones apicales de la pseudo-bipirámide trigonal están ocupadas por los átomos de N(12) y Cl(1) con un ángulo de 161.3(1) Å. El par de electrones

libre se considera que ocupa la posición ecuatorial restante (**Figura 27**). La distancia intramolecular N(12)-Bi(1) es de 2.709(5) Å, es más larga que la suma de los radios covalentes (2.14 Å) pero, más corta que la suma de los radios de Van der Waals (3.66 Å). Esto confirma la formación del enlace de coordinación intramolecular hipervalente N \cdots Bi.

La estructura posee centros de inversión, lo cual indica la presencia de centros quirales, con el grupo puntual $P\bar{1}$ (2), con un sistema cristalino triclinico como se muestra en la información cristalográfica (**Tabla 4**), la estructura no muestra interacciones intra- ni inter- moleculares significativas, además contiene cloroformo en su estructura molecular cristalina. El sustituyente *N*-metil piperazina muestra una estructura con conformación de silla la cual se puede observar en la **Figura 27**.

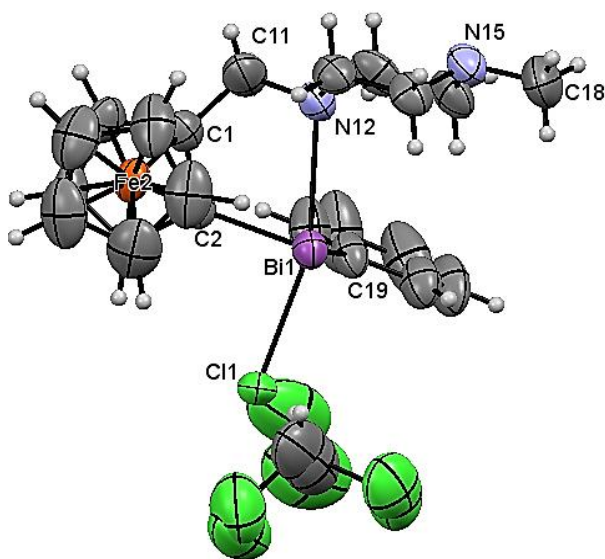


Figura 27. Dibujo ORTEP de la cloro-fenil-2-[(4'-metilpiperazinometil) ferrocen-1-il] bismutina (20). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad

Compuesto	20
Fórmula química	C ₂₃ H ₂₇ Bi ₁ Fe ₁ Cl ₄ N ₂
Peso molecular	738.09
Temperatura	298(2) K
λ	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (2)
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.786(2) Å, α = 72.011(5) ° b = 11.839(3) Å, β = 72.764(9) ° c = 13.113(3) Å, γ = 69.886(6) °
Volumen (Å ³)	1325.8(5)
Z	2
D _{cal} (g/cm ³)	1.849
μ (mm ⁻¹)	7.591
GOF	1.075
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0411

Tabla 4. Información cristalográfica para la cloro-fenil-2-[(4'-metilpiperazinometil) ferrocen-1-il] bismutina (20).

El análisis de la existencia del enlace de coordinación hipervalente N-Bi de los compuestos **2**, **3**, **4**, **20** se puede analizar desde el punto de vista de las distancias de enlace N-Bi y de los factores que hacen que se formen este tipo de interacciones. A continuación se muestra la **Tabla 5** con los valores de distancias y ángulos de enlace de los compuestos **2**, **3**, **4** y **20**.

Compuesto (2)		Compuesto (3)	
Distancia (Å)			
Bi(1) – N(1)	2.658(4)	Bi(1) – N(1)	2.70(2)
Bi(1)-C(2) (Fc)	2.199(5)	Bi(1) – C(2) (Fc)	2.19(2)
Bi(1) – C(14) (Ph)	2.250(5)	Bi(1) – C(15) (Ph)	2.27(2)
Bi(1) – Cl(1)	2.622(2)	Bi(1) – Cl(1)	2.63(6)
C(1) – C(11)	1.495(9)	C(1) – C(11)	1.52(2)
Ángulos (°)			
Cl(1) – Bi(1) – N(1)	162.7(1)	Cl(1) – Bi(1) – N(1)	160.8(4)
Cl(1) – Bi(1) – C(2)	92.0(1)	Cl(1) – Bi(1) – C(2)	90.6(5)
Cl(1) – Bi(1) – C(14)	90.6(1)	Cl(1) – Bi(1) – C(15)	91.8(5)
C(2) – Bi(1) – C(14)	95.5(2)	C(2) – Bi(1) – C(15)	95.9(6)

Compuesto (4)		Compuesto (20)	
Distancia (Å)			
Bi(1) – N(1)	4.526(5)	Bi(1) – N(12)	2.709(5)
Bi(1) – C(1) (Fc)	2.222(4)	Bi(1) – C(19) (Fc)	2.259(8)
Bi(1) – C(14) (Ph)	2.252(5)	Bi(1) – C(2) (Ph)	2.204
Bi(1) – C(20) (Ph)	2.246(4)	Bi(1) – Cl(1)	2.702(2)
C(2) – C(11)	1.503(6)	C(1) – C(11)	1.50(1)
Ángulos (°)			
--	--	Cl(1) – Bi(1) – N(12)	161.3 (1)
C(1) – Bi(1) – C(14)	93.11(14)	Cl(1) – Bi(1) – C(2)	89.4(2)
C(20) – Bi(1) – C(14)	95.49(15)	Cl(1) – Bi(1) – C(19)	91.5(2)
C(1) – Bi(1) – C(14)	93.1(2)	C(2) – Bi(1) – C(19)	96.3 (3)

Tabla 5. Comparación de distancias y ángulos de enlace de los compuestos 2, 4, 7 y 20

En contraste los compuestos **2**, **3** y **20** para el cual el nitrógeno de la cadena sustituyente se coordina intramolecularmente al centro metálico en su estado sólido, dando como resultado la formación del enlace de coordinación hipervalente $N \cdots Bi$, y los compuestos **4**, **5** y **14** no presentan este enlace de coordinación hipervalente $N \cdots Bi$, por lo que se considera que el volumen y efecto electrónico de los otros sustituyentes del $Bi(Ph_2)$ en las moléculas **4**, **5** y **14** evitan la formación de una interacción coordinativa $N \cdots Bi$ en el estado sólido o en solución.

Los espectros de RMN- 1H a temperatura variable de las triorganobismutinas **4**, **7** y **14** indican una falta de coordinación de nitrógeno al bismuto y si sucede es un proceso rápido de coordinación-disociación en solución incluso menor a $-40^\circ C$. Este comportamiento puede ser causado por el hecho de que los dos sustituyentes fenilo no aumentan efectivamente la acidez de Lewis del centro metálico Bi en comparación con los compuestos **2**, **3** y **20** que tienen como sustituyente el Cl. Un comportamiento similar se observó en otros compuestos organobismutínicos reportados previamente.⁵⁸

Las organobismutinas quirales exhiben en estado sólido una fuerte coordinación intramolecular $N \cdots Bi$ establecida en el enlace Bi-Cl. Las distancias del enlace N-Bi

no exhiben grandes diferencias, lo que indica que el segundo sustituyente no influye considerablemente en la longitud del enlace coordinativo. Los espectros de RMN-¹H a temperatura ambiente de todos los compuestos muestran un sistema tipo AB para los protones de metileno lo que indica la quiralidad planar del ferroceno.

La formación del enlace de coordinación hipervalente N··Bi en los compuestos **2**, **3** y **20**, dan paso a la formación de compuestos hipervalentes del tipo 10-Bi-4 con una conformación de pseudo bpirámide trigonal.

6.3 1,1'-(difenilbismutil)-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferroceno (6), 1'-(difenilbismutil)-1-[(N,N-dimetilaminometil)ferroceno (7) y 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-[(N,N-dimetilaminoetil)ferroceno (8)

La síntesis de los compuestos **6**, **7** y **8**, se obtiene mediante una dilutación usando ⁿBuLi y TMEDA, seguida de una transmetalación usando BiPh₂Cl, se obtuvieron rendimientos de 37 %, 17 % y 34 % respectivamente. La caracterización de estos compuestos se hizo mediante IR-ATR, RMN ¹H, ¹³C, COSY, HSQC, HMBC (**A19**, **A21**, **A23-A26**, **A28-A31**) espectrometría de masas FAB⁺ y FAB⁺HRMS (**A22**, **A27**, **A32**).

Estas organobismutinas son solubles en solventes orgánicos polares, siendo insolubles en agua, son estables a condiciones ambientales y funden sin descomposición, en infrarrojo muestran las vibraciones correspondientes al enlace C-Bi a 440 cm⁻¹. La caracterización mediante espectrometría de masas FAB⁺ presentan los picos correspondientes a los iones moleculares junto con los fragmentos de las diferentes entidades orgánicas. En general el patrón de fragmentación de estos compuestos es similar.

En RMN-¹H para el compuesto **5** se observó una señal simple bien definida en 1.84 (s, 6H) para el grupo NMe₂. Además, los protones CH₂ se observan como un sistema

AB en 2.83, 3.43 ($J_{AB}= 12.9, 2H$). Los protones correspondientes a los anillos Cp del ferroceno todos se observan magnéticamente diferentes en un desplazamiento químico entre 4-5 ppm esto debido a la pérdida de simetría del ferroceno. Para el compuesto **6** la señal correspondiente al grupo NMe_2 se observa como una señal simple en 2.12 (s, 6H) y los protones CH_2 , se observaron como un sistema homotópico lo que hace que se muestren como una señal simple en 3.09 (s, 2H). Las señales de los protones del ferroceno se observaron en un desplazamiento químico entre 4-5 ppm, mostrando cuatro sistemas de señales, lo cual indica poseen equivalencia magnética en este compuesto.

El compuesto **8** posee quiralidad planar en el ferroceno y quiralidad central en la cadena sustituyente R. Este compuesto se obtuvo como una mezcla de diastereoisómeros, de los cuales se logró aislar uno de ellos, para obtener una caracterización completa mediante RMN. En el espectro de protones se observó una señal doble en 1.07 (d, $J= 6.65, 3H$) correspondiente a los protones del CH_3 . La señal correspondiente al grupo NMe_2 se observó como un singulete bien definido en 1.79 (s, 6H). Las señales de los protones del ferroceno se observaron entre 4-4.5 ppm.

El 1-(cloro, fenilbismutil)-1'-difenilbismutil-2-[*N,N*-dimetilaminoetil] ferroceno (**19**) se recristalizó en hexano: cloroformo (1:1) como un subproducto, lo cual posiblemente se formó *in situ*.⁶⁸ Se logró caracterizar mediante DRX de monocristal el **19 (Figura 28)**, el cual posee tres tipos de quiralidad: quiralidad planar en el ferroceno, quiralidad central en el sustituyente R ($R= CHCH_3NMe_2$), y metaloquiralidad en el Bi. La **Tabla 7** muestra los datos cristalográficos del compuesto **19**.

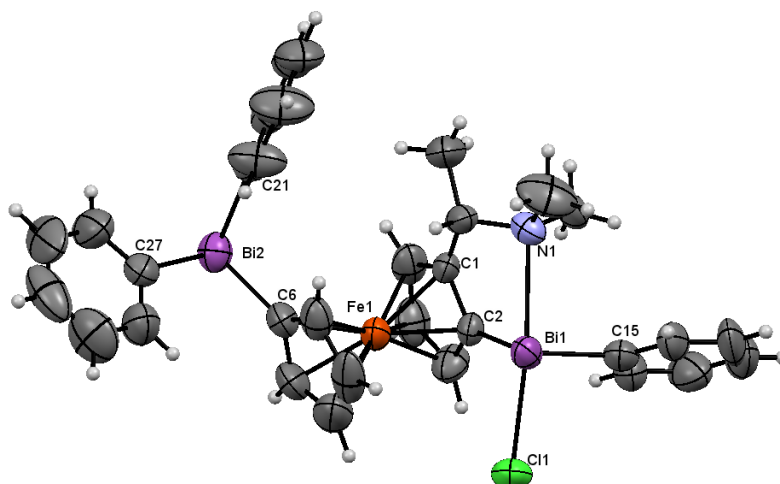


Figura 28. Dibujo ORTEP de 1-(cloro-fenilbismutil)-1'-difenilbismutil-2-[N,N-dimetilaminoetil] ferroceno (19). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.

Compuesto	19
Fórmula química	C ₃₂ H ₃₂ Bi ₂ Fe ₁ N ₁ Cl ₁
Peso molecular	939.84
Temperatura	298(2) K
λ	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c (19)
Dimensiones de la celda unidad	a = 15.7698(6) Å, α = 90 ° b = 15.7698(6) Å, β = 112.4939(7) ° c = 19.0402(7) Å, γ = 90 °
Volumen (Å ³)	3043.3(2)
Z	4
D _{cal} (g/cm ³)	2.051
μ (mm ⁻¹)	12.115
GOF	0.999
R ₁ [I > 2 σ (I)]	R(reflections) = 0.0498(3702) wR2(reflections) = 0.0965(6713)

Tabla 6. Información cristalográfica de (19)

El centro del Bi(1) tiene una configuración de pseudo bpirámide trigonal donde los átomos de carbono C(2) y C(15) ocupan el plano ecuatorial con un ángulo de 98.2(4)°, las posiciones apicales de la pseudo-bipirámide trigonal están ocupadas por los átomos de N(1) y C(1) con un ángulo de 160.5(2)°. El par de electrones libre se considera que ocupa la posición ecuatorial restante (**Figura 28**). El Bi(2) tiene una configuración de pirámide trigonal donde el par de electrones libres ocupa la posición apical y los sustituyentes en las demás posiciones restantes. La distancia intramolecular N(1)-Bi(1) es de 2.657(3) Å y la distancia entre Bi(1)-Cl(1) es de 2.627(3) Å. Estos datos soportan la formación del enlace de coordinación intramolecular hipervalente N(1)-Bi(1). La distancia Bi(2)-C(6) es de 2.214(8) Å y la distancia Bi(1)-C(2) es de 2.212(8) Å las cuales no poseen una diferencia significativa, una observación relevante de este tipo de estructura es la distancia Bi(1)-Fe(1) y Bi(2)-Fe(1) respectivamente 3.712(1) Å y 3.863(1) Å las cuales son más cortas en comparación con la suma de los radios de van der Waals. Algunas de las distancias y ángulos de enlace se muestran en la **Tabla 7**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Bi(1) – Cl(1)	2.627(3)	Cl(1) – Bi(1) – N(1)	160.5(2)
Bi(1) – N(1)	2.657(8)	Cl(1) – Bi(1) – C(2)	91.2(2)
Bi(1) – C(2)	2.212(8)	Cl(1) – Bi(1) – C(15)	90.5(3)
Bi(1) – C(15)	2.22(1)	C(6) – Bi(2) – C(21)	97.1(4)
Bi(2) – C(6)	2.214(8)	C(6) – Bi(2) – C(27)	93.5(4)
Bi(2) – C(21)	2.25(1)	C(21) – Bi(2) – C(27)	93.4(4)
Bi(2) – C(27)	2.23(1)		

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace del compuesto (19)

6.4 Sales cuaternarias de amonio **9, **10**, a partir de difenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (**4**) y 1,1'-bis-(difenilbismutil)-2-(N,N-dimetilaminometil) ferroceno(**6**)**

La formación de las sales de amonio **9** y **10** se obtuvieron a partir de las aminas **4** y **6** a través de una reacción de metilación exhaustiva usando yoduro de metilo (CH₃I) en exceso, con rendimientos del 90%-95%.

Las sales **9**, **10** se caracterizaron mediante IR-ATR, RMN-¹H, ¹³C COSY, HSQC, HMBC(A33-A37) y espectrometría de masas FAB⁺ y FAB⁺-HRMS (A38), aunque la sal **9** ya había sido reportada por nuestro grupo de investigación.⁷ Es de notar que las fosfinas y arsinas análogas de las bismutinas y estibinas, cuando reaccionan mediante una metilación exhaustiva forman sales bicatiónicas.

El yoduro de 1,1'-[bis-(difenilbismutil)-2-(N,N,N-trimetilaminometil) ferroceno **10** en RMN-¹H, generó una señal simple bien definida que corresponde al grupo NMe₃ 2.86 (*m*, 9H), las señales correspondientes a los protones del ferroceno es observaron en 4.06 (*m*, 2H), 4.15 (*td*, *J*=1.05, 2.31, 1H), 4.23 (*m*, 2H), 4.55 (*m*, 2H); las señales correspondientes al CH₂ se desplazaron a campo bajo por lo tanto se encuentran solapadas en las señales del ferroceno, sin embargo en RMN-HMBC se logra observa una correlación de una señal de carbono con dos señales de protones.

La 1,1'-bis-(difenilbismutil)-2-[(N,N-dimetilaminoetil)ferroceno (**8**) en reacción con un exceso de yoduro de metilo, dio como resultado el compuesto [1-1'-bis-(difenilbismutil)-2-vinil] ferroceno (**11**) mediante una reacción de β-eliminación. El compuesto **11** fue caracterizado por medio de RMN-¹H (A39) en el cual las señales de los protones vinílicos, se observaron como un sistema de espines ABX en un desplazamiento químico 5.04 ppm (*J*_{BX}= 10.77, *J*_{AB}= 1.34), 5.30 (*J*_{AX}= 17.32, *J*_{AB}=1.35, 1H), 6.47 (*J*_{AX}= 17.32, *J*_{BX}= 10.77, 1H). Las señales de los protones del ferroceno se observaron entre 4-4.5 ppm. En espectrometría de masas FAB⁺ (A44) se observó el ion molecular en (*m/z*): 936[M⁺], junto con los picos correspondientes

a las respectivas fragmentaciones de la molécula. La fórmula molecular se corrobora mediante FAB⁺-HRMS (m/z): Observada: 936.1310, Estimada: 936.1316, C₃₆H₃₀Bi₂Fe.

6.5 Reacciones de las sales cuaternarias de los compuestos ferrocenilbismutínicos-1,2-disustituidos.

Los compuestos ferrocenilbismutínicos-1,2-disustituidos conteniendo la fracción CH₂XR (X= N, O) **12**, **13**, **14** y **15** fueron sintetizados a partir de la sal de yoduro de 1-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonioetil) ferroceno (**9**). La caracterización de estos compuestos se hizo mediante IR-ATR, RMN, RMN-¹H, ¹³C, COSY; HSQC; HMBC (anexos), espectrometría de masas FAB⁺ y FAB⁺-HRMS (anexos). Los compuestos ferrocenilbismutínicos-1,2-disustituidos se obtuvieron con rendimientos de 21% - 78%, en la caracterización a través de espectroscopia IR-ATR (ν cm⁻¹) se observaron las bandas características de los grupos relevantes en 3057.44, 3000.11 (ν_(C=CH)), 2928.62 (ν_(CH)), 1658.81 (ν_(C=O)), 1474.18 (ν_(CH)), 1428.12 (ν_(C=C)), 1224.51 (ν_{as(C-O-C)}) 1042.99 (ν_{s(C-O-C)}), 1126.22, 976.41 (δ_(CH)), 722.83 (π_(CH)), 444.04 (ν_(Bi-C)), para el compuesto **12** y 3057.49, 3010.87 (ν_(C=CH)), 2935.80, 2874.87 (ν_(CH)), 1678.09 (ν_(C=O)), 1472.05 (ν_(CH)), 1427.65 (ν_(C=C)), 1281.37 (ν_{as(C-O-C)}) 1056.53 (ν_{s(C-O-C)}), 1110.43, 970.86 (δ_(CH)), 722.21 (π_(CH)), 483.68 (ν_(Bi-C)), para el compuesto **13**. Para los compuestos **12** y **13** en RMN ¹H, se observaron los protones diastereotópicos CH₂ más desprotegidos (4.5-5 ppm) en comparación con estos mismos protones en los compuestos de las aminas precursoras. Las estructuras moleculares de los compuestos **12** y **13** fueron confirmadas a través de DRX de monocristal representadas en la figura (**Figura 29**).

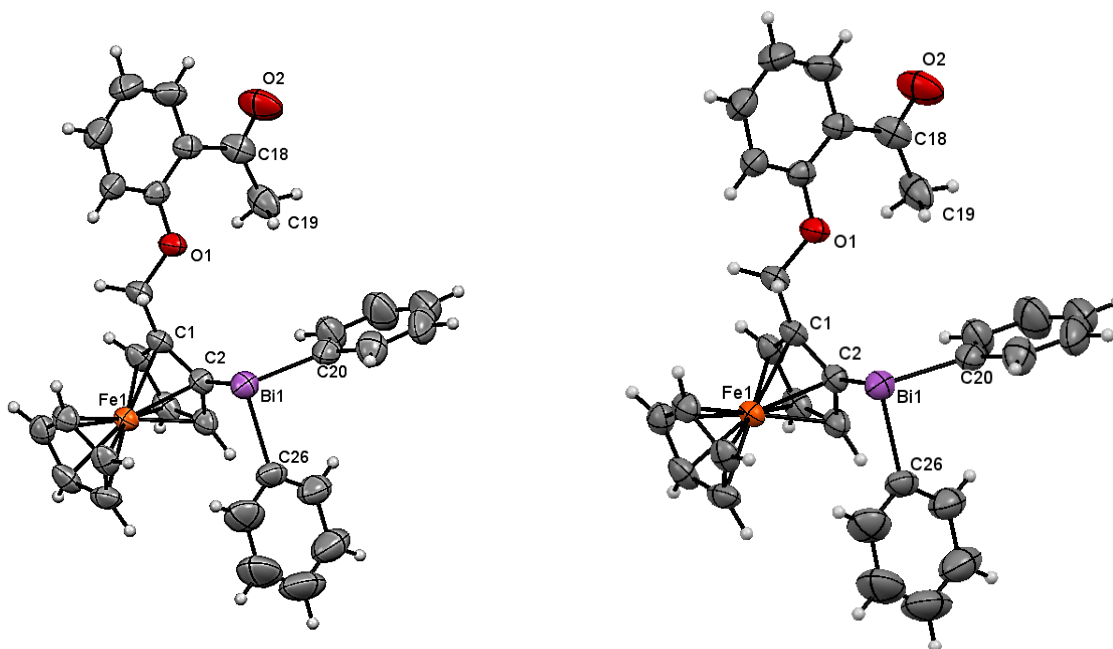


Figura 29. Dibujo ORTEP de los compuestos 1-(difenilbismutil)-2-(2'-acetofenoximetil)ferroceno (12) y 1-(difenilbismutil)-2-(2'-formilfenoximetil)ferroceno (13). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad

Los datos cristalográficos de las estructuras moleculares de los compuestos **12** y **13** se muestran en la **Tabla 8**. Estos compuestos son monoméricos y no presentan interacciones significativas intra moleculares Bi \cdots O, lo cual es provocado por factores estéricos y electrónicos de los sustituyentes presentes en los compuestos **12** y **13**. El compuesto **12** posee interacciones intermoleculares entre O(2) \cdots H(17) con una distancia de 2.608 (Å) y el compuesto **13** muestra interacciones intermoleculares entre C(20) \cdots H(16) de 2.868 (Å), Bi(1) \cdots H(23) de 3.180 (Å) y H(8A) \cdots O(1) de 2.511 (Å). Estos compuestos presentan una geometría de pirámide trigonal distorsionada alrededor del átomo de bismuto, considerando el par de electrones de este en la posición apical. La distancia Bi-C_{Fc} es más corta que la distancia Bi-C_{Ph} provocado por el efecto de retrodonación entre Bi y carbono del ferroceno. Este fenómeno produce un decremento de la longitud de enlace Bi-C_{Fc} en este tipo de compuestos. Las distancias y ángulos de enlace para los compuestos **12** y **13** se presentan en la **Tabla 9** y **Tabla 10**, respectivamente.

Compuesto	12	13
Fórmula química	C ₃₁ H ₂₇ Bi Fe ₁ O ₂	C ₃₀ H ₂₅ Bi Fe ₁ O ₂
Peso molecular	696.36	696.35
Temperatura	298(2) K	298(2) K
λ	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c (19)	P 2 ₁ /c (19)
Dimensiones de la celda unidad	a = 23.0690(7) Å, α = 90 ° b = 8.5999(2) Å, β = 107.263(1)° c = 13.9287(4) Å, γ = 90 °	a = 22.8529(7) Å, α = 90 ° b = 8.5824(2) Å, β = 104.604(1)° c = 13.2762 Å, γ = 90 °
Volumen (Å ³)	2638.86(13)	2519.77(16)
Z	4	4
D _{cal} (g/cm ³)	1.753	1.799
μ (mm ⁻¹)	7.235	7.575
GOF	1.096	1.025
R ₁ [I > 2 σ (I)]	R(reflections)= 0.0308(3676) wR2(reflections)= 0.0597(4840)	R(reflections)= 0.0398(3913) wR2(reflections)= 0.0714(4840)

Tabla 8. Datos cristalográficos de los compuestos (12) y (13)

Las estructuras moleculares de los compuestos **12** y **13** muestran al grupo carbonilo (C=O) en la posición *exo*, lo cual hace que los protones CH₂ se encuentren acoplados a través del espacio con el protón C-H (*orto*) aromático observado en el espectro de RMN-NOESY (**A47**, **A54**).

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Bi(1) – C(2) (Fc)	2.225(5)	C(2) – Bi(1) – C(26)	94.9(2)
Bi(1) – C(26) (Ph)	2.255(5)	C(2) – Bi(1) – C(20)	94.3(2)
Bi(1) – C(20) (Ph)	2.253(5)	C(26) – Bi(1) – C(20)	92.8(2)
C(11) – O(1)	1.444(5)	O(1) – C(11) – C(1)	107.9(3)
C(12) – O(1)	1.370(5)	C(13) – C(18)- O(2)	119.2(5)

Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 12

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Bi(1) – C(10) (Fc)	2.233(5)	C(10) – Bi(1) – C(19)	94.7(2)
Bi(1) – C(19) (Ph)	2.254(6)	C(10) – Bi(1) – C(25)	94.7(2)
Bi(1) – C(25) (Ph)	2.248(6)	C(19) – Bi(1) – C(25)	93.3(2)
C(8) – O(2)	1.445(6)	O(2) – C(8) – C(9)	108.3(4)
C(2) – O(2)	1.361(6)	C(1) – C(7) – O(1)	123.4(5)

Tabla 10. Distancias y ángulos de enlace del compuesto 13

Los compuestos **14** y **15** fueron obtenidos a partir de una sustitución nucleofílica de la sal de yoduro de 1-(difenilbismutil)-2-(*N,N,N*-trimetilamonioetil) ferroceno (**9**) con *N*-metil piperazina y la 4'-aminobenzo-15-corona-5 respectivamente, los compuestos fueron caracterizados mediante RMN, espectrometría de masas, IR-ATR.

La 1-(difenilbismutil)-2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (**14**) muestra en RMN-¹H las señales correspondientes al grupo sustituyente *N*-metil piperazina como una señal simple en 1.95 ppm (s, 3H) para el grupo CH₃ y una señal múltiple en 2.16 ppm (*m*, 8H) para los CH₂ de la piperazina los cuales no se lograron distinguir cada señal debido a la presencia de conformeros (configuración de bote, silla) en disolución. Los protones diastereotópicos del CH₂ se observan como un sistema AB en 2.95, 3.67 ppm (*J*_{AB} = 12.8, 1H). Los protones del ferroceno muestran el patrón como 1H, 5H, 2H, en un desplazamiento químico de 3.83- 4.13 ppm. Las señales correspondientes a los protones aromáticos se encuentran en δ (ppm) 7.82-7.60 ppm (*m*, 10H).

La caracterización de este compuesto mediante espectrometría de masas FAB⁺ muestra el pico del ion molecular en 660 [M]⁺ junto con las correspondientes fragmentaciones. La fórmula molecular se calculó mediante FAB⁺-HRMS: Observada (m/z): 660.1637, Estimada (m/z): 660.1641, C₂₈H₃₁Bi₁FeN₂.

El compuesto cloro-fenil-2-[(4'-metilpiperazinometil) ferrocen-1-il] bismutina (**20**) se recristalizó en hexano: cloroformo (4:1) como un subproducto de esta reacción, lo cual se formó *in situ*. La presencia del enlace de coordinación hipervalente N··Bi se discutió en la sección 6.2.3.

El compuesto 1-difenilbismutil-2-{benzo-[b][3,4]-15-corona-5} aminometil ferroceno (**15**), muestra en IR-ATR las bandas (cm^{-1}) en 3385.23 ($\nu_{(\text{C-NH})}$), 3058.62, 3042 ($\nu_{(\text{C=CH})}$), 2922-2853 ($\nu_{(\text{CH})}$ CH₂), 1427.14 ($\nu_{(\text{C=C})}$), 1259.63 ($\nu_{(\text{C-N})}$), 1122.13, 1052.08 ($\nu_{\text{as}(\text{C-O-C})}$), 997.23 ($\delta_{(\text{CH})}$), 726.32 ($\pi_{(\text{CH})}$), 444.13 ($\nu_{(\text{Bi-C})}$). En la caracterización mediante RMN-¹H se pueden observar y asignar la señal correspondiente al hidrogeno del N-H a un desplazamiento químico de 3.31 ppm (*s br*, 1H), seguida de las señales correspondientes a los CH₂ del éter corona y del CH₂ diastereotópico a un desplazamiento químico entre 3.75-4.06 ppm que integra para 18H, las señales del ferroceno se observan en 4.14 ppm (*s*, 5H, anillo de Fc no sustituido); 4.31 ppm (*m*, 2H) y 4.38 ppm (*m*, 1H), seguidas de las señales correspondientes a los protones aromáticos del éter corona en 5.78 ppm (*d*, *J*= 8.5, 1H), 5.95 ppm (*dd*, *J*= 8.5, 2.6), 6.71 (*d*, *J*= 8.5, 1H), las señales de los protones aromáticos correspondientes a los fenilos enlazados al bismuto se observan en 7.45-7.28 (*m*, 6H) y 7.85-7.69 (*m*, 4H). La asignación de las respectivas señales de carbono se hizo a través de RMN-¹³C, con apoyo de RMN-bidimensional HSQC, HMBC, COSY (**A66, A71**)

6.6 Reacciones de las sales cuaternarias de los compuestos ferrocenil bismutínicos 1,1',2-trisustituidos.

Los compuestos ferrocenilbismutínicos 1,1',2-trisustituidos **16**, **17** y **18** fueron sintetizados a partir de la sal de yoduro de 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-[(*N,N,N*-trimetilamonioetil)] ferroceno (**10**).

Los compuestos 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(2'-acetofenoximetil) ferroceno (**16**) y 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(2'-formilfenoximetil) ferroceno (**17**), se caracterizaron mediante espectroscopia IR-ATR(ν cm^{-1}) donde se observaron las bandas en 3057.44, 3000.11 ($\nu_{\text{(C=CH)}}$), 2928.62 ($\nu_{\text{(CH)}}$), para los grupos C=O en 1671.16 ($\nu_{\text{(C=O)}}$), 1474.18 ($\nu_{\text{(CH)}}$), 1428.12 ($\nu_{\text{(C=C)}}$), 1229.03 ($\nu_{\text{as(C-O-C)}}$), 1125.12 ($\nu_{\text{s(C-O-C)}}$), 1126.22, 976.41 ($\delta_{\text{(CH)}}$), 722.68 ($\pi_{\text{(CH)}}$), 443.50 ($\nu_{\text{(Bi-C)}}$) para el compuesto **16** y en 3056.89 ($\nu_{\text{(C=CH)}}$), 2922.48, 2852.15 ($\nu_{\text{(CH)}}$), para el grupo carbonilo (C=O) en 1682.60 ($\nu_{\text{(C=O)}}$), 1474.00 ($\nu_{\text{(CH)}}$), 1427.53 ($\nu_{\text{(C=C)}}$), 1281.83 ($\nu_{\text{as(C-O-C)}}$), 1055.84 ($\nu_{\text{s(C-O-C)}}$), 1055.82, 995.30 ($\delta_{\text{(CH)}}$), 722.07 ($\pi_{\text{(CH)}}$), 442.44 ($\nu_{\text{(Bi-C)}}$) para el compuesto **17**.

La caracterización mediante RMN- ^1H , no mostró ninguna evidencia de la existencia de interacción hipervalente $\text{Bi}\cdots\text{O}$. Estos compuestos mostraron similitud tanto para las fracciones ferrocenílicas como en los anillos de fenilo. De igual manera los protones de la fracción $\text{FcCH}_2\text{-R}$, no son magnéticamente equivalentes como una consecuencia de la asimetría del ferroceno y se observaron como protones diastereotópicos que dan lugar a un sistema de espines de tipo AB. En el caso del compuesto **16** se observa en 4.58, 4.75 ppm ($J_{AB} = 10.6$, 2H) y para el caso del compuesto **17** se observan en 4.57, 4.68 ppm ($J_{AB} = 10.77$, 2H). La señal del metilo de la cetona **16** se observa como una señal simple en 2.27 ppm (s, 3H) y el hidrógeno del aldehído **17** se observa como una señal simple en 10.11 ppm (s, 1H). Se espera que el grupo carbonilo (C=O) se encuentre en la posición *exo*, lo cual hace que los protones CH_2 se encuentren acoplado a través del espacio con el protón C-H (*orto*) aromático como se observa en el espectro de RMN-NOESY (**A75**, **A82**).

Como consecuencia del enlace $d\pi-p\pi$ entre el bismuto y los átomos de carbono, se observa un cambio del desplazamiento químico a campo bajo tanto de los carbonos aromáticos como para los ferrocenílicos que se encuentran adyacentes al enlace Bi-C, esta observación es válida también para RMN- ^{13}C .

El análisis mediante espectrometría de masas FAB⁺ muestra para cada uno de los compuestos **16** y **17** su correspondiente ion molecular en 1058 [M]⁺ y 1022 [M]⁺ respectivamente, además de los picos de sus correspondientes fragmentaciones (**A79**, **A85**).

El compuesto 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (**18**) fue caracterizado mediante RMN- ^1H (**A86**), el cual no muestra evidencia de la existencia de la interacción hipervalente N \cdots Bi. Las señales correspondientes a la N-metil piperazina encuentran a un desplazamiento químico de 1.95 ppm (s, 3H) como una señal simple para el grupo CH₃, y para los CH₂ de la piperazina se observan a un desplazamiento químico de 2.03 ppm (m, 8H) como señales múltiples, seguidas de las señales correspondientes a los protones metílicos diastereotópicos como un sistema de espines AB en 2.77, 3.56 ppm ($J_{\text{AB}} = 12.8$, 2H). Las señales de los protones ferrocenílicos se encuentran a un desplazamiento químico entre 3.8-4.1 ppm y las señales aromáticas se observaron a 7.29- 7.8 ppm.

La caracterización mediante espectrometría de masas FAB⁺ (**A91**) muestra el ion molecular junto con las correspondientes fragmentaciones en m/z : 1022 [M]⁺, 945 [M-(C₆H₅)]⁺, 923 [M-(C₅H₁₁N₂)]⁺, 769 [M-(C₅H₁₁N₂)-2(C₆H₅)]⁺, 692 [M-(C₅H₁₁N₂)-3(C₆H₅)]⁺, 615 [M-(C₅H₁₁N₂)-4(C₆H₅)]⁺; 406 [M-(C₅H₁₁N₂)-4(C₆H₅)-Bi]⁺, 198 [M-(C₅H₁₁N₂)-4(C₆H₅)-2(Bi)]⁺, además se corrobora su fórmula molecular mediante espectrometría de masas de alta resolución; HRMS: Observada (m/z): 1022.2161, Estimada (m/z): 1022.2149, C₄₀H₄₀Bi₂FeN₂.

La caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal genera la estructura molecular mostrada en la **Figura 30** la cual no muestra ningún enlace de coordinación hipervalente N \cdots Bi, esto debido a factores estéricos y electrónicos de los sustituyentes fenilo del Bi.

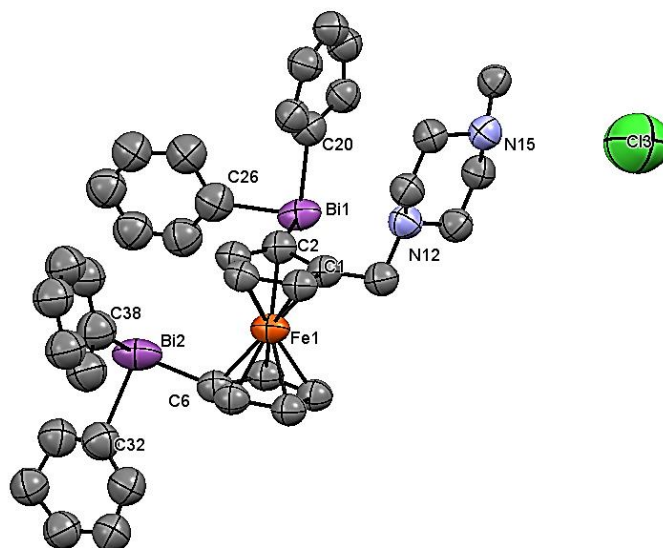


Figura 30. Dibujo ORTEP del 1,1'-bis(difenilbismutil)-[2-(4'-metilpiperazinometil)ferroceno (18). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad

Este compuesto **18** es monomérico y no presenta interacciones significativas intermoleculares Bi \cdots N, lo cual es provocado por factores estéricos y electrónicos presentes en este compuesto por efecto del fenilo. El cristal obtenido para este compuesto no posee una buena calidad para obtener mejores datos sobre la estructura cristalina por lo tanto se observa un valor de R= 17.16, estos datos se pueden considerar para tener una idea general de la estructura.

Compuesto	18
Fórmula química	C ₁₁₇ H ₁₀₉ Bi ₆ Fe ₃ N ₅ Cl ₃
Peso molecular	1022
Temperatura	298(2) K
λ	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1(2)
Dimensiones de la celda unidad	a = 9.414(14) Å, α = 72.42 ° b = 22.27(3) Å, β = 82.21(5) ° c = 28.97(5) Å, γ = 83.80 °
Volumen (Å³)	5721.99
Z	2
R.Factor (%)	17.16

Tabla 11. Datos cristalográficos del compuesto 18

Este compuesto presenta una geometría de pirámide trigonal alrededor de átomo de bismuto, considerando el par de electrones de este en la posición apical. La distancia Bi-C_{Fc} es más corta que la distancia Bi-C_{Ph} igual que los demás compuestos sintetizados en este trabajo. Las distancias y ángulos de enlace para los compuestos **18** se muestran en la **Tabla 12**.

El sustituyente *N*-metil piperazina muestra una conformación de silla en la estructura molecular del compuesto **18**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Bi(1) – C(2) (Fc)	2.13(5)	C(2) – Bi(1) – C(20)	94(1)
Bi(1) – C(20) (Ph)	2.27(2)	C(2) – Bi(1) – C(26)	88(1)
Bi(1) – C(26) (Ph)	2.14(9)	C(20) – Bi(1) - C26	90.9(4)
Bi(2) - C(6)	2.23(5)	C(6) – Bi(2) – C(32)	91(1)
Bi(2) – C(32)	2.322(9)	C(6) – Bi(2) – C(38)	98(1)
Bi(2) – C(38)	2.320(9)	C(32) – Bi(2) – C(38)	95.8 (3)

Tabla 12. Distancia y ángulos de enlace del compuesto (18)

7 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación aportan importante conocimiento en la química de los compuestos ferrocenílicos y bismutínicos. A continuación, se presentan las principales conclusiones obtenidas a partir de la investigación realizada para el desarrollo de esta tesis.

- Se sintetizó y caracterizó una serie de nuevos compuestos ferrocenilbismutínicos-1,2-disustituídos y 1,1',2-trisustituídos que contienen el enlace $C_{Fc}-Bi$ los cuales han sido poco estudiados.
- Se sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos ferrocenilbismutínicos con quiralidad en el ferroceno, quiralidad central y metaloquiralidad en el bismuto.
- Se sintetizó y caracterizó nuevos derivados de ferrocenilbismutinas que incluye uno o más heteroátomos donadores (N, O) en su estructura mediante una sustitución nucleofílica a partir de las sales **9** y **10**.
- Se logró elucidar la existencia del enlace de coordinación hipervalente $N \cdots Bi$ intramolecular en los compuestos **2**, **3**, **19** y **20**; así mismo se evidenció la no existencia de este enlace de coordinación hipervalente en los compuestos **4**, **5** y **14**, mediante el análisis dinámico usando RMN- 1H a temperaturas variables y/o difracción de rayos X de monocristal.
- Se observó en la estructura molecular obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **2**, **3**, **4**, **12**, **13**, **18**, **19** y **20**, que el enlace $C_{Ph}-Bi$ es más largo en comparación con el enlace $C_{Fc}-Bi$ debido a que el ferroceno presenta mayor efecto de retrodonación del ferroceno-bismuto en comparación con el anillo de fenilo, este hecho presenta un acortamiento de los enlaces, también se evidencia en RMN- 1H ya que el desplazamiento químico de los protones ferrocenílicos adyacentes al enlace $C_{Fc}-Bi$ se desplazan hacia campo alto.

- Los compuestos bismutínicos **4**, **7**, **14** y **18** con dos sustituyentes fenilos en el Bi no poseen el enlace hipervalente O \cdots Bi o N \cdots Bi debido a los efectos estérico y electrónico (Ph en comparación con el Cl).
- Se obtuvieron las estructuras moleculares mediante DRX de monocristal de los compuestos **12**, **13** y **18** los cuales no mostraron enlace de coordinación hipervalente O \cdots Bi o N \cdots Bi.

Finalmente, las perspectivas que este trabajo son muchas y se encuentran en áreas diversas.

El grupo ferrocenil es bien conocido por su actividad citotóxica al igual que las fracciones-amino, y -piperazino, así mismo tomando en cuenta que compuestos organobismutínicos poseen actividad citotóxica y antitumoral por este hecho podría llevarse a cabo un estudio de actividad biológica con interesantes resultados de dichos compuestos.

En el área de la química de coordinación será interesante estudiar las propiedades de las ferrocenil bismutinas con CH₂R (donde R es una cadena con un grupo donador (N, O) como ligantes de forma semejante en la que actúan algunos compuestos de arsénico y antimonio.

Los compuestos de organobismuto están surgiendo como reactivos organometálicos prospectivos para la reacción de acoplamiento en la síntesis orgánica debido a su bajo nivel de toxicidad y su estabilidad al aire. Los compuestos triferrocenil bismutina **1** o las ferrocenil-1,2-bismutinas, podrían ser usados como reactivos en reacciones de acoplamiento para formación de enlaces carbono-carbono.

8 BIBLIOGRAFIA

- 1.- Dai, L. X. & Hou, X. L. (2010). Chiral ferrocenes in asymmetric catalysis: Synthesis and applications, Weinheim, Alemania
- 2.- Gallei, M. & Rüttiger, C. Recent trends in metallopolymer design: redox-controlled surfaces, porous membranes, and switchable optical materials using ferrocene-containing. *Polymers. Chem. Eur. J.* **24**, 10006–10021 (2018).
- 3.- Larik, F. A., Saeed, A., Fattah, T. A., Muqadar, U. y Channar, P. A. Recent advances in the synthesis, biological activities and various applications of ferrocene derivatives. *Appl. Organomet. Chem.* **31**, 1–22 (2017).
- 4.- Salvador, J. A., Figueiredo, S. A., Pinto, R. M. & Silvestru, S. M. Bismuth compounds in medicinal chemistry. *Future Med. Chem.* **4**, 1495–1523 (2012).
- 5.- Xiang C., Yamamoto, Y., Akiba, K. Synthesis and crystal structure of intramolecularly coordinated organobismuth compounds and Edge inversion at trivalent bismuth. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7906–7907 (1992).
- 6.- Xiang, C., Yohsuke, Y., Akiba, K., Satoshi, Y., Masanori, Y., Fujiko, I. Synthesis, structure, and reactions of 10-Bi-4 organobismuth ate Complexes. *Tetrahedron lett.* **33**, 4–7 (1992).
- 7.- Alcantara, E. et al. Synthesis and characterization of new 1,2-disubstituted ferrocenyl bismuthines. *Synth React Inorg M.* **42**, 1139–1142 (2012).
- 8.- Perez, D. et al. Synthesis of C₃-symmetric tris (1,1'-formylferrocenyl) stibine and bismuthine: Rare examples of tris 1, 1'-asymmetrically ferrocenyl substituted group V compounds. *J. Organomet. Chem.* **743**, 97–101 (2013).
- 9.- **9a)** J. K. Lindsay, C. R. Hauser. Aminomethylation of ferrocene to form *N,N*-dimethylaminomethylferrocene and its conversion to the corresponding alcohol and aldehyde. *J. Org. Chem.* **22**(4), 355-358 (1957); **9b)** Meijboom, R., Beagley, P., Moss, J. R. & Roodt, A. Lithiated dimethylaminomethyl ferrocenes and ruthenocenes. *J. Organomet. Chem.* **691**, 916–920 (2006).

- 10.- 10a)** D. W. Slocun, B. W. Rockett, C. R. Hauser. Ring metalation of dimethylaminomethylferrocene with butyllithium and condensations with electrophilic compounds. Synthesis of 1,2-disubstituted ferrocenes. *J. Am. Chem. Soc.* **8**, 1241-1246 (1965); **10b)** Pichon, C., Odell, B. & Brown, J. M. A direct meta-lithiation route to 1,3-disubstituted ferrocenes. *Chem. Commun.*, 598–599 (2004).
- 11.- 11a)** Miller, A., Tebboth, J. A. & Tremaine, F. Dicyclopentadienyliron. *J. Chem. Soc.* 1–4 (1952). **11b)** T. G. Traylor and J. C. Ware; The chemistry of metallocenes. I. Carbonium ion stabilization by the ferrocenyl group. *J. Am. Chem. Soc.* **89**(10), 2304–2316 (1967); **11c)** J. C. Ware and T. C. Traylor; Resonance stabilization of α -ferrocenyl carbonium ions; *Tetrahedron Letters* **18**, 1295-1302 (1965).
- 12.-** Dunitz, J. D. & Orgel, L. E. Bis-cyclopentadienyl iron: a Molecular Sandwich. *Nature*, **171**, 121–122 (1953).
- 13.-** Wilkinson, G., Pauson, P. L. & Cotton, F. A. Bis-cyclopentadienyl compounds of nickel and cobalt. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1970–1974 (1954).
- 14.-** Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M. C. & Woodward, R. B. The structure of iron bis-cyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2125–2126 (1952).
- 15.-** Kaspi-kaneti, A. W. & Tuvi-arad, I. Twisted and bent out of shape: symmetry and chirality analysis of substituted ferrocenes. *Organometallics*, **37**, 3314-3321 (2018).
- 16.-** Paliwoda, D., Kowalska, K., Hanfland, M. & Katrusiak, A. U-Turn compression to a new isostructural ferrocene phase. *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 4032–4037 (2013).
- 17.-** Seiler, P. & Dunitz, J. D. Low-temperature crystallization of orthorhombic ferrocene: structure analysis at 98 K. *Acta Crystallogr. B Struct. Cryst. Cryst. Chem.* **B38**, 1741–1745 (1982).
- 18.-** Turner, J. F. C. & Soper, A. K. On the determination of the structure of ferrocene in solution. *Polyhedron* **23**, 2975–2983 (2004).
- 19.** Tsierkezos, N. G. Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K. *J. Solution Chem.*, **36**, 289–302 (2007).
- 20.-** Gagne, R. R., Koval, C. A. & Lisensky, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorg. Chem.* **19**, 2854–2855 (1980).

- 21.- 21a)** A. N. Nesmeyanov. A Lecture: substitutions in the ferrocene nucleus. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **246** 495-503 (1958). **21b)** Benkeser, R. A., Goggin, D. & Schroll, G. A route to monosubstituted ferrocene compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4025–4026 (1954).
- 22.-** Butler, I. R., Cullen, W. R., Ni, J. & Rettig, S. J. The structure of the 3:2 adduct of 1,1'-dilithioferrocene with tetramethylethylenediamine. *Organometallics* **4**, 2196–2201 (1985).
- 23.-** Chong, J. M., Hegedus, L. S. Lithiation of N-Boc-protected ferrocenylalkylamines: preparation of unsymmetrical 1,1'-disubstituted ferrocenes. *Organometallics*, **23**, 1010–1014 (2004).
- 24.-** Iftime, G., Daran, J., Manoury, E., Balavoine, G. Chiral 1,2,1'-trisubstituted ferrocenes: access to chiral oxaferrrocenophanes., *Organometallics*, **15**, 4808–4815 (1996).
- 25.-** Cahn, R. S., Ingold, C., Prelog, V. Specification of molecular chirality. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **5**, 385–415 (1966).
- 26.-** Schlögl, K. Planar chiral molecular structures. *Top. Curr. Chem.* **125**, 27–62 (1984).
- 27.-** Schlögl, K. Stereochemistry of metallocenes. 20 years of progress and recent advances. *J. Organomet. Chem.* **300**, 219–248 (1986).
- 28.-** Gao, D. W., Gu, Q., Zheng, C. y You, S. L. Synthesis of planar chiral ferrocenes via transition-metal-catalyzed direct C-H bond functionalization. *Acc. Chem. Res.* **50**, 351–365 (2017).
- 29.-** Tsukazaki, M. et al. Direct and highly enantioselective synthesis of ferrocenes with planar chirality by (-)-sparteine-mediated lithiation. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 685–686 (1996).
- 30.-** D'Antona, N., Lambusta, D., Morrone, R., Nicolosi, G. & Secundo, F. Biocatalytic procedure for obtaining all four diastereoisomers of 1-(1-hydroxyethyl)-3-ethylferrocene: Synthons for chiral 1,3-disubstituted ferrocenes. *Tetrahedron: Asymmetry*, **15**, 3835–3840 (2004).

- 31.-** Bueno, A., Rosol, M., García, J. & Moyano, A. Asymmetric dihydroxylation of 2-substituted 1-vinylferrocenes: The first non-enzymatic kinetic resolution of planar-chiral ferrocenes. *Adv. Synth. Catal.* **348**, 2590–2596 (2006).
- 32.-** Alba, R., Rios, R. Kinetic resolution: A powerful tool for the synthesis of planar-chiral ferrocenes. *Molecules* **14**, 4747–4757 (2009).
- 33.-** Mohan, R. Green bismuth. *Nature Chemistry* **2**, 336 (2010).
- 34.-** Suzuki, H., Ogawa, T. (2001). Organobismuth (III) Compounds. 1ra edición, Kioto, Japón, Science Elsevier.
- 35.-** J. A. R. Salvador, S. M. Silvestre, R. M. A. Pinto, R. C. Santos, C. L. New applications for bismuth (III) salts in organic synthesis: from bulk chemicals to steroid and terpene chemistry. *Top. Curr. Chem.* **44**, 143–178 (2013).
- 36.-** H. W. Aruni, B. J. M. (2011), Biological chemistry of arsenic, antimony and bismuth. Crawley, Australia, John Willey and Sons.
- 37.-** Soni, K., Alok, K. y Kant, R. Synthesis and characterization of novel organobismuth compounds: antimicrobial and antitumor studies. *J. Chem. Res.* **7**, 159–163 (2015).
- 38.-** Vallon, M. et al. Enhanced efficacy of combined ^{213}Bi -DTPA-F3 and paclitaxel therapy of peritoneal carcinomatosis is mediated by enhanced induction of apoptosis and G2/M phase arrest. *Eur. J. N. Med. Mol. Imaging* **39**, 1886–1897 (2012).
- 39.-** Zhou, H. et al., Bacteria-mediated Ultrathin Bi_2Se_3 nanosheets fabrication and their application in photothermal cancer therapy. *ACS Sustainable Chem. & Eng.* **6**, 4863–4870 (2018).
- 40.-** Holmes, N. J., Levason, W., Webster, M. Triphenylbismuthine complexes of group 6 metal carbonyls: X-ray crystal structures of $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{BiPh}_3)]$ (M = Mo or W). *J. Organomet. Chem.* **545**, 111–115 (1997).
- 41.-** Balazs, L., Breunig, H. J., Lork, E. & Silvestru, C. Low-valent organobismuth compounds with intramolecular coordination: cyclo- R_3Bi_3 , cyclo- R_4Bi_4 , $\text{RBi}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$, and $\text{R}_4\text{Bi}_2[\text{R}'_2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]$. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1361–1365 (2003).
- 42.-** Batsanov, S. S. & Batsanov, A. S. (2012). Introduction to structural chemistry. Londres, Inglaterra, Springer Science.

- 43.-** Silvestru, C., Breunig, H. J. & Althaus, H. Structural chemistry of bismuth compounds. I. Organobismuth derivatives. *Chemical Reviews* **99**, 3277–3328 (1999).
- 44.-** Tschersich, C., Braun, B., Herwig, C. y Limberg, C. PBiP pincer complexes of platinum, palladium, and iridium featuring metal-metal bonds synthesized by oxidative addition of bismuth-halide bonds. *Organometallics*, **34**, 3782–3787 (2015).
- 45.-** Sanderson, J. & Bayse, C. A. The Lewis acidity of bismuth (III) halides: a DFT analysis. *Tetrahedron* **64**, 7685–7689 (2008).
- 46.-** Ohkata, K., Takemoto, S., Ohnishi, M., Akiba, K. Synthesis and chemical behaviors of 1,2-substituted dibenzo[c,f][1,5]azastibocine and dibenzo[c,f][1,5]azabismocine derivatives: evidences of 10-Pn-4 type hypervalent interaction. *Tetrahedron Lett.* **30**, 4841–4844 (1989).
- 47.-** Lin, T. P., Ke, I., Gabbaï, F. P. σ - Accepting properties of a chlorobismuthine ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 4985–4988 (2012).
- 48.-** Rao, M. L. N., Shimada, S., Yamazaki, O. & Tanaka, M. Cross-coupling reaction of organobismuth dialkoxides with aryl bromides and iodides catalyzed by Pd(PPh₃)₄. *J. Organomet. Chem.* **659**, 117–120 (2002).
- 49.-** Soran, A. P., Silvestru, C., Breunig, H. J., Balázs, G. y Green, J. C. Organobismuth(III) dihalides with T-shaped geometry stabilized by intramolecular N···Bi interactions and related diorganobismuth(III) halides. *Organometallics*, **26**, 1196–1203 (2007).
- 50.-** Hébert, M. et al. Synthesis of highly functionalized triarylbismuthines by functional group manipulation and use in palladium- and copper-catalyzed arylation reactions. *J. Org. Chem.* **81**, 5401–5416 (2016).
- 51.-** Rat, C. I., Silvestru, C. & Breunig, H. J. Hypervalent organoantimony and -bismuth compounds with pendant arm ligands. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 818–879 (2013).
- 52.-** Tokunaga, T. et al. Direct detection of intramolecular Sb···N nonbonded interaction by ¹H-¹³C and ¹H-¹⁵N heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy. *Tetrahedron Lett.* **41**, 1031–1034 (2000).

- 53.-** Connelly, N. G., Damhus, T., Hartshorn, R. & Hutton, A. Nomenclature of Inorganic Chemistry. International union of Pure and Applied Chemistry (The Royal Society of Chemistry, 2005)
- 54-a)-** Laru, M., Nema, M. G., Soran, A., Breunig, H. J. & Silvestru, C. Mixed triorganobismuthines $\text{RAr}_2\text{Bi}[\text{Ar}=\text{C}_6\text{F}_5, 2,4,6\text{-(C}_6\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2]$ and hypervalent racemic Bi-chiral diorganobismuth(III) bromides $\text{RArBiBr}(\text{Ar}=\text{C}_6\text{F}_5, \text{Mes}, \text{Ph})$ with the ligand $\text{R}=2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4$. Influences of the organic substituent. *Dalton Trans.* **45**, 9419–9428 (2016). **54-b)** H. Priebolin, 3ra edición 1998. Basic one- two-dimensional NMR spectroscopy, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- 55.-** Bras, P., Herwijer, H. & Wolters, J. Organobismuth compounds I. Metallochirality in diarylhalobismuthines. *J. Organomet. Chem.* **212**, C7–C9 (1981).
- 56.-** Bras, P., Gen, Avander., Wolters, J. Synthesis of metallochiralidad triorganobismuthines. *J. Organomet. Chem.*, **256**, C1–C4 (1983).
- 57.-** Suzuki, H., Murafuji, T., Matano, Y. & Azuma, N. Chiral chlorobismuthines stabilized by the intramolecular coordination of an N,N-dimethylamino group: X-ray structure analysis, asymmetric induction at the bismuth centre, and dynamic behaviour in solution. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2969 (1993).
- 58.-** Murafuji, T., Satoh, K., Sugihara, Y. & Azuma, N. The first X-ray structure determination of an optically pure bismuthane. *Organometallics* **17**, 1711–1715 (1998).
- 59.-** Breunig, H. J., Nema, M. G., Silvestru, C., Soran, A. P. & Varga, R. A. Organobismuth compounds with the pincer ligand $2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_3$: Monoorganobismuth(III) carbonate, sulfate, nitrate, and a diorganobismuthenium(III) salt. *Dalton Transactions* **39**, 11277–11284 (2010).
- 60.-** Akiba, K. Studies on hypervalent compounds and synthetic work using heteroaromatic cations. *Journal of the Medical Association of Thailand* **22**, 207 (2011).
- 61.-** Balazs, L., Stanga, O., Breunig, H. J. & Silvestru, C. Hypervalent 5–Bi–12 derivatives containing dichalcogenoimido-diphosphinato ligands. Crystal structure and solution behaviour of $[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]\text{BiCl}[(\text{XPR}_2)(\text{YPR}'_2)\text{N}]$ (X, Y= O, S, Se; R, R'= Me, Ph). *Dalton Trans.* 2237–2242 (2012).

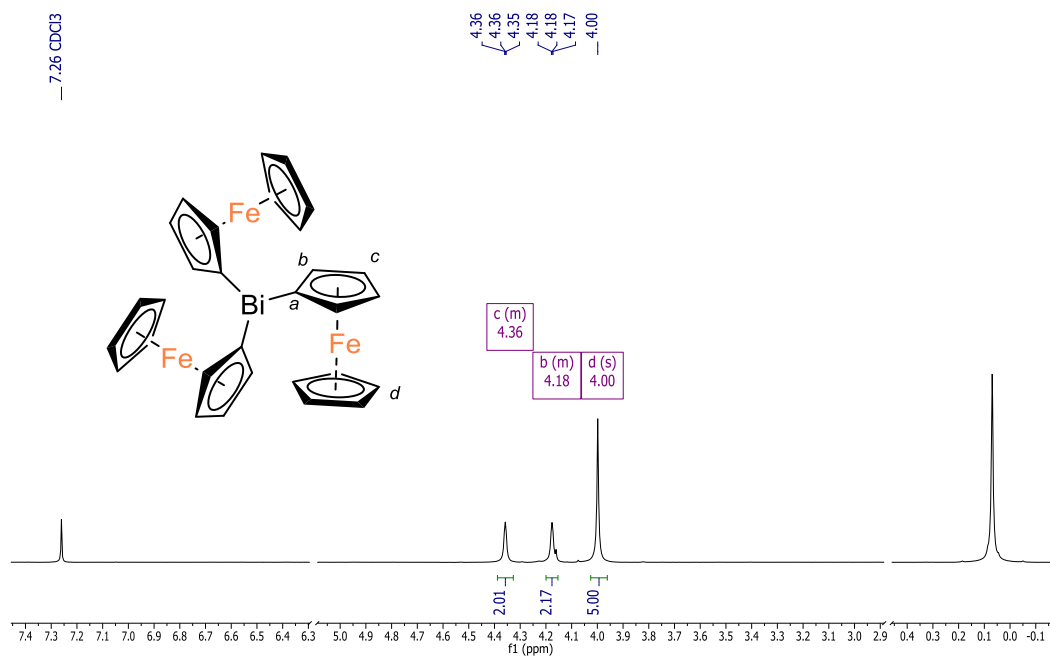
- 62.-** Meijere, A. De & Diederich, F. (2004) Vol 1. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Göttingen, Alemania. John Willey and Sons.
- 63.-** Asano, R., Morinati, I., Fujiwara, Y. & Teranishi, S. Aromatic substitution of olefins. XX. Reactions of triphenylamine, phosphine, -arsine, -stibine, -bismuth with styrene in presence of Palladium (II) salts. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 2910 (1973).
- 64.-** Kawamura, T., Kikukawa, Ki., Takagi, M. & Tsutomu, M. Reaction of coordinated phosphines. III. Reaction of phenyl compounds a typical groups and VI elements with Palladium (II) salts in the presence of olefinic compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2021 (1977).
- 65.-** Barton, D. H. R., Ozbalik, N. & Ramesh, M. The chemistry of organobismuth reagents. Part XIII ligand coupling induced by Pd(O). *Tetrahedron* **44**, 5661–5668 (1988).
- 66.-** Rao, M. L. N. et al. Reaction of triarylbiomuths with aryl halides and triflates. *Org. Lett.* **3**, 1999–2001 (2001).
- 67.-** Adhav, B. D., Pardeshi, S. K. Synthesis and catalytic application of Pd complex catalysts: Atom-efficient cross-coupling of triarylbiomuthines with haloarenes and acid chlorides under mild conditions. *Appl. Organometall. Chem.* **31**, 1–11 (2017).
- 68.-** Clegg, W., Errington, R. J., Fisher, G. A., Flynn, R. J. & Norman, N. C. Structural studies on phenyl bismuth halides and halogenoanions. Part 2. X-Ray crystal structures of $[\text{BiPhCl}_2(\text{thf})](\text{THF} = \text{tetrahydrofuran})$, $[\text{NBun}_4]_2[\text{Bi}_2\text{Ph}_2\text{Br}_6]$ and $[\text{NEt}_4][\text{BiPh}_2\text{I}_2]$. *J. Chem. Soc, Dalton Tran.*, 637 (1993).
- 69.-** Deck, P. A., Lane, M. J., Montgomery, J. L., Slebodnick, C. & Fronczek, F. R. Synthesis and structural trends in pentafluorophenyl-substituted ferrocenes, 1,4-tetrafluorophenylene-linked diferrocenes, and 1,1'-ferrocenylene-1,4-tetrafluorophenylene co-oligomers. *Organometallics* **19**, 1013–1022 (2000).
- 70.-** Sharma, P., Pérez, D., Rosas, N., Cabrera, A. & Toscano, A. New stibines containing acetal and formyl group: Platinum complex and unexpected oxastibol derivative. *J. Organomet. Chem.* **691**, 579–584 (2006).
- 71.-** Jones, P. G., Blaschette, A., Henschel, D. & Weitze, A. Redetermination of the crystal structure of triphenylbismuth, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$. *Zeitschrift für Kristallographie* **210**, 377–378 (1995).

72.- Azizian, J. & Silver, J. XVI*. Structure of triorganostannyl derivatives of dimethylaminomethylferrocene and *N,N*-dimethylbenzylamine. *J. Organomet. Chem.* **303**, 397–409 (1986).

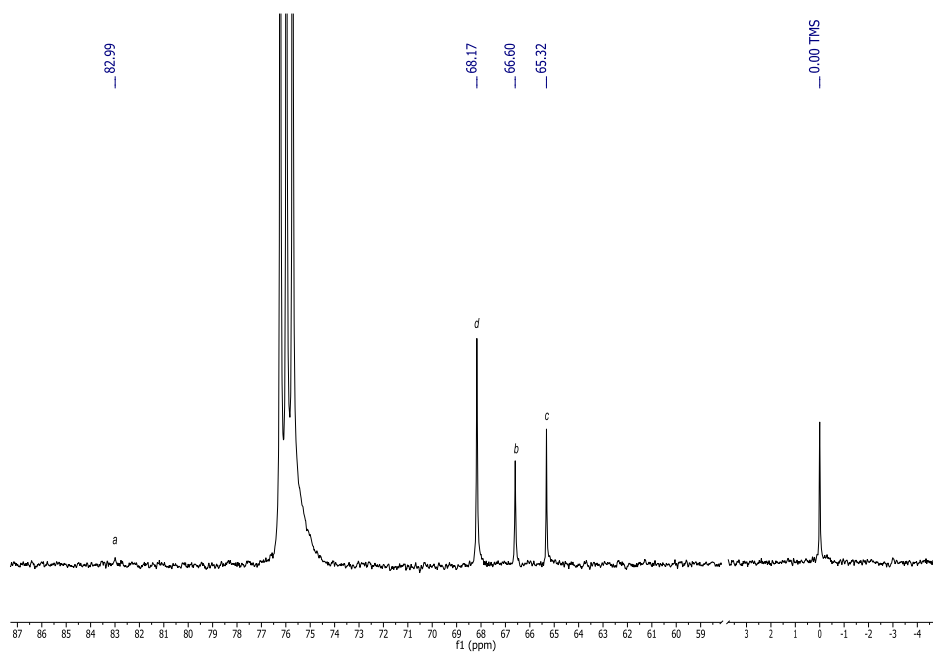
73.- Raț, C. I., Silvestru, C. & Breunig, H. J. Hypervalent organoantimony and -bismuth compounds with pendant arm ligands. *Coord. Chem. Rev.* **257**, 818–879 (2013).

9 ANEXOS

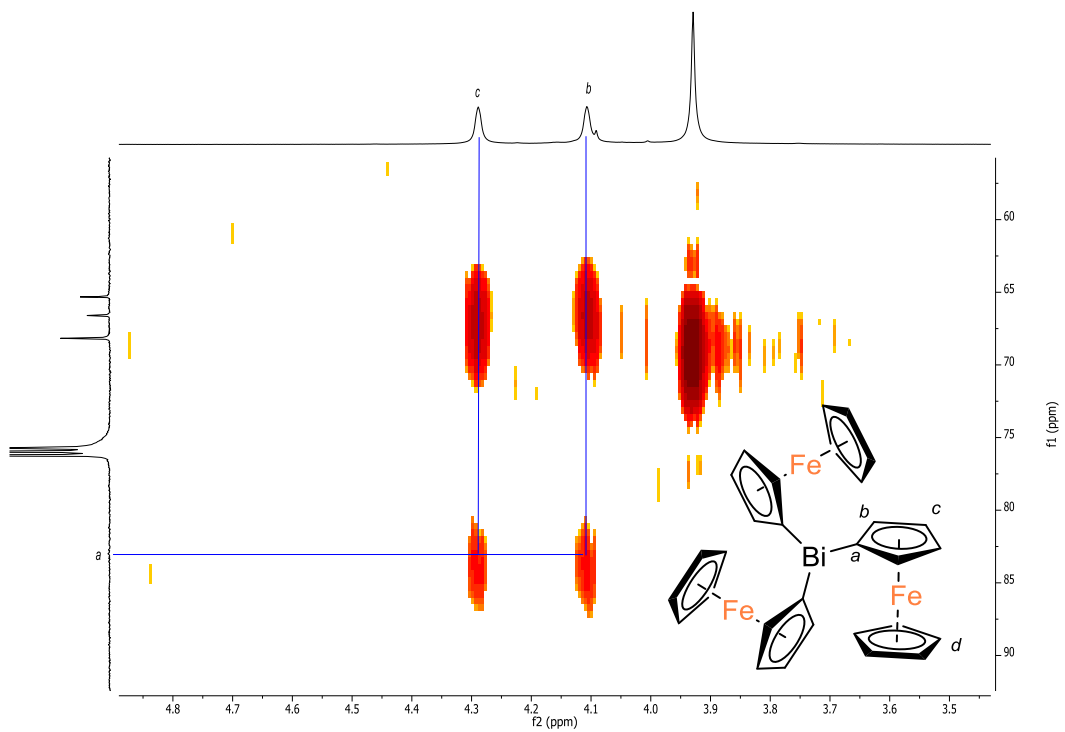
9.1 Tris-ferrocenil bismutina (1)



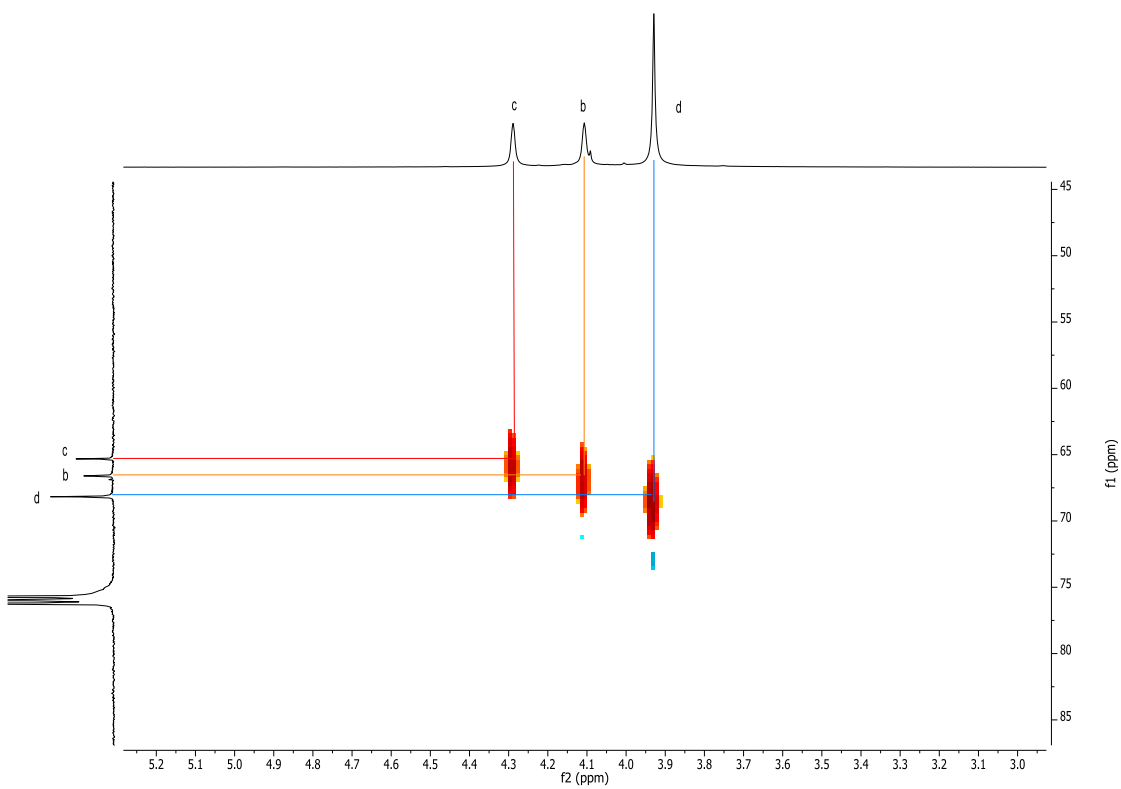
A1. Espectro RMN-¹H (500 MHz-CDCl₃) de 1



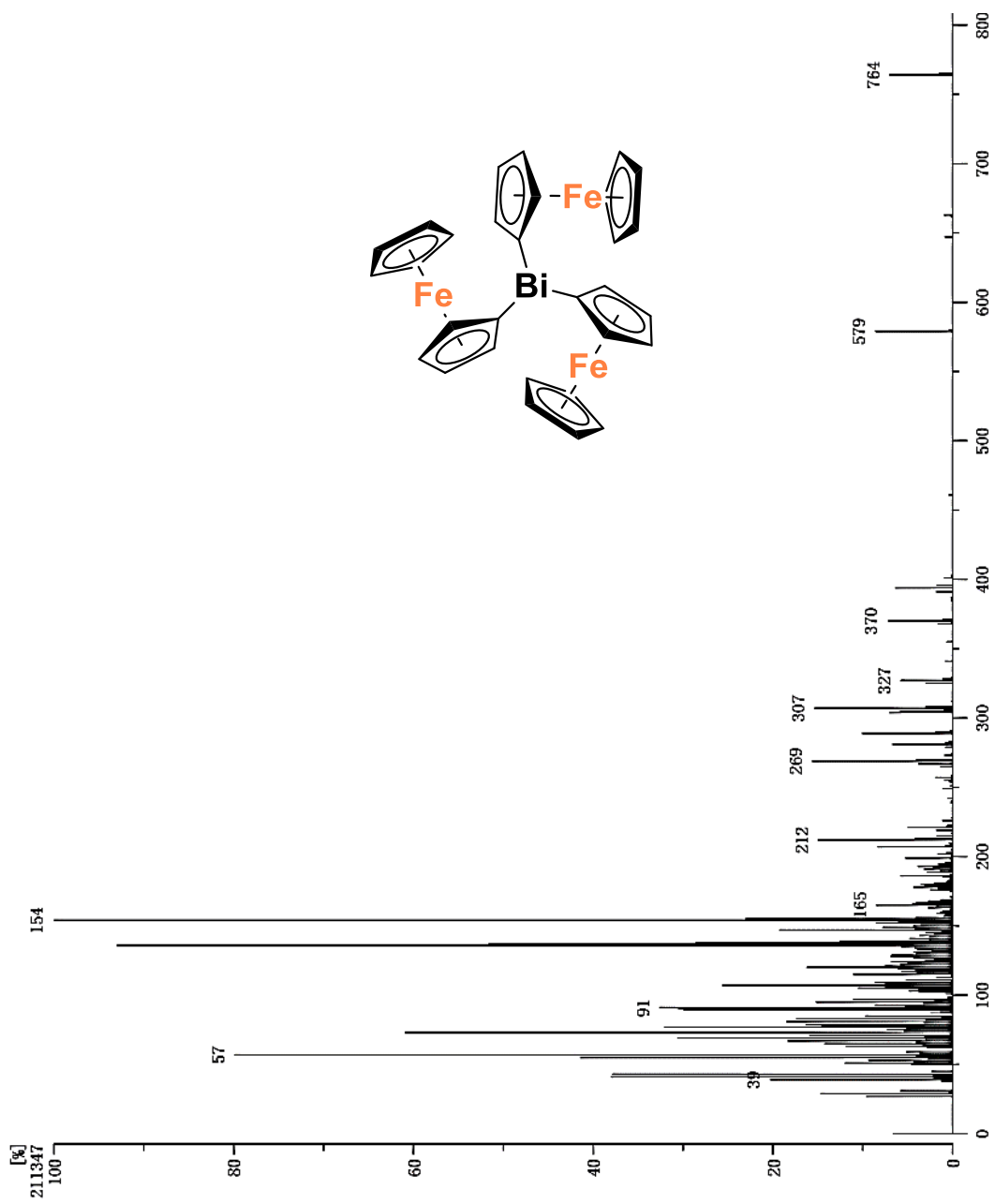
A2. Espectro RMN-¹³C (100 MHz-CDCl₃) de 1



A3. Espectro RMN-HMBC de 1

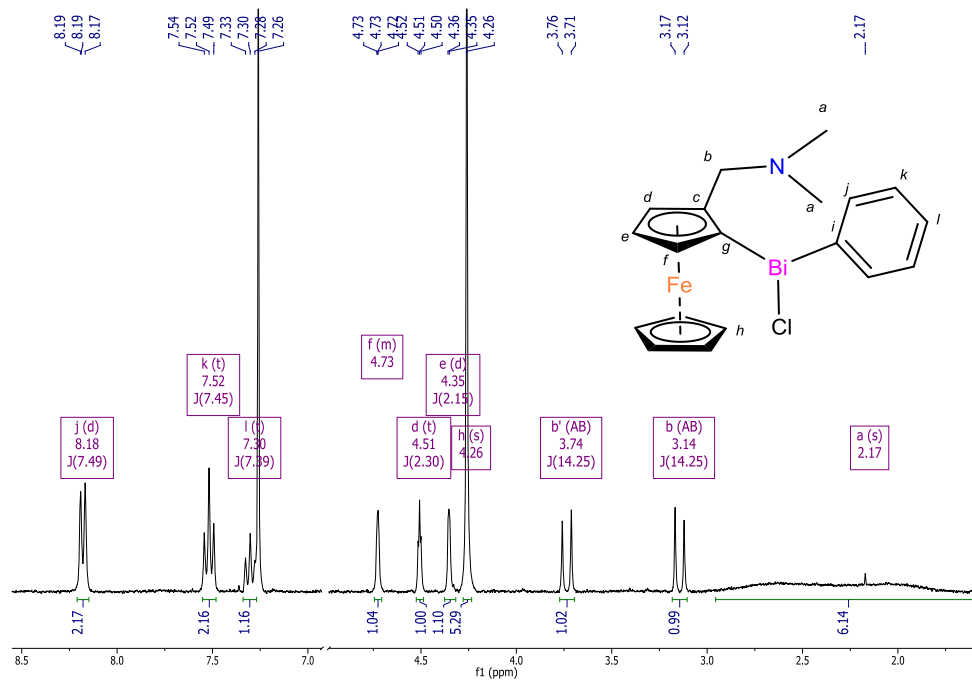


A4. Espectro RMN-HSQC de 1

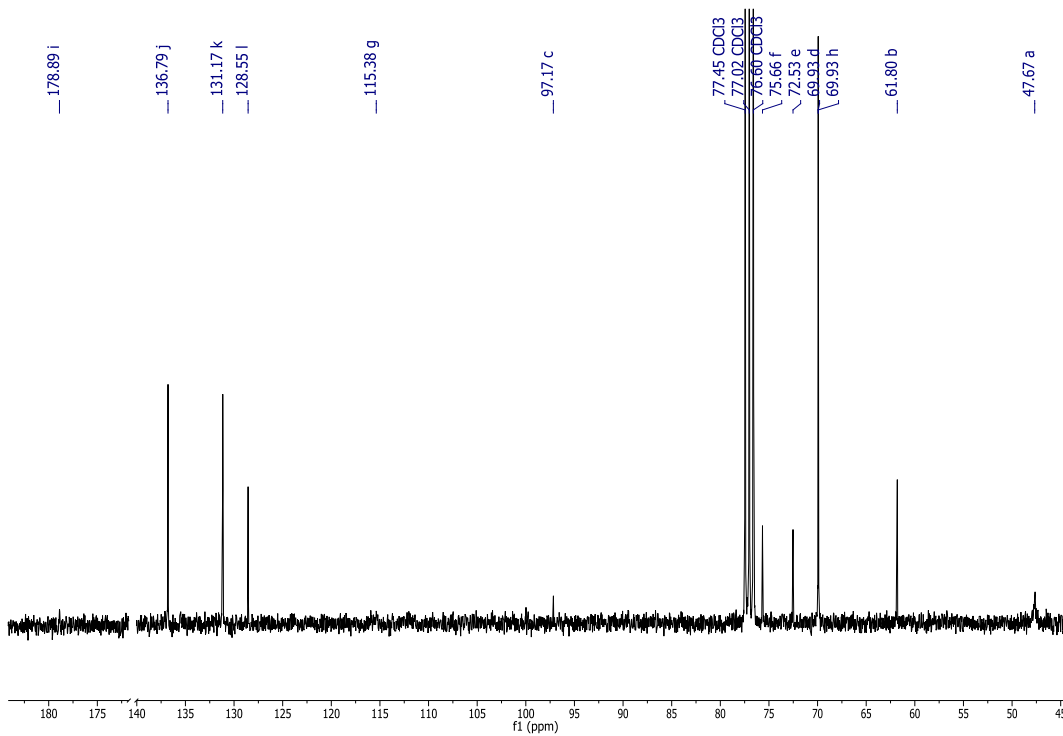


A5. Espectro de masas FAB⁺ de 1

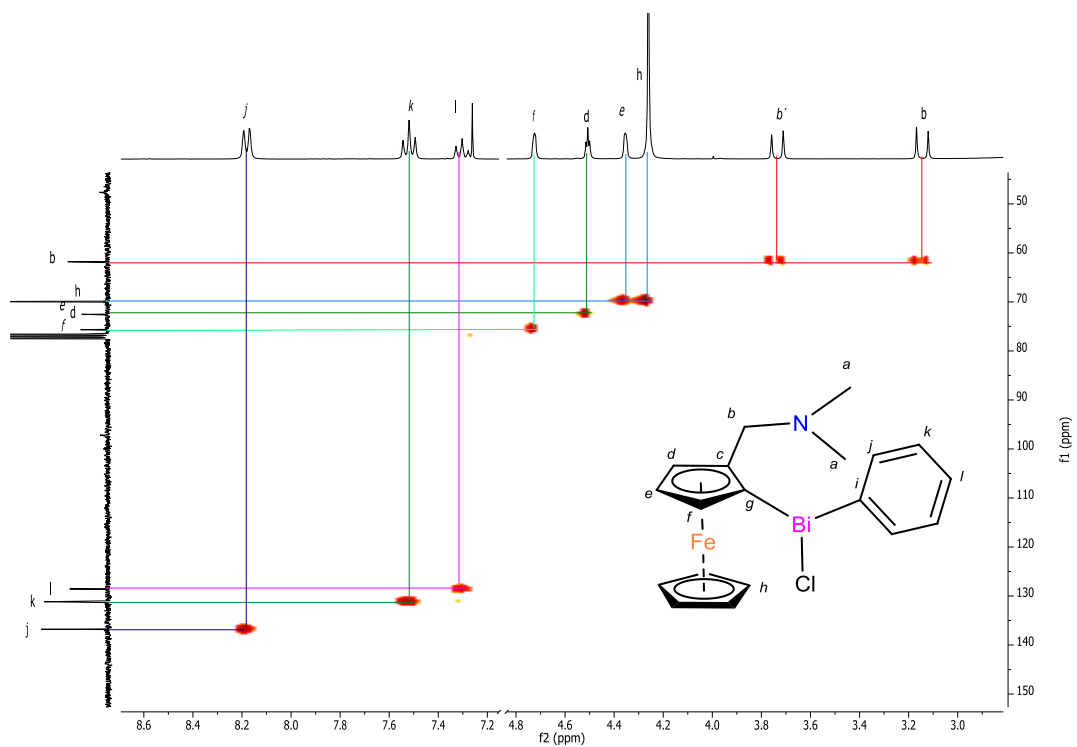
9.2 Cloro-fenil-2-[(N,N-dimetilaminometil)ferrocen-1-il] bismutina (2)



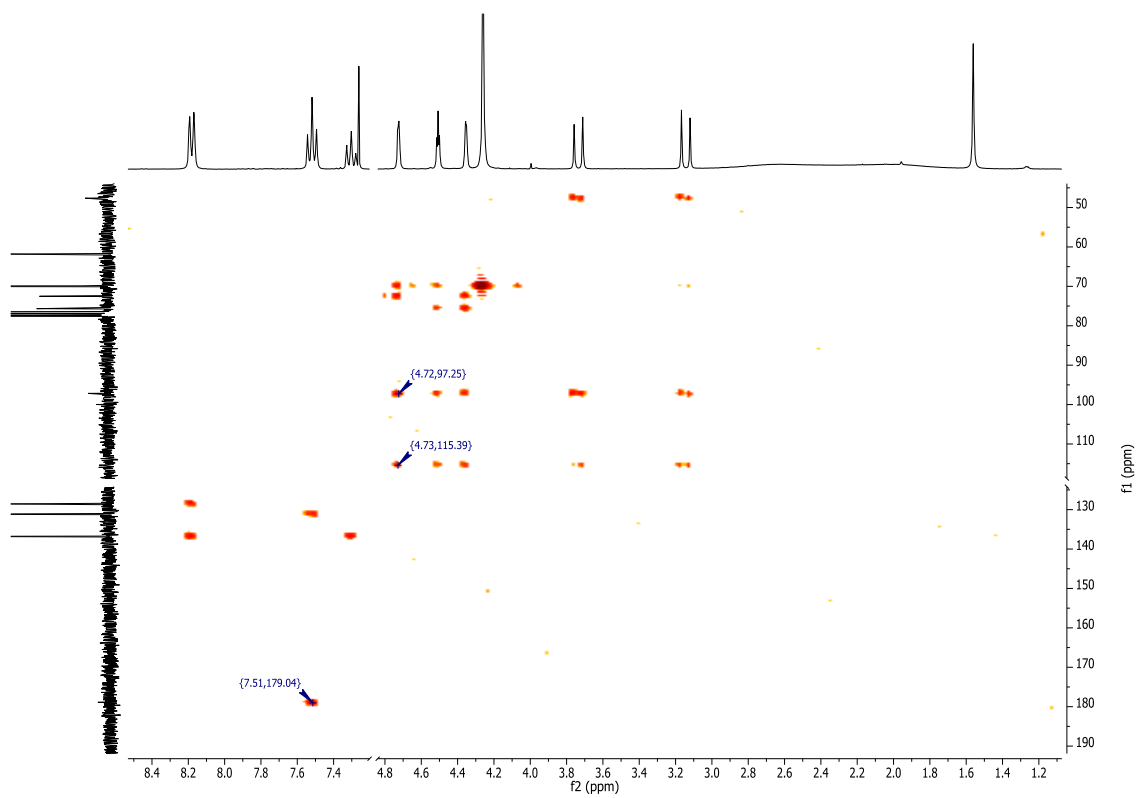
A6. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 2



A7. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 2



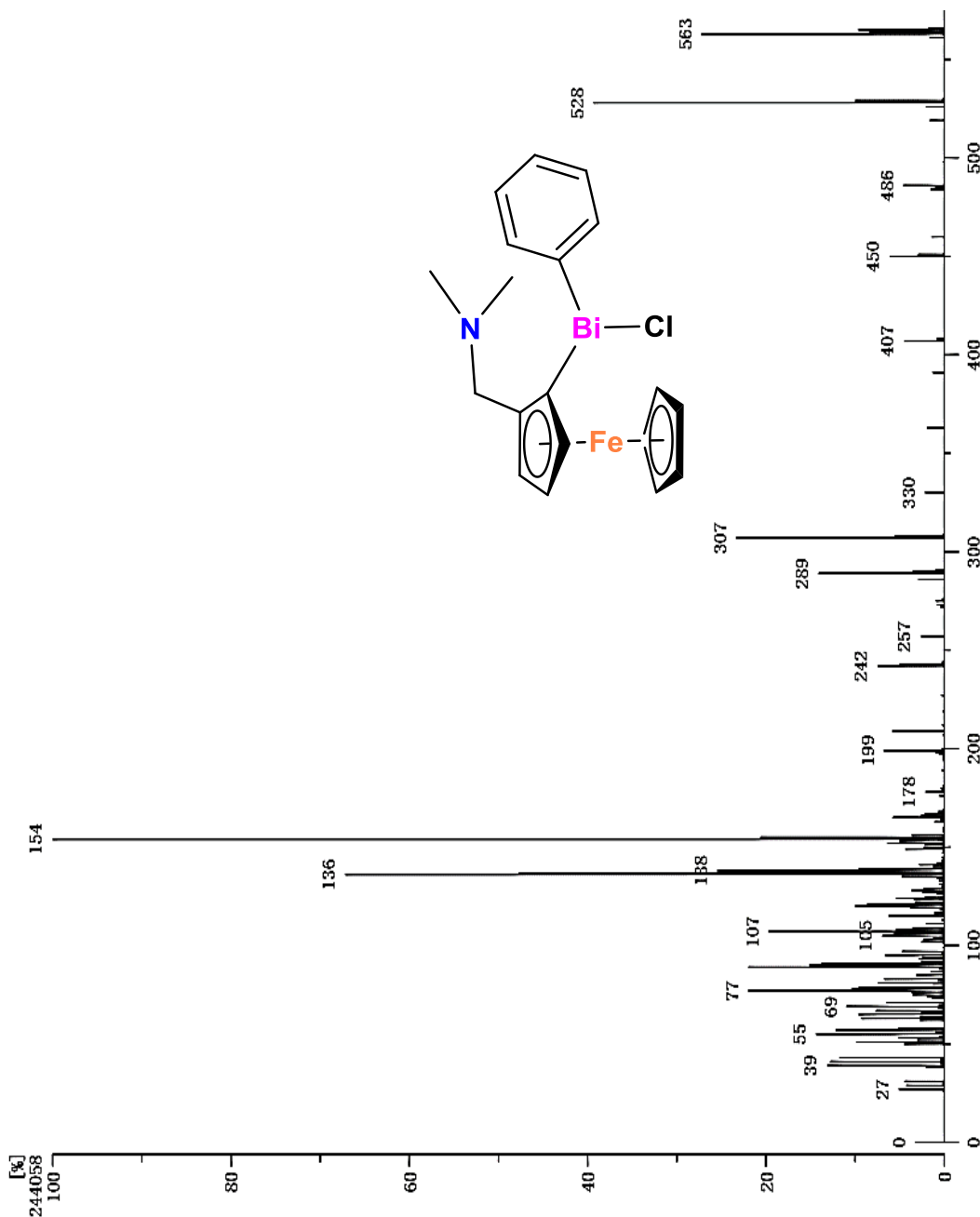
A8 Espectro RMN-HSQC de 2



A9. Espectro RMN-HMBC de 2

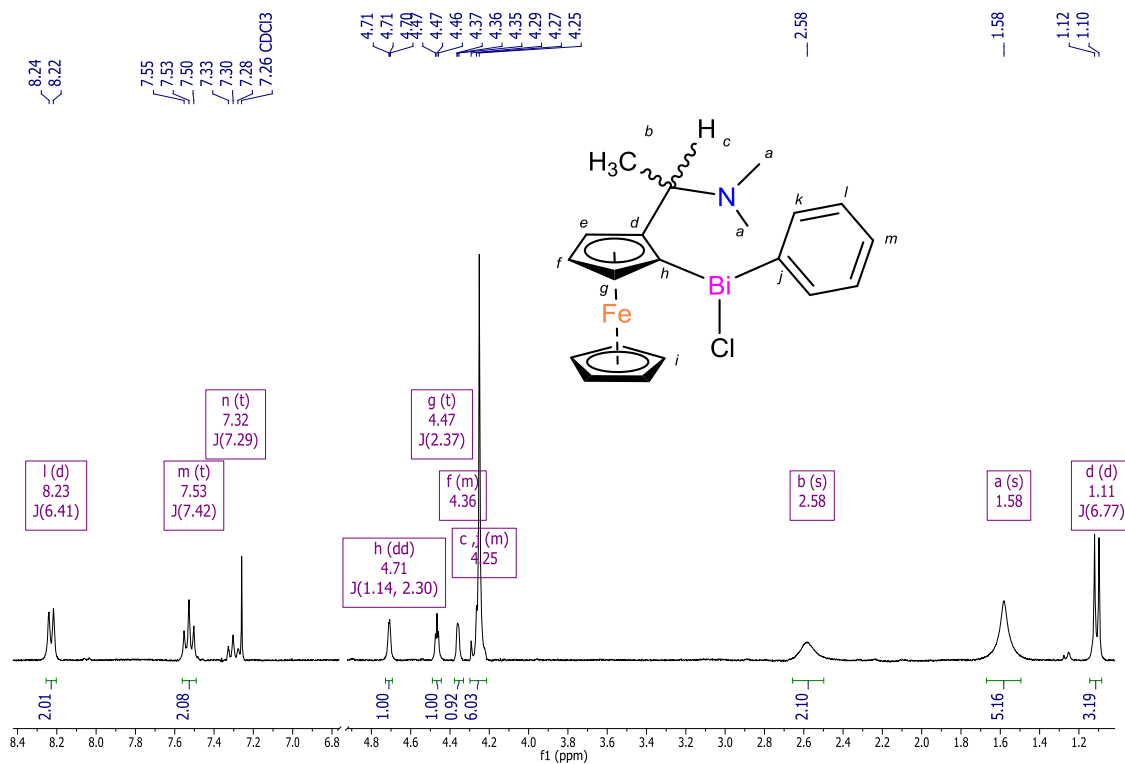
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 RT : 0.26 min Scan# : (3,13)
 Elements : C 24/0, H 49/0, Cl 2/0, N 2/0, Fe 2/0, Bi 2/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 1mmu if m/z > 1
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 26.0

Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Err [ppm / mmu]	U.S.	C	H	Cl	N	Fe	Bi
563.0515	100.00									
1	563.0516		-0.1 / -0.1	10.5	19	21	1	1	1	1

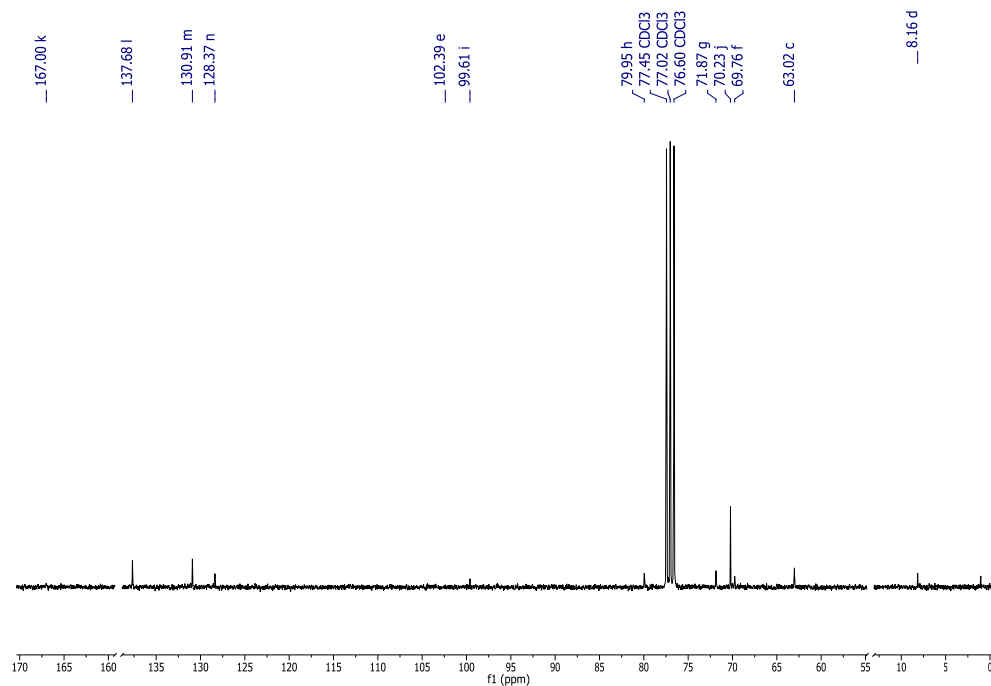


A10. Espectro de masas FAB⁺-HRMS de 2

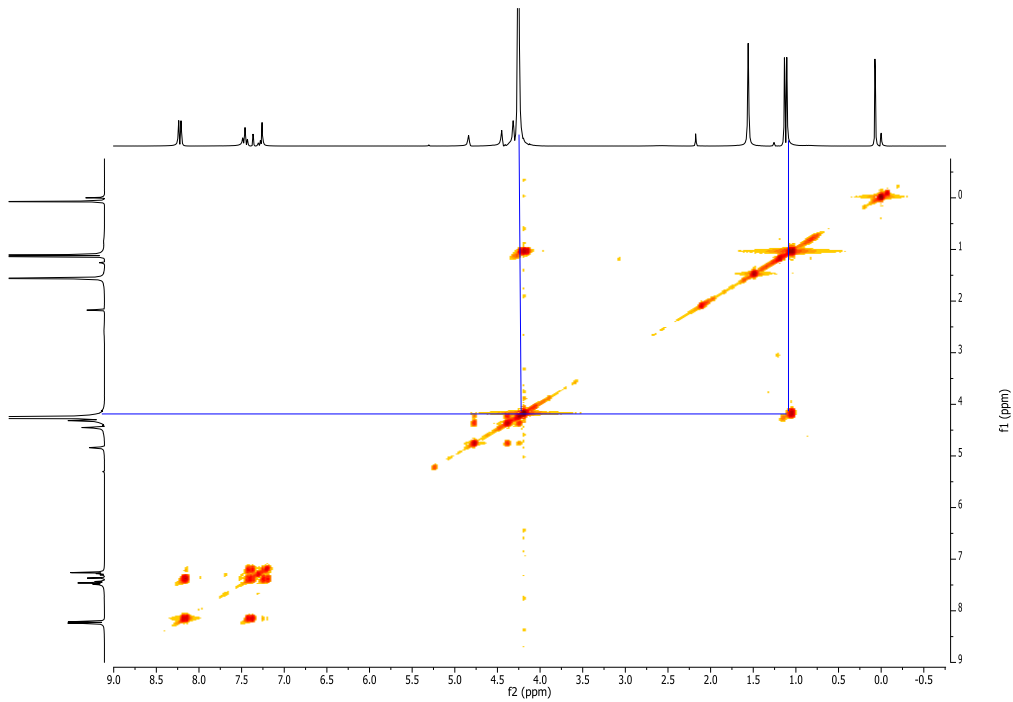
9.3 Cloro-fenil-[2-(*N,N*-dimetilaminoetil)ferrocen-1-il] bismutina (3)



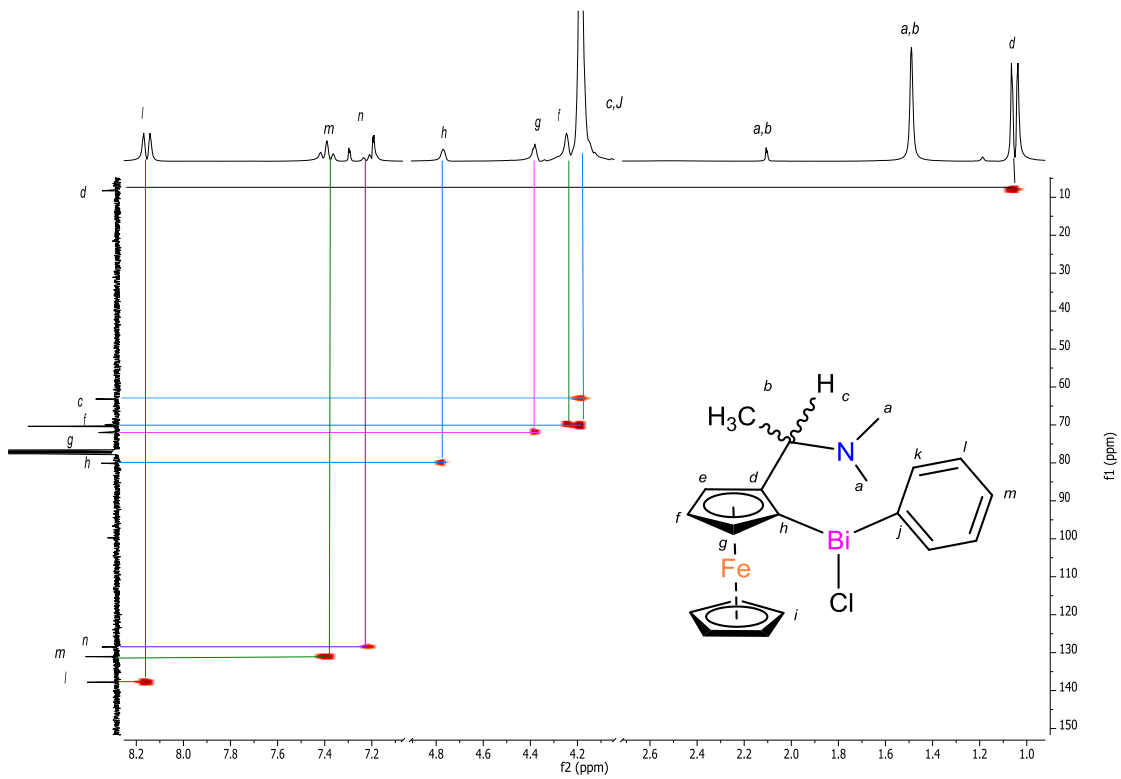
A11. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 3



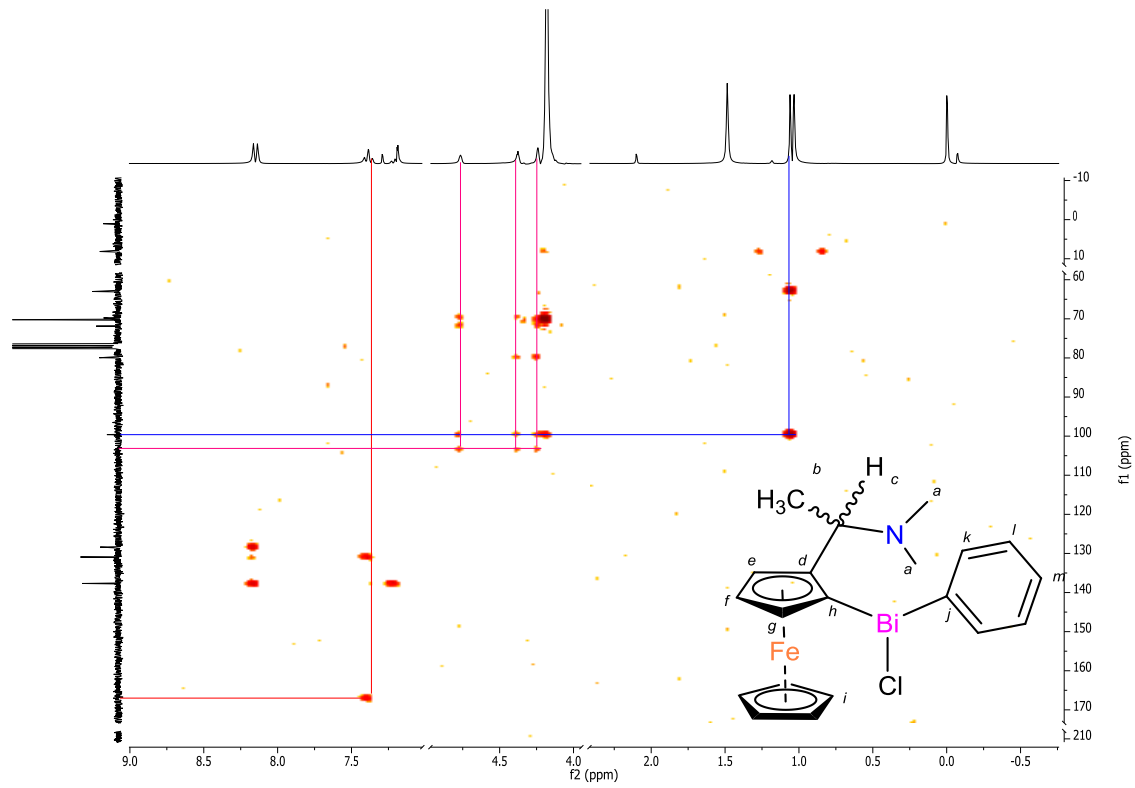
A12. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 3



A13. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) de 3



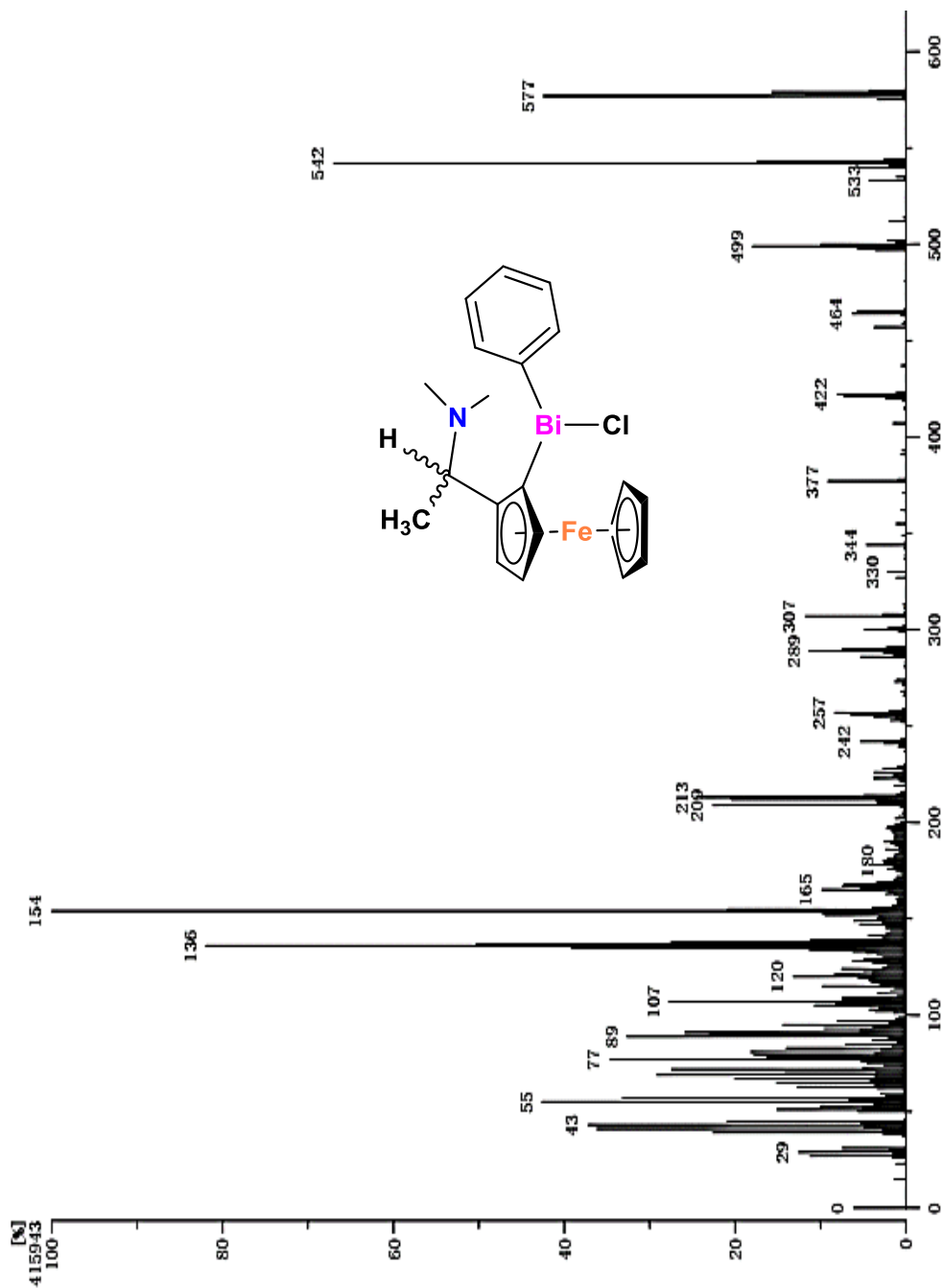
A14. Espectro RMN-HSQC (CDCl₃) de 3



A15. Espectro RMN-HMBC (CDCl₃) de 3

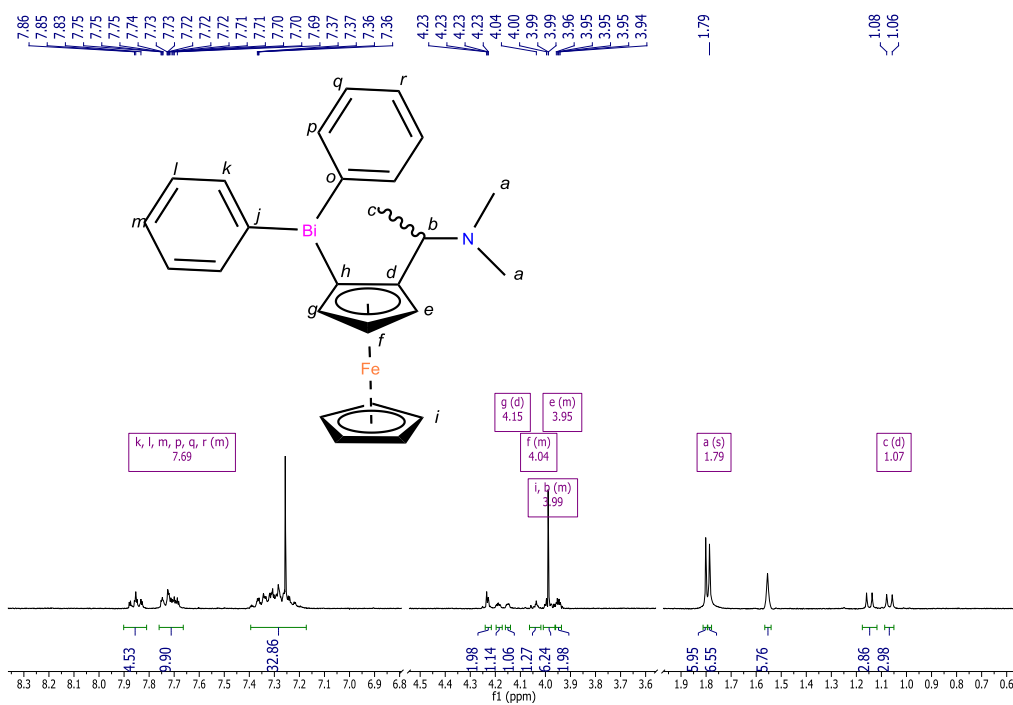
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 RT : 1.75 min Scan# : (15,25)
 Elements : C 35/0, H 49/0, Cl 2/0, N 2/0, Fe 2/0, Bi 2/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 1mmu if m/z > 1
 Unsaturation (U.S.) : 9.0 - 11.0

Observed m/z	Int%	Err [ppm / mmu] U.S.	C	H	Cl	N	Fe	Bi
577.0675	33.28							
Estimated m/z								
1 577.0672		+0.5 / +0.3 10.5	20	23	1	1	1	1

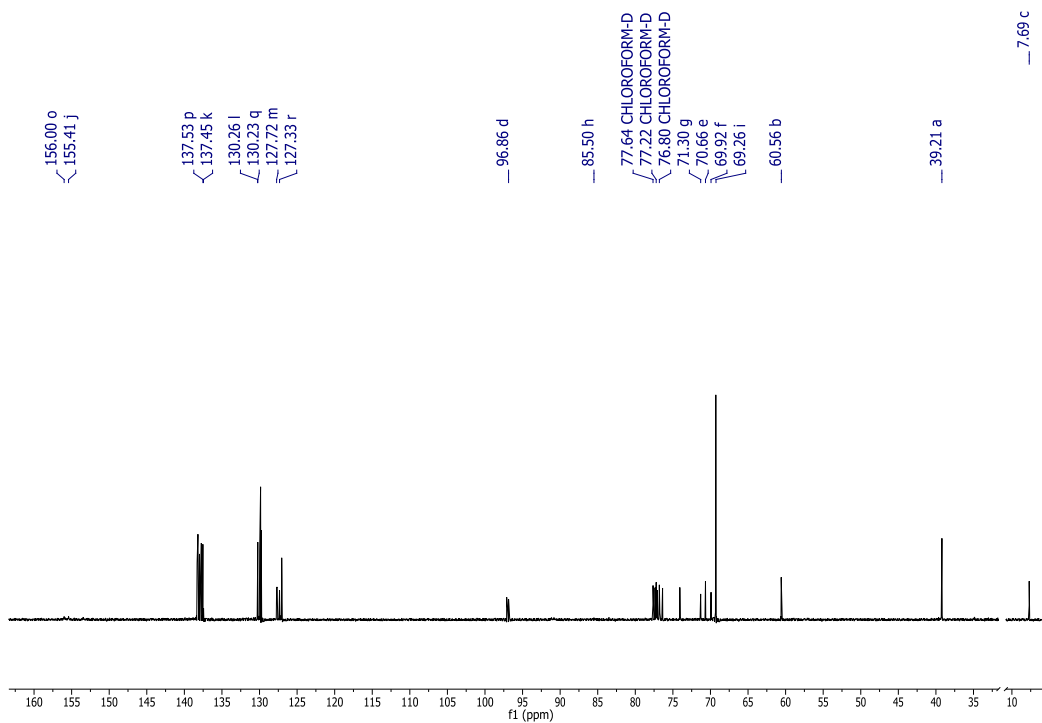


A16. Espectro FAB⁺-HRMS de 3

9.4 difenil-2-[(N,N-dimetilaminoetil)ferrocen-1-il] bismutina (5)

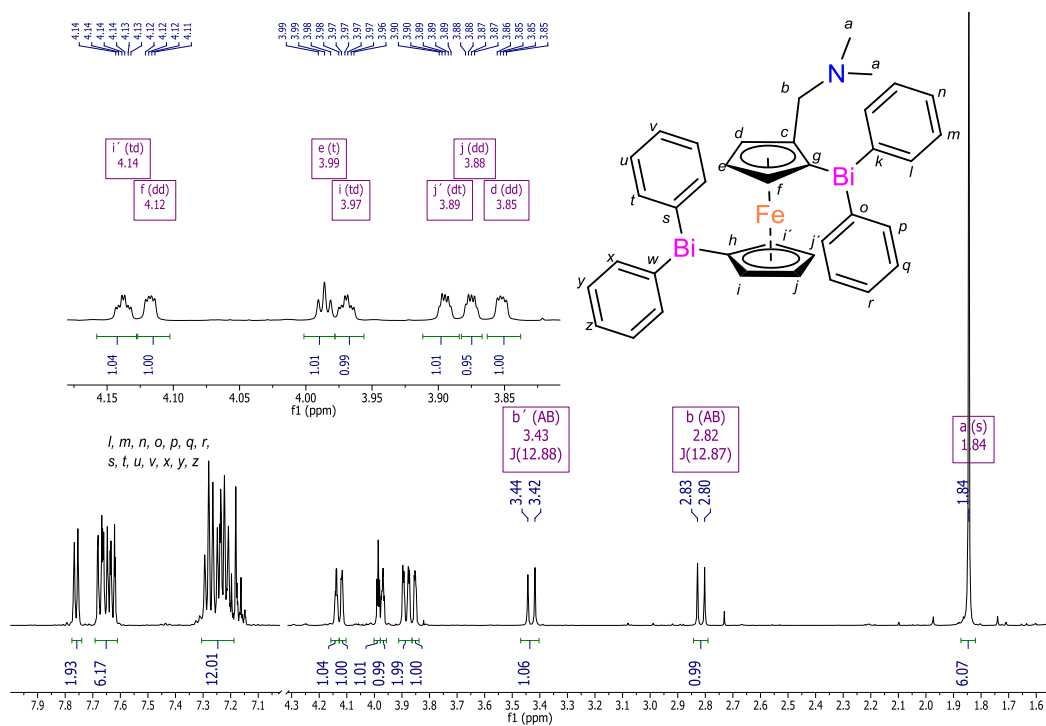


A17. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 5

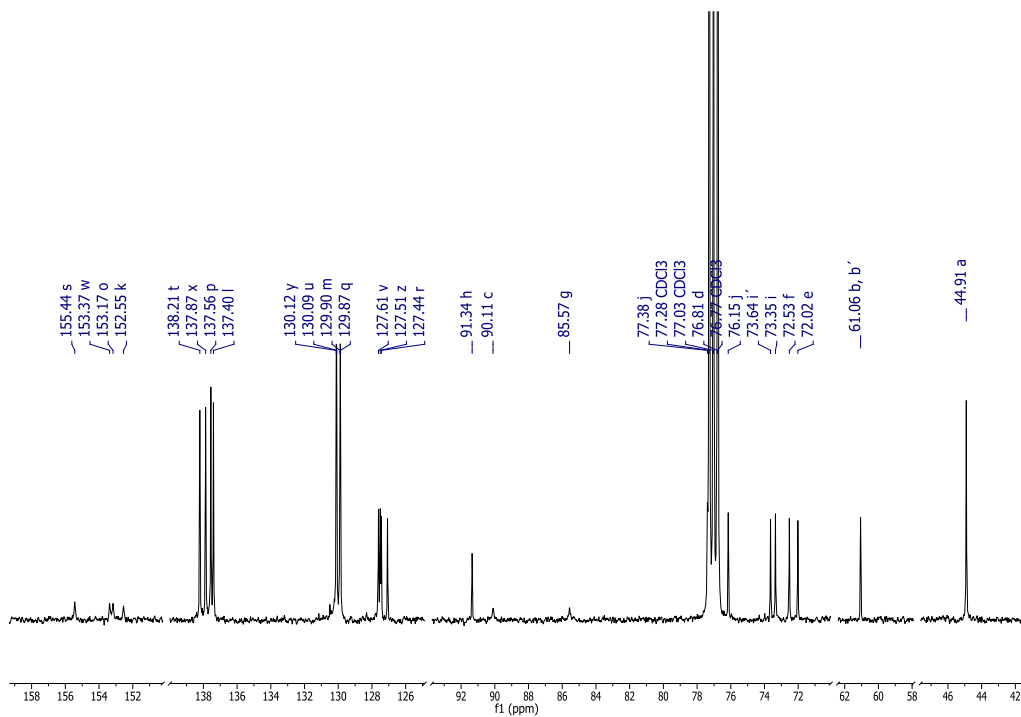


A18. Espectro RMN-¹³C (100 MHz-CDCl₃) de 5

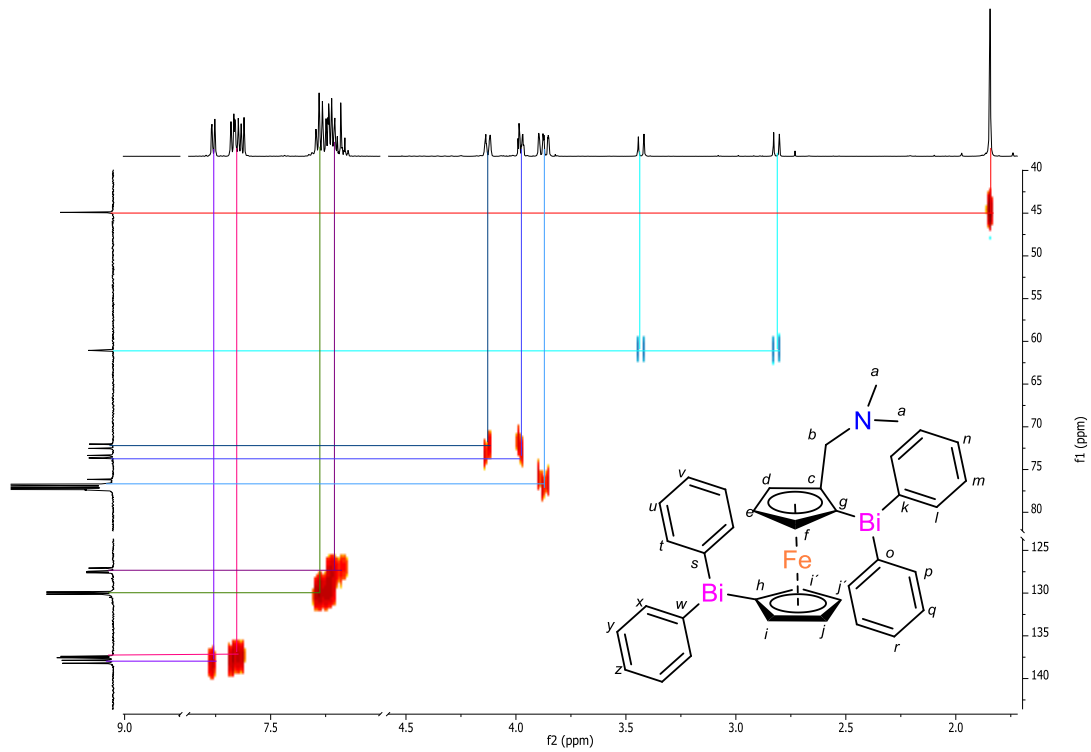
9.5 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(N,N-dimetilaminometil) ferroceno (6)



A19. Espectro RMN-1H (500 MHz-CDCl₃) de 6



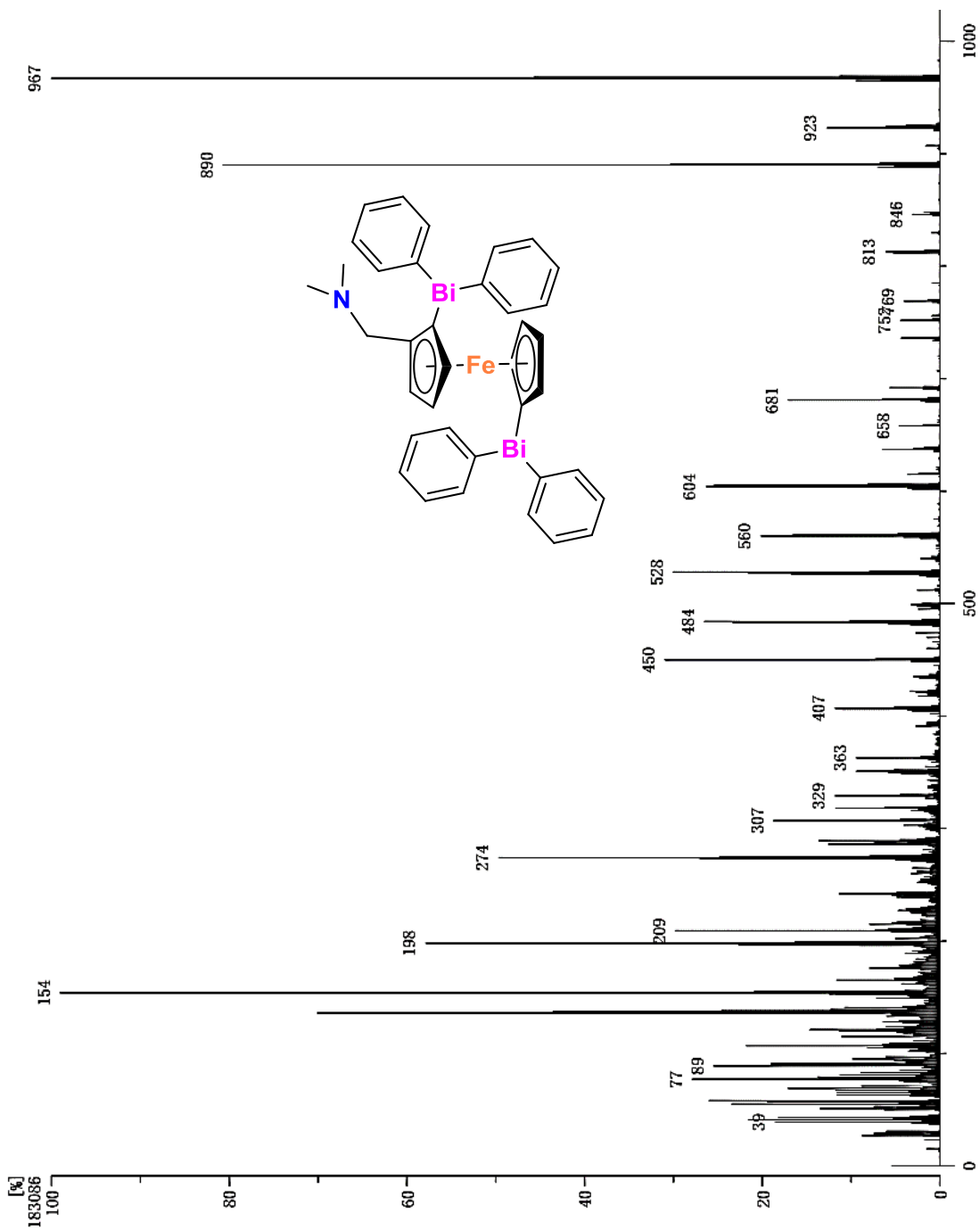
A20. Espectro RMN-¹³C (100MHz-CDCl₃) de 6



A21. Espectro RMN- HSQC (CDCl₃) de 6

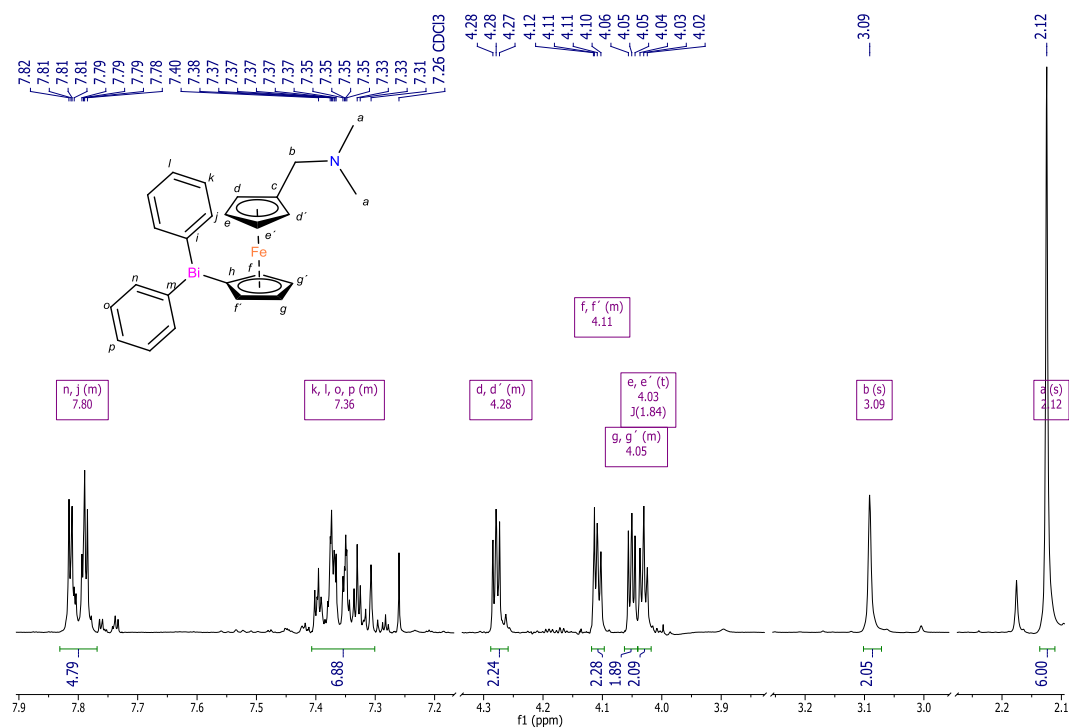
RT : 1.92 min Scan# : (23,35)
 Elements : C 38/0, H 49/0, N 1/0, Fe 1/0, Bi 2/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 2mmu if m/z > 2
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 29.0

Observed m/z	Int%	Err [ppm / mmu]	U.S. Composition
1	967.1709	100.00	-1.8 / -1.8
22.5	C37 H35 N Fe Bi2		

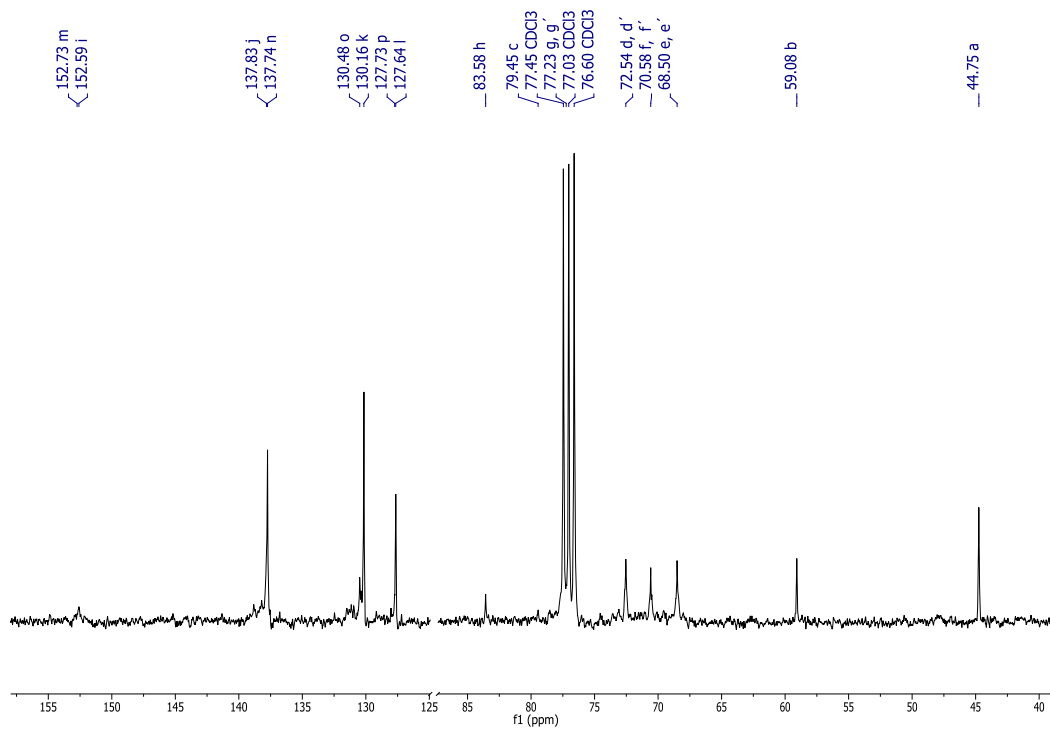


A22. Espectro FAB⁺-HRMS de 6

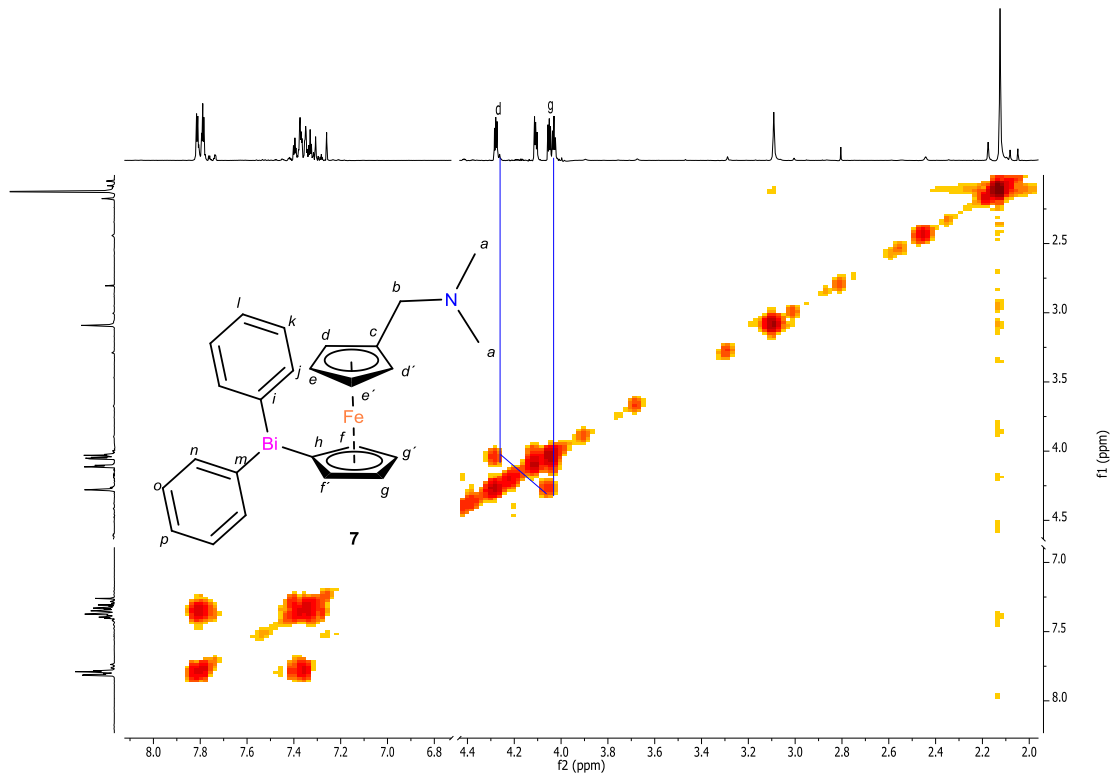
9.6 1'-(difenilbismutil)-1-[(N,N-dimetilaminometil) ferroceno (7)



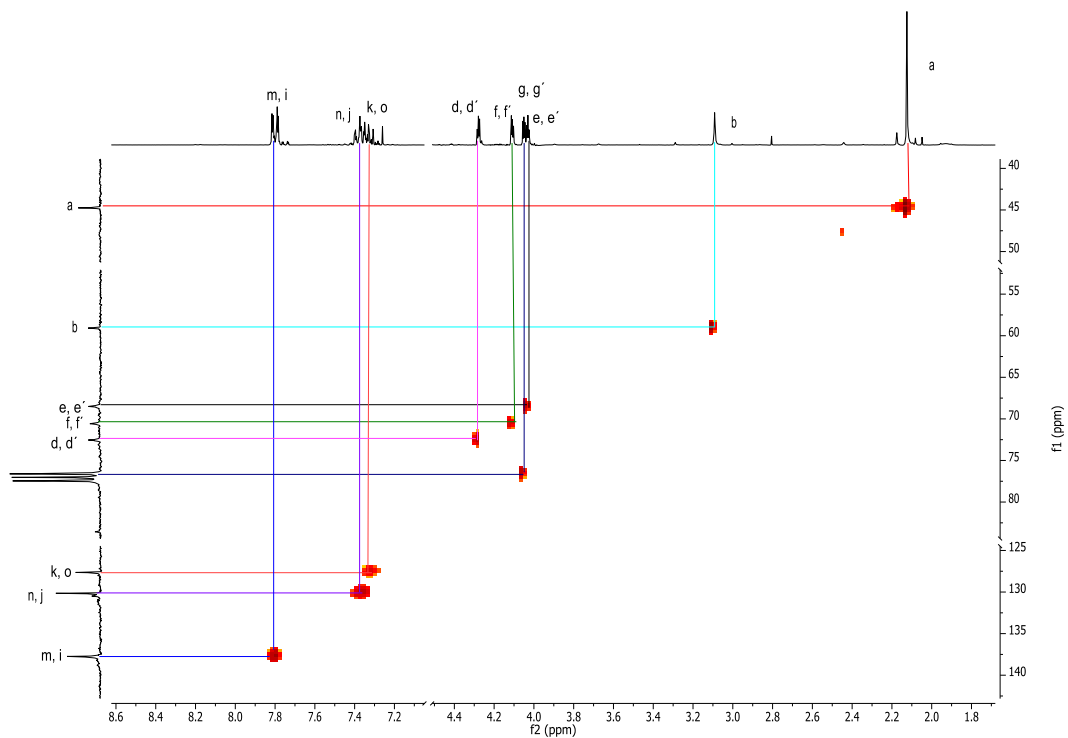
A23. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 7



A24. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 7



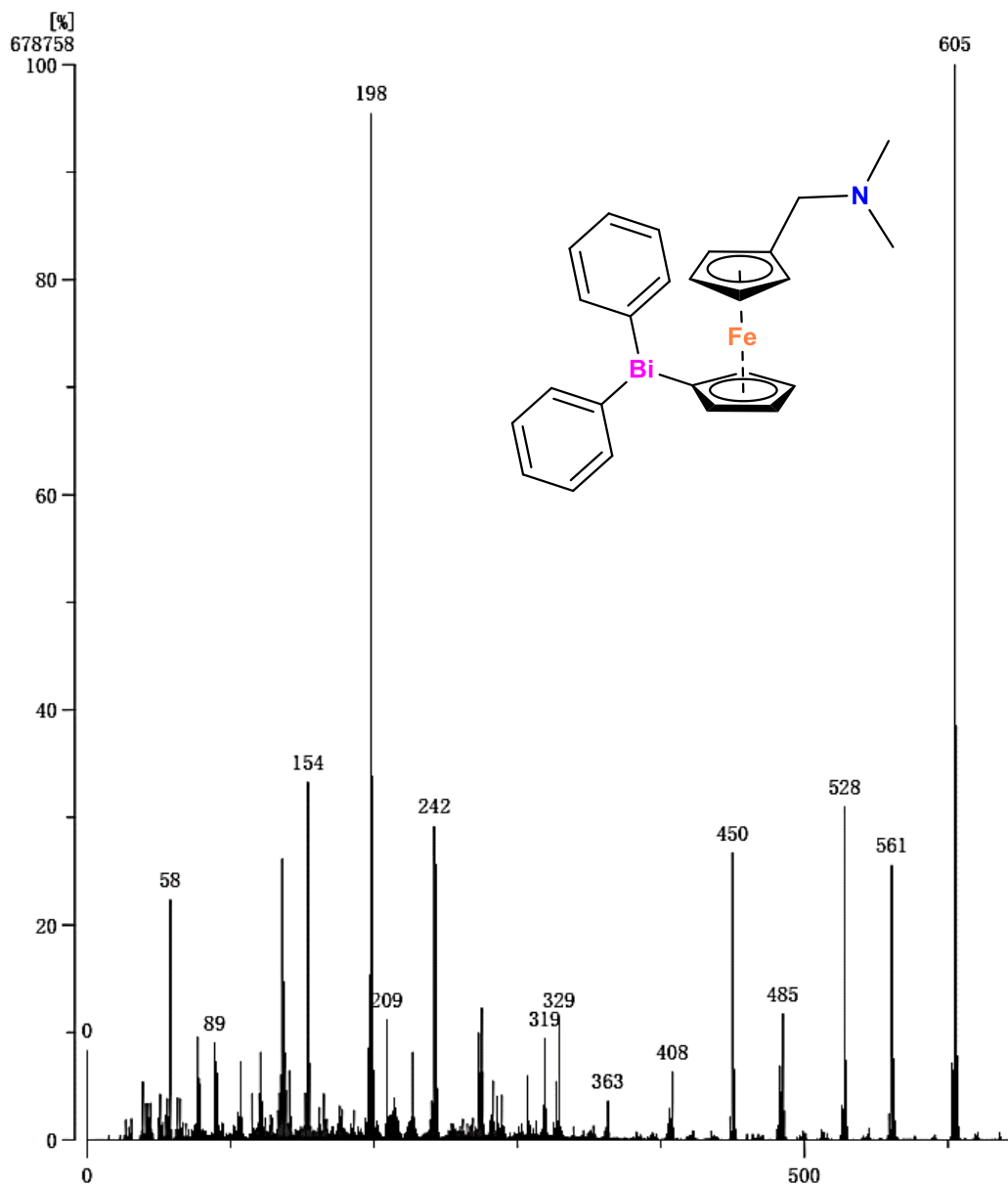
A25. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) de 7



A26. Espectro RMN-HMBC (CDCl₃) de 7

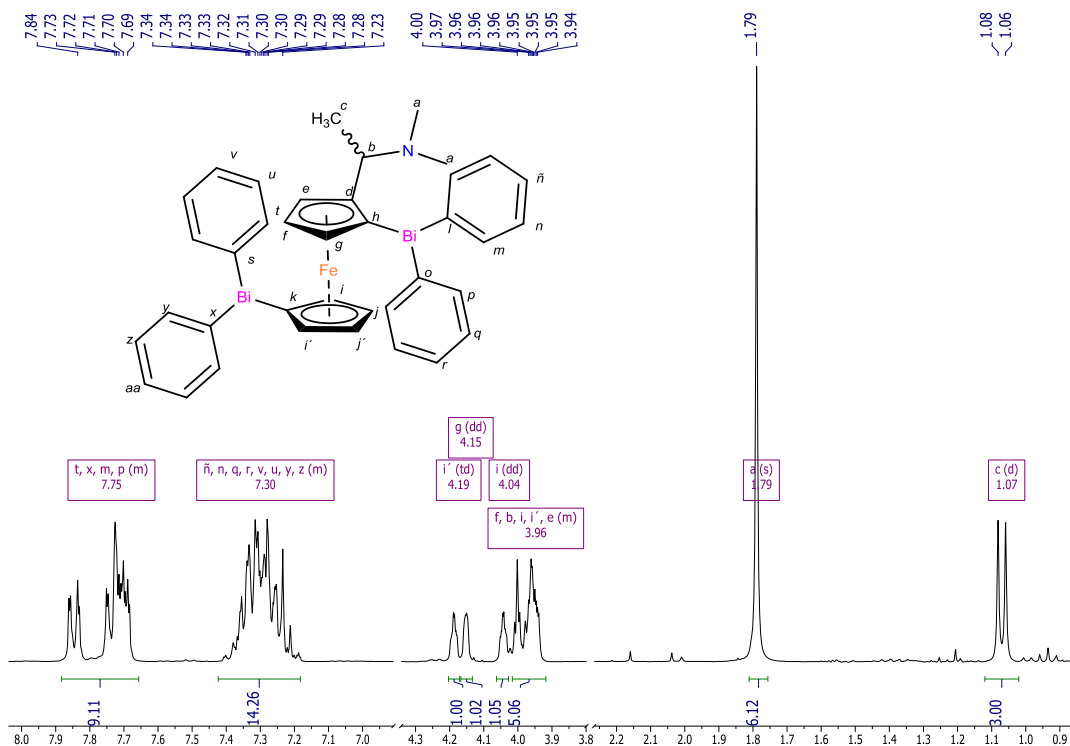
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 RT : 4.24 min Scan# : (36,44)
 Elements : C 30/0, H 49/0, N 2/0, Fe 2/0, Bi 2/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 2mmu if m/z > 2
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 45.0

	Observed m/z	Int%						
	605.1228	100.00						
1	Estimated m/z	Err [ppm / mmu]	U.S.	C	H	N	Fe	Bi
	605.1219	+1.6 / +0.9	14.5	25	26	1	1	1

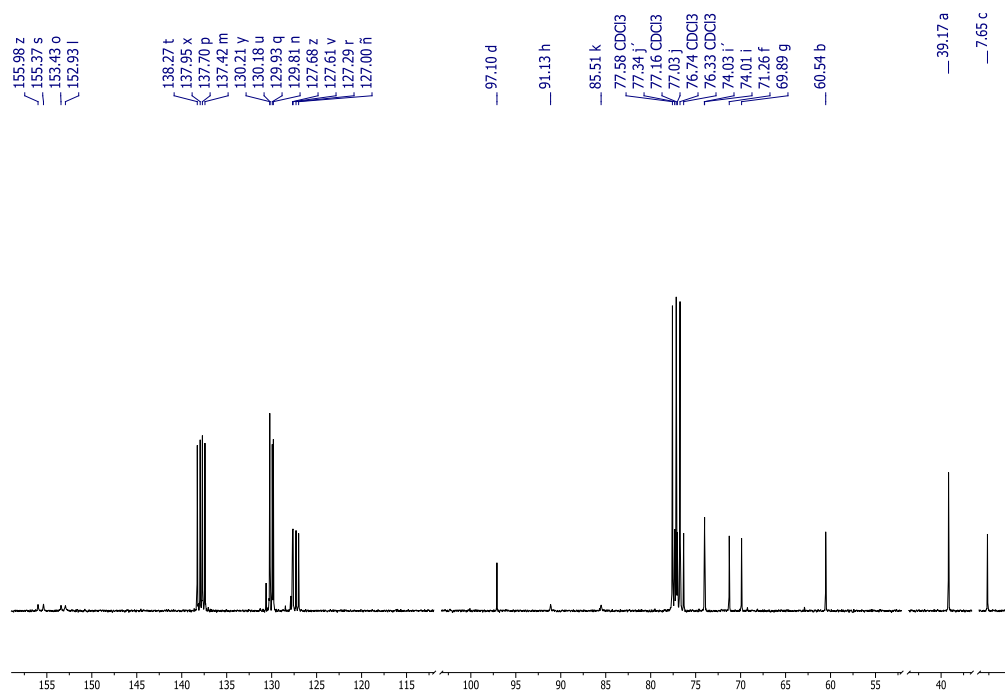


A27. Espectro FAB⁺-HRMS de 7

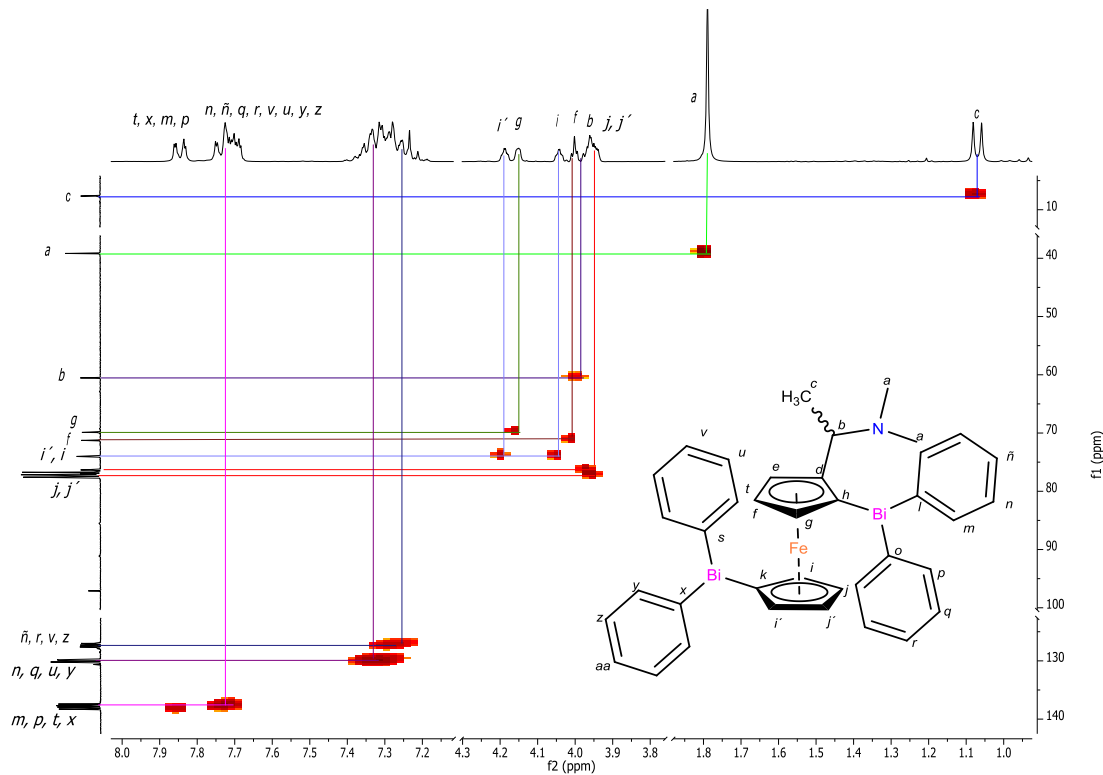
9.7 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-[(N,N-dimetilaminoetil) ferroceno (8)



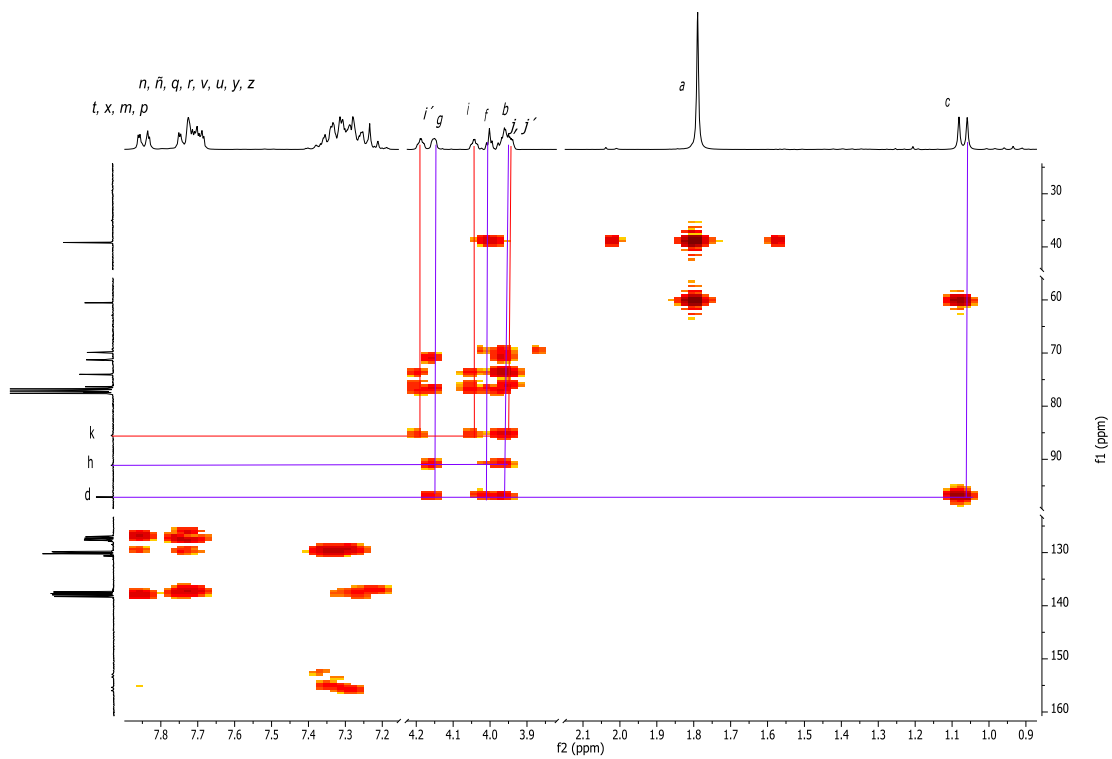
A28. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 8



A29. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 8



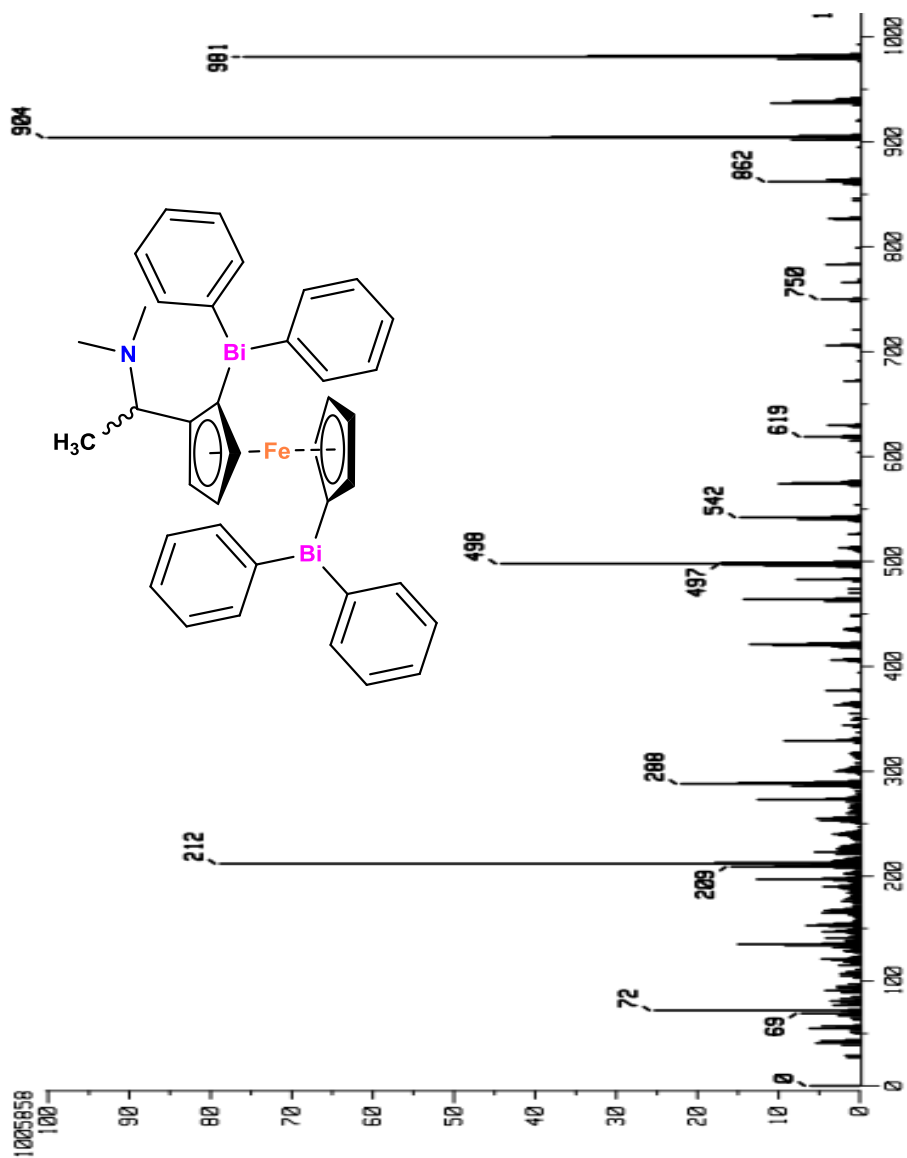
A30. Espectro RMN-HSQC (CDCl_3) de 8



A31. Espectro RMN-HMBC (CDCl_3) de 8

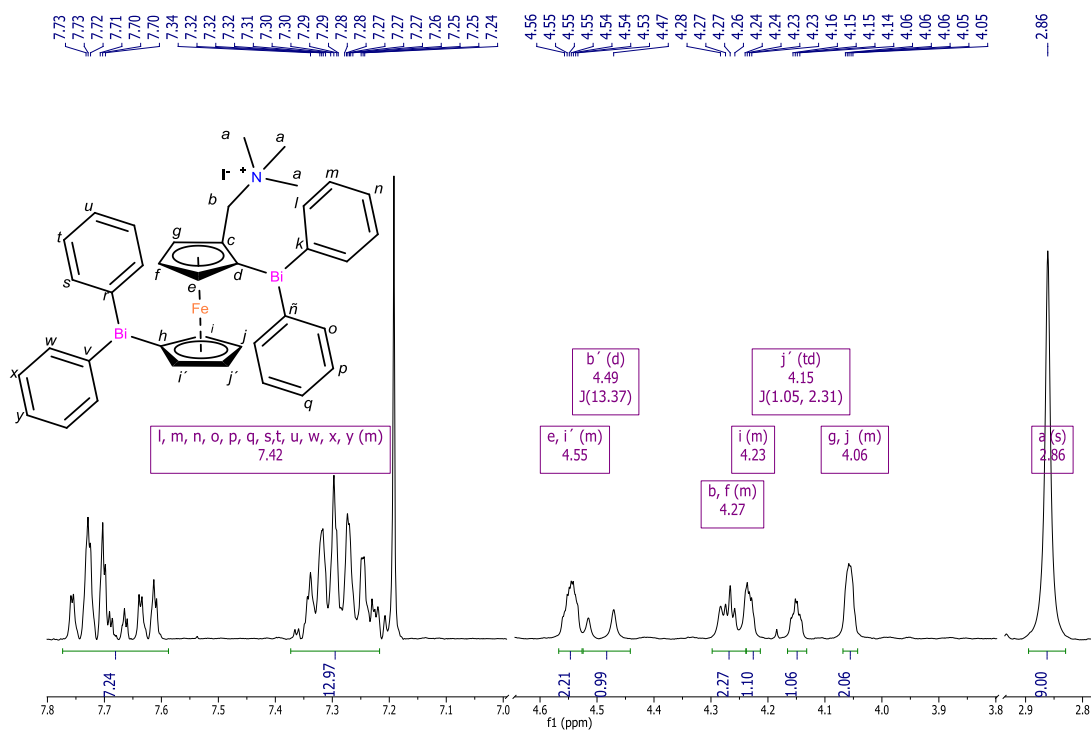
Elements : C 40/0, H 49/0, N 2/0, Fe 2/0, Bi 3/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 1mmu if m/z > 1
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 30.0

Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Err[ppm / mmu]	U.S.	C	H	N	Fe	Bi
981.1885	100.00	981.1883	+0.2 / +0.2	22.5	38	37	1	1	2

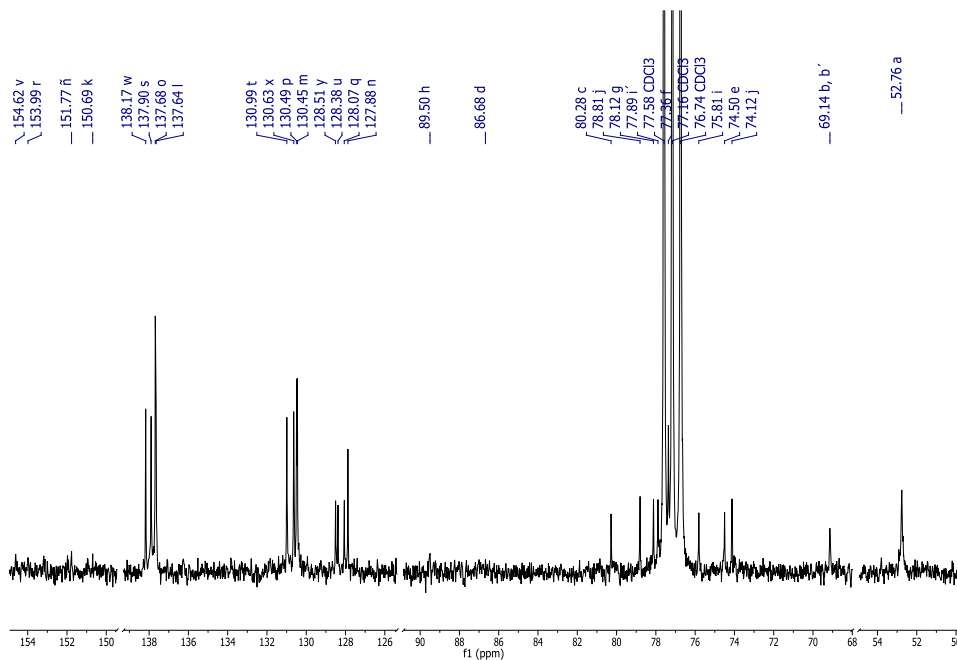


A32. Espectroscopia masas FAB⁺-HRMS 8

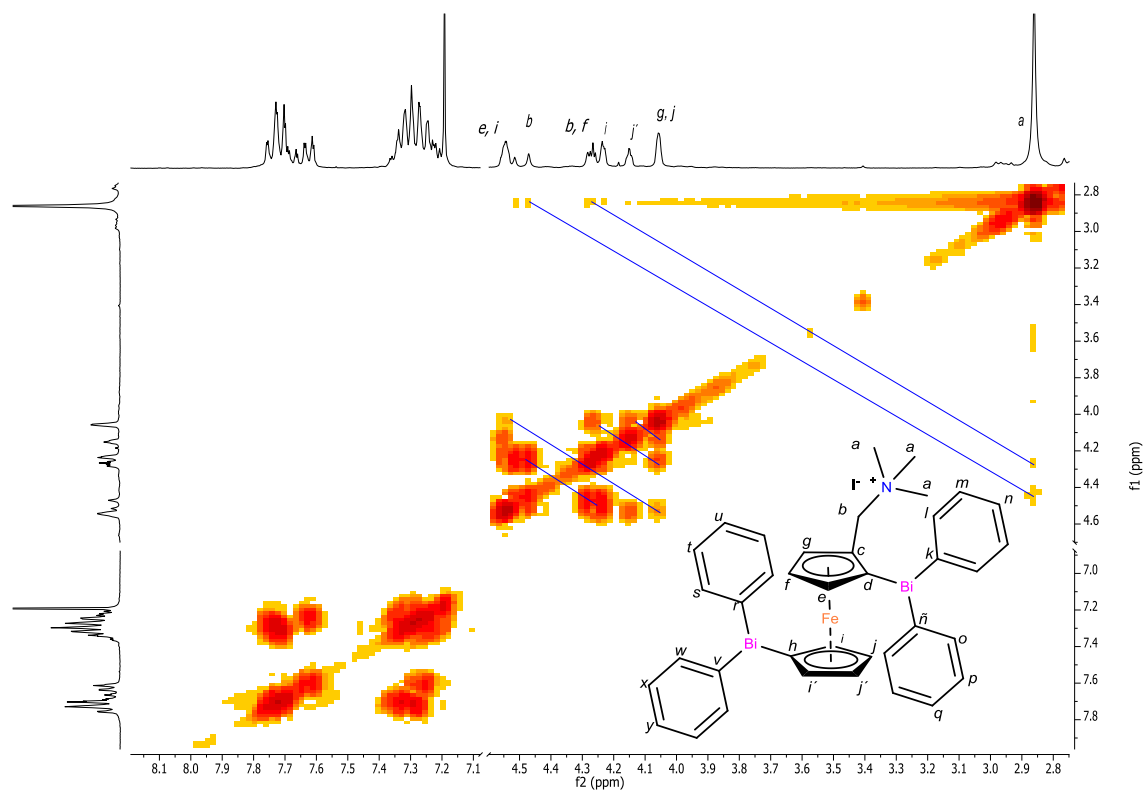
9.8 Yoduro de 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(N,N,N-trimetilamonioetil) ferroceno (10)



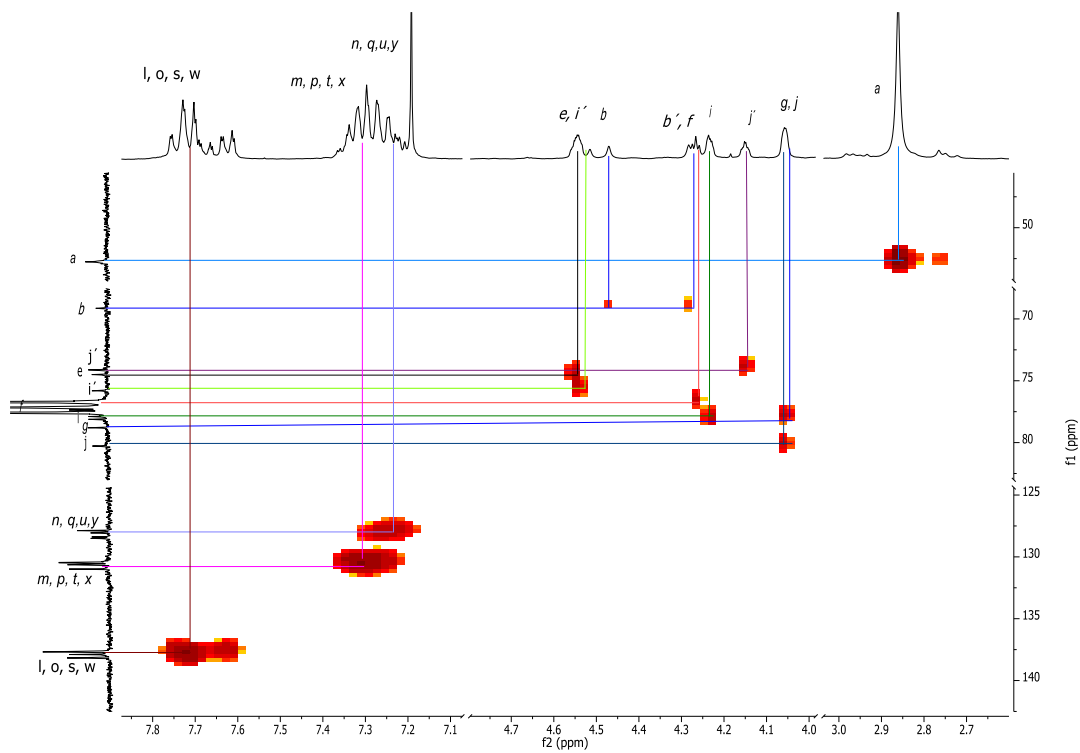
A33. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 10



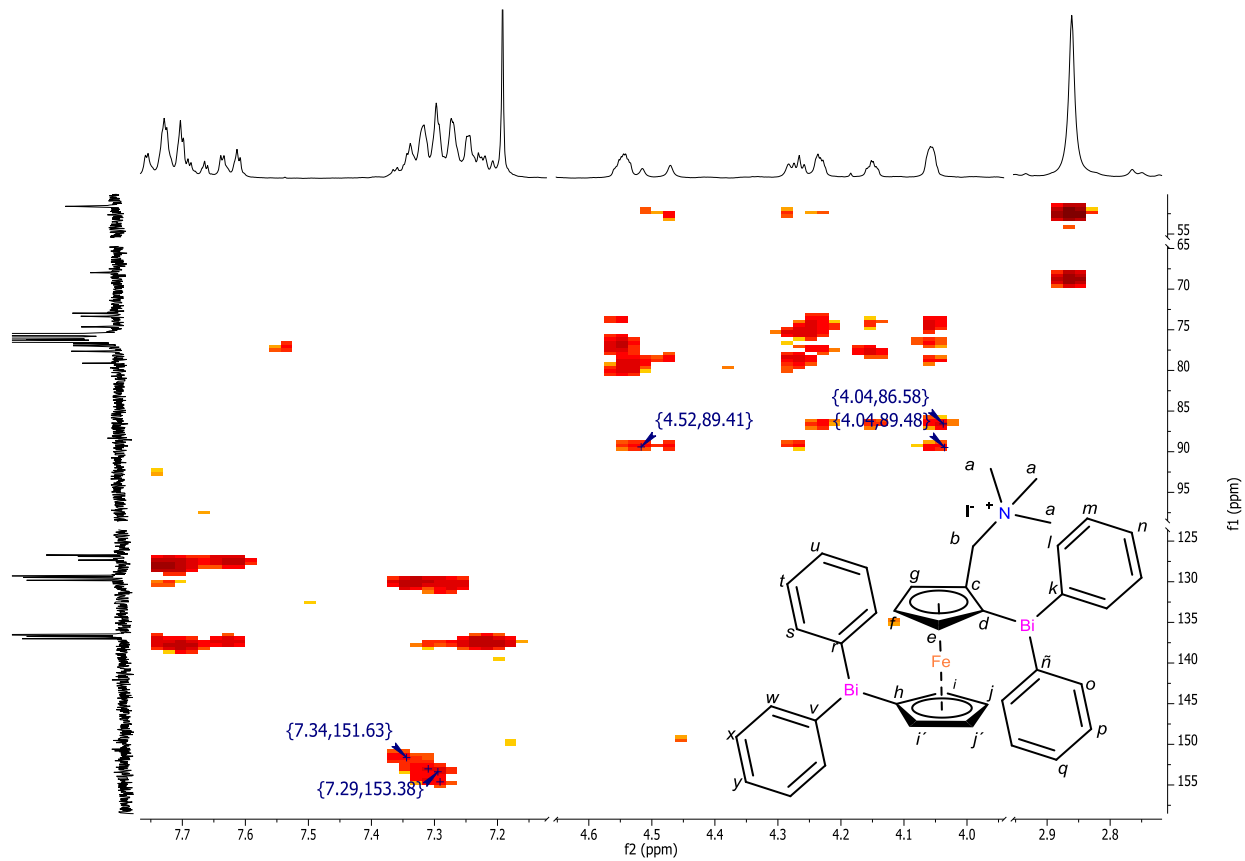
A34. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 10



A35. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) de 10



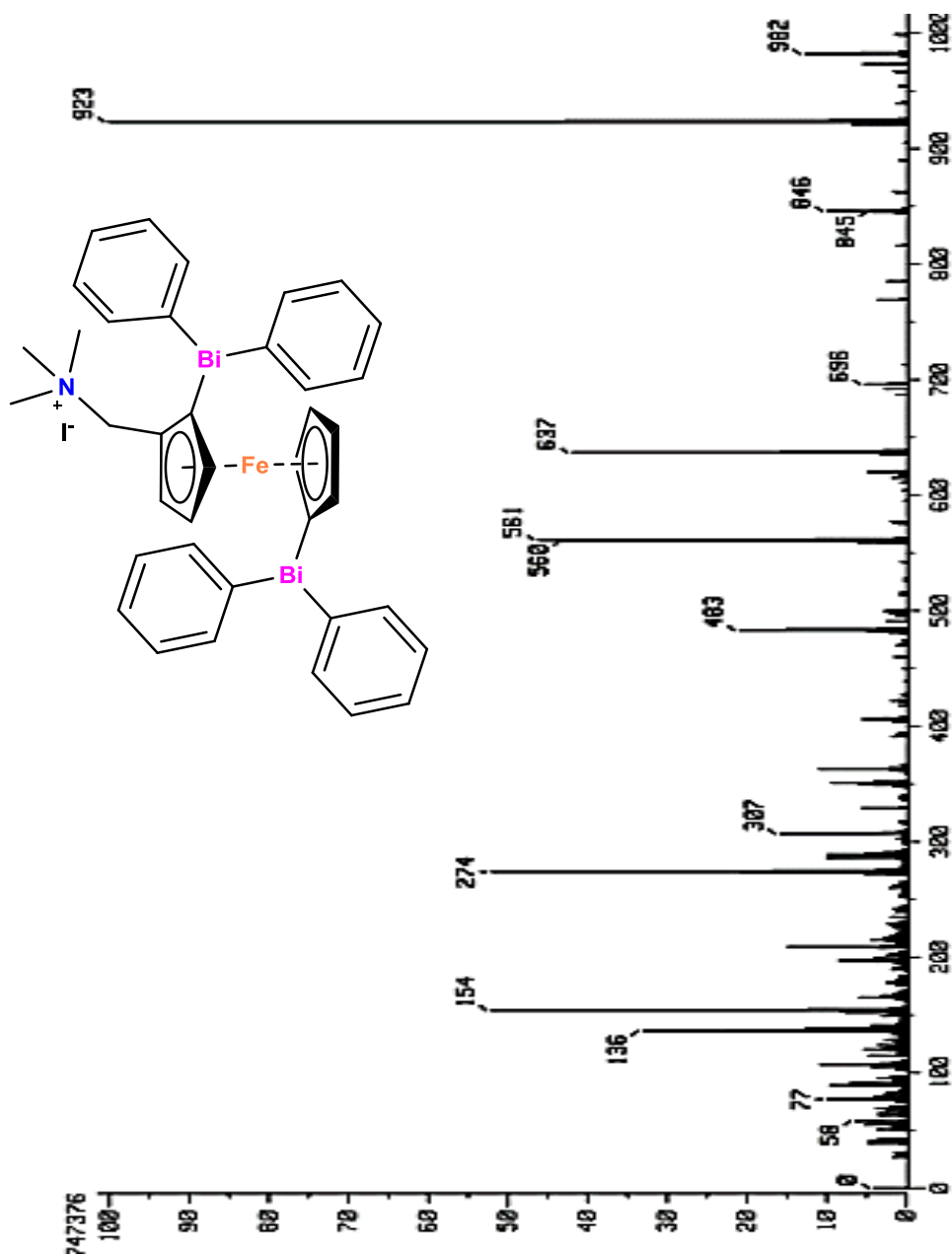
A36. Espectro RMN-HSQC (CDCl₃) de 10



A37. Espectro RMN-HMBC (CDCl₃) de 10

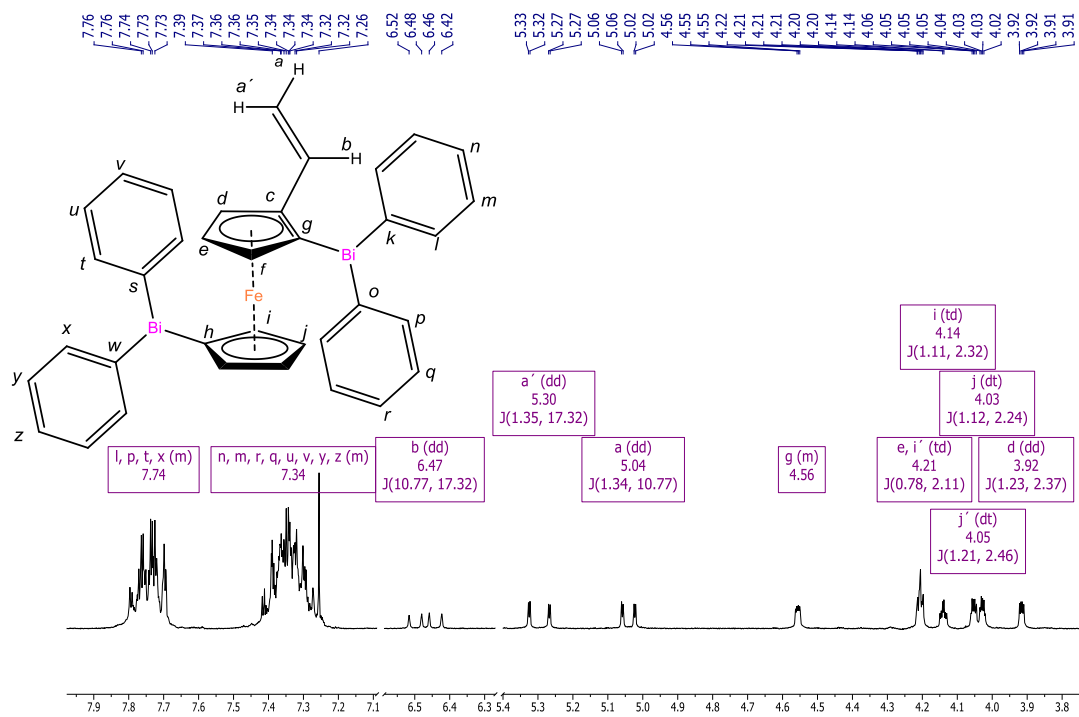
RT : 3.92 min Scan# : (46,185)
 Elements : C 39/0, H 49/0, N 2/0, Fe 2/0, Bi 3/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 2mmu if m/z > 2
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 45.0

Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Err [ppm / mmu]	U.S.	C	H	N	Fe	Bi
982.1945	29.12								
1 982.1961			-1.7 / -1.6	22.0	38	38	1	1	2

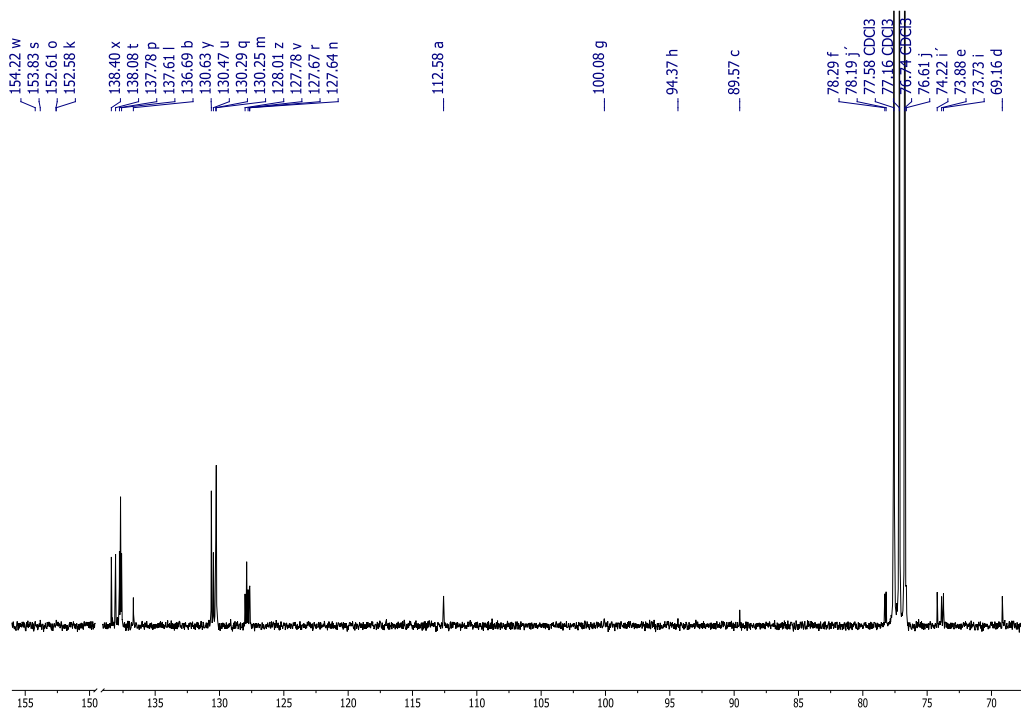


A38. Espectroscopia masas FAB⁺-HRMS de 10

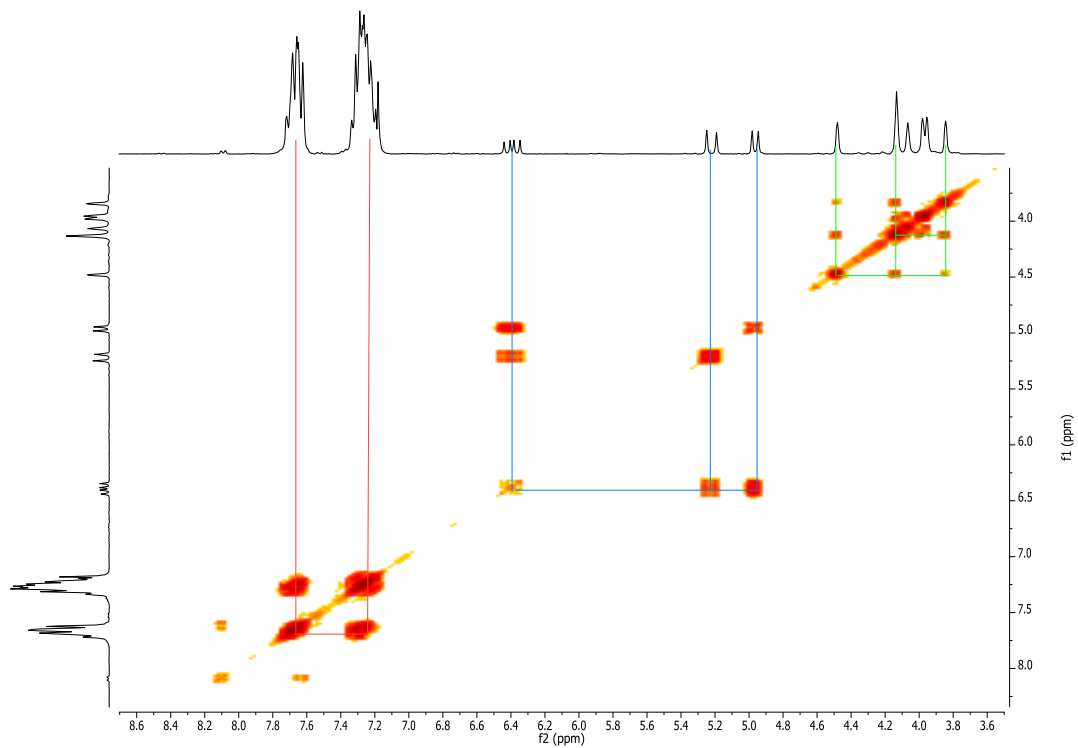
9.9 1-1'-[bis-(difenilbismutil)-2-vinil] ferroceno (11)



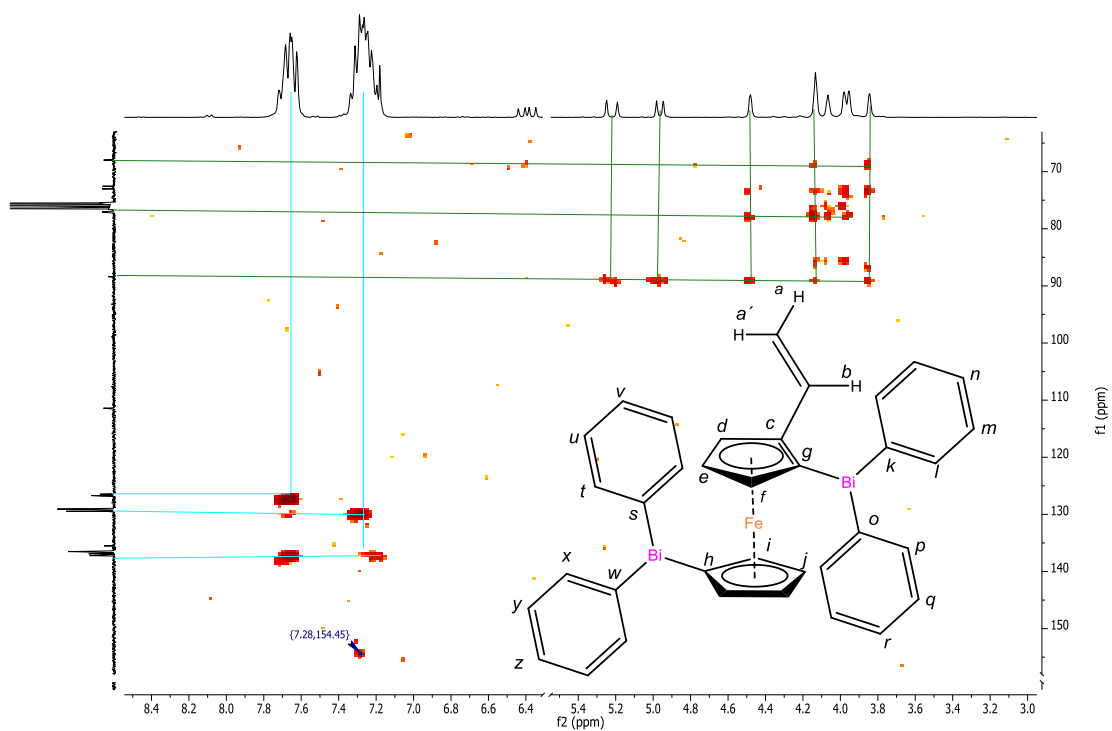
A39. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) 11



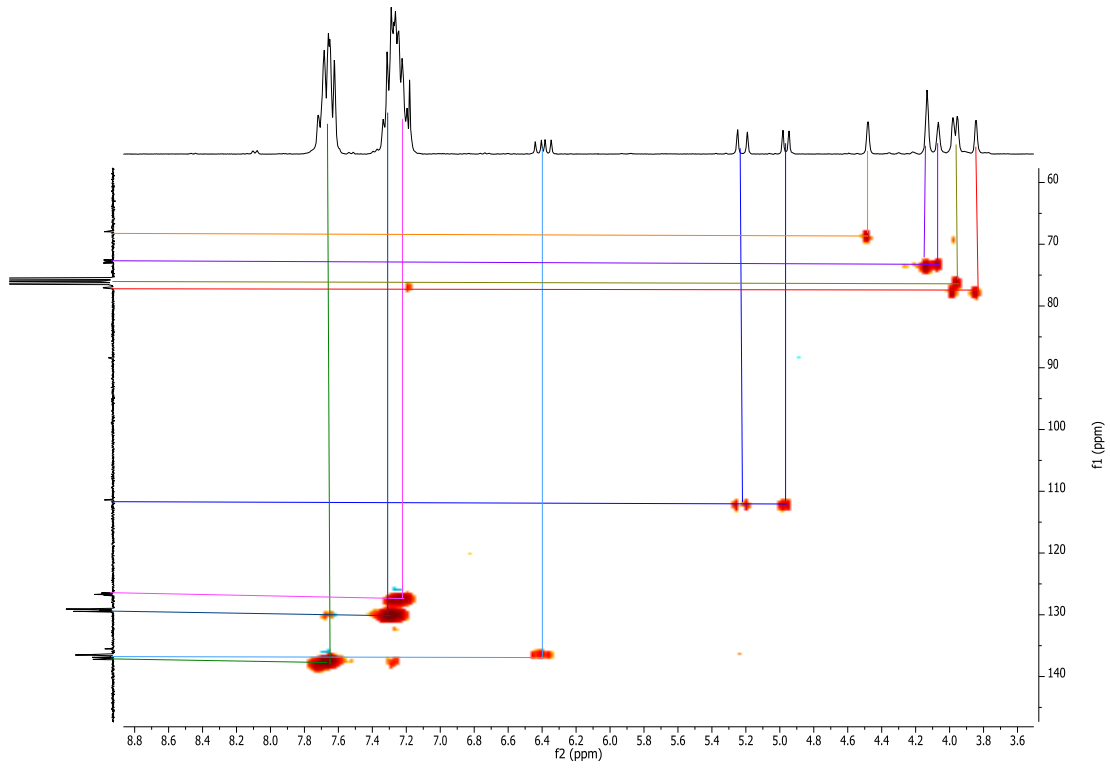
A40. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) 11



A41. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) 11



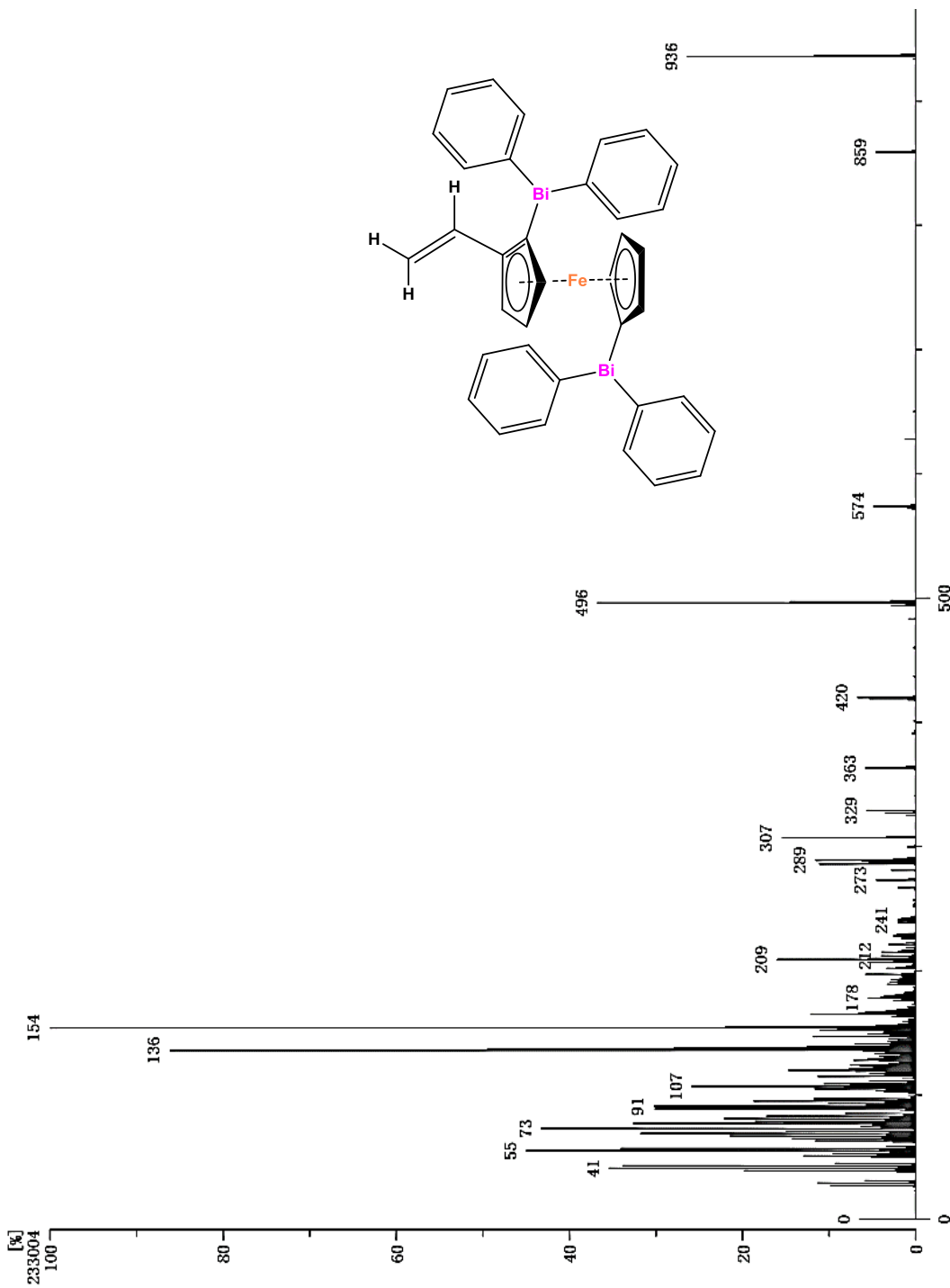
A42. Espectro RMN-HMBC (CDCl₃) 11



A43. Espectro RMN-HSQC (CDCl₃) de 11

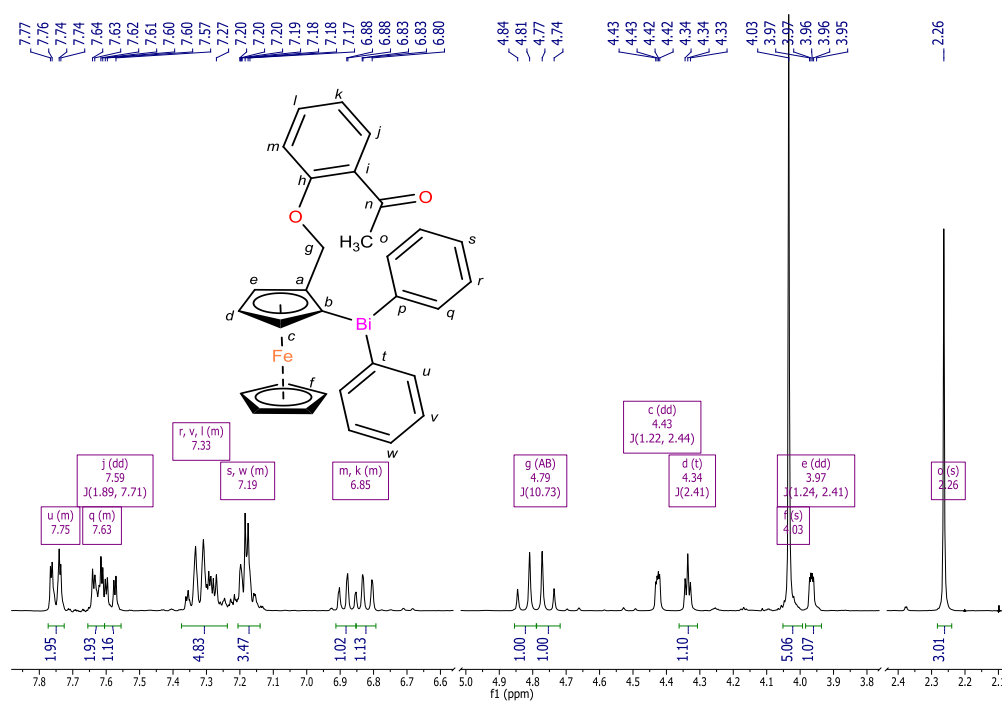
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 RT : 0.99 min Scan# : (12.89)
 Elements : C 38/0, H 49/0, Fe 2/0, Bi 3/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 2mmu if m/z > 2
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 45.0

Observed m/z	Int%	Err [ppm / mmu]	U.S. Composition
1	936.1310	100.00	+0.6 / +0.5
			23.5 C36 H30 Fe Bi 2

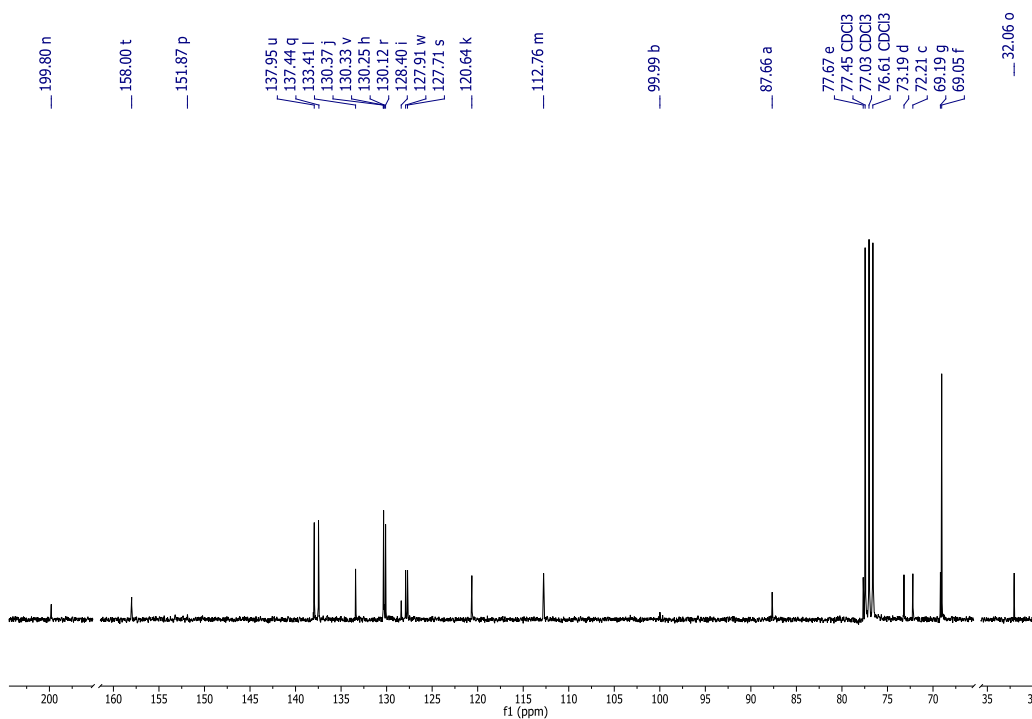


A44. Espectrometría de Masa-FAB⁺- HRMS 11

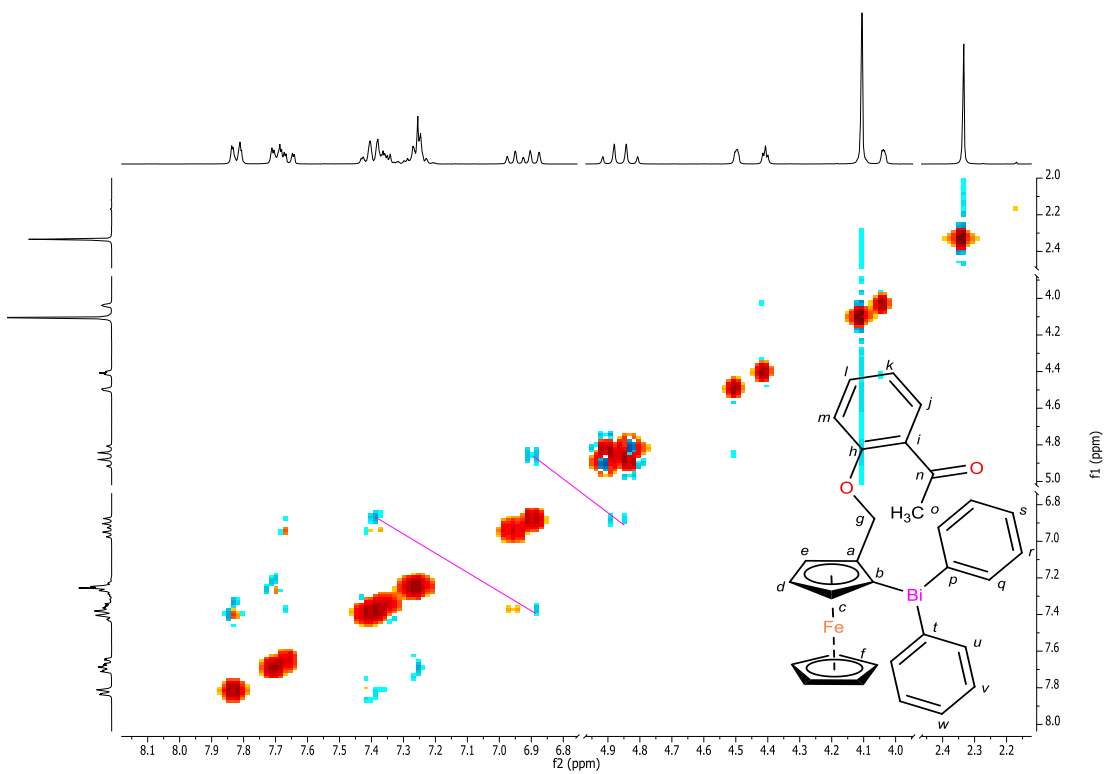
9.10 1-(difenilbismetil)-2-(2'-acetofenoximetil) ferroceno (12)



A45. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 12

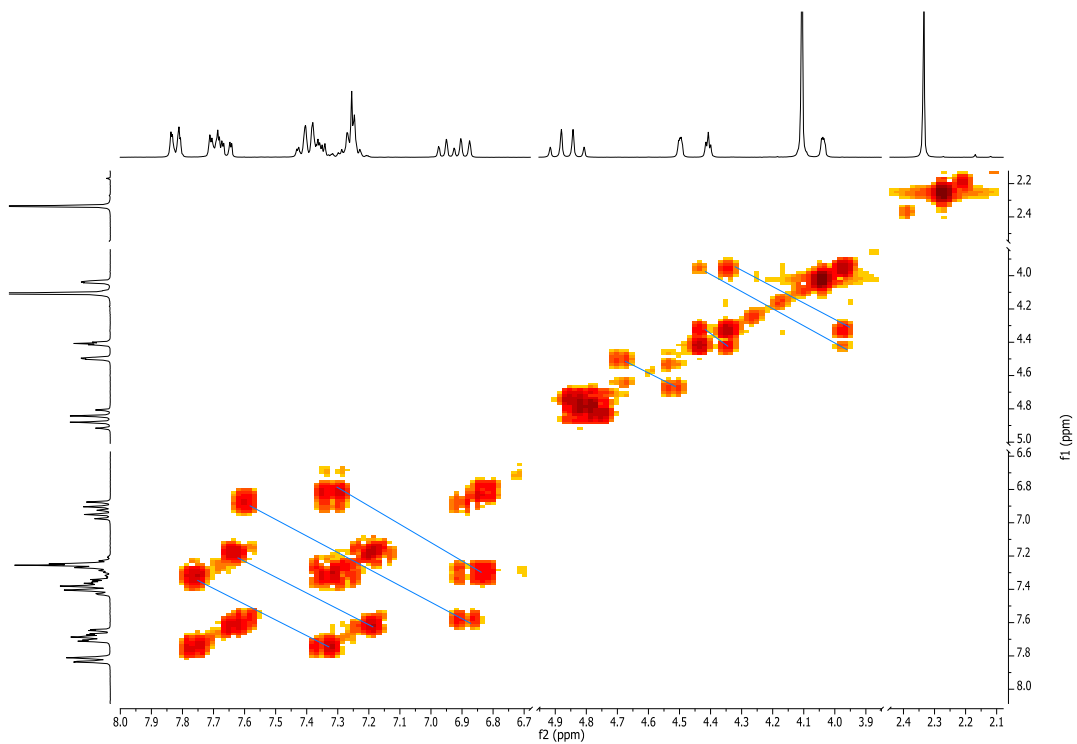


A46. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 12

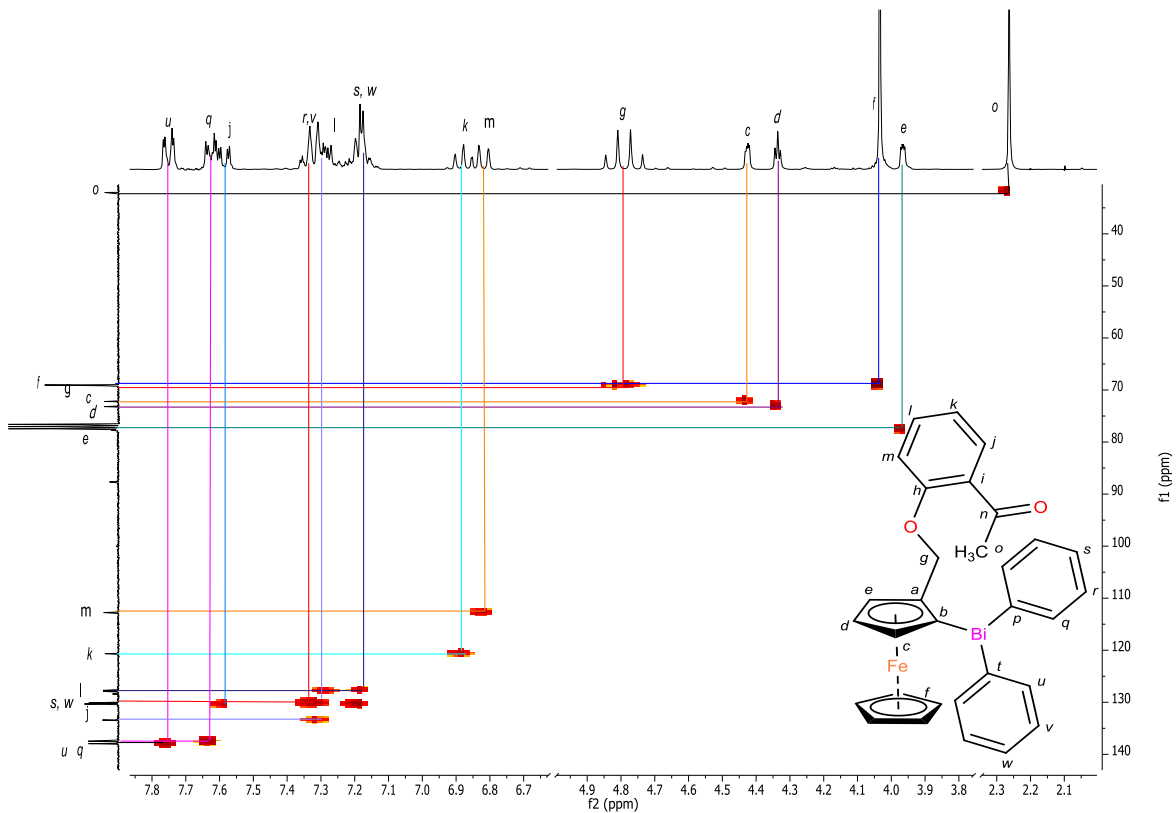


A47.

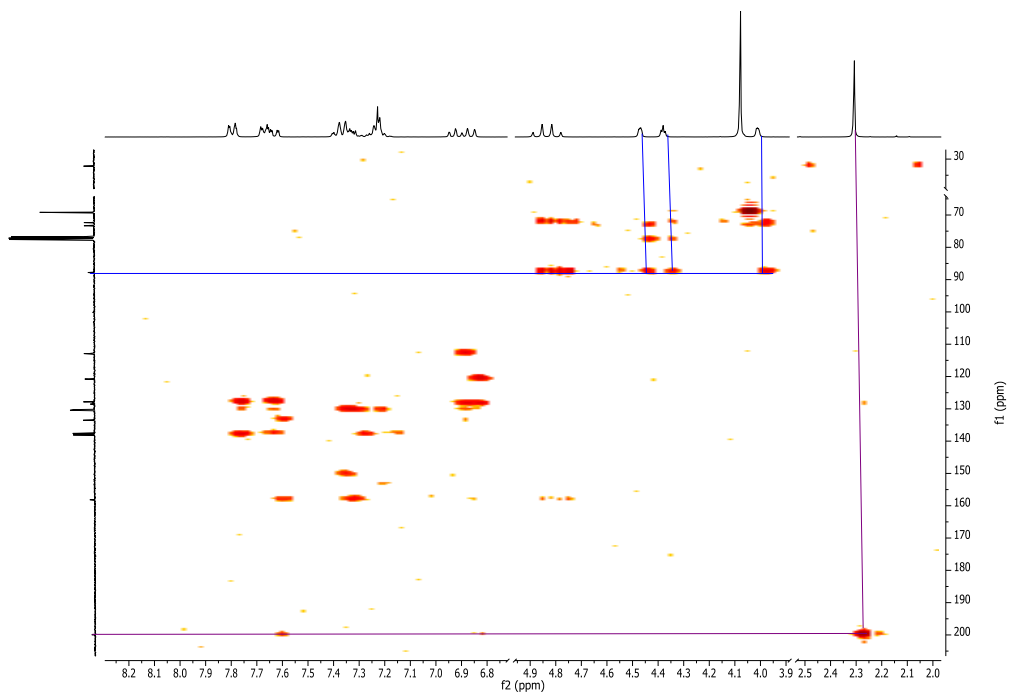
Espectro RMN-NOESY (CDCl₃) compuesto (12)



A48. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) de 12



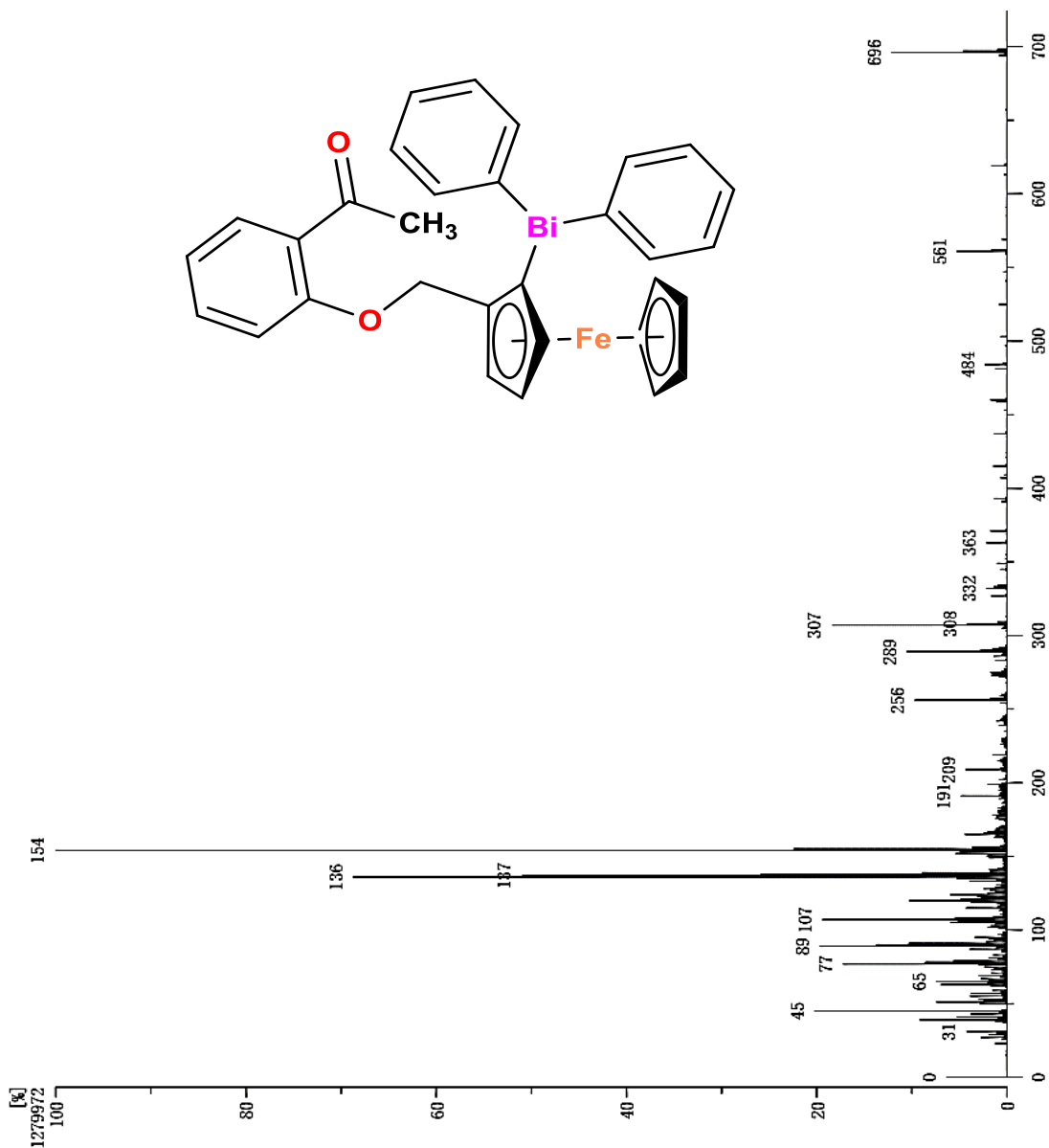
A49. Espectro RMN-HSQC (CDCl_3) de 12



A50. Espectro RMN-HMBC (CDCl_3) de 12

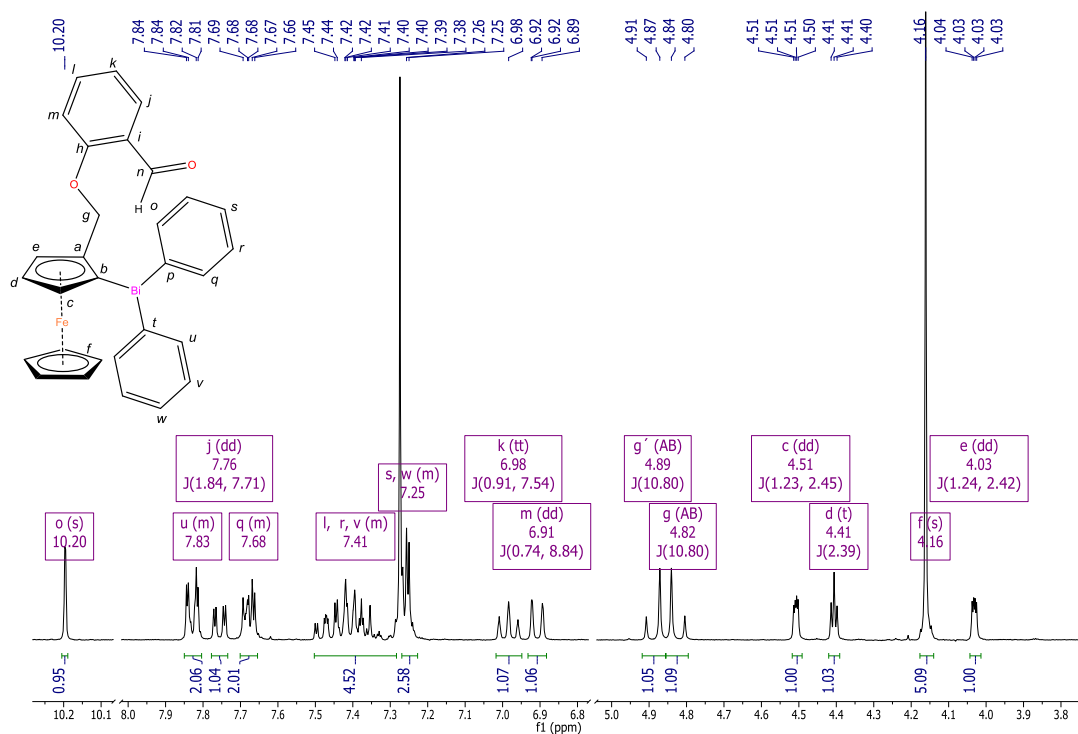
RT: 4.08 min Scan#: (39,98)
 Elements: C 32/0, H 49/0, O 3/0, Fe 2/0, Bi 2/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 1mmu if m/z > 1
 Unsaturation (U.S.): 3.0 - 45.0

Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Err [ppm / mmu]	U.S.	C	H	O	Fe	Bi
696.1160	100.00	696.1164	-0.6 / -0.4	19.5	31	27	2	1	1

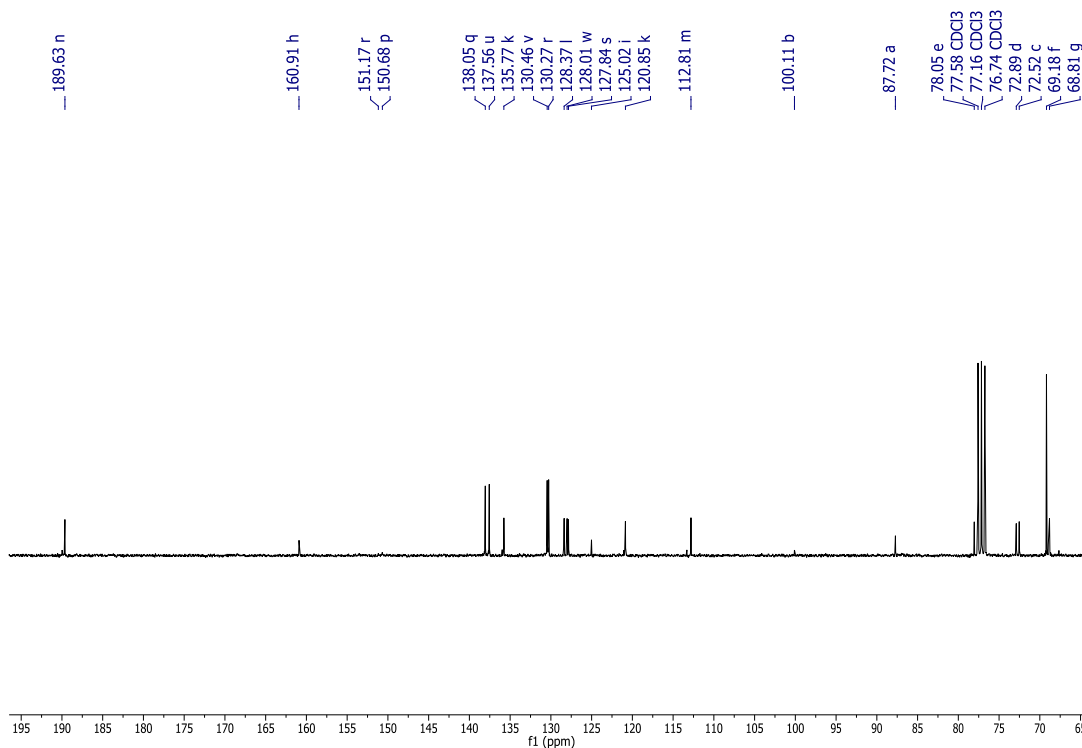


A51. Espectrometría de Masas FAB⁺- HRMS de 12

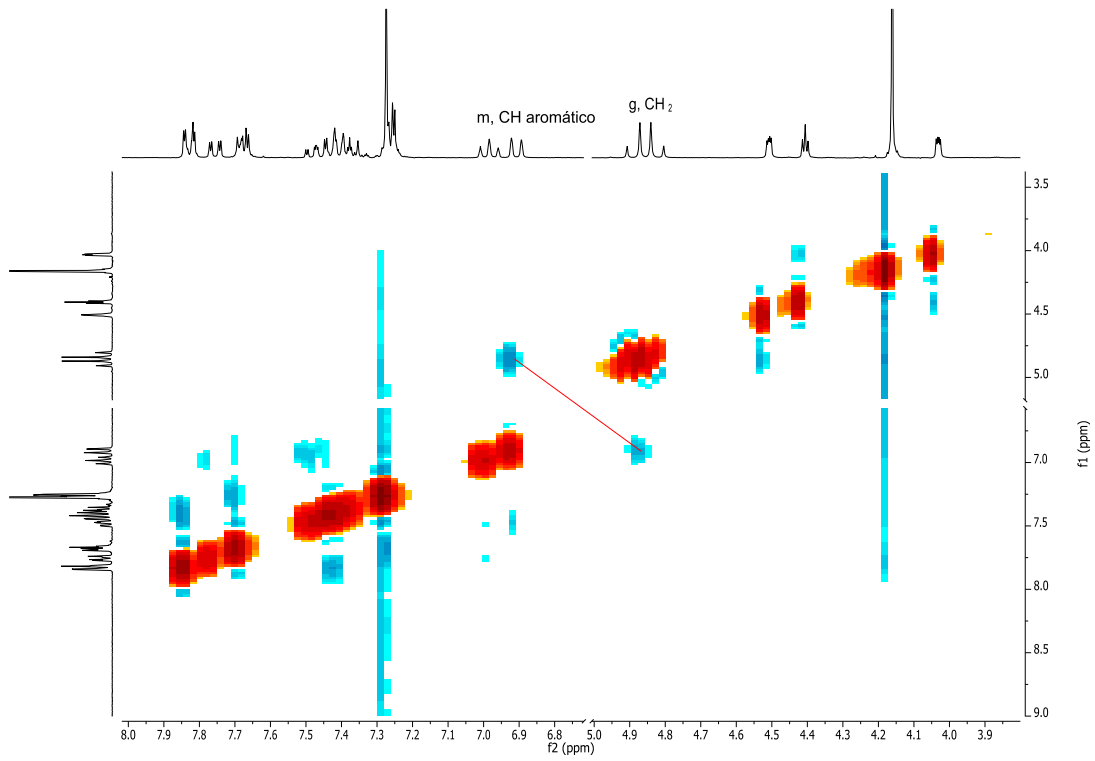
9.11 1-(difenilbismutil)-2-(2'-formilfenoximetil) ferroceno (13)



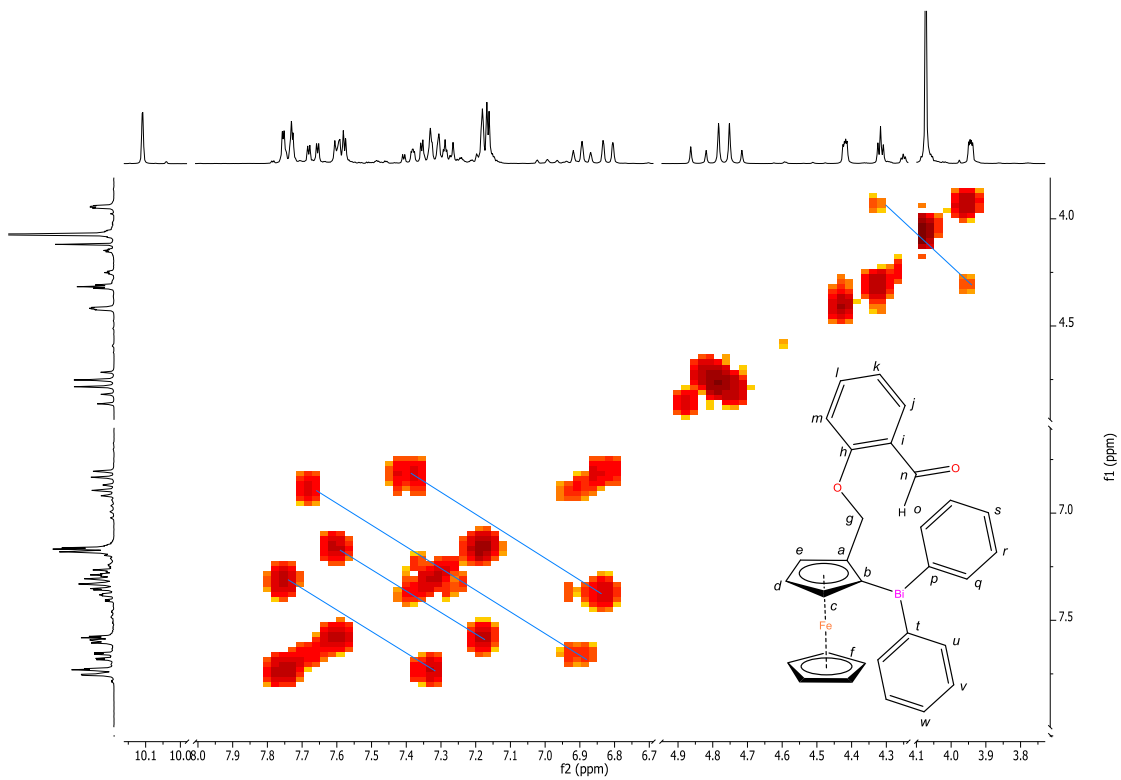
A52. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 13



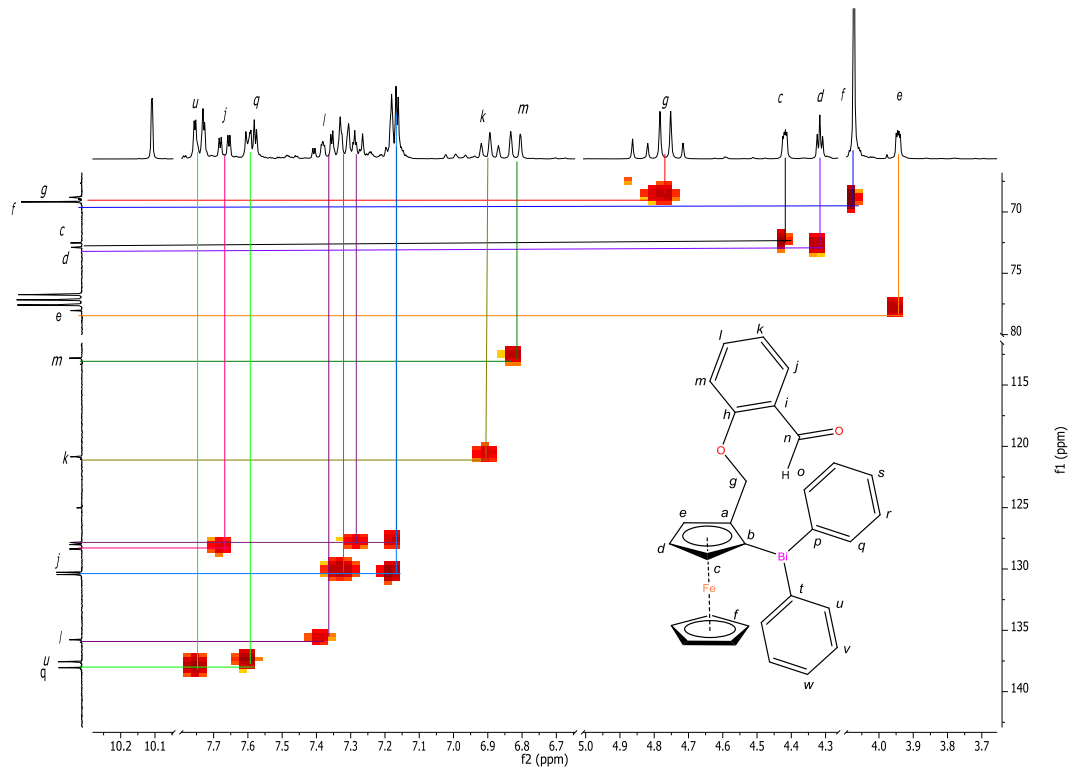
A53. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 13



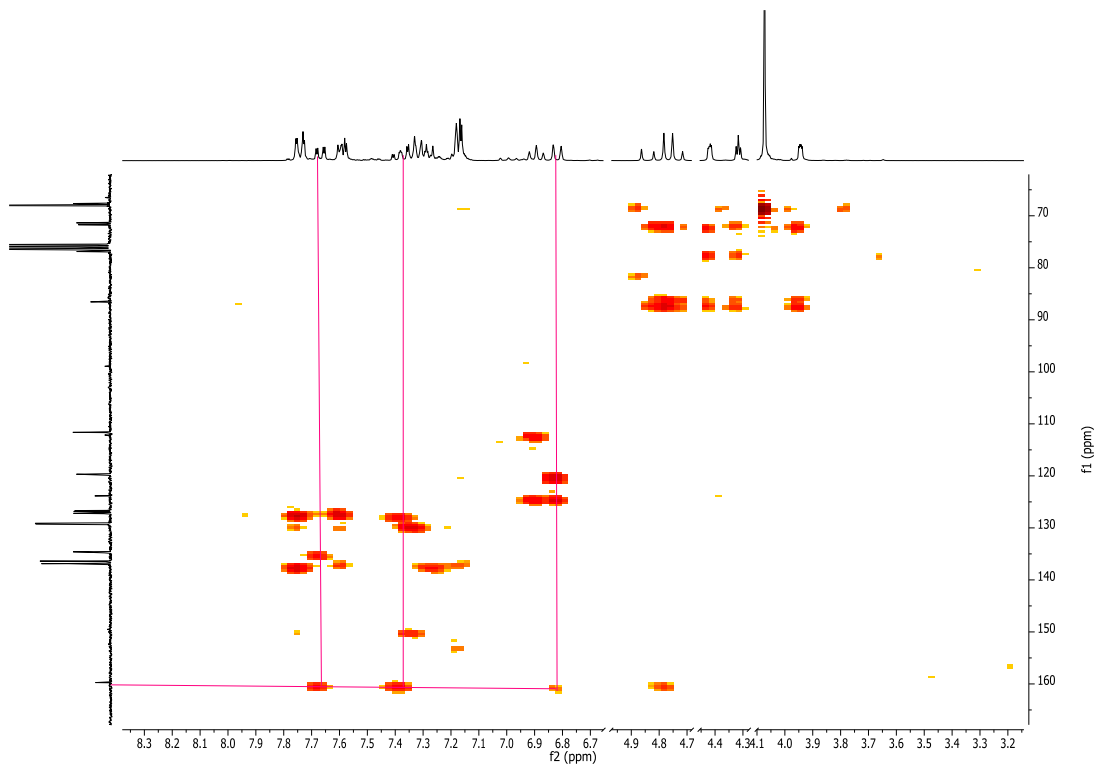
A54. Espectro RMN-NOESY (CDCl₃) de 13



A55. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) de 13



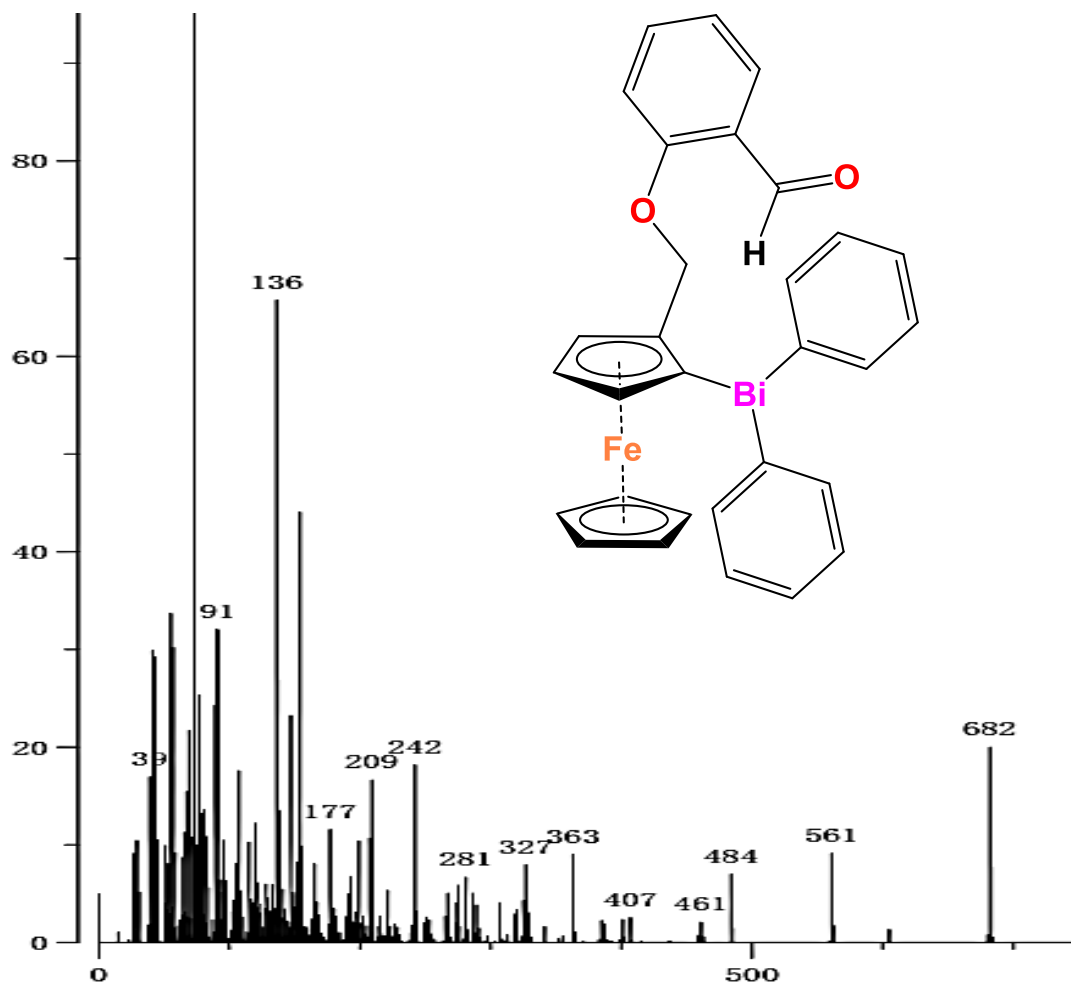
A56. Espectro RMN-HSQC (CDCl₃) de 13



A57. Espectro RMN-HMBC (CDCl₃) de 13

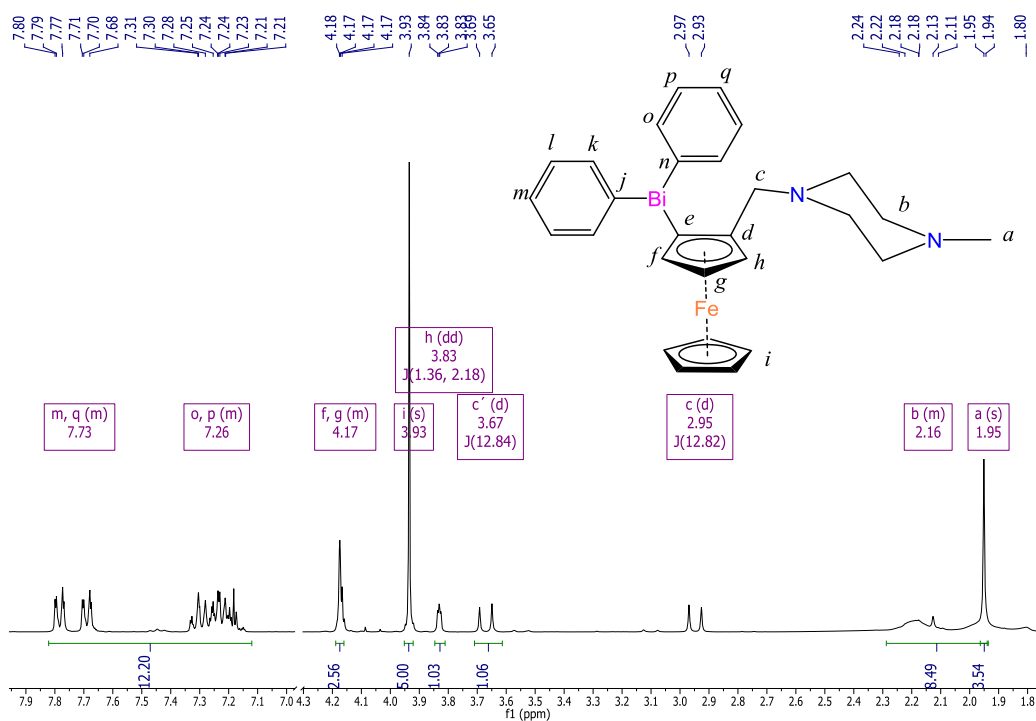
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 RT : 1.29 min Scan# : (13,34)
 Elements : C 32/0, H 49/0, O 2/0, Fe 2/0, Bi 2/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 1mmu if m/z > 1
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 45.0

Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Err [ppm / mmu]	U.S.	C	H	O	Fe	Bi
682.1005	91.05	682.1008	-0.4 / -0.3	19.5	30	25	2	1	1

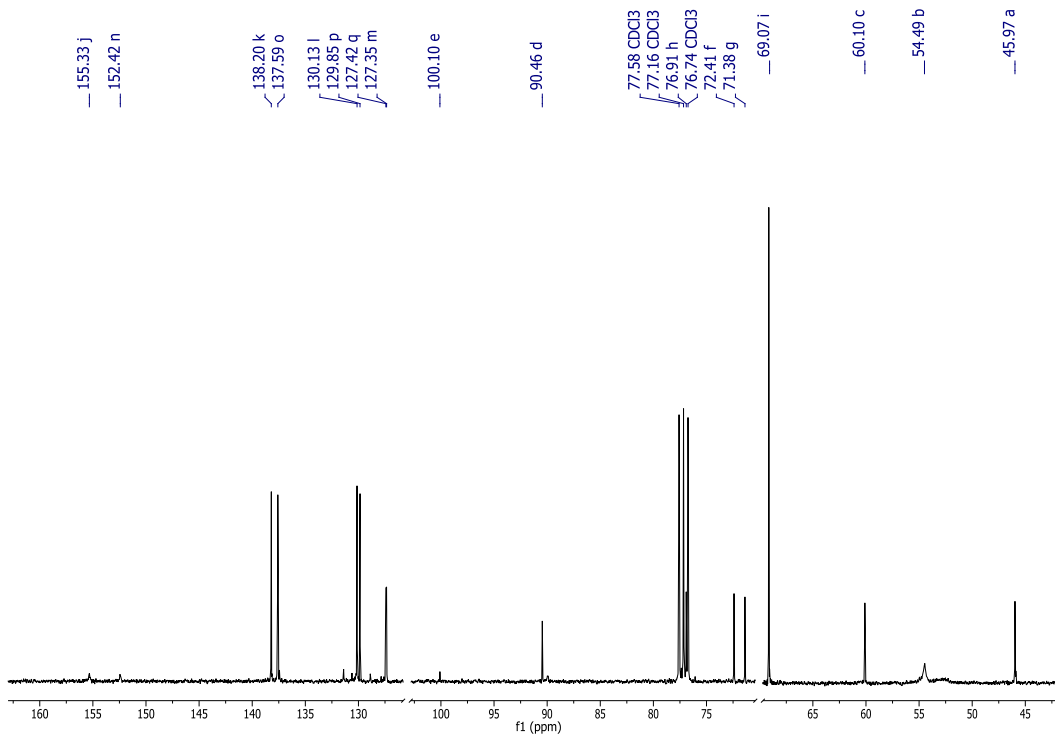


A58. Espectrometría de masas FAB⁺-HRMS de 13

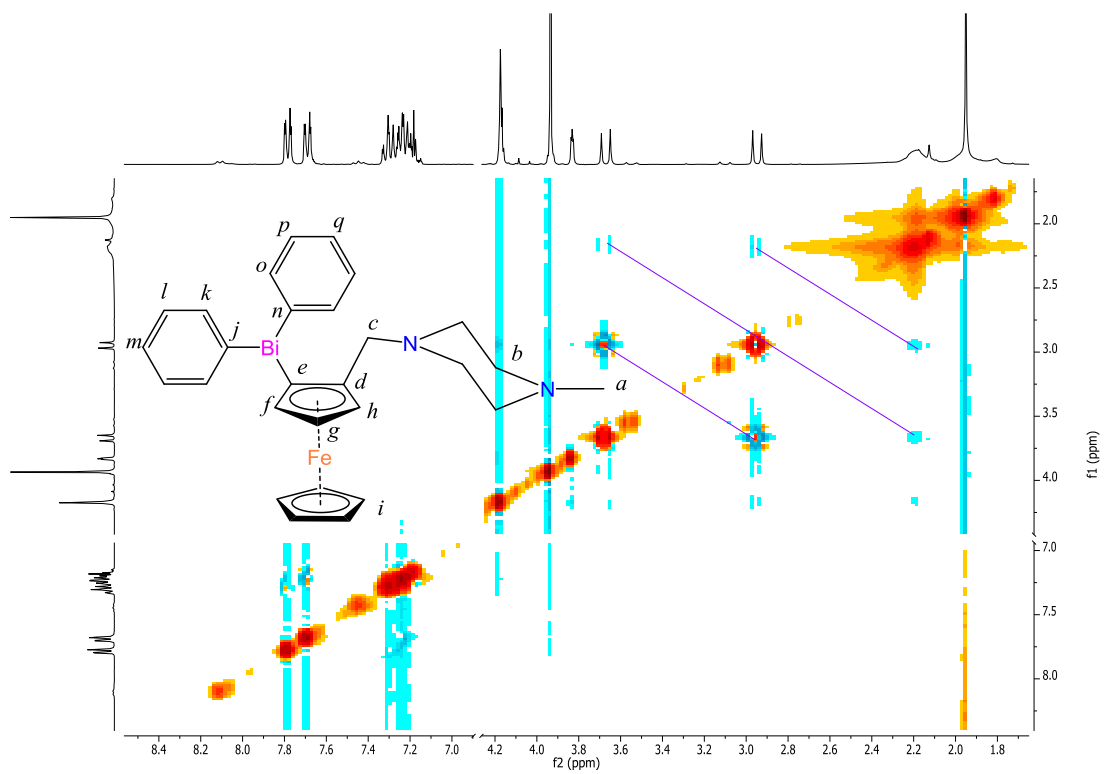
9.12 1-(difenilbismutil)-2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (14)



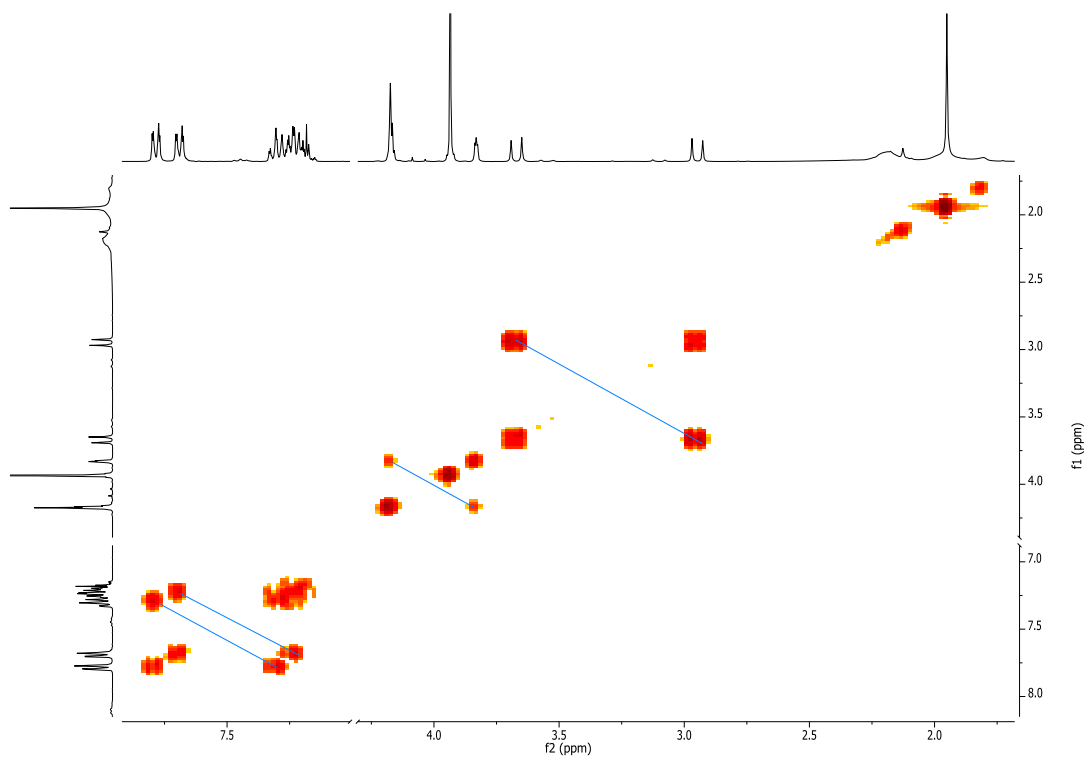
A59. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 14



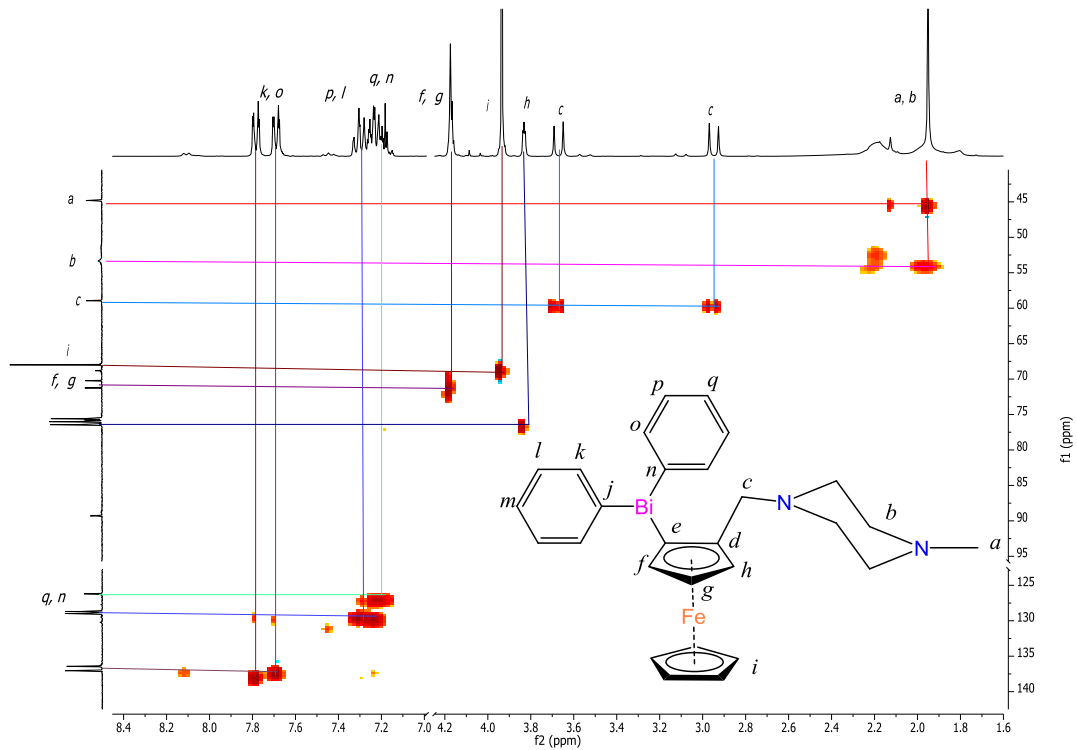
A60. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 14



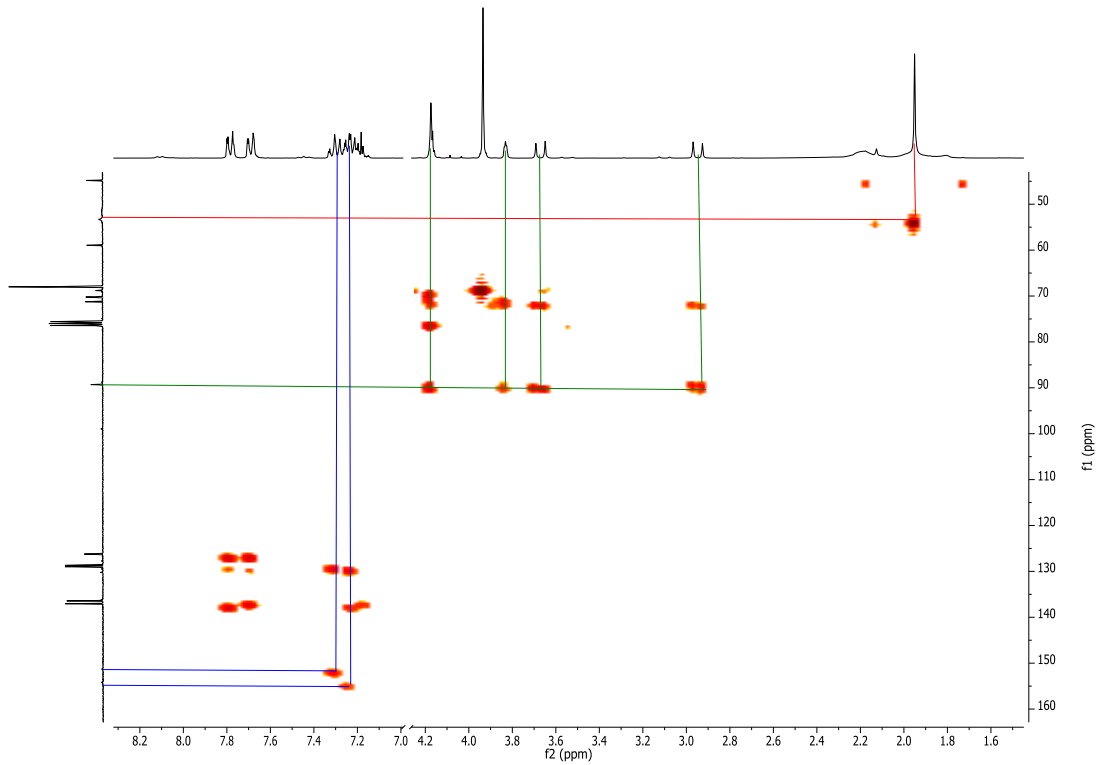
A61. Espectro RMN-NOESY (CDCl₃) de 14



A62. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) de 14



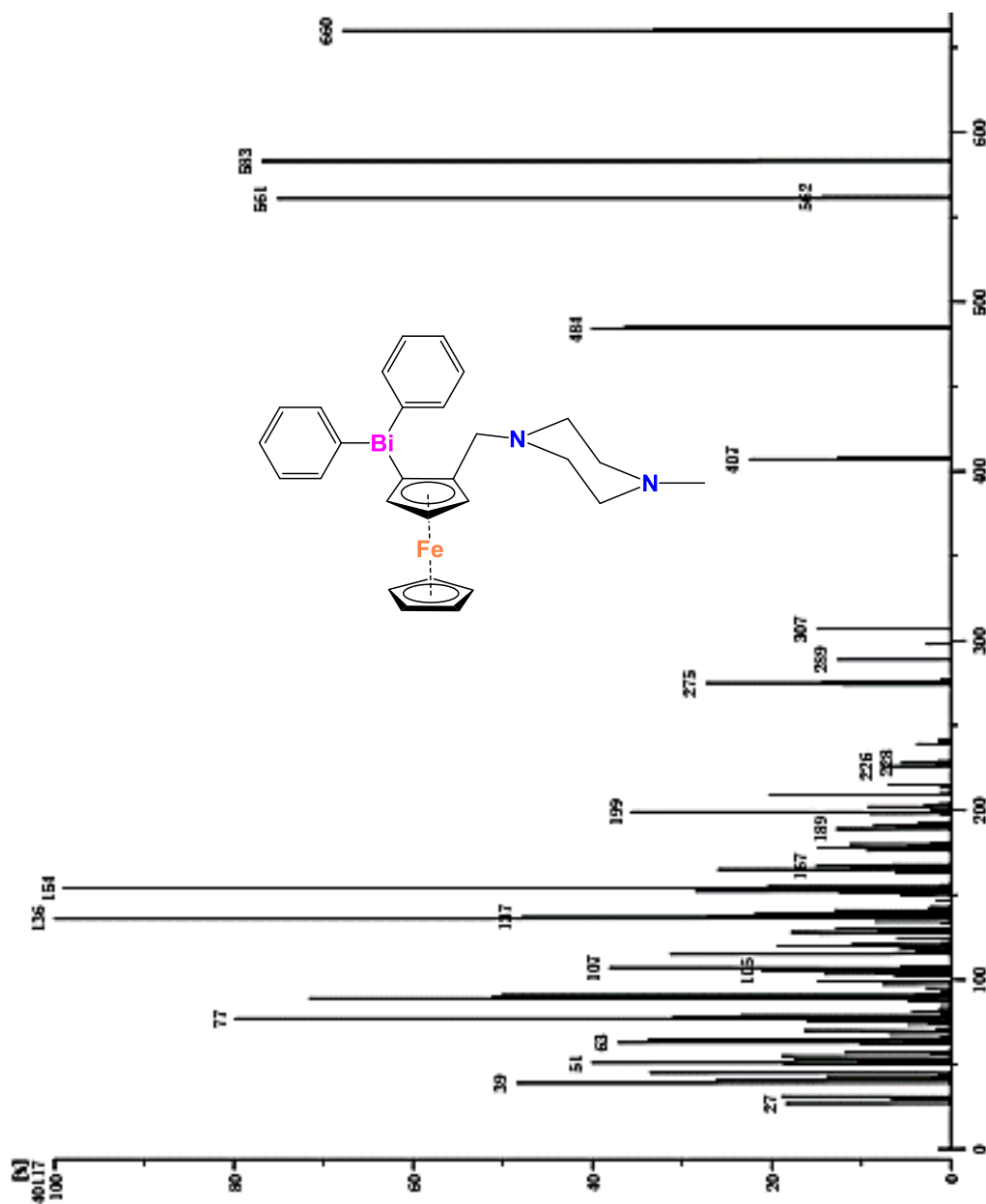
A63. Espectro RMN-HSQC (CDCl_3) de 14



A64. Espectro RMN-HMBC (CDCl_3) de 14

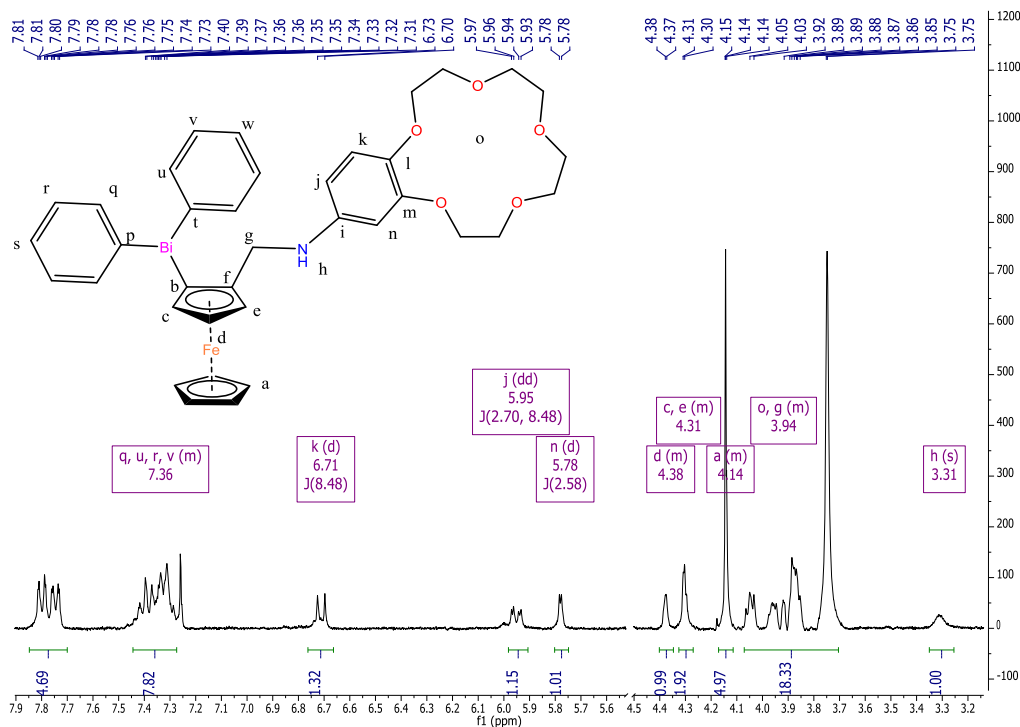
RT : 1.69 min Scan# : (16,37)
 Elements : C 30/0, H 49/0, N 3/0, Fe 2/0, Bi 2/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 2mmu if m/z > 2
 Unsaturation (U.S.) : 8.0 - 24.0

Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Err [ppm / mmu]	U.S.	C	H	N	Fe	Bi
660.1637	11.29								
1 660.1641			-0.5 / -0.4	15.5	28	31	2	1	1

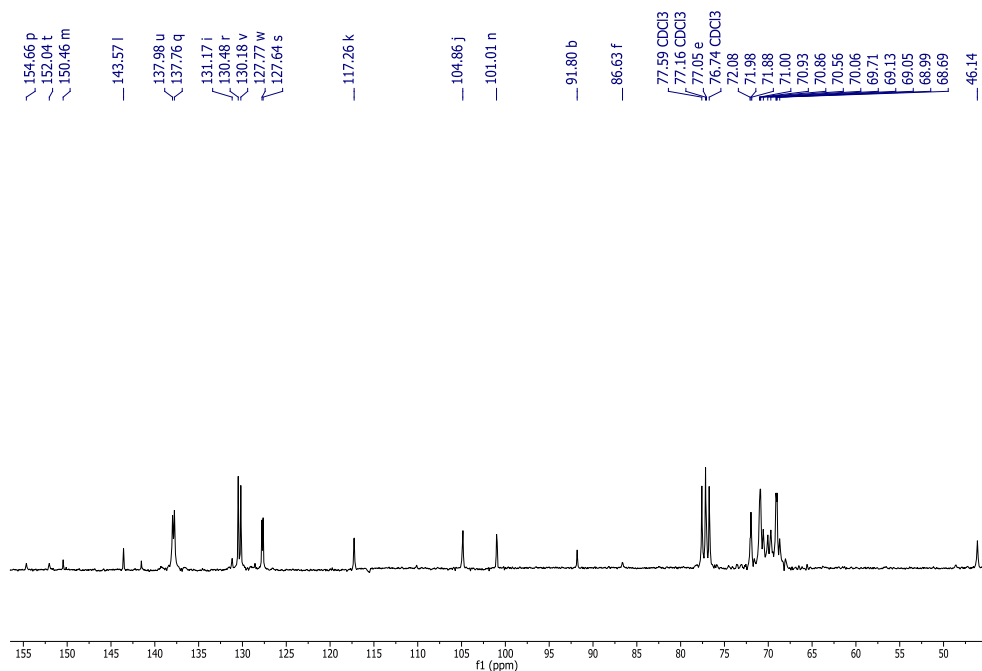


A65. Espectrometría de masas FAB⁺-HRMS de 14

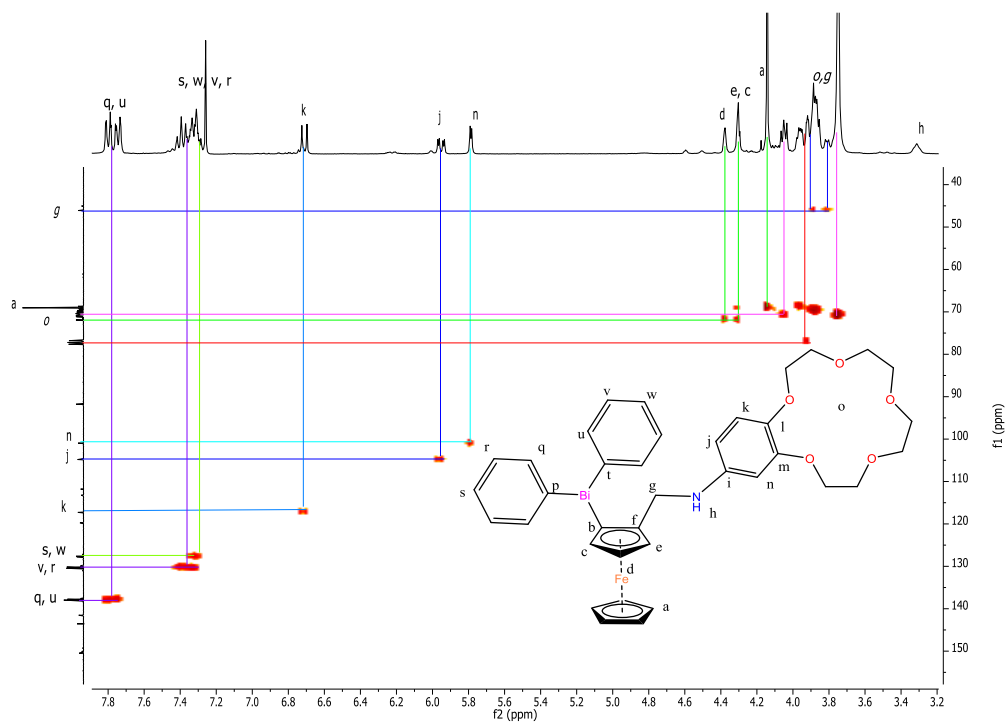
9.13 difenil-2-[(4'-benzo-[b][3,4]-15-corona-5)aminometilferrocen-1-il] bismutina (15)



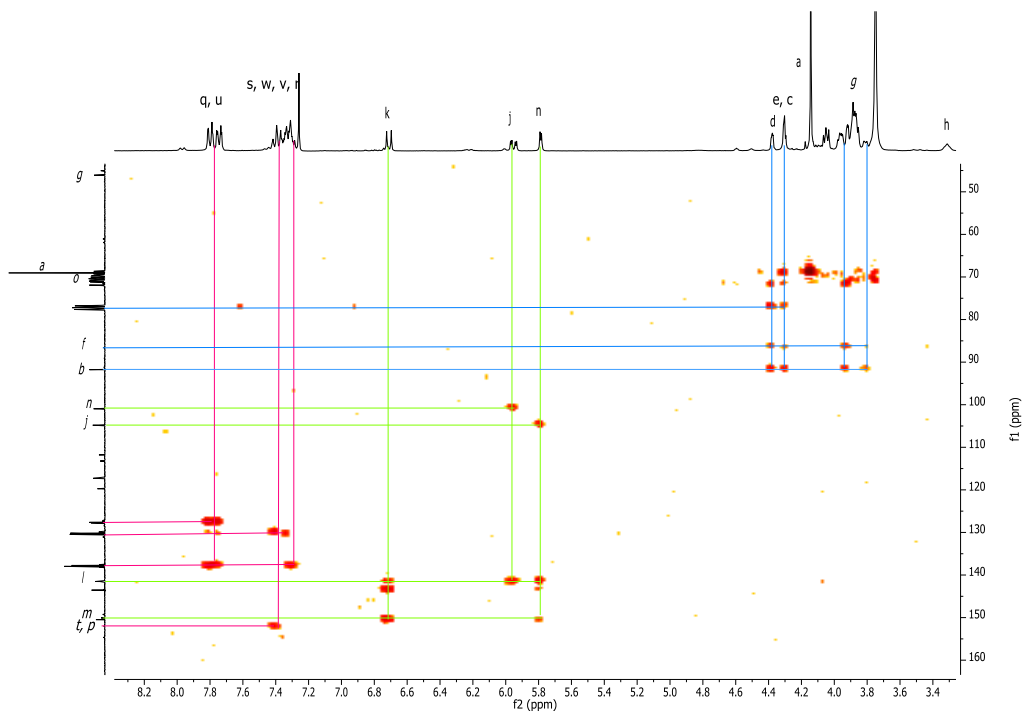
A66. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 15



A67. Espectro RMN-¹³C (300 MHz-CDCl₃) de 15



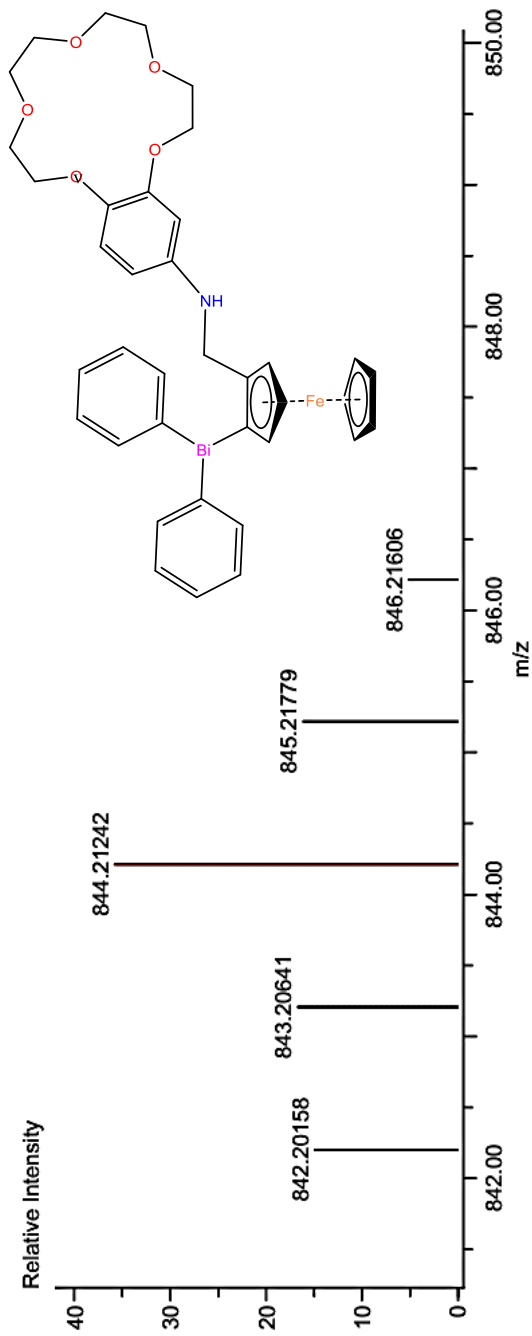
A70. Espectro RMN-HSQC (CDCl₃) de 15



A71. Espectro RMN-HMBC (CDCl₃) de 15

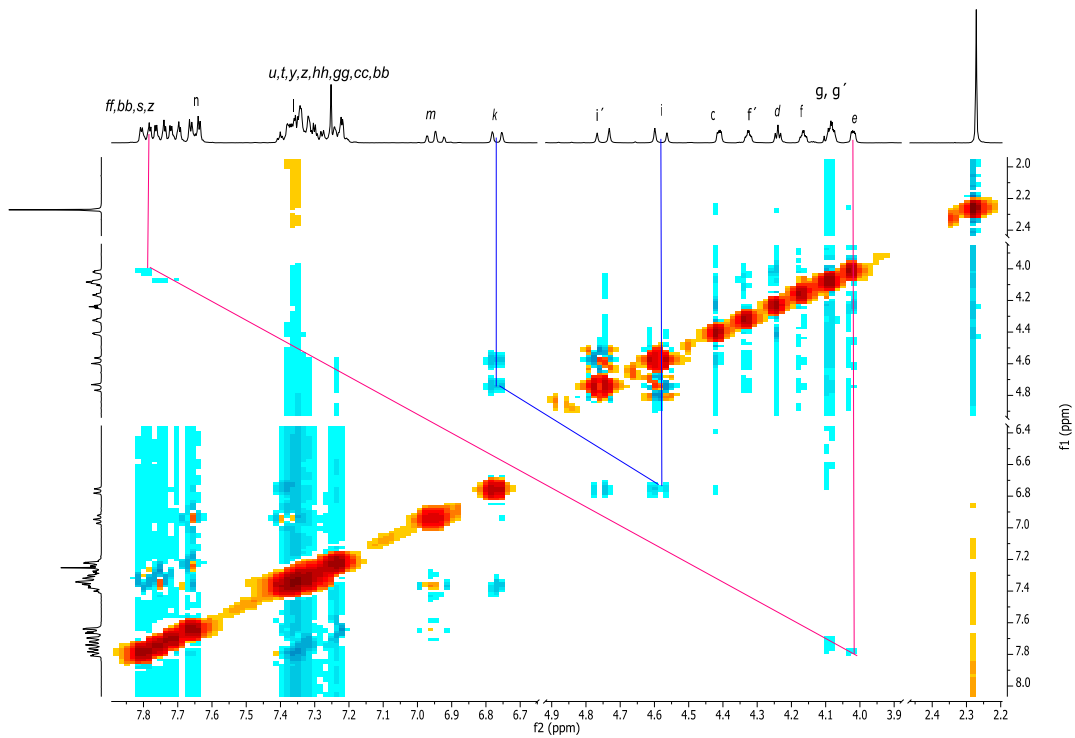
Ionization Mode: ESI+
 History: Determine m/z [Peak Detect][Centroid, 30, Area]; Correct Base [1.0%]; Correc...
 Created: 10/17/2018 11:58:11 AM
 Created by: AccuTOF

Charge number: 1
 Tolerance: 3.00 (mmu)
 Element: ¹²C: 1 .. 40, ¹H: 1 .. 45, ²⁰⁹Bi: 0 .. 1, ⁵⁶Fe: 1 .. 1, ¹⁴N: 0 .. 2, ¹⁶O: 1 .. 6
 Unsaturation Number: 0.0 .. 30.0 (Fracti...

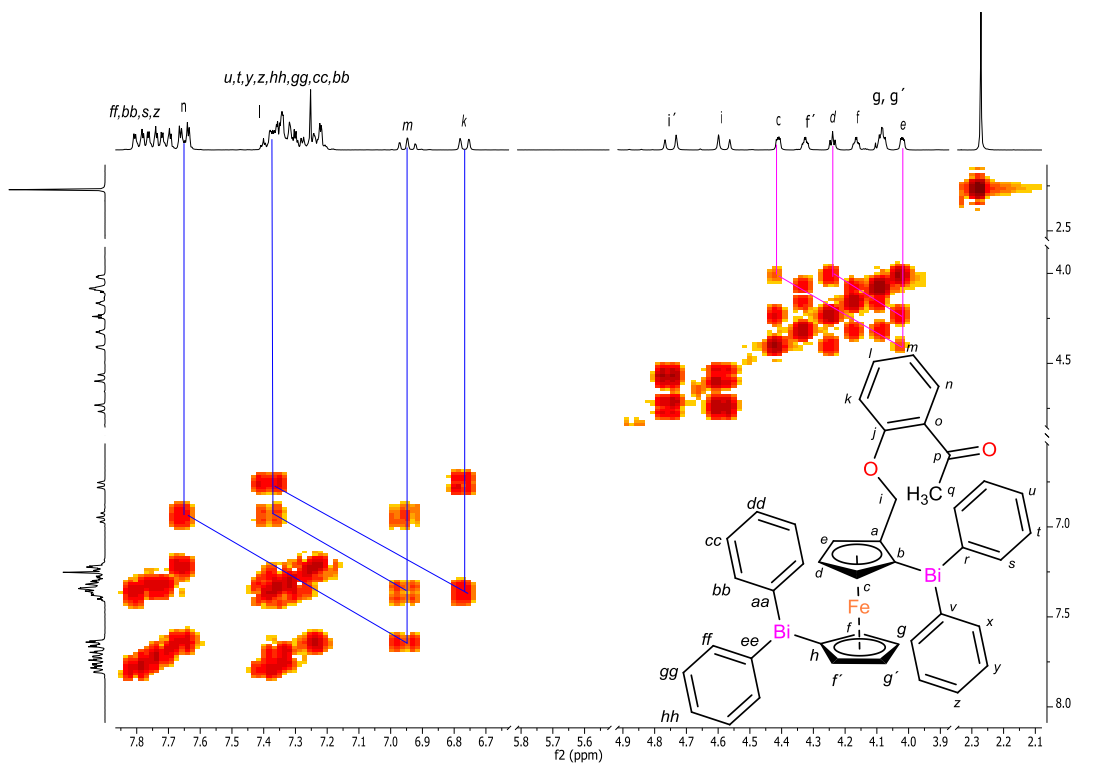


Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula
844.21242	116594.50	844.21380	-1.38	-1.63	¹² C ₃₇ ¹ H ₄₁ ²⁰⁹ Bi ₁ ⁵⁶ Fe ₁ ¹⁴ N ₁ ¹⁶ O ₅

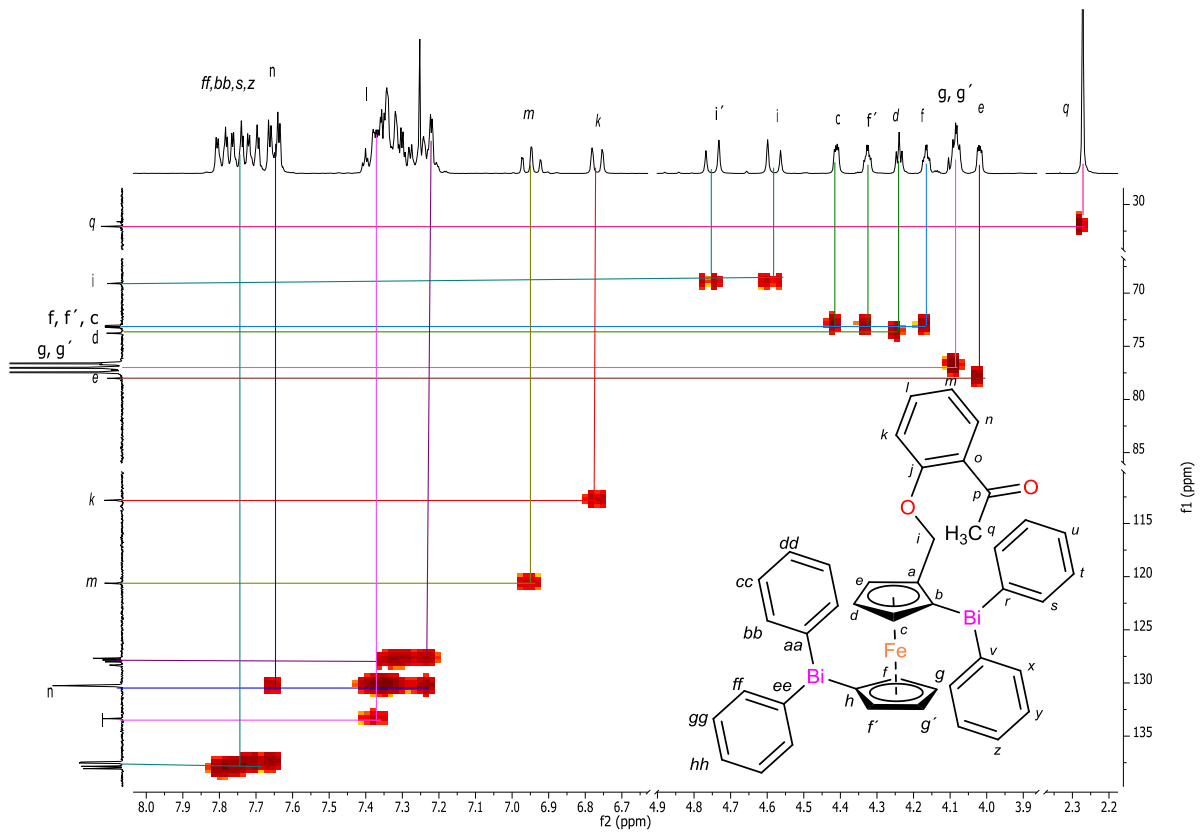
A72. Espectrometría de masas FAB⁺-HRMS de 15



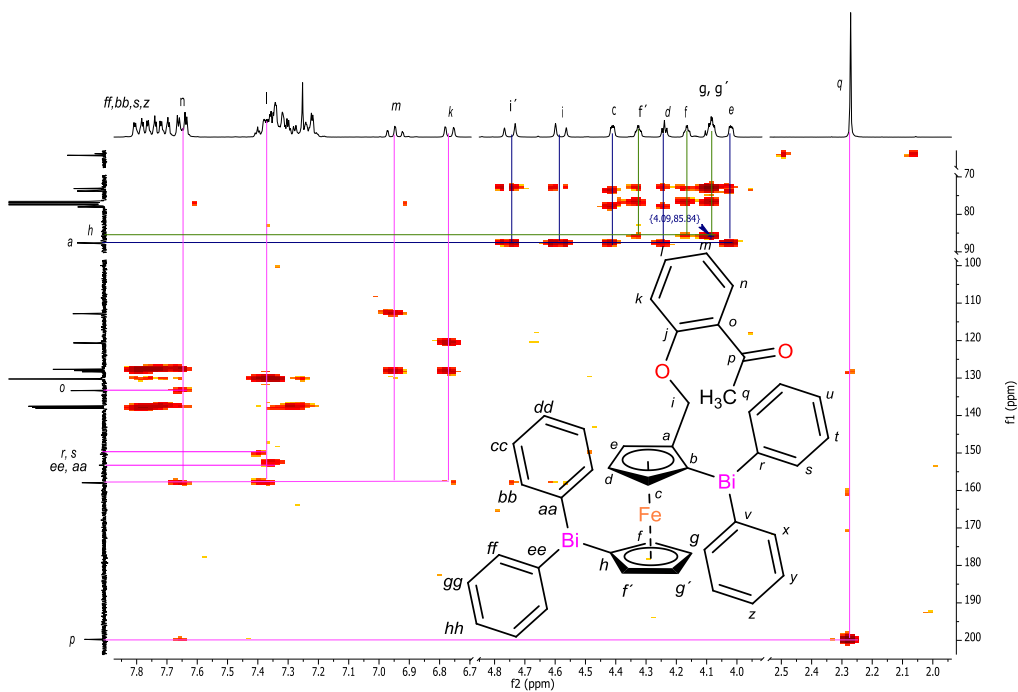
A75. Espectro RMN-NOESY (CDCl₃) de 16



A76. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) de 16



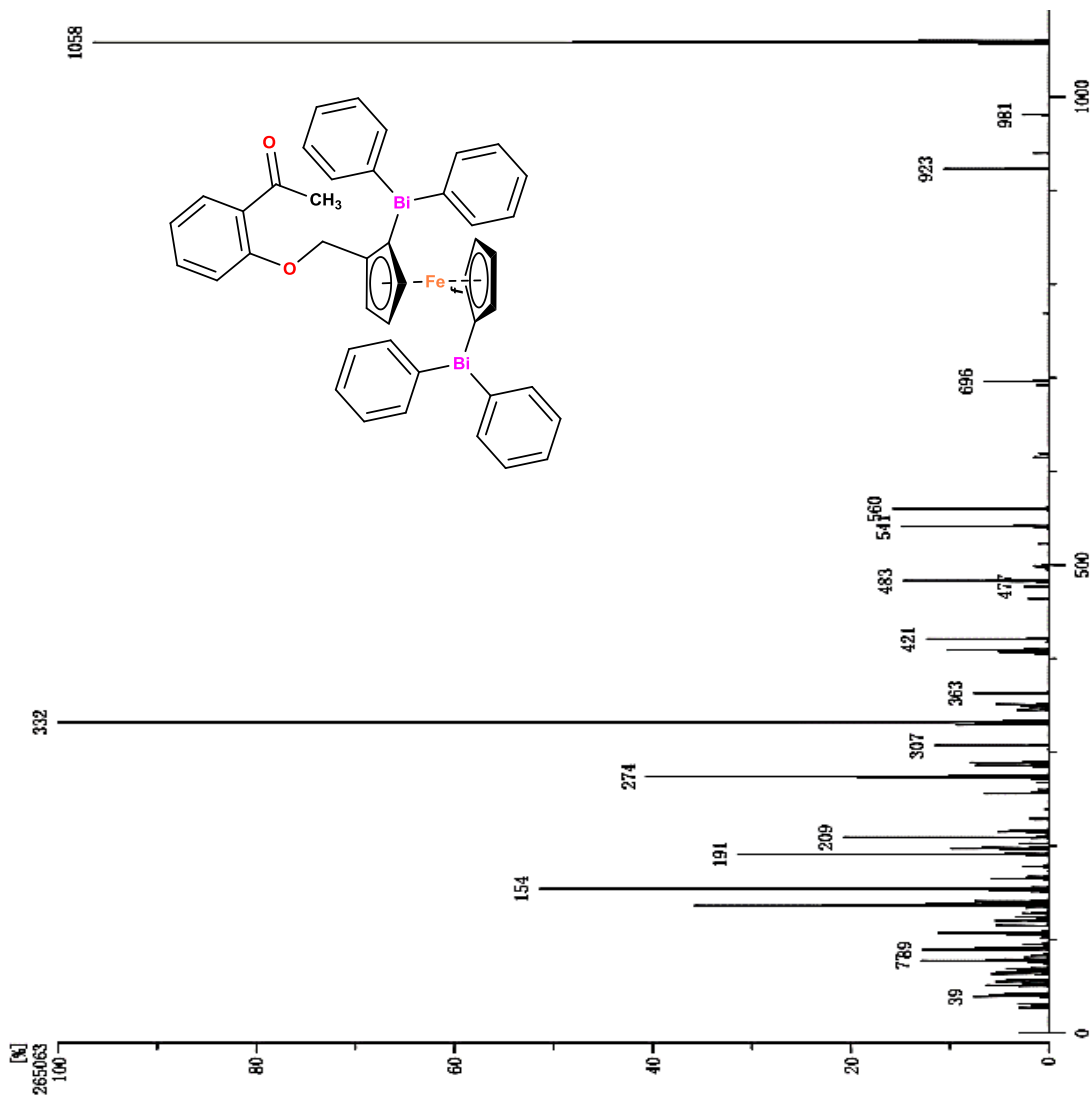
A77. Espectro RMN-HSQC (CDCl₃) de 16



A78. Espectro RMN-HMBC (CDCl₃) de 16

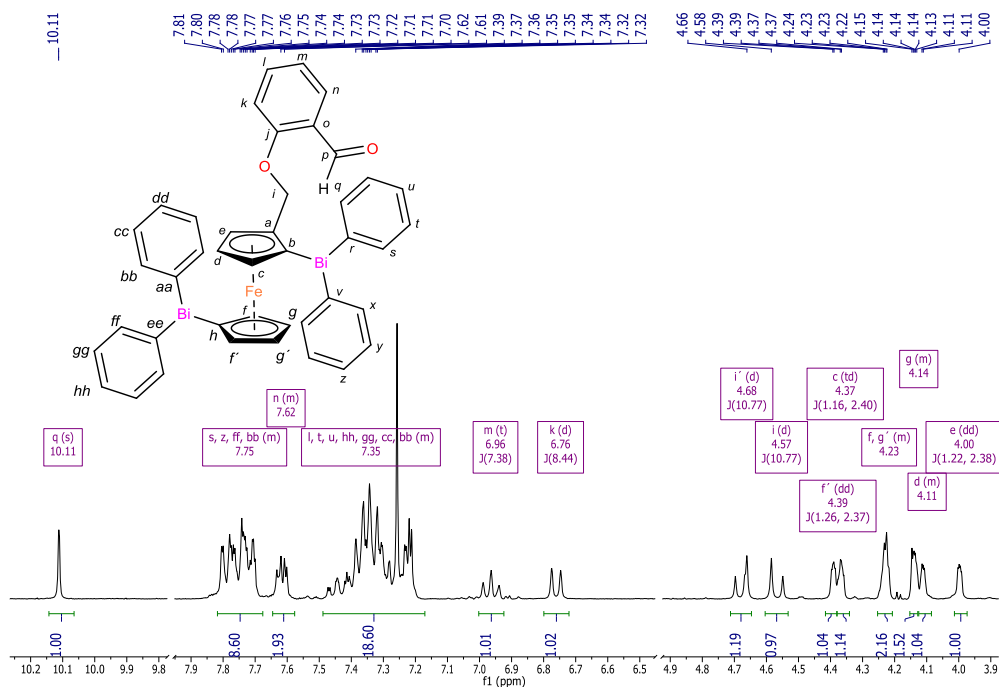
Inlet: Direct Ion Mode: FAB+
 RT: 10.62 min Scan#: (130,172)
 Elements: C 45/0, H 49/0, O 3/0, Fe 2/0, Bi 3/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 2mmu if m/z > 2
 Unsaturation (U.S.): 10.0 - 34.0

Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Err [ppm / mmu]	U.S.	C	H	O	Fe	Bi
1058.1666	100.00	1058.1672	-0.6 / -0.6	27.5	43	36	2	1	2

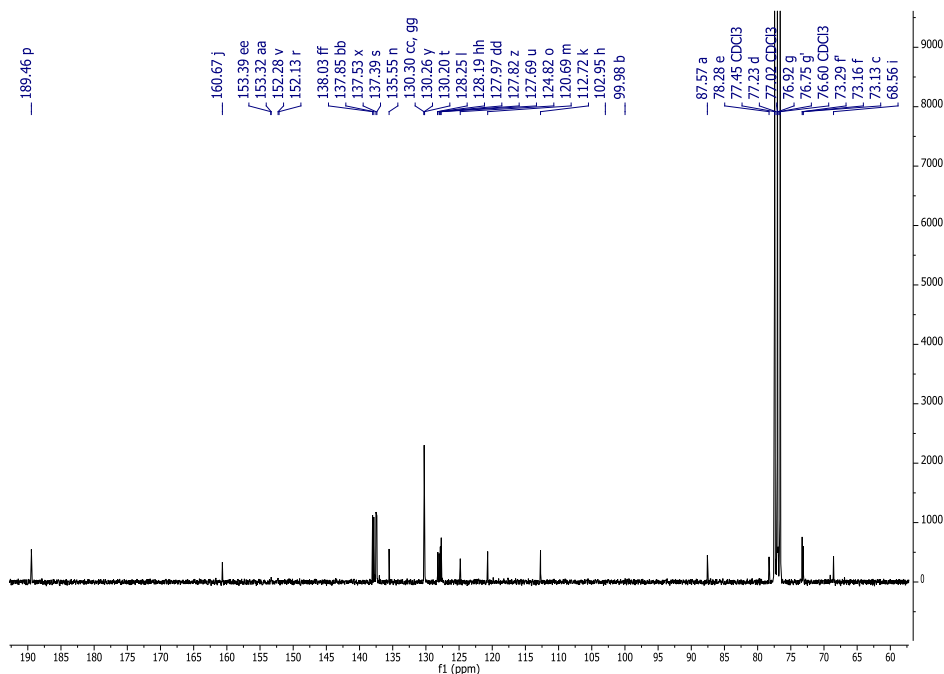


A79. Espectrometría de masas FAB⁺-HRMS de 16

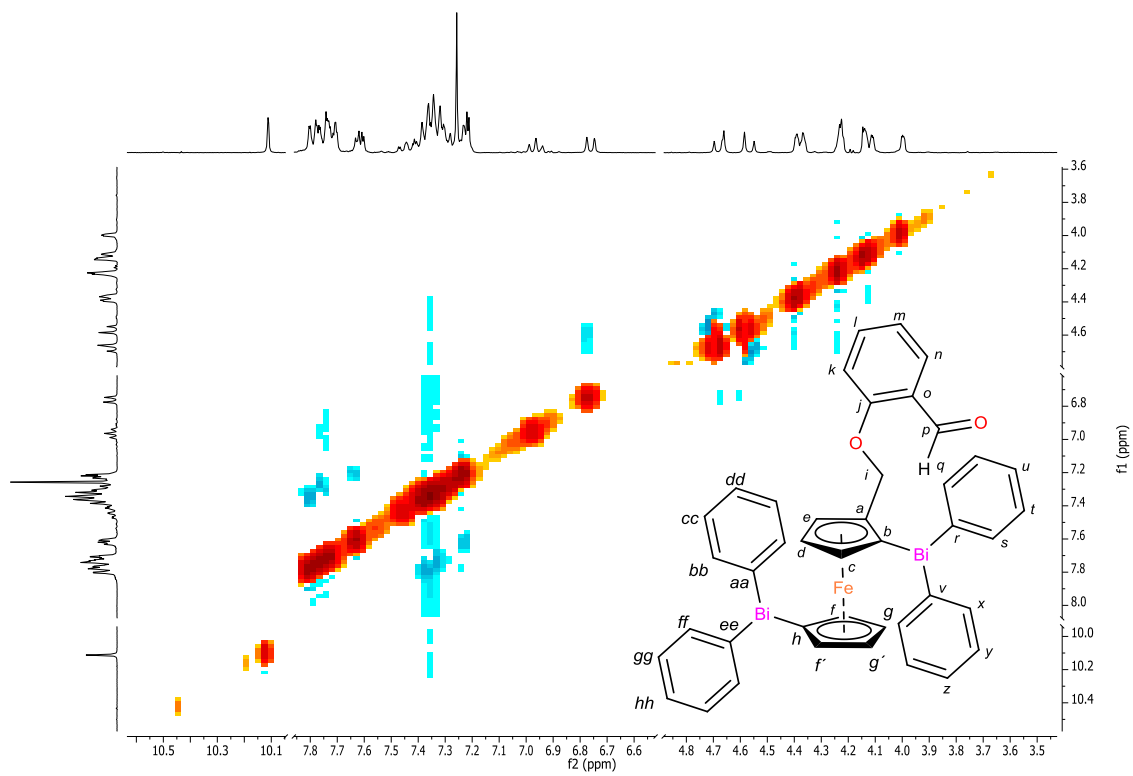
9.15 1,1'-bis(difenilbismutil)-2-(2'-formilfenoximetil) ferroceno (17)



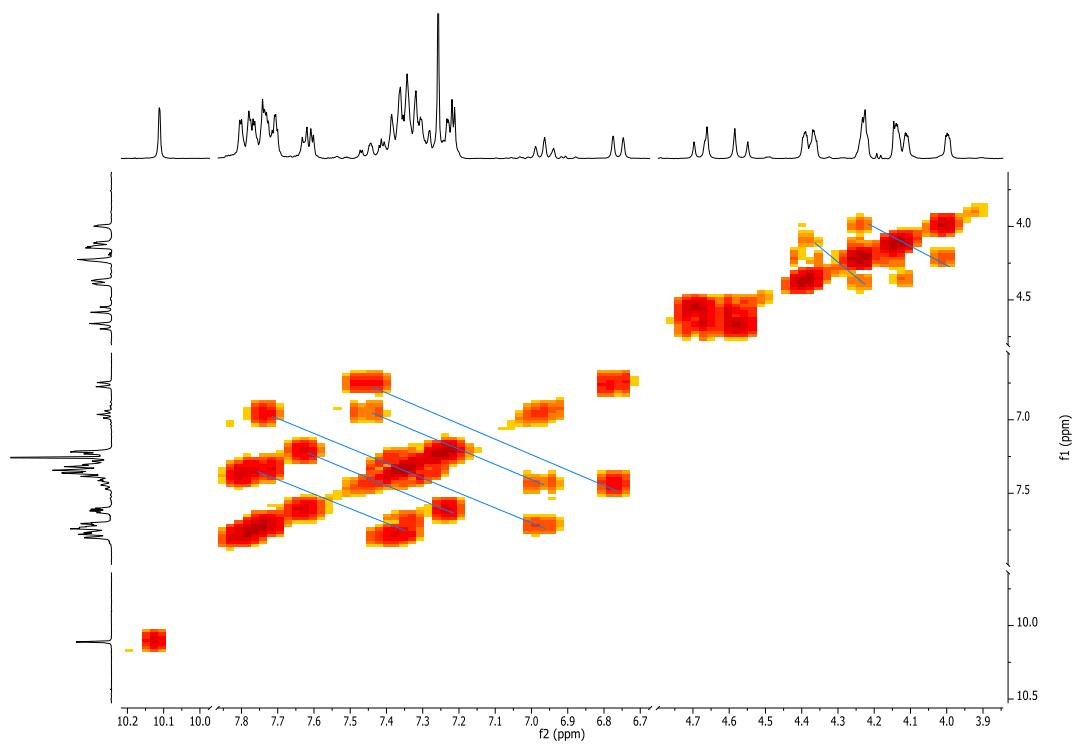
A80. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 17



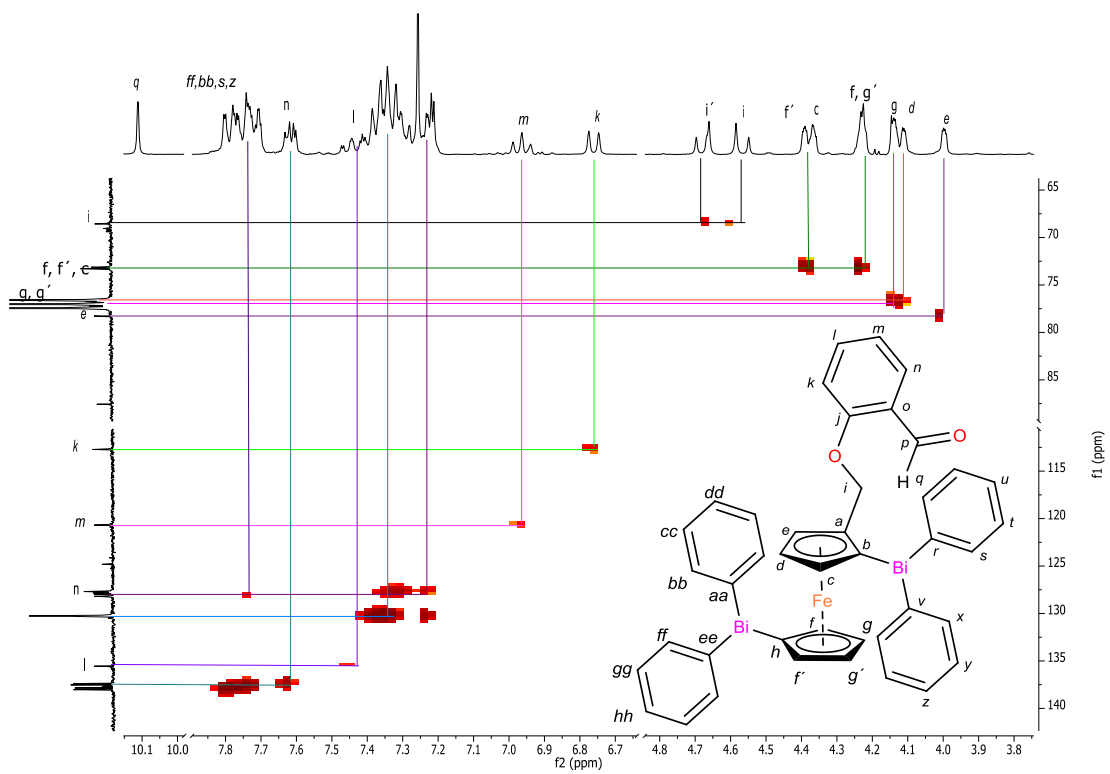
A81. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 17



A82. Espectro RMN-NOESY (CDCl₃) de 17



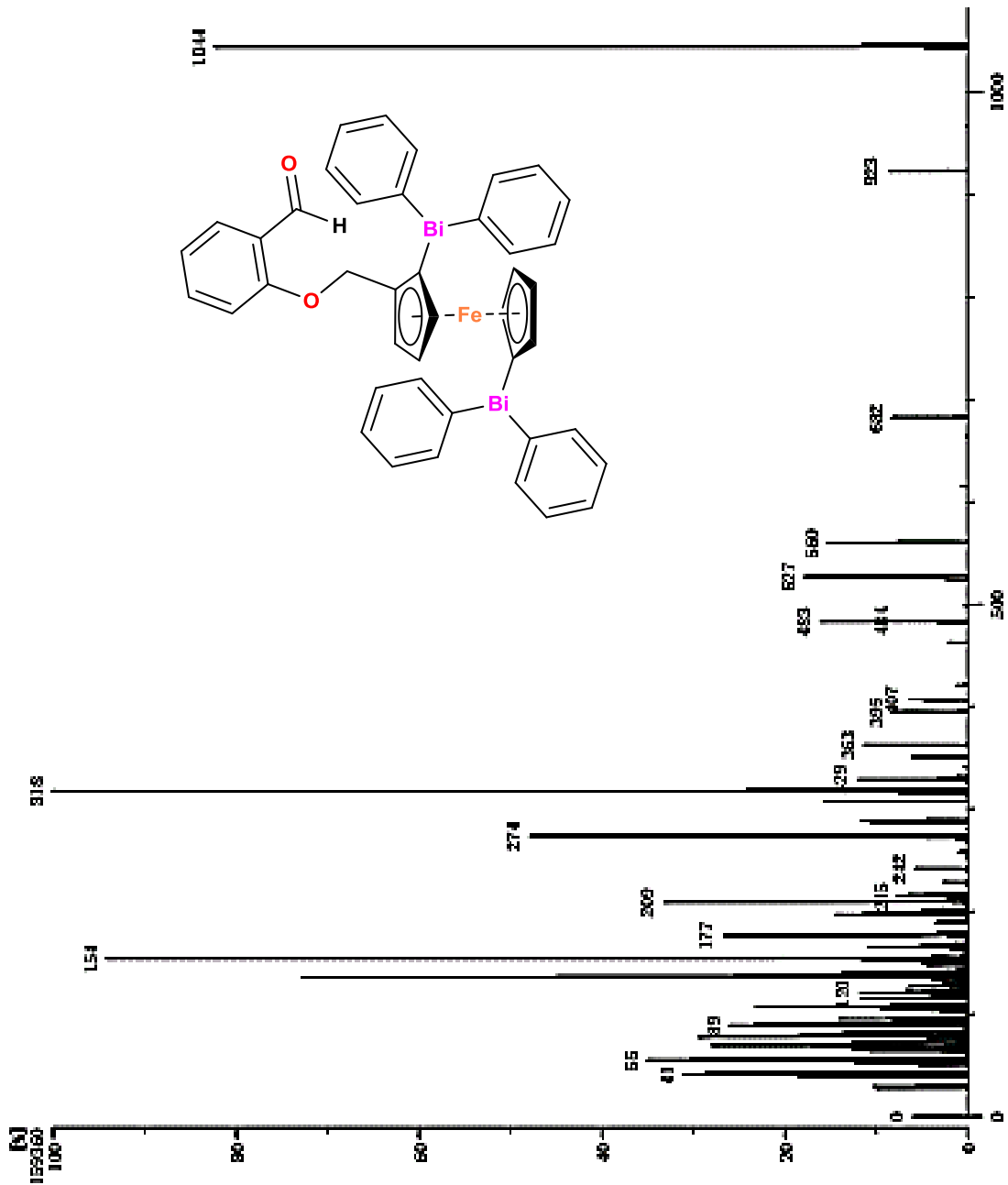
A83. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) de 17



A84. Espectro RMN-HSQC (CDCl₃) de 17

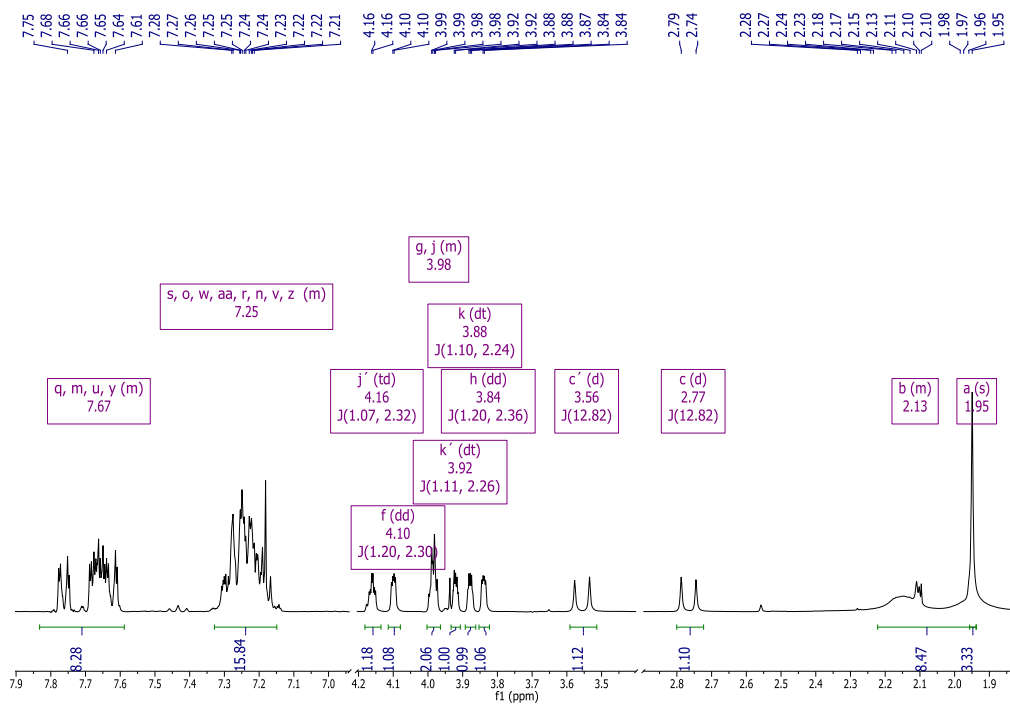
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 RT : 17.90 min Scan# : (196,215)
 Elements : C 46/0, H 49/0, O 3/0, Fe 2/0, Bi 3/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 2mmu if m/z > 2
 Unsaturation (U.S.) : 21.0 - 30.0

	Observed m/z	Int%						
	1044.1531	100.00						
1	Estimated m/z	Err [ppm / mmu]	U.S.	C	H	O	Fe	Bi
	1044.1516	+1.4 / +1.5	27.5	42	34	2	1	2

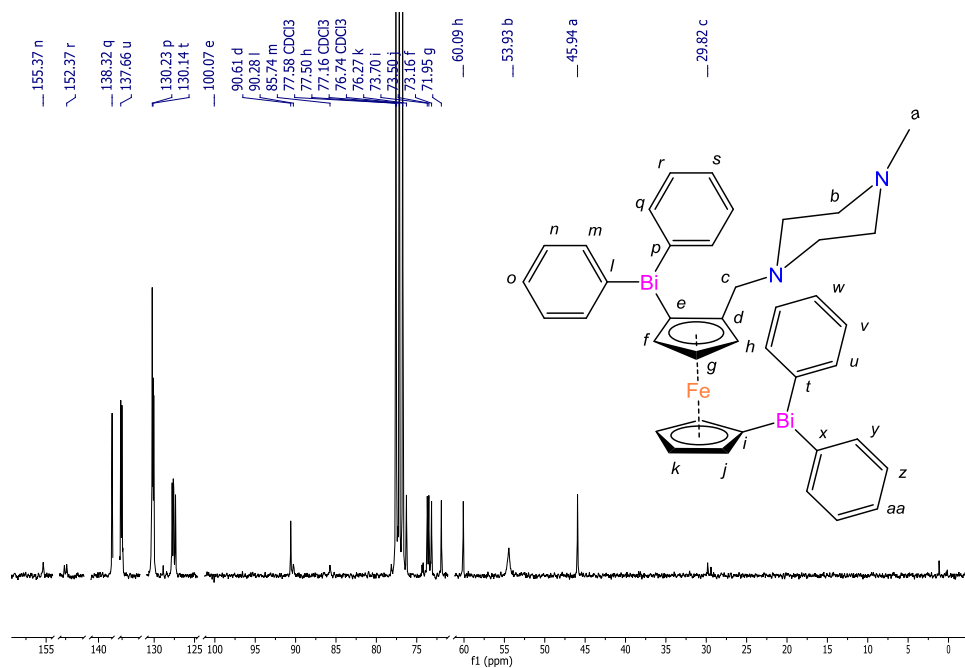


A85. Espectrometría de masas FAB⁺-HRMS de 17

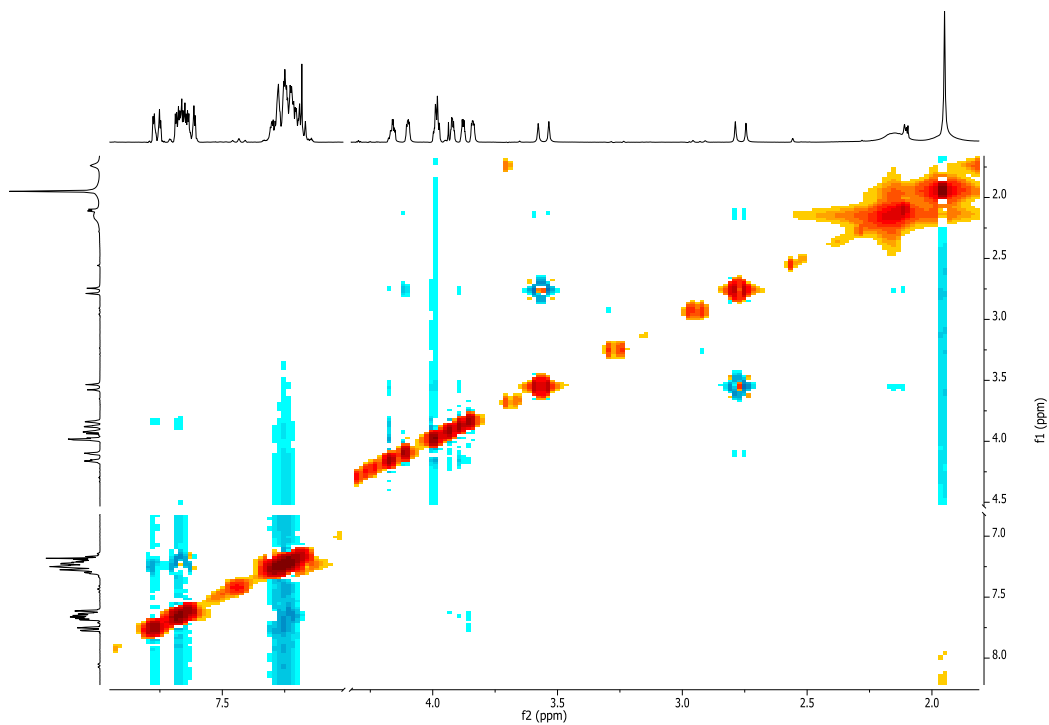
9.16 1,1'-bis(difenilbismutil)-[2-(4'-metilpiperazinometil) ferroceno (18)



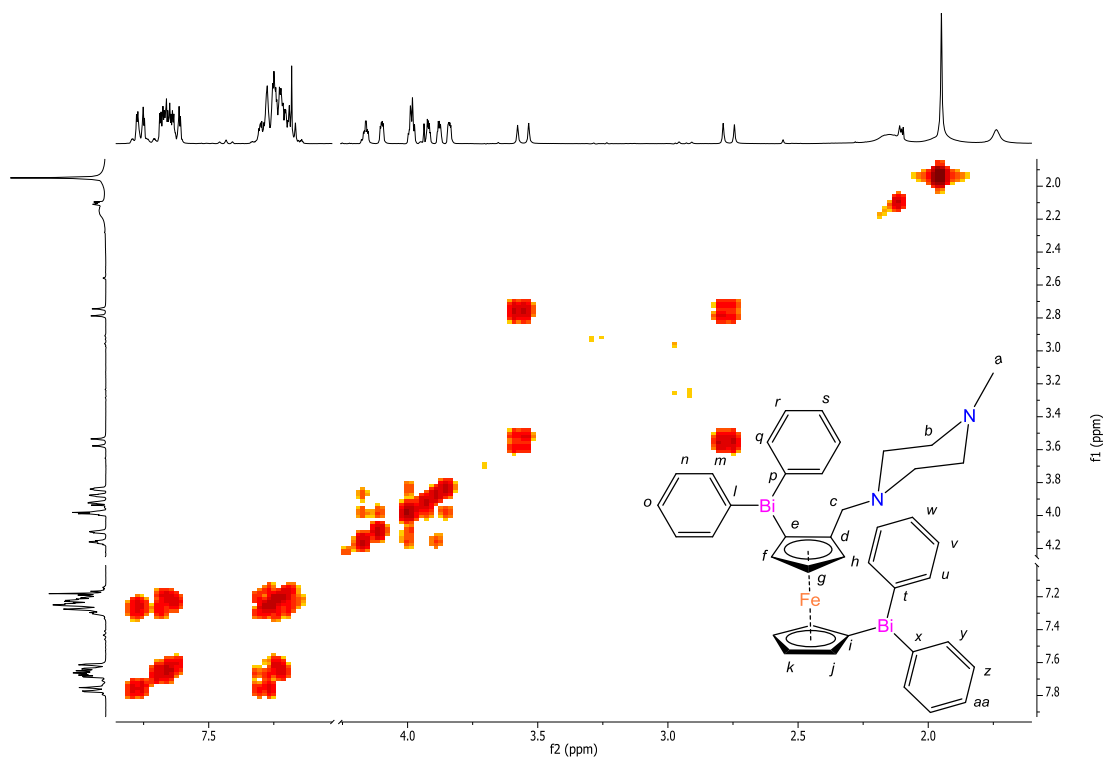
A86. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 18



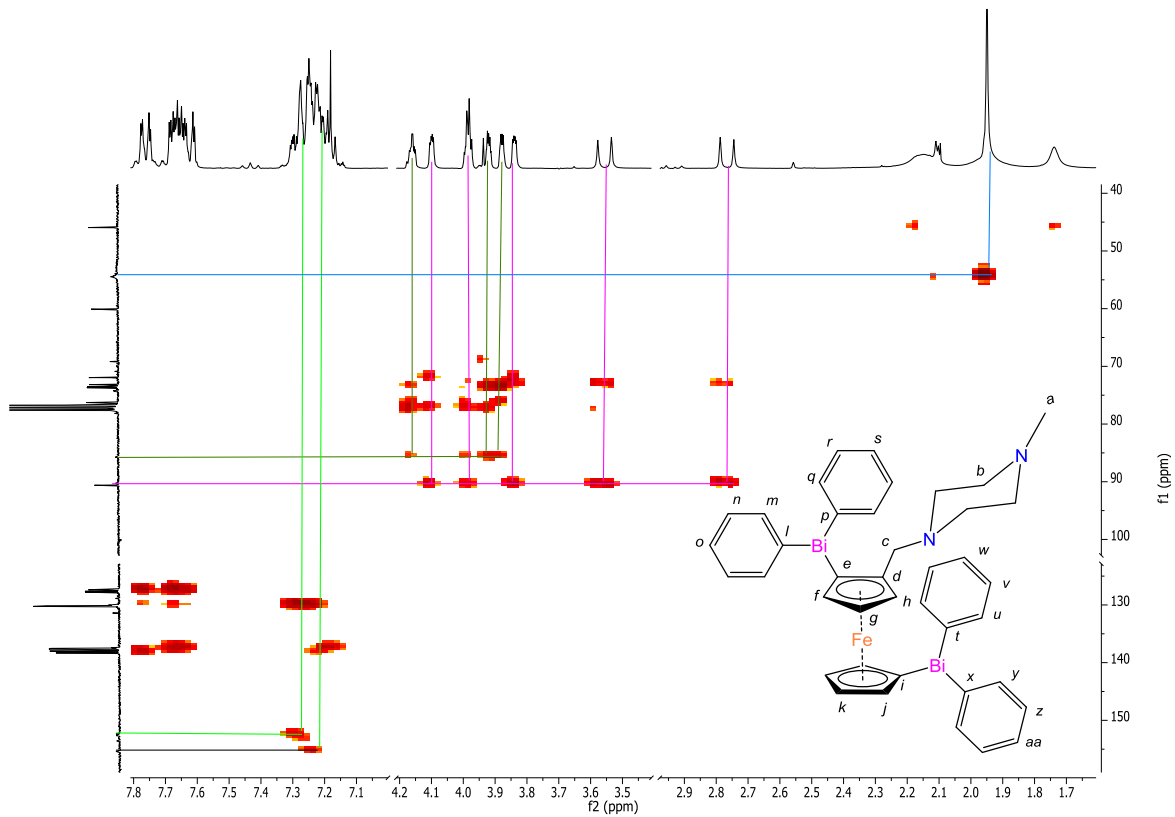
A87. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 18



A88. Espectro RMN-NOESY (CDCl₃) de 18



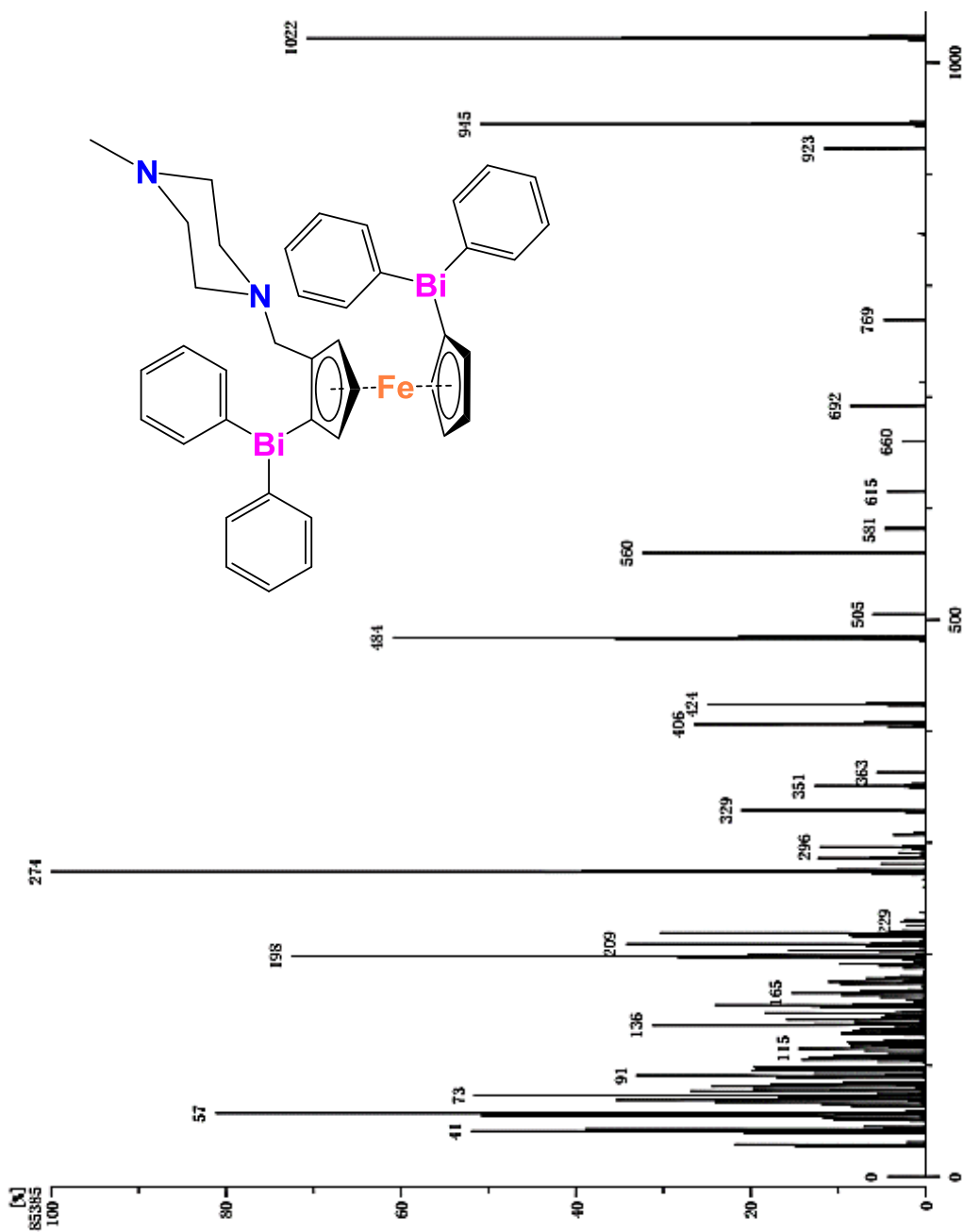
A89. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) de 18



A90. Espectro RMN-HMBC (CDCl₃) de 18

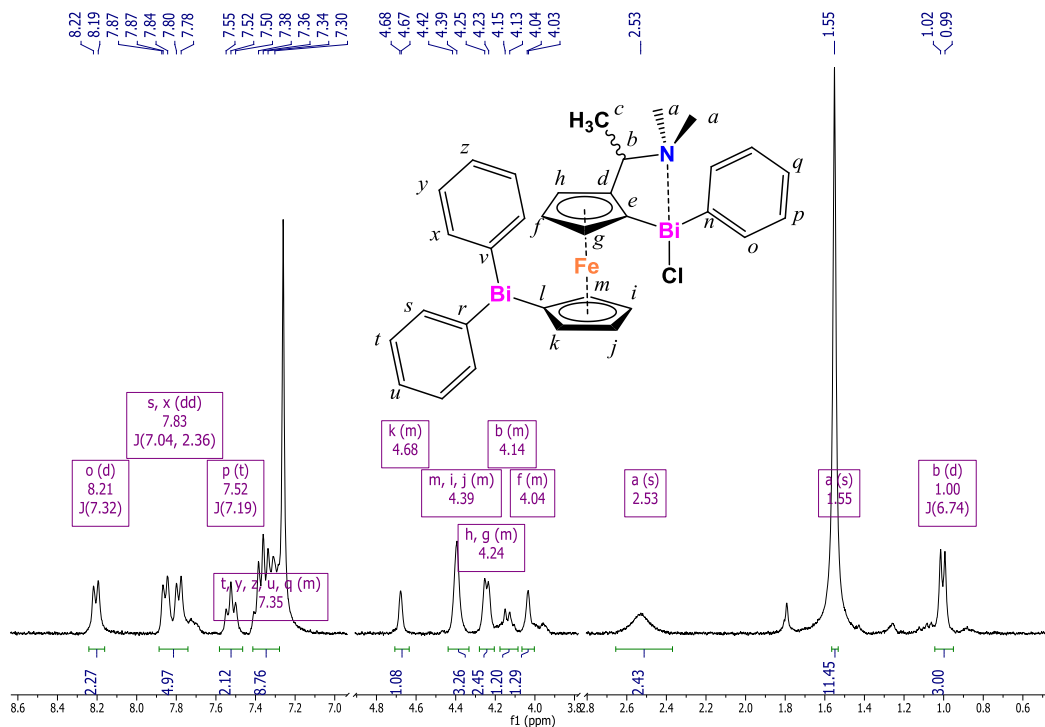
RT : 2.26 min Scan# : 28
 Elements : C 43/0, H 49/0, N 3/0, Fe 2/0, Bi 3/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 3mmu if m/z > 3
 Unsaturation (U.S.) : 16.0 - 45.0

Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Err [ppm / mmu]	U.S.	C	H	N	Fe	Bi
1022.2161	100.00	1022.2149	+1.2 / +1.2	23.5	40	40	2	1	2

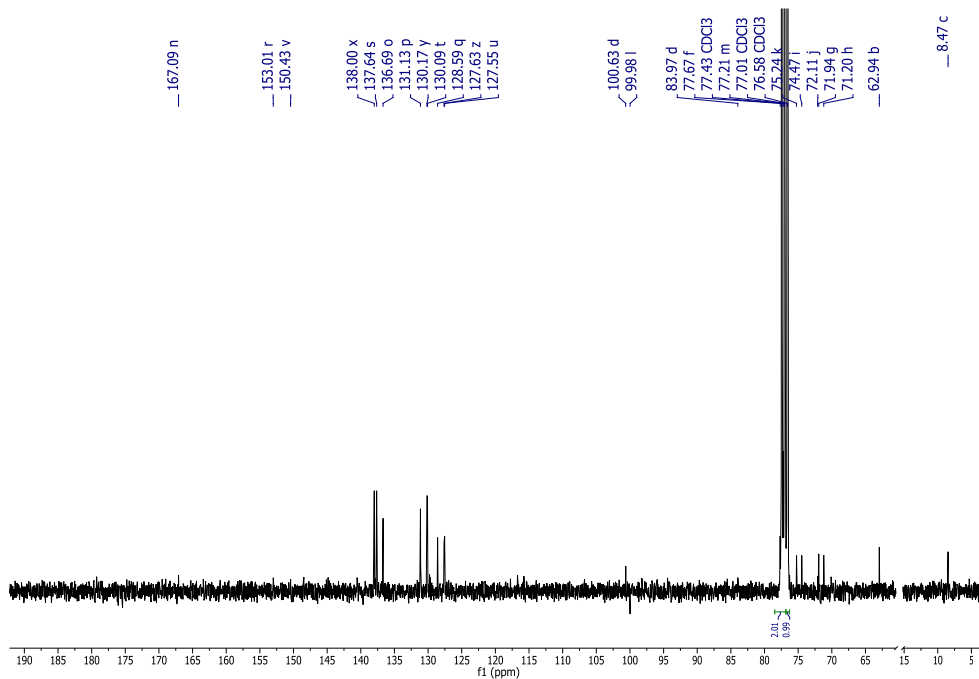


A91. Espectrometría de masas FAB⁺-HRMS de 18

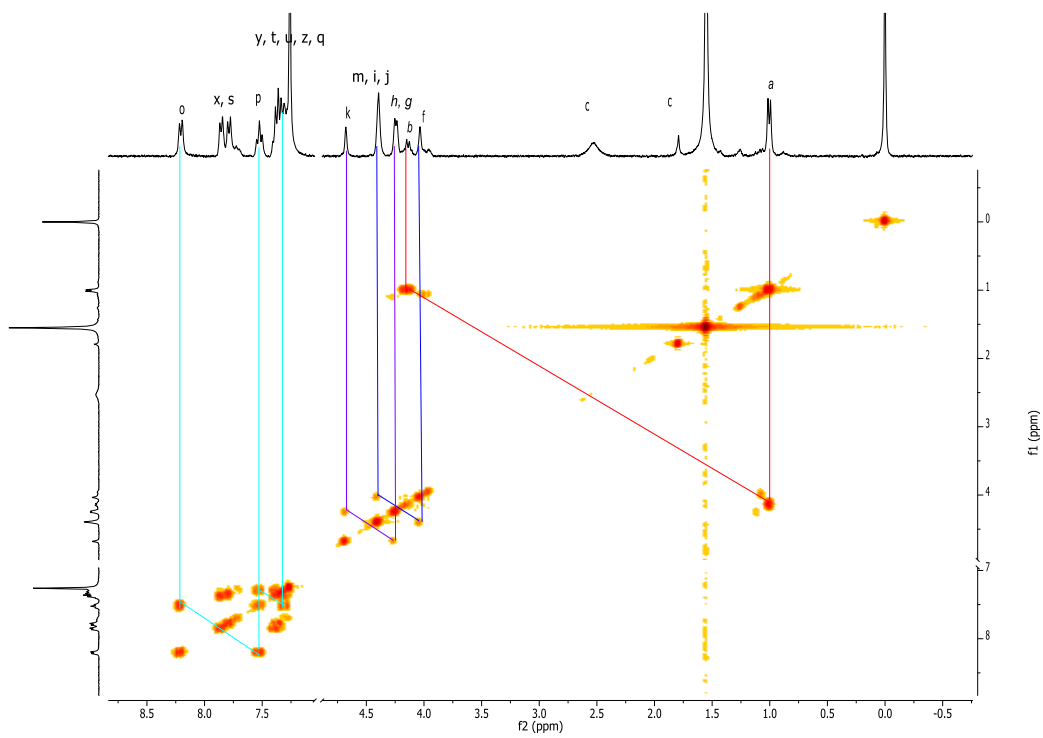
9.17 1-(cloro-fenilbismutil)-1'-difenilbismutil-2-[N, N-dimetilaminoetil] ferroceno (19)



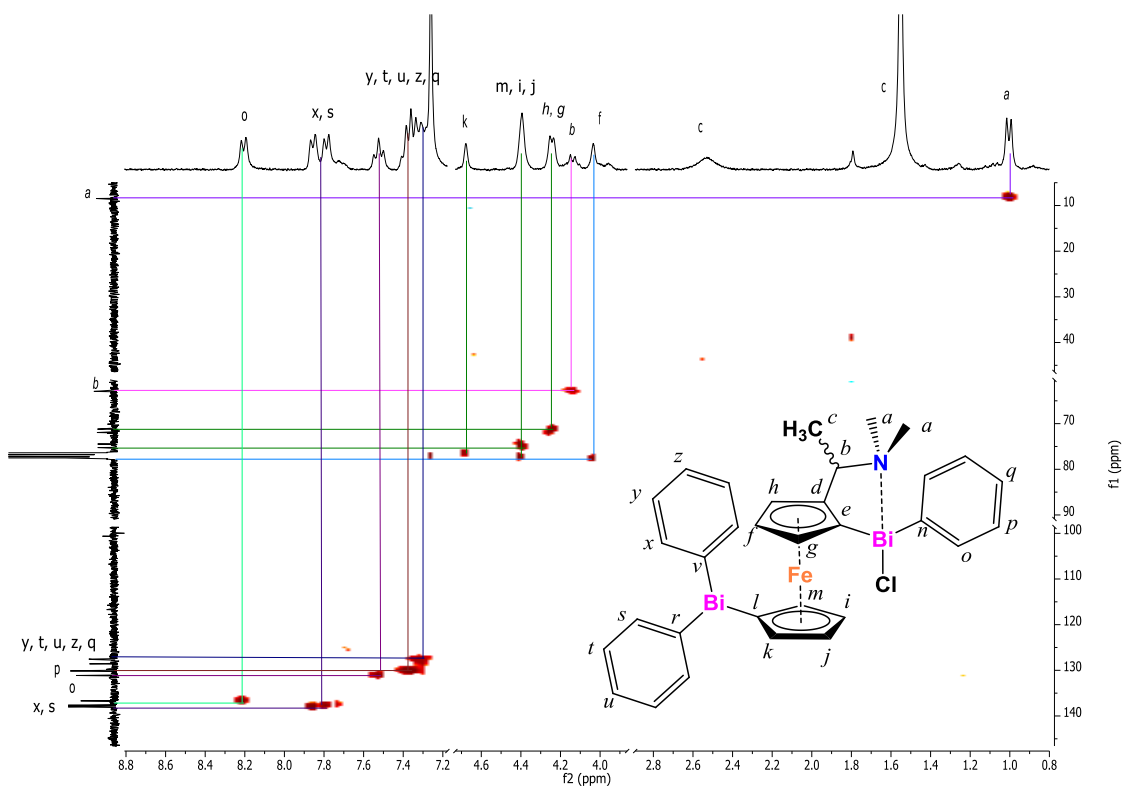
A92. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 19



A93. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 19

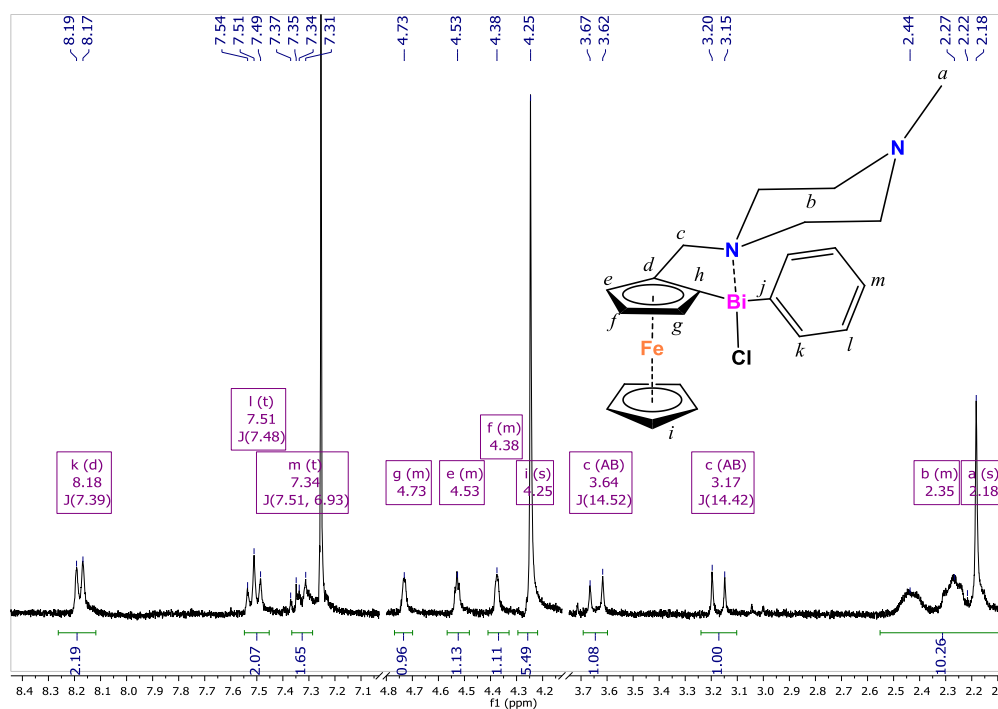


A94. Espectro RMN-COSY (CDCl₃) de 19

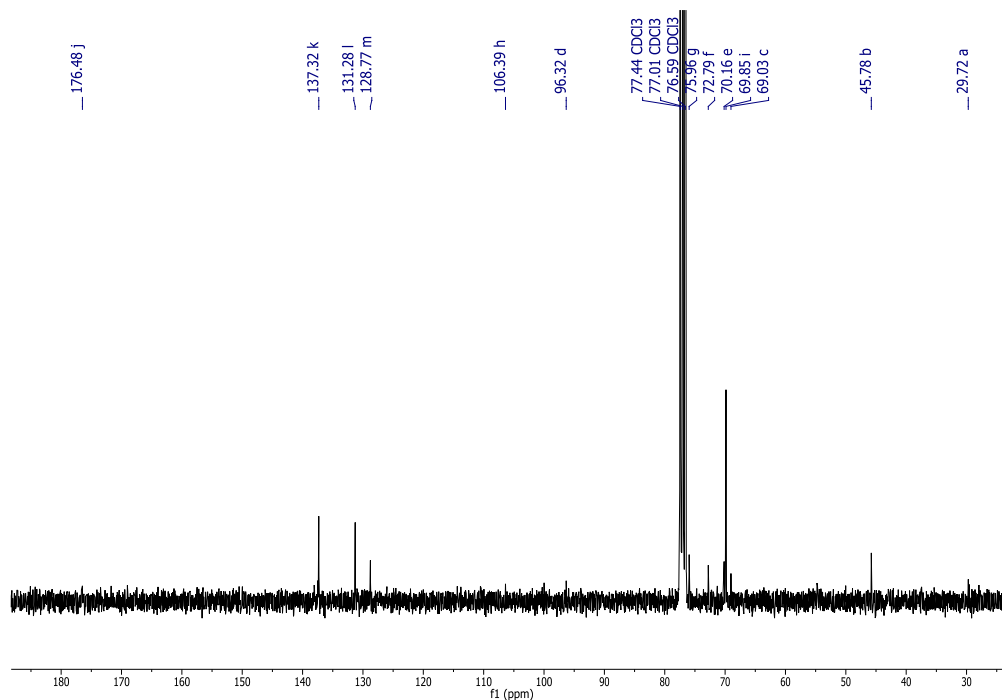


A95. Espectro RMN-HSQC (CDCl₃) de 19

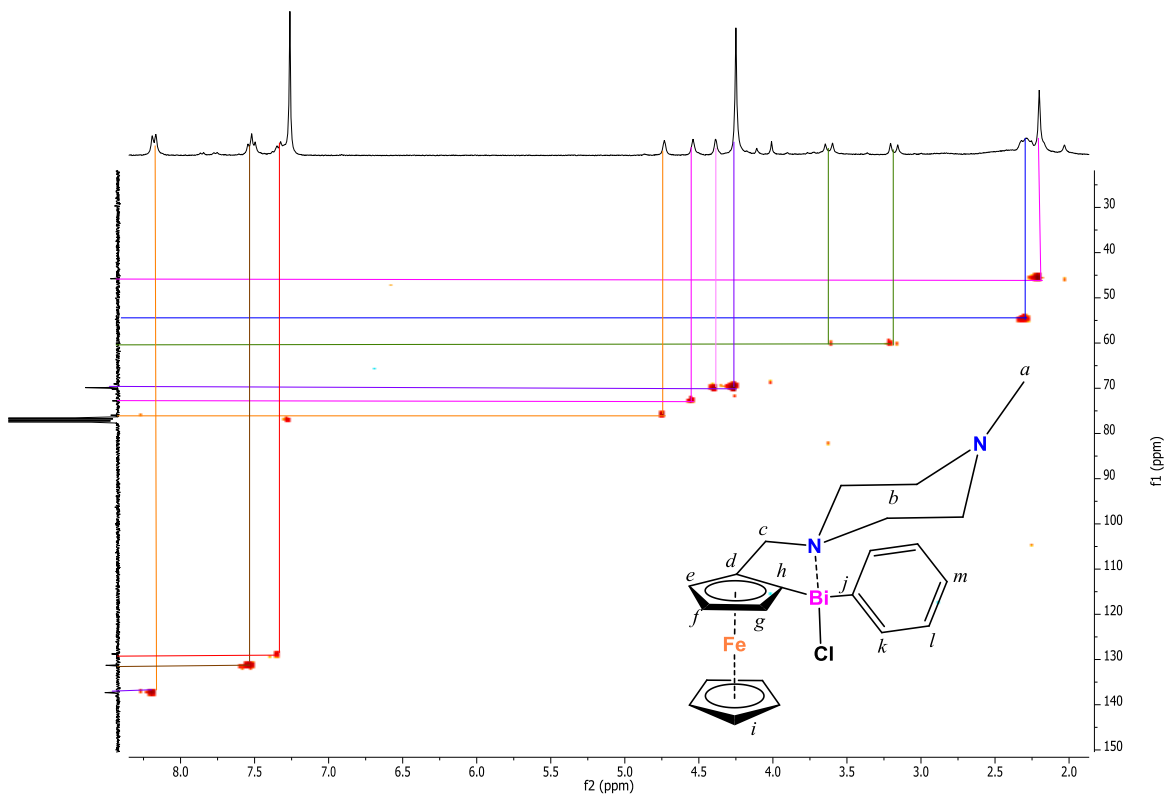
9.18 **cloro-fenil-2-[(4'-metilpiperazinometil)ferrocen-1-il] bismutina**
(20)



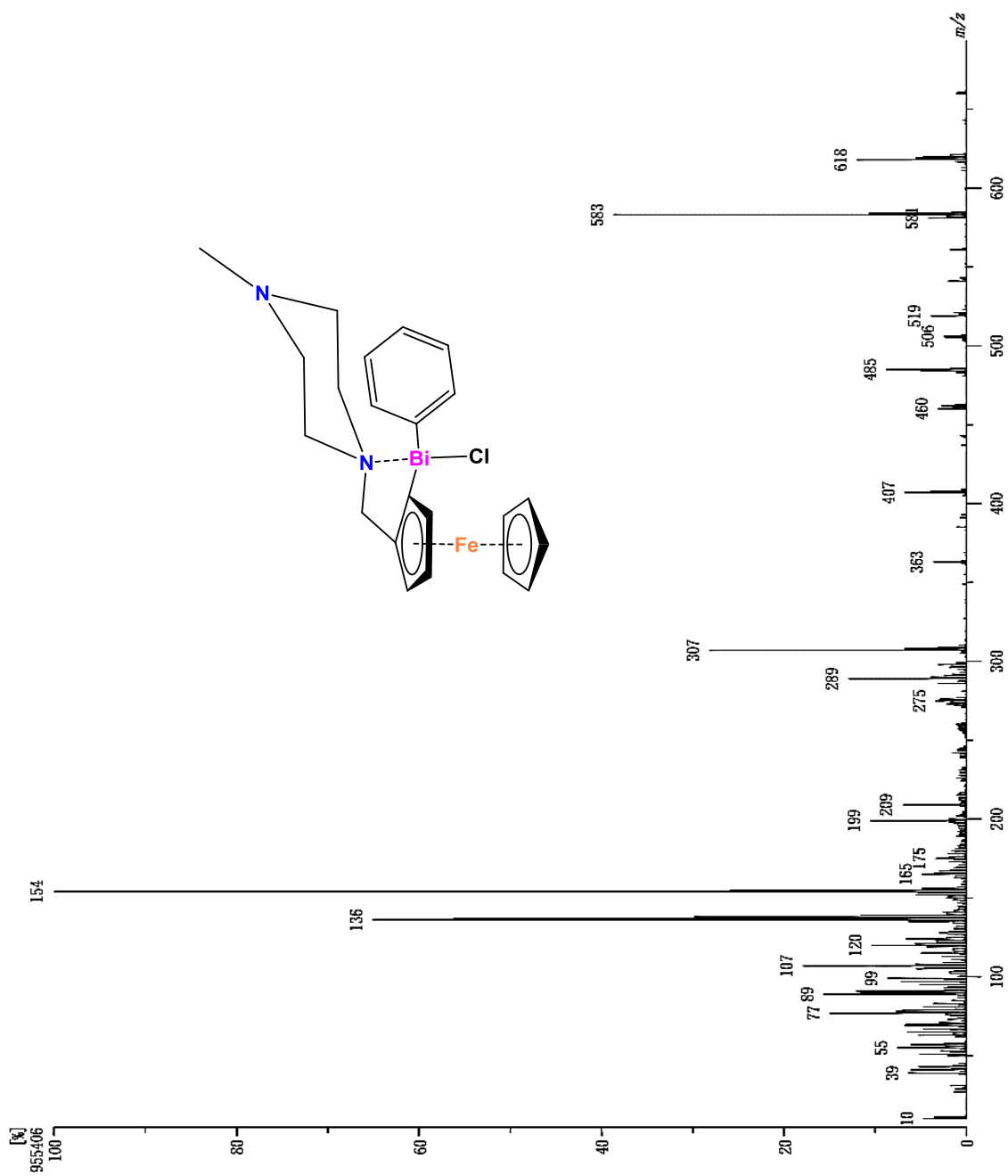
A96. Espectro RMN-¹H (300 MHz-CDCl₃) de 20



A 97. Espectro RMN-¹³C (75 MHz-CDCl₃) de 20



A 98. Espectro RMN-HSQC (CDCl_3) de 20



A99. Espectrometría de masas FAB⁺-HRMS de 20