



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Inesperada reactividad del compuesto
[[η^5 -C₅H₅)Fe(CO)₂(PPh₃)]I con acetiluros**

**TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN QUÍMICA**

Presenta:

José Miguel Méndez Romero

**DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Armando Ramírez Monroy
ASESOR INTERNO DE LA FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS:
M. C. Lidia Meléndez Balbuena**

Puebla, Pue.

Enero 2017

El presente trabajo de tesis de licenciatura se realizó en el Laboratorio de Química de Coordinación y Organometálica del Centro de Química del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP), bajo la dirección del Dr. Armando Ramírez Monroy, con beca número 22239 del proyecto CONACYT CB-2012-01-180196.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en el Encuentro de Química Inorgánica 2015, llevado a cabo en Saltillo Coahuila, del 22 de septiembre al 25 de septiembre del 2015. El título del trabajo que se presentó bajo la modalidad de cartel fue “Activación Nucleofílica de Carbonilos Metálicos por Alquinos Terminales”.

AGRADECIMIENTOS

- A mis padres por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros se los debo a ustedes en los que se incluye éste. Me formaron con reglas y algunas libertades, pero al final de cuentas me motivaron constantemente para alcanzar mis anhelos.
- Le agradezco a mis hermanos no sólo por estar presentes aportando cosas a mi vida, sino por los grandes momentos de felicidad y diversas emociones que siempre me han causado.
- Al Dr. Armando Ramírez que se ha tomado el arduo trabajo de transmitirme sus diversos conocimientos, me ha apoyado y corregido, su manera de trabajar, su persistencia, su paciencia y motivación han sido fundamentales para mi formación profesional.
- A la Dra. Maribel Arroyo por su apoyo, consejos y paciencia.
- A mis compañeros de laboratorio Gabriela, Adriana, José, Jesús, Agustín, Asdrúbal por sus consejos enseñanzas y sobre todo por su amistad.
- Así mismo se le agradece a Reyna Zeferino Díaz y al Dr. Jesús Sandoval Ramírez por los espectros IR-ATR, a Laura Serrano y Dra. Mou Pal por el apoyo en la realización de los espectros Raman y a Vladimir Carranza y Ángel Gabriel Mendoza por los espectros de masas y los estudios de difracción de Rayos X, respectivamente.

OBJETIVOS

- Establecer métodos de síntesis adecuados para la obtención de nuevos compuestos organometálicos acilo de hierro.
- Optimizar la síntesis y purificación del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ y establecer su estudio comparativo de reactividad frente a alquinos terminales y acetiluros en condiciones suaves de reacción.
- Sintetizar, aislar y caracterizar nuevos compuestos organometálicos de hierro producto del ataque nucleofílico de alquinos terminales o acetiluros.

RESUMEN

La activación nucleofílica de monóxido de carbono es de gran importancia en catálisis homogénea dado que diversos nucleófilos son empleados en una variedad de reacciones catalizadas por carbonilos metálicos, tales como carbonilaciones, oxidaciones, reducciones de CO, hidrogenaciones e hidroformilaciones de alquenos por mezclas CO/H₂O. Sin embargo, las reacciones de nucleófilos del tipo NuH, con carbonilos metálicos, normalmente se limitan a carbonilos fuertemente activados, usualmente catiónicos, debido a que NuH es siempre un nucleófilo mucho más débil que su base conjugada. Por lo tanto, en este tipo de reacciones pueden emplearse nucleófilos más fuertes como hidroxilos, alcóxidos, amiduros, hidruros y alquiluros de grupos principales, entre otros, para producir compuestos de fórmula general L_nM-(CO)-Nu.

En particular, la adición de alquinos R-C≡CH ha sido poco explorada y ha resultado más efectivo el empleo de reactivos de Grignard o ligantes alquilitio, más nucleofílicos, para la obtención de acilos metálicos mediante la activación de un grupo carbonilo. Sin embargo, se sabe poco sobre la reactividad de sistemas carbonilo organometálicos frente a ligantes nucleofílicos y no es posible predecir acertadamente el sitio del ataque nucleofílico en un compuesto organometálico polifuncional. No obstante, se ha observado que los carbonilos metálicos ricos en electrones son poco reactivos y su reactividad frente a ligantes nucleofílicos disminuye a medida que un CO es sustituido por otros ligantes ricos en electrones como las fosfinas. Por lo tanto, la adición de alquinos terminales que contienen un hidrógeno acetilénico de carácter ácido (NuH), y/o la extracción de éste hidrógeno con una base para dar lugar a un ion acetiluro (Nu⁻) muy reactivo, podrían reaccionar con carbonilos metálicos poco reactivos y con ello generar los complejos organometálicos acilo derivados de alquinos (o alquiluros) o conducir a derivados organometálicos hapto 4, ambos poco conocidos.

En el presente trabajo se reporta el estudio de reactividad comparativo entre el compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) frente a diferentes alquinos terminales R-C≡CH empleando NEt₃ o *n*BuLi como bases. La reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) se llevó a cabo frente al metilpropiolato en THF húmedo obteniendo un compuesto organometálico neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**) y un derivado orgánico $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)]$ (**5**) el cual, como se estableció posteriormente, proviene de la reacción directa del agua contenida en el disolvente y el alquino empleado. Al explorar esta

misma reacción en THF seco se inhibe la síntesis del subproducto orgánico **5** pero se obtiene una gran variedad de productos organometálicos no identificados. Así mismo se utilizaron en estas condiciones de reacción otros alquinos terminales como fenilacetileno y ferrocenilacetileno en THF húmedo obteniendo solo el compuesto neutro **3** y materias primas sin reaccionar. Por otra parte, la reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) con metilpropiolato en diclorometano seco produjo exclusivamente el compuesto neutro $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**). Pero al utilizar fenilacetileno o ferrocenilacetileno solo se obtiene el compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**) y las materias primas sin reaccionar.

Por último se llevó a cabo el estudio de reactividad del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) frente a acetiluros de litio, derivados de los alquinos antes mencionados, obteniendo los compuestos $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) y $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**) en bajo rendimiento a partir de fenilacetiluro de litio y ferrocenilacetiluro de litio, respectivamente, además de otros productos de la reacción que fueron identificados.

Todos los productos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia en el IR, RMN multinuclear, punto de fusión, espectrometría de masas y en algunos casos Raman. Se obtuvo además la difracción de rayos X para los compuestos **6**, **7** y **9** observando que el ligante ciclopentadieno se encuentra coordinado al átomo metálico hapto 4 conjuntamente con otros ligantes neutros que completan la esfera de coordinación del átomo de hierro.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS

OBJETIVOS

RESUMEN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Química de coordinación y química organometálica	2
1.2 Clasificación de compuestos organometálicos	3
1.3 Breve historia de la química organometálica	4
1.4 Regla de los 18 electrones	6
1.5 Técnicas de manipulación y caracterización de compuestos organometálicos	8
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	10
2.1 Activación nucleofílica en carbonilos metálicos	11
2.2 Compuestos acilo de metales de transición	13
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1 Síntesis del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4)	25
3.2 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con alquinos terminales en tetrahidrofurano	28
3.3 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con alquinos terminales en diclorometano	48
3.4 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con acetiluros de litio	73
3.4.1 Intento de reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con metilacetiluro(carboxilato) de litio	73
3.4.2 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) frente al fenilacetiluro de litio	75
3.4.3 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) frente al ferrocenilacetiluro de litio	93

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL	119
4.1 Reactivos	120
4.2 Equipo instrumental	120
4.3 Métodos de síntesis	121
4.3.1 Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (2)	121
4.3.2 Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4)	122
4.3.3 Intento de reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con metil propiolato en tetrahidrofurano	124
4.3.4 Síntesis del compuesto $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2(\text{COOCH}_3))]$ (5)	125
4.3.5 Intento de reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con fenilacetileno en tetrahidrofurano	127
4.3.6 Intento de reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con ferrocenilacetileno en tetrahidrofurano	127
4.3.7 Síntesis de $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (6)	128
4.3.8 Intento de reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con fenilacetileno en diclorometano	129
4.3.9 Intento de reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con ferrocenilacetileno en diclorometano	130
4.3.10 Intento de reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con metil propiolato de litio	131
4.3.11 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con fenilacetiluro de litio	131
4.3.12 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{I}$ (4) con ferrocenilacetiluro de litio	133
CONCLUSIONES	136
BIBLIOGRAFÍA	140
APÉNDICE	144



**CAPÍTULO 1.
INTRODUCCIÓN**

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Química de Coordinación y Química Organometálica.

Los complejos o compuestos de coordinación se pueden encontrar en la naturaleza y son de gran importancia en la sobrevivencia de los seres vivos, por ejemplo, la clorofila, un complejo de magnesio, es vital para la fotosíntesis de las plantas y la hemoglobina, un compuesto de coordinación con un hierro como átomo central, lleva el oxígeno a las células animales. Los compuestos de coordinación, complejos metálicos o simplemente complejos son compuestos que contienen un átomo o ion central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de átomos o moléculas cargados o neutros. La carga del compuesto de coordinación depende de las cargas del átomo central y de los heteroátomos que lo rodean y puede resultar en un catión, un anión o una especie no iónica. La naturaleza de estas sustancias pudo ser explicada hasta el inicio del siglo XX, por Alfred Werner, tras estudiar compuestos de cobalto (III) y amoníaco proponiendo la teoría que se conoce como la teoría de la coordinación de Werner y esta contribución lo hizo acreedor al premio Nobel de Química de 1913.^[1]

Por otra parte, la química organometálica es un subcampo dentro de la química de coordinación y de la química inorgánica y es considerada además como un puente de unión entre la química inorgánica y la química orgánica ya que estudia las propiedades, síntesis y la reactividad de los compuestos que contienen uno o más enlaces directos metal-carbono, empleando metales de grupos representativos, metales de transición, lantánidos y actínidos, donde la polaridad de enlace es del tipo $M^{\delta+}-C^{\delta-}$. En muchos aspectos, la química orgánica de los elementos B, Si, P, As, Se y Te, se asemeja a la química de sus homólogos metálicos en el grupo correspondiente. Por lo tanto, el término “organoelemento” es empleado ocasionalmente para incluir los no-metales y semi-metales mencionados, además de que su electronegatividad es menor que la del carbono.^[2] En los compuestos organometálicos es importante indicar cómo está unido el ligante orgánico al metal puesto que frecuentemente los ligantes pueden unirse a un mismo metal de formas diferentes. Por este motivo, el término “hapticidad” se usa para describir el número de átomos de carbono de un mismo ligante unidos directamente al átomo metálico y se indica por la letra griega “eta”, η .^[3]

1.2 Clasificación de los compuestos organometálicos.

Una conveniente clasificación de los compuestos organometálicos se basa en la polaridad del enlace M-C. (Figura 1.1). Los metales alcalinos, los cuales están resaltados en naranja, forman compuestos organometálicos con enlaces esencialmente iónicos. Mientras que los elementos resaltados en azul forman enlaces covalentes multicéntricos con estructuras electrónicamente deficientes. Para el caso de los elementos de transición del bloque *d* estos forman enlaces covalentes con enlaces σ (M-C) y enlaces π , como alquilidenos (M=C) y alquilidinos (M \equiv C). Por último, los elementos de los grupos principales 13, 14, 15 y 16, marcados de amarillo en la tabla periódica, forman compuestos covalentes principalmente con enlaces σ y raramente forman enlaces del tipo π .

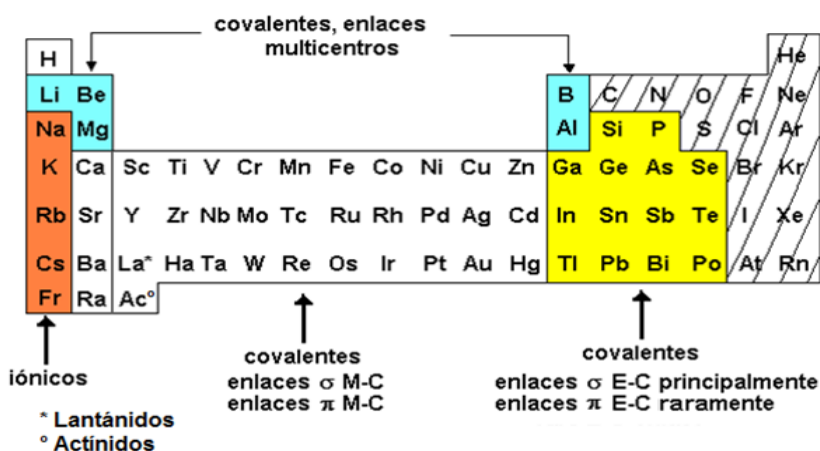
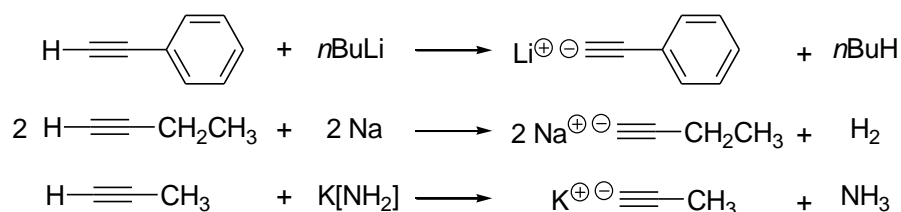


Figura 1.1. Clasificación de compuestos organometálicos.

Los compuestos orgánicos tales como alquinos terminales (RC \equiv CH) contienen átomos de hidrógeno relativamente ácidos que pueden formar sales iónicas con los metales alcalinos y en el esquema 1.1 se muestran varios métodos de síntesis para estos compuestos organometálicos con Na, Li y K.^[4]



Esquema 1.1

De manera análoga los hidrógenos del grupo CH₂ del ciclopentadieno son ácidos y pueden ser removidos con diferentes nucleófilos o con metales alcalinos para obtener los ciclopentadienuros correspondientes, M⁺C₅H₅⁻ (M⁺Cp⁻), esencialmente iónicos.^[4]

Los ligantes ciclopentadienilo (η^5 -C₅H₅, Cp) y, en particular su análogo pentametilado (η^5 -C₅Me₅, Cp*), representan quizá la clase más importante de ligantes estabilizadores en la química organometálica. Con estos ligantes se conocen ejemplos de compuestos con prácticamente todos los metales de transición (y metales del bloque *p*) con enlaces esencialmente covalentes. Los estudios de reactividad de compuestos organometálicos con ligantes Cp y Cp* han demostrado que estos ligantes actúan como espectadores en las reacciones, lo que ha permitido sintetizar un sinnúmero de compuestos donde estos ligantes actúan como “ancla”, confiriéndoles a los compuestos que los contienen diversas propiedades como la de estabilizar especies con valencias altas, estabilizar compuestos con valencias bajas ricos en electrones y muchos de sus derivados son ácidos de Lewis fuertes.^[5]

1.3 Breve historia de la química organometálica

El comienzo de la Química Organometálica puede atribuirse al descubrimiento de la sal de Zeise en 1827 (Figura 1.2), la síntesis de los alquilos de Zinc por Frankland en 1848 y la concesión del premio Nobel a Víctor Grignard, por la síntesis y explotación de los haluros de los compuestos organomagnésicos en 1900.

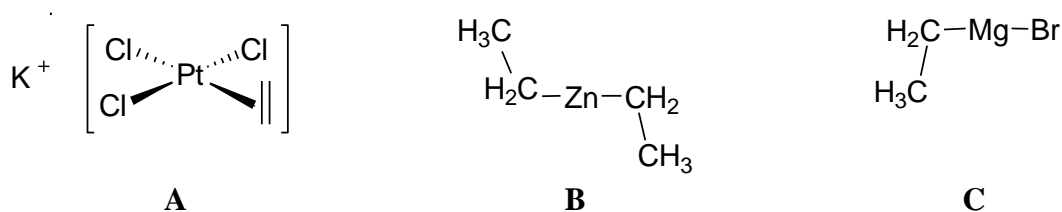


Figura 1.2. Estructura de la sal de Zeise (A), dietilzinc (B), bromuro de etilmagnesio (C).

Más tarde en 1919, Hein sintetizó lo que él creyó que era un polifenilcromo [(Cr(σ -Ph)_n)] a partir de CrCl₃ y PhMgBr pero el producto, como se comprobó 36 años más tarde, es en realidad un complejo sándwich [Cr(η^6 -C₆H₆)₂]. Es hasta los años cincuenta cuando tiene lugar el gran desarrollo y el estudio sistemático de la química organometálica a partir de los descubrimientos de Wilkinson y Woodward en Harvard, y Fischer en la Universidad Técnica

de Múnich, quienes publicaron la primera estructura tipo sándwich del di(ciclopentadienil)hierro(II), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$, (Figura 1.3). En el cual los dos anillos ciclopentadienilo (Cp) están perfectamente paralelos, enlazados a través de sus cinco átomos de carbono (hapto 5 ó η^5) al átomo de hierro y poseen propiedades aromáticas.^[3]

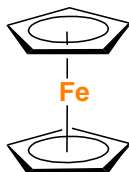


Figura 1.3. Estructura del di(ciclopentadienil)hierro(II).

Los compuestos tipo sándwich con otros metales se sintetizaron rápidamente en años siguientes, abriendo camino a una química organometálica de ligantes π (polihapto) con todos los metales de transición. Cotton y Wilkinson en 1955 sintetizaron el dímero $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) el cual es considerado el primer compuesto organometálico fluxional, el cual presenta una isomerización *cis/trans* en disolución debido a una redistribución de los ligantes carbonilo puente y terminal (Figura 1.4).

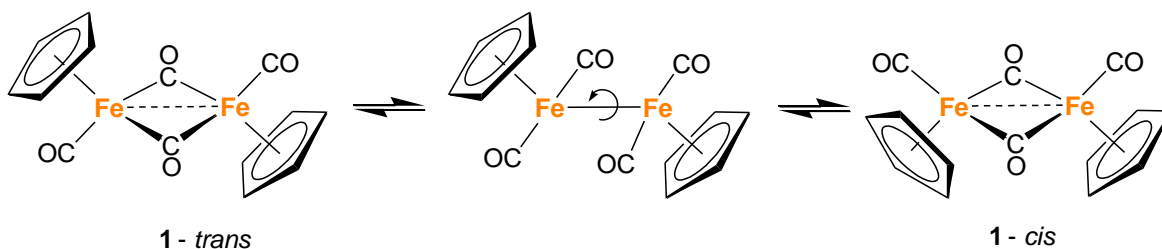


Figura 1.4. Estructura del dímero $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ **1-trans** y **1-cis**.

Posteriormente, varios compuestos carbonilo de metales de transición y ligantes ciclopentadienilo fueron reportados y estos compuestos han demostrado llevar a cabo varias reacciones interesantes. Por ejemplo, la adición de halógenos como el I_2 al dímero **1** conduce al compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**2**) (Figura 1.5), el cual es miembro de otra gran familia de compuestos carbonilo llamada “medio sándwich” o banquillo de piano, por su semejanza con un banco siendo el “asiento” el ligante ciclopentadienilo plano y las “patas” los ligantes CO y el yoduro.

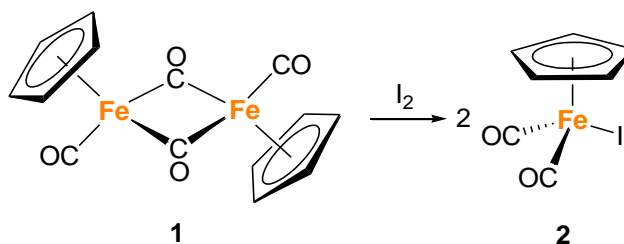


Figura 1.5. Obtención de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (2).

Actualmente, la química organometálica se ha convertido en una de las áreas más activas de la investigación fundamental y aplicada de la química moderna y muchos de los compuestos organometálicos con metales de transición han encontrado gran aplicación en procesos industriales como la hidrogenación de olefinas, producción de ácido acético a partir de la carbonilación de metanol (proceso Monsanto) y la producción de polímeros (catalizadores Ziegler-Natta) por mencionar algunos. Otro campo donde la química organometálica tiene un impacto importante es en la síntesis orgánica, por ejemplo, la hidrogenación asimétrica de olefinas proquirales ha dado lugar a la síntesis de la L-DOPA, un aminoácido auxiliar en el tratamiento del mal de Parkinson, la síntesis de alcaloides isoquinolínicos como la morfina y sus derivados como los benzomorfanos usados como analgésicos. Adicionalmente, los complejos organometálicos son útiles para proteger temporalmente funciones orgánicas reactivas permitiendo llevar a cabo reacciones selectivas en otras partes de la molécula, lo que no hubiera sido posible sin protección. Así, por ejemplo, se protegen las olefinas con el fragmento de 16 electrones $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$, los dienos con el fragmento de 14 electrones $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ y los alquinos con el fragmento $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$.^[3]

1.4 Regla de los 18 electrones.

La regla de los 18 electrones se aplicó por primera vez a los complejos con metales de transición por el profesor N. V. Sidgwick quien postuló que el metal central en un complejo se rodea de un número de ligantes en cantidad suficiente para que el número total de electrones alrededor del metal resulte en el mismo número de electrones del gas noble inmediato superior del periodo al que pertenece el metal, 36, 54 y 86 para la primera, segunda y tercera serie de metales de transición, respectivamente. Así al número de electrones que rodea al metal se le denomina número atómico efectivo (NAE) y se afirma que con ciertas excepciones bien

definidas, los compuestos organometálicos estables de los metales de transición tendrán un total de 18 electrones de valencia en torno al metal correspondientes a los orbitales ns , $(n-1)d$ y np .^[3] El NAE se calcula fácilmente sumando los electrones que aporta el metal y los electrones que aportan los ligantes. Existen dos modelos para el conteo de electrones, el modelo iónico y el modelo covalente, pero ambos métodos conducen al mismo resultado y solo difieren en la manera en la cual se consideran los electrones, si provienen del metal o de los ligantes. Utilizando el método iónico, primero se calcula el estado de oxidación del metal asignando su carga iónica después de la eliminación de los ligantes, teniendo cuidado para asignar los pares de electrones en los enlaces M-C(X) al átomo más electronegativo (C o X) y en los enlaces M-L los pares de electrones a los ligantes neutros L.^[6,7]

Para el caso del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**), el hierro tiene un estado de oxidación $2+$ por lo que aporta 6 electrones de la capa de valencia d , por lo tanto, los ligantes neutros CO y PPh_3 y el yoduro (I^-) uninegativo proporcionan un par de electrones cada uno, mientras que el ligante uninegativo Cp^- cede 6 electrones (Tabla 1.1).

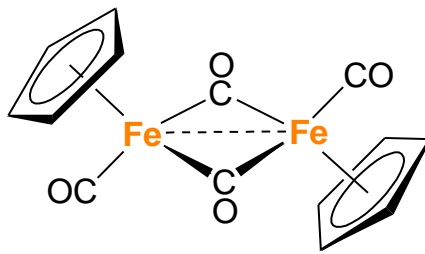
Tabla 1.1. Conteo de electrones para el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**).

Estructura	Átomo o Ligante	No. de e^-
	$\text{Fe}^{2+} (d^6)$	6
	CO	2
	PPh_3	2
	Cp^-	6
	I^-	2
	Total	18 e^-

Si tomamos como un segundo ejemplo al dímero de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) el conteo se hace para cada átomo metálico y para propósitos del conteo se considera que existe un enlace M-M. Por lo tanto, el hierro tiene un estado de oxidación $+1$ y aporta 7 electrones de su capa de valencia d y los ligantes CO puente proporcionan un electrón a cada átomo metálico, mientras que el CO terminal aporta 2 electrones. En el caso del enlace M-M este

aporta un electrón para cada átomo metálico y por último el ligante uninegativo Cp contribuye con 6 electrones (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Conteo de electrones para el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**).

Estructura	Átomo o Ligante	No. de e ⁻
	Fe ⁺¹ (d ⁷)	7
	2 CO puente	2 x 1 = 2
	CO terminal	2
	M-M	1
	Cp ⁻	6
	Total	18 e ⁻

1.5 Técnicas de manipulación y caracterización de compuestos organometálicos.

La mayoría de los compuestos organometálicos suelen descomponerse en presencia de agua u oxígeno del aire y ésta es la razón por la que se necesitan técnicas apropiadas durante el manejo de los mismos. Estas técnicas son: la línea doble de vacío/gas inerte, técnicas Schlenk y caja de guantes, todas éstas ayudan a mantener los compuestos aislados del aire y proporcionan una capa de un gas inerte como nitrógeno o argón que evita su contacto con el aire del ambiente. La técnica de manipulación es elegida en función del proceso a realizar, así como, de la inestabilidad de las especies en estudio, tomando en cuenta además que el gas inerte a utilizar no altere la reacción que se desea llevar a cabo.

Por otro lado, actualmente se tiene acceso a muchos métodos instrumentales que apoyan el estudio y la caracterización de los compuestos organometálicos. La espectroscopia en el infrarrojo (IR) es una de las técnicas más conocidas y fáciles de utilizar para observar las vibraciones características de los grupos funcionales que contienen las moléculas. Adicionalmente, la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es la técnica más empleada para llevar a cabo la elucidación estructural de compuestos organometálicos diamagnéticos. En esta técnica los núcleos atómicos son sometidos a un campo magnético externo donde absorben radiación electromagnética en la región de las ondas de radio. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos es posible emplear

esta técnica para determinar la estructura de la molécula. Adicionalmente, la espectrometría de masas es otra técnica de análisis muy empleada en combinación con las técnicas espectrofotométricas para la determinación de estructuras organometálicas. Esta técnica está basada en la ionización de la molécula, mediante bombardeo electrónico, la cual se rompe en una serie de fragmentos que son separados de acuerdo a su masa y su carga. Posteriormente, la relación masa/carga (m/z) se grafica como un espectrograma con respecto a la abundancia de los fragmentos obtenidos de tal manera que el pico que aparece con el valor más elevado de m/z en el espectrograma, normalmente corresponde a la molécula ionizada sin fragmentar, lo cual nos permite conocer la masa molecular del complejo analizado. Cabe señalar que siempre que una molécula se rompa en las mismas condiciones nos dará el mismo tipo y número de fragmentos (patrón de fragmentación) pero si la energía de ionización es excesiva se producirá la fragmentación total del compuesto y el ion molecular será difícilmente observado.^[8]

Por último, la difracción de rayos-X de monocristales es una técnica que se basa en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. En esta técnica, los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos y el haz de rayos X emergente, tras esta interacción, contiene información sobre la posición y el tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción el cual es finalmente procesado y transformado en las coordenadas atómicas de la estructura química del complejo analizado.^[9]



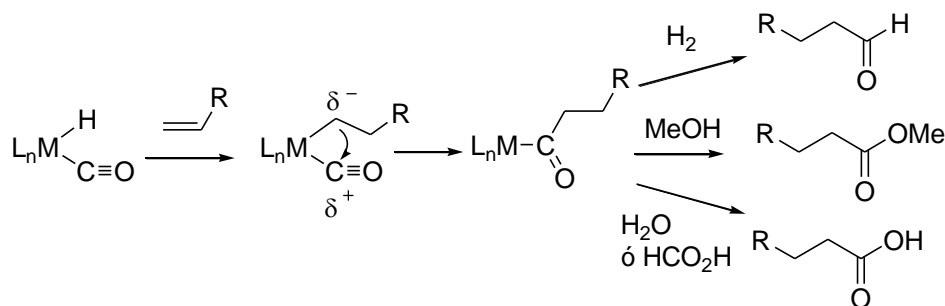
CAPÍTULO 2.
ANTECEDENTES

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Activación nucleofílica en carbonilos metálicos.

El ataque nucleofílico sobre el átomo de carbono de un grupo carbonilo coordinado a un metal de transición es un paso común en la preparación de nuevos complejos organometálicos, la generación de intermediarios reactivos útiles en síntesis orgánica y reacciones catalíticas y estequiométricas de varios procesos importantes como la carbonilación e hidroformilación de olefinas. Es importante resaltar que en el caso de las reacciones de carbonilación e hidroformilación éstas proceden, primeramente, con la inserción de un alqueno en un enlace M-H lo que genera un alquilo metálico el cual, posteriormente, ataca a un ligante CO de forma *intramolecular*. En seguida, el enlace M-acilo puede ser roto con diversos reactivos para dar productos de hidroformilación o carbonilación (Esquema 2.1).^[10]



Esquema 2.1

Cabe señalar que hay poca información sobre la reactividad de sistemas carbonilo organometálicos frente a ligantes nucleofílicos, por lo cual, no es posible predecir acertadamente el sitio del ataque nucleofílico en un compuesto organometálico polifuncional. Las reacciones de nucleófilos del tipo NuH, con carbonilos metálicos, normalmente se limitan a carbonilos fuertemente activados, usualmente catiónicos, debido a que NuH es siempre un nucleófilo mucho más débil que su base conjugada. Alternativamente, para llevar a cabo la reacción correspondiente, en este tipo de reacciones pueden emplearse hidroxilos, alcóxidos, amiduros, hidruros y alquiluros de grupos principales, entre otros, para producir compuestos de fórmula general $L_nM-(CO)-Nu$, (Figura 2.1).^[11]

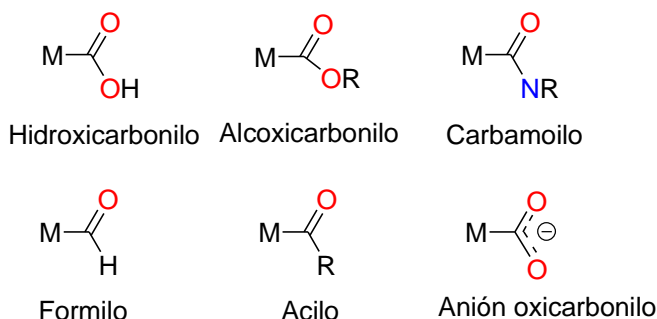
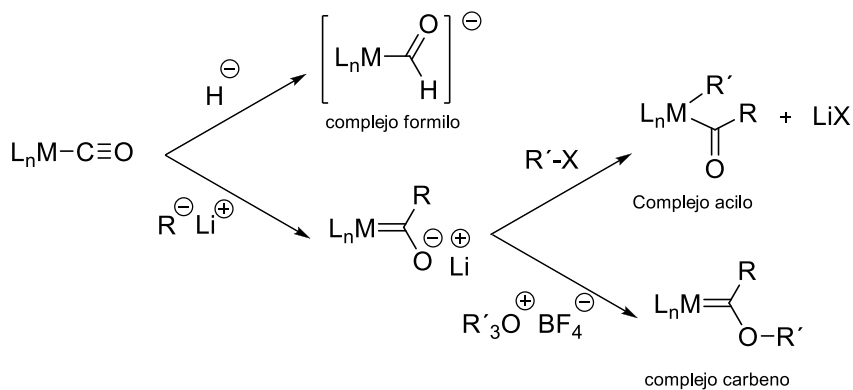


Figura 2.1. Diferentes tipos de aductos nucleófilo-carbonilo metálico.

Los carbonilos metálicos ricos en electrones son menos reactivos y su reactividad frente a ataques nucleofílicos disminuye a medida que el CO es sustituido por otros ligantes ricos en electrones tales como fosfinas. El ataque nucleofílico de un hidruro metálico a un complejo carbonilo produce los complejos formilo que en algunos casos son insolubles, mientras que los alquiluros de litio conducen a carbenos organometálicos, estabilizados por la formación del enolato correspondiente, que pueden posteriormente ser alquilados o se hacen reaccionar con halogenuros de alquilo produciendo los acilos correspondientes en una etapa siguiente (Esquema 2.2).^[10]



Esquema 2.2

Por otra parte, los alquinos terminales o acetilenos terminales ($\text{H-C}\equiv\text{C-R}$) contienen un hidrógeno acetilénico y éste es de carácter ácido lo que permite llevar a cabo su extracción con una base fuerte, dando lugar a un ion acetiluro, los cuales son nucleofilos fuertes que pueden reaccionar con carbonilos metálicos generando los complejos acilo correspondientes (Figura 2.2).

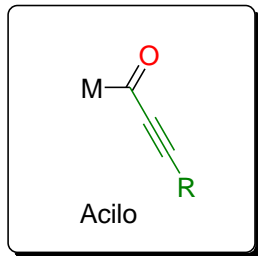


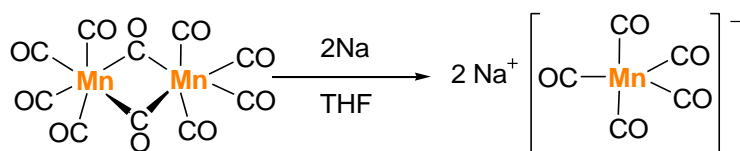
Figura 2.2. Acilo metálico de alquino.

Los complejos acilo de metales de transición L_nMCOR son una clase de compuestos organometálicos conocidos para muchos metales de transición, sin embargo, los compuestos acilo derivados de alquinos (o alquiluros) son menos conocidos en la literatura y a continuación se presentarán algunos antecedentes relacionados con el trabajo de tesis.

2.2 Compuestos acilo de metales de transición.

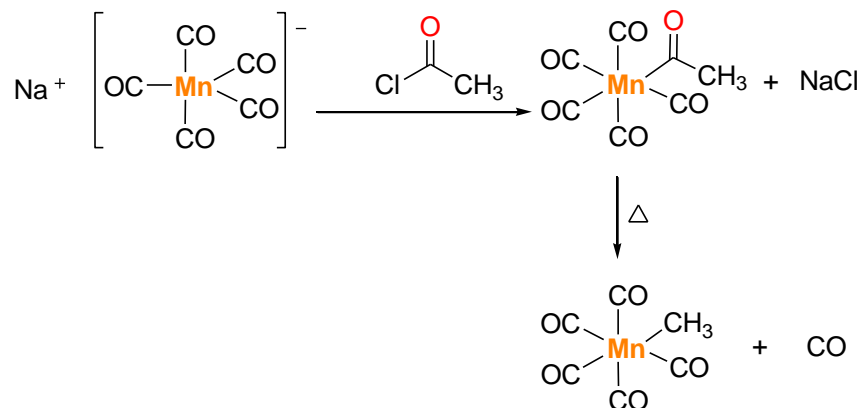
Los complejos acilo de metales de transición L_nMCOR son particularmente comunes donde existe un precursor metálico aniónico fácilmente disponible $[L_nM]^-$ que puede ser acilado o un precursor metal-alquilo $[L_nMR]$ que puede ser carbonilado. Además, la adición nucleofílica de reactivos de organolitio (RLi), o reactivos de Grignard (RMgX), a uno de los carbonilos coordinados a un metal de transición en un complejo neutro, o un complejo catiónico, producen los compuestos acilos aniónicos, o neutros, respectivamente.

King, R. B. y colaboradores reportan en 1970 la obtención de carbonilos metálicos aniónicos de manganeso mediante la reducción de derivados de carbonilo dinucleares con sodio metálico en disolución de tetrahidrofurano a temperatura ambiente, obteniendo el pentacarbonilmanganato de sodio (Esquema 2.3).^[12,13]



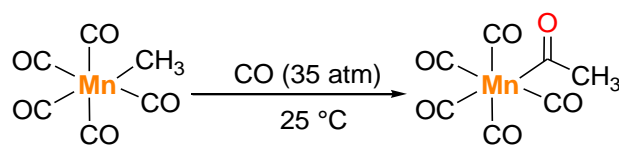
Esquema 2.3

Posteriormente, este compuesto aniónico se hace reaccionar con cloruro de acetilo, llevándose a cabo una reacción de adición-oxidación que da como resultado el acilo de manganeso correspondiente (Esquema 2.4). Sin embargo, cuando el compuesto acilo es calentado se provoca su descarbonilación y produce el compuesto metilado de manganeso $[(\text{CO})_5\text{MnCH}_3]$ (Esquema 2.4).^[12,13]



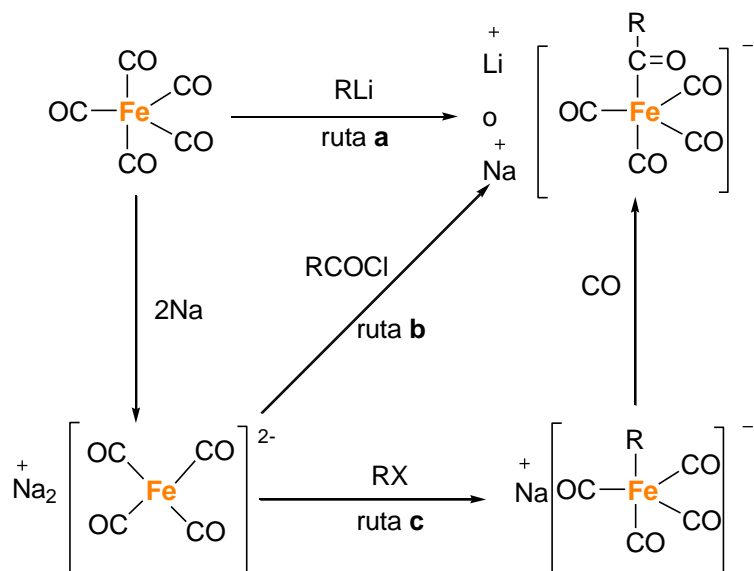
Esquema 2.4

Los autores comprobaron que esta reacción es reversible ya que al hacer reaccionar el compuesto metilado $[(\text{CO})_5\text{MnCH}_3]$ con monóxido de carbono a 35 atm y 25 °C ocurre una adición-migración del grupo CH_3 , produciendo nuevamente el acilo de manganeso $[(\text{CO})_5\text{MnCOCH}_3]$ (Esquema 2.5).^[12,13]



Esquema 2.5

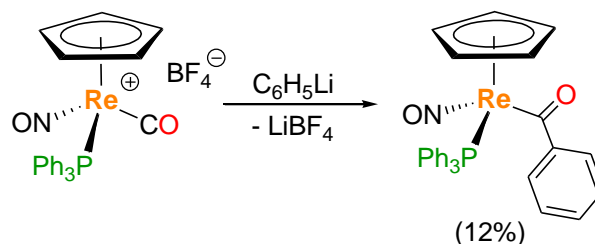
De manera análoga, Walter O. Siegl y James P. Collman en 1972, reportaron la obtención de acilos metálicos aniónicos de hierro a partir del pentacarbonilhierro(0), $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, siguiendo tres rutas de síntesis diferentes (Esquema 2.6): La primera ruta (**a**), consiste en adicionar reactivos de organolitio R-Li ($\text{R} = \text{CH}_3, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2=\text{CH}$) a uno de los carbonilos coordinados, generando los compuestos acilo con altos rendimientos, $\text{R} = \text{CH}_3$ (81%), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (81%) y $\text{CH}=\text{CH}_2$ (81%).^[14]



Esquema 2.6

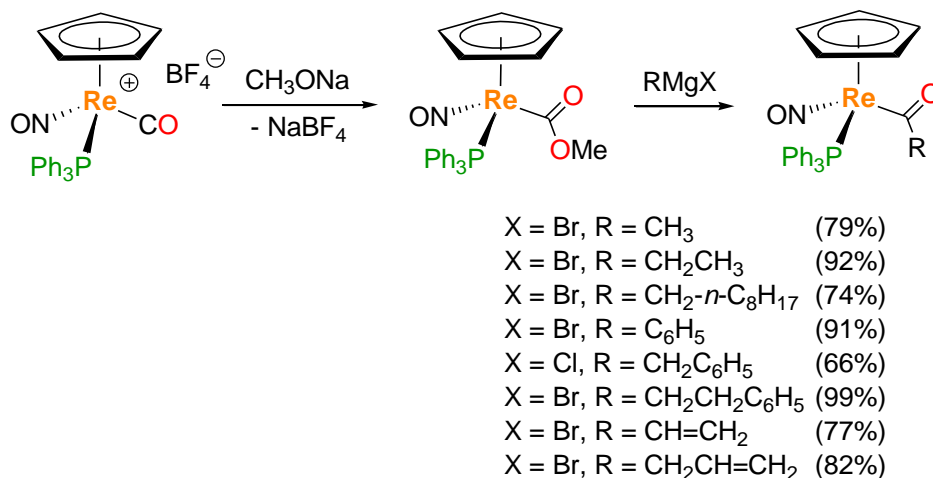
La segunda ruta (b) implica la reacción entre cloruros de acilo y el metalato $\text{Na}_2[\text{Fe(CO)}_4]$ obteniendo los siguientes rendimientos, $\text{R} = \text{CH}_3$ (35%), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (31%), CH_3CH_2 (76%), PhCH_2 (68%), Ph (37%) y $\text{CH}_2=\text{CH}$ (39%); y en la ruta c, se hacen reaccionar los bromuros de alquilo correspondientes con $\text{Na}_2[\text{Fe(CO)}_4]$ en presencia de CO , lo cual puede ser visto como una adición oxidante en el átomo de hierro donde ocurre una migración del grupo alquilo R y adición de CO , resultando en los compuestos acilo correspondientes con los siguientes rendimientos $\text{R} = \text{CH}_3$ (20%), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (46%) y CH_3CH_2 (72%) (Esquema 2.6).^[14]

En 1983 William Buhro y colaboradores reportaron la síntesis de acilos de renio medio sándwich a partir del ataque nucleofílico de reactivos de Grignard o ligantes alquillitio sobre el compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re(NO)}(\text{PPh}_3)(\text{CO})]\text{BF}_4$.^[15] Sin embargo, los autores reportaron que después de numerosos intentos de reacción, no se pudieron obtener los compuestos acilo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re(NO)}(\text{PPh}_3)(\text{COR})]$ en buenos rendimientos. Por ejemplo, la reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re(NO)}(\text{PPh}_3)(\text{CO})]\text{BF}_4$ con $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ en diclorometano conduce al complejo benzoilo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re(NO)}(\text{PPh}_3)(\text{COC}_6\text{H}_5)]$ en 12% de rendimiento en el mejor de los casos (Esquema 2.7). En el caso de los reactivos de Grignard los autores atribuyen sus bajos rendimientos a la baja solubilidad del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re(NO)}(\text{PPh}_3)(\text{CO})]\text{BF}_4$ en los hidrocarburos o éteres donde los reactivos de Grignard fueron preparados.



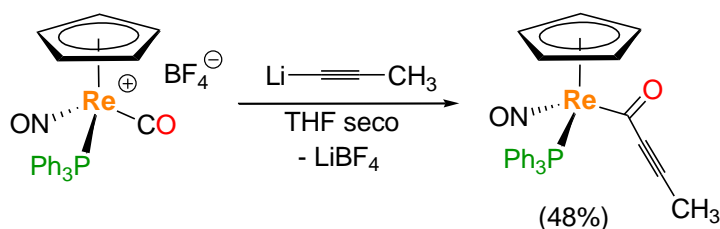
Esquema 2.7

Como alternativa se hizo reaccionar la especie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CO})]\text{BF}_4$ con metóxido de sodio y así obtener el éster metálico de renio $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{COOMe})]$ el cual es muy soluble en benceno. Posteriormente, los reactivos de Grignard RMgX ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{-}n\text{-C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}=\text{CH}_2$ y $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) se hicieron reaccionar con el éster metálico obteniendo los acilos correspondientes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{COR})]$ en altos rendimientos (Esquema 2.8).



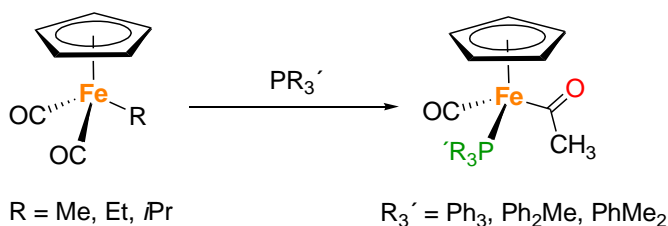
Esquema 2.8

Sin embargo, nuevamente rendimientos muy bajos de complejos acilo fueron obtenidos cuando se adicionaron los alquiluros de litio (RLi) al éster metálico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{COOMe})]$. No obstante, se encontró que el acilo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{COC}\equiv\text{CCH}_3)]$ puede ser preparado en 48% de rendimiento directamente del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CO})]\text{BF}_4$ y el acetiluro de litio $\text{Li-C}\equiv\text{CCH}_3$ en THF seco (Esquema 2.9).^[15]



Esquema 2.9

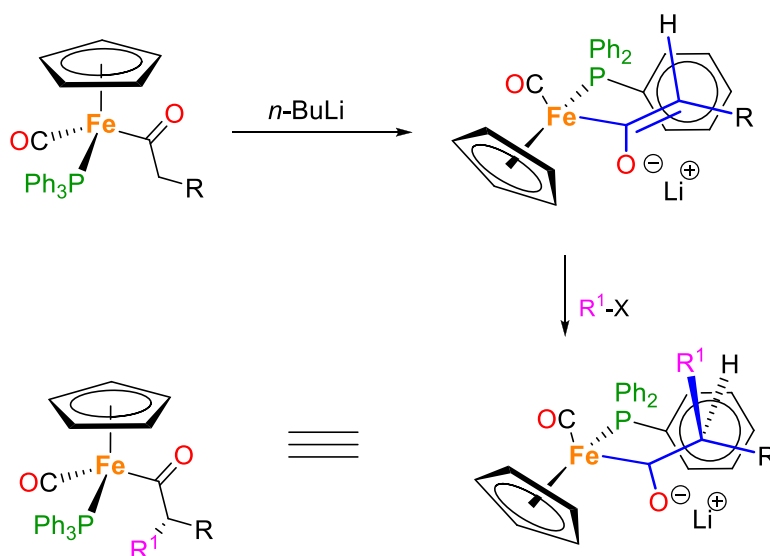
Con respecto a los complejos acilo de hierro medio sándwich $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PR}'_3)(\text{COR})]$, estos pueden ser obtenidos por la migración de alquilos en los compuestos carbonilo del tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$) la cual es inducida por la adición de fosfinas PR'_3 ($\text{R}'_3 = \text{Ph}_3, \text{Ph}_2\text{Me}, \text{PhMe}_2, \text{etc.}$) (Esquema 2.10).^[16] Estos compuestos con centros metálicos quirales son configuracionalmente estables y pueden ser resueltos en sus formas ópticamente puras.



Esquema 2.10

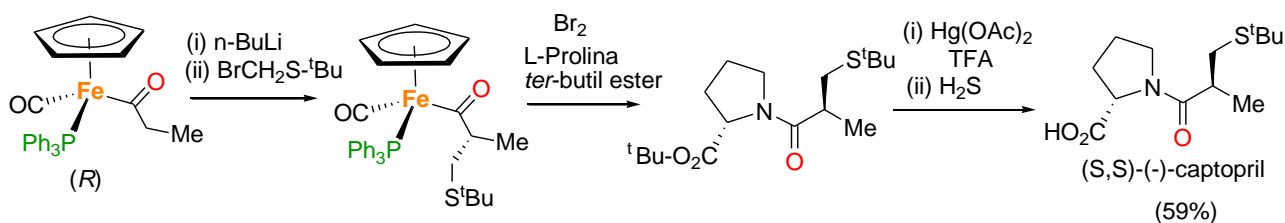
Quizás el complejo más conocido y empleado en síntesis orgánica como auxiliar quiral es el acilo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COCH}_3)]$, el cuál ha sido ampliamente estudiado por el grupo del Prof. S. G. Davis desde 1982 cuando reportó por primera vez la desprotonación del acilo de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COCH}_3)]$ con $n\text{BuLi}$ o LDA (Di-*iso*-propilamiduro de litio), produciendo el enolato $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{C}(\text{OLi})=\text{CH}_2)]$ que reacciona con una gran variedad de electrófilos como: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, aldehídos, cetonas y halogenuros de alquilos, alilos o propargilo, para producir derivados α -funcionalizados en buenos rendimientos (Esquema 2.11).^[17] De manera análoga, Davis y colaboradores demostraron que la desprotonación-alkilación del complejo propanoilo hierro análogo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COCH}_2\text{CH}_3)]$ se lleva a cabo con esencialmente completa estereoselectividad y el auxiliar quiral $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ en el producto resultante puede ser fácilmente removido con bromo molecular (Br_2), en presencia de alcoholes y aminas, para generar el éster o amida correspondiente y permitiendo recobrar el fragmento de hierro como $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ (Esquema 2.12).^[17,18]

La configuración del nuevo centro quiral creado puede ser explicado asumiendo que la desprotonación produce exclusivamente el enolato *E* debido a que los sustituyentes fenilo de la fosfina bloquea una de las caras por lo que la alquilación toma lugar por una de las caras donde el oxígeno enolato es *anti* al ligante CO (Esquema 2.13).^[18] Actualmente, los complejos acilo de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COCH}_3)]$ en sus formas enantioméricas *R* y *S* son comerciales o pueden prepararse fácilmente mediante una resolución cinética a partir de su mezcla racémica.^[19]

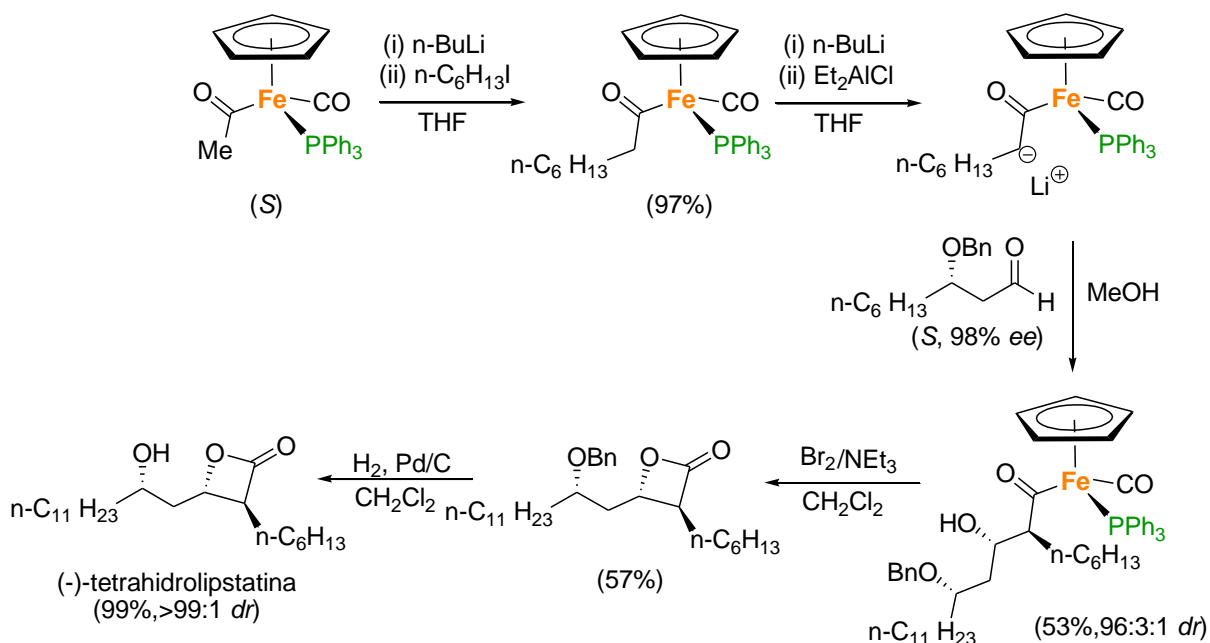


Esquema 2.13

La aplicación de esta metodología en síntesis asimétrica es muy valiosa y puede ser ejemplificada por la obtención del fármaco antihipertensivo (-)-captopril, el cual se usa para tratar la presión alta o hipertensión (Esquema 2.14)^[20] y, recientemente, en la reacción aldólica diastereoselectiva para la síntesis asimétrica del tetrahidrolipstatin (Orlistat[®]) empleado como un fármaco antiobesidad (Esquema 2.15).^[21]

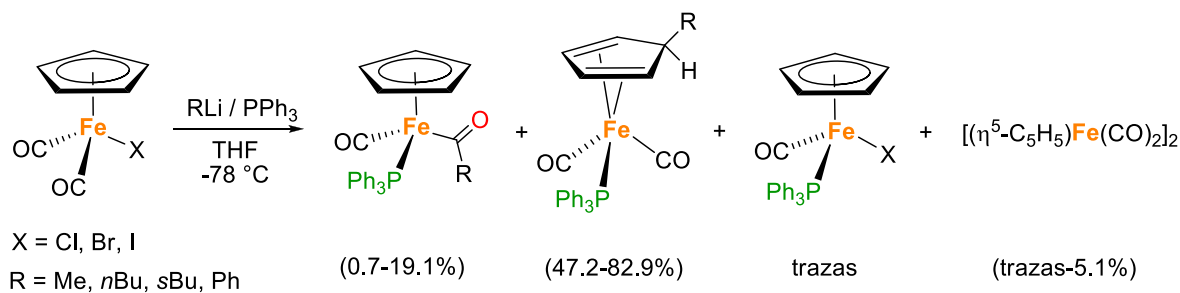


Esquema 2.14



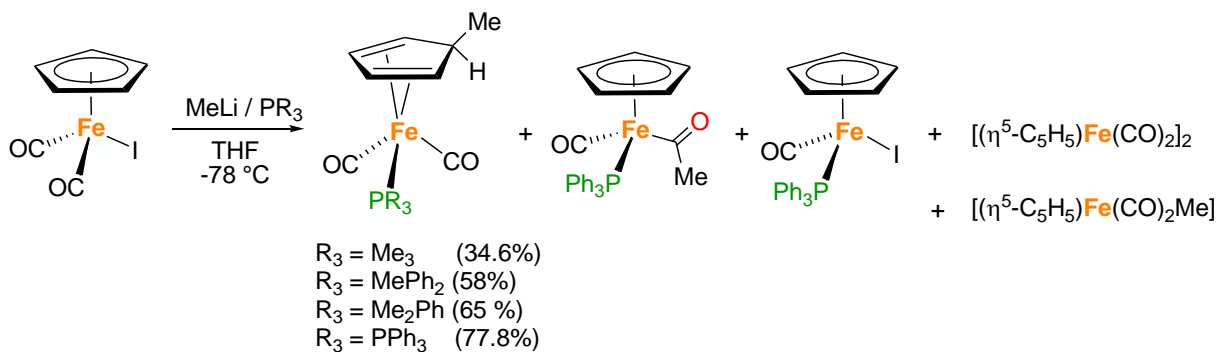
Esquema 2.15

Por otro lado, Liu y Luh en 1994 llevaron a cabo la reacción de los compuestos medio sándwich $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) con RLi ($\text{R} = \text{Me, } n\text{Bu, } s\text{Bu, Ph}$) en THF a -78°C en presencia de PPh_3 con la finalidad de obtener los compuestos alquilo metálicos del tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}]$ y posteriormente los acilo correspondientes, sin embargo, la reacción de estos tres componentes además del acilo esperado $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COR})]$, los cuales son obtenidos en esta ocasión como subproductos, condujo a una mezcla de los compuestos: $[(\eta^4\text{-RC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ y trazas del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ (Esquema 2.16), siendo siempre el compuesto hapto 4 el compuesto mayoritario cuando se emplea el derivado yodado $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ como materia prima.^[22]



Esquema 2.16

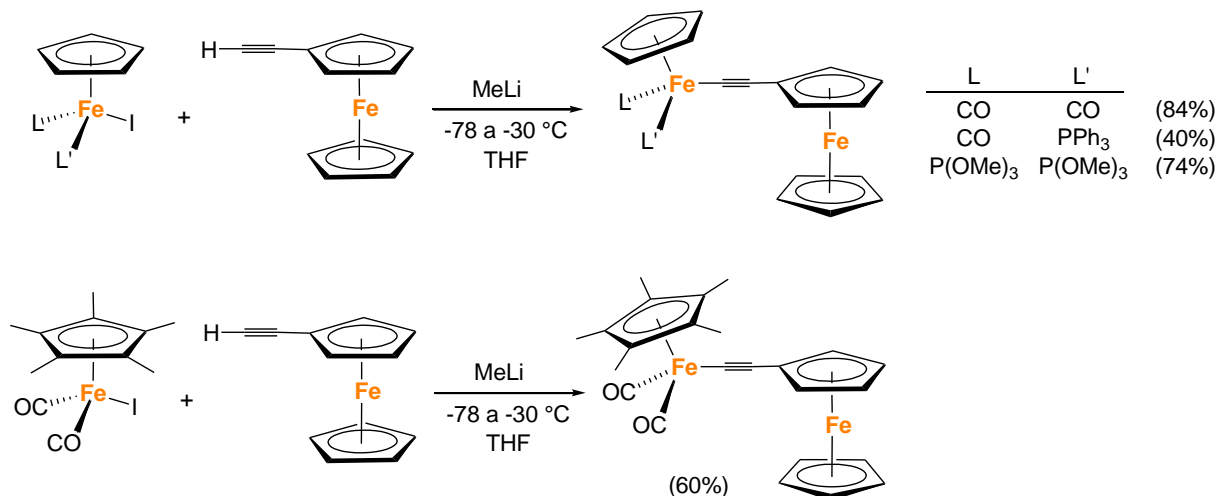
Posteriormente, en 1995 el mismo grupo de investigación lleva a cabo un estudio sistemático del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ frente a una cantidad equimolar de PPh_3 , PPh_2Me , PPhMe_2 o PMe_3 en presencia de un equivalente de MeLi en THF a -78°C .^[23] Los autores encontraron que nuevamente el producto mayoritario es el compuesto hapto 4 $[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]$ que se obtiene en rendimientos del 34-78%, además de los acilos de hierro correspondientes encontrados como subproductos cuando se emplea PPh_3 (1.2%) o PMe_3 (14.6%) y solo trazas de los compuestos: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**), cuando se emplea PPh_3 (Esquema 2.17). De igual manera se estudió la reactividad del sistema $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]/\text{MeLi}$ en presencia de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm) produciendo el compuesto monodentado $[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\kappa^1\text{P-dppm})]$ (69%), mientras que en presencia de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppe), $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppp) y $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppb) se generan los compuestos puente hapto 4 correspondientes $[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu, \kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ en 53-68% de rendimiento.^[23]



Esquema 2.17

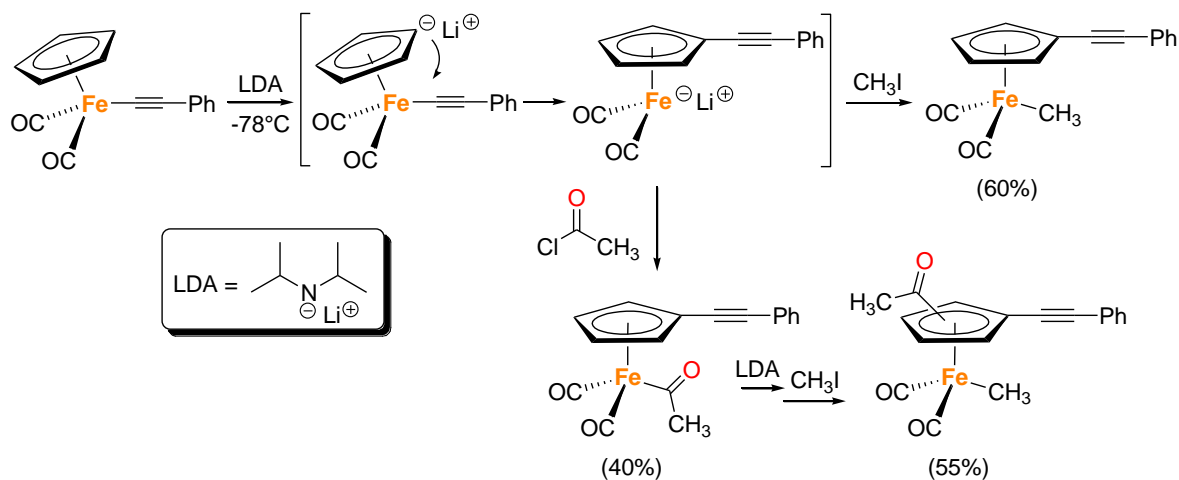
Con respecto a los acilos de hierro derivados de alquinos la literatura es inexistente. Sin embargo, en 1994 Masaru Sato y sus colaboradores reportaron la síntesis de varios compuestos medio sándwich de hierro con fórmula general $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{L})(\text{L}')(\text{C}\equiv\text{CFc})]$ ($\text{L} = \text{L}' = \text{CO}$; $\text{L} = \text{L}' = \text{P}(\text{OMe})$; $\text{L} = \text{CO}$, $\text{L}' = \text{PPh}_3$; $\text{Fc} = \text{ferroceno}$) a partir de la reacción del ferrocenilacetiluro de litio ($\text{FcC}\equiv\text{CLi}$), preparado *in situ*, con los compuestos neutros $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{L})(\text{L}')\text{I}]$ en THF seco a baja temperatura (Esquema 2.18).^[24] De manera análoga el derivado pentametilado de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CFc})]$ fue preparado y éste y los tres compuestos anteriores fueron estudiados electroquímicamente para generar nuevos complejos

de valencia mixta los cuales son de interés por su posible uso en materiales para alta temperatura y superconductores, así como, útiles como modelo de estudio de compuestos de origen biológico de valencia mixta (Esquema 2.18).



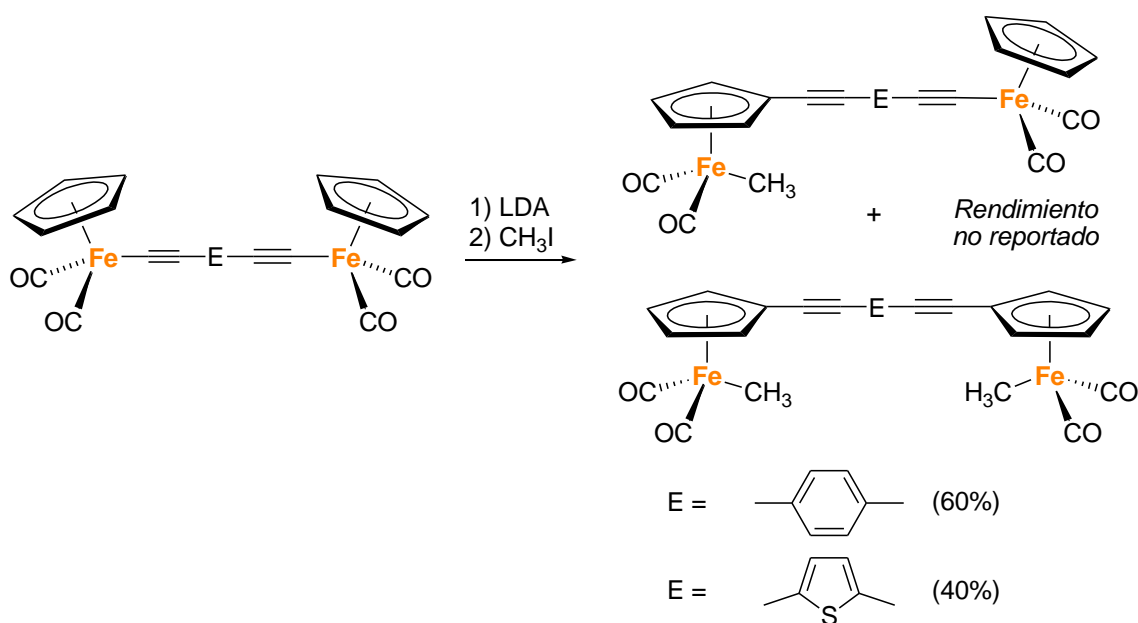
Esquema 2.18

Finalmente, Liu y colaboradores en 1998 reportaron la migración del grupo acetiluro monohapto del centro metálico al ligante ciclopentadienilo en el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CPh})]$, la cual es inducida por la adición de di-*iso*-propilamido de litio (LDA) y la posterior adición de MeI o MeCOCl, produciendo el derivado metilado $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$ o acetilado $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)]$, respectivamente (Esquema 2.19).^[25]



Esquema 2.19

Los autores también reportaron que la adición de otro equivalente de LDA al compuesto acetilado $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CPh})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)]$, seguido de un exceso de MeI, induce la migración del grupo acetilo al anillo ciclopentadienilo para dar $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CPh}(\text{COCH}_3)]\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)\}$ con los regioisómeros 1,2 y 1,3 en una relación aproximada 3:2, respectivamente. Adicionalmente, la migración de acetiluro inducida por LDA fue extendida a los complejos bimetalícos $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{C}\equiv\text{C}(1,4\text{-C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}]\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}$ y $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-}[\text{C}\equiv\text{C}(2,5\text{-C}_4\text{H}_2\text{S})\text{C}\equiv\text{C}]\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}$, observando una doble o simple migración del acetiluro correspondiente en función de los moles de LDA empleados (Esquema 2.20).



Esquema 2.20

Con base en estos antecedentes, en el presente trabajo de tesis se reporta el estudio de reactividad del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) frente a diversos alquinos terminales y sus acetiluros correspondientes, obtenidos mediante su desprotonación con *n*BuLi o trietilamina, para producir nuevos compuesto acilo de hierro y otros derivados. Cabe señalar que los productos esperados mediante esta metodología serán baratos ya que no se emplean metales preciosos en su síntesis, además, el estudio de estos sistemas ofrece la posibilidad de que en un futuro se empleen como precursores para la síntesis de alquinos no simétricos, los cuales son de gran interés industrial por su aplicación en polimerización, así como en fármacos y semiconductores orgánicos.

**CAPÍTULO 3.
RESULTADOS
Y DISCUSIÓN**

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

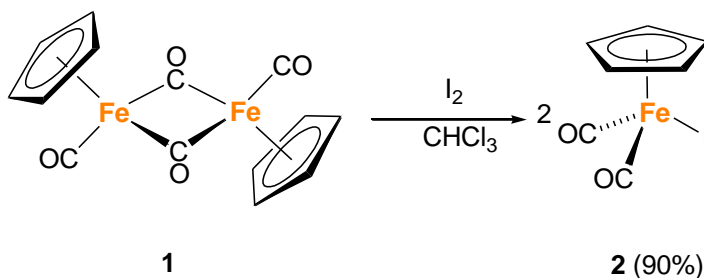
CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describe el estudio de reactividad del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) frente a diferentes alquinos terminales y acetiluros, así como, la descripción de los productos obtenidos y su completa caracterización.

3.1 Síntesis del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**)

Para la síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) es necesario preparar inicialmente el compuesto medio sándwich de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**2**), el cual se obtiene como un sólido en forma de agujas color ámbar a partir de la reacción de yodo molecular con $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**), en reflujo de cloroformo.^[26] La reacción se realiza en dos horas, pasado este tiempo se adiciona a la mezcla de reacción a temperatura ambiente una disolución acuosa saturada de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) para neutralizar el yodo que no reaccionó y con ayuda de un embudo de separación se hacen extracciones con cloroformo. La disolución color ámbar resultante se lleva a sequedad y se purifica por cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte y una mezcla de cloroformo/hexano (1:1) como eluyente, el rendimiento de esta reacción es de 90% (Esquema 3.1).

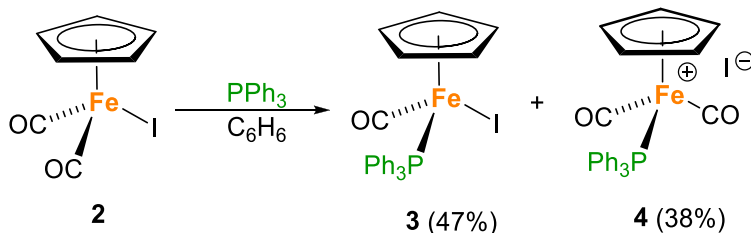


Esquema 3.1

Posteriormente, el compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**), junto con el compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**) como subproducto, se obtienen por la introducción de trifenilfosfina y de la descarbonilación del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**2**), respectivamente (Esquema 3.2).^[27] Esta reacción se llevó a cabo en reflujo de benceno por 18 horas en presencia de trifenilfosfina en exceso, observando la formación de un precipitado amarillo y un sobrenadante de color verde. La mezcla de reacción se filtra en caliente y el

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

sólido amarillo es separado y lavado con benceno hasta no observar coloración verde en el filtrado, posteriormente se purifica mediante precipitaciones sucesivas con diclorometano y benceno desgasificados. Para esto, el sólido amarillo obtenido se disuelve en su totalidad en diclorometano y enseguida la disolución se concentra hasta obtener una suspensión muy densa a la cual se le agrega benceno desgasificado y se filtra con ayuda de una cánula de filtro, posteriormente se hacen extracciones con benceno hasta que no se observe coloración de este disolvente, este proceso se repitió otras dos veces más obteniendo a **4** como un sólido amarillo claro estable al aire y a temperatura ambiente en 38% de rendimiento. Por otra parte, el filtrado de color verde que corresponde al compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) se lleva a sequedad obteniendo un sólido de color verde también estable al ambiente y con un rendimiento del 47% (Esquema 3.2).

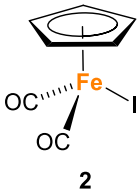


Esquema 3.2

Los compuestos organometálicos **2**, **3** y **4** fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN), previo a su uso para corroborar su obtención y la pureza de dichos compuestos, los cuales fueron posteriormente utilizados como materias primas de las reacciones consecutivas. En las tablas siguientes se resumen los datos espectroscópicos obtenidos, los cuales son consistentes con lo reportado previamente, y en el apéndice se muestran los espectros en el IR y los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P correspondientes (Figura A1- Figura A16).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.1. Datos de RMN^a e IR^b del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**2**).

Compuesto	RMN de ¹ H (500 MHz)	RMN de ¹³ C{ ¹ H} (125 MHz)	IR (νCO)
 <p style="text-align: center;">2</p>	5.05 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, 5\text{H}$) ^c	84.35 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ^c 212.77 (<u>CO</u>)	2035 (f), 1971(f)
	3.93 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, 5\text{H}$) ^d	83.88 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ^d 214.03 (<u>CO</u>)	

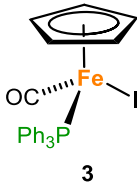
^a Desplazamientos químicos en ppm relativos a la señal residual del disolvente,^[28] singulete (s).

^b KBr en cm⁻¹, fuerte (f).

^c CDCl₃.

^d C₆D₆.

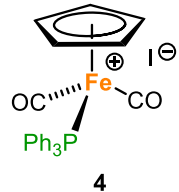
Tabla 3.2. Datos de RMN^a e IR^b del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**).

Compuesto	RMN de ¹ H (500 MHz)	RMN de ¹³ C{ ¹ H} (125 MHz)	RMN de ³¹ P (202 MHz)	IR (νCO)
 <p style="text-align: center;">3</p>	4.48 (s, C ₅ H ₅ , 5H) ^c	82.99 (d, ² J _{C,P} = 1.3, C ₅ H ₅) ^c 135.91 (d, ¹ J _{C,P} = 43.8, C _i) 128.34 (d, ² J _{C,P} = 9.7, C _o) 133.74 (d, ³ J _{C,P} = 9.4, C _m) 130.32 (d, ⁴ J _{C,P} = 2.3, C _p) 220.68 (d, ² J _{C,P} = 31.3, <u>CO</u>)	67.39 (s, PPh ₃)	1935 (f)
	7.57 (m, Ph, 6H) 7.40 (m, Ph, 9H)	83.01 (s, C ₅ H ₅) ^d 136.66 (d, ¹ J _{C,P} = 43.1, C _i) 128.37 (sa, C _o) ^e 134.03 (d, ³ J _{C,P} = 9.4, C _m) 130.18 (d, ⁴ J _{C,P} = 2.1, C _p) 221.74 (d, ² J _{C,P} = 31.6, <u>CO</u>)		

^a Desplazamientos químicos en ppm relativos a la señal residual del disolvente,^[28] singulete (s), multiplete (m), singulete ancho (sa), doblete (d). J = Constante de acoplamiento en Hz. ^b KBr en cm⁻¹, fuerte (f). ^c CDCl₃. ^d C₆D₆. ^e Se traslapa con la señal residual del disolvente deuterado.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.3. Datos de RMN^a e IR^b del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**).

Compuesto	RMN de ¹ H (500 MHz)	RMN de ¹³ C{ ¹ H} (125 MHz)	RMN de ³¹ P (202 MHz)	IR (νCO)
 <p style="text-align: center;">4</p>	5.49 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, 5H)	88.94 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 130.05 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10.0$, C_o) 130.81 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 51.3$, C_i) 132.45 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2.5$, C_p) 132.87 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 10.0$, C_m) 221.74 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 31.6$, $\underline{\text{C}}\text{O}$)	61.18 (s, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$)	2045 (f) 2009 (f)

^a CDCl_3 , desplazamientos químicos en ppm relativos a la señal residual del disolvente, ^[28] singulete (s), singulete ancho (sa), doblete (d). J = Constante de acoplamiento en Hz. ^b KBr en cm^{-1} , fuerte (f).

3.2 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) con alquinos terminales en tetrahidrofurano

Una vez que se aisló y caracterizó el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) se llevó a cabo su estudio de reactividad frente al metil propiolato, fenilacetileno y ferrocenilacetileno en THF desgasificado sin secar (húmedo) bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente. Cabe mencionar que para los alquinos líquidos se optó por utilizar una estequiometría de 1:7, entre el organometálico y el alquino, respectivamente, debido a que los cálculos para estequiometrías 1:1 y 1:3 arrojaban volúmenes muy pequeños del alquino. Esto con base en la cantidad de masa del compuesto **4** que se usó como base de cálculo en esta investigación. Sin embargo, como se describirá más adelante un exceso de alquino no influye de manera negativa en la reacción, mientras que con el uso de 1 equivalente no se observa la reacción esperada.

La reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) frente al metil propiolato se llevó a cabo colocando el compuesto **4** en un matraz Schlenk seguido de la adición de THF. Enseguida a la suspensión resultante se le adicionaron 7 equivalentes de metil propiolato y se dejó en agitación por 2 horas, pasado este tiempo se le realizó cromatografía en placa fina y no se observó la formación de algún nuevo producto. Posteriormente, se adicionaron 7 equivalentes de trietilamina que al entrar en contacto con la suspensión induce un cambio de color de amarillo a un verde tenue y la mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 horas más, resultando una disolución de coloración verde oscura. La mezcla se evaporó a sequedad

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

quedando un sólido rojo oscuro aceitoso, el cual se extrae con benceno húmedo desgaseado quedando como residuo un sólido insoluble en benceno de coloración marrón el cual corresponde al compuesto **4**, por comparación de su espectro en el IR con el espectro de compuesto **4** puro obtenido previamente (Figura 3.1) y el cual fue recuperado en un 91.5%.

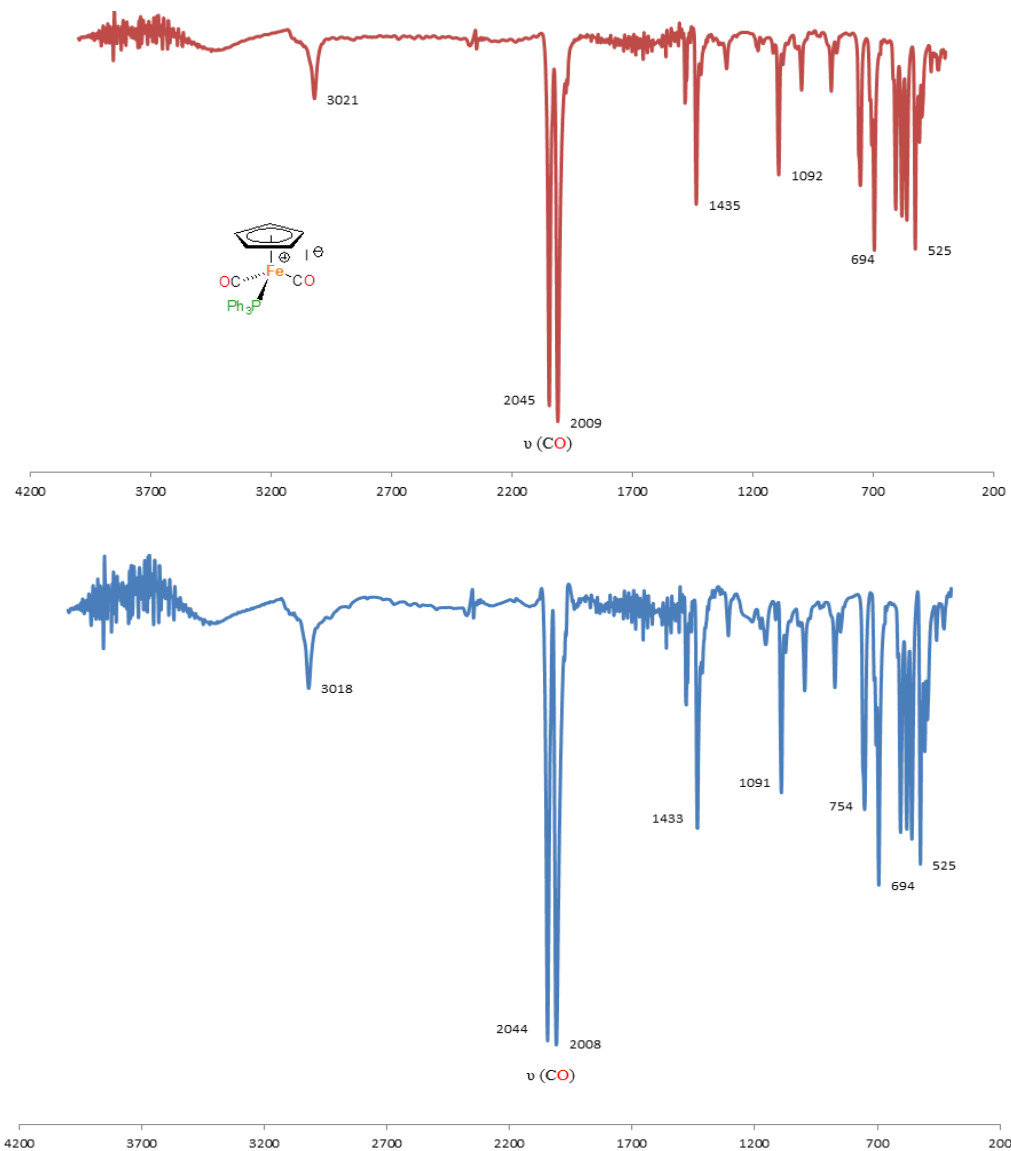
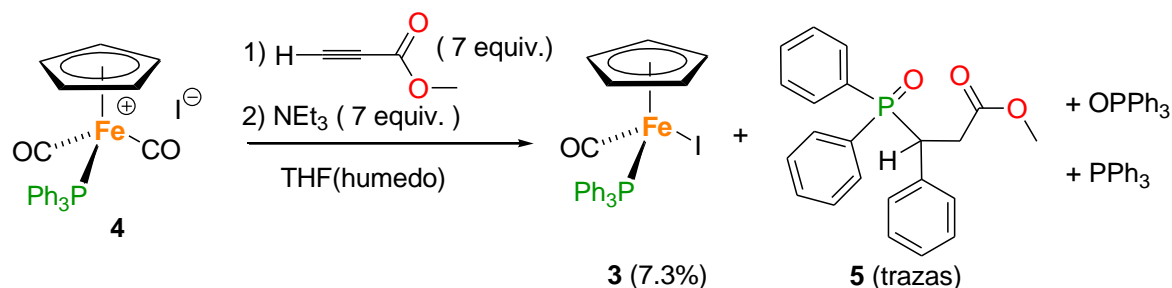


Figura 3.1. Espectro de IR en KBr del compuesto catiónico **4** puro (superior) y del residuo marrón insoluble (inferior).

Por otra parte, la disolución extraída con benceno se filtra en una cama de celita, bajo atmósfera de nitrógeno, en un embudo de vidrio sinterizado (Fritz), la celita se lavó con benceno hasta que no hay coloración en el disolvente y el producto extraído de color rojo oscuro se lleva a sequedad obteniendo un sólido aceitoso rojizo el cual se analizó por RMN

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

observando la presencia del compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) de color verde y de un compuesto orgánico el cual posteriormente se identificó como $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2(\text{COOCH}_3))]$ (**5**), además de OPPh_3 y PPh_3 libre, probablemente generados por la descomposición de la materia prima (Esquema 3.3).



Esquema 3.3

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 3.2) del producto extraído en benceno, a pesar de lo ancho de las señales y su complejidad, es posible observar una señal a 4.12 ppm la cual corresponde al desplazamiento del Cp ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) del compuesto neutro verde **3** ya conocido, así como las señales de 6.98 ppm y 7.69 ppm que corresponden a los hidrógenos aromáticos de la trifenilfosfina coordinada.

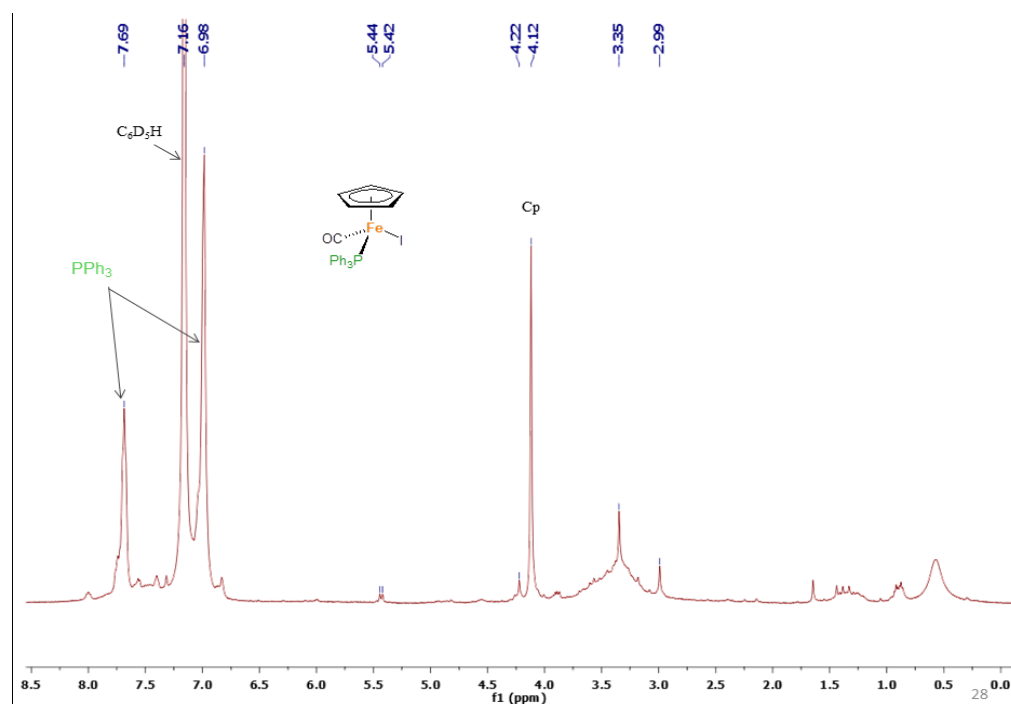


Figura 3.2. Espectro de RMN de ^1H del producto extraído con benceno (C_6D_6 , 500 MHz).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otro lado, al analizar el espectro de RMN de ^{31}P se encontró una señal en 68.35 ppm muy intensa correspondiente al compuesto neutro **3** indicando que es la especie mayoritaria, además de otras señales de baja intensidad en 58.67 ppm, de una especie no identificada, que posiblemente corresponde a una especie organometálica dado el valor de su desplazamiento químico, otra señal en 30.21 ppm que corresponde al compuesto orgánico $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2(\text{COOCH}_3))]$ (**5**) (*vide infra*), en 25.29 ppm la señal correspondiente al óxido de trifenilfosfina y en -5.48 ppm la señal corresponde a la trifenilfosfina libre (Figura 3.3).

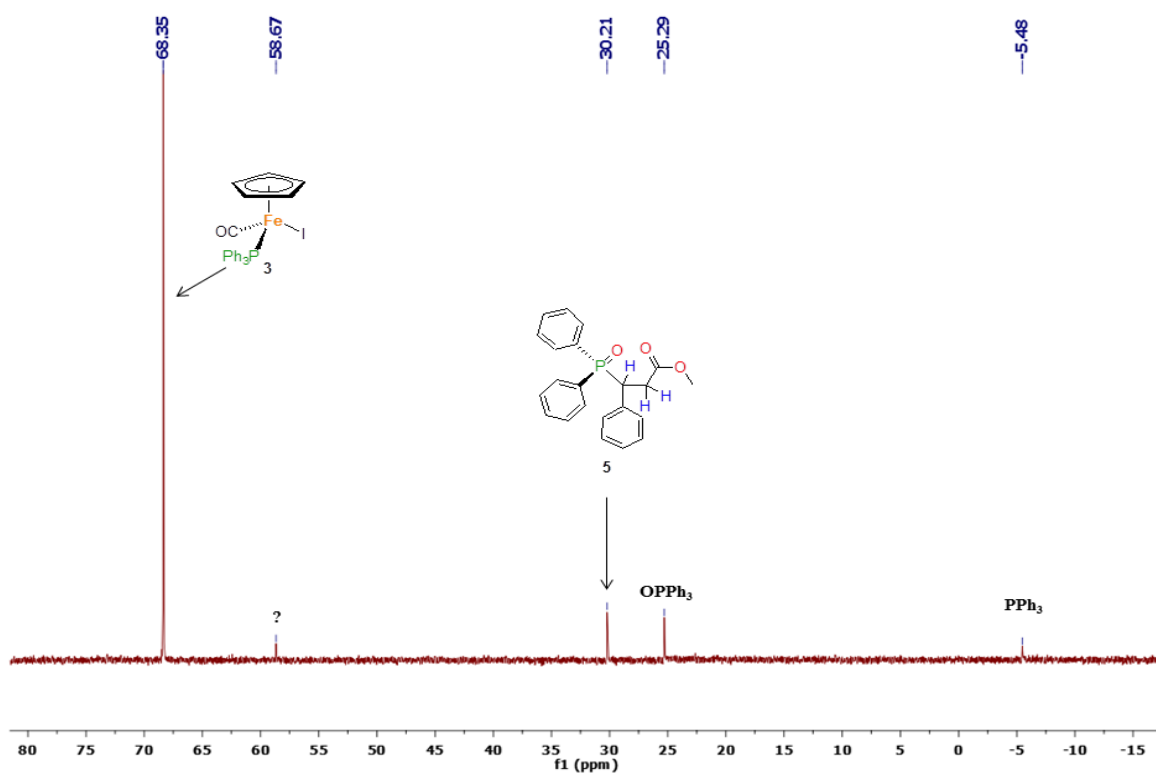


Figura 3.3. Espectro de RMN de ^1H del producto extraído con benceno (C_6D_6 , 202 MHz).

Después del análisis por RMN, el sólido aceitoso de color rojo se soporta en gel de sílice y se lleva a cabo una cromatografía en columna bajo atmósfera inerte de nitrógeno usando gel de sílice como soporte y como eluyente una mezcla de acetato de etilo-hexano (2:1) desgasificados. Con esta mezcla de disolventes y bajo flujo de nitrógeno se colecta una banda de color verde la cual se lleva a sequedad para obtener el compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) en rendimiento del 7.3% (Figura 3.4). Posteriormente, al aire se cambia el eluyente por una mezcla de diclorometano-acetona (4:1) y se colecta una banda de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

color naranja la cual se lleva a sequedad y su análisis indica que se trata del compuesto orgánico $[O=PPh_2(CH(Ph)CH_2(COOCH_3))]$ (**5**) en trazas.

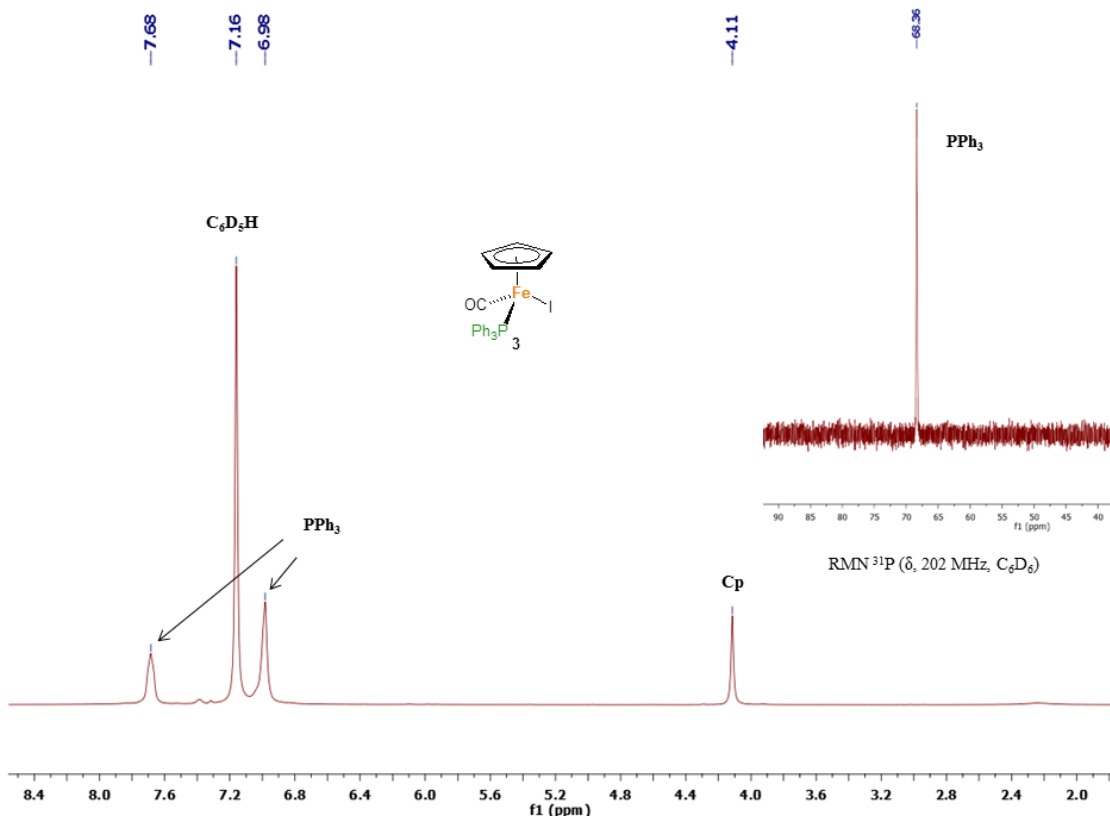
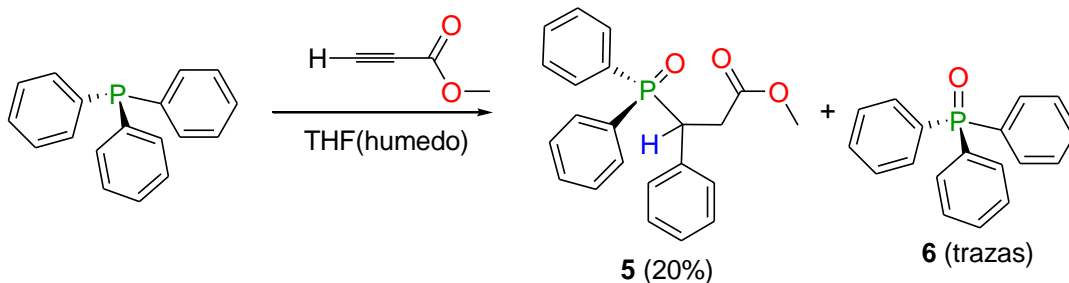


Figura 3.4. RMN de ^1H en C_6D_6 a 500 MHz del compuesto **3** y espectro de RMN de ^{31}P .

La presencia de la especie orgánica $[O=PPh_2(CH(Ph)CH_2(COOCH_3))]$ (**5**) identificada como especie minoritaria en espectro de RMN de ^{31}P (Figura 3.3) impulsó la idea de explorar la reacción directa de 1 equivalente de trifenilfosfina con 1 equivalente de metilpropiolato en THF húmedo (Esquema 3.4) y así corroborar que **5** es un producto que se genera independientemente de la reacción deseada entre **4** y el alquino correspondiente. Para esto, la mezcla de reacción se deja en agitación por 2 horas resultando una disolución de color naranja oscuro, enseguida se lleva a sequedad obteniendo un sólido aceitoso naranja. Posteriormente, para eliminar esa consistencia aceitosa al producto se le hacen lavados con pentano y se filtra con ayuda de una cánula de filtro, el polvo de coloración naranja resultante se lleva a sequedad y se analizó por RMN de ^{31}P encontrando como especie mayoritaria la que corresponde al pico en 30.22 ppm la cual es asignada al compuesto **5**, además de óxido de trifenilfosfina en 25.30 ppm en trazas y otras señales en 29.77, 20.82 y 6.87 ppm de muy baja intensidad correspondientes a otros subproductos orgánicos no identificados (Figura 3.5).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Esquema 3.4

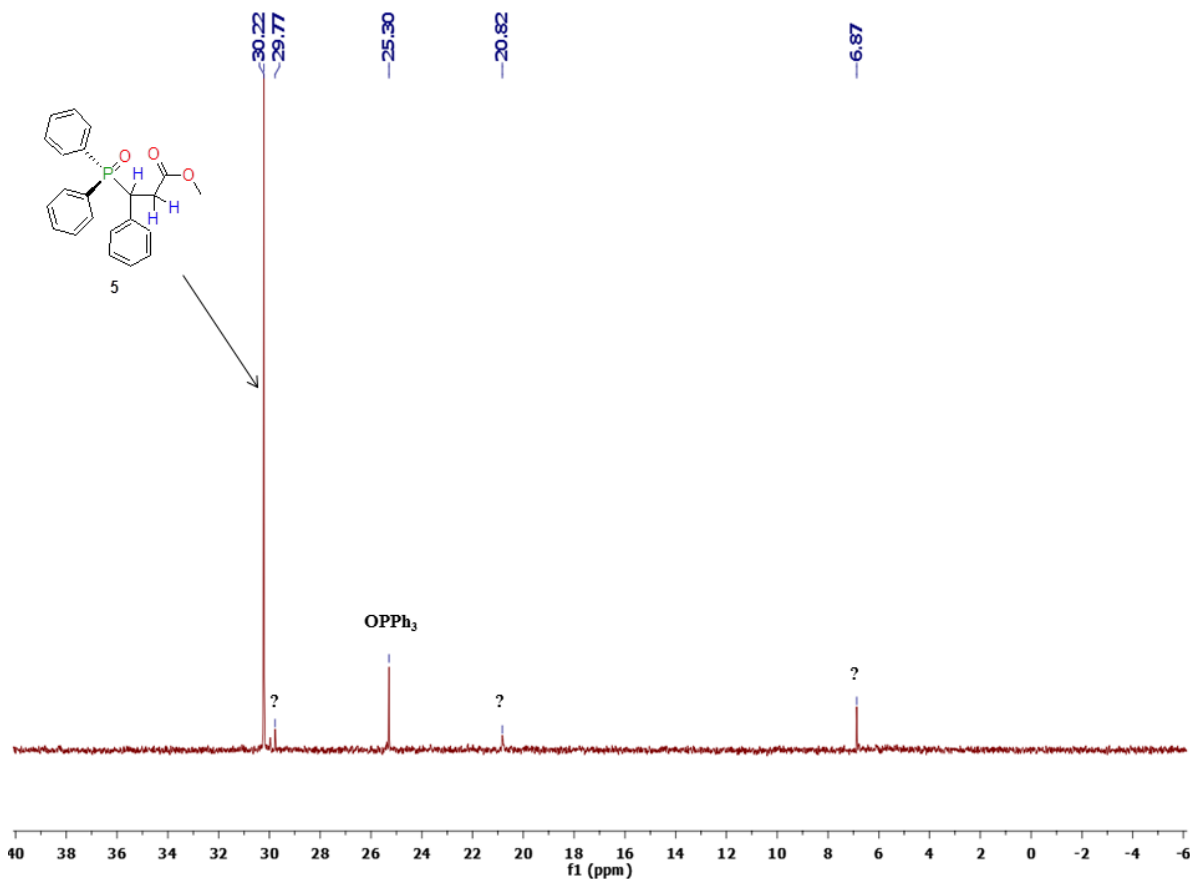
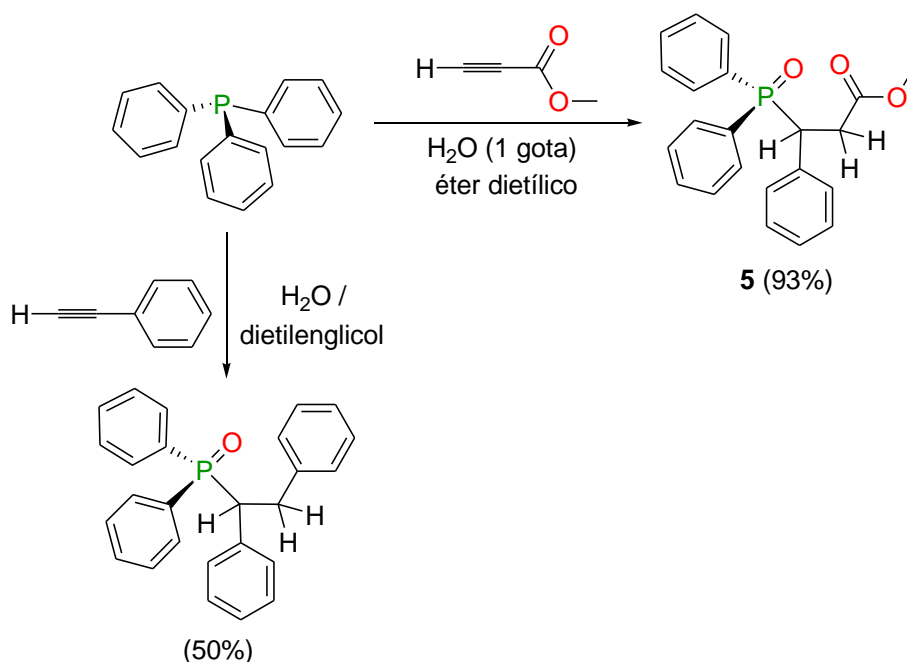


Figura 3.5. Espectro de RMN de ^{31}P (C_6D_6 , 202 MHz) del producto lavado con pentano.

Posteriormente, el producto se purifica por cromatografía en columna empacada con gel de sílice y como eluyente una mezcla de acetona-diclorometano 4:1. Sorpresivamente, aunque en cromatografía de placa fina se observa una buena separación de tres especies incoloras con $R_F = 0.80$, $R_F = 0.68$ y una última fracción con $R_F = 0.48$ asignada al compuesto **5**, al término de la cromatografía se obtiene únicamente al compuesto **5** junto trazas de los compuestos de las otras dos fracciones. A continuación, se cambió el eluyente a acetona obtenido así óxido de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

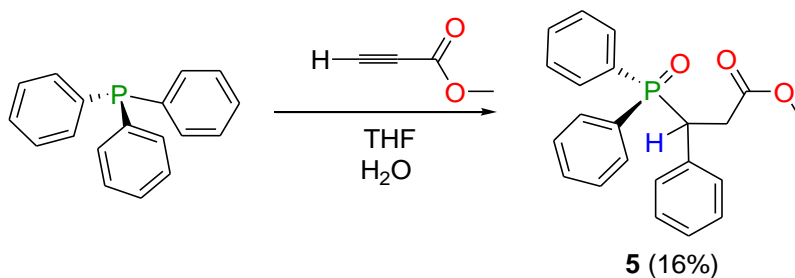
trifenilfosfina (OPPh_3) en trazas. Dado este resultado, se llevó a cabo una segunda columna de la fracción que contiene al compuesto **5** empleando la misma mezcla de eluyente acetona-diclorometano 4:1. De esta manera el compuesto **5** se obtiene puro como un sólido de color blanco después de evaporar el disolvente a sequedad con un rendimiento del producto aislado de 20% y un punto de fusión de 179-181 °C (Esquema 3.4). Cabe señalar que el compuesto **5** ya fue reportado por E. M. Richards y J. C. Tebby en 1971 con un rendimiento de 93 % como se muestra en el esquema 3.5.^[29] Adicionalmente, el mismo grupo de investigación años atrás habían también reportado el óxido de (1,2-difeniletil)difenilfosfina análogo en condiciones más drásticas de reacción mediante reflujo de dietilenglicol húmedo (Esquema 3.5).^[30]



Esquema 3.5

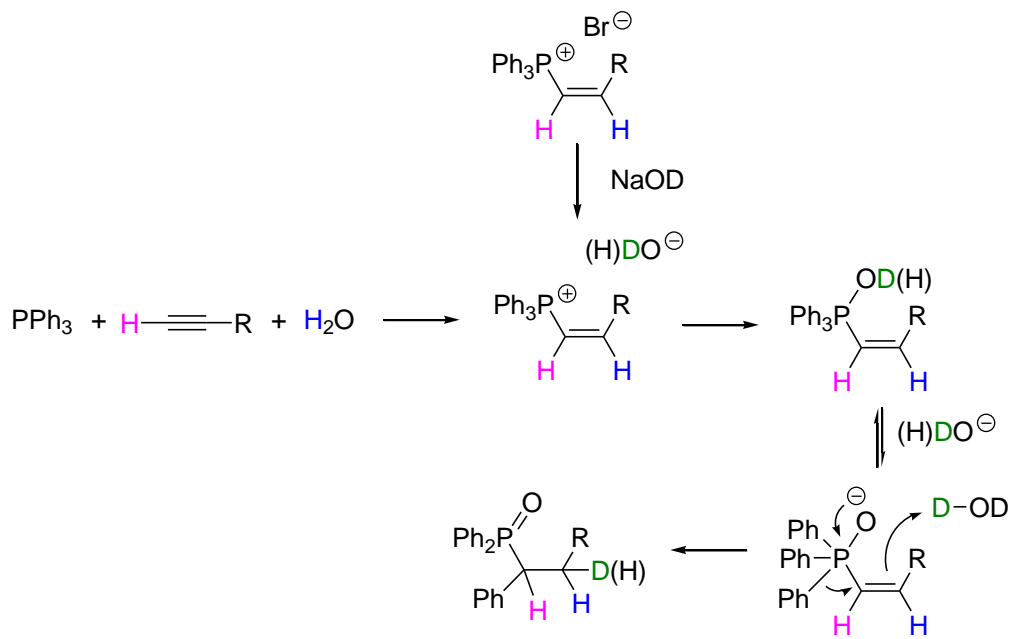
Adicionalmente, con base en lo anterior se llevó a cabo nuevamente la reacción de 1 equivalente de trifenilfosfina y 1 equivalente de metilpropiolato agregándole 1 mL de agua desmineralizada (Esquema 3.6). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 72 horas debido a que al seguir la reacción por cromatografía en placa fina no se observaba la formación del compuesto **5** en cantidad apreciable. Al concluir las 72 horas de agitación la disolución de color rosa tenue resultante se lleva sequedad obteniendo un sólido aceitoso rosa tenue.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



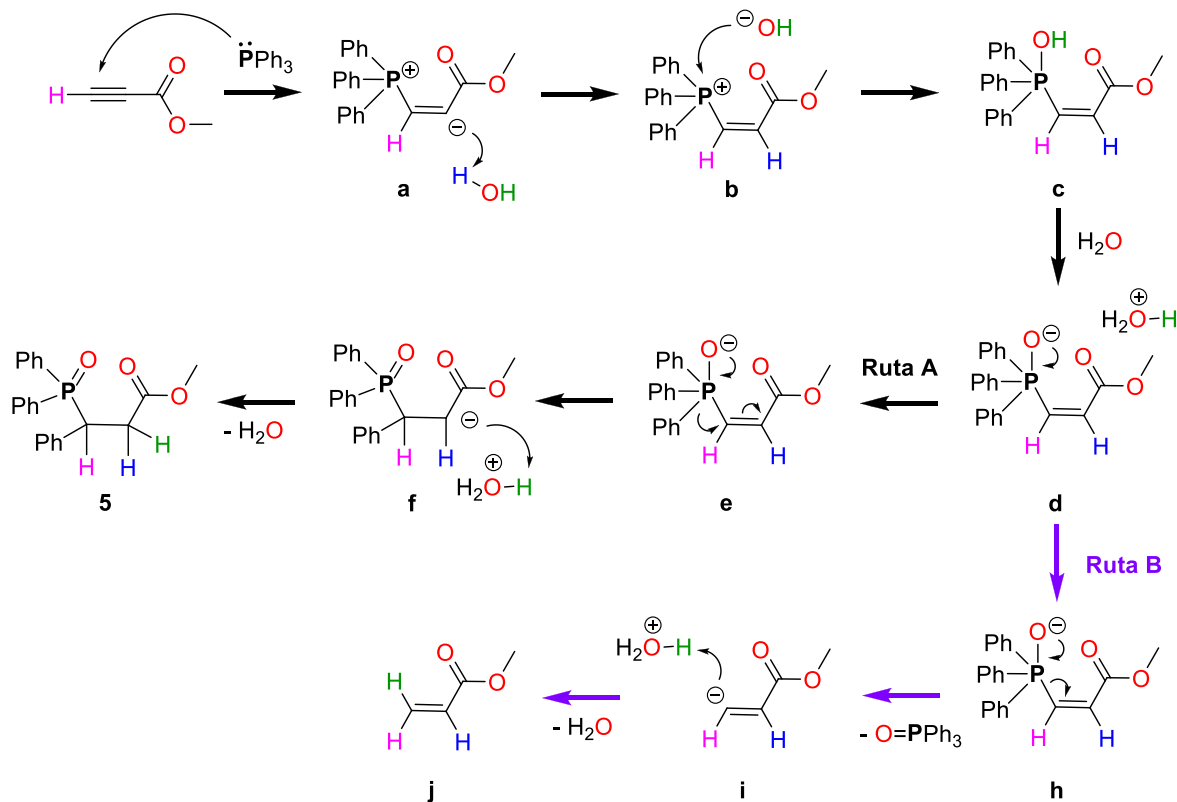
Esquema 3.6

Posteriormente, el producto se soporta en sílice y se purifica por cromatografía en columna empacada con gel de sílice y como eluyente una mezcla de acetona-diclorometano 4:1. Aunque en esta ocasión la columna que se realizó tuvo una mayor altura (40 cm) nuevamente se obtiene al compuesto **5** con trazas de las otras dos especies no identificadas por lo que hubo la necesidad de hacer una segunda columna con la misma mezcla de eluyente acetona-diclorometano 4:1. Finalmente, el compuesto **5** se obtiene como un sólido de color blanco después de evaporar el disolvente a sequedad con un rendimiento del producto aislado del 16 %. El mecanismo para la formación de compuesto **5**, y de su análogo con fenilos, fue previamente propuesto con base en estudios de deuteración^[29] y espectrometría de masas^[30] el cual se muestra en el esquema 3.7 siguiente.



CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De aquí que el mecanismo de reacción propuesto para la formación de **5** en el presente trabajo implica un ataque del par de electrones libres de la trifenilfosfina al metilpropiolato y con ello formar el zwitterión **a** (Esquema 3.8). Posteriormente, el zwitterión **a** extrae el protón del agua presente en el THF formando la especie **b** con el fósforo cargado positivamente lo cual promueve un ataque nucleofílico por el grupo hidroxilo formado (^-OH) generando la especie **c**. A continuación, una segunda molécula de agua desprotona el grupo alcohol enlazado a fósforo formando así la especie **d**. A partir de aquí se plantean dos rutas por las cuales puede reordenarse la molécula **d**; siguiendo la ruta **A** al entrar el par de electrones del oxígeno para formar el doble enlace con fósforo se lleva a cabo la migración del anillo aromático fenilo de la trifenilfosfina al carbono vecino para formar el intermediario **f** el cual extrae el protón del ion hidronio conduciendo así al compuesto **5**.



Esquema 3.8

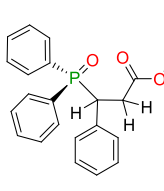
Por otro lado, al seguir la ruta **B** al entrar el par de electrones del oxígeno para formar el doble enlace con fósforo se provoca la ruptura P-C del fragmento carbonilo α,β -insaturado (**i**), el cual reacciona inmediatamente con el ión hidronio que está como contraión para generar una

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

especie orgánica neutra (**j**) además de la formación de óxido de trifenilfosfina (O=PPh₃). Sin embargo, a pesar de que esta propuesta es consistente con las especies identificadas RMN de ³¹P, no se tiene evidencia de **j**, posiblemente debido a que se removió durante la evaporación del disolvente de reacción ya que presenta un punto de ebullición de 80°C.

Es importante resaltar que el compuesto **5** tiene un centro estereogénico y dado que algunos derivados de organofósforo quirales han demostrado actividad biológica como resultado de sus propiedades químicas, la metodología de síntesis de nuevos derivados de fósforo también fue recientemente reportada por Zhao y colaboradores quienes llevaron a cabo la adición de Michael asimétrica de óxidos de diarilfosfina a derivados carbonilos α,β-insaturados.^[31] Este es uno de los métodos más prácticos para la construcción de enlaces P-C asimétricos, sin embargo, el compuesto **5** fue obtenido solo en 2% de *ee*. Posteriormente, Hatano y colaboradores publicaron la síntesis del compuesto **5** en un 91% de rendimiento y con un 95% *ee* a partir de la 1,4-hidrofosfinilación catalítica enantioselectiva de esterés α,β-insaturados con óxidos de diarilfosfina empleando un catalizador (*R*)-(H₈)binolato/Mg^{II} (3:2) generado *in situ*.^[32] En el presente trabajo el compuesto **5** se analizó por espectroscopia en el IR, espectrometría de masas, espectroscopia de RMN ¹H, ³¹P y ¹³C siendo los resultados mostrados consistentes con lo reportado.^[32] En el apéndice se muestran los espectros correspondientes (Figura A17 - Figura A27) y en la tabla 3.4 los datos de RMN.

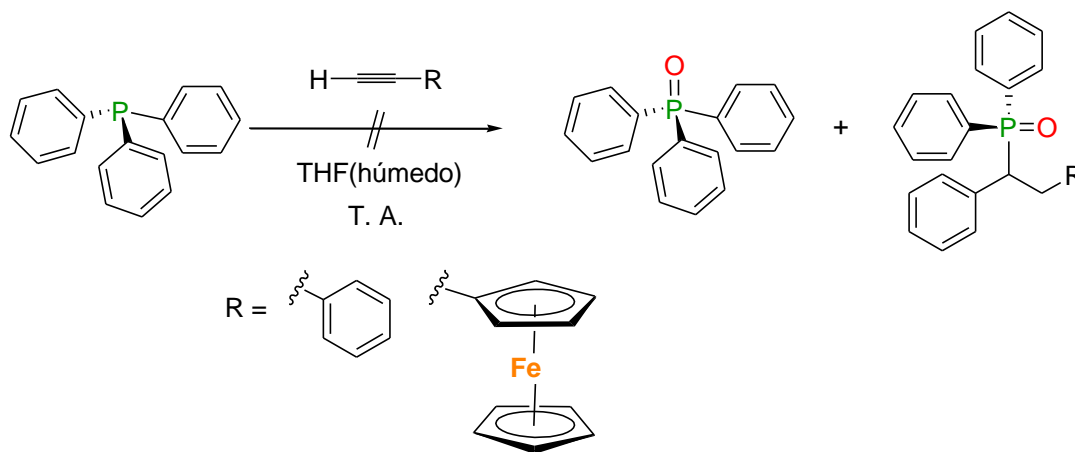
Tabla 3.4. Datos de RMN^a del compuesto [O=PPh₂(CH(Ph)CH₂(COOCH₃))] (**5**).

Compuesto	RMN de ¹ H (500 MHz)	RMN de ¹³ C{ ¹ H} (125 MHz)		RMN de ³¹ P (202 MHz)
 <p style="text-align: center;">5</p>	2.90 (ma, 1H)			30.83 (s)
	3.12 (ma, 1H)	34.84 (s)	130.87 (d, J _{C,P} = 16)	
	3.47 (s, 3H)	42.93(d, J _{C,P} = 67)	131.14 (d, J _{C,P} = 9)	
	4.07 (ma, 1H)	52.07 (s)	131.51 (d, J _{C,P} = 9)	
	7.16 (ma, 3H)	127.45 (d, J _{C,P} = 2)	131.67 (d, J _{C,P} = 2)	
	7.26 (ma, 5H)	128.24 (d, J _{C,P} = 11)	131.74 (s)	
	7.35 (ma, 1H)	128.47 (d, J _{C,P} = 2)	132.22 (d, J _{C,P} = 2)	
	7.44 (ma, 2H)	129.05 (d, J _{C,P} = 11)	135.13 (d, J _{C,P} = 6)	
	7.56 (ma, 3H)	129.79 (d, J _{C,P} = 5)	172.01 (d, J _{C,P} = 17, <u>CO</u>)	
	7.95 (ma, 2H)			

^a CDCl₃, Desplazamientos químicos obtenidos en este trabajo en ppm relativos a la señal residual del disolvente,^[28] singulete (s), multiplete ancho (ma), doblete (d). J = Constante de acoplamiento en Hz.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con base en los resultados aquí presentados y en lo reportado por D. Allen y J. C. Tebby se decidió hacer reaccionar la trifenilfosfina con fenilacetileno y ferrocenilacetileno en THF húmedo a temperatura ambiente para determinar si estas condiciones de reacción se pueden aplicar en la síntesis de otros derivados orgánicos análogos, sin embargo no se observó reacción y se recuperaron solo las materias primas (Esquema 3.9).



Esquema 3.9

La evaporación lenta de una disolución del compuesto $[O=PPh_2(CH(Ph))CH_2(COOCH_3)]$ (**5**) en tolueno y pentano, a temperatura ambiente y al aire, produjo cristales incoloros en forma de agujas. La determinación de la estructura cristalina se llevó a cabo a temperatura ambiente y pertenece a un sistema monoclinico con dos moléculas cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica (Figura 3.6). Es importante hacer notar que a pesar de que la determinación de la estructura del compuesto **5** corrobora la asignación realizada por RMN de 1H y ^{13}C , solo se tiene la estructura *preliminar* ya que el refinamiento de la misma no es estable y presenta además desorden cristalográfico por lo que sería necesario crecer nuevos cristales y determinar la estructura a temperatura baja (aprox. $-120\text{ }^\circ\text{C}$).

Un análisis de las dos estructuras cristalográficamente independientes de la estructura cristalina obtenida, mostró que en realidad se trata de una mezcla de los isómeros *R* y *S* que co-cristalizaron en la unidad asimétrica (Figura 3.7). Cabe señalar que la estructura del compuesto **5** fue también recientemente publicada por Hatano y colaboradores en el 2013 pero en su caso se obtuvo sólo el isómero *R* en un sistema cristalino ortorrómbico en un grupo espacial $P212121$ (Figura 3.7).^[32]

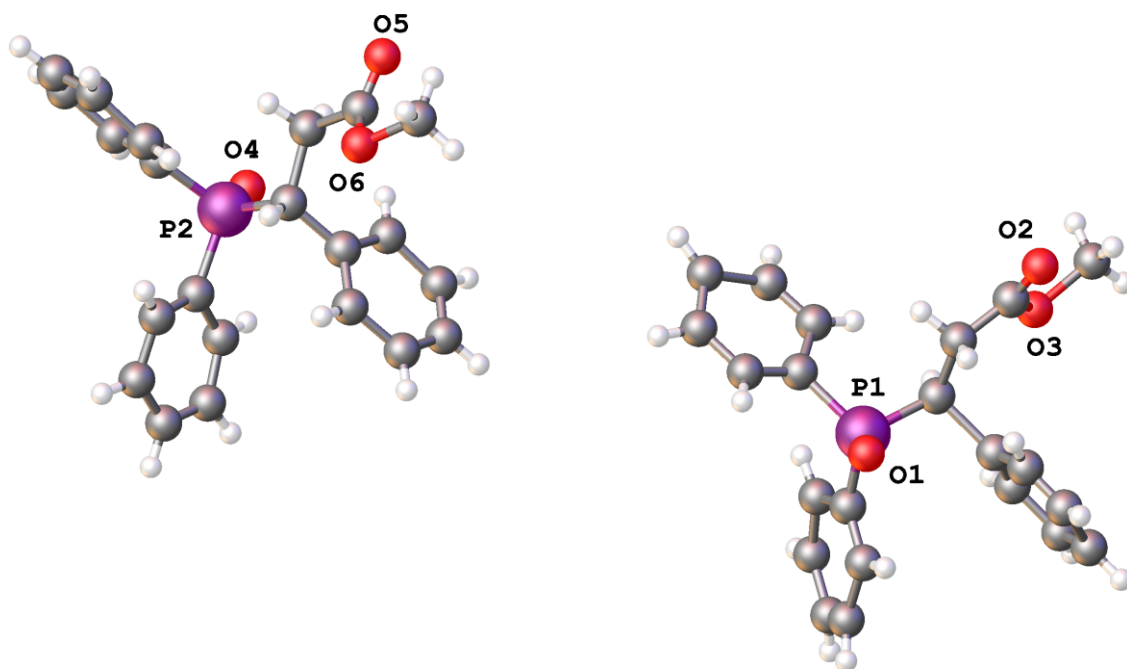


Figura 3.6. Estructura de rayos X del compuesto $[O=PPh_2(CH(Ph))CH_2(COOCH_3)]$ (**5**).

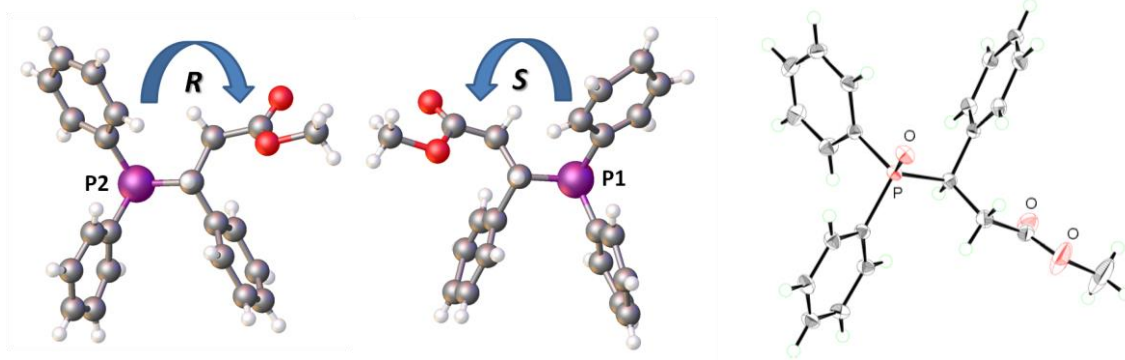
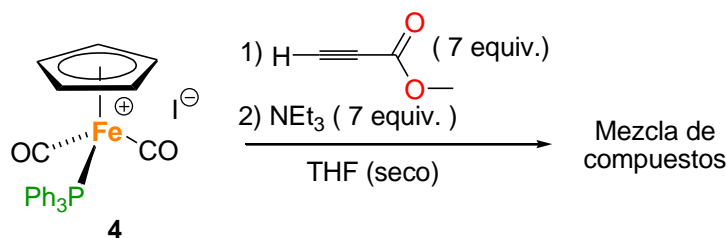


Figura 3.7. Estructura de rayos X de los dos isómeros de **5** (izquierda) y el isómero *R* reportado por Hatano^[32] (derecha).

En vista de los resultados obtenidos al emplear el THF húmedo como medio de reacción, se decidió utilizar THF seco para llevar a cabo la reacción del compuesto **4** con metilpropiolato. Con base en los resultados anteriores se adicionaron 7 equivalentes de metilpropiolato y 7 equivalentes de trietilamina a la suspensión del compuesto catiónico **4**. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 horas, pasado ese tiempo se obtuvo una disolución de color verde-

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

café la cual se evaporó a sequedad resultando un sólido rojo-negro. Al sólido resultante se le hicieron extracciones con benceno y el disolvente se filtró en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno en un embudo de vidrio sinterizado (Fritz). La disolución resultante se lleva a sequedad obteniendo un sólido rojo-negro el cual fue analizado por RMN de ^1H y ^{31}P en CDCl_3 mostrando una mezcla de varios compuestos los cuales no fue posible aislar por cromatografía ya que mostraban solubilidad similar y retención en placa fina, así como alta inestabilidad (Esquema 3.10).

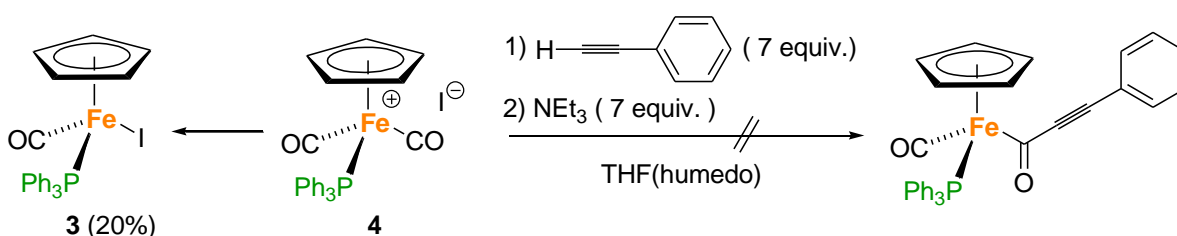


Esquema 3.10

No obstante, en el espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción (Figura 3.8) se pueden identificar las señales características del compuesto **3** (en 4.48 ppm la señal de los protones del ciclopentadieno y en 7.40 y 7.57 las señales pertenecientes a los protones de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina coordinada a hierro), además de otras señales significativas a 3.68 ppm, 3.74 ppm y 5.08 ppm las cuales no se lograron asignar. En el espectro de RMN de ^{31}P (Figura 3.9) se pueden observar señales correspondientes con la formación de varios compuestos organometálicos en trazas los cuales no fueron identificados pero dado que presentan desplazamientos químicos arriba de 60 ppm típicos para moléculas con átomos de fósforo coordinado a hierro se infiere su naturaleza organometálica, además del producto neutro **3** en un desplazamiento de 67.39 ppm, así como óxido de trifenilfosfina en un desplazamiento de 29.27 ppm y trifenilfosfina libre con desplazamiento de -5.64 ppm. Sin embargo, no se observa la formación del compuesto orgánico **5** para el cual su señal en ^{31}P debería estar alrededor de 30 ppm.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Continuando con el estudio de reactividad del compuesto **4** se llevó a cabo la reacción con el ferrocenilacetileno en THF húmedo la cual se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente (Esquema 3.11). Transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución verde oscura y la mezcla de reacción se evapora a sequedad obteniendo un sólido de coloración verde claro, enseguida el producto de la reacción se extrae con benceno desgasificado y se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno en un matraz con vidrio sinterizado (Fritz) y se lava con benceno hasta observar que no hay coloración en el disolvente. El disolvente se lleva a sequedad y el sólido resultante se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna bajo atmósfera inerte de nitrógeno, usando gel de sílice como soporte y una mezcla de diclorometano-hexano (2:1) desgasificados como eluyente. Se colecta una banda de color verde bajo flujo de nitrógeno la cual se lleva a sequedad y al analizarla mediante espectroscopia en el IR (Figura 3.10). Se concluye que se obtuvo el compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) con su banda CO característica en 1936 cm^{-1} y un rendimiento del 20%. Sin embargo no se tiene evidencia del compuesto acilo esperado (Esquema 3.11).



Esquema 3.11

Con respecto a la reacción de **4** con el ferrocenilacetileno ésta se dejó en agitación a temperatura ambiente y se monitoreó mediante cromatografía en capa fina (Esquema 3.12). Después de una hora de reacción se observó por cromatografía en placa fina la formación de un compuesto verde junto con una marca naranja amarilla atribuida al ferrocenilacetileno. Posteriormente, la mezcla de reacción se volvió a analizar por placa a las 2 horas observado un incremento en la intensidad de la marca de color verde, por lo que la reacción se dejó en agitación por 24 horas. El análisis del crudo de reacción después de este tiempo mostró nuevamente un incremento en la intensidad de la marca verde por lo cual se continuó con la agitación por unos días más sin observar cambio alguno en el avance de la reacción.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

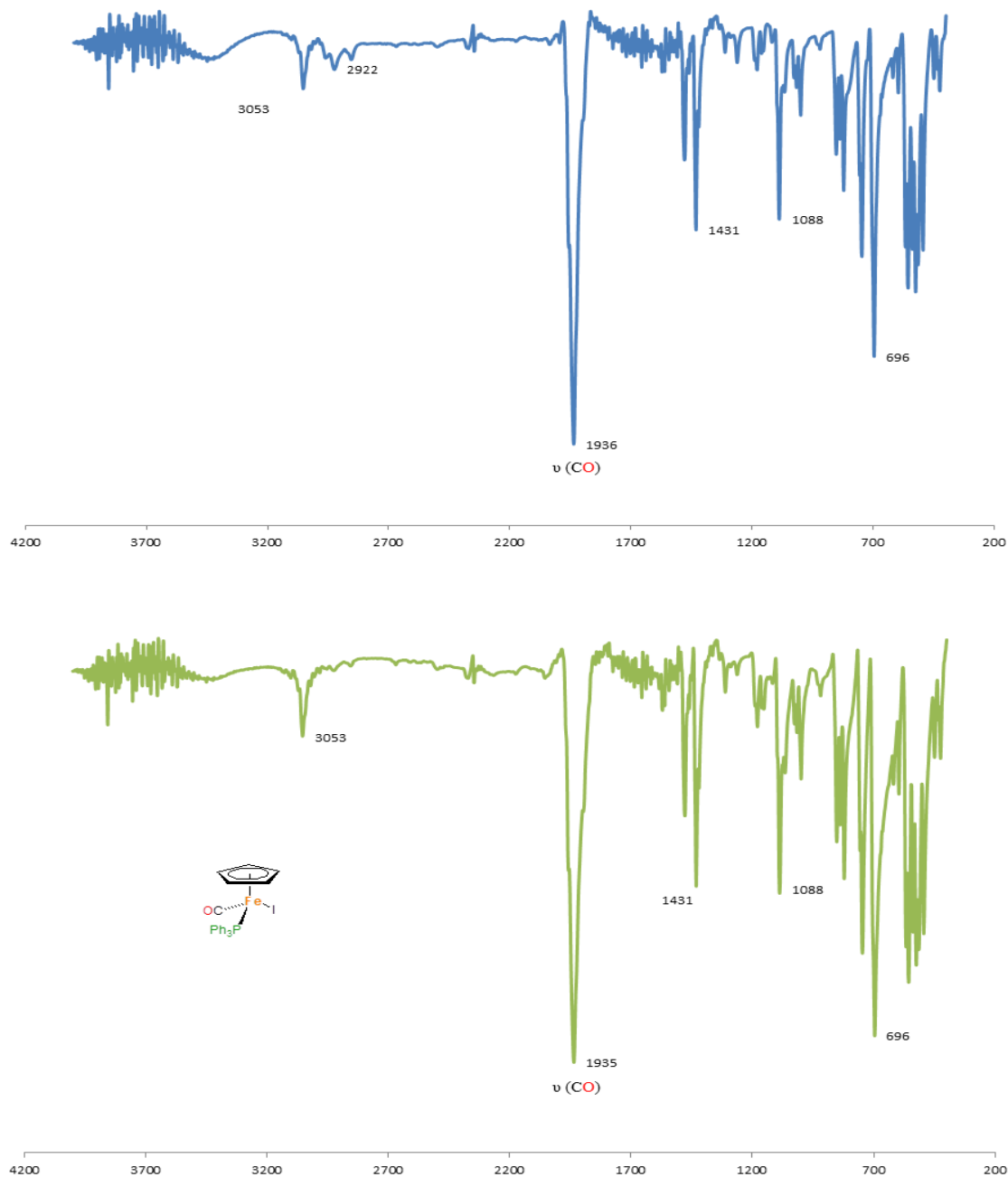
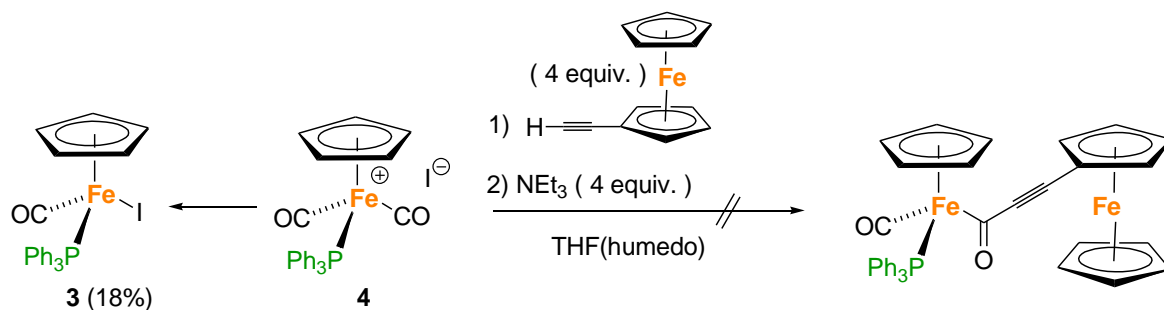


Figura 3.10. Comparación de los espectros de IR en KBr del producto de reacción (superior) con el compuesto **3** neutro puro (inferior).

Finalmente, la reacción se detuvo después de 6 días obteniendo una disolución naranja verdosa, la cual se evapora a sequedad obteniendo un sólido aceitoso de color verde-naranja. A este residuo se le hacen extracciones con benceno desgasificado y la disolución obtenida se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno en un matraz con vidrio sinterizado

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

(Fritz). La disolución resultante se lleva a sequedad y el sólido aceitoso obtenido se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna bajo atmósfera inerte de nitrógeno usando gel de sílice como soporte y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (2:1) desgasificados. Con esta mezcla de disolventes se colectaron dos bandas bajo flujo de nitrógeno, la primera de color naranja con un $R_F = 0.89$ y la segunda banda de color verde con un $R_F = 0.74$ las cuales se llevan a sequedad con vacío. El análisis en el IR muestra que la primera banda corresponde al ferrocenilacetileno (Figura 3.11) con su banda $C\equiv C$ característica en 2105 cm^{-1} y la segunda banda corresponde al compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) el cual fue aislado con un rendimiento del 18% (Figura 3.12). Nuevamente no se observó evidencia del producto acilo deseado.



Esquema 3.12

Adicionalmente, se llevó a cabo la reacción equimolar del compuesto **4** con metilpropiolato, adicionando 1 equivalente de trietilamina, en THF húmedo por 144 horas y se llevó a sequedad. Posteriormente, se hicieron extracciones con benceno y al evaporar el disolvente se obtiene un sólido verde, el cual se purificó por cromatografía en columna y fue identificado como el compuesto **3**, mientras que el residuo insoluble en benceno de coloración marrón perteneciente al compuesto **4**. Por otra parte, al llevar a cabo la reacción equimolar del compuesto **4** con fenilacetileno y ferrocenilacetileno por 144 horas en THF húmedo, en presencia de 1 equivalente de trietilamina, se obtiene nuevamente el compuesto **3** y en este caso se observa la descomposición de **4**.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

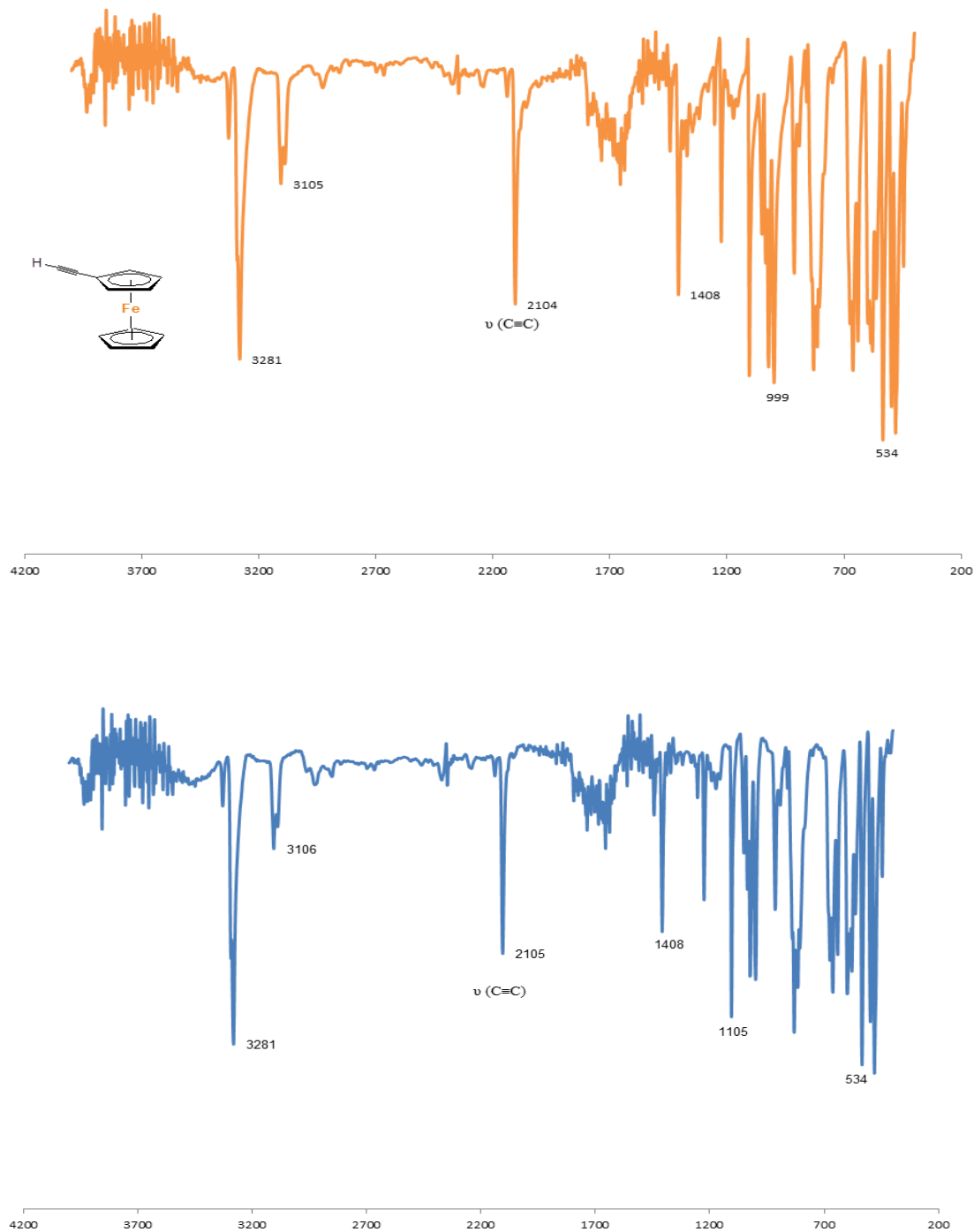


Figura 3.11. Comparación entre ferrocenilacetileno (superior) y fracción 1 colectada de la reacción de ferrocenilacetileno en THF húmedo (inferior).

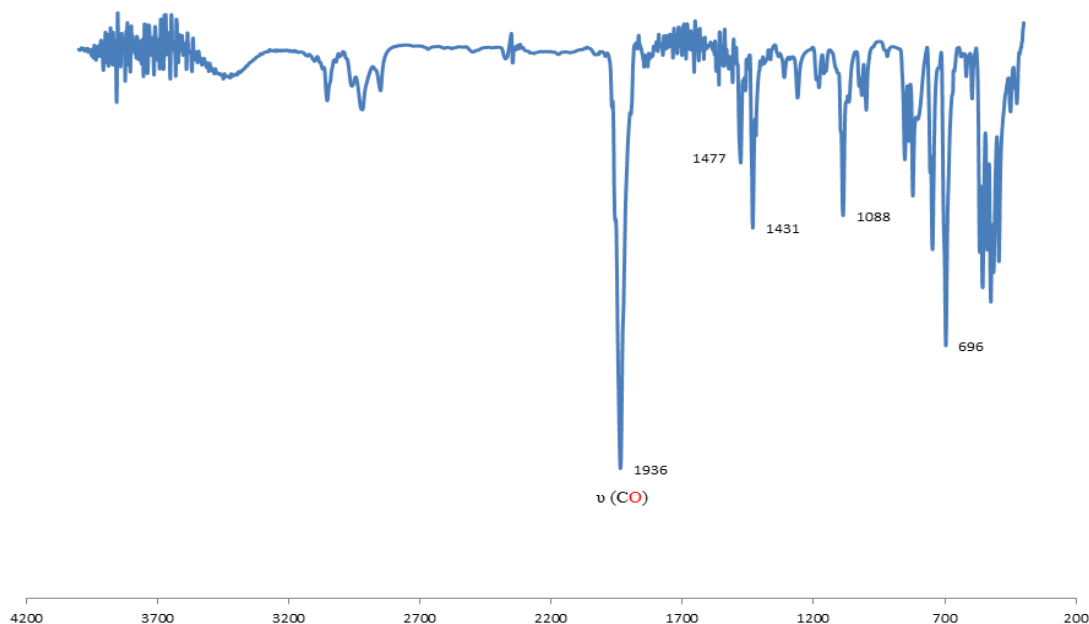
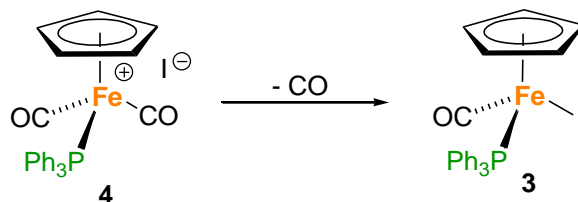


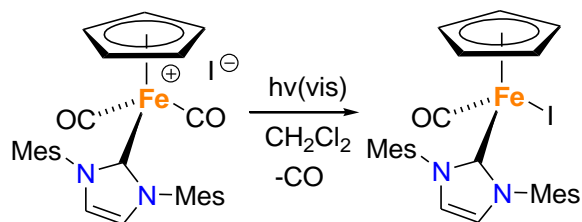
Figura 3.12. Espectro de IR en KBr del producto **3** obtenido en la reacción (fracción 2).

La obtención recurrente del compuesto **3** en los intentos de reacción anteriormente descritos implica posiblemente una reacción de descarbonilación del compuesto catiónico **4** (Esquema 3.13). Esta observación se basa en los estudios realizados por Philipp Buchgraber y sus colaboradores en el 2003 donde una disolución del compuesto catiónico análogo $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{IMes})]\text{I}$ en CH_2Cl_2 es irradiada por luz visible durante 3 horas produciendo así al compuesto neutro $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{IMes})(\text{I})]$ de coloración verde en un 76% de rendimiento (Esquema 3.14).^[33]



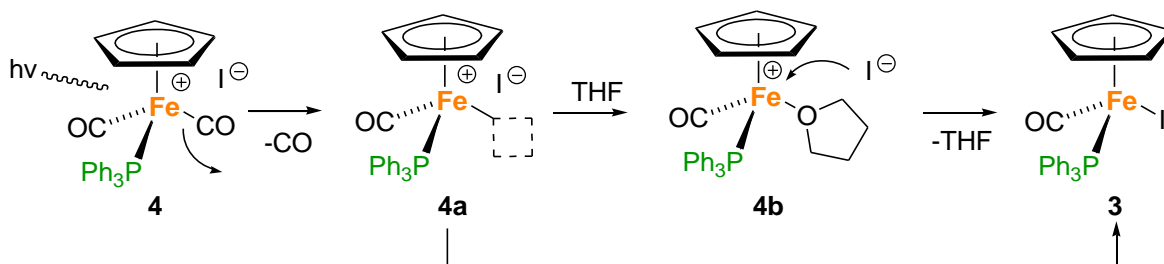
Esquema 3.13

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Esquema 3.14

De aquí que es posible proponer que la obtención del compuesto **3** en las reacciones anteriores se atribuye al efecto de la radiación de luz visible (natural o artificial) sobre el compuesto **4**, lo que induce la eliminación del CO coordinado a hierro dejando en este una vacante para formar el intermediario coordinadamente insaturado **4a** que puede reaccionar con el contraión yoduro para generar **3** o dado que la reacción llevó a cabo en un disolvente coordinante como lo es el THF este disolvente puede coordinarse a la molécula para formar la especie **4b** (Esquema 3.15). Finalmente, dado que el THF es un ligante lábil se substituye mediante la inserción del ion yoduro al hierro produciendo así el compuesto **3**.



Esquema 3.15

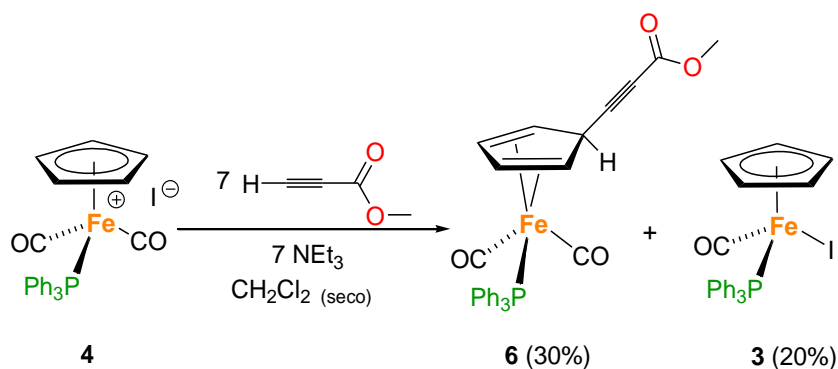
Adicionalmente, para comprobar que la luz visible realmente tiene que ver con la formación de **3**, se agregaron a un Schlenk 20 mg del compuesto **4** y posteriormente se adicionaron 5 mL de THF y sin desgasificar. La suspensión formada se agitó por 1 hora a la luz del sol pero al término de este tiempo se observó la formación de una disolución café claro. Este resultado llevó a la conclusión de que el compuesto **3** se descompuso inmediatamente al irse formando ya que se conoce que el compuesto **3** es inestable en presencia de oxígeno y el disolvente empleado no fue desgasificado. Sin embargo, en la parte superior de las paredes del Schlenk si se logró observar la coloración verde característica de **3**.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) con alquinos terminales en diclorometano

Para asegurar la completa solubilidad de compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) en el medio de reacción y minimizar la presencia de subproductos, adicionalmente se llevaron a cabo los estudios de reactividad de **4** frente al metilpropiolato, fenilacetileno y ferrocenilacetileno en diclorometano seco y desgasificado bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente.

La reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) frente al metilpropiolato se llevó a cabo con 7 equivalentes del alquino y 7 equivalentes de trietilamina usada como base. La metodología empleada consistió en disolver completamente el compuesto **4** en diclorometano y, posteriormente, adicionar el alquino seguido de la trietilamina (Esquema 3.16). La mezcla de reacción se deja en agitación bajo atmósfera de nitrógeno por dos horas y se observa que la disolución adquiere un color rojo oscuro. Después de este tiempo la mezcla de reacción se lleva a sequedad obteniéndose un sólido aceitoso de color negro rojizo, el cual es soportado en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna, empleando como eluyente diclorometano-hexano 3:1. De esta columna se colecta una banda de color amarillo-verdoso y se lleva a sequedad obteniendo un sólido del mismo color. El análisis por RMN de ^1H y ^{31}P del sólido obtenido muestra una mezcla de los compuestos $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**) en una proporción 8:2, respectivamente (Esquema 3.16). Los intentos de separación mediante cristalización o cromatografía en columna, empleando gel de sílice o alúmina, en diferentes mezclas de disolventes fueron infructuosos.



Esquema 3.16

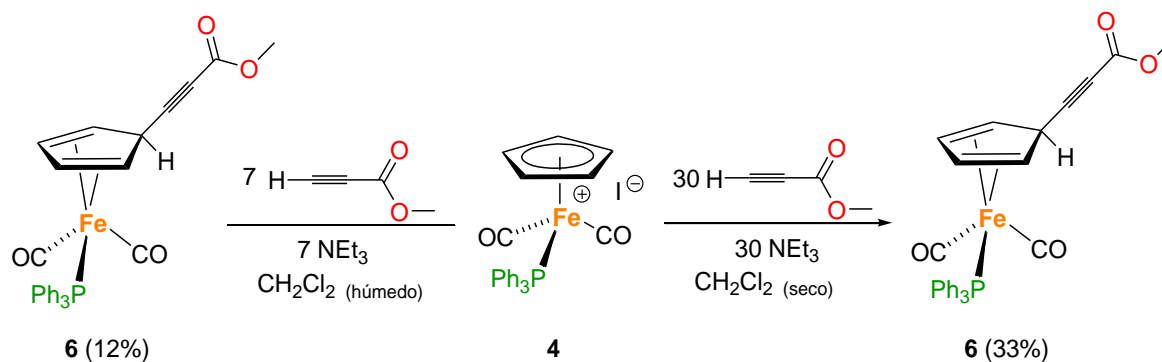
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sorpresivamente el compuesto de hierro(0) $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) presente en la mezcla obtenida resultó ser muy estable al aire, mientras que el compuesto de color verde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) en disolución descompone. De aquí que esta diferencia en la estabilidad frente al oxígeno del aire de las dos especies aquí obtenidas se aprovechó para la purificación del compuesto **6**. Para esto la mezcla de productos se solubilizó en 10 mL de diclorometano y se dejó en agitación al aire redisolviendo la muestra cada que sea necesario durante 72 horas. Durante este tiempo se observó un cambio de coloración de una disolución de color verde-amarilla a una disolución café clara, a continuación se lleva a sequedad y se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte y diclorometano-hexano 3:1 como eluyente. De esta manera se colecta sólo una banda amarilla la cual se lleva a sequedad obteniendo un polvo de color amarillo claro que corresponde al compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) con un rendimiento del 30%. Al determinar el punto de fusión se observa descomposición a 163 °C, denotado por el cambio de coloración de la muestra a café, sin embargo al seguir calentando la muestra funde a 165-166 °C. Es importante resaltar que no se recuperó materia prima **4** ya que al tratarse de una especie catiónica probablemente queda retenida en el soporte empleado para realizar la cromatografía en columna. Con respecto al compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) de color verde, su rendimiento se calculó por la diferencia del peso entre la muestra conteniendo a los compuestos **6** y **3** (0.063 g) menos el peso del compuesto **6** puro (0.05 g) que fue recuperado después de la cromatografía en columna, en 7% de rendimiento. Cabe mencionar que Liu y Luh^[22] obtuvieron los compuestos hapto 4 análogos $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{R}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (R= Me, *n*Bu, *s*Bu) en THF a -78°C partiendo de los compuestos neutros $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{X})]$ (X= Cl, Br, I) y los compuestos LiR correspondientes, pero en este trabajo **6** fue sintetizado en diclorometano a temperatura ambiente a partir del compuesto catiónico **4** ya que empleando el acetiluro correspondiente en THF la reacción no se lleva a cabo (ver sección 3.3.1).

Con la intención de incrementar el rendimiento del compuesto **6** en la reacción correspondiente, se realizó la reacción con 30 equivalentes de metilpropiolato y 30 equivalentes de trietilamina, la mezcla de reacción se deja en agitación bajo atmósfera de nitrógeno por dos horas y se observa que la disolución adquiere un color rojo oscuro. Después de este tiempo la mezcla de reacción se lleva a sequedad obteniéndose un sólido

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

aceitoso de color negro rojizo, el cual es soportado en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna, empleando como eluyente diclorometano-hexano 3:1. De esta columna se colecta una banda de color amarillo-verdoso y se lleva a sequedad obteniendo un sólido del mismo color. El producto se solubilizó en diclorometano y se dejó en agitación al aire redisolviendo la muestra cada que sea necesario durante 72 horas. Durante este tiempo se observó un cambio de coloración de una disolución de color verde-amarilla a una disolución café clara, a continuación se lleva a sequedad y se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte y diclorometano-hexano 3:1 como eluyente. De esta manera se colecta sólo una banda amarilla la cual se lleva a sequedad obteniendo el polvo de color amarillo claro esperado que corresponde al compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**), sin embargo, el rendimiento que se obtuvo fue sólo del 33% (Esquema 3.17). Cabe mencionar que también se realizó la reacción con 7 equivalentes de metilpropiolato y 7 equivalentes de trietilamina, pero ahora con diclorometano sin secar (húmedo), pero el producto **6** se obtuvo en un rendimiento del 12 %, después del tratamiento de la muestra en diclorometano al aire y de haber realizado la columna correspondiente (Esquema 3.17). Cabe mencionar que en estas reacciones no se cuantifico el subproducto **3**.

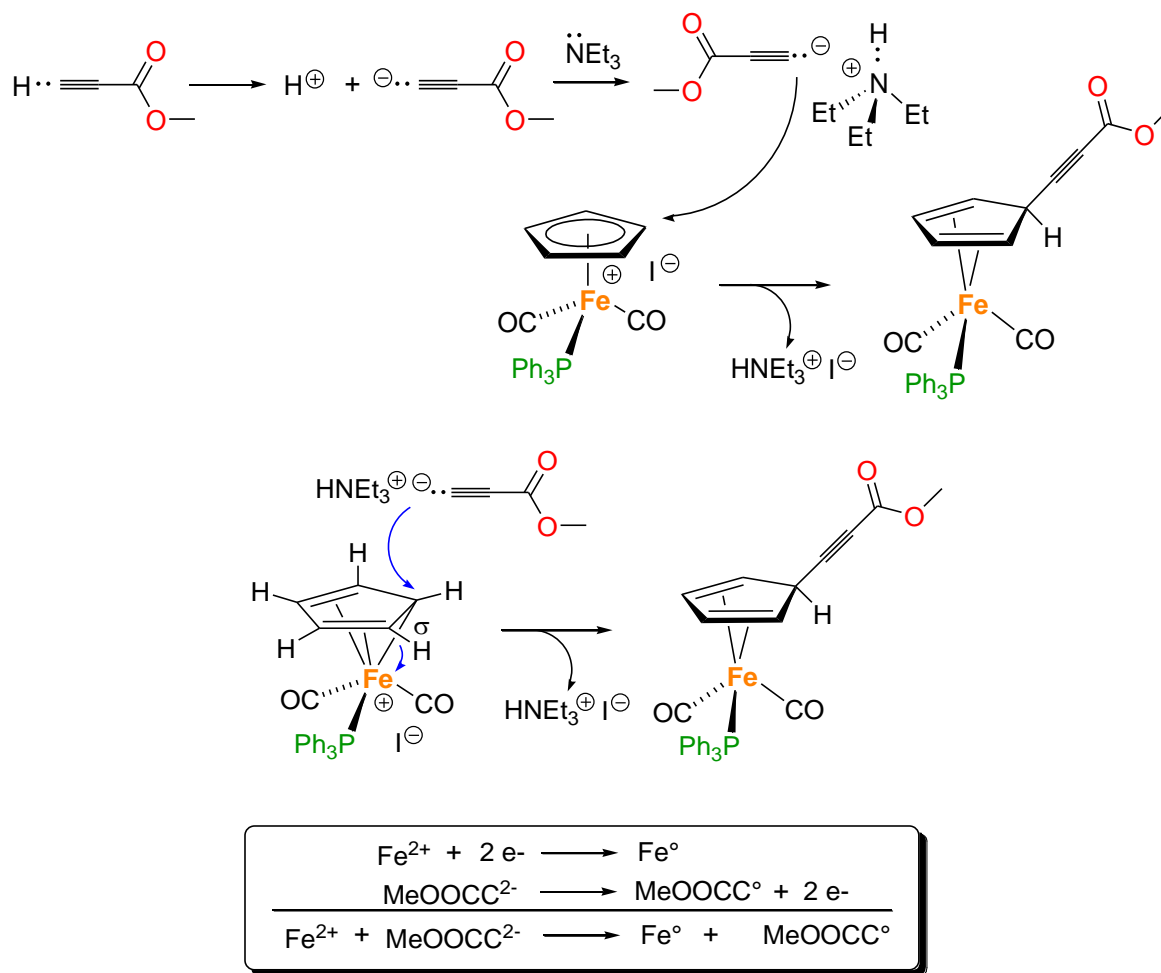


Esquema 3.17

El mecanismo de reacción para la obtención de **6** es propuesto con base en el carácter ácido del hidrógeno terminal del alquino, el cual en un primer paso puede ser extraído fácilmente por una base fuerte como la trietilamina produciendo el anión alquinuro del metilpropiolato y como contraion trietilamonio. Posteriormente, el alquinuro ataca nucleofílicamente al anillo ciclopentadienilo provocando que dos electrones del Cp (representado en el esquema 3.18 por

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

un enlace sigma M-C de una de las estructuras resonantes σ, π de **4**) se muevan al Fe^{2+} que al ganar dos electrones se reduce a Fe^0 y en consecuencia el anillo ciclopentadienilo cambia su hapticidad de $\eta^5 \rightarrow \eta^4$. Esta reacción puede entonces ser vista como una reacción redox donde el átomo metálico se reduce y el fragmento orgánico empleado como nucleófilo se oxida (Esquema 3.18).



Esquema 3.18

Una vez que fue aislado el compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) se llevó a cabo su completa caracterización por espectroscopia en el IR, espectrometría de masas, resonancia magnética multinuclear y difracción de rayos X.

En la figura 3.13 se comparan los espectros de IR del compuesto catiónico **4** y del producto neutro de hierro(0) **6** y como puede observarse es evidente la presencia de nuevas bandas características de los grupos funcionales presentes en el compuesto **6**. En 2220 cm^{-1} se observa

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

una banda de estiramiento $C\equiv C$ característica del triple enlace del alquino de mediana intensidad, en 1909 y 1913 cm^{-1} se tienen las bandas típicas para los dos carbonilos terminales unidos directamente al metal muy intensas y en 1711 cm^{-1} se observa otra banda de estiramiento $C=O$ de fuerte intensidad característica del grupo carbonilo orgánico, en este caso correspondiente al carbonilo del grupo éster $COOMe$.

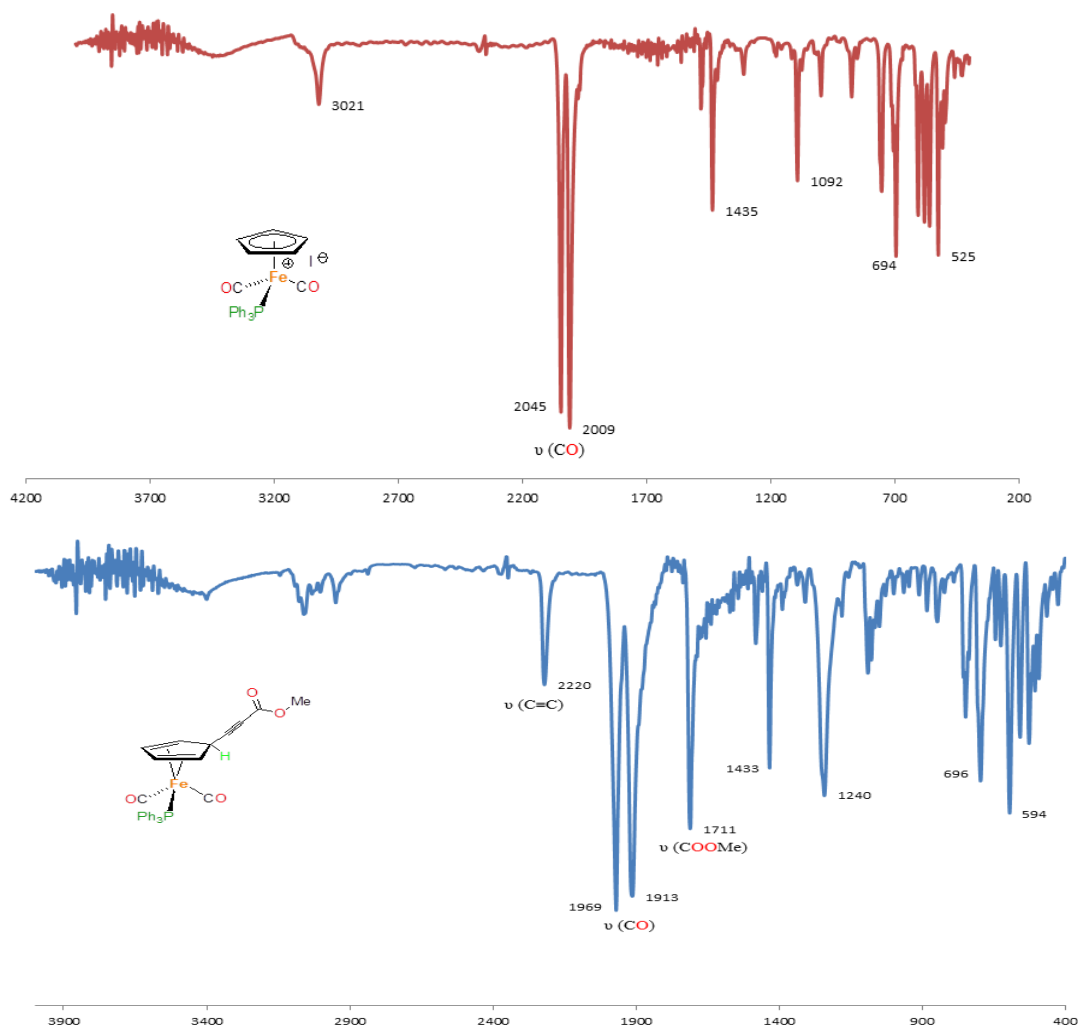


Figura 3.13. Comparación de espectros de IR (cm^{-1}) en KBr de los compuestos **4** (superior) y **6** (inferior).

El espectro de masas del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3))] (\mathbf{6})$ se obtuvo por impacto electrónico (Figura 3.14). Cabe señalar que el espectro de masas no muestra el ión molecular $[\text{M}^+]$ de la especie esperada con una relación m/z de 522, pero si se observan los picos correspondientes a los fragmentos donde se perdieron dos ligandos carbonilos, trifenilfosfina y fragmentos del éster que corroboran la estructura de la molécula (Tabla 3.5).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

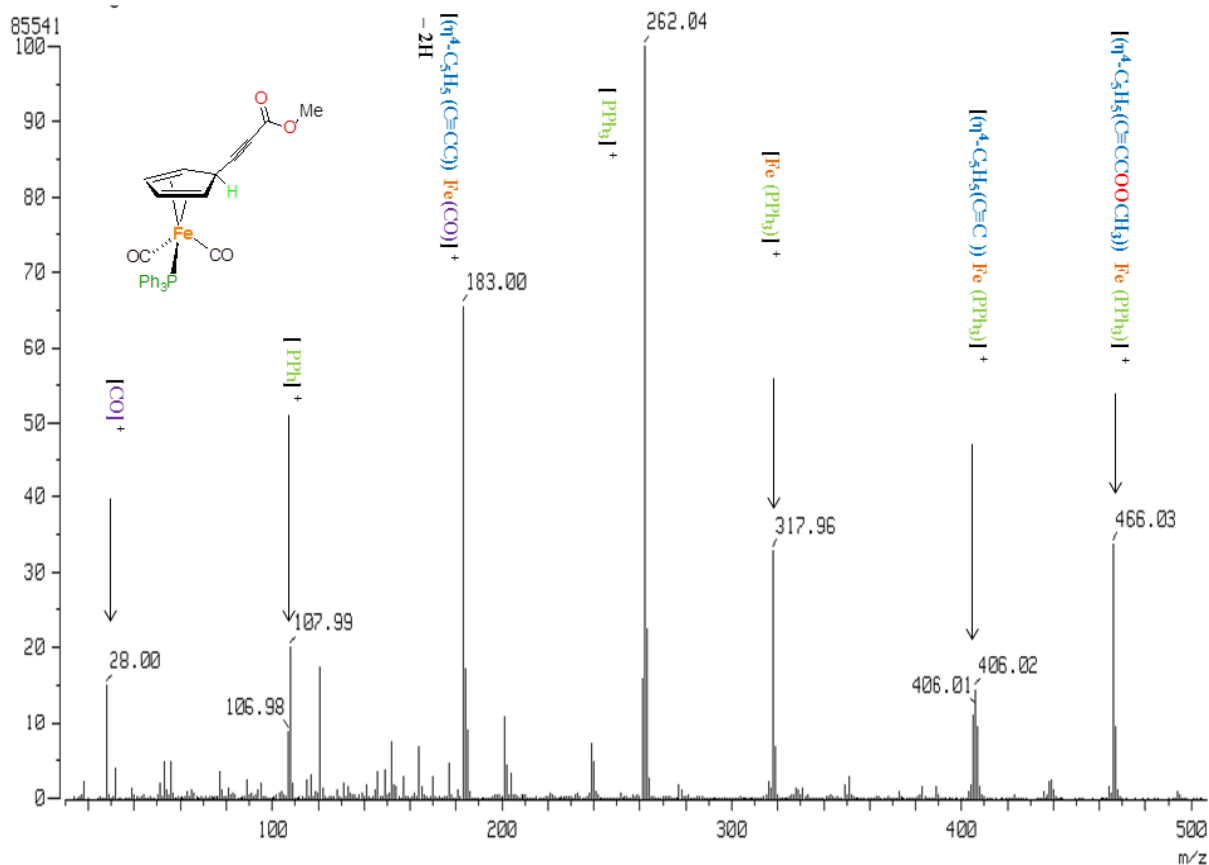


Figura 3.14. Espectro de masas EI del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**).

Tabla 3.5. MS-IE del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**).

Ion observado	m/z	%	Fracción molecular perdida
$[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{PPh}_3)]^+$	466	33%	-2CO
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{C}))\text{Fe}(\text{PPh}_3)]^+$	406	15%	-2CO -COOCH ₃ -1H
$[\text{Fe}(\text{PPh}_3)]^+$	317	33%	-2CO $-(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))$
$[(\text{PPh}_3)]^+$	262	100%	-2CO $-(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))$ -Fe
$[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}))\text{Fe}(\text{CO})]^+$	183	65%	- CO -PPh ₃ -OOCH ₃ - 2H
$[(\text{PPh})]^+$	107	20%	-2CO $-(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))$ -Fe -2Ph
$[\text{CO}]^+$	28	15%	$-(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El producto **6** puro se analizó además por RMN de ^1H , y ^{31}P , así como por $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y se llevaron a cabo experimentos de 2D para su completa caracterización.

En el espectro de RMN de ^1H a 500 MHz en C_6D_6 del compuesto **6** (Figura 3.15) se logran visualizar tres señales bien definidas para cada uno de los hidrógenos del anillo ciclopentadienilo en 2.24, 3.38 y 4.86 ppm que integran para 2, 1 y 2, respectivamente, confirmado que ya no existe aromaticidad en el anillo ciclopentadienilo. Estas señales fueron además asignadas inequívocamente con ayuda del espectro en dos dimensiones homonuclear COSY-DQF (Figura 3.16), el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.17 y 3.18) y los espectros de dos dimensiones heteronucleares HSQC (Figura 3.19) y HMBC (Figura 3.20). La señal con desplazamiento en 2.24 ppm se asigna a los hidrógenos que se encuentran en la posición α al sustituyente en anillo ciclopentadieno, la señal en 3.38 ppm corresponde a la señal del hidrógeno *ipso* del ciclopentadieno y la señal en 4.86 ppm corresponde a los hidrógenos que se encuentran en la posición β al sustituyente en anillo ciclopentadieno. Esto puede ser corroborado mediante el espectro COSY-DQF ya que existe una correlación entre el hidrógeno *ipso* en 3.38 ppm con los hidrógenos α en 2.24 ppm a tres enlaces y a su vez los hidrógenos α correlacionan con los hidrógenos β también a tres enlaces, pero los hidrógenos β no correlacionan con el hidrógeno *ipso* ya que se encuentran más alejados uno del otro. Adicionalmente, es posible observar claramente una señal en 3.19 ppm que integra para tres hidrógenos que se asigna a los hidrógenos del grupo éster (COOMe). Por último, las señales observadas en los desplazamientos 6.96 y 7.35 ppm corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina coordinada a hierro y que integran para 15 hidrógenos (9 y 6 respectivamente), indicando que las señales para los hidrógenos en las posiciones *para* del anillo aromático están traslapados con las señales de los hidrógenos *orto* (*vide infra*).

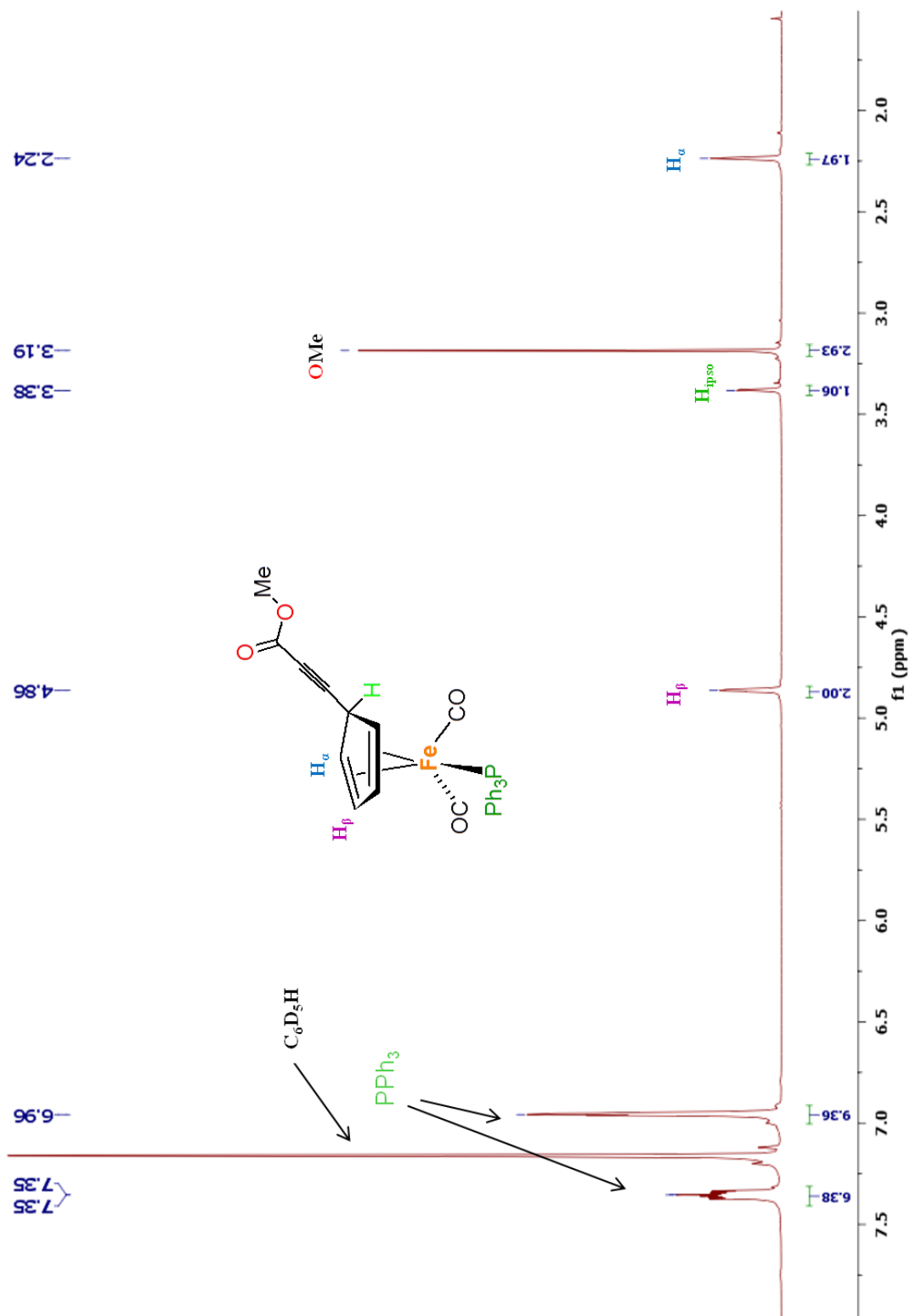


Figura 3.15. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz en C_6D_6 del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (6).

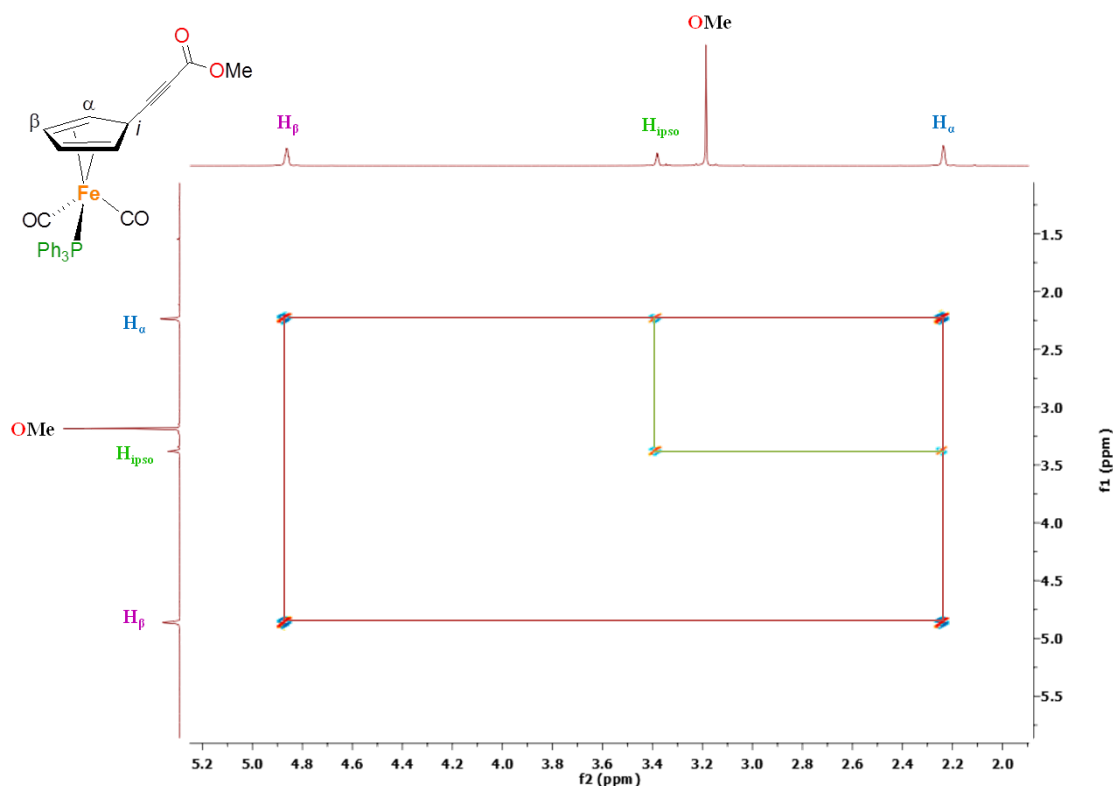


Figura 3.16. Espectro de COSY-DQF (^1H - ^1H) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) (500 MHz, C_6D_6)

El espectro obtenido de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 125 MHz en C_6D_6 del compuesto **6** (Figura 3.17) encontramos las siguientes señales en 43.65 ppm, 50.41 ppm y 83.15 ppm que corresponden a los carbonos *ipso*, α y β del ciclopentadieno, respectivamente. En 51.76 ppm encontramos la señal del carbono correspondiente al metilo del grupo éster (COOMe) y en 90.74 ppm y 69.61 ppm las señales del alquino correspondientes al carbono enlazado al ciclopentadieno con una $^4J_{\text{C,P}} = 7.5$ Hz y al carbono unido al éster (COOMe), respectivamente. En 136.03 ppm se observa una señal doblete debido al acoplamiento del carbono *ipso* de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina con el átomo de fósforo, además se observan las señales también dobletes de los carbonos *orto*, *meta* y *para* de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina con desplazamientos en 128.56 ppm, 133.16 ppm y 130.02 ppm, respectivamente, una ampliación de esta zona se muestra en la figura 3.18. La señal correspondiente al carbono del carbonilo del éster (COOMe) se observa a un desplazamiento de 154.59 ppm y por último se observa una señal doblete en 218.94 ppm que corresponde al carbono de los carbonilos (CO) enlazados directamente a hierro con una $^2J_{\text{C,P}} = 15$ Hz.

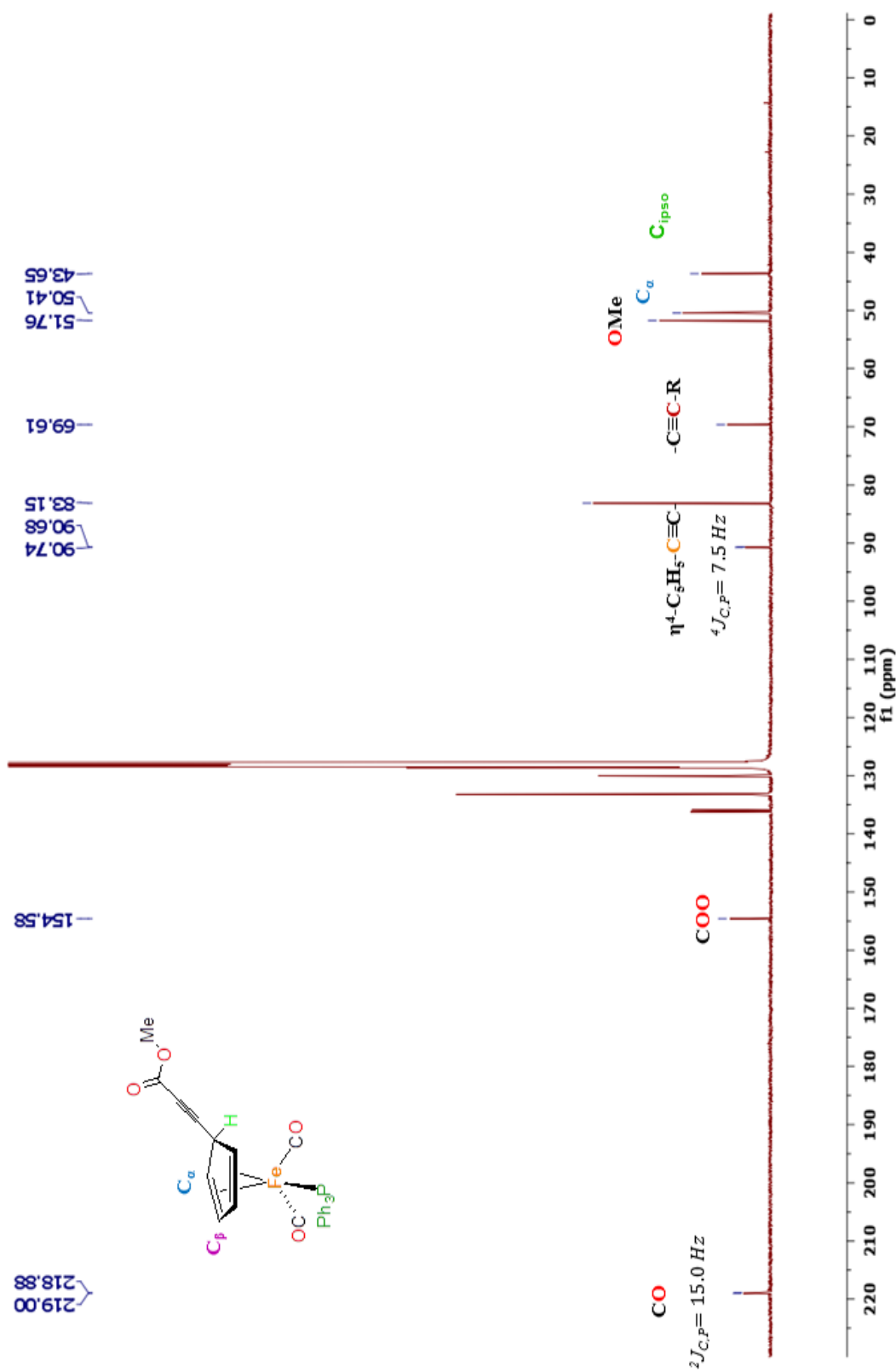


Figura 3.17. Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ a 125 MHz en C_6D_6 del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{C}\text{COOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (6).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

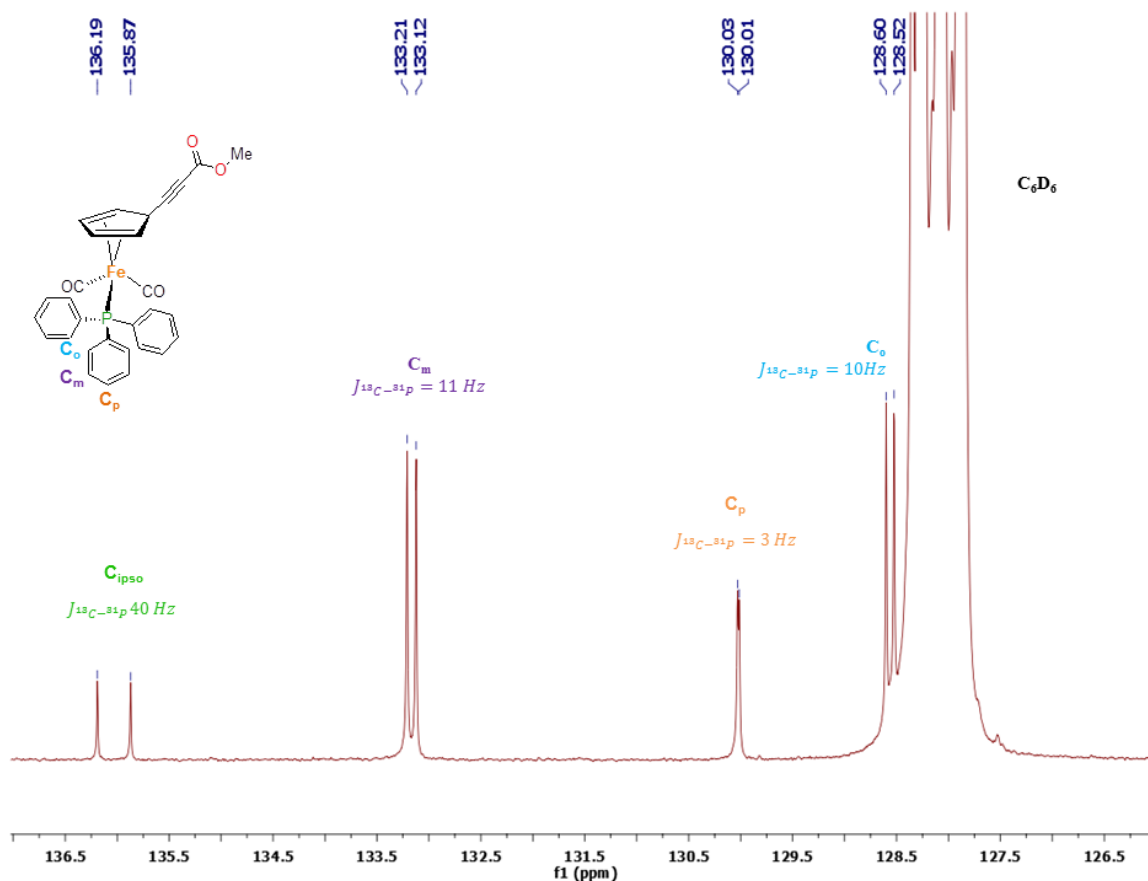


Figura 3.18. Ampliación de la zona de aromáticos en el espectro de RMN ^{13}C .

Adicionalmente, en la figura 3.19 se presenta el espectro de RMN HSQC (^1H - ^{13}C) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) el cual muestra las correlaciones de los hidrógenos de la molécula con los carbonos a los que están unidos directamente. En el espectro observamos que la señal de los hidrógenos en 2.24 ppm correlaciona con la señal del núcleo de carbono ubicado a 50.41 ppm (línea naranja) la cual es asignada al hidrógeno y al carbono de la posición α del anillo ciclopentadienilo. También se observa la correlación entre la señal de los protones en 3.19 ppm y la señal de carbono en 51.76 ppm (línea verde) que corresponde al metilo del grupo éster, así como las correlaciones de los protones en 3.38 ppm con la señal en 43.65 ppm y la señal de protón que se encuentra a un desplazamiento de 4.86 ppm correlaciona con la señal en 83.15 ppm que corresponden al hidrógeno y carbono *ipso* y al hidrógeno y carbono de la posición β del ciclopentadieno, respectivamente. Ahora bien se observan 4 señales importantes que no correlacionan con algún protón en la molécula, tal es el caso de las señales en 69.61 ppm y 90.74 ppm que se asignaron a los carbonos del alquino, la

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

señal en 154.58 ppm que se asignó al carbono del carbonilo del éster (COOMe) y la señal a 218.94 ppm perteneciente al carbono del CO metálico, reforzando así la asignación propuesta en el espectro de RMN de ^{13}C .

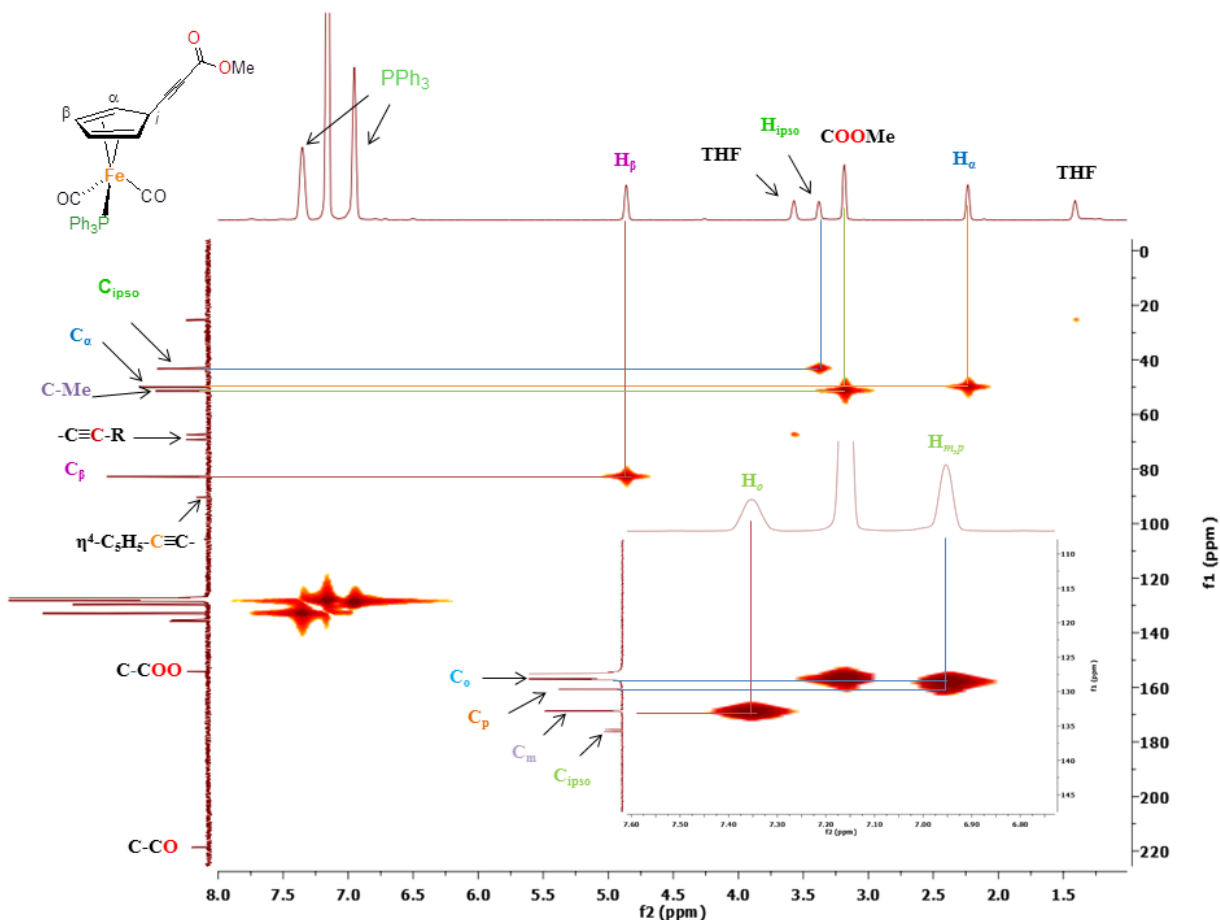


Figura 3.19. Espectro de RMN HSQC (^1H - ^{13}C) del compuesto **6**.

En la figura 3.20 se muestra el espectro de RMN HMBC (^1H - ^{13}C), en el cual se observan correlaciones entre los núcleos de ^{13}C y los protones ^1H a 2 y 3 enlaces logrando así la asignación inequívoca de la molécula. Como se puede observar el carbono ubicado en 154.59 ppm asignado al carbono del carbonilo del éster (COOMe) correlaciona con la señal de 3.19 ppm indicando así la correlación a 3 enlaces con los 3 hidrógenos del metilo del grupo éster. Las señales en 90.74 ppm y 69.61 ppm ambas correlacionan con la señal en 3.38 ppm que integra para un protón sin embargo esta correlación no se observa con la misma intensidad por lo cual se concluye que este protón asignado como H_{ipso} se encuentra a 2 enlaces correlacionando con el carbono del alquino que se enlaza al ciclopentadieno con

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

desplazamiento 90.73 y a una distancia de 3 enlaces correlaciona con el carbono del alquino a 69.61 ppm enlazado al carbonilo del éster.

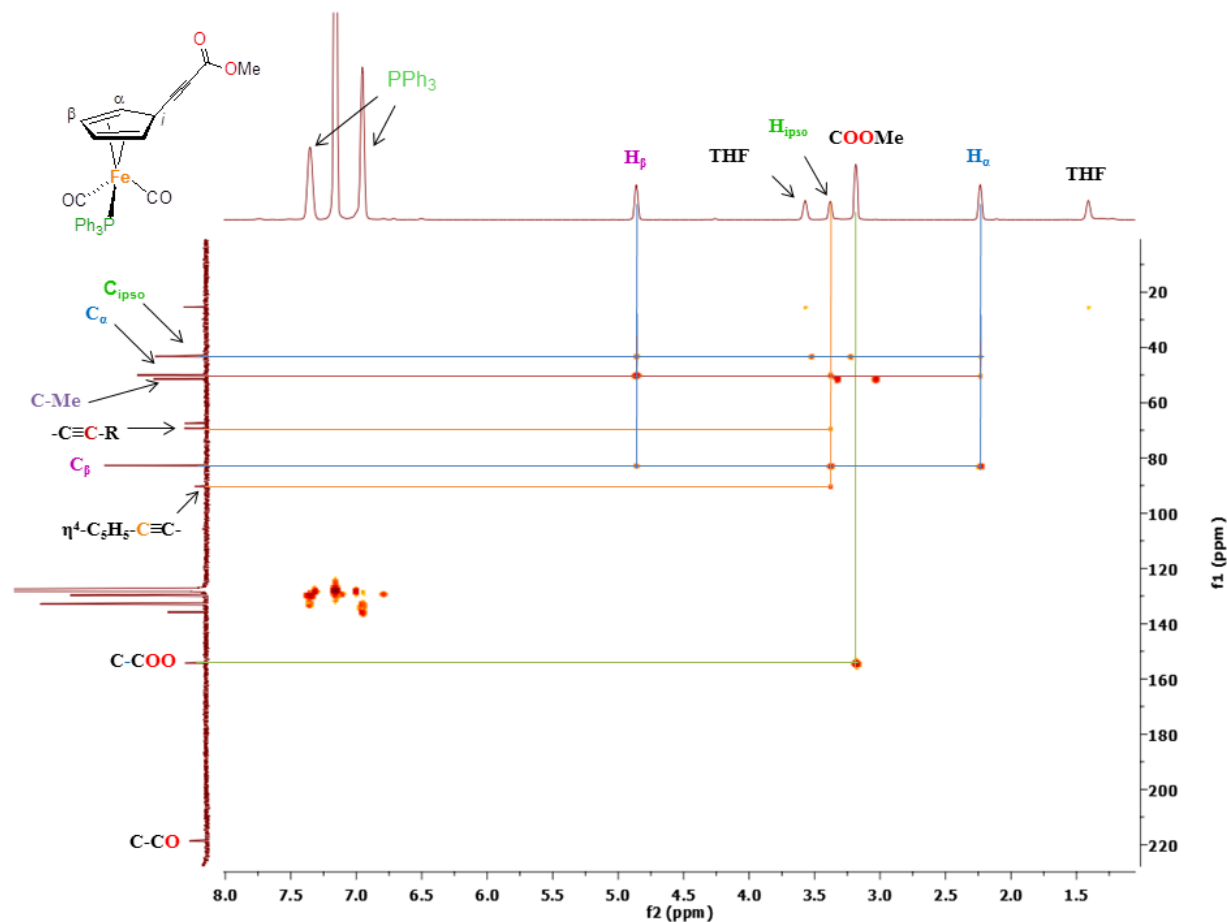


Figura 3.20. Espectro de RMN HMBC (^1H - ^{13}C) del compuesto **6**.

Debido a que la señal de 90.74 ppm correlaciona con el protón a 3.38 ppm a dos enlaces se corrobora que el alquino se encuentra como sustituyente en el carbono del ciclopentadieno que contiene a este protón el cual se ubica a 43.65 ppm (esto se dedujo con el espectro de HSQC) asignado como carbono *ipso*, este carbono tiene correlación con las señales de protón con desplazamientos de 2.23 ppm y 4.86 ppm pero no con la misma intensidad con lo cual proponemos que el carbono *ipso* con desplazamiento 43.65 ppm correlaciona a dos enlaces con la señal a 2.24 ppm en protón asignada a los hidrógenos α del ciclopentadieno, así mismo el carbono *ipso* correlaciona a tres enlaces con los protones de la señal en 4.86 ppm asignados como los hidrógenos β del ciclopentadieno. Ahora bien con ayuda del espectro de HSQC (Figura 3.19) observamos que los protones con desplazamiento 4.86 ppm asignados como β se

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

encuentran enlazados directamente a la señal de carbono en 83.15 ppm y se observa que esta señal de carbono en 83.15 ppm en el espectro de HMBC correlaciona aproximadamente con la misma intensidad con las señales de protón en 2.24 ppm y 3.38 ppm. La señal de protón ubicada a 2.24 ppm asignada a los hidrógenos α pertenece al carbono con desplazamiento de 50.41 ppm (por HSQC), esta señal de carbono como es de esperarse correlaciona con diferentes intensidades con las señales de protón a 3.38 ppm y 4.86 ppm. Por último la señal de carbono observada a 218.94 ppm no tiene correlación alguna con señales de protón corroborando la asignación como el carbono del CO enlazado a hierro.

En el espectro de ^{31}P observamos la presencia de una señal singulete que corresponde al átomo de fósforo de la trifenilfosfina coordinada a hierro en un desplazamiento de 71.91 ppm, y se corrobora también que se tiene una sola especie química (Figura 3.21).

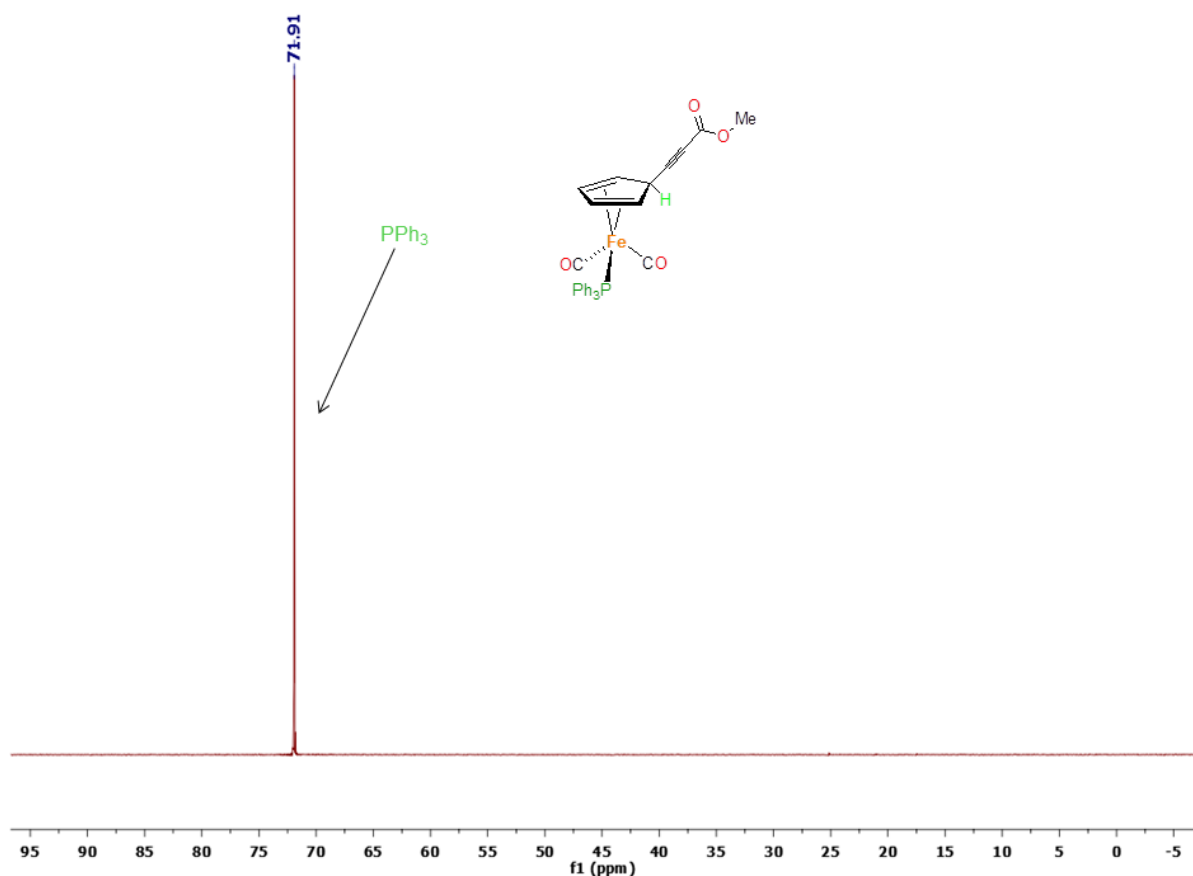


Figura 3.21. Espectro de RMN de ^{31}P (202 MHz, C_6D_6) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.6. Datos de RMN^a de ¹H y ³¹P de $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) en C₆D₆.

Compuesto	RMN de ¹ H (500 MHz)						RMN de ³¹ P (202 MHz)
	H _α	OMe	H _i	H _β	H _{o,p} (PPh ₃)	H _m (PPh ₃)	
<p style="text-align: center;">6</p>	2.24 (s, 2H)	3.19 (s, 3H)	3.38 (s, 1H)	4.86 (s, 2H)	6.99 (m, 9H)	7.35 (m, 6H)	71.91 (s)

Tabla 3.7. Datos de RMN^a de ¹³C de $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) en C₆D₆.

Compuesto	C _i	C _α	O <u>C</u> H ₃	C≡C-R	C _β	(η ⁴ -Cp)-C≡C	PPh ₃	<u>C</u> OOMe	<u>C</u> O
<p style="text-align: center;">6</p>	43.65	50.41	51.76	69.61	83.15	90.14 (d, ⁴ J _{C,P} = 7.5)	128.56 (d, ² J _{C,P} = 10, C _o) 130.02 133.16 (d, ⁴ J _{C,P} = 3, C _p) (d, ³ J _{C,P} = 11, C _m) 136.03 (d, ¹ J _{C,P} = 40, C _i)	154.58	218.94 (d, ² J _{C,P} = 15)

^a Desplazamientos químicos en ppm relativos a la señal residual del disolvente, singulete (s), doblete (d), multiplete (m). J = Constante de acoplamiento en Hz.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó con anterioridad el compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) es una especie de hierro(0) muy estable, esto se comprobó al dejar una disolución de este compuesto en benceno por 2 semanas al aire y a temperatura ambiente después de este tiempo se analizó por RMN ^1H donde no se observa transformación a otra especie química ni descomposición de la misma (Figura 3.22). En el espectro correspondiente se siguen visualizando tres señales bien definidas para cada uno de los hidrógenos del anillo ciclopentadieno en 2.24, 3.38 y 4.86 ppm que integran para 2, 1 y 2, respectivamente, se observa claramente una señal en 3.19 ppm que integra para tres hidrógenos que se asignó a los hidrógenos del grupo éster. Además de las señales para los hidrógenos del anillo aromático de la trifenilfosfina coordinada a hierro.

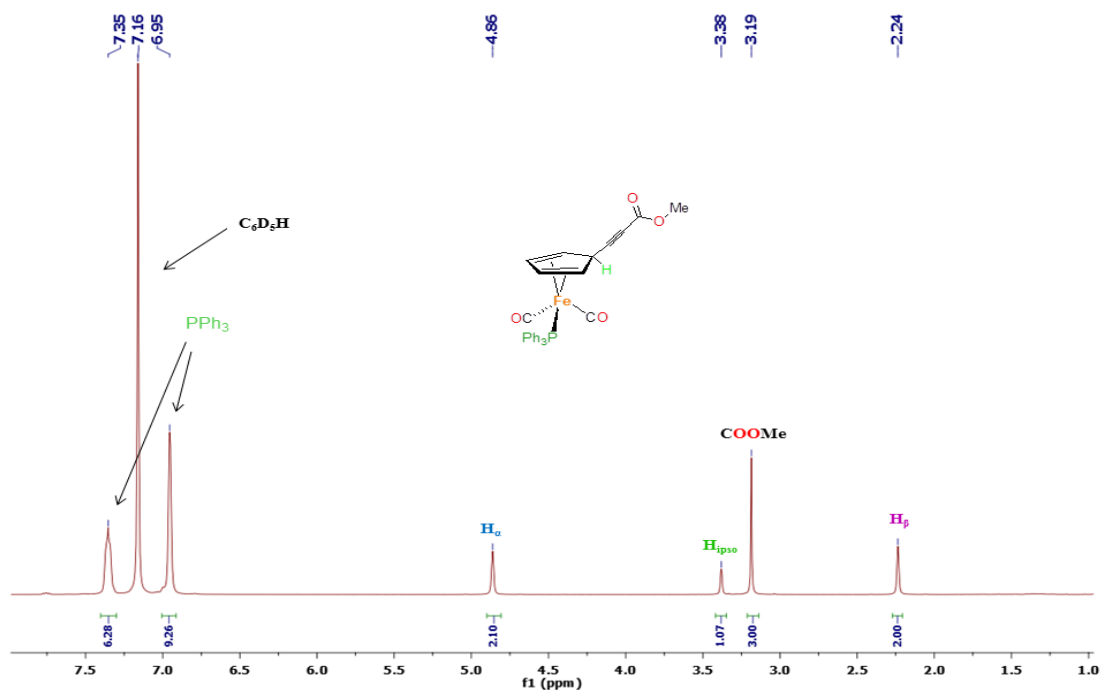


Figura 3.22. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ **6** después de 2 semanas en disolución (500 MHz, C_6D_6).

Posteriormente, el compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) en disolución de benceno se sometió a calentamiento con ayuda de un baño de aceite a 70°C por 24 horas. Sin embargo, después de este tiempo el análisis por RMN de ^1H (Figura 3.23) no mostró cambio alguno en la especie y en el espectro de RMN de ^{31}P sólo una señal en 71.91 ppm es observada, confirmando la presencia de sólo una especie organometálica en disolución (Figura 3.24).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

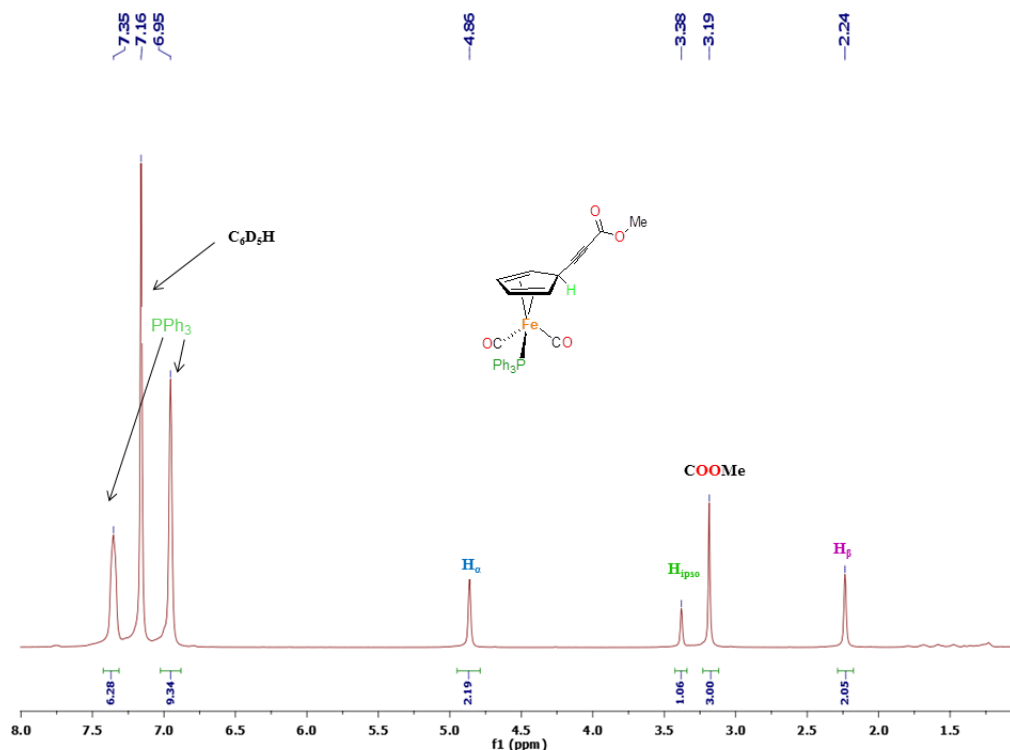


Figura 3.23. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, C_6D_6) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) después de 24 horas a 70 °C.

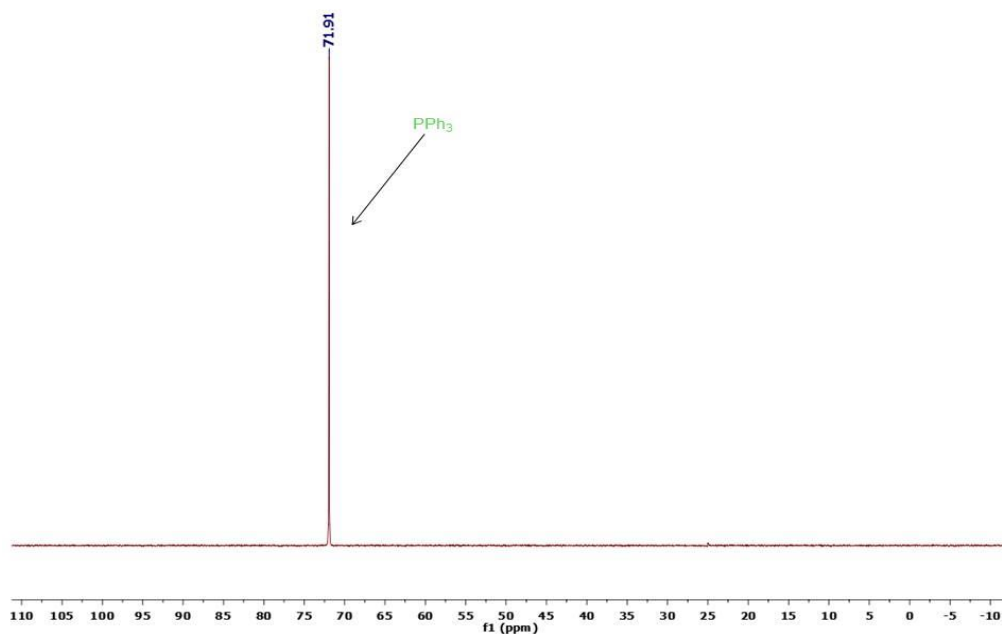


Figura 3.24. Espectro de RMN de ^{31}P (202 MHz, C_6D_6) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) después de 24 horas a 70 °C.

Por último, para comprobar hasta que temperatura en disolución el compuesto **6** es estable se disolvió en tolueno deuterado (Figura 3.25) y se calentó a 108 °C con ayuda de un baño de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

aceite por 1 hora sin observar la aparición de nuevas señales en el espectro de RMN de ^1H y posteriormente se dejó a esta temperatura por 24 horas en donde el análisis de RMN de ^1H reveló la disminución de intensidad en las señales del compuesto **6** y la aparición de nuevas señales en 7.70, 4.09, 3.99, 3.94, 3.39 y 3.35 ppm que no fueron identificadas (Figura 3.26).

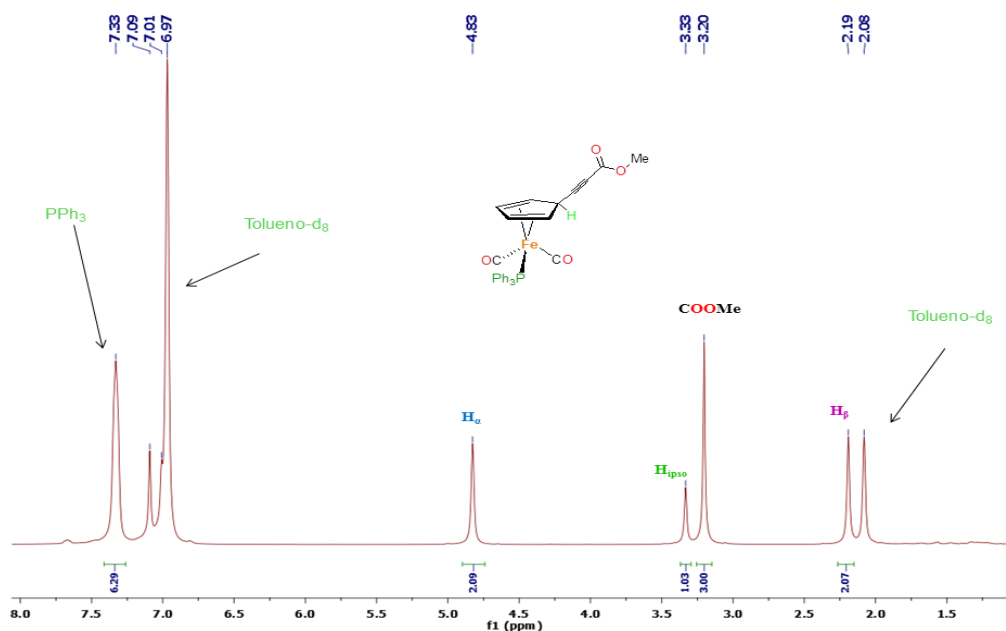


Figura 3.25. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, tolueno-d_8) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**).

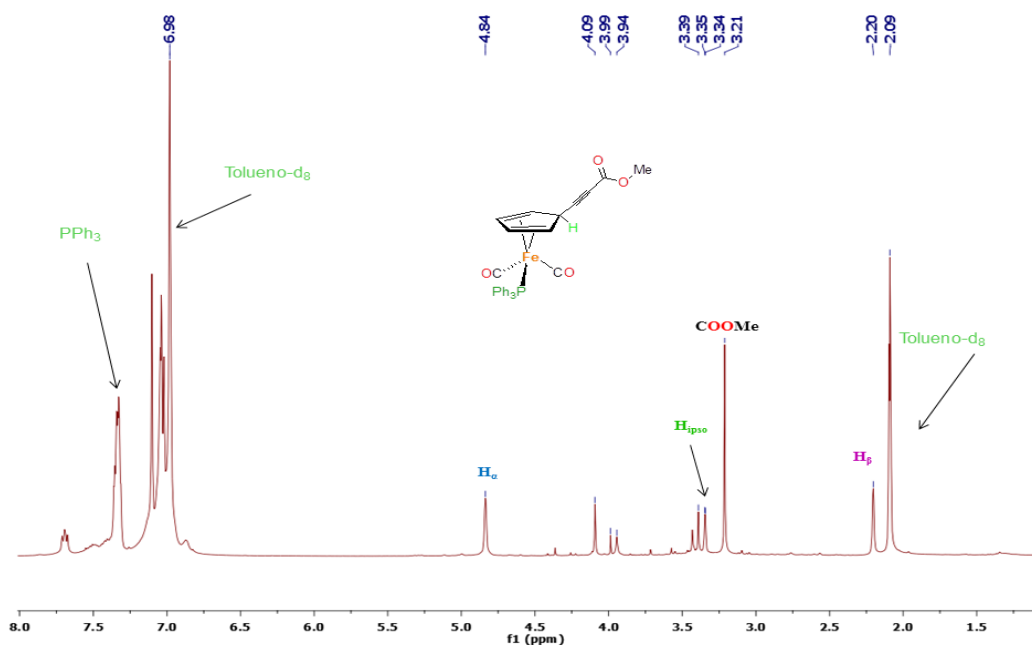


Figura 3.26. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, tolueno-d_8) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) después de 24 horas a 108°C .

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Adicionalmente, al observar un posible carácter ácido del hidrógeno *ipso* del ciclopentadieno en el compuesto **6**, dado que está en posición α a un enlace triple y a dos dobles enlaces, se pensó que este podría ser fácilmente extraído con ayuda de una base y con ello regresar la aromaticidad al anillo ciclopentadienilo. Sin embargo, al tratar una disolución del compuesto **6** en benceno deuterado con trietilamina a temperatura ambiente por 24 horas no se observó la transformación de **6**, ya que el espectro de RMN de ^1H correspondiente solo muestra las señales características del compuesto **6** y las señales correspondientes al CH_3 y CH_2 de la trietilamina en 0.97 ppm (triplete) y 2.4 ppm (cuarteto), respectivamente (Figura 3.27).

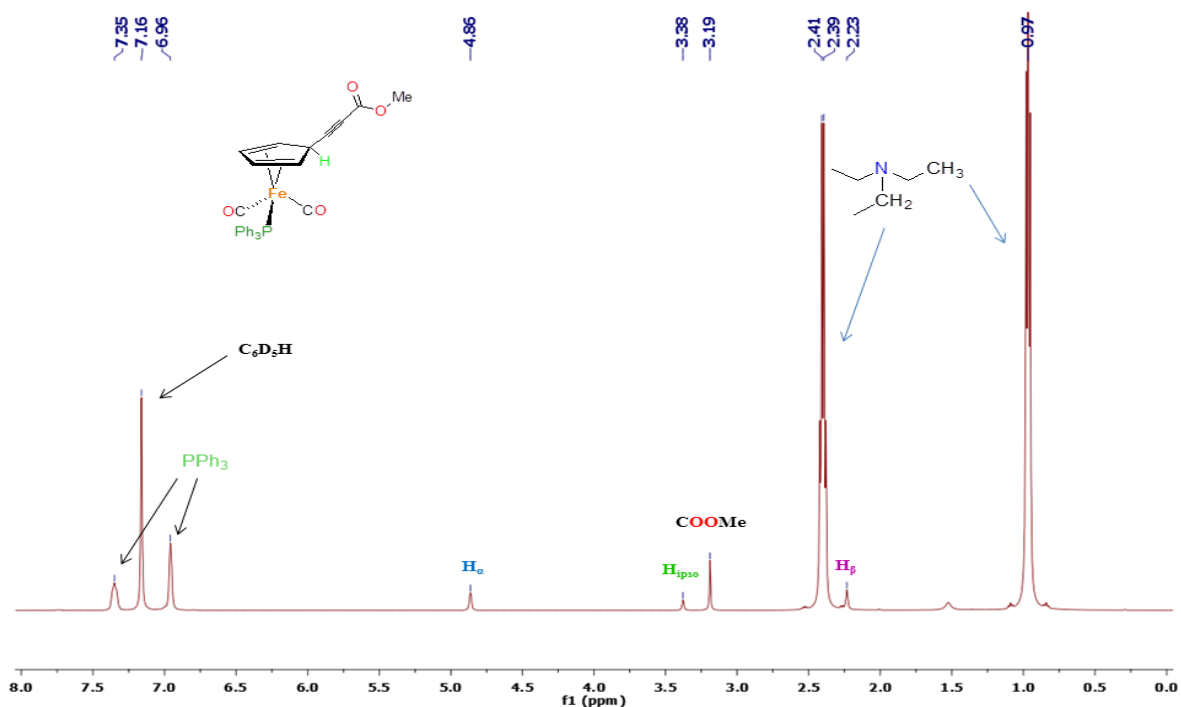


Figura 3.27. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) después de 24 horas con NEt_3 .

Por otra parte, la cristalización del compuesto **6** se logró mediante el método de difusión indirecta en un sistema tolueno-pentano, lo que permitió obtener monocristales adecuados para el estudio de difracción de rayos-X y con ello la determinación de la estructura molecular. La estructura encontrada mediante los estudios de difracción de rayos-X del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) corrobora la formulación propuesta con base en los resultados de la espectrometría de masas EI^+ , espectroscopia IR y de Resonancia Magnética Nuclear.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar en la (Figura 3.28), el compuesto **6** es una especie de hierro(0) de 18 electrones con 4 ligantes neutros que completan la esfera de coordinación del átomo de hierro donde el ligante ciclopentadieno se encuentra coordinado al átomo metálico hapto 4, confirmado así que el alquino se adicionó al ciclopentadienilo y no al CO metálico como se había propuesto inicialmente. Los datos de colección y refinamiento de esta estructura se presentan en el apéndice y las distancias y ángulos de enlace seleccionados en la tabla 3.8.

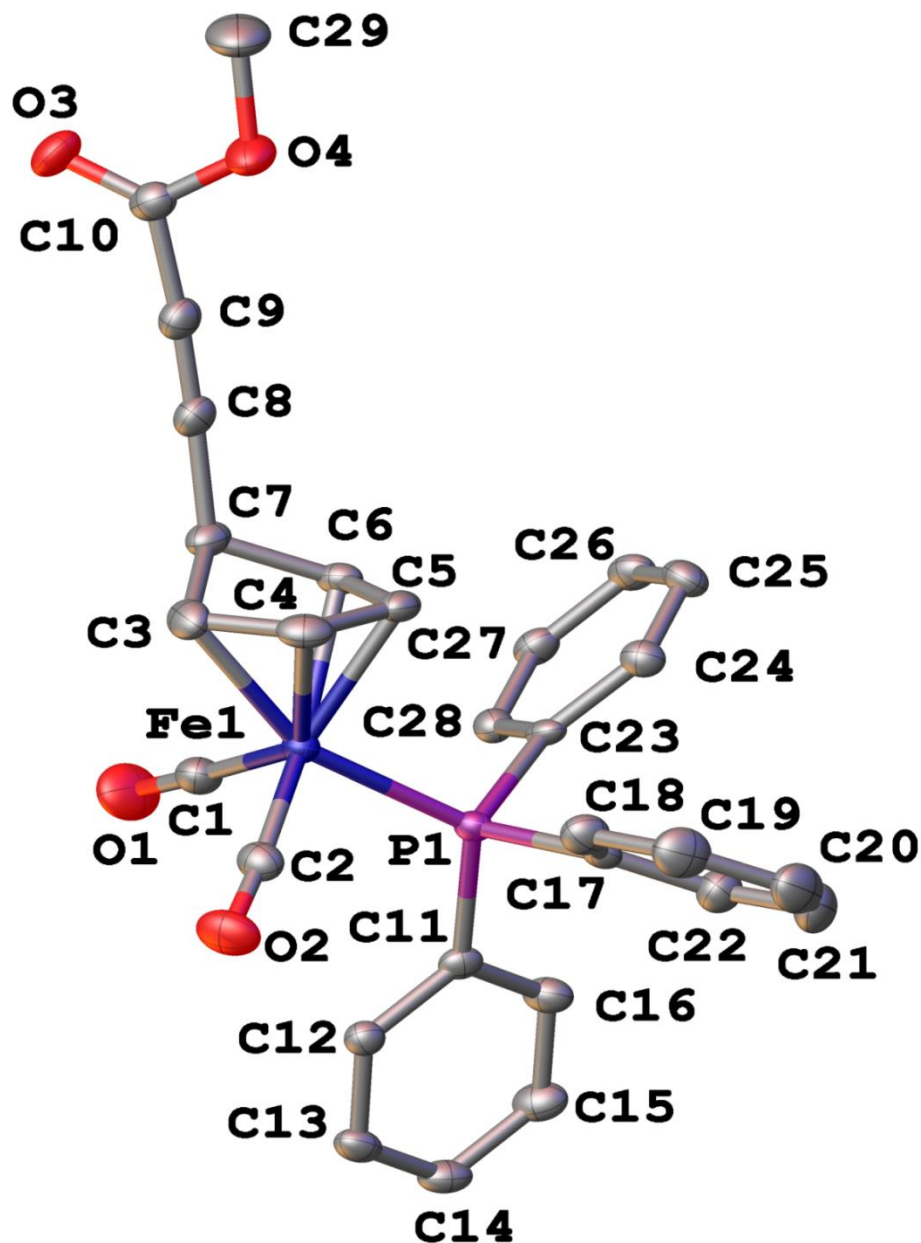


Figura 3.28. Estructura de rayos X de $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.8. Longitudes y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **6**.

Longitudes de enlace [Å]					
C1-O1	1.151(4)	C7-C8	1.485(4)	Fe1-C1	1.770(3)
C2-O2	1.150(4)	C8-C9	1.195(4)	Fe1-C2	1.769(3)
C3-C4	1.423(4)	C9-C10	1.448(4)	Fe1-C3	2.094(3)
C4-C5	1.405(4)	C10-O3	1.199(4)	Fe1-C4	2.047(3)
C5-C6	1.427(4)	C10-O4	1.330(4)	Fe1-C5	2.047(3)
C3-C7	1.513(4)	O4-C29	1.447(4)	Fe1-C6	2.103(3)
C6-C7	1.511(4)	Fe1-P1	2.2174(8)	Fe1-Centroide	1.7203(14)
Ángulos de enlace [°]					
C3-C4-C5	109.1(3)	Fe1-C1-O1	177.0(3)	C2-Fe1-C4	92.83(12)
C6-C5-C4	106.9(2)	Fe1-C2-O2	176.2(3)	C2-Fe1-C3	98.67(13)
C8-C7-C3	113.8(2)	C3-Fe1-P1	157.27(8)	C1-Fe1-C3	95.20(13)
C8-C7-C6	115.8(2)	C4-Fe1-P1	122.11(9)	P1-Fe1-C2	96.14(10)
C9-C8-C7	177.1(3)	C5-Fe1-P1	90.76(8)	P1-Fe1-C1	99.20(10)
C9-C10-O3	124.7(3)	C6-Fe1-P1	96.86(8)	C1-Fe1-C2	99.67(13)

De la estructura es claro notar la pérdida de la aromaticidad del anillo ciclopentadienilo por la formación del nuevo enlace C-C con el alquino entrante sobre el carbono C7 ya que este último se encuentra a 21° fuera del plano del anillo. Por otra parte, las distancias de enlace C-C de 1.423(4) Å [C3-C4], 1.405(4) Å [C4-C5], 1.427(4) Å [C5-C6] se encuentran en un arreglo largo-corto-largo característico de un sistema metalociclopenteno. Sin embargo, las distancias del metal central con los carbonos terminales son considerablemente más largas [2.094(3) Å Fe1-C3 y 2.103(3) Å Fe1-C6] que las distancias del metal a los carbonos internos [2.047(3) Å Fe1-C4 y 2.047(3) Å Fe1-C5] en un arreglo largo-corto-corto-largo típico de un complejo π , lo que indica una importante participación de las dos estructuras resonantes conocidas para el sistema butadieno-metal en el compuesto **6** (Figura 3.29). Este arreglo es similar con lo previamente reportado por Liu y Luh para las estructuras cristalinas de los compuestos $[(\eta^4\text{-}n\text{BuC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^{[22]}$ y $[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{Me})]^{[23]}$ los cuales muestran el mismo patrón de longitudes de enlace mientras que en la estructura $[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu, \kappa^1 P: \kappa^1 P\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^{[23]}$ se tiene una deslocalización más homogénea para los carbonos del dieno con una distancia promedio C-C de 1.409 Å. Adicionalmente, la distancia del centroide formado por los carbonos C3, C4, C5 y C6 del ciclopentadieno al átomo de hierro es de 1.7203(14) Å ligeramente más corta comparada con la del centroide del Cp-Fe en el compuesto **4** de 1.72399(7) Å.^[34]

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

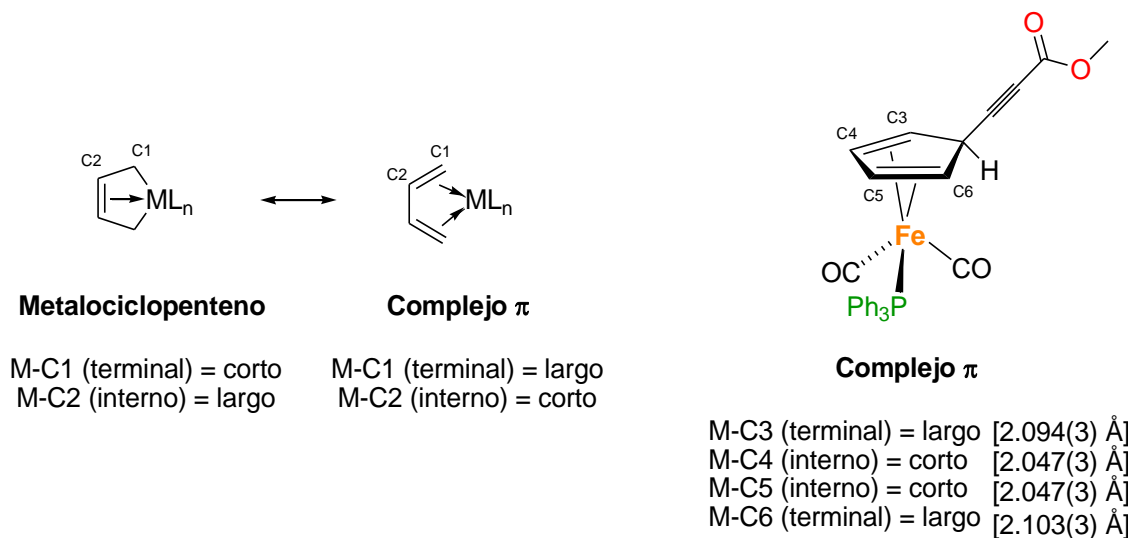


Figura 3.29. Distancias de enlace M-C en las estructuras resonantes metalociclopenteno y complejo π de un sistema butadieno-metal (izquierda) y en el compuesto **6** (derecha).

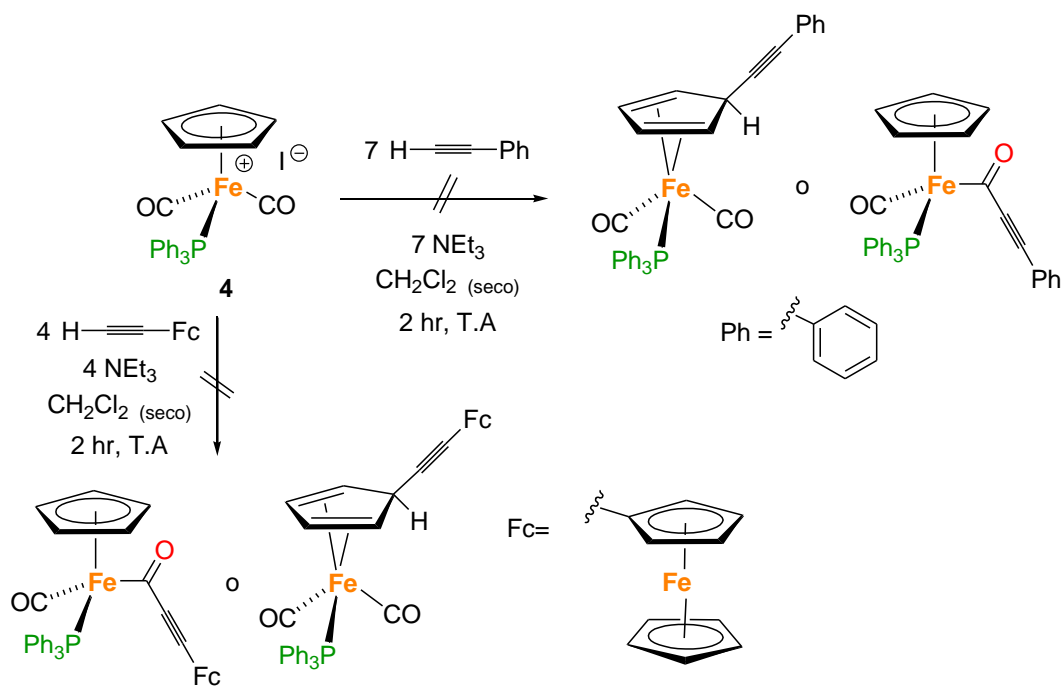
Cabe señalar que distancias de enlace C3-C7 [1.513(4) Å] y C6-C7 [1.511(4) Å] son más largas comparadas con el resto de las distancias C-C del anillo, típicas para enlaces sencillos. Así también las distancias C8-C9 [1.195(4) Å, C≡C], C10-O3 [1.199(4) Å, C=O] y C10-O4 [1.330(4) Å, C-O] se ajustan con estos fragmentos orgánicos.

Por otra parte, el ángulo de enlace de [C9-C8-C7] es muy cercano a un ángulo llano siendo este de 177.1 (3)°. Se puede observar además que el ángulo de enlace [C8-C7-C6] es similar al ángulo de [C8-C7-C3] con valores de 115.8 (2)° y 113.8 (2)°, respectivamente, más abiertos con respecto al ángulo idealizado del 109.5° para un carbono con hibridación sp^3 . Por su parte, también los ángulos de enlace [O1-C1-Fe1] de 177.0 (3)° y [O2-C2-Fe1] de 176.2 (3)° prácticamente forman ángulos llanos. Adicionalmente el ángulo [C1-Fe1-C3] de 95.20 (13)° es mucho menor al ángulo [C1-Fe1-C4] de 135.21 (13)° mientras que los ángulos análogos [C2-Fe1-C3] y [C2-Fe1-C4] con valor de 98.67 (13)° y 92.83 (12)° son similares. Adicionalmente, se observa que los ángulos de enlace [C3-Fe1-P1] de 157.27 (8)° y [C4-Fe1-P1] de 122.11 (9)° son mayores comparados con los ángulos análogos [C6-Fe1-P1] de 96.86 (8)° y [C5-Fe1-P1] de 90.76 (8)°.

Continuando con el estudio de reactividad del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) se llevó a cabo su reacción con 7 equivalentes de fenilacetileno y con 4 equivalentes de ferrocenilacetileno siguiendo el mismo procedimiento experimental empleado antes para el metilpropiolato. Cabe mencionar que en el caso del ferrocenilacetileno se usaron 4

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

equivalentes ya que es un polvo y es fácil su manipulación aun con cantidades muy pequeñas. Sin embargo, en esta ocasión no se obtienen las especies hapto 4 análogas a $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) y tampoco se tuvo evidencia de la obtención de los compuestos acilo esperados, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COC}\equiv\text{CR})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{Fc}$) (Esquema 3.19).



Esquema 3.19

Para ambas reacciones cuando se dio por terminada la reacción después de 2 horas y se evaporó el disolvente resultando un sólido de color verde café el cual se extrajo con benceno desgasificado obteniendo una disolución verde, para el caso de la reacción con fenilacetileno, y verde-naranja, para cuando se usó el ferrocenilacetileno, dejando en ambos casos un sólido insoluble de coloración marrón como residuo. El análisis en el IR de la parte insoluble en benceno muestra bandas con los mismos números de onda de los carbonilos metálicos del compuesto **4** empleado como materia prima en las reacciones de fenilacetileno y ferrocenilacetileno. De esta manera el compuesto **4** fue recuperado en un 81% de la reacción con fenilacetileno y en un 84% de la reacción con ferrocenilacetileno, mientras que el color marrón puede asociarse con una posible descomposición parcial de **4**, aunque sus espectros en el IR se ajustan perfectamente con la materia prima pura (Figura 3.30).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

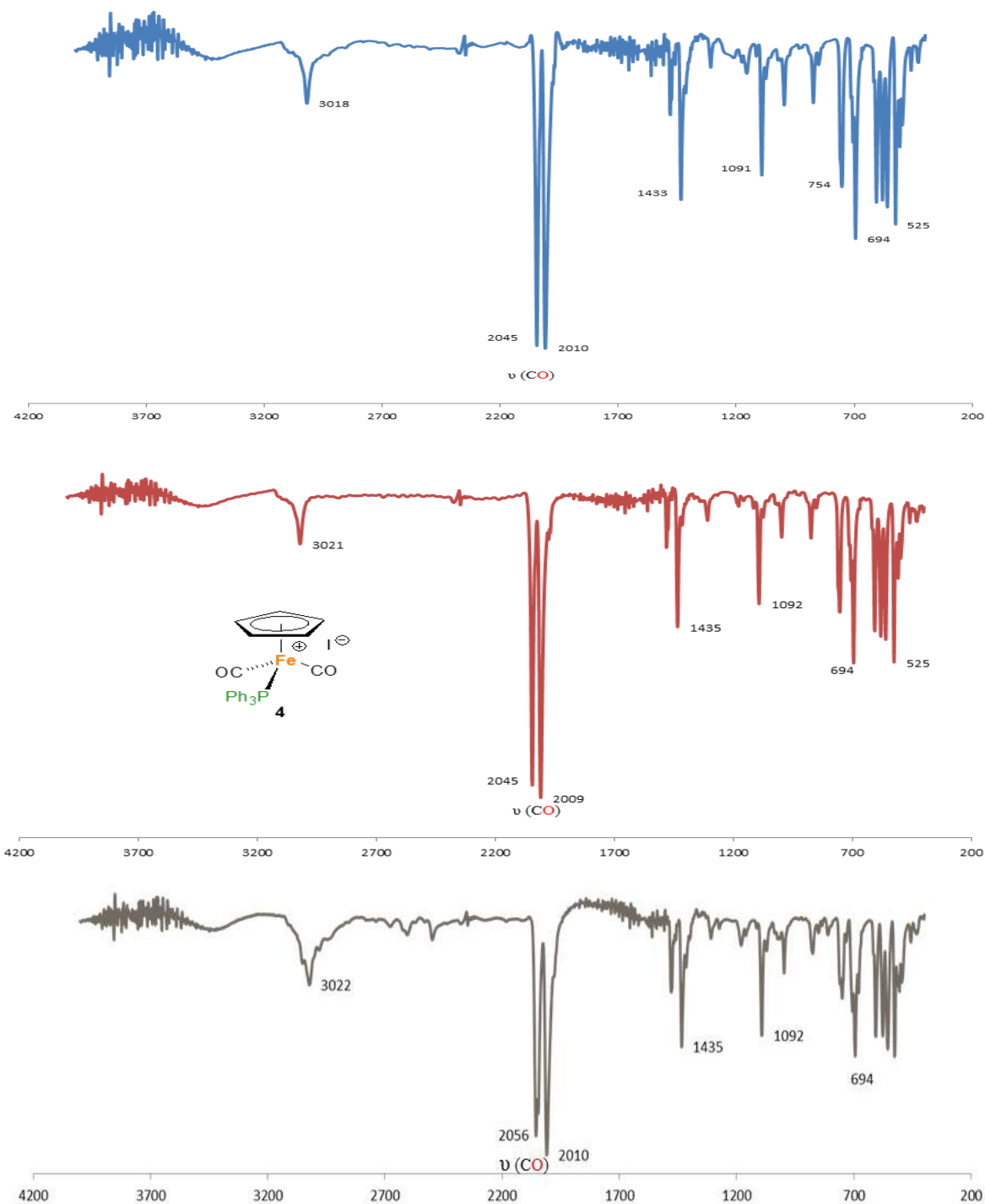
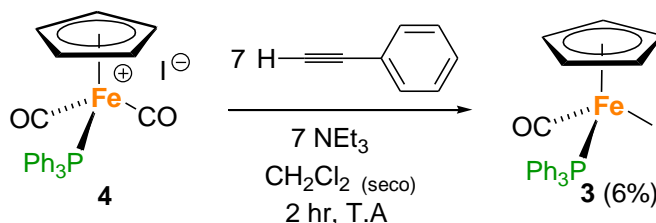


Figura 3.30. Comparación del espectro en el IR (cm^{-1}) de **4** (centro) con los espectros de IR en KBr del sólido marrón obtenido de la reacción con fenilacetileno (superior) y ferrocenilacetileno (inferior).

Por otro lado, la parte soluble en benceno de color verde obtenida de la reacción con el fenilacetileno se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno en un embudo de vidrio sinterizado (Fritz) y se lava con benceno hasta que no hay coloración en el disolvente.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

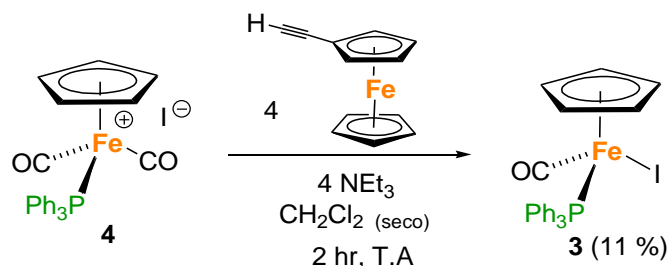
Posteriormente, se evapora el disolvente y el residuo obtenido de color verde se purifica por cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano 2:1. Se recupera una fracción de color verde y se evapora a sequedad obteniendo un sólido el cual se analizó en el IR en pastilla de KBr mostrando una banda fuerte de estiramiento del enlace C-O del carbonilo metálico en 1935 cm^{-1} , además de otras bandas de baja y mediana intensidad, las cuales corresponden con el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) obtenido previamente (*vide supra*). El espectro de RMN de ^1H y ^{31}P correspondientes también confirman esta asignación y el compuesto **3** es obtenido en 6% de rendimiento (Esquema 3.20).



Finalmente, la parte soluble en benceno de color verde-naranja obtenida de la reacción con el ferrocenilacetileno (Esquema 3.21) se filtra en un Fritz como se describió anteriormente y la disolución resultante se evapora a sequedad consiguiendo un sólido aceitoso de coloración verde-naranja. Este residuo se purificó por cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano 1:1. En esta ocasión se colectaron dos fracciones, la primera de color naranja-amarilla y la segunda de color verde. Ambas fracciones se evaporaron a sequedad y mediante el análisis en el IR se logró concluir que el producto obtenido en la fracción 1 es ferrocenilacetileno que no reaccionó ya que la banda en 2014 cm^{-1} , característica del triple enlace carbono-carbono, es observada además de que del resto de las bandas en el espectro corresponden con el espectro del compuesto puro. De igual manera, del espectro en el IR de la fracción 2 se concluye que se trata del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) el cual es obteniendo en 11 % de rendimiento y corresponde con el IR del compuesto puro previamente asilado (*vide supra*). Con base en estos resultados también se propone que la obtención del compuesto **3**, en ambas reacciones, es debida a la radiación de luz visible (natural y/o artificial) que provoca la eliminación de una molécula de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CO en el compuesto **4** generando un compuesto coordinadamente insaturado de hierro el cual posteriormente coordina el átomo de yodo que actuaba como contraión.



Esquema 3.21

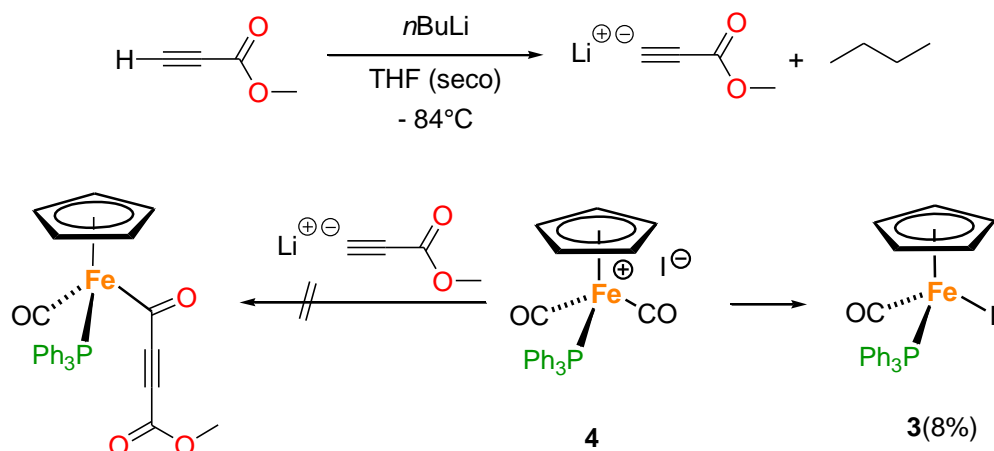
3.4 Reacciones del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) con acetiluros de litio.

3.4.1 Intento de reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) con metil acetiluro(carboxilato) de litio.

Dado que los resultados obtenidos anteriormente para obtener acilos de hierro del tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COC}\equiv\text{C-R})]$ no fueron satisfactorios, se decidió someter al compuesto **4** frente a nucleófilos más fuertes como acetiluros de litio, con la finalidad de que estos pudieran llevar a cabo el ataque nucleofílico al carbonilo metálico y generar los compuestos acilo correspondientes. Para este tipo de reacciones utilizamos THF seco y desgasificado y el equipo de vidrio fue ensamblado en caliente y enfriado a vacío para reducir al máximo la entrada de agua a la reacción.

En primer lugar se hizo reaccionar el metilpropiolato con el compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) para ello se disolvió 1 equivalente de metilpropiolato en THF seco y desgasificado, posteriormente el matraz con la disolución se colocó dentro de un baño frío a -84°C (acetato de etilo/ N_2 líquido).^[35] Enseguida se adiciona *n*-butillitio bajo atmósfera de nitrógeno y la disolución se deja en agitación por 20 minutos, transcurrido este tiempo la disolución resultante se adiciona vía cánula a otro matraz Schlenk que contiene 1 equivalente de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) en THF seco y desgasificado también a -84°C (Esquema 3.22). La mezcla se dejó en agitación por 1 hora hasta alcanzar la temperatura ambiente y a esta temperatura 3 horas más. Después de este tiempo se observó la formación de una disolución rojo oscura la cual se evaporó a sequedad obteniendo un residuo del mismo color.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Esquema 3.22

Enseguida se hicieron extracciones, con benceno desgasificado y la disolución resultante se filtró en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno empleando un matraz con vidrio sinterizado (Fritz) y se lavó hasta que no hay coloración en el disolvente, finalmente, la disolución se llevó a sequedad para obtener un sólido verde que corresponde con el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) con un rendimiento de 8 %, de acuerdo con el análisis de IR donde observamos la banda característica a 1936 cm^{-1} del carbonilo metálico y por RMN de ^{31}P una señal a 68.37 ppm que corresponde al desplazamiento característico de este compuesto (Figura 3.31). El polvo café claro insoluble en benceno corresponde a la materia prima **4** que no reaccionó, de acuerdo con el análisis en el IR ya que se observan las bandas características a 2045 y 2010 cm^{-1} del carbonilo metálico (Figura 3.32), la cual se recuperó en aproximadamente el 86%.

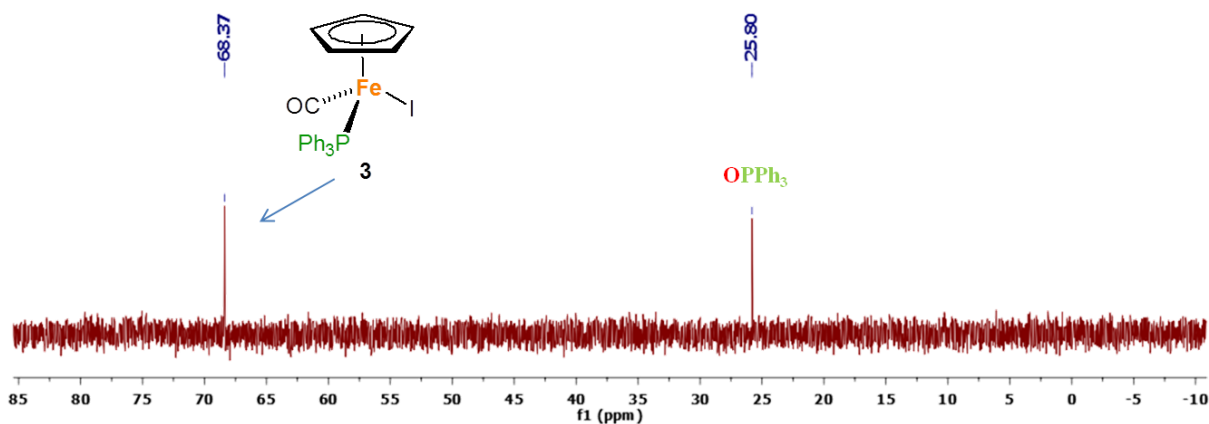


Figura 3.31. Espectro de RMN de ^{31}P (202 MHz, C_6D_6) del producto extraído con benceno.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

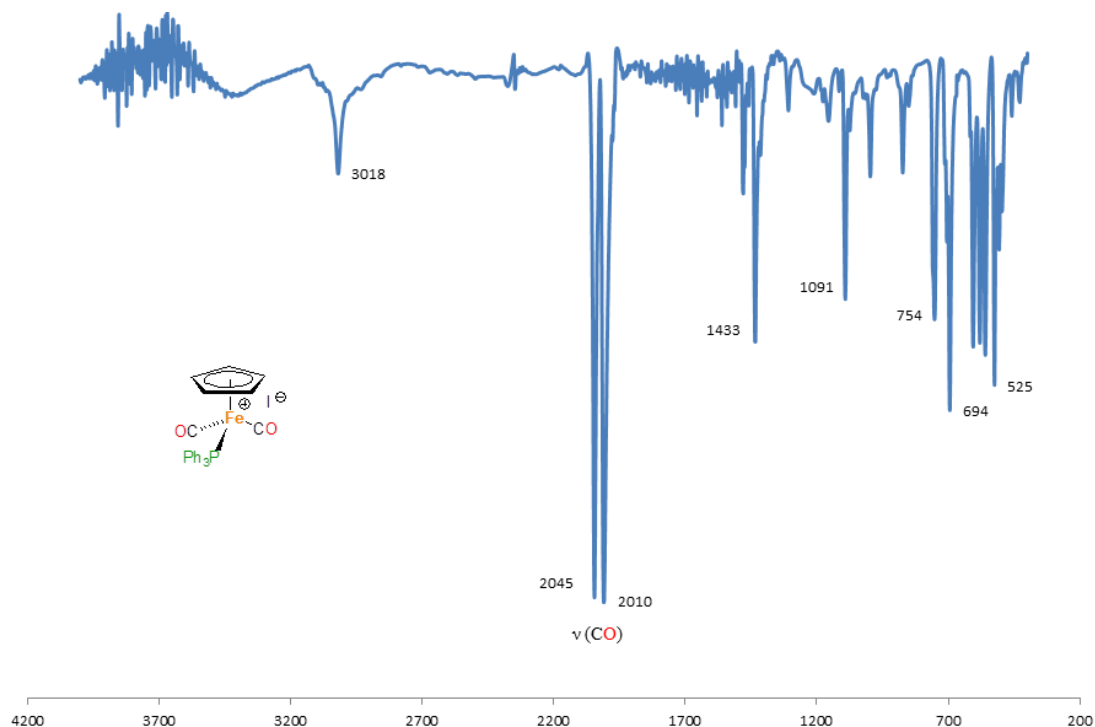


Figura 3.32. Espectro de IR (cm^{-1}) en KBr del sólido marrón insoluble en benceno.

Estos resultados contrastan con lo reportado por Liu y Luh^[22] quienes al llevar a cabo la reacción de los compuestos medio sándwich $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con RLi ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, s\text{Bu}, \text{Ph}$) en THF a -78°C en presencia de PPh_3 generan los acilos esperados $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COR})]$ aunque en bajos rendimientos además de una mezcla de los compuestos: $[(\eta^4\text{-RC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ y trazas de los compuestos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{X}]$. Cabe señalar que Liu y colaboradores proponen que los compuestos catiónicos intermediarios son $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$, análogos al compuesto **4**. Sin embargo, la adición del acetiluro derivado del metilpropiolato a la suspensión del compuesto **4** en THF a baja temperatura no conduce al compuesto acilo o al compuesto hapto **4** $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) esperados y solo se pudo recuperar materia prima y al compuesto neutro **3** con un 8% de rendimiento.

3.4.2 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) frente al fenilacetiluro de litio.

Con base en los resultados obtenidos al utilizar metilpropiolato se decidió continuar con el estudio haciendo reaccionar el compuesto **4** frente a fenilacetiluro de litio con la finalidad de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La primera fracción colectada de color naranja-amarillo presentó un $R_F = 0.9$, pero su análisis por RMN de ^{31}P muestra la presencia de una especie organometálica $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) con un desplazamiento en 72.62 ppm, además de óxido de trifenilfosfina en 25.02 ppm y una gran cantidad de trifenilfosfina libre identificada en -5.48 ppm en una proporción 4:1:16, respectivamente. Mientras que en RMN de ^1H se observan solo señales anchas correspondientes con **7** además de las señales propias de THF y CH_2Cl_2 . Posteriormente, esta fracción 1 se purificó nuevamente por cromatografía en columna usando gel de sílice como soporte y hexano como eluyente obteniendo a $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) puro en un rendimiento de 3%. Una vez que fue aislado el compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) se llevó a cabo su caracterización por espectroscopia en el IR, Espectrometría de Masas, Resonancia Magnética Multinuclear y Difracción de Rayos X.

Dado el bajo rendimiento del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**), el análisis por espectroscopia en el IR se llevó a cabo por Espectroscopia en Infrarrojo/ATR (Attenuated total reflection). Ésta última es una técnica de muestreo utilizada en el IR que permite analizar la muestra directamente en estado líquido o sólido sin preparación adicional. Sin embargo, en el espectro obtenido no se observa la banda característica del alquino ($\text{C}\equiv\text{C}$) esperada aproximadamente entre 2260 y 2100 cm^{-1} (Figura 3.33).

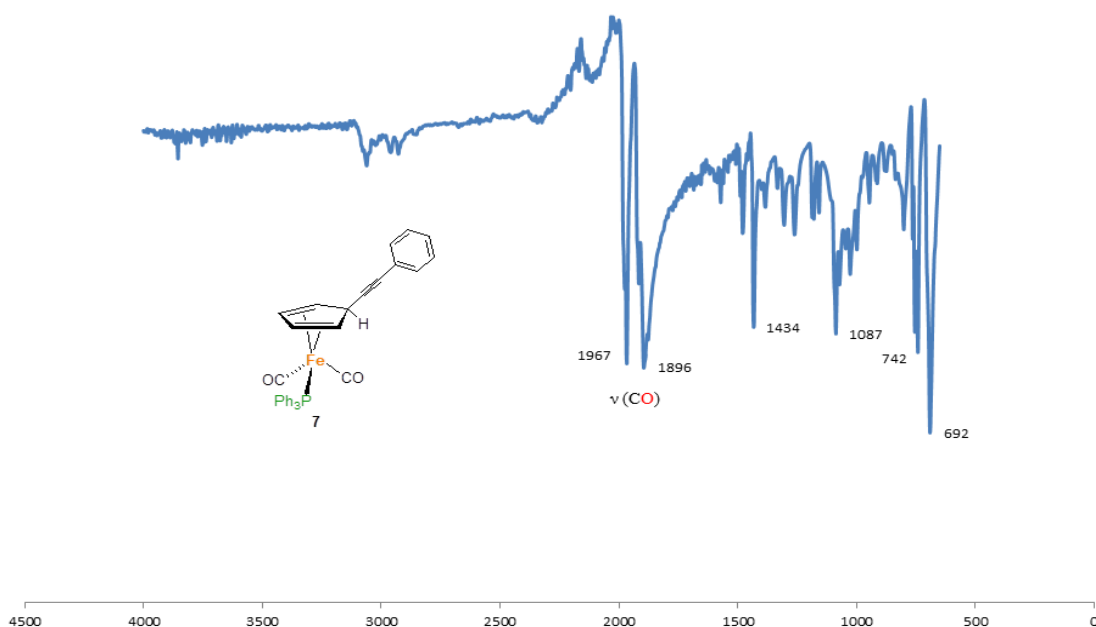


Figura 3.33. Espectro de IR/ATR (cm^{-1}) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La falta de la banda de estiramiento $C\equiv C$ es observada en espectros de alquinos simétricos o cuando ambos sustituyentes en el alquino son similares en masa o bien producen efectos inductivos y de resonancia similares en la molécula.^[36] Por otro lado, en la zona de grupos funcionales ($1600 - 2200\text{ cm}^{-1}$) sólo se observan dos bandas intensas en 1967 y 1896 cm^{-1} las cuales corresponden a las señales típicas de carbonilos metálicos y son muy parecidas a las bandas encontradas en el compuesto análogo $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3))] (6)$ en 1909 y 1913 cm^{-1} , respectivamente.

El espectro de masas del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3))] (7)$ se obtuvo por impacto electrónico. Cabe señalar que el espectro de masas solo muestra el ión de la especie donde se perdieron dos ligandos carbonilos con una relación m/z de 484 , además del pico base con una relación m/z de 277 donde se pierde trifenilfosfina y un hidrógeno por lo que ambos fragmentos corroboran la estructura de la molécula (Figura 3.34). En la tabla 3.9 se presentan los fragmentos observados experimentalmente.

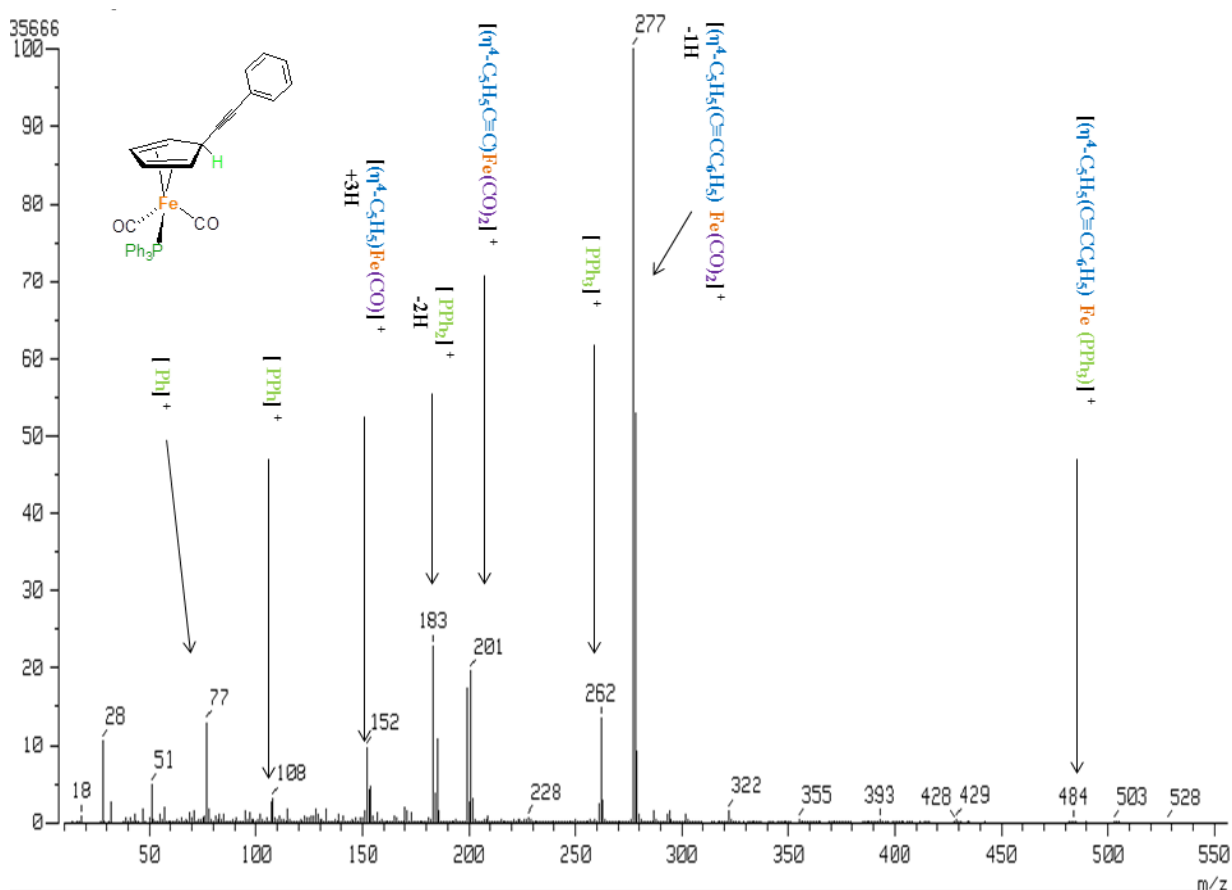


Figura 3.34. Espectro de masas EI del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3))] (7)$.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.9. MS-IE del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**).

Ion observado	m/z	%	Fracción molecular perdida
$[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{PPh}_3))^+$	484	1%	- 2CO
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2)^+$	277	100%	- PPh ₃ - H
$[\text{PPh}_3]^+$	262	14%	- $(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$
$[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$	201	19%	- C ₆ H ₅ - PPh ₃
$[\text{PPh}_2\text{-2H}]^+$	183	24%	- $(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Ph}$
$[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\text{-3H}]^+$	152	11%	- C≡CC ₆ H ₅ - CO - PPh ₃
$[\text{PPh}]^+$	108	3%	- $(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Ph}_2$
$[\text{Ph}]^+$	77	13%	- $(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_2$

Posteriormente, el producto **7** puro se analizó además por RMN de ¹H, ³¹P, ¹³C{¹H} y se llevaron a cabo experimentos de RMN en 2D para su completa caracterización.

En el espectro de RMN de ¹H a 500 MHz en C₆D₆ del compuesto **7** (Figura 3.35) encontramos tres señales correspondientes para cada uno de los hidrógenos del anillo ciclopentadieno en 2.58, 3.83 y 5.08 ppm que integran para 2, 1 y 2, respectivamente. Las señales fueron asignadas inequívocamente con ayuda de los espectros de dos dimensiones. La señal con desplazamiento en 2.58 ppm se asigna a los hidrógenos que se encuentran en la posición α al sustituyente en anillo ciclopentadieno, la señal en 3.83 ppm corresponde a la señal del hidrógeno *ipso* del ciclopentadieno y la señal en 5.08 ppm corresponde a los hidrógenos que se encuentran en la posición β al sustituyente en el anillo del ciclopentadieno. Adicionalmente, es posible observar las señales multipletes en los desplazamientos 6.90 y 7.34 ppm que corresponden a los hidrógenos del fenilo unido al triple enlace (con integrales de 3 y 2 hidrógenos, respectivamente) y así como los hidrógenos de los anillos aromáticos de trifenilfosfina coordinada a hierro en 6.95 y 7.43 ppm (con integrales de 9 y 6 hidrógenos, respectivamente), indicando que las señales para los hidrógenos en las posiciones *orto* y *para* del anillo aromático están traslapadas. Esto puede ser corroborado mediante el espectro COSY-DQF ya que existe una correlación entre el hidrógeno *ipso* en 3.83 ppm con los hidrógenos α en 2.59 ppm a tres enlaces y a su vez los hidrógenos α correlacionan con los hidrógenos β en 5.07 ppm también a tres enlaces, pero los hidrógenos β no correlacionan con el hidrógeno *ipso* ya que se encuentran más alejados uno del otro (Figura 3.36).

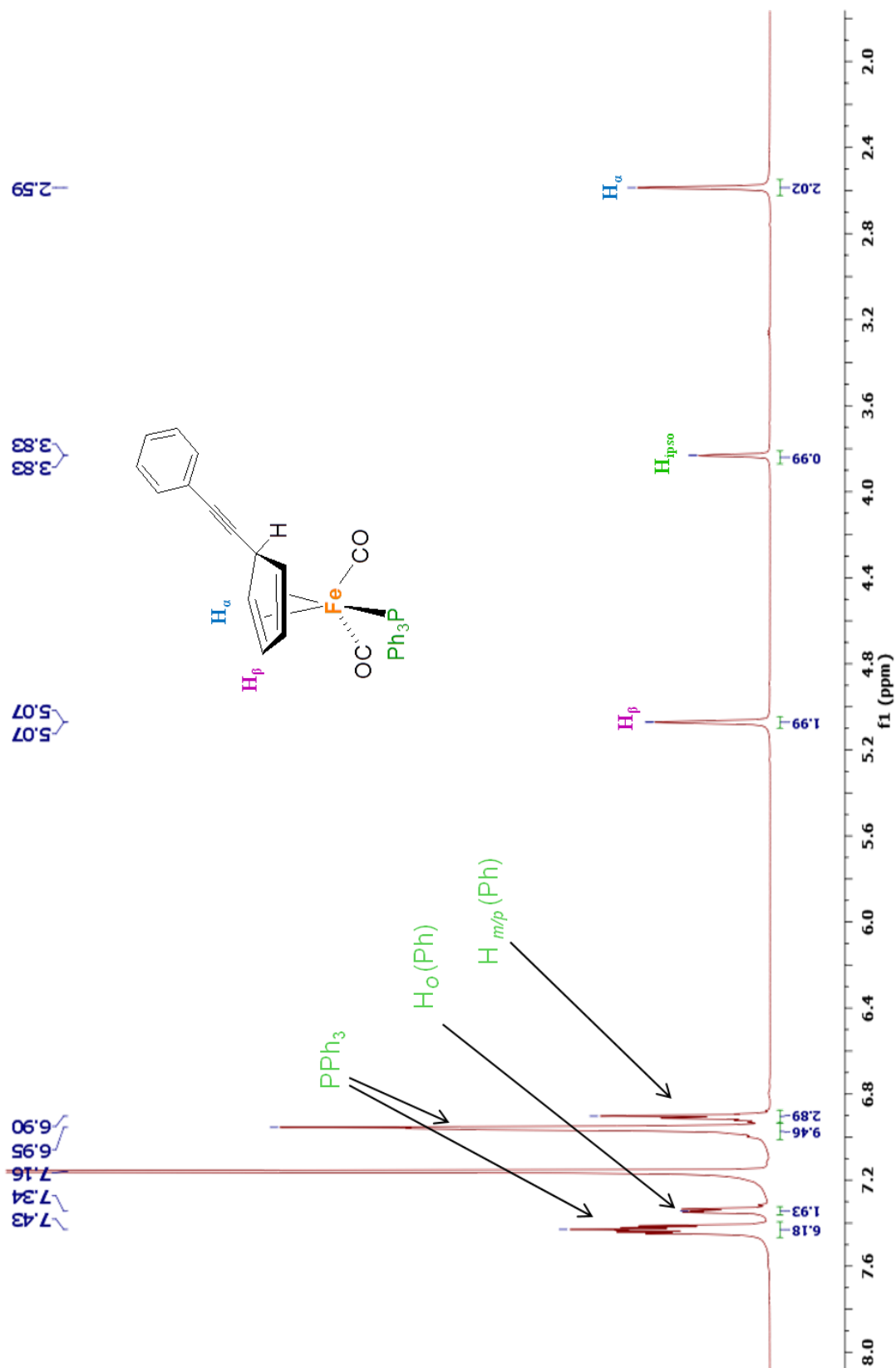


Figura 3.35. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz en C_6D_6 del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (7).

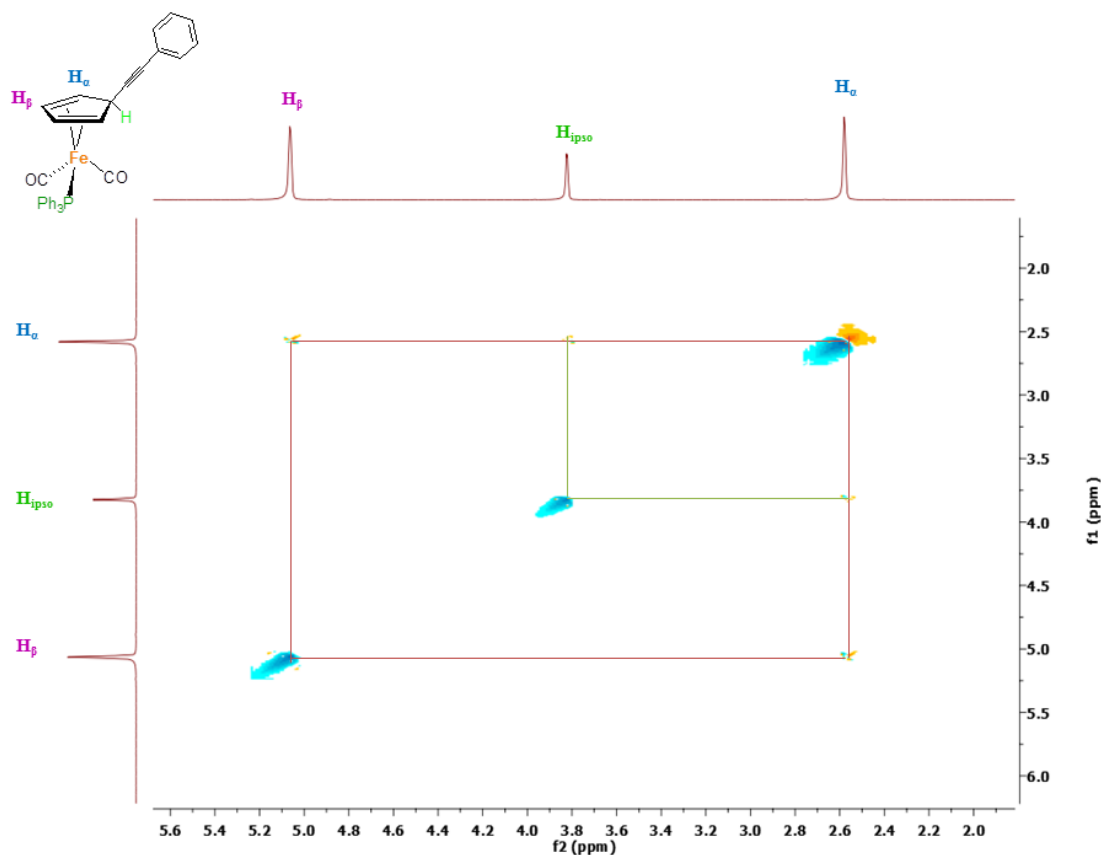


Figura 3.36. Espectro de COSY (^1H - ^1H) (500 MHz, C_6D_6) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**).

Por otro lado, en el espectro de RMN de ^{31}P observamos la presencia de una señal que corresponde al átomo de fósforo de la trifenilfosfina coordinada a hierro en un desplazamiento de 72.63 ppm, y se corrobora así la presencia de una sola especie química (Figura 3.37). Cabe señalar que el desplazamiento químico en el compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) para la trifenilfosfina es muy similar al valor encontrado para el compuesto análogo $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) de 71.91 ppm.

En el espectro de RMN de ^{13}C APT a 125 MHz en C_6D_6 del compuesto **7** (Figura 3.38) se observan las siguientes señales: en 45.01 ppm, 53.06 ppm y 83.17 ppm las señales de los carbonos *ipso*, α y β del ciclopentadieno, respectivamente; en los desplazamientos de 76.93 ppm el carbono del alquino enlazado a fenilo y en 95.12 ppm la señal correspondiente al carbono del alquino enlazado a ciclopentadieno con una $^4J_{\text{C,P}} = 6.3$ Hz; en los desplazamientos de 124.56, 127.64, 128.39, 131.93 ppm las señales correspondientes a los carbonos *ipso*, *meta*,

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

para y *orto* del anillo aromático del fenilo enlazado al alquino; así mismo encontramos las señales dobletes (debido su acoplamiento con ^{31}P) correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina coordinada a hierro con desplazamientos de 128.54, 129.93, 133.24, 136.34 ppm que corresponden a los carbonos *orto*, *para*, *meta*, e *ipso*, respectivamente (Figura 3.39).

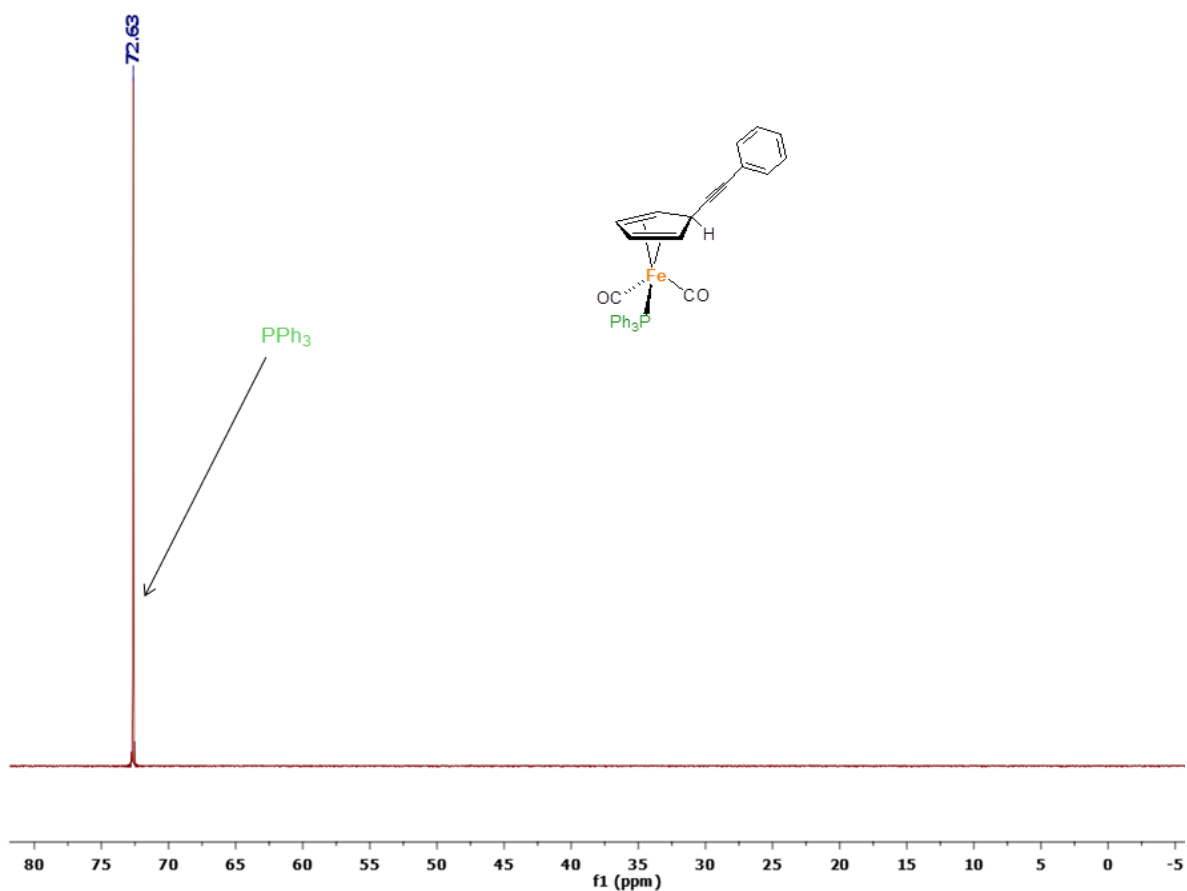


Figura 3.37. Espectro de RMN de ^{31}P (202 MHz, C_6D_6) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (7).

Cabe señalar que esta asignación se llevó a cabo con base en el valor de las constantes de acoplamiento C-P ($J_{\text{C,P}}$) ya que las constantes más grandes se observan en las señales de carbono más cercanas al átomo de fósforo y estas disminuyen a media que el carbono en el anillo aromático se encuentra más alejado del fósforo, aunque las $J_{\text{C,P}}$ para los carbonos *orto* y *meta* son similares y se recurrió al HMBC. Por último se observa una señal doble, debido al acoplamiento con ^{31}P a dos enlaces, en 219.45 ppm que corresponde al carbono de los carbonilos (CO) enlazados directamente a hierro con una $^2J_{\text{C,P}} = 13.8$ Hz (Tabla 3.10).

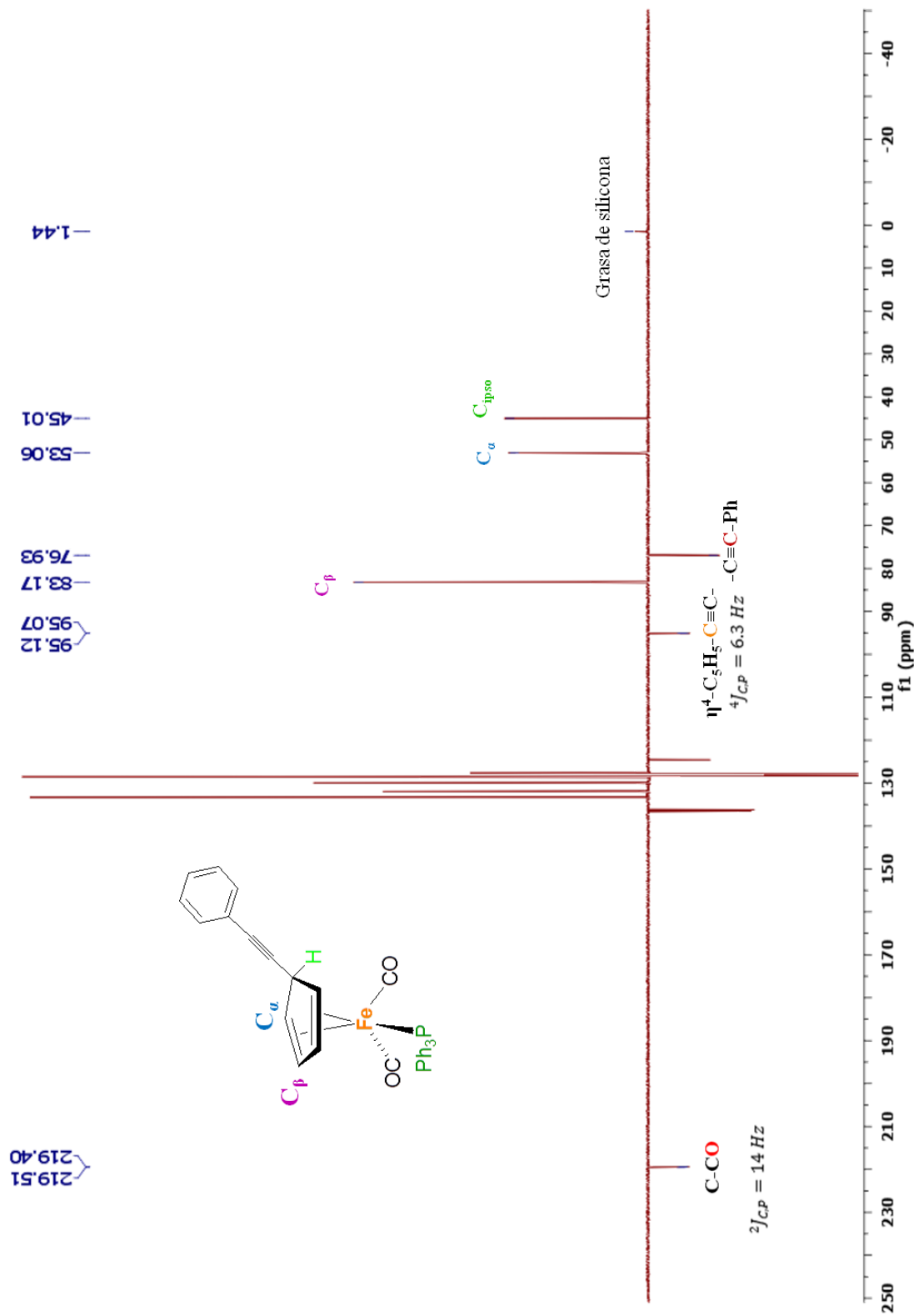


Figura 3.38. Espectro de RMN de ¹³C APT a 125 MHz en C₆D₆ del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{C})\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (7).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

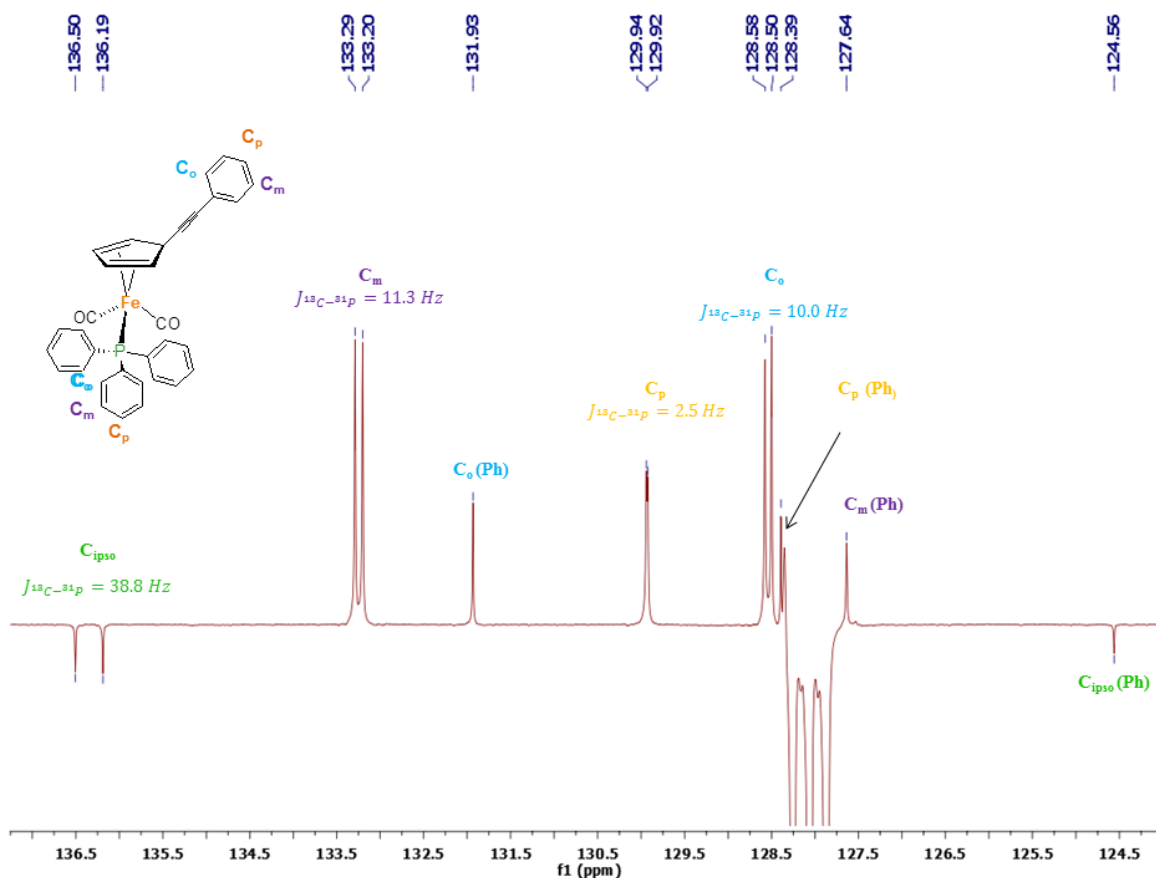


Figura 3.39. Ampliación de la zona de aromáticos en el espectro de RMN de ^{13}C APT de **7**.

Tabla 3.10. Valores de desplazamiento químico de los dobletes observados para los carbonos de anillos aromáticos de la trifenilfosfina y el carbonilo metálico del compuesto **7** empleados para el cálculo de las constantes de acoplamiento ^{13}C - ^{31}P a 125 MHz.

	Valor Max (ppm)	Valor Max (Hz)	Valor Min (ppm)	Valor Min (Hz)	$J_{C,P}$ (Hz)
C_{ipso}	136.5	17062.50	136.19	17023.75	38.8
C_{meta}	133.29	16661.25	133.20	16650.00	11.3
C_{para}	129.94	16242.50	129.92	16240.00	2.5
C_{orto}	128.58	16072.50	128.50	16062.50	10.0
[Fe]-CO	219.51	27438.75	219.40	27425.00	13.8

Adicionalmente, en la figura 3.40 se presenta el espectro de RMN HSQC (^1H - ^{13}C) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) donde se observan las correlaciones de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

los hidrógenos directamente unidos a los carbonos de la molécula. Las correlaciones observadas para el ciclopentadieno son las de los protones en 2.59 ppm que correlacionan con la señal de carbono a 53.06 ppm; así mismo hay una correlación entre la señal del protón en 3.83 ppm que se encuentra enlazado al carbono con la señal en 45.01 ppm y la señal de los protones que se encuentran a un desplazamiento de 5.08 ppm correlaciona con la señal a 83.17 ppm. También se observan señales que no correlacionan con algún protón tal es el caso de las señales a 76.93 ppm y 95.13 ppm que se asignaron a los carbonos del alquino y la señal a 219.45 ppm perteneciente al carbono del CO metálico, reforzando así la asignación propuesta en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 3.38).

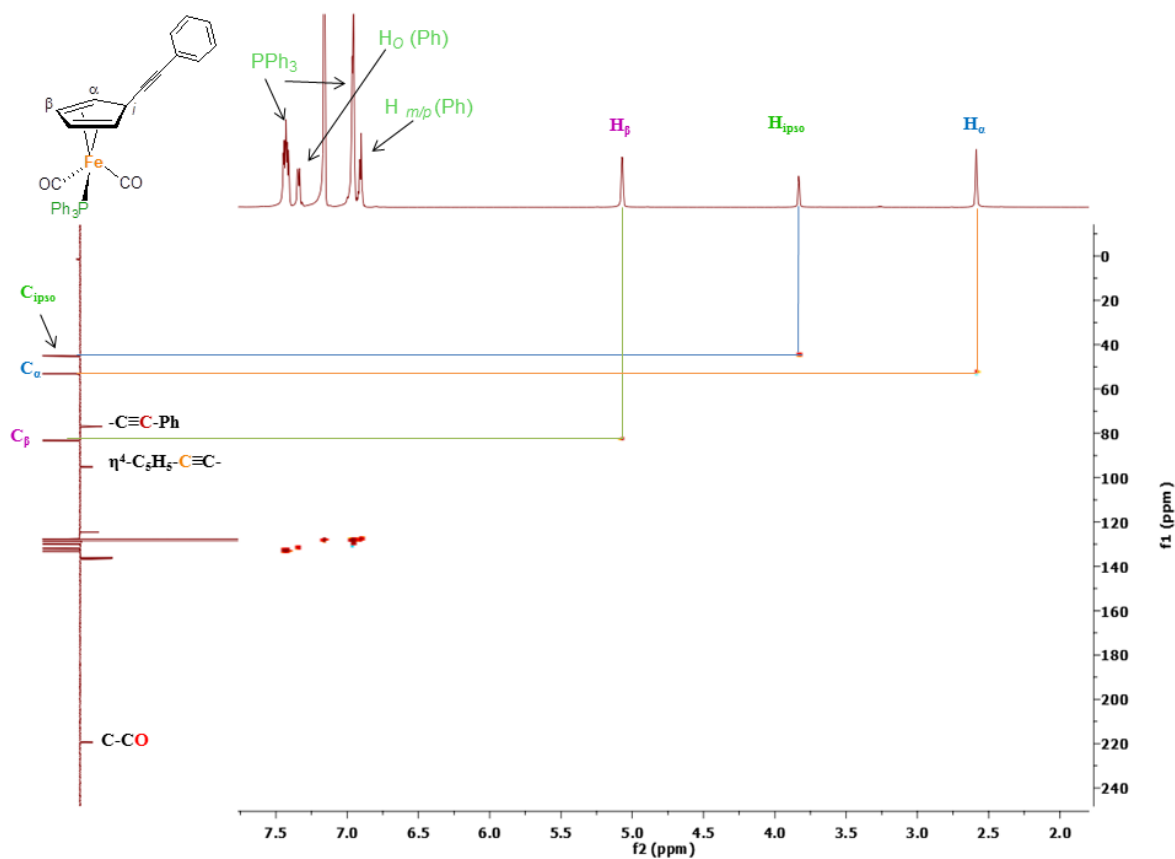


Figura 3.40. Espectro de RMN HSQC (^1H - ^{13}C) del compuesto 7.

Por último en la ampliación de la zona de carbonos aromáticos se visualiza la correlación de la señal de protón a 6.90 ppm, del fenilo unido al carbono del triple enlace, con los carbonos con desplazamientos de 127.64 y 128.39 ppm los cuales se asignaron a los carbonos *meta* y *para* respectivamente y la correlación de la señal en protón de 7.34 ppm con el carbono *orto*

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ubicado a 131.93 ppm (Figura 3.41). El resto de las correlaciones corresponde sin duda a los protones y carbonos de la trifenilfosfina.

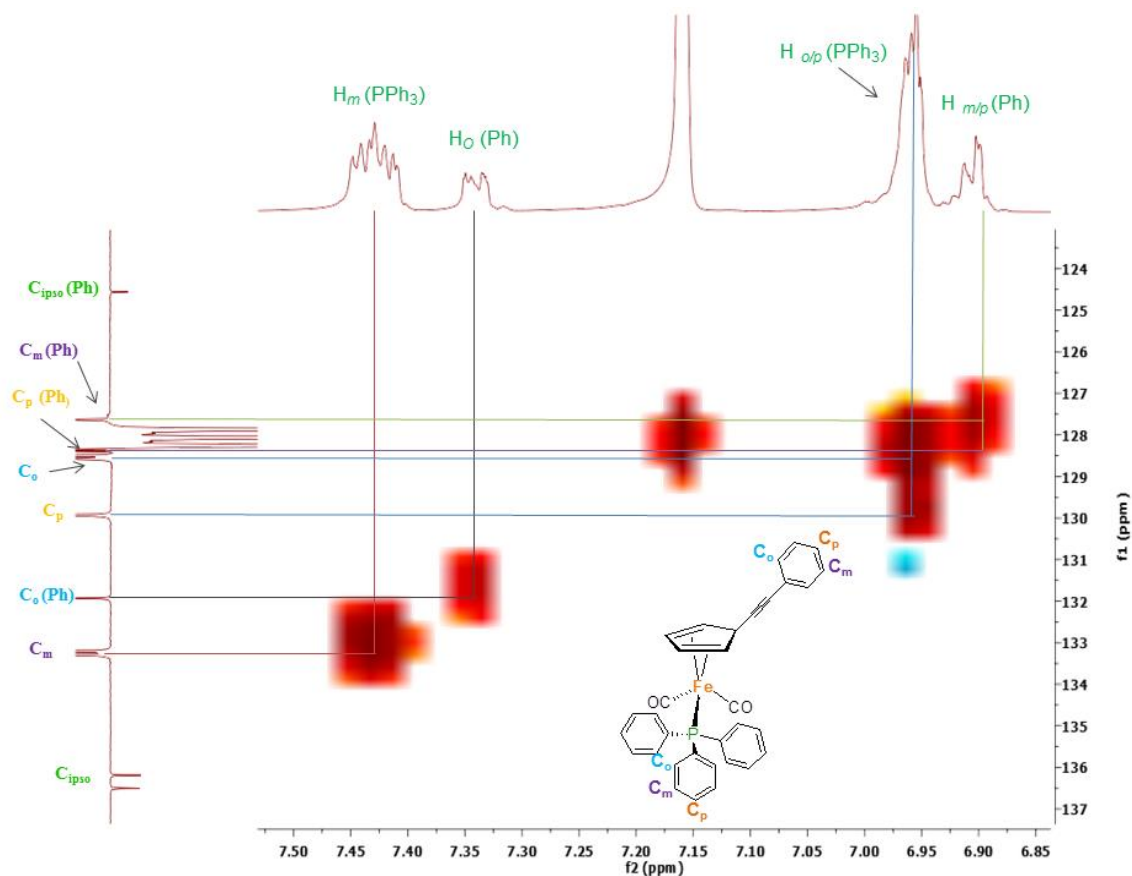


Figura 3.41. Ampliación del espectro de RMN HSQC (^1H - ^{13}C) de la zona de aromáticos del compuesto **7**.

En la figura 3.42 se muestra el espectro de RMN HMBC (^1H - ^{13}C), donde observamos la correlación entre los núcleos de ^{13}C y los protones ^1H a 2 ó 3 enlaces logrando así la concreta asignación de la molécula. Como se puede observar el carbono ubicado en 45.01 ppm asignado como carbono *ipso* del ciclopentadieno correlaciona con los H _{α} en 2.59 ppm a dos enlaces y con H _{β} en 5.07 ppm a tres enlaces. Así mismo la señal asignada al carbono α con desplazamiento 53.06 ppm correlaciona con los H _{β} en 5.07 ppm a dos enlaces y con menor intensidad también correlaciona con el H_{*ipso*} en 3.83 ppm también a dos enlaces, en el caso de la señal de carbono con desplazamiento 83.17 la cual fue asignada como C _{β} esta tiene correlación con los H _{α} e H_{*ipso*} con la misma intensidad.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La señal del carbono del alquino en 76.93 ppm correlaciona a tres enlaces con la señal en 7.34 ppm que integra para dos protones con lo cual asignamos inequívocamente que esta señal pertenece a los H_{orto} del anillo a románico enlazado al alquino, mientras que la señal observada a 95.12 ppm esta correlacionando a dos enlaces con el H_{ipso} del ciclopentadieno en un desplazamiento de 3.83 ppm. Por último la señal de carbono observada a 219.45 ppm no tiene correlación alguna con señales de protón corroborando la asignación como el carbono del CO enlazado a hierro.

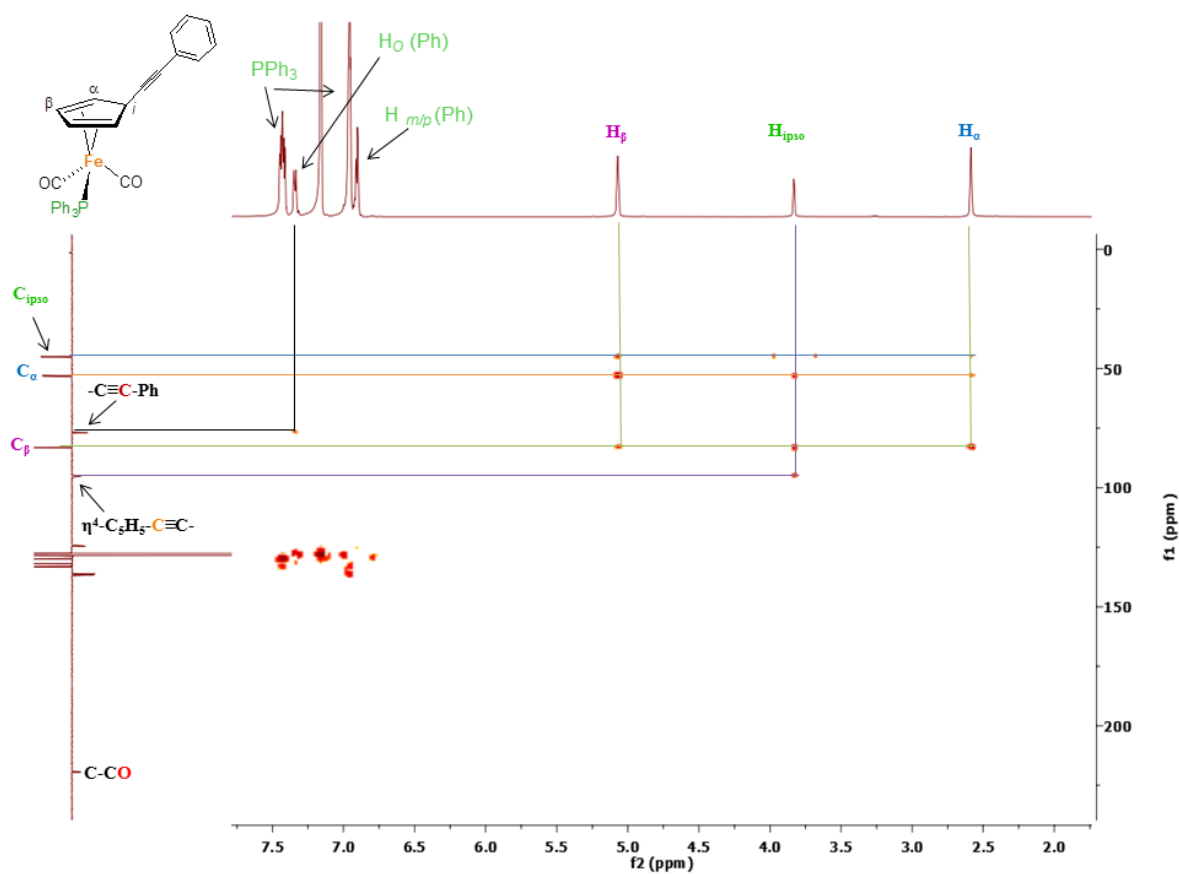


Figura 3.42. Espectro de RMN HMBC (^1H - ^{13}C) del compuesto **7**.

La cristalización del compuesto **7** se logró mediante la evaporación lenta de una disolución de éter etílico después de una semana a 8 °C, obteniendo monocristales de color amarillo con un punto de fusión de 168-170 °C los cuales fueron adecuados para el estudio de difracción de rayos-X y con ello la determinación de la estructura molecular del compuesto [$(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3))$ (**7**) comprobando lo propuesto con base en los resultados de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

la espectrometría de masas EI^+ , espectroscopia IR y de Resonancia Magnética Nuclear. La estructura cristalina de **7** se muestra en la figura 3.43 y en la tabla 3.11 se presentan las longitudes y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto y los datos del cristal, colección y refinamiento se muestran en el apéndice (Tabla A2). La unidad asimétrica para el compuesto **7** contiene dos moléculas cristalográficamente independientes con longitudes y ángulos de enlace similares por lo que en el presente trabajo solo se discute una de las dos moléculas observadas.

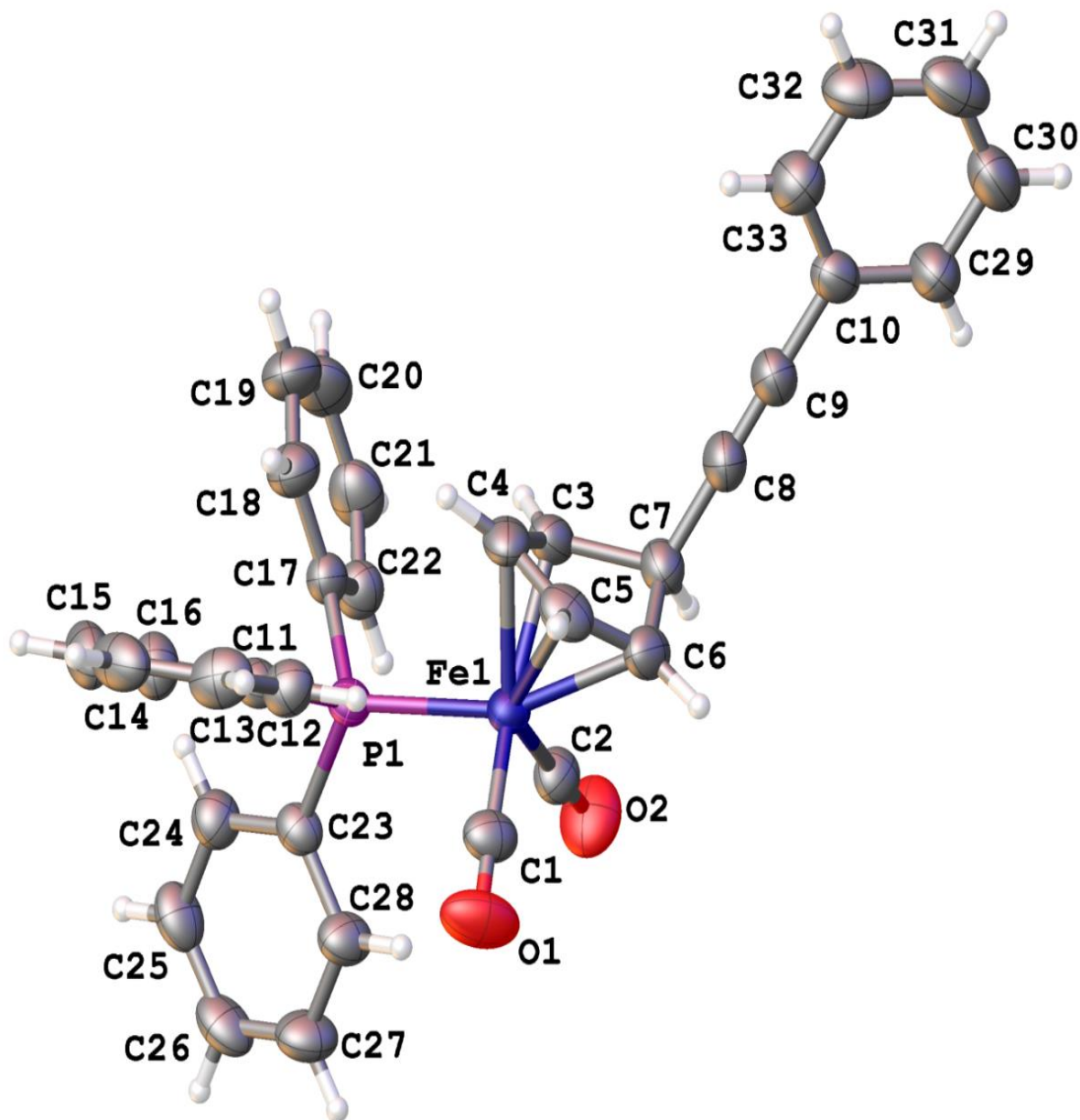


Figura 3.43. Estructura de rayos X de $[(\eta^4\text{-C}_3\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.11. Longitudes y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **7**.

Longitudes de enlace [Å]					
Fe1 - P1	2.2170(16)	O1 - C1	1.150(2)	C5 - C6	1.408(3)
Fe1 - C1	1.758(2)	O2 - C2	1.145(2)	C6 - C7	1.518(3)
Fe1 - C2	1.770(2)	P1 - C11	1.841(2)	C7 - C8	1.486(3)
Fe1 - C3	2.0984(19)	C9 - C10	1.440(3)	C8 - C9	1.189(3)
Fe1 - C4	2.0430(19)	C3 - C4	1.416(3)	C10 - C29	1.386(3)
Fe1 - C5	2.0387(19)	C3 - C7	1.521(3)	C10 - C33	1.384(3)
Fe1 - C6	2.093(2)	C4 - C5	1.406(3)		
Ángulos de enlace [°]					
C1 - Fe1 - P1	93.04(8)	C2 - Fe1 - C6	95.99(9)	C6 - Fe1 - C3	64.42(8)
C1 - Fe1 - C3	160.38(9)	C3 - Fe1 - P1	98.56(6)	O1 - C1 - Fe1	179.0(2)
C1 - Fe1 - C4	124.23(9)	C4 - Fe1 - P1	92.28(7)	O2 - C2 - Fe1	178.1(2)
C1 - Fe1 - C5	93.89(9)	C4 - Fe1 - C3	39.96(8)	C4 - C3 - C7	108.13(18)
C1 - Fe1 - C6	100.19(9)	C4 - Fe1 - C6	66.29 (9)	C3 - C4 - Fe1	67.91(11)
C2 - Fe1 - P1	98.10(7)	C5 - Fe1 - P1	122.99(7)	C5 - C4 - Fe1	69.69 (11)
C2 - Fe1 - C1	100.64(10)	C5 - Fe1 - C3	66.53 (8)	C5 - C4 - C3	107. 10 (18)
C2 - Fe1 - C3	93.35(9)	C5 - Fe1 - C4	40.29(9)	C4 - C5 - Fe1	70.02(11)
C2 - Fe1 - C4	133.28(9)	C5 - Fe1 - C6	39.81(8)	C4 - C5 - C6	107.02(19)
C2 - Fe1 - C5	135.54(9)	C6 - Fe1 - P1	158.53(6)	C6 - C5 - Fe1	72.18(12)
C5 - C6 - Fe1	68.01(11)	C3 - C7 - C6	94.62(16)	C9 - C8 - C7	179.6(5)
C5 - C6 - C7	108.69(18)	C8 - C7 - C3	114.08(17)	C8 - C9 - C10	178.9(3)
C7 - C6 - Fe1	93.10 (12)	C8 - C7 - C6	115.42(18)		

Las distancias de enlace C-C en el ligante ciclopentadieno de 1.416(3) Å [C3-C4], 1.406(3) Å [C4-C5], 1.408(3) Å [C5-C6] se encuentran en un arreglo largo-corto-corto las cuales se diferencian al compararse con su análogo $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) y de los compuestos $[(\eta^4\text{-}n\text{BuC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^{[22]}$ y $[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{Me})]^{[23]}$ cuyas distancias se encuentran en un arreglo largo-corto-largo. Por otro lado, las distancias del metal central con los carbonos terminales son más largas [2.0984(19) Å Fe1-C3 y 2.093(2) Å Fe1-C6] que las distancias del metal a los carbonos internos [2.0430(19) Å Fe1-C4 y 2.0387(19) Å Fe1-C5] cuyo arreglo largo-corto-corto-largo es similar al del compuesto **6** y a sus análogos arriba mencionados.

Por otra parte, el ángulo de enlace de [C9-C8-C7] es prácticamente un ángulo de 180° siendo este de 179.6 (5)°. Se puede observar además que el ángulo de enlace [C8-C7-C6] es similar al ángulo de [C8-C7-C3] con valores de 115.8 (18)° y 114.08 (17)°, respectivamente, más abiertos con respecto al ángulo idealizado del 109.5° para un carbono con hibridación sp^3 . Por su parte también los ángulos de enlace [O1-C1-Fe1] de 179.02 (2)° y [O2-C2-Fe1] de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

178.1(2)° prácticamente forman ángulos llanos. Cabe mencionar que el ángulo [C2-Fe1-C6] de 95.99 (9)°, como es de esperarse, es menor al ángulo [C2-Fe1-C5] de 135.54 (9)° igual a lo observado en el compuesto **6** para los ángulos análogos C1-Fe1-C3 [95.20 (13)°] y C1-Fe1-C4 [135.21 (13)°], mientras que los ángulos C1-Fe1-C5 y C2-Fe1-C6 con valores de 93.89(9)° y 100.19 (9)°, respectivamente, son muy similares a los encontrados en el compuesto análogo **6** de 92.83 (12)° y 98.67 (13)°.

La segunda fracción de color verde corresponde al compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) con un rendimiento de 13%, lo cual se corrobora en el espectro de IR de esta fracción con la banda de estiramiento característica en 1935 cm^{-1} del carbonilo metálico (CO). Por último en la tercera fracción de coloración naranja se encontró por análisis de IR, RMN de ^1H y ^{13}C que corresponde al compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (**8**) en un rendimiento del 21 %. Cabe mencionar que este compuesto ya fue reportado en 1998 por Liu y colaboradores^[25] quienes en el análisis del espectro en el IR de **8** observan las bandas de estiramiento del alquino ($\text{-C}\equiv\text{C-}$) en 2108 cm^{-1} y las señales típicas de los carbonilos unidos a metal en 2040 y 1993 cm^{-1} , las cuales corresponden con las bandas encontradas en el espectro en el IR de la fracción 3 obtenido en pastilla de KBr con valores en 2102 , 2037 y 1992 cm^{-1} , respectivamente (Figura 3.44).

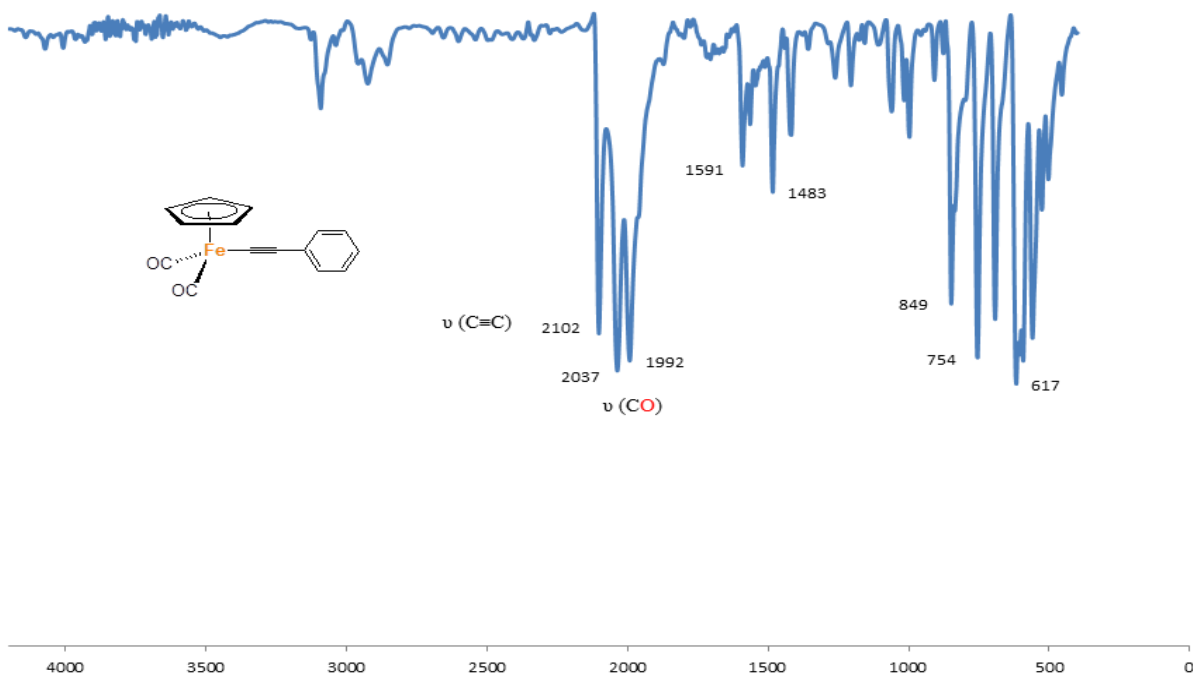


Figura 3.44. Espectro de IR (cm^{-1}) en KBr del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (**8**).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis por RMN de ^1H se llevó a cabo en C_6D_6 y el espectro muestra cuatro señales: a 4.08 ppm se asigna al ligante ciclopentadienilo (Cp) como una señal sigulete, en 6.96 la señal para los hidrógenos *para* con una integral relativa aproximada de 1, en 7.08 ppm una señal que integra para dos protones la cual se asigna a los hidrógenos *meta*, y por último una señal en 7.66 ppm que corresponde a los hidrógenos *orto* del anillo aromático enlazado al alquino (Figura 3.45). Sin embargo, los datos de RMN de ^1H encontrados en la literatura fueron reportados en CDCl_3 [7.30-7.06 (5H, Ph), 5.04 (5H, Cp)]^[25] y dada la cantidad de muestra obtenida del compuesto **8** y su inestabilidad no fue posible obtener un segundo juego de espectros en cloroformo deuterado para hacer una comparación directa y su completa caracterización en disolución se realizó sólo en benceno deuterado.

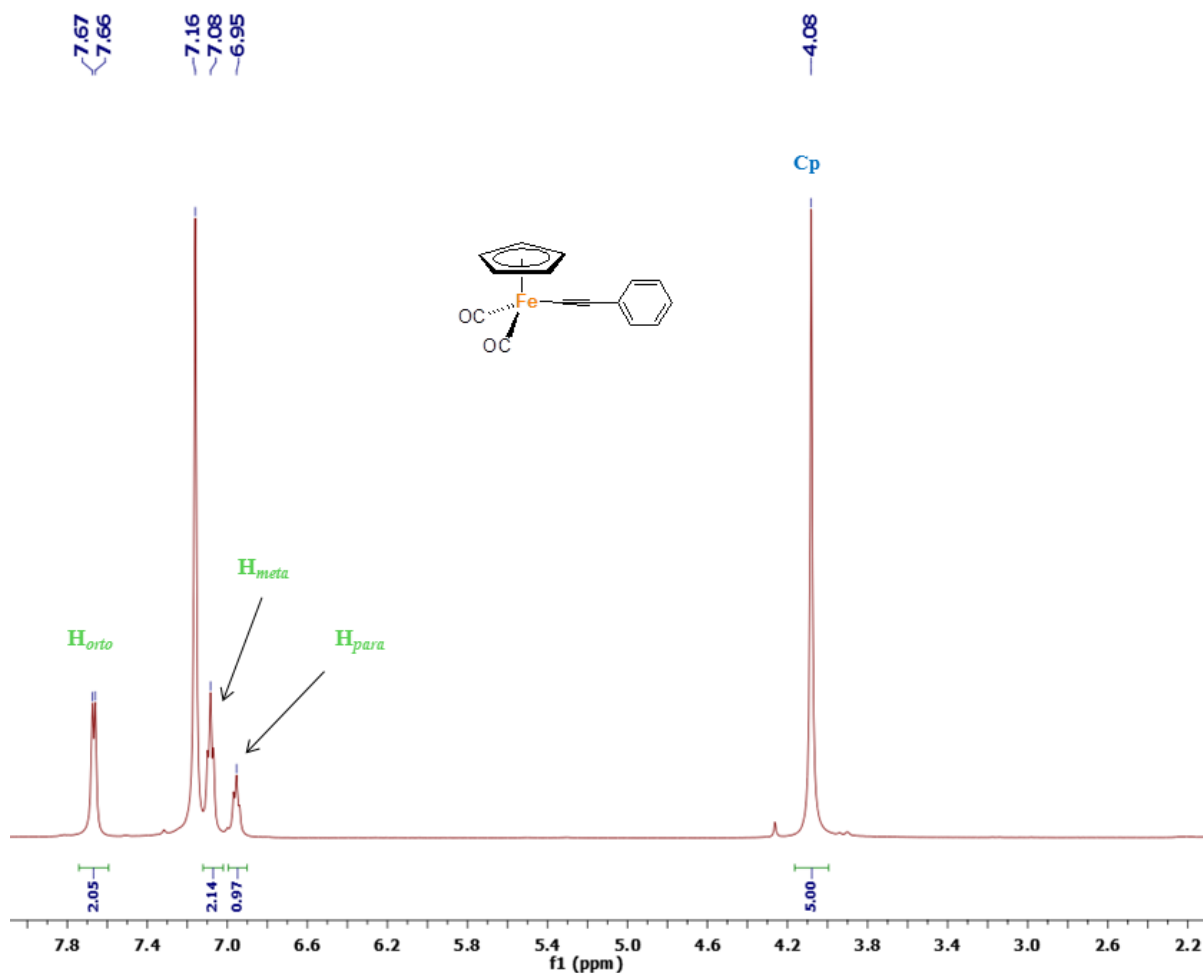


Figura 3.45. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6) del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (**8**).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el espectro de RMN de ^{13}C APT del compuesto **8** (Figura 3.46) se observa la señal de carbono para el ciclopentadienilo en 85.05 ppm, la señal que corresponde al carbono del alquino enlazado a hierro en 87.01 ppm, la señal que pertenece al carbono del alquino enlazado a fenilo se observa en 117.20 ppm, y la señal que corresponde al carbono del carbonilo metálico en 213.46 ppm. Por último, en el área de aromáticos encontramos las señales en 125.53, 128.35, 129.41 y 131.91 ppm que corresponden a los carbonos *para*, *meta*, *ipso* y *orto* del fenilo, respectivamente. Los desplazamientos químicos de estos átomos de carbono fueron asignados inequívocamente con espectros de RMN en 2-D (Apéndice, Figura A28 - A29). Cabe señalar que estos valores son parecidos a los encontrados en CDCl_3 por Lui y colaboradores quienes reportan en 85.2 el ligante Cp, en 88.2 y 116.5 los carbonos del alquino, en 125.3, 127.7, 127.8 y 131.4 los carbonos del fenilo y en 212.3 el ligante CO.^[25]

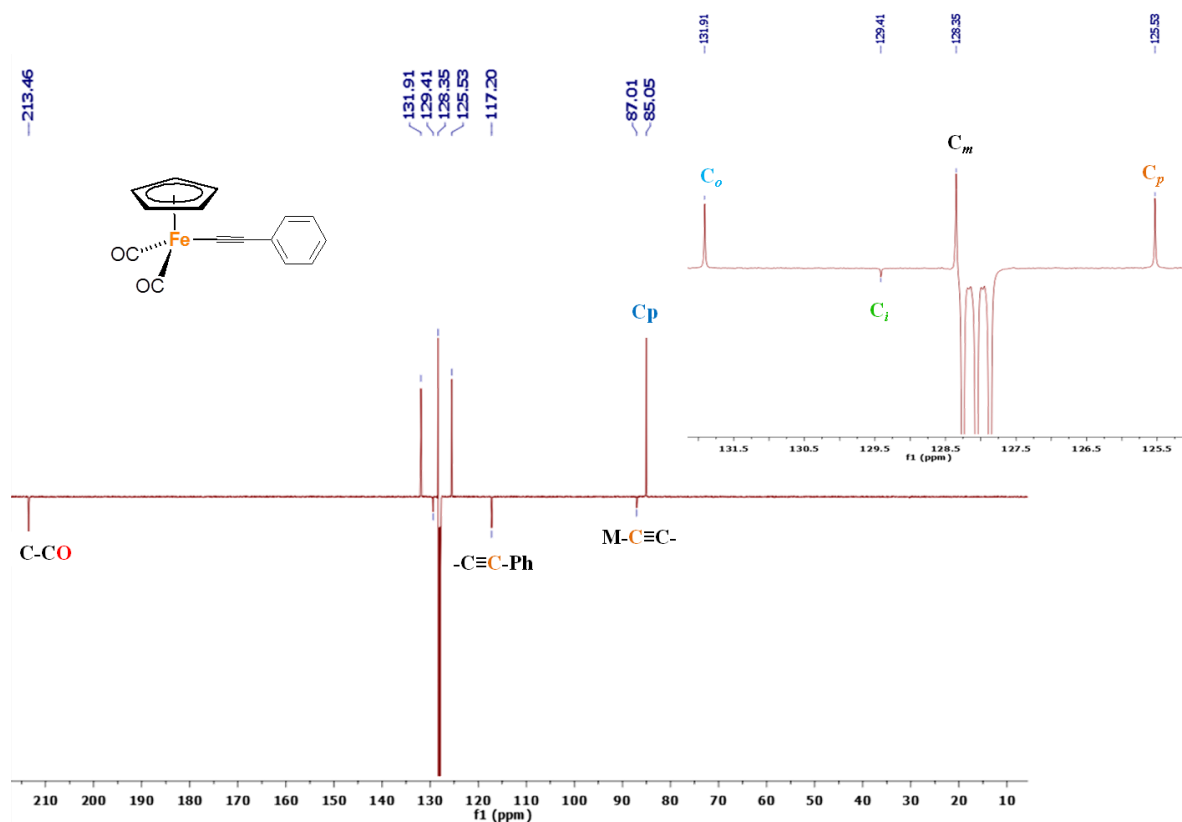
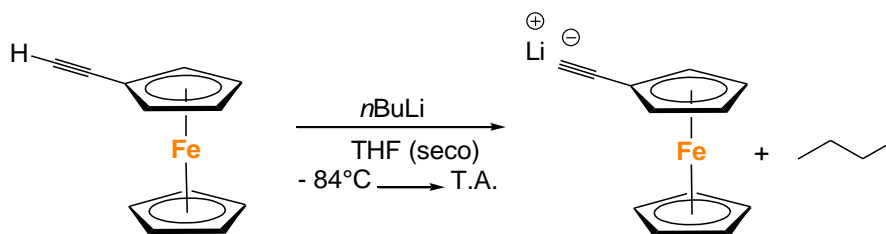


Figura 3.46. Espectro de RMN de ^{13}C APT (125 MHz, C_6D_6) del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (**8**).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.3 Reacción del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) frente al ferrocenilacetiluro de litio.

Con el propósito de extender el presente estudio de reactividad del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) frente a los alquiluros de litio se llevó a cabo la reacción con 1 equivalente de ferrocenilacetileno siguiendo el mismo procedimiento experimental utilizado con anterioridad en la formación del fenilacetiluro de litio. Para ello en un matraz Schlenk se disolvió 1 equivalente de ferrocenilacetileno en THF seco y desgasificado, posteriormente la disolución se colocó dentro de un baño frío de acetato de etilo/ $\text{N}_2(\text{liq.})$ a -84°C . Al alcanzar esta temperatura se adicionó *n*-butillitio bajo atmósfera de nitrógeno y la disolución se deja en agitación por 20 min a esta temperatura y a continuación se retiró el baño dejando alcanzar la temperatura ambiente (1 hora) obteniendo así el ferrocenilacetiluro de litio (Esquema 3.25).

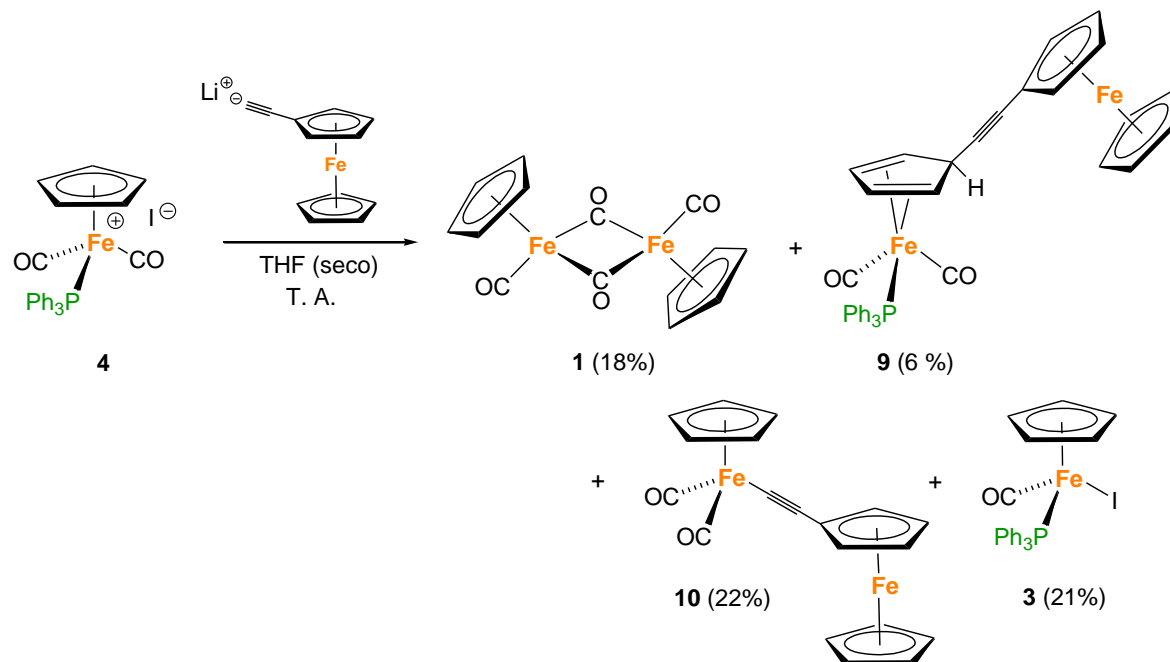


Esquema 3.25

Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la disolución con el ferrocenilacetiluro de litio se adiciona lentamente con ayuda de una cánula a otro matraz Schlenk que contiene una suspensión de 1 equivalente del compuesto catiónico **4** en THF seco a temperatura ambiente (Esquema 3.26). La mezcla de reacción se agita por 4 horas hasta ya no observar materia prima como precipitado amarillo, pasado este tiempo se obtiene una disolución de coloración roja oscura y la mezcla de reacción se evapora a sequedad obteniendo un sólido aceitoso de coloración rojo-oscuro. Sin embargo, el espectro de RMN de ^1H del sólido obtenido es complejo pero en el espectro de RMN de ^{31}P se observa una señal en 25.39 ppm asignada para el óxido de trifenilfosfina, una señal a 68.35 ppm que posiblemente se trata del compuesto **3** y tres señales mas en 72.71, 75.45, 75.58 ppm de compuestos que contienen trifenilfosfina coordinada a hierro (Apéndice, Figura A30). Posteriormente, el crudo de reacción se soporta en gel de sílice y en atmósfera inerte de nitrógeno se purifica por cromatografía en columna usando gel de sílice como soporte y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (3:1)

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

desgasificados. De la columna de cromatografía se colectaron cuatro fracciones que corresponden a los compuestos mostrados en el esquema 3.26 y los detalles de su separación se detallan a continuación.



Esquema 3.26

La primera fracción colectada de color naranja se llevó a sequedad obteniendo un aceite del mismo color y éste se analizó por RMN de ^1H y ^{31}P . En el espectro de RMN de ^1H (Figura 3.47) se observa la presencia de ferrocenilacetileno con sus señales características en 2.49, 3.84, 4.02 y 4.35 ppm, además de otras señales en 5.08, 4.28, 3.57 y 2.60 ppm, así como señales en el área de los protones aromáticos en 6.95, 7.04 y 7.39 ppm que indican la presencia de trifenilfosfina coordinada a hierro. En la figura 3.48 se muestra el espectro correspondiente al ferrocenilacetileno puro para su comparación.

Por otra parte, en el espectro de RMN de ^{31}P se observa una señal en 68.33 ppm que corresponde al compuesto neutro **3**, además de dos señales más en 72.70 ppm y 73.14 ppm en una proporción relativa de 1:5:1 en el espectro, respectivamente, que corresponden a los compuestos organometálicos de nuestro interés para ser aislados. También se observa una señal en 63.92 ppm a nivel de ruido, además de óxido de trifenilfosfina observada en 25.49 ppm y trifenilfosfina libre en un desplazamiento de -5.46 ppm la cual no se observó en el

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

crudo de reacción en una proporción en el espectro de 0.1:1:13, respectivamente (Apéndice, Figura A31).

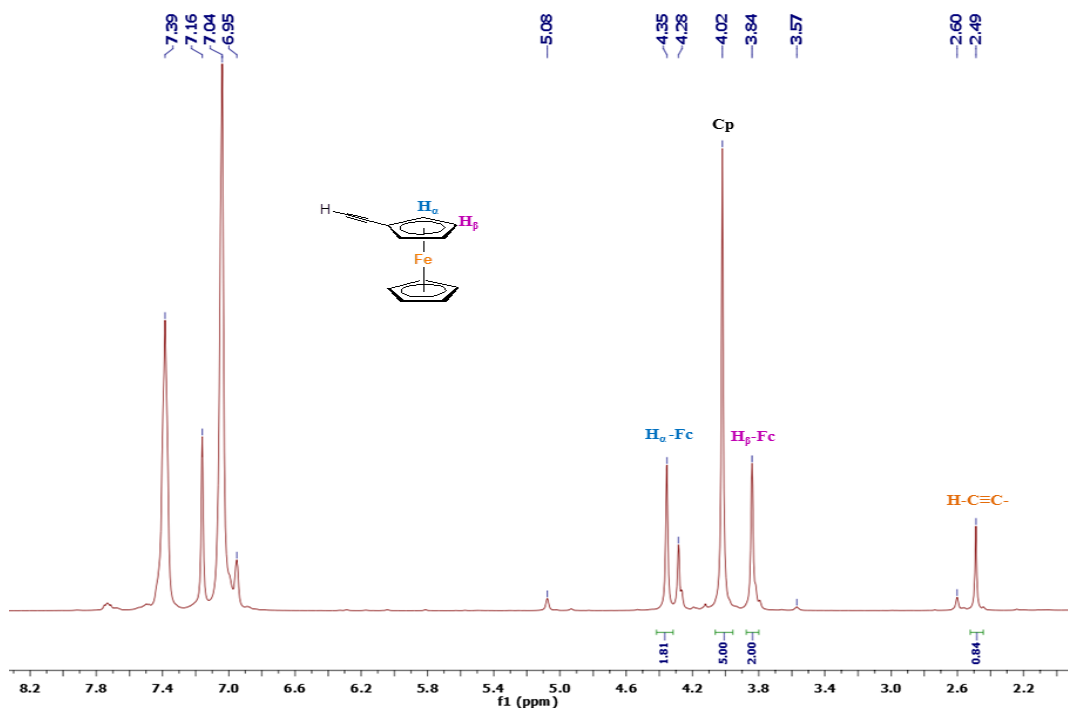


Figura 3.47. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz en C_6D_6 de la fracción 1.

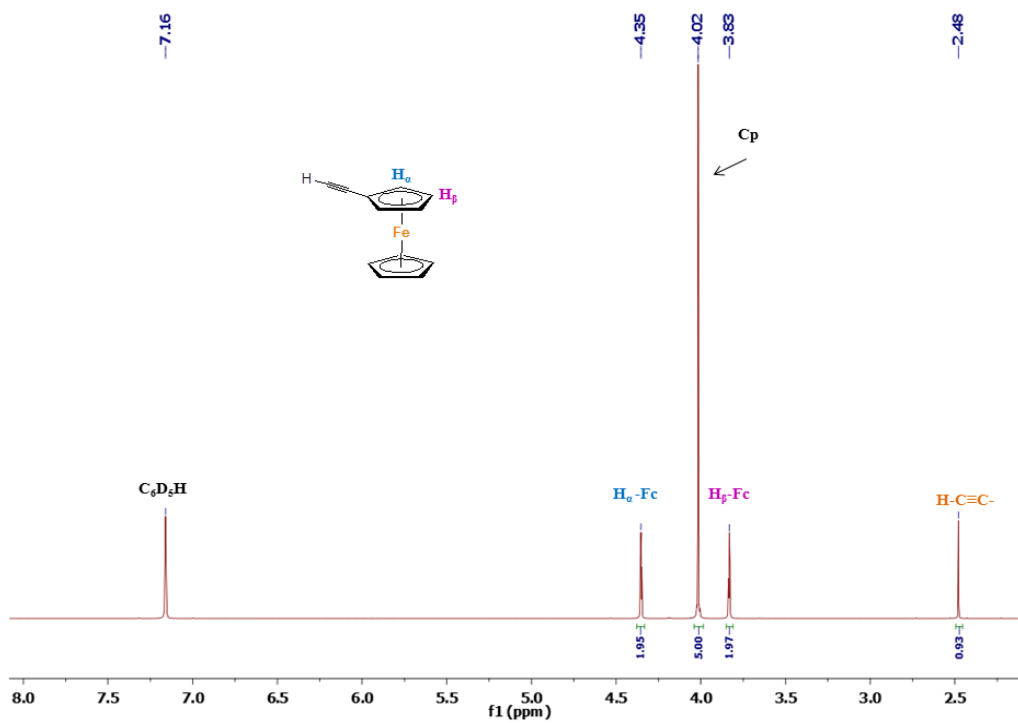


Figura 3.48. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz en C_6D_6 del ferrocenilacetileno.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Posteriormente, esta primera fracción se re-cromatografía usando gel de sílice como soporte y como eluyente hexano, obteniendo primero al ferrocenilacetileno y después al compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CFc})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**) [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$] puro con un 6 % de rendimiento y un punto de descomposición de 155-157 °C cuando se torna café claro y finalmente a 169-171 °C se torna negro. Una vez aislado el compuesto **9** se llevó a cabo su caracterización por espectroscopia en el IR, espectrometría de masas, Resonancia Magnética Multinuclear y difracción de rayos X.

El compuesto **9** se analizó primeramente por espectroscopia en el IR, sin embargo en el espectro colectado solo muestra dos bandas intensas en 1913 y 1973 cm^{-1} que corresponden a los carbonilos metálicos, pero no se observa la banda característica de alquino $\text{C}\equiv\text{C}$ alrededor de 2100 - 2220 cm^{-1} (Figura 3.49).

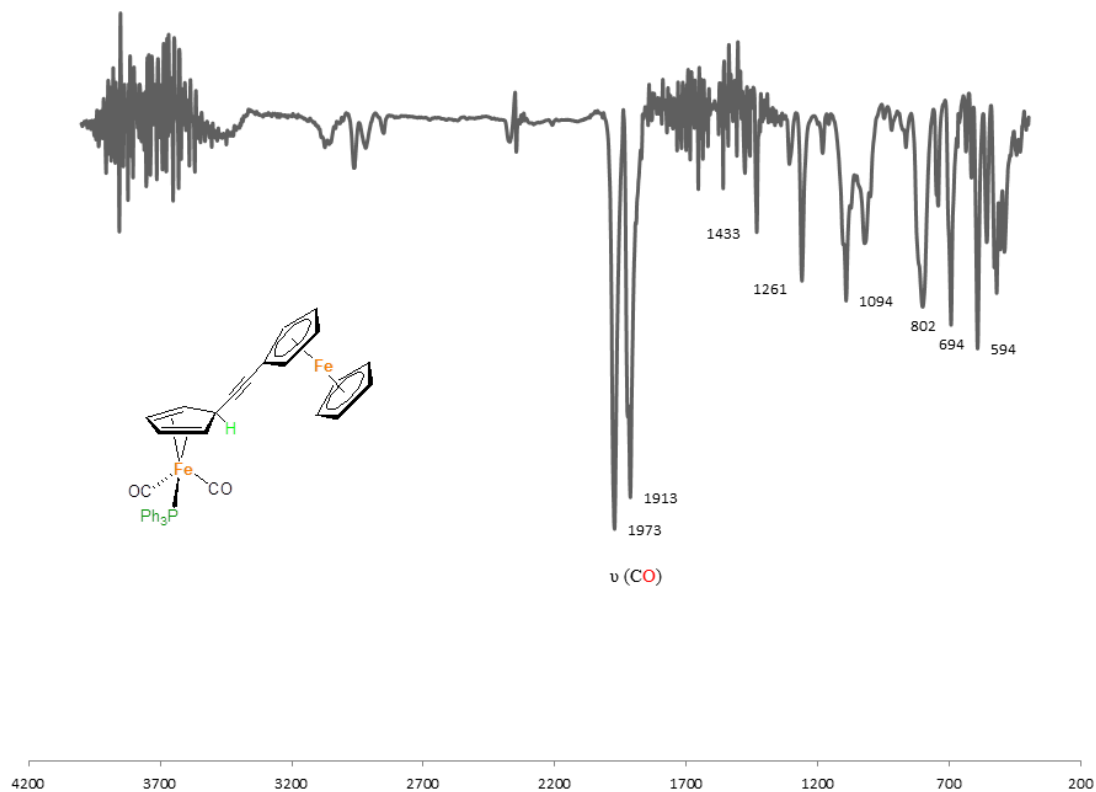


Figura 3.49. Espectro de IR (cm^{-1}) en KBr del compuesto **9**.

En vista de que en el espectro en el infrarrojo no se observa la banda característica del alquino, posiblemente debido a la gran similitud de pesos moleculares del ciclopentadieno aromático perteneciente a ferroceno y el ciclopentadieno enlazado η^4 a hierro, se decidió analizar el

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

compuesto **9** por espectroscopia Raman y el espectro correspondiente se presenta en la figura 3.50 donde se puede observar un pico intenso a 2227 cm^{-1} el cual asignamos como la señal que corresponde al grupo funcional alquino de la molécula.

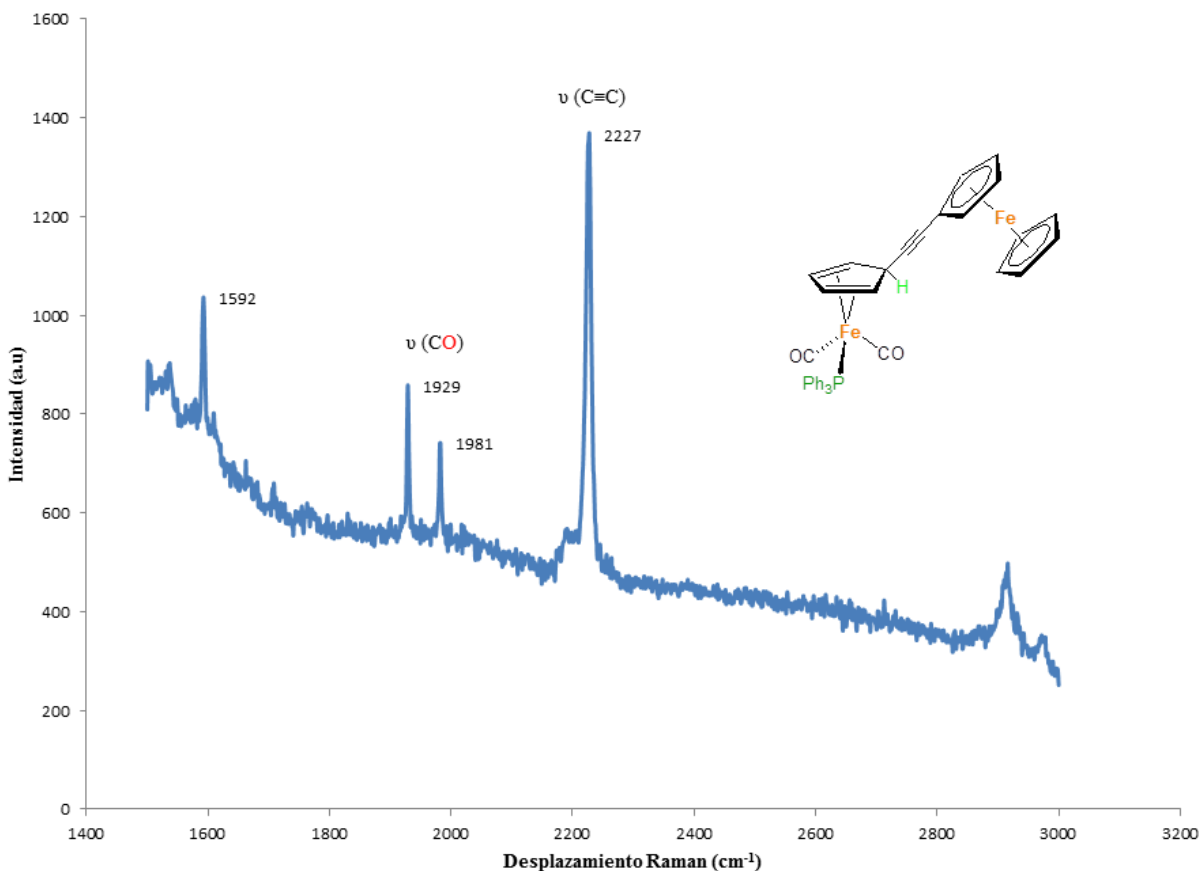


Figura 3.50. Espectro Raman del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**).

En la figura 3.51 se presenta el espectro de masas por impacto electrónico del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**), sin embargo este espectro no muestra el ion molecular $[\text{M}^+]$ de la especie con una relación m/z esperada de 648, pero si se observa un pico correspondiente al fragmento donde se perdió trifenilfosfina, así como un pico en donde se perdió trifenilfosfina y dos ligantes carbonilos corroborando así la estructura de la molécula. En la tabla 3.12 se muestran además otras fragmentaciones observadas en el espectro.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

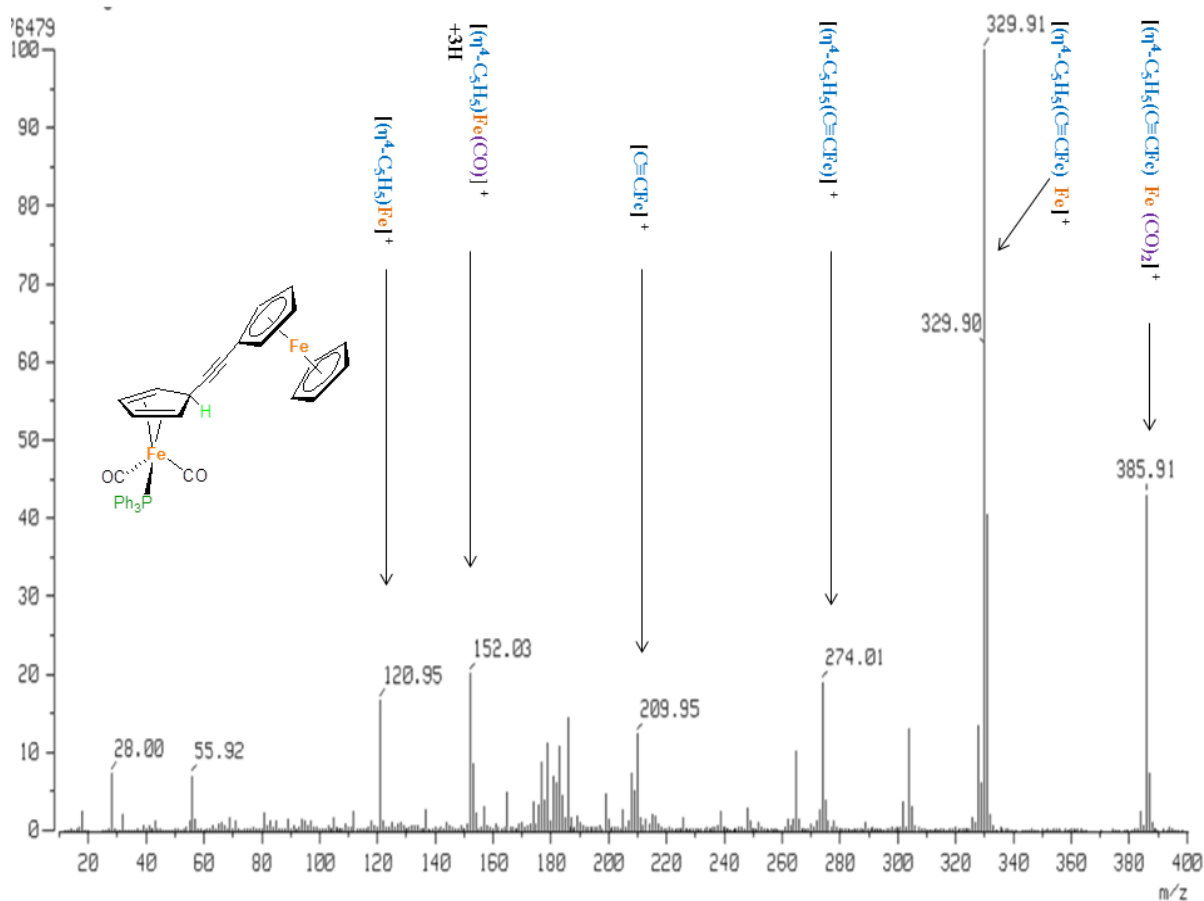
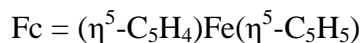


Figura 3.51. Espectro de masas EI del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**).

Tabla 3.12. MS-IE del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**).

Ion observado	m/z	%	Fracción molecular perdida
$[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$	385.91	43%	- PPh ₃
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}]^+$	329.91	100%	- PPh ₃ - 2CO
$[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))]^+$	274.01	20%	- Fe(CO) ₂ (PPh ₃)
$[(\text{C}\equiv\text{CFc})]^+$	209.95	12%	- $(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$
$[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})]^+$	152.03	20%	- (C≡CFc) - CO - PPh ₃
$[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]^+$	120.95	16%	- (C≡CFc) - 2CO - PPh ₃



CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otra parte, en el espectro de RMN de ^1H a 500 MHz en C_6D_6 del compuesto **9** (Figura 3.52) se logran visualizar señales bien definidas para los hidrógenos de los anillos ciclopentadieno de la molécula. La señal con desplazamiento en 2.61 ppm se asigna a los hidrógenos que se encuentran en la posición α al sustituyente en el anillo ciclopentadieno enlazado η^4 a hierro, la señal en 3.81 ppm integra para tres hidrógenos se encuentra traslapada con el hidrógeno *ipso* del ciclopentadieno η^4 y los hidrógenos en posición α' del ciclopentadieno η^5 de ferroceno, la señal en 4.02 ppm corresponde a los hidrógenos del anillo ciclopentadieno no sustituido del ferroceno, en el desplazamiento de 4.27 ppm se observan los hidrógenos en la posición β' al sustituyente en anillo ciclopentadienilo η^5 de ferroceno, y la señal observada a 5.07 ppm se observan los hidrógenos en posición β del ciclopentadieno enlazado η^4 a hierro. Adicionalmente, las señales observadas en los desplazamientos 6.94 y 7.42 ppm corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina coordinada a hierro y que integran para 15 hidrógenos (9 y 6 respectivamente), indicando que las señales para los hidrógenos en las posiciones *para* del anillo aromático están traslapados con las señales de los hidrógenos *orto*. Estas señales fueron asignadas inequívocamente con ayuda del espectro homonuclear COSY (Figura 3.53), el espectro de ^{13}C APT (Figura 3.54 y 3.55) y los espectros heteronucleares de dos dimensiones, HSQC (Figura 3.56 y 3.57) y HMBC (Figura 3.58 - 3.60), los cuales muestran además señales de THF y éter dietílico que están como impurezas dado que el compuesto **9** fue cristalizado empleando estos disolventes y a pesar de hacer vacío por varias horas no se logró eliminarlos.

En el espectro COSY (^1H - ^1H) (Figura 3.53) se observa la correlación simultánea de los hidrógenos H_α en 2.61 ppm con los hidrógenos H_{ipso} y con los hidrógenos H_β del anillo ciclopentadieno η^4 . Mientras que el hidrógeno H_{ipso} en 3.81 ppm sólo correlaciona con los hidrógenos H_α y los hidrógenos H_β correlacionan sólo con los H_α , corroborando así la correcta asignación de estos. Así mismo se puede observar la correlación simultánea entre los hidrógenos $\text{H}_{\alpha'}$ en 3.81 ppm con los hidrógenos $\text{H}_{\beta'}$ en 4.27 ppm del ciclopentadienilo η^5 aromático sustituido del ferroceno.

El espectro de RMN de ^{13}C APT a 125 MHz en C_6D_6 del compuesto **9** muestra señales en 45.23 ppm, 53.51 ppm y 83.15 ppm que corresponden a los carbonos *ipso*, α y β del ciclopentadieno η^4 , respectivamente (Figura 3.54).

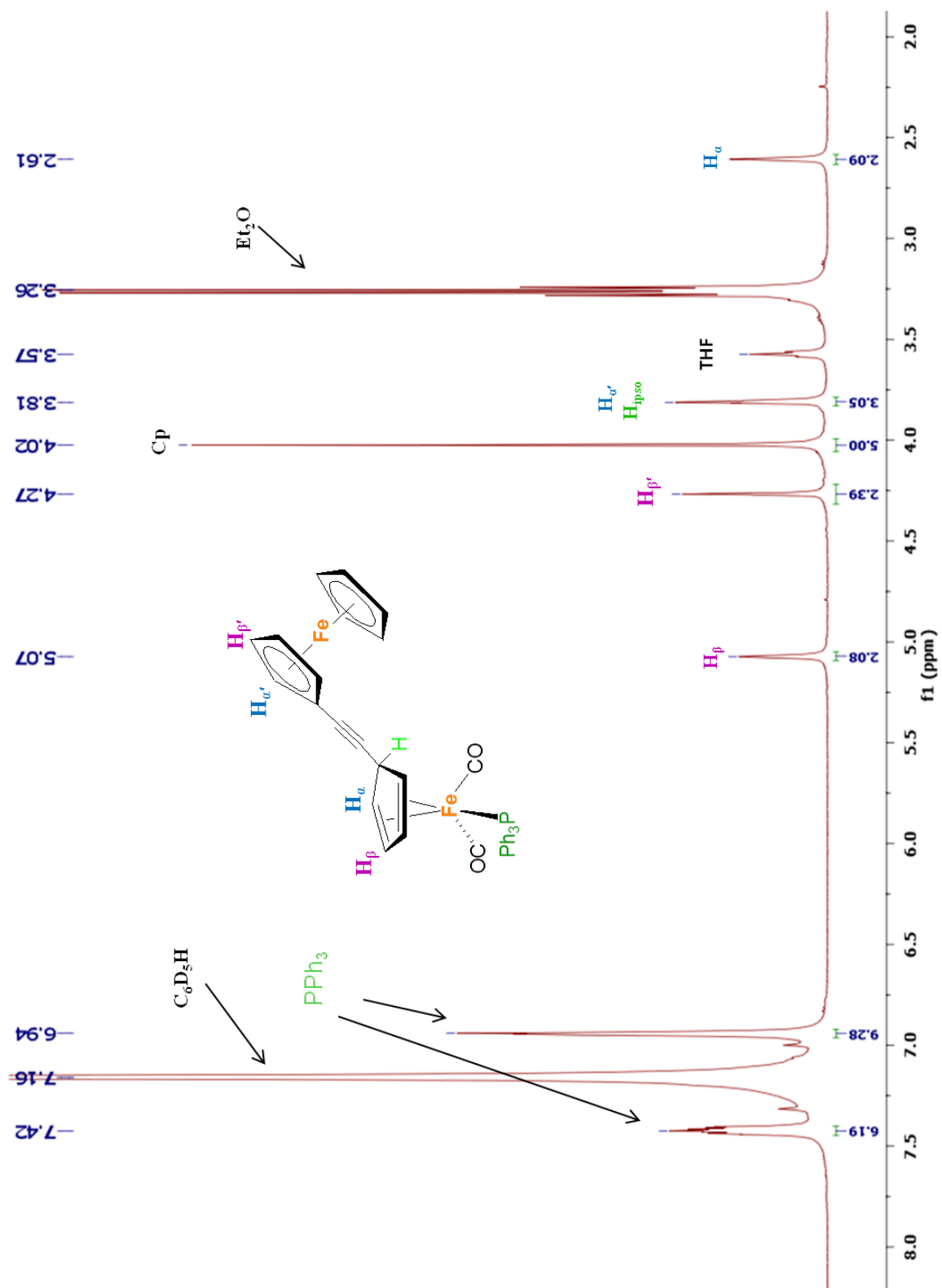


Figura 3.52. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz en C_6D_6 del compuesto $[\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFe})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (9).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

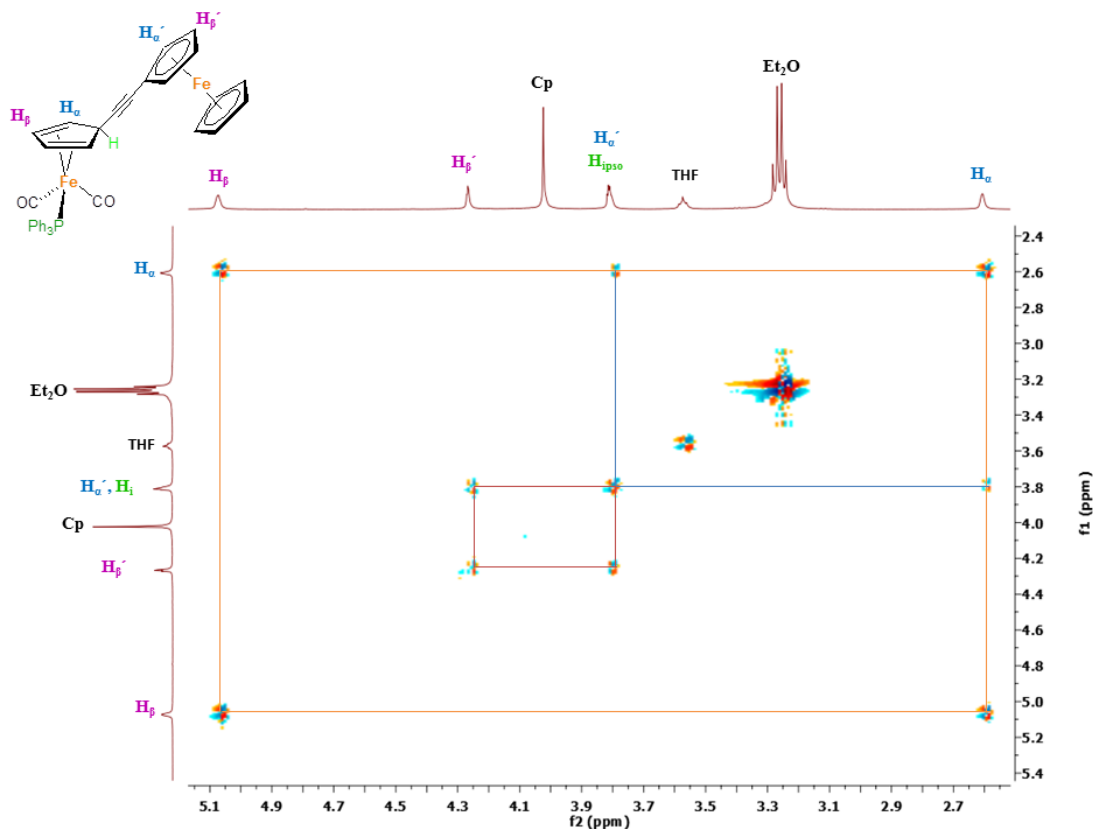


Figura 3.53. Espectro de COSY (^1H - ^1H) a 500 MHz en C_6D_6 del compuesto **9**.

Mientras que en 66.89, 68.53, 71.63 ppm encontramos los carbonos *ipso'*, α' y β' del ciclopentadienilo η^5 de ferroceno y en el desplazamiento de 70.19 ppm la señal que corresponde al ciclopentadienilo de ferroceno no sustituido. En 91.68 ppm y 74.76 ppm se observan las señales de los carbonos cuaternarios del alquino correspondientes al carbono enlazado al ciclopentadieno no aromático como un doblete ($J_{\text{P,C}} = 6.3$ Hz) y al carbono unido al ciclopentadieno aromático perteneciente a ferroceno, respectivamente. Adicionalmente, en 136.38 ppm se observa una señal doblete debido al acoplamiento del carbono *ipso* de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina con el átomo de fósforo, además se observan las señales también dobletes de los carbonos *orto*, *meta* y *para* de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina con desplazamientos de 128.52 ppm, 133.24 ppm y 129.91 ppm, respectivamente, una ampliación de esta zona se muestra en la figura 3.55 y en la tabla 3.13 se muestran los valores de las constantes de acoplamiento correspondientes. Por último se observa una señal doblete en 219.54 ppm que corresponde al carbono de los carbonilos (CO) enlazados directamente a hierro con una $J_{\text{P,C}} = 15.0$ Hz.

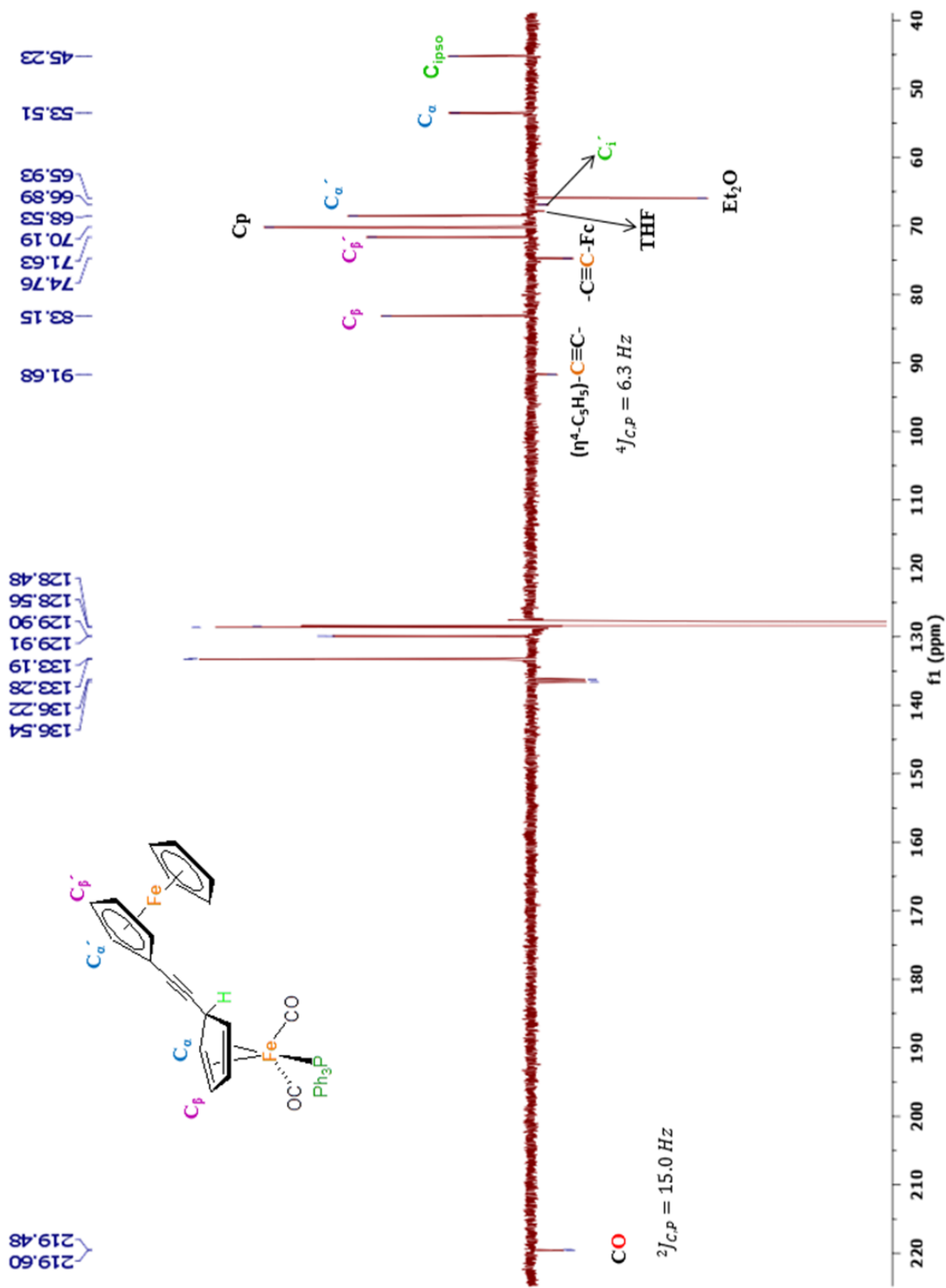


Figura 3.54. Espectro de RMN de ^{13}C ATP a 125 MHz en C_6D_6 del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3))] (7)$.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

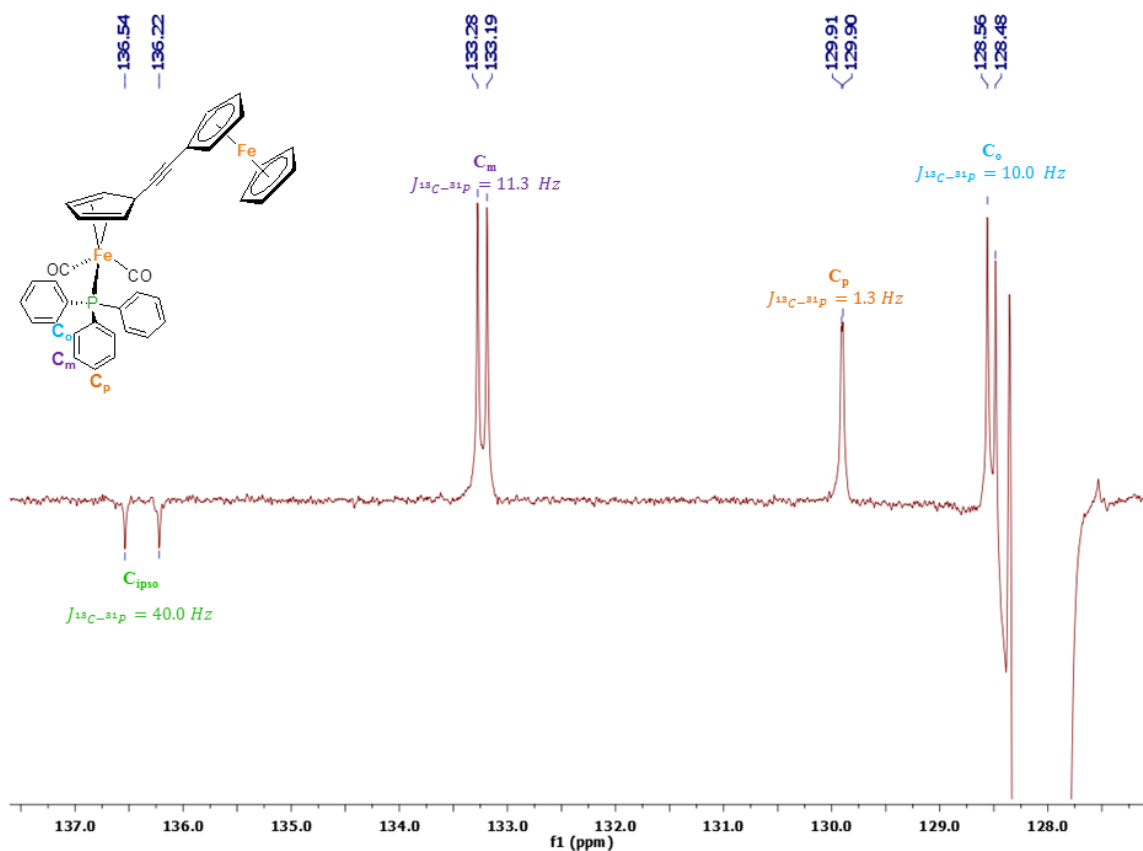


Figura 3.55. Ampliación de la zona de aromáticos del espectro de RMN de ^{13}C APT de **9**.

Tabla 3.13. Valores de desplazamiento químico de los dobletes observados para los carbonos de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina y el carbonilo metálico del compuesto **9** empleados para el cálculo de las constantes de acoplamiento $^{13}\text{C} - ^{31}\text{P}$ a 125 MHz.

	Valor Max (ppm)	Valor Max (Hz)	Valor Min (ppm)	Valor Min (Hz)	$J_{\text{C,P}}$ (Hz)
C_{ipso}	136.54	17067.50	136.22	17027.50	40.0
C_{meta}	133.28	16660.00	133.19	16648.75	11.3
C_{para}	129.91	16238.75	129.90	16237.50	1.3
C_{orto}	128.56	16070.00	128.48	16060.00	10.0
[Fe]-CO	219.60	27450.00	219.48	27435.00	15.0

Adicionalmente, en la figura 3.56 se presenta el espectro de RMN HSQC ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**) donde se observan las correlaciones de los hidrógenos directamente unidos a los carbonos de la molécula. Las correlaciones observadas para el ciclopentadieno son las de los protones en 2.61 ppm que correlacionan con la señal de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

carbono a 53.51 ppm; así mismo hay una correlación entre la señal de los protones en 3.81 ppm que se encuentran enlazados a las señales de carbono en 45.23 ppm y 68.53 ppm, la señal de los protones que se encuentran a un desplazamiento de 5.07 ppm correlaciona con la señal a 83.15 ppm, también se observa correlación entre la señal a 4.27 ppm con el carbono a 71.63, por último la señal con desplazamiento 4.02 ppm correlaciona con el carbono en 70.12. Cabe señalar que se observan señales que no correlacionan con algún protón tal es el caso para las señales a 74.76 ppm y 91.65 ppm que se asignaron a los carbonos cuaternarios del alquino y la señal a 219.54 ppm perteneciente al carbono del CO metálico, reforzando así la asignación propuesta en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 3.54).

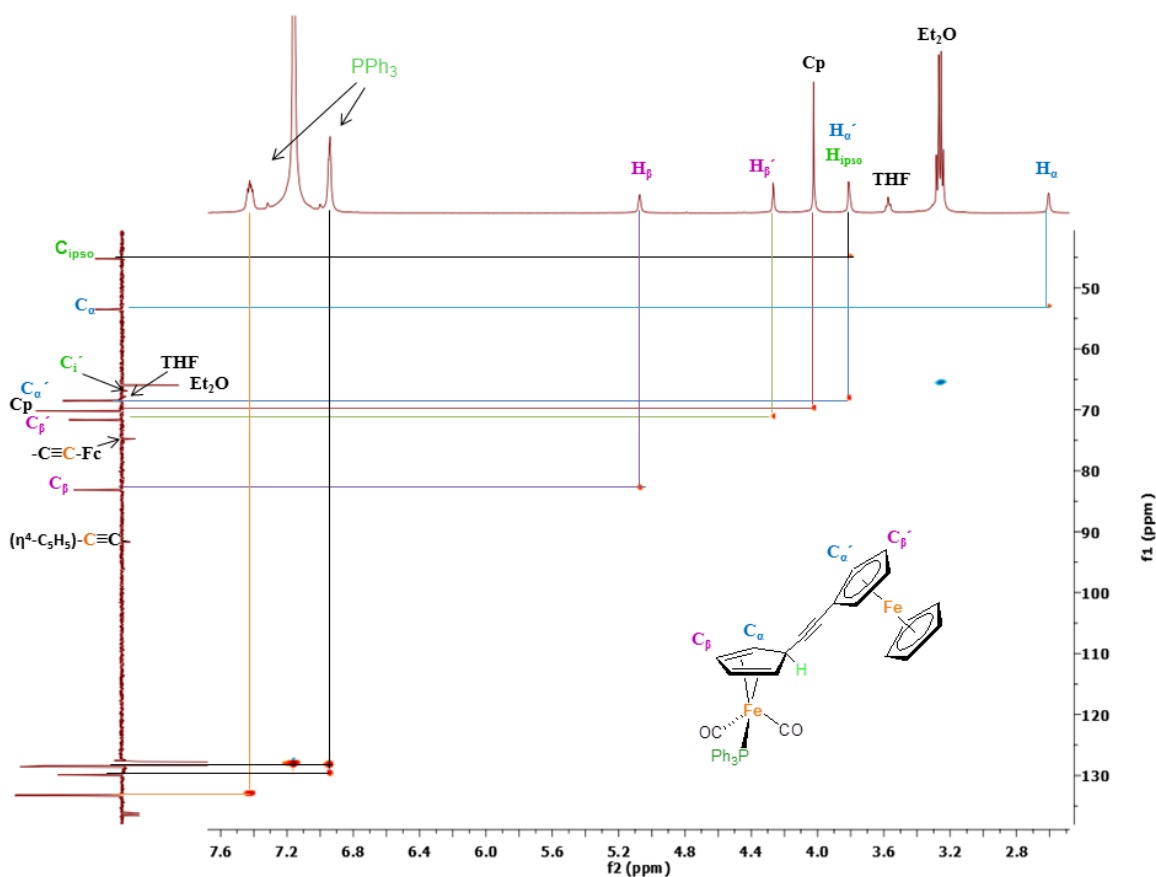


Figura 3.56. Espectro de RMN HSQC (^1H - ^{13}C) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ **9**.

Por último en la ampliación de la zona de carbonos aromáticos (figura 3.57) se visualiza la correlación de la señal de protón a 6.94 ppm con los carbonos con desplazamientos de 129.91 y 128.52 ppm los cuales se asignaron a los carbonos *para* y *orto* respectivamente y la

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

correlación de la señal en protón de 7.42 ppm con el carbono ubicado a 133.24 ppm correspondiente al carbón *meta* de la trifenilfosfina.

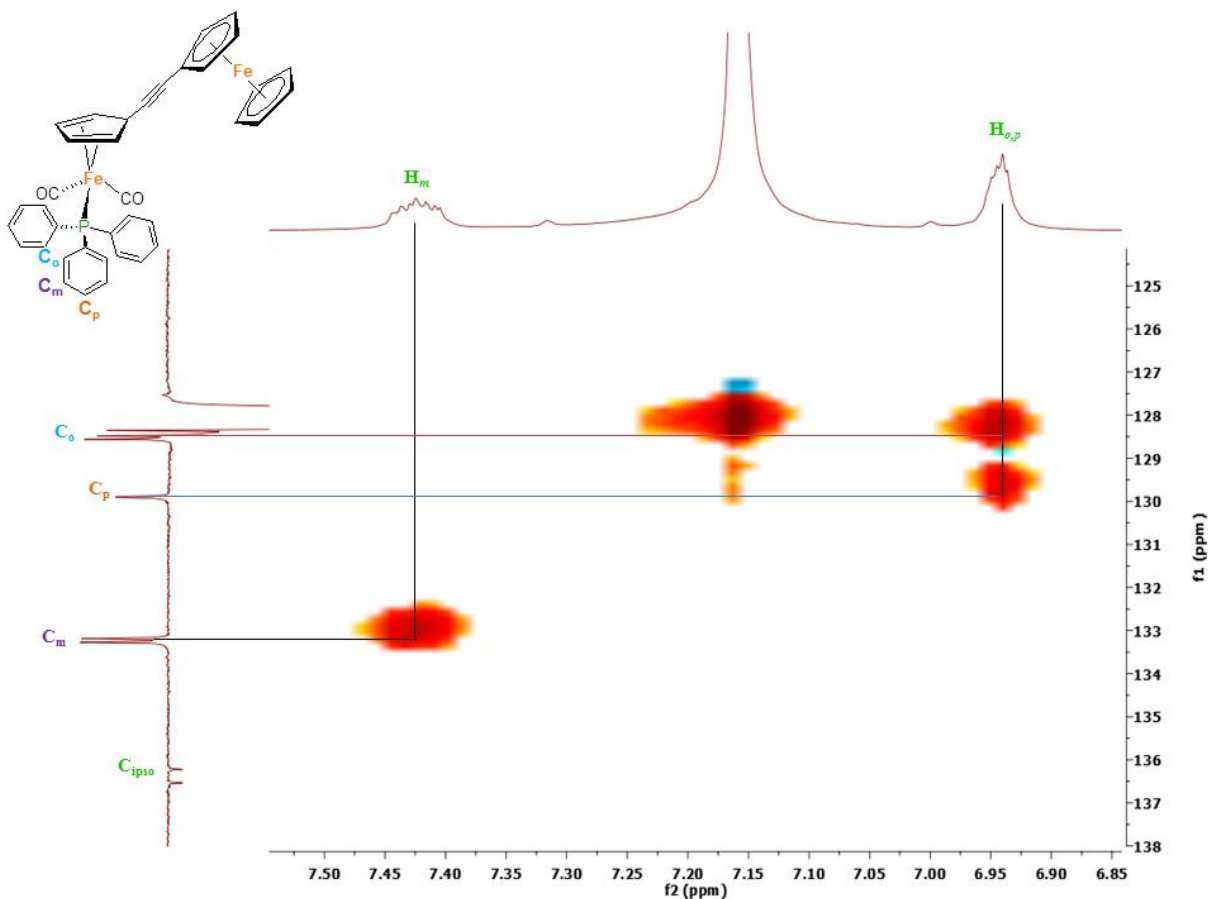


Figura 3.57. Ampliación de la zona de aromáticos del espectro de RMN de HSQC (^1H - ^{13}C) de **9**.

En la figura 3.58 se muestra el espectro de RMN HMBC (^1H - ^{13}C), donde observamos la correlación entre los núcleos de ^{13}C y los protones ^1H a dos o más enlaces logrando así la concreta asignación de la molécula. Como se puede observar el carbono ubicado en 45.23 ppm asignado como carbono *ipso* del ciclopentadieno no aromático correlaciona con los H_α en 2.61 ppm a dos enlaces y con H_β en 5.07 ppm a tres enlaces. Así mismo, la señal asignada al carbono α con desplazamiento 53.51 ppm correlaciona con los H_β en 5.07 ppm a dos enlaces y con menor intensidad también correlaciona con el H_{ipso} en 3.81 ppm a dos enlaces, sin embargo, en el espectro esta señal de carbono alcanza a correlacionar con sus propios hidrógenos a uno/tres enlaces con muy baja intensidad, para el caso de la señal de carbono con desplazamiento de 83.15 ppm, la cual fue asignada como C_β , tiene correlación a dos y tres

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

enlaces con los H_{α} e H_{ipso} con la misma intensidad, mientras que la señal observada a 91.65 ppm esta correlacionando a dos enlaces con el H_{ipso} del ciclopentadieno en un desplazamiento de 3.81 ppm.

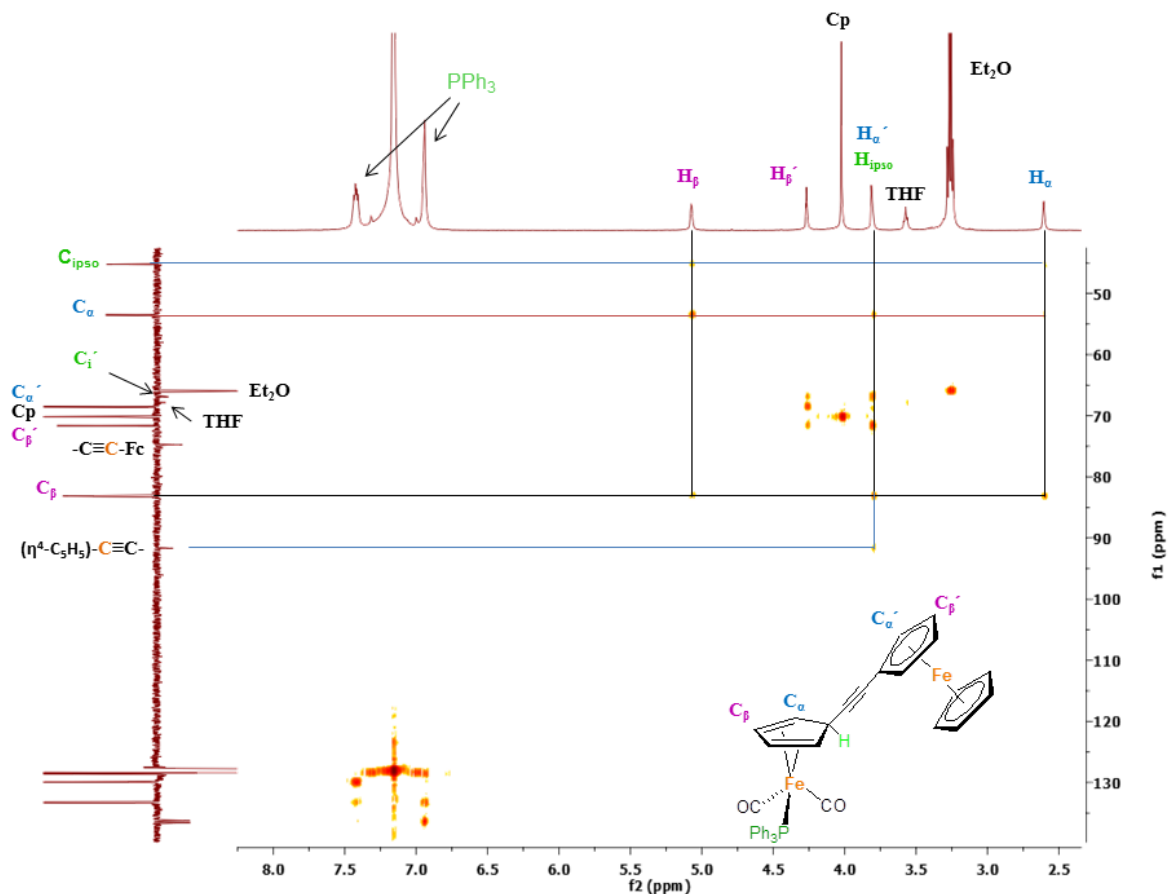


Figura 3.58. Espectro de RMN HMBC (^1H - ^{13}C) del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ 9.

En la ampliación mostrada en la figura 3.59 para el caso de los carbonos que corresponden al anillo ciclopentadienilo η^5 del ferrocenilo encontramos que el carbono designado como *ipso* en 66.89 ppm correlaciona con las señales en 3.81 ppm a dos enlaces y 4.27 ppm a tres enlaces con menor intensidad, con $\text{H}_{\alpha'}$ y $\text{H}_{\beta'}$ respectivamente, mientras que la señal de 68.53 ppm asignada como carbono α' correlaciona con el hidrógeno en 4.27 ppm a dos enlaces, y la señal designada como carbono β' en 71.63 tiene correlación con la señal del hidrógeno ubicado en 3.81 ppm, sin embargo también esta señal de carbono correlaciona con sus propios hidrógenos a uno/dos enlaces.

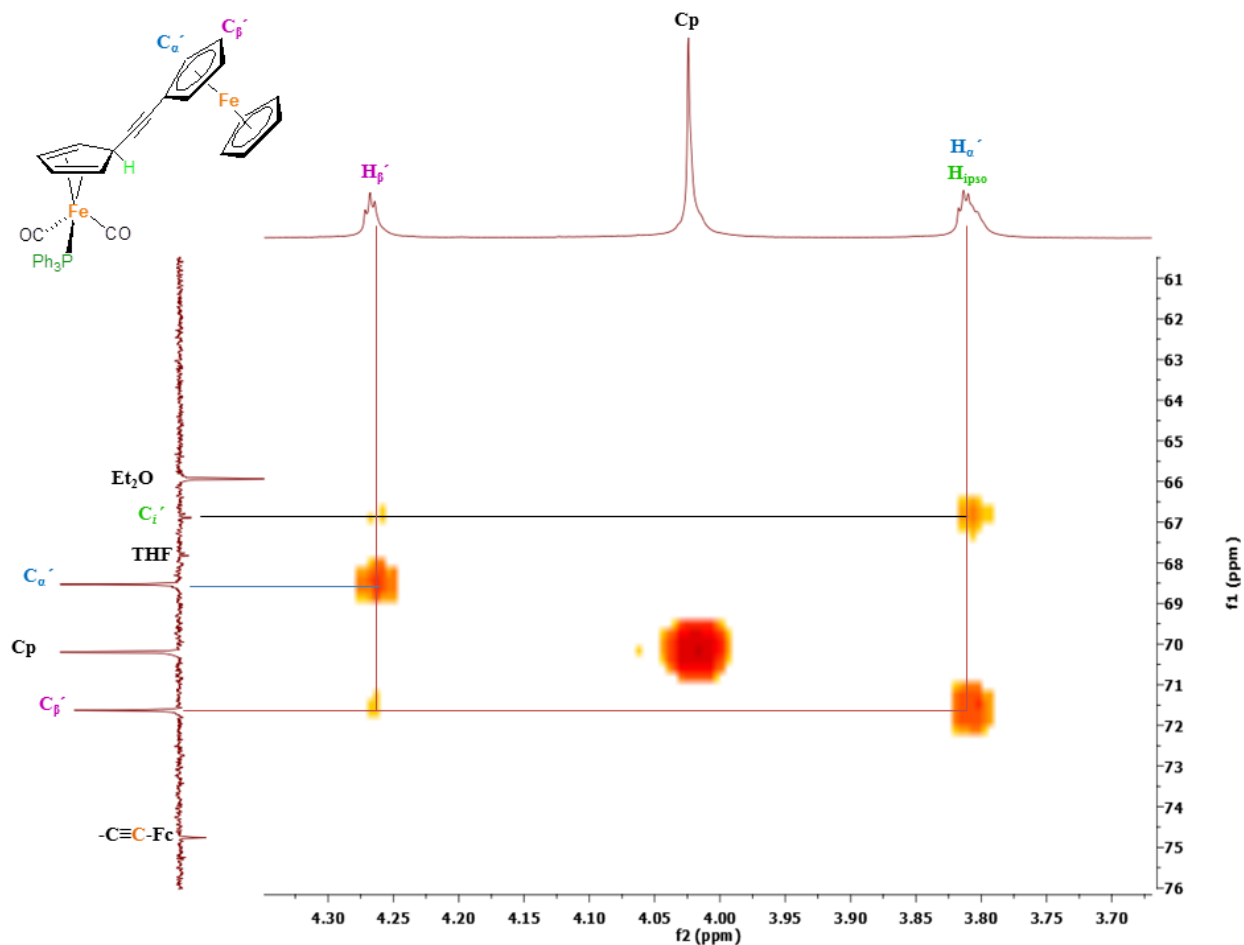


Figura 3.59. Ampliación de la zona de ciclopentadienilos del espectro de RMN de HMBC (^1H - ^{13}C) de $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**).

Para la asignación de los carbonos en la zona de aromáticos de la trifenilfosfina se consideraron sus valores de J y sus correlaciones en el espectro HMBC. En este último podemos observar correlación de la señal en 136.38 ppm del carbono *ipso* con la señal a 6.94 de los hidrógenos *orto* a dos enlaces, la señal de carbono *meta* en 133.23 ppm correlaciona con la señal a 6.94 ppm a dos enlaces correspondiente a los hidrógenos *orto* y *para*, la señal de los carbonos *para* en 129.91 ppm correlaciona con la señal a 7.42 ppm de los hidrógenos *meta* a dos enlaces, por último la señal de carbonos *orto* en 128.52 ppm correlaciona con la señal con desplazamiento de 6.94 ppm posiblemente con los hidrógenos *para* a tres enlaces (Figura 3.60).

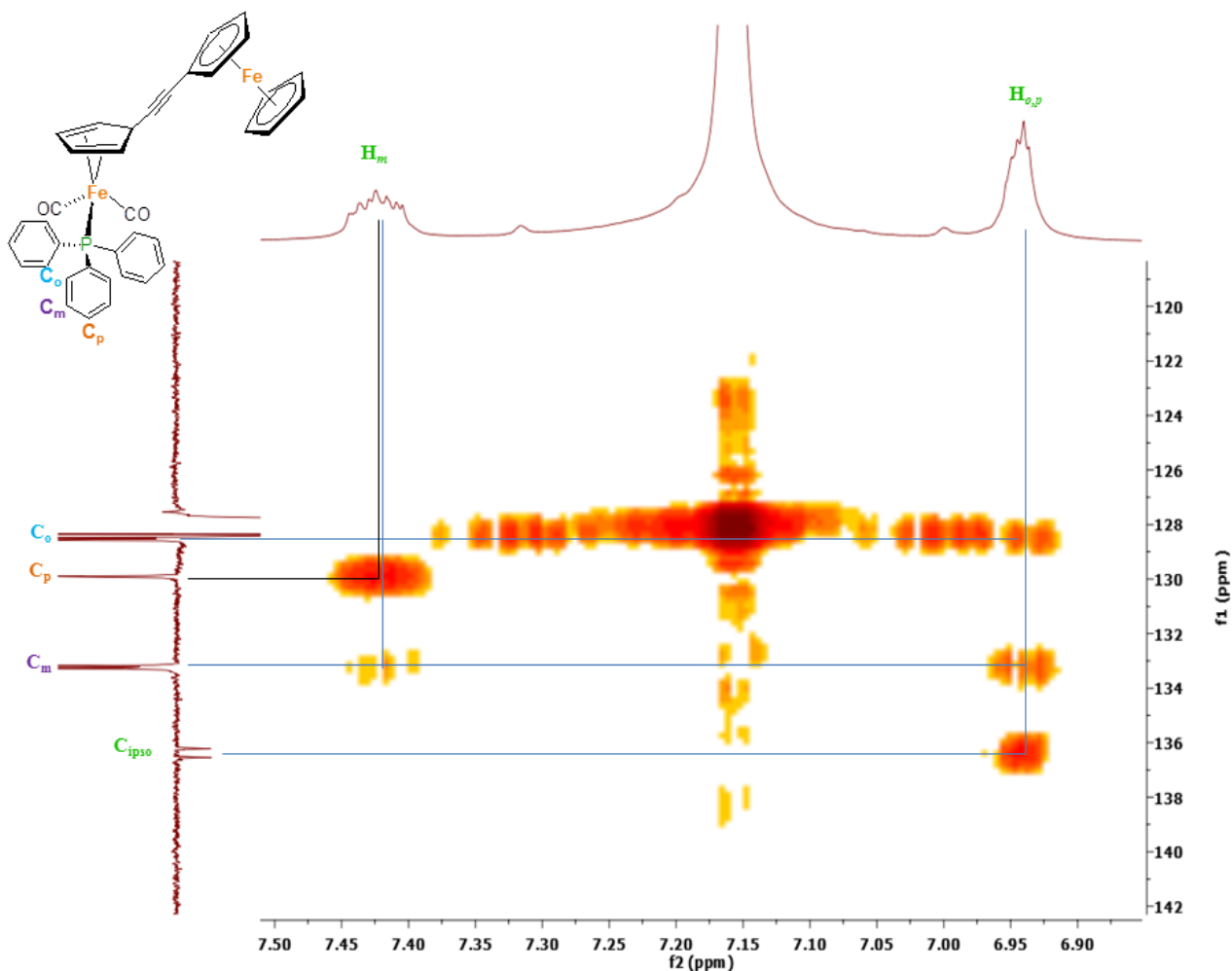


Figura 3.60. Zona de aromáticos del espectro de RMN de HMBC (^1H - ^{13}C) del compuesto **9**.

Adicionalmente, en la figura 3.61 se presenta el espectro de RMN de ^{31}P donde se observa una señal que corresponde al átomo de fósforo de la trifenilfosfina coordinada a hierro en un desplazamiento de 72.71 ppm, y se corrobora así la presencia de una sola especie química. Cabe señalar que el desplazamiento químico en el compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**) para el fósforo de la trifenilfosfina es muy similar al valor encontrado en los compuestos análogos $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) de 71.91 ppm y $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_6))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) de 72.63 ppm.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

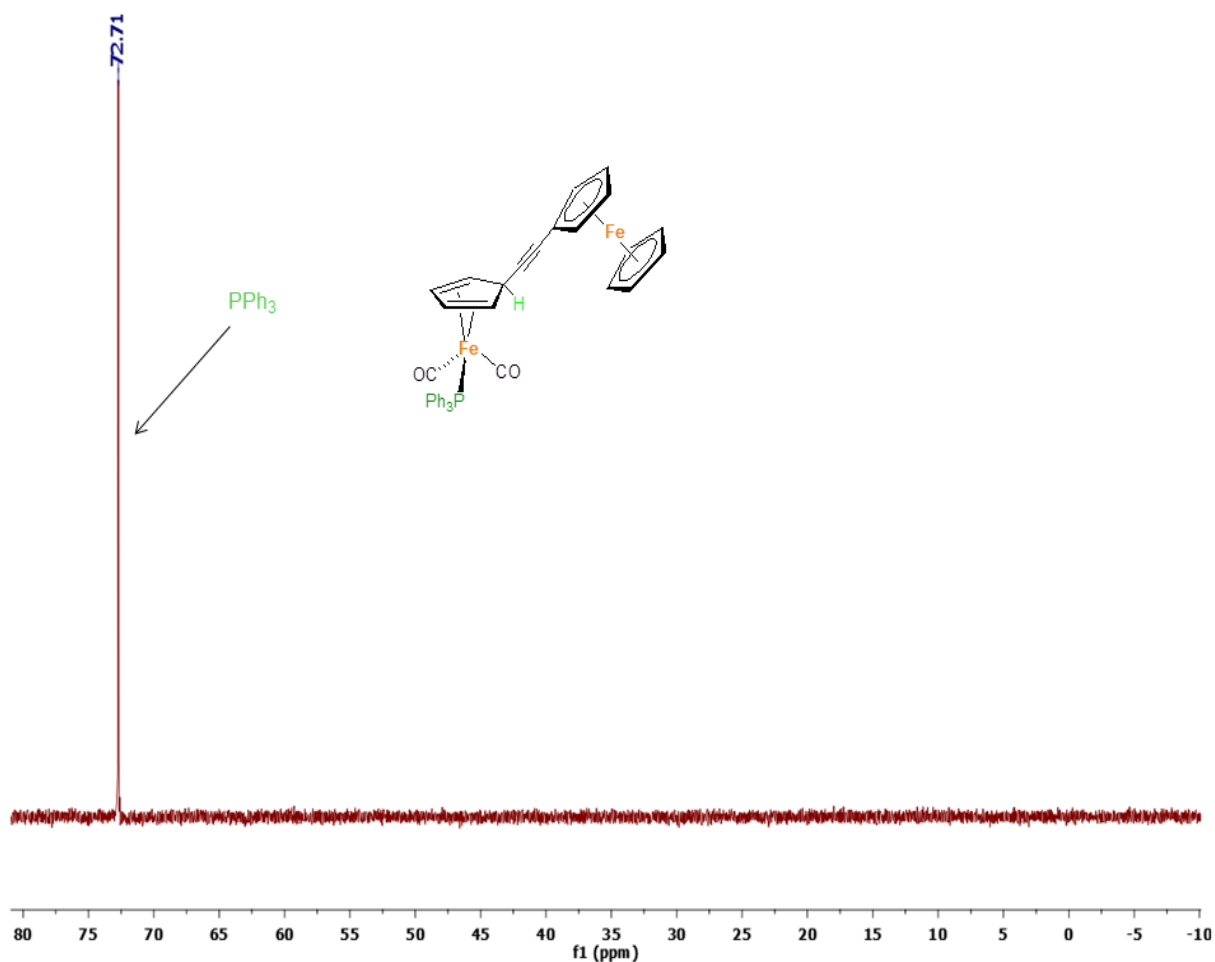


Figura 3.61. Espectro de RMN de ^{31}P a 202 MHz en C_6D_6 del compuesto **9**.

La cristalización del compuesto **9** se logró mediante evaporación lenta de una disolución de éter etílico después de un día a temperatura ambiente, obteniendo monocristales de color amarillo con un punto de descomposición de 155-157 °C cuando se torna café claro y finalmente a 169-171 °C se torna negro. Estos cristales fueron adecuados para el estudio de difracción de rayos-X y con ello fue posible la determinación de la estructura molecular del compuesto **9** comprobando lo propuesto con base en los resultados de la espectrometría de masas EI, espectroscopia IR y de Resonancia Magnética Nuclear. La estructura cristalina de **9** se muestra en la figura 3.62 y en la tabla 3.14 se presentan las longitudes y ángulos de enlace de la estructura cristalina seleccionados. Los datos de colección y refinamiento se presentan en el apéndice (Tabla A2).

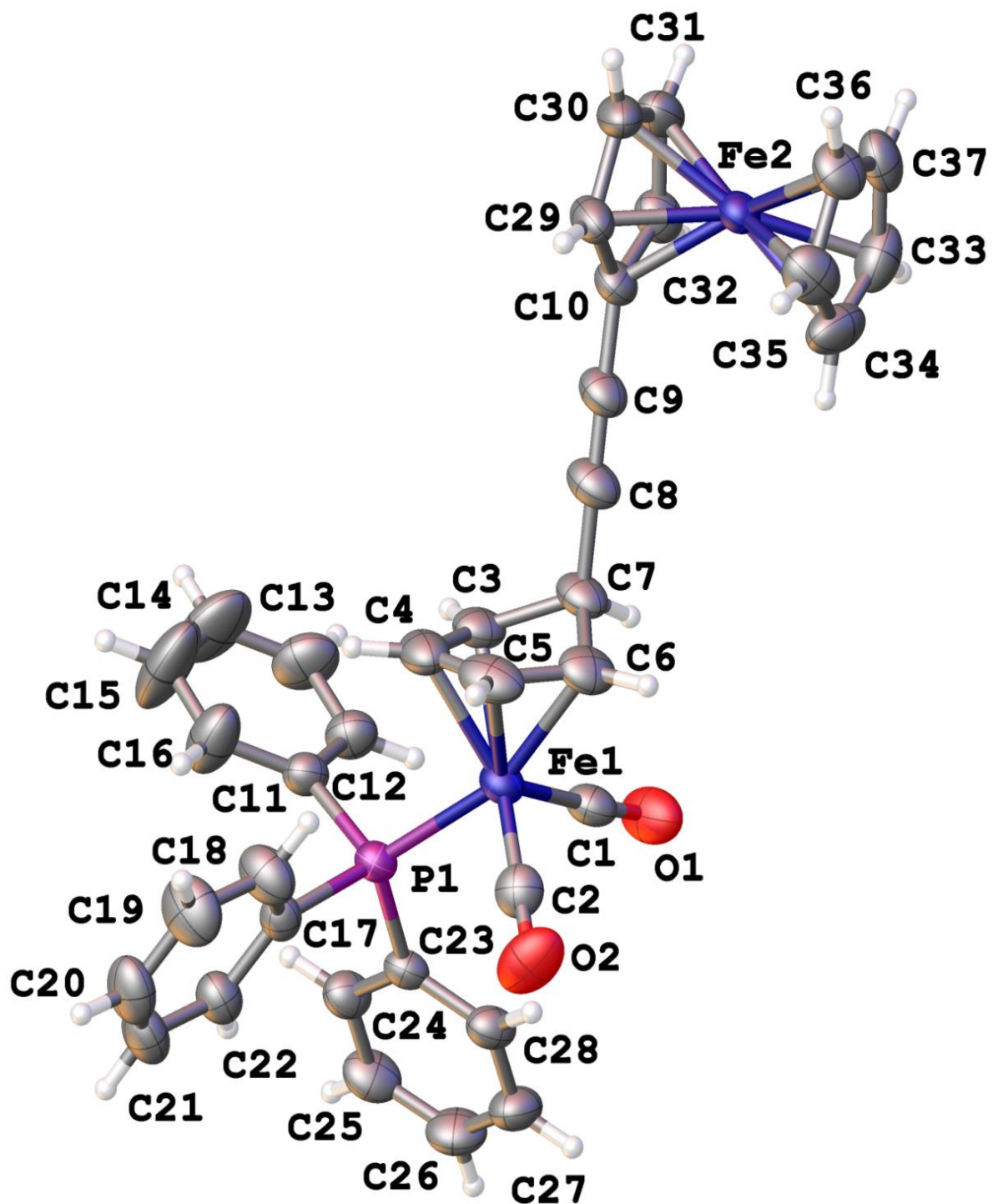


Figura 3.62. Estructura de rayos X de $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (9).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.14. Longitudes y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **9**.

Longitudes de enlace [Å]					
Fe1 - P1	2.2155(6)	O1 - C1	1.147(3)	C5 - C6	1.416(4)
Fe1 - C1	1.769(2)	O2 - C2	1.144(3)	C6 - C7	1.520(3)
Fe1 - C2	1.768(2)	P1 - C11	1.831(2)	C7 - C8	1.481(3)
Fe1 - C3	2.107(2)	C9 - C10	1.426(3)	C8 - C9	1.188(3)
Fe1 - C4	2.055(2)	C3 - C4	1.408(3)	C10 - C29	1.434(3)
Fe1 - C5	2.045(2)	C3 - C7	1.516(3)	C10 - C32	1.423(3)
Fe1 - C6	2.096(2)	C4 - C5	1.402(4)		
Ángulos de enlace [°]					
C1 - Fe1 - P1	98.29(7)	C2 - Fe1 - C6	100.92(10)	C6 - Fe1 - C3	64.15(9)
C1 - Fe1 - C3	92.74(9)	C3 - Fe1 - P1	100.99(6)	O1 - C1 - Fe1	176.74(19)
C1 - Fe1 - C4	132.14(10)	C4 - Fe1 - P1	95.24(7)	O2 - C2 - Fe1	179.4(2)
C1 - Fe1 - C5	133.49(10)	C4 - Fe1 - C3	39.51(9)	C4 - C3 - C7	108.9(2)
C1 - Fe1 - C6	93.80(10)	C4 - Fe1 - C6	66.18(10)	C3 - C4 - Fe1	72.25(13)
C2 - Fe1 - P1	90.43(8)	C5 - Fe1 - P1	125.24(8)	C5 - C4 - Fe1	69.64(13)
C2 - Fe1 - C1	101.92(10)	C5 - Fe1 - C3	65.95(10)	C5 - C4 - C3	107.1(2)
C2 - Fe1 - C3	159.98(10)	C5 - Fe1 - C4	39.99(10)	C4 - C5 - Fe1	70.37(13)
C2 - Fe1 - C4	123.72(10)	C5 - Fe1 - C6	39.98(10)	C4 - C5 - C6	107.0(2)
C2 - Fe1 - C5	94.03(10)	C6 - Fe1 - P1	161.37(7)	C6 - C5 - Fe1	71.93(13)
C5 - C6 - Fe1	68.09(13)	C3 - C7 - C6	94.62(18)	C9 - C8 - C7	175.1(3)
C5 - C6 - C7	108.5(2)	C8 - C7 - C3	114.9(2)	C8 - C9 - C10	177.5(3)
C7 - C6 - Fe1	92.86(13)	C8 - C7 - C6	116.85(19)		

Las distancias de enlace C-C en el ligante ciclopentadieno de 1.408(3) Å [C3-C4], 1.402(4) Å [C4-C5] y 1.416(4) Å [C5-C6] se encuentran en un arreglo corto-corto-largo, similar a lo encontrado en el compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**), pero contrasta con la deslocalización más homogénea en los carbonos en el dieno del compuesto $[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2](\mu, \kappa^1\text{P}:\kappa^1\text{P}-\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$,^[23] con una distancia promedio C-C de 1.409 Å, o el arreglo largo-corto-largo observado en sus análogos $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOMe})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**), $[(\eta^4\text{-}n\text{BuC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ ^[22] y $[(\eta^4\text{-MeC}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_2\text{Me})]$.^[23] Además, las distancias del metal con los carbonos terminales son más largas [2.107(2) Å Fe1-C3 y 2.096(2) Å Fe1-C6] que las distancias del metal a los carbonos internos [2.055(19) Å Fe1-C4 y 2.045(19) Å Fe1-C5] cuyo arreglo largo-corto-corto-largo es similar sus análogos **6** y **7** (Figura 3.63).

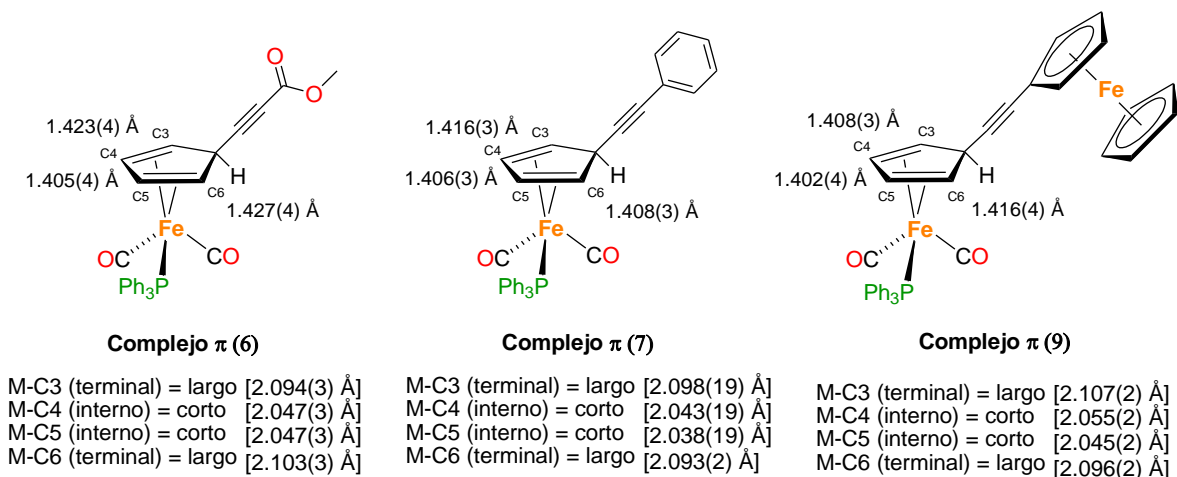


Figura 3.63. Comparación de las distancias de enlace del metal central a los carbonos terminales e internos del ciclopentadieno de los compuestos **6**, **7** y **9**.

Por otra parte, el ángulo de enlace de [C9-C8-C7] en el compuesto **9** aunque ligeramente más corto que en sus análogos **6** y **7** es de $175.1(3)^\circ$ también muy cercano a un ángulo llano. Se puede observar además que el ángulo de enlace [C8-C7-C6] es similar al ángulo de [C8-C7-C3] con valores de $116.85(19)^\circ$ y $114.9(2)^\circ$, respectivamente, más abiertos con respecto al ángulo idealizado del 109.5° para un carbono sp^3 . Por su parte también los ángulos de enlace [O1-C1-Fe1] de $176.74(19)^\circ$ y [O2-C2-Fe1] de $179.41(2)^\circ$ prácticamente forman ángulos llanos.

Continuando con la descripción de las fracciones obtenidas de la columna de cromatografía, una fracción **2** de color verde-oscuro se colectó y se analizó por RMN de ^1H y ^{31}P , y esta fracción muestra nuevamente la mezcla de dos compuestos mayoritarios que contienen al ligante ciclopentadienilo (Cp) en 4.12 ppm y 4.22 ppm (Figura 3.64), sin embargo el espectro de RMN de ^{31}P sólo muestra que uno de estos dos compuestos contiene la trifenilfosfina coordinada al metal en 68.35 ppm la cual corresponde al compuesto neutro **3** por lo que la señal en 4.12 ppm también se asigna a este compuesto. Mientras que la señal en 4.22 ppm pertenece al dímero de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ^[37] lo cual es consistente con el espectro de IR de la mezcla logrando identificar las bandas características de carbonilos metálicos para el dímero de hierro **1** en 1975 y 1765 cm^{-1} , y la banda característica para el carbonilo metálico de **3** en 1935 cm^{-1} (Figura 3.65).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

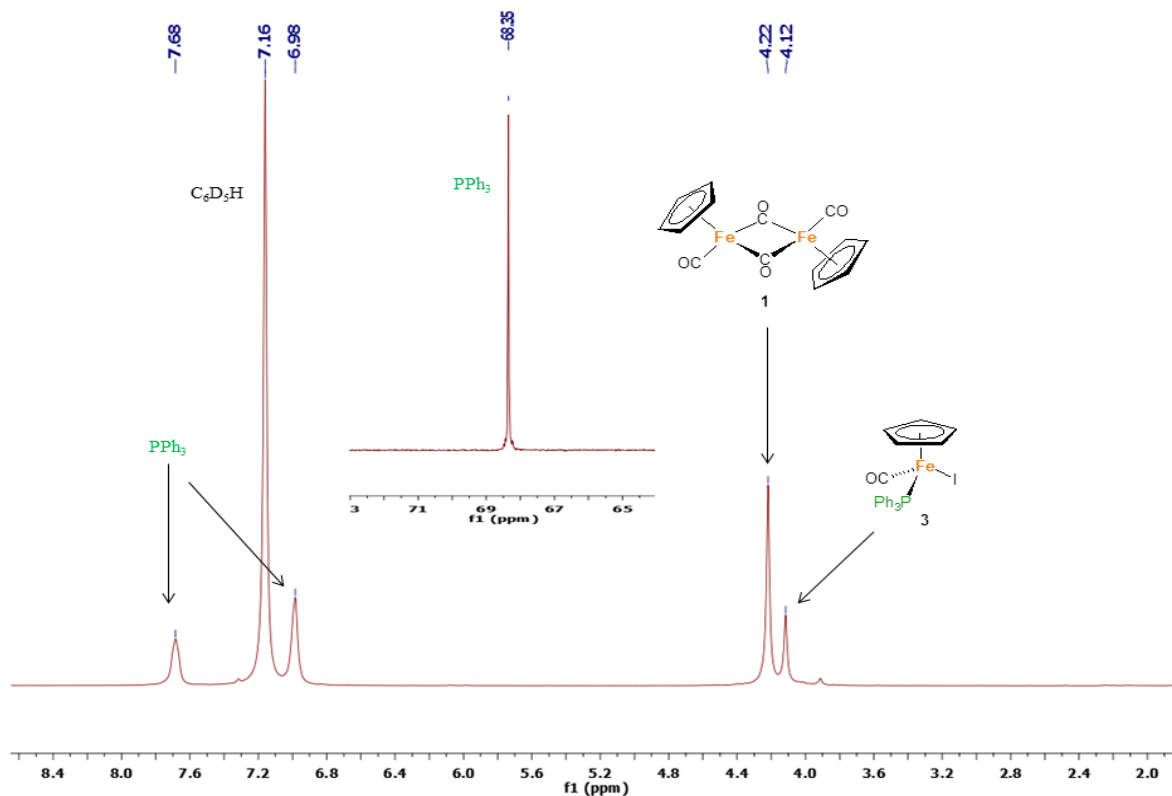


Figura 3.64. RMN de ^1H a 500 MHz en C_6D_6 de la fracción 2.

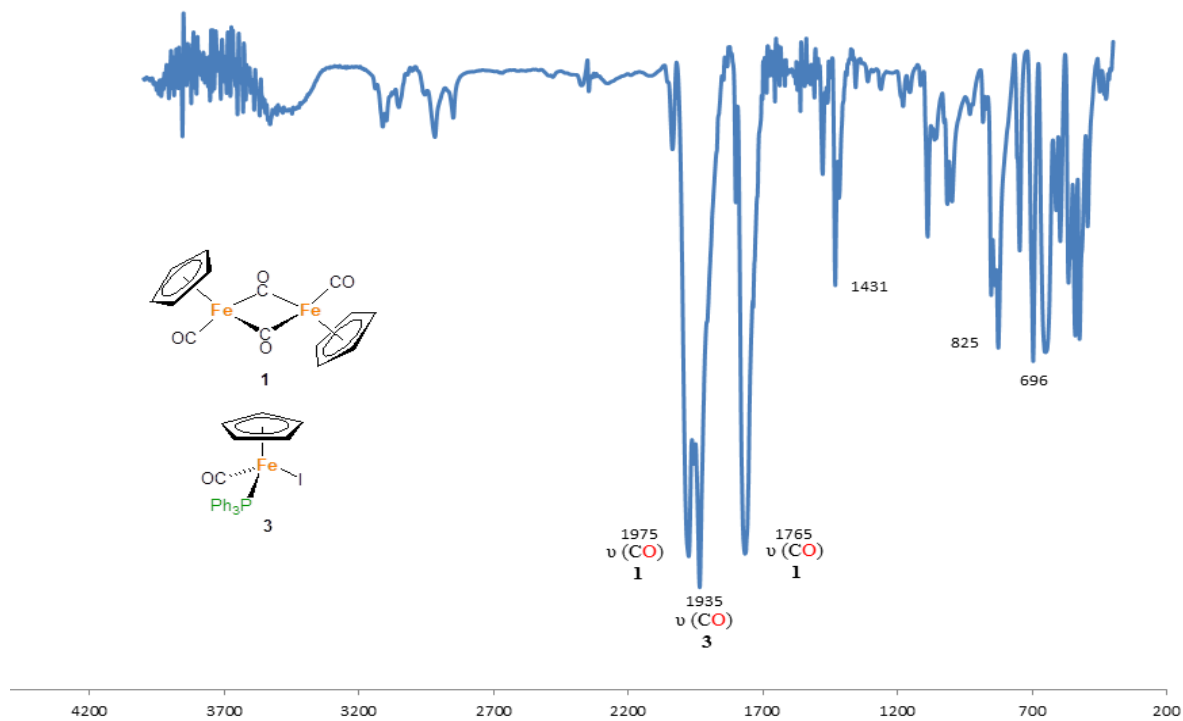


Figura 3.65. Espectro de IR (cm^{-1}) en KBr de la fracción 2.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Posteriormente, la segunda fracción se purificó nuevamente por cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte y como eluyente diclorometano-hexano (3:1) desgasificados con lo cual se logró separar una banda de coloración verde que corresponde al compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) con un rendimiento total del 21 % y otra banda de color café oscura que corresponde al dímero de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) con rendimiento del 18%.

Por último, se colectó una tercera fracción de color amarillo la cual al exponerla al aire del ambiente descompone por lo que posteriormente se re-comatografía en columna usando gel de sílice como soporte y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (3:1) desgasificados, esta fracción es llevada a sequedad y se analizó por espectroscopia de RMN de ^1H , ^{31}P , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e IR.

El espectro de RMN ^1H en benceno deuterado (Figura 3.66) muestra señales en 4.20 ppm y 4.07 ppm las cuales integra para 5 hidrógenos por lo que corresponden a dos ligantes ciclopentadienilo sin funcionalizar además de dos señales más en 4.52 ppm y 3.91 ppm las cuales integran para 2 hidrógenos cada una por lo que corresponden a un ligante Cp monofuncionalizado. Cabe mencionar que no se observan señales para los protones de trifenilfosfina coordinada y tampoco se observan señales en el espectro de RMN de ^{31}P . Con base en este análisis se propone que la especie obtenida es el alquinuro de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CFc})]$ (**10**) [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$], análogo al compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (**8**) previamente aislado.

Cabe señalar que el compuesto **10** ya fue reportado en 1994 por Masaru Sato y colaboradores,^[24] sin embargo, los datos de RMN de ^1H de este compuesto fueron reportados en cloroformo deuterado (CDCl_3) en 4.13 ppm para el Cp del ferroceno, dos señales que integran para dos hidrógenos en 4.01 y 4.26 ppm y por último en 5.03 otra señal que integra para cinco hidrógenos. Por lo tanto, el compuesto aislado en este trabajo también se analizó en CDCl_3 y su espectro de RMN de ^1H corresponde con el reportado por Masaru, a pesar de lo ancho de las señales debido a la descomposición del producto (Figura 3.67).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

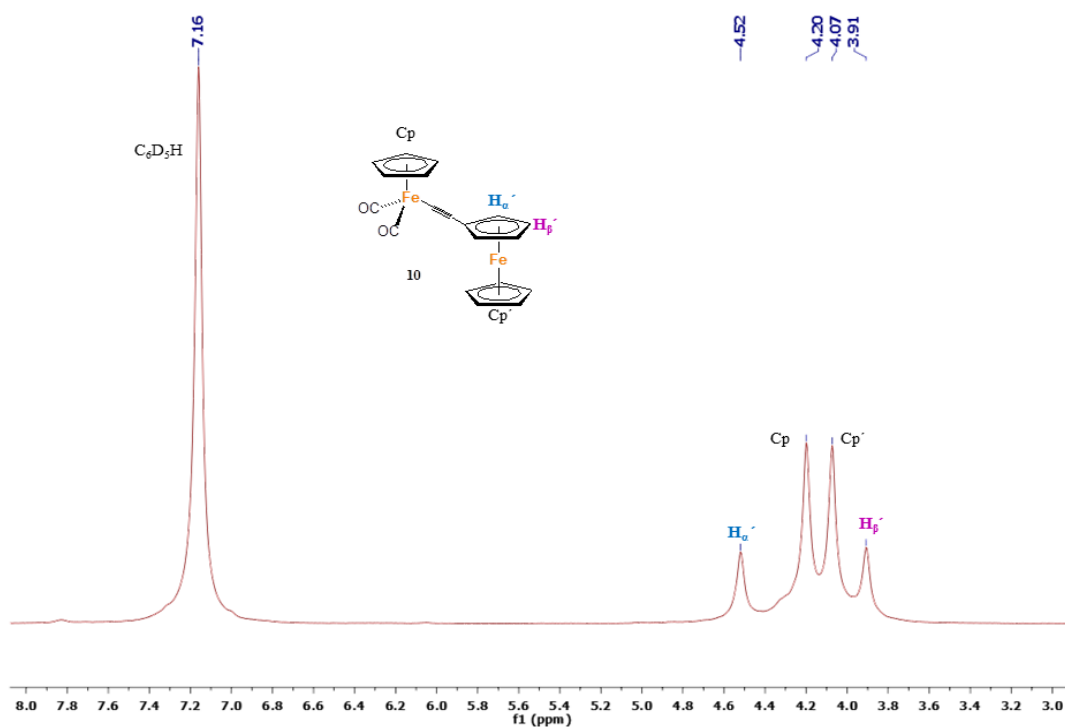


Figura 3.66. Espectro de RMN de ¹H a 500 MHz en C₆D₆ del compuesto **10**.

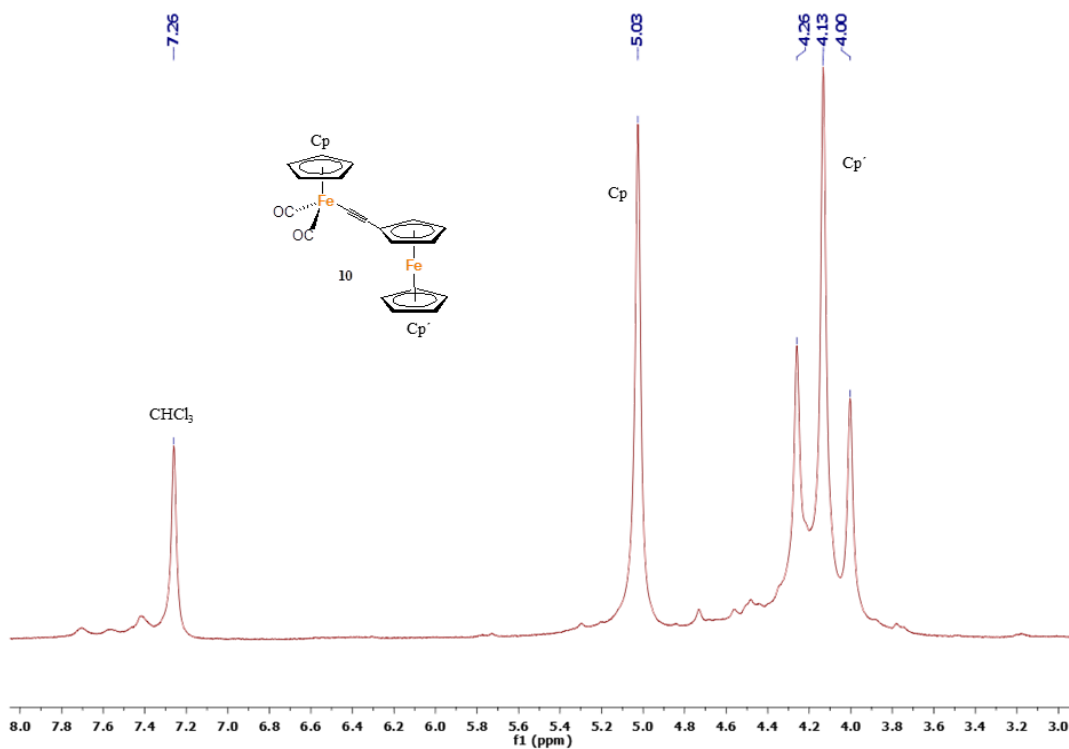


Figura 3.67. Espectro de RMN de ¹H a 500 MHz en CDCl₃ del compuesto **10**.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

También se compararon los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **10** previamente reportado con el compuesto obtenido en el presente trabajo corroborando la identidad del compuesto obtenido. En la figura 3.68 se muestran los desplazamientos de RMN de ^{13}C reportados y el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenido donde se asignó la señal de carbonilo metálico a 212.86 ppm, las señales en 111.93 y 79.84 ppm a los carbonos del alquino, en 85.31 ppm la señal del ciclopentadieno y tres señales mas en 72.05, 71.01, 67.09 ppm que corresponden a los carbonos *ipso*, carbonos β y carbonos α del ciclopentadieno sustituido en el ferroceno, por último la señal a 69.78 ppm se asigna al ciclopentadienilo de ferroceno.

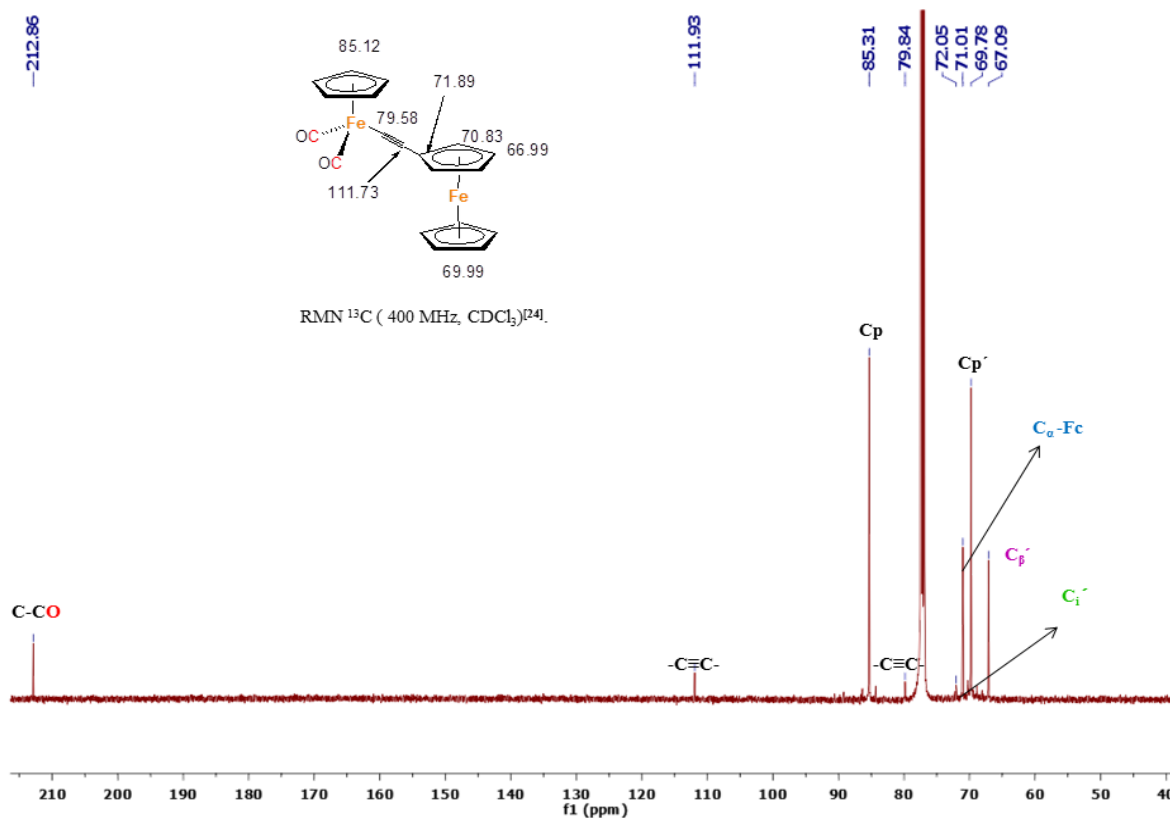


Figura 3.68. Comparación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 125 MHz en CDCl_3 del compuesto **10** con los datos reportados.

Finalmente, el espectro el IR obtenido en KBr muestra las bandas de carbonilos metálicos en 2030 cm^{-1} y 1992 cm^{-1} (con un hombro en 1975 cm^{-1}), así como una señal en el área característica para alquinos ($\text{C}\equiv\text{C}$) en 2110 cm^{-1} (Figura 3.69) lo cual concuerda con Masaru Sato y colaboradores^[24] quienes reportan una banda en 2109 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$) característica para

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

alquinos, y dos más que corresponden a los carbonilos metálicos en 2040 y 1991 cm^{-1} en CH_2Cl_2 .

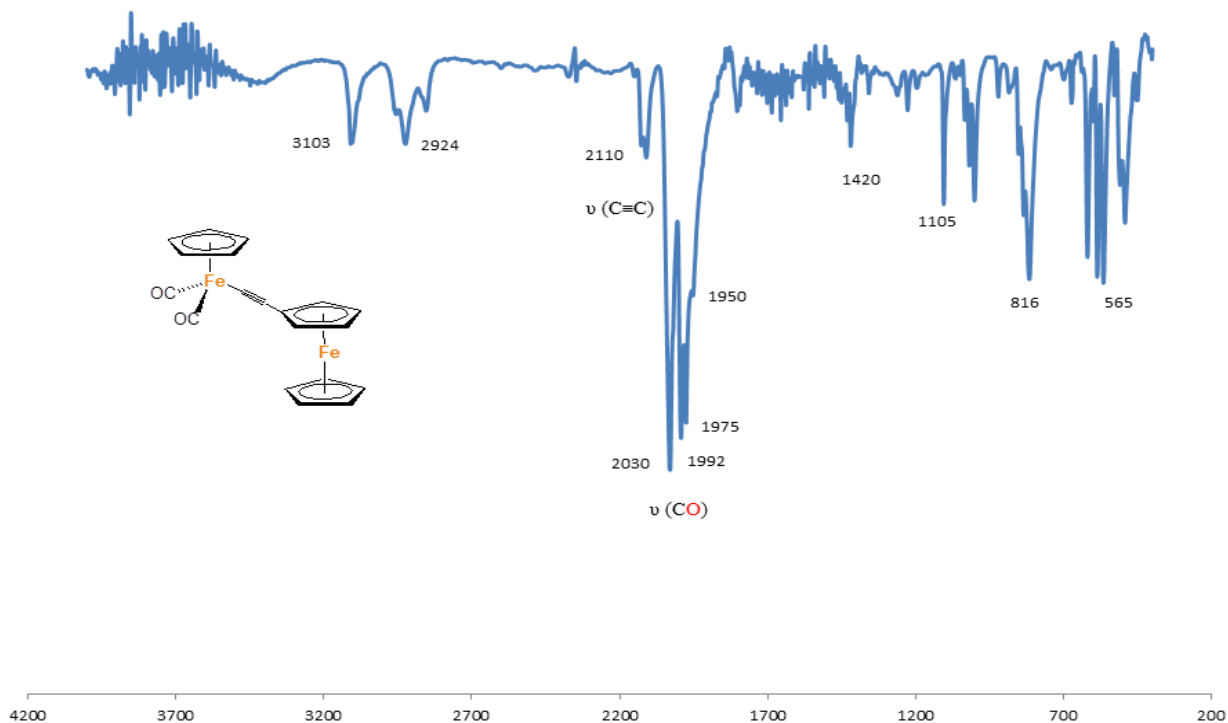
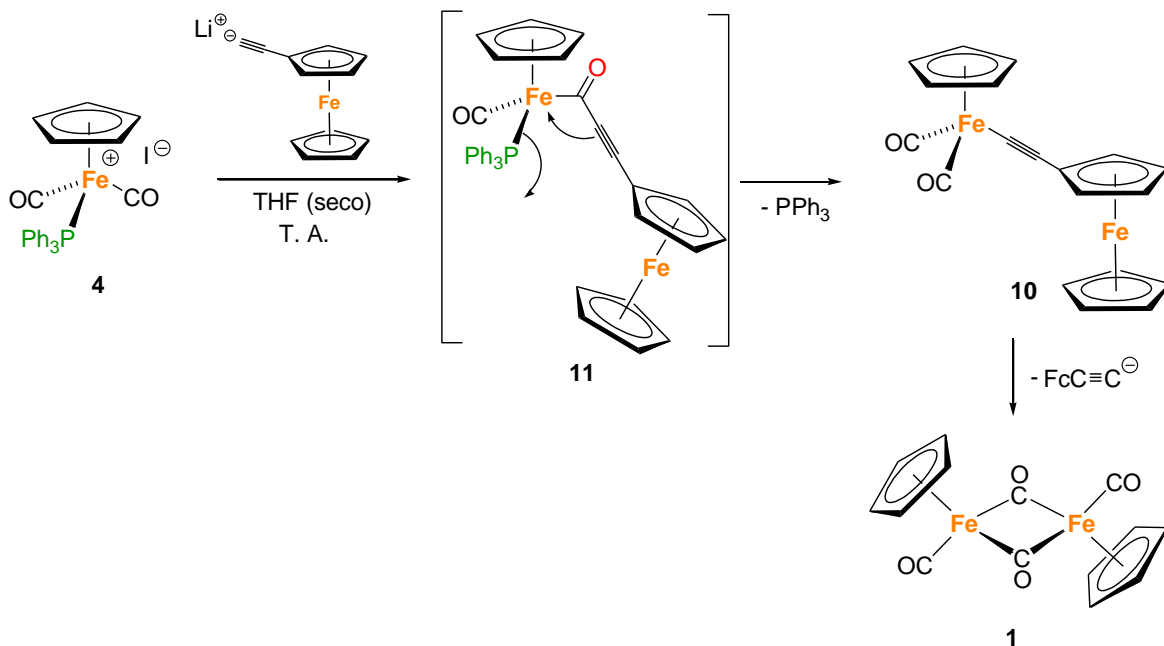


Figura 3.69. Espectro de IR (cm^{-1}) en KBr del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CFc})]$ **10** [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$].

Dado que la eliminación (desinserción) es una reacción muy conocida en química organometálica, la formación del compuesto **10**, y de su análogo **8**, en la reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) con acetiluros de litio, puede ser explicada por la obtención inicial de los compuestos acilos de hierro esperados $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COC}\equiv\text{CR})]$. Por ejemplo, una vez que el compuesto acilo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COC}\equiv\text{CFc})]$ (**11**) [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$] es formado sufre una migración del grupo alquino coordinándose al hierro y desplazando a la trifenilfosfina formando así el compuesto **10** (Esquema 3.27). Posteriormente, el compuesto **10** podría descomponer eliminando al ferrocenilacetiluro $[\text{FcC}\equiv\text{C}]^-$ y formándose el dímero de hierro **1**. Esta propuesta es consistente también con el hecho de que en el espectro de RMN de ^{31}P del crudo de reacción no se observa trifenilfosfina pero al llevar a cabo la purificación en gel de sílice la primera banda colectada muestra trifenilfosfina libre en cantidad apreciable.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Esquema 3.27

La reacción del fenilacetiluro de litio y ferrocenilacetiluro de litio con el compuesto **4** en THF condujo a los compuestos $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) y $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C} \equiv \text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**), $[\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$, en bajos rendimientos, mientras que con el anión derivado del metilpropiolato no condujo al compuesto haptic 4 correspondiente y no se tuvo evidencia directa de los compuestos acilo esperados. Lo anterior contrasta con los reportes de Liu y colaboradores donde los compuestos haptic 4 son obtenidos en buenos rendimientos y los derivados acilo si son obtenidos aunque en bajo rendimiento.^[22,23] Los bajos rendimientos observados para **7** y **9** son atribuidos a la poca solubilidad del compuesto catiónico **4** en THF, mientras que los compuestos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) empleados como materia prima por Liu y colaboradores son muy solubles en este disolvente al igual que los productos obtenidos. Así mismo ellos reportan la obtención de algunos subproductos los cuales si son observados en este trabajo tal es el caso del dímero de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) y el compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) que fueron obtenidos en rendimientos moderados.

CAPÍTULO 4.
PARTE
EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las manipulaciones se realizaron en línea de vacío con acceso a una corriente de gas inerte de nitrógeno. Se utilizaron disolventes desgasificados, tanto secos como húmedos, para obtener los disolventes secos éstos se destilaron en presencia de un agente secante: para el tetrahidrofurano se empleó benzofenona/sodio metálico y para CH_2Cl_2 se utilizó hidruro de calcio. Los compuestos fueron almacenados y manipulados usando matraces Schlenk, los cuales fueron sellados con tapones de hule bajo atmósfera de nitrógeno. En las operaciones de filtración se utilizaron filtros de cánula o matraces Fritz y para el traspaso de líquidos como disolventes o compuestos solubilizados se requirió el uso de cánulas de doble punta. Las técnicas utilizadas en la purificación de los productos dependieron de las características del compuesto a obtener y fueron en general cromatografía en columna y recristalización.

4.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de los compuestos obtenidos durante este trabajo fueron los siguientes:

- El dímero $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, de la marca Aldrich con un grado de pureza de 99%.
- Los compuestos $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ y $[(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}]$, fueron sintetizados en el laboratorio de acuerdo a los métodos previamente reportados.^[26, 27]
- Los alquinos utilizados fueron: metilpropiolato, fenilacetileno y ferrocenilacetileno de la marca Alchich y se emplearon directamente del frasco.
- Los disolventes utilizados fueron: benceno de la marca Merck, acetona, tetrahidrofurano, diclorometano y cloroformo de la marca J. T. Baker.

4.2 Equipo instrumental

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de tipo Fisher-Johns marca SEV y se reportan sin corrección.

Los espectros en el IR se obtuvieron en un espectrofotómetro DIGILAB Excalibur FTS3000MX en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , en pastilla de KBr o mediante ATR en un espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR, en la región de 4000 - 600 cm^{-1} , en la Facultad de

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

Ciencias Químicas de la BUAP. Las siguientes abreviaciones corresponden a f = fuerte, m = media, d = débil, a = ancha.

Los espectros Raman se realizaron en un espectrómetro Micro Raman Horiba Jobin Yvon HR800 equipado con un microscopio Olympus BX41 y con un detector Synapse 1024 x 256 (tamaño de pixel 26 μ m x 26 μ m) del laboratorio central del Instituto de física de la BUAP. La muestra fue excitada con un laser He-Ne a 632.8 nm.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y 2-D se realizaron en un equipo Bruker Avance III 500, ^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz, ^{31}P : 202 MHz, en el Centro de Química de Instituto de Ciencias de la BUAP. Los disolventes deuterados utilizados para este análisis fueron de la marca Aldrich. Principalmente se utilizó C_6D_6 y CDCl_3 directamente del envase. Las siguientes abreviaciones corresponden a s = singulete, d = doblete, m = multiplete, ma = multiplete ancho.

Los espectros de masas EI (Impacto Electrónico) fueron realizados en un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX102A, en el Centro de Química del Instituto de ciencias de la BUAP.

Los datos de difracción de rayos-X se obtuvieron en un difractor marca Agilent modelo Oxford-Gemini-Atlas con detección de área y radiación monocromática $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å). El programa utilizado para coleccionar y refinar la celda unitaria fue CrysAlis^{PRO}.^[38] La solución y refinamiento de la estructura se llevó a cabo con los programas olex2.solve de OLEX2^[39] y SHELXL,^[40] respectivamente.

4.3 Métodos de Síntesis

4.3.1 Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (2).

En un matraz bola con salida lateral provisto con una barra magnética se coloca 1 g (2.8 mmol) del dímero $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (1) y 0.86 g (3.38 mmol) de I_2 , posteriormente, se disuelven en 15 mL de cloroformo desgasificado y la mezcla se lleva a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 2 horas. Una vez que la mezcla de reacción alcanza la temperatura ambiente, se adicionan al matraz 15 mL de una disolución acuosa saturada de tiosulfato de sodio para remover el exceso de yodo, observando así la formación de un sistema bifásico. La mezcla es entonces transferida a un embudo de separación y después se realizan extracciones

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

con cloroformo (3 x 10 mL), posteriormente, las fases orgánicas se juntan y se filtran en una cama de sulfato de sodio y la disolución resultante se lleva a sequedad en el rotavapor obteniendo un sólido de color ámbar. Finalmente, el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**2**) se purifica por cromatografía en columna (13 x 2 cm) utilizando como soporte gel de sílice (70-230 mesh) y como eluyente una mezcla cloroformo/hexano (1:1). La banda de color café-rojiza colectada se lleva a sequedad en el rotavapor obteniendo a **2** como cristales de color café en forma de aguja con un rendimiento del 90% (1.5 g, 4.93 mmol) que descomponen a 120 °C.

Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**2**)

Tabla 4.1 Solubilidad del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**2**) a T. A.

Disolvente	Cloroformo	Benceno	Acetona	Hexano	Diclorometano	Éter etílico	Agua
Solubilidad	S	S	S	I	S	S	I

S = Soluble I = Insoluble

RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6): δ 5.05 (s, 5H, C_5H_5).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, C_6D_6): δ 212.68 (s, $\underline{\text{CO}}$), 84.15 (s, $\underline{\text{C}_5\text{H}_5}$).

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2036$ (f, a), 1976 (f, a), otras bandas 1429 (d), 1004 (d), 840(f), 606 (f).

4.3.2 Síntesis de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**).

En un matraz bola con salida lateral provisto con una barra magnética se colocan 1 g (3.29 mmol) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**2**) y 1.2 g (4.57 mmol) de trifenilfosfina, posteriormente, disuelven en 15 mL de benceno desgasificado. La mezcla se lleva a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 18 horas obteniendo una disolución de color verde con un precipitado amarillo, este último se filtra en caliente y se lava con benceno hasta obtener un filtrado incoloro. Posteriormente, el sólido de color amarillo se purifica por precipitaciones sucesivas de diclorometano y benceno desgasificados, esto se realiza disolviendo totalmente el sólido amarillo en diclorometano, posteriormente se concentra usando vacío hasta formar una

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

suspensión espesa y por último se hacen extracciones con benceno hasta no observar color en el disolvente, todo este procedimiento se realiza 3 veces. El compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**), se obtiene como un sólido amarillo con un rendimiento de 38 % (0.7 g, 1.23 mmol) y descompone a 205 °C. Por otra parte, el filtrado de color verde se evapora a sequedad y el producto obtenido se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna usando gel de sílice como soporte (30 x 2 cm) y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (3:1), se colecta la banda verde con $R_F = 0.89$ que corresponde al compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**), posteriormente el disolvente se evapora y **3** se obtiene como un sólido de color verde en 47% (0.8 g, 1.48 mmol) de rendimiento y descompone a 200 °C.

*Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**)*

Tabla 4.2. Solubilidad del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**) a T. A.

Disolvente	Cloroformo	Benceno	Acetona	Hexano	Diclorometano	Éter etílico	Agua
Solubilidad	S	S	S	I	S	S	I

S = Soluble

I = Insoluble

RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6): δ 4.12 (s, C_5H_5 , 5H), 6.98 (sa, Ph, 9H), 7.68 (sa, Ph, 6H).

RMN de ^{13}C APT (125 MHz, C_6D_6): δ 83.01 (s, C_5H_5), 136.66 (d, $J_{\text{C,P}} = 43.1$ Hz, C_i), 128.37 (sa, C_o), 134.03 (d, $J_{\text{C,P}} = 9.4$ Hz, C_m), 130.18 (d, $J_{\text{C,P}} = 2.1$ Hz, C_p), 221.74 (d, $J_{\text{C,P}} = 31.6$ Hz, CO).

RMN de ^{31}P (202 MHz, C_6D_6): δ 68.35 (s, PPh_3).

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ 4.48 (s, C_5H_5 , 5H), 7.40 (m, Ph, 9H), 7.57 (m, Ph, 6H).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 82.99 (d, $J_{\text{C,P}} = 1.3$ Hz, C_5H_5), 135.91 (d, $J_{\text{C,P}} = 43.8$ Hz, C_i), 128.34 (d, $J_{\text{C,P}} = 9.7$ Hz, C_o), 133.74 (d, $J_{\text{C,P}} = 9.4$ Hz, C_m), 130.32 (d, $J_{\text{C,P}} = 2.3$ Hz, C_p), 220.68 (d, $J_{\text{C,P}} = 31.3$ Hz, CO).

RMN de ^{31}P (202 MHz, CDCl_3): δ 67.39 (s, PPh_3).

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 1935$ (f), otras bandas 1477 (d), 1431 (d), 1088 (d), 696 (d).

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (4)

Tabla 4.3. Solubilidad del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (4) a T. A.

Disolvente	Cloroformo	Benceno	Acetona	Hexano	Diclorometano	Éter etílico	Agua
Solubilidad	S	I	S	I	S	I	I

S = Soluble

I = Insoluble

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ 5.48 (s, 5H, C_5H_5), 7.37 (s, 6H, Ph), 7.58 (s, 9H, Ph).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 88.94 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 130.05 (d, $J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, C_o), 130.81 (d, $J_{\text{C,P}} = 51.25$ Hz, C_i), 132.45 (d, $J_{\text{C,P}} = 2.5$ Hz, C_p), 132.87 (d, $J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, C_m), 221.74 (d, $J_{\text{C,P}} = 31.6$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}$).

RMN de ^{31}P (202 MHz, CDCl_3): δ 61.19 (s, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$).

IR (KBr, cm^{-1}): ν (CO) = 2045 (f), 2009 (f), otras bandas 1477 (d), 1433 (d), 1091 (d), 694 (d).

4.3.3 Intento de reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (4) con metilpropiolato en tetrahidrofurano.

Método A reacción en THF húmedo: En un matraz Schlenk se agregó 0.1 g (0.177 mmol) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (4) en 10 mL de THF húmedo desgasificado y se adicionan 0.11 mL (1.23 mmol) de metilpropiolato y 0.17 mL (1.22 mmol) de trietilamina. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución verde oscura y la mezcla de reacción se evapora a sequedad obteniendo un sólido aceitoso de coloración café-rojizo. Posteriormente, se hacen extracciones con benceno desgasificado (3 x 5 mL) y la disolución rojiza resultante se filtra a través de una cama de celita en un matraz con vidrio sinterizado (Fritz) bajo atmósfera de nitrógeno y se lava con más benceno hasta que no hay coloración en el disolvente de lavado. Enseguida la disolución resultante se lleva a sequedad obteniendo un sólido aceitoso de color rojo el cual se soporta en gel de sílice y se lleva a cabo una cromatografía en columna bajo atmósfera inerte de nitrógeno usando gel de sílice como soporte (30 x 2 cm) y como eluyente una mezcla de acetato de etilo-hexano (2:1) desgasificados. Con esta mezcla de disolventes y bajo flujo de nitrógeno se colecta una banda de color verde la cual se lleva a sequedad para obtener el

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) en trazas. Posteriormente, al aire se cambia el eluyente por una mezcla de diclorometano-acetona (4:1) y se colecta una banda de color naranja la cual se lleva a sequedad y corresponde al compuesto orgánico $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2(\text{COOCH}_3))]$ (**5**) también en trazas.

Método B reacción en THF seco: En un matraz Schlenk se disolvió 0.1 g (0.177 mmol) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**4**) en 10 mL de THF seco y desgasificado y, posteriormente, se adicionaron 0.11 mL (1.23 mmol) de metilpropiolato y 0.17 mL (1.22 mmol) de trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución verde oscura, posteriormente, la mezcla de reacción se evapora a sequedad y el residuo se extrae con benceno desgasificado y se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno en un matraz Fritz, enseguida se lava con más benceno hasta que no hay coloración en el disolvente y la disolución resultante se lleva a sequedad. Posteriormente, el residuo resultante se lava con pentano desgasificado y se analiza por RMN de ^1H y ^{31}P observando la formación de al menos 4 compuestos organometálicos no identificados con desplazamientos químicos arriba de 60 ppm típicos para moléculas con átomos de fósforo coordinado a hierro además del producto neutro **3** en cantidades trazas. No se observó formación del compuesto orgánico **5**.

4.3.4 Síntesis de compuesto $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2(\text{COOCH}_3))]$ (**5**).

En un matraz Schlenk se disuelven 0.23 g (0.87 mmol) de trifenilfosfina en 10 mL de THF húmedo desgasificado y se adicionan 0.78 mL (0.87 mmol) de metilpropiolato. La mezcla de reacción se deja en agitación por 2 horas resultando una disolución de color naranja intenso, después de este tiempo ésta disolución se lleva a sequedad y el sólido naranja rojizo obtenido se purifica por cromatografía en columna empleando gel de sílice como soporte (35 x 2 cm) y como eluyente una mezcla de acetona-diclorometano (4:1), se observa una primera banda incolora que se desplaza con el frente del eluyente que corresponde a la trifenilfosfina libre, posteriormente se eluyen dos fracciones más con $R_F = 0.8$ y $R_F = 0.68$ incoloras que no se analizaron y una cuarta fracción con $R_F = 0.48$ la cual corresponde al compuesto $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2(\text{COOCH}_3))]$ (**5**), finalmente, y al cambiar el eluyente a acetona se obtiene el óxido de trifenilfosfina. El compuesto **5** se obtiene como un sólido de color blanco después de evaporar el disolvente a sequedad de la fracción correspondiente con un

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

rendimiento del 20% (0.06 g, 0.17 mmol). El compuesto **5** cristaliza como agujas incoloras, por evaporación lenta de una disolución de tolueno y pentano a temperatura ambiente, con un punto de fusión de 179-181 °C.

Compuesto [O=PPh₂(CH(Ph)CH₂(COOCH₃))] (**5**)

Tabla 4.4. Solubilidad del compuesto [O=PPh₂(CH(Ph)CH₂(COOCH₃))] (**5**) a T. A.

Disolvente	Cloroformo	Benceno	Acetona	Hexano	Diclorometano	Éter etílico	Agua
Solubilidad	S	S	S	I	S	S	I

S = Soluble I = Insoluble

RMN de ¹H (500 MHz, C₆D₆): δ 2.99 (s, 3H, OCH₃), 2.99 (m, 1H), 3.30 (m, 1H), 4.26 (m, 1H), 6.83 (m, Ph), 6.99 (m, Ph), 7.06 (m, Ph), 7.57 (m, Ph), 8.01 (m, Ph).

RMN de ¹³C APT (125 MHz, C₆D₆): δ 35.41 (s, CH₂), 43.13 (d, J_{C,P} = 67.5 Hz, CH), 51.32 (s, OCH₃), 136.34 (d, J_{C,P} = 5 Hz), 133.32 (d, J_{C,P} = 31.3 Hz), 132.55 (d, J_{C,P} = 36.3 Hz), 131.73 (d, J_{C,P} = 2.5 Hz), 131.65 (d, J_{C,P} = 7.5 Hz), 131.34 (d, J_{C,P} = 7.5 Hz), 131.24 (d, J_{C,P} = 2.5 Hz), 130.31 (d, J_{C,P} = 5.0 Hz), 128.98 (d, J_{C,P} = 11.3 Hz), 128.54 (d, J_{C,P} = 1.2 Hz), 127.47 (d, J_{C,P} = 2.5 Hz), 171.67 (COOCH₃).

RMN de ³¹P (202 MHz, C₆D₆): δ 30.31 (s, O=PPh₂R)

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ 3.47 (s, 3H, OCH₃), 2.91 (m, 1H), 3.12 (m, 1H), 4.07 (m, 1H), 7.16 (m, Ph), 7.25 (m, Ph), 7.35 (m, Ph), 7.44 (m, Ph), 7.56 (m, Ph), 7.95 (m, Ph).

RMN de ¹³C{¹H} (125 MHz, CDCl₃): δ 34.84 (s), 42.93(d, J_{C,P} = 67 Hz), 52.07 (s), 127.45 (d, J_{C,P} = 2 Hz), 128.24 (d, J_{C,P} = 11 Hz), 128.47 (d, J_{C,P} = 2 Hz), 129.05 (d, J_{C,P} = 11 Hz), 129.79 (d, J_{C,P} = 5 Hz), 130.87 (d, J_{C,P} = 16 Hz), 131.14 (d, J_{C,P} = 9 Hz), 131.51 (d, J_{C,P} = 9 Hz), 131.67 (d, J_{C,P} = 2 Hz), 131.74 (s), 132.22 (d, J_{C,P} = 2 Hz), 135.13 (d, J_{C,P} = 6 Hz), 172.01 (d, J_{C,P} = 17 Hz, COOCH₃).

RMN de ³¹P (202 MHz, CDCl₃): δ 30.82 (s, O=PPh₂R)

IR (KBr, cm⁻¹): ν(CO) = 1724 (f), otras bandas 1437 (f), 1178 (d), 690 (d).

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

MS-EI {m/z (%) [fragmento]}: 364 (3) [M]⁺, 349 (9) [M⁺ - CH₃], 333 (3) [M⁺ - OCH₃], 201 (100) [M⁺ - CH(Ph)CH₂COOCH₃], 165 (60) [M⁺ - OPPh₂ + 2H], 153 (8) [M⁺ - Ph - Ph - COOCH₃ + 2H], 131 (7) [M⁺ - OPPh₂ - OCH₃], 104 (24) [M⁺ - OPPh₂ - COOCH₃].

4.3.5 Intento de reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) con fenilacetileno en tetrahidrofurano

En un matraz Schlenk se colocó 0.1 g (0.177 mmol) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) en 10 mL de THF húmedo desgasificado y se adicionaron 0.13 mL (1.18 mmol) de fenilacetileno y 0.17 mL (1.22 mmol) de trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 23 horas, transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución verde oscura, la mezcla de reacción se evapora a sequedad obteniendo un sólido de coloración verde claro, el producto se extrae con benceno desgasificado y se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno en un matraz con vidrio sinterizado (Fritz) y se lava con benceno hasta observar que no hay coloración en el disolvente. El disolvente se lleva a sequedad y el sólido resultante se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna bajo atmósfera inerte de nitrógeno usando gel de sílice como soporte (25 x 2 cm) y una mezcla de diclorometano-hexano (2:1) desgasificados como eluyente, se colecta la banda de color verde bajo flujo de nitrógeno la cual se lleva a sequedad para obtener el compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**) con un rendimiento del 20% (0.019 g, 0.035 mmol).

4.3.6 Intento de reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) con ferrocenilacetileno en tetrahidrofurano

En un matraz Schlenk se colocó 0.1 g (0.177 mmol) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) en 10 mL de THF húmedo desgasificado y, posteriormente, se adicionan 0.148 g (0.706 mmol) de ferrocenilacetileno y 0.1 mL (0.717 mmol) de trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se dejó en agitación a temperatura ambiente y fue monitoreada por cromatografía en capa fina (TLC) a 1 h, 2 h, 24 h y 72 h observando la formación gradual de un compuesto verde y una marca naranja-amarilla constante. Después de este tiempo no se observó cambio alguno pero la agitación de la disolución se detuvo a los 6 días, transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución naranja verdosa y la mezcla de reacción se evapora a sequedad obteniendo un sólido aceitoso de color verde-naranja. Posteriormente, se hacen

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

extracciones con benceno desgasificado (3 x 4 mL) y se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno en un matraz con vidrio sinterizado (Fritz) y se lava con benceno hasta que no hay coloración en el disolvente. La disolución resultante se lleva a sequedad y el sólido aceitoso obtenido se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna bajo atmósfera inerte de nitrógeno usando gel de sílice como soporte (30 x 2 cm) y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (2:1) desgasificados. Con esta mezcla de disolventes se colectaron dos bandas bajo flujo de nitrógeno, la primera de color naranja con un $R_F = 0.89$ y la segunda banda de color verde con un $R_F = 0.74$ las cuales se llevan a sequedad con vacío. El análisis por RMN muestra que la primera banda de color naranja corresponde al etinilferroceno y la segunda banda de color verde corresponde al compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) el cual se obtiene con un rendimiento del 18% (0.017 g, 0.031 mmol).

4.3.7 Síntesis de $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**).

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se disolvió 0.2 g (0.353 mmol) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**4**) en 10 mL de diclorometano seco y desgasificado, enseguida se adicionaron 0.22 mL (2.47 mmol) de metilpropiolato y 0.34 mL (2.43 mmol) de trietilamina. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución roja oscura y la mezcla de reacción se evapora a sequedad obteniendo un sólido aceitoso de color negro rojizo el cual se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna usando gel de sílice como soporte (27 x 2 cm) y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (3:1). Se colecta una banda de color amarilla verdosa con $R_F = 0.89$ la cual se lleva a sequedad para obtener un sólido amarillo verdoso que de acuerdo a la RMN contiene al compuesto de interés **6** y trazas de **3**, por lo tanto, la mezcla de compuestos se redisuelve en 10 mL de diclorometano y se deja en agitación al aire por 72 horas, adicionando diclorometano cada 24 horas al observar la disminución del volumen de este, la disolución café resultante se lleva a sequedad y el producto se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna usando gel de sílice como soporte (15 x 1 cm) y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (3:1). Se colecta una banda amarillo-claro la cual se lleva a sequedad obteniendo al compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**) con $R_F = 0.89$ como un sólido de color amarillo-

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

claro en 30 % de rendimiento (0.05 g, 0.096 mmol) y con un punto de descomposición de 163 °C y un punto de fusión de 165-166 °C.

Compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (6)

Tabla 4.5. Solubilidad del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (6) a T. A.

Disolvente	Cloroformo	Benceno	Acetona	Hexano	Diclorometano	Éter etílico	Agua
Solubilidad	S	S	S	I	S	S	I

S = Soluble I = Insoluble

RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6): δ 2.23 (s, 2H_β), 3.19 (s, OCH_3), 3.38 (s, 1H), 4.86 (s, 2H_α), 6.96 (m, 9H, PPh_3), 7.35 (m, 6H, PPh_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 43.65 (C_i), 50.41 (C_β), 51.76 (OCH_3), 69.61, 90.14 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 83.15 (C_α), 128.56 (d, $J_{\text{C,P}} = 10$ Hz, C_m), 130.02 (d, $J_{\text{C,P}} = 3$ Hz, C_p), 133.16 (d, $J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, C_o), 136.03 (d, $J_{\text{C,P}} = 40$ Hz, C_i), 154.58 (COOCH_3), 218.94 (d, $J_{\text{C,P}} = 15$ Hz, CO).

RMN de ^{31}P (202 MHz, C_6D_6): δ 71.91 (s)

IR (KBr, cm^{-1}): ν ($\text{C}\equiv\text{C}$) = 2220 (d), ν (M-CO) = 1969 (f), 1913 (f), ν (CO) = 1711 (f), otras bandas 1433 (d), 1240 (m), 696 (d), 594 (d).

MS-EI {m/z (%) [fragmento]}: 466 (33) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 406 (15) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{COOCH}_3$], 317 (33) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3)$], 262 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3) - \text{Fe}$], 183 (65) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{PPh}_3 - \text{OOCH}_3$], 107 (20) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3) - \text{Fe} - 2\text{Ph}$], 28 (15) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3) - \text{Fe} - \text{PPh}_3$].

4.3.8 Intento de reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (4) con fenilacetileno en diclorometano

En un matraz Schlenk se disolvió 0.1 g (0.177 mmol) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (4) en 10 mL de diclorometano seco y desgasificado, enseguida se adicionan 0.14 mL (1.27 mmol) de fenilacetileno y 0.18 mL (1.29 mmol) de trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución verde oscura, posteriormente, la mezcla de reacción se evapora a sequedad y el producto se extrae con benceno desgasificado y se filtra

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno empleando un matraz Fritz, y se lava con benceno hasta que no hay coloración en el disolvente y, posteriormente, se lleva a sequedad y el producto se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna usando gel de sílice como soporte (18 x 1 cm) y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (2:1) desgasificados. Se colecta la banda verde con $R_F = 0.74$ la cual se lleva a sequedad y el análisis de IR, RMN de ^1H y ^{31}P muestra la obtención de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) con un rendimiento de 6% (0.006 g, 0.011 mmol). El polvo café claro insoluble en benceno corresponde a la materia prima **4** (85%, 0.0853 g, 0.15 mmol) de acuerdo con el análisis por RMN.

4.3.9 Intento de reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**4**) con ferrocenilacetileno en diclorometano

En un matraz Schlenk se disolvió 0.1 g (0.177 mmol) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**4**) y 0.148 g (0.706 mmol) de ferrocenilacetileno en 8 mL de diclorometano seco y desgasificado, enseguida se adicionan 0.1 mL (0.710 mmol) de trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, transcurrido este tiempo se observa la formación de una disolución verde naranja, posteriormente, la mezcla de reacción se evapora a sequedad y el producto se extrae con benceno desgasificado y se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno empleando un matraz Fritz, y se lava con benceno hasta que no hay coloración en el disolvente, posteriormente, se lleva a sequedad y se purifica por cromatografía en columna usando gel de sílice como soporte (17 x 1 cm) y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (1:1). Se colecta una banda de color amarilla con $R_F = 0.89$ la cual se lleva a sequedad para obtener un sólido aceitoso naranja que corresponde al ferrocenilacetileno en un rendimiento del 37% (0.0137 g, 0.065 mmol). Posteriormente, se colecta una segunda banda de color verde con $R_F = 0.66$ la cual se lleva a sequedad para obtener un sólido verde que corresponde al compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) con un rendimiento de 11 % (0.01 g, 0.018 mmol). El polvo café claro insoluble en benceno correspondiente a la materia prima **4** (84%, 0.0836 g, 0.14 mmol) de acuerdo con el análisis por RMN.

4.3.10 Intento de reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) con metilpropiolato de litio

En un matraz Schlenk se disolvió 0.016 mL (0.180 mmol) de metilpropiolato en 10 mL de THF seco y desgasificado, posteriormente, el matraz con la disolución se coloca dentro de un baño frío a -84°C (acetato de etilo/ N_2 líquido).^[35] Posteriormente, se adiciona 0.15 mL (0.24 mmol) de *n*-butillitio bajo atmósfera de nitrógeno y la disolución se deja en agitación por 20 minutos, transcurrido este tiempo la disolución resultante se adiciona vía cánula a otro matraz Schlenk que contiene una suspensión de 0.1 g (0.177 mmol) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) en 15 mL de THF seco y desgasificado también a -84°C . La disolución se deja en agitación por 1 hora hasta alcanzar la temperatura ambiente y se deja a esta temperatura 3 horas más. Después de este tiempo se observa la formación de una disolución roja oscura la cual se evapora a sequedad obteniendo un residuo de color rojo oscuro. Enseguida se hacen extracciones, con benceno desgasificado (3 x 5 mL) y la disolución resultante se filtra en una cama de celita bajo atmósfera de nitrógeno empleando un matraz con vidrio sinterizado (Fritz) y se lava hasta que no hay coloración en el disolvente, finalmente, la disolución se lleva a sequedad para obtener un sólido verde que corresponde con el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**) con un rendimiento de 8 % (0.008 g, 0.0148 mmol). El polvo café claro insoluble en benceno corresponde a la materia prima **3** (86%, 0.0856 g, 0.15 mmol) de acuerdo con el análisis por RMN.

4.3.11 Reacción de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) con fenilacetiluro de litio

En un matraz Schlenk se disolvió 0.0291 mL (0.27 mmol) de fenilacetileno en 10 mL de THF seco y desgasificado, posteriormente, el matraz con la disolución se introduce dentro de un baño frío a -84°C (acetato de etilo/ N_2 líquido).^[35] A continuación, se adiciona 0.2 mL (0.32 mmol) de *n*-butillitio bajo atmósfera de nitrógeno y la mezcla de reacción se agita por 20 min a esta temperatura y se deja alcanzar la temperatura ambiente durante 1 hora. Transcurrido este tiempo la disolución resultante se adiciona a otro matraz Schlenk que contiene una suspensión de 0.150 g (0.27 mmol) de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) en 15 mL de THF seco y desgasificado a temperatura ambiente. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 3 horas, observando la formación de una disolución roja oscura la cual se evapora a sequedad obteniendo un sólido aceitoso de color rojo obscuro. Posteriormente, el sólido obtenido se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna bajo

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

atmósfera de nitrógeno usando gel de sílice como soporte (30 x 2 cm) y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (3:1) desgasificados. Se colectan tres bandas, la primera banda de color naranja-amarillo con un $R_F = 0.9$ contiene al compuesto impuro $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) el cual, posteriormente, se purifica por cromatografía en columna usando gel de sílice como soporte (0.5 x 6 cm) y hexano como eluyente obteniendo **7** en un rendimiento de 3% (0.004 g, 0.007 mmol). El compuesto **7** cristaliza como bloques de color amarillo, por evaporación lenta de una disolución de éter etílico después de una semana a 8 °C, con un punto de fusión de 168-170 °C. La segunda banda de color verde corresponde al compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**) con un rendimiento de 13% (0.0123 g, 0.018 mmol) y la tercera banda de coloración naranja corresponde al compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (**8**) en un rendimiento del 21% (0.0154 g, 0.055 mmol).

*Compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**)*

Tabla 4.6. Solubilidad del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) a T. A.

Disolvente	Cloroformo	Benceno	Acetona	Hexano	Diclorometano	Éter etílico	Agua
Solubilidad	S	S	S	S	S	S	I

S = Soluble I = Insoluble

RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6): δ 2.59 (s, 2H_β , $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5$), 3.83 (s, 1H, CH), 5.07 (s, 2H_α , $\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5$), 6.90 (m, 3H, Ph), 6.95 (m, 9H, PPh_3), 7.35 (m, 2H, Ph), 7.43 (m, 6H, PPh_3).

RMN de ^{13}C APT (125 MHz, C_6D_6): δ 45.01 ($\underline{\text{C}}\text{H}$), 53.06 (C_β), 76.93, 95.12 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 83.17 (C_α), 128.54 (d, $J_{\text{P,C}} = 10$ Hz, C_m , PPh_3), 129.93 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.5$ Hz, C_p , PPh_3), 133.24 (d, $J_{\text{P,C}} = 11.25$ Hz, C_o , PPh_3), 136.34 (d, $J_{\text{P,C}} = 38.75$ Hz, C_i , PPh_3), 124.56 (C_i , Ph), 127.64 (C_m , Ph), 128.39 (C_p , Ph), 131.93 (C_o , Ph), 219.45 (d, $J_{\text{P,C}} = 13.75$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{O}$).

RMN de ^{31}P (202 MHz, C_6D_6): δ 72.63 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 1967$ (f), 1896 (f), otras bandas 1434 (m), 1087 (m), 742 (m), 692 (f).

MS-EI {m/z (%) [fragmento]}: 484 (1) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 277 (100) [$\text{M}^+ - \text{PPh}_3$], 262 (14) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5) - \text{Fe}$], 201 (19) [$\text{M}^+ - \text{Ph} - \text{PPh}_3$], 183 (24) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5) - \text{Fe}$].

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

$C_5H_5(C\equiv CC_6H_5 - Ph)$, 152 (11) $[M^+ - CO - C\equiv CC_6H_5 - PPh_3]$, 108 (3) $[M^+ - 2CO - \eta^4-C_5H_5(C\equiv CC_6H_5) - 2Ph]$, 77 (13) $[M^+ - 2CO - \eta^4-C_5H_5(C\equiv CC_6H_5)Fe - PPh_2]$.

Compuesto $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(C\equiv CC_6H_5)]$ (8).

Tabla 4.7. Solubilidad del compuesto $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(C\equiv CC_6H_5)]$ (8) a T. A.

Disolvente	Cloroformo	Benceno	Acetona	Hexano	Diclorometano	Éter etílico	Agua
Solubilidad	S	S	S	S	S	S	I

S = Soluble I = Insoluble

RMN 1H (500 MHz, C_6D_6): δ 4.08 (s, 5H, C_5H_5), 6.95 (m, 1H, *p*-Ph), 7.08 (m, 2H, *o*-Ph), 7.66 (d, $J = 5$ Hz, 2H, *m*-Ph).

RMN ^{13}C APT (125 MHz, C_6D_6): δ 85.05 (\underline{C}_5H_5), 87.01 ($Fe\underline{C}\equiv C$), 117.20 ($C\equiv C\underline{P}h$), 125.53 (C_p , Ph), 128.35 (C_m , Ph), 129.41 (C_i , Ph), 131.91 (C_o , Ph), 213.46 ($\underline{C}O$).

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C\equiv C) = 2102$ (f), $\nu(CO) = 2037$ (f), 1992 (f), otras bandas 1591 (d), 1483 (d), 849 (m), 754 (f), 617 (f).

4.3.12 Reacción de $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(PPh_3)]I$ (4) con ferrocenilacetiluro de litio

En un matraz Schlenk se disolvió 0.074 g (0.35 mmol) de ferrocenilacetileno en 5 mL de THF seco y desgasificado, posteriormente, el matraz conteniendo la disolución se introduce en un baño frío a -84 °C (acetato de etilo/ N_2 líquido).^[35] Posteriormente, se adicionan 0.2 mL (0.32 mmol) de *n*-butillitio bajo atmósfera de nitrógeno y se deja en agitación por 20 min, enseguida se deja alcanzar temperatura ambiente por 1 hora y la disolución se adiciona a otro matraz Schlenk que contiene una suspensión de 0.2 g (0.35 mmol) de $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(PPh_3)]I$ (4) en 15 mL de THF seco y desgasificado a temperatura ambiente. La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 3 horas y después de este tiempo se observa la formación de una disolución roja oscura. A continuación, la mezcla de reacción se evapora a sequedad obteniendo un sólido aceitoso de color rojo-café, el cual se soporta en gel de sílice y se purifica por cromatografía en columna bajo atmósfera de nitrógeno usando gel de sílice como soporte (2 x 30 cm) y como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano (3:1) desgasificados, con lo cual se colectan cuatro bandas. La primera banda de color naranja con

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

un $R_F = 0.9$ que contiene una mezcla de ferrocenilacetileno y el compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**), $[\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$, la cual posteriormente se re-cromatografía usando gel de sílice como soporte (0.5 x 6 cm) y como eluyente hexano, obteniendo primero al ferrocenilacetileno y después al compuesto **9** puro con un 6% de rendimiento (0.0136 g, 0.021 mmol) y un punto de descomposición de 155-157 °C cuando se torna café claro y finalmente a 169-171 °C se torna negro. El compuesto **9** cristaliza como bloques de color amarillo mediante la evaporación lenta de éter etílico a temperatura ambiente por un día. La segunda banda de coloración verde con un $R_F = 0.7$ corresponde al compuesto neutro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ (**3**) con un rendimiento del 21 % (0.019 g, 0.035 mmol). La tercera banda de color café oscura con $R_F = 0.5$ corresponde al dímero de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1**) con rendimiento del 18% (0.011 g, 0.031 mmol). Finalmente, la cuarta banda de coloración naranja con un $R_F = 0.3$ corresponde al compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CFc})]$ (**10**), $[\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$, en un rendimiento del 22 % (0.030 g, 0.078 mmol) y un punto de fusión de 144 °C.

*Compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**) $[\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$.*

Tabla 4.8. Solubilidad del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**) a T. A.

Disolvente	Cloroformo	Benceno	Acetona	Hexano	Diclorometano	Éter etílico	Agua
Solubilidad	S	S	S	S	S	S	I

S = Soluble I = Insoluble

RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6): δ 2.61(s, 2H_α), 3.81 (s, 3H, H_i y H_α), 4.02 (s, 5H, C_5H_5 , Fc), 4.27 (2H, H_β), 5.07 (s, 2H_β), 6.94 (m, 9H, PPh_3), 7.42 (m, 6H, PPh_3).

RMN de ^{13}C APT (125 MHz, C_6D_6): δ 45.23 (C_i), 53.51 (C_α), 66.89 (C_i), 68.53 (C_α), 70.19 (C_5H_5 , Fc), 71.63 (C_β), 74.76 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$ C_5H_5 , Fc), 91.68 ($\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C}-$), 83.13 (C_β), 128.52 (d, $J_{\text{P,C}} = 10.0$ Hz, C_o , PPh_3), 129.40 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, C_p , PPh_3), 133.23 (d, $J_{\text{P,C}} = 11.3$ Hz, C_m , PPh_3), 136.38 (d, $J_{\text{P,C}} = 40.0$ Hz, C_i , PPh_3), 219.54 ($J_{\text{P,C}} = 15.00$ Hz, CO).

RMN de ^{31}P (202 MHz, C_6D_6): δ 72.71 (s).

IR (KBr, cm^{-1}): ν (CO) = 1973 (f), 1913 (f), otras bandas 1433 (d), 1261 (d), 1094 (d), 802 (d), 694 (m), 594 (m).

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

Desplazamiento Raman (cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2227$ (f), $\nu(\text{CO}) = 1981$ (m), 1929 (m), otras bandas 1592 (d).

MS-EI {m/z (%) [fragmento]}: 386 (43) [$\text{M}^+ - \text{PPh}_3$], 330 (100) [$\text{M}^+ - \text{PPh}_3 - 2\text{CO}$], 274 (20) [$\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$], 210 (12) [$\text{M}^+ - (\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$], 152 (20) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}\equiv\text{CFc} - \text{PPh}_3$], 121 (16) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{C}\equiv\text{CFc} - \text{PPh}_3$], 56 (8) [Fe^+], 28 (8) [CO^+].

Compuesto [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CFc})$] (**10**) [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$].

Tabla 4.9. Solubilidad del compuesto [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CFc})$] (**10**) a T. A.

Disolvente	Cloroformo	Benceno	Acetona	Hexano	Diclorometano	Éter etílico	Agua
Solubilidad	S	S	S	S	S	S	I

S = Soluble I = Insoluble

RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6): δ 3.92 (s, 2H_β , Fc), 4.07 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Fc), 4.20 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 4.52 (s, 2H_α , Fc).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, C_6D_6): δ 67.43 (C_β , Fc), 70.14 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Fc), 71.32 (C_α , Fc), 73.42 (C_i , Fc), 78.52 ($\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}$), 112.29 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$), 84.96 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 213.83 (CO).

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ 4.13 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Fc), 4.01 (s, 2H), 4.26 (s, 2H), 5.03 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 67.09 (C_β , Fc), 69.78 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Fc), 71.01 (C_α , Fc), 72.05 (C_i , Fc), 79.84 ($\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}$), 85.31 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 111.93 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc}$), 212.86 (CO).

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2106$ (d), $\nu(\text{CO}) = 2031$ (f), 1992 (f), 1975 (f), otras bandas 1420 (d), 1105 (d), 816 (m), 565 (m).

MS-EI {m/z (%) [fragmento]}: 386 (45) [M^+], 330 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 210 (13) [$\text{M}^+ - (\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$], 152 (20) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}\equiv\text{CFc}$], 121 (16) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{C}\equiv\text{CFc}$], 56 (8) [Fe^+], 28 (8) [CO^+].



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se desarrolló un método de purificación eficiente y reproducible para la obtención del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) empleado como materia prima.
2. Los alquinos terminales no reaccionan directamente con el compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) siendo indispensable la adición de una base como trietilamina o la generación *in situ* de los acetiluros correspondientes para convertirlos en nucleófilos más reactivos.
3. Los acetiluros, generados a partir de alquinos terminales, no fueron nucleófilos efectivos para la activación de carbonilos metálicos de hierro, pero reaccionan bajo condiciones suaves de reacción directamente con el ciclopentadienilo del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) para generar complejos medio sándwich de hierro (0).
4. El agua presente en el THF húmedo empleado como disolvente juega un papel importante en la reacción para obtener el compuesto orgánico $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2(\text{COOCH}_3))]$ (**5**), sin embargo, evita la formación de productos organometálicos de hierro.
5. Las reacciones del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) frente a los alquinos terminales metilpropiolato, ferrocenilacetileno y fenilacetileno en THF húmedo producen exclusivamente el compuesto neutro verde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**) posiblemente por efecto de la radiación de luz visible.
6. Comparado con el tetrahidrofurano, el diclorometano es mejor disolvente para solubilizar el compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) y la reacción de éste compuesto con el metilpropiolato conduce a la obtención del compuesto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**). Sin embargo, en las reacciones de **4** con ferrocenilacetileno y fenilacetileno solo se recupera materia prima y el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**3**) como subproducto, posiblemente porque estos alquinos no

tienen grupos electroattractores que puedan estabilizar la carga en el acetiluro correspondiente cuando se adiciona trietilamina. Mientras que cuando se usa *n*-butilitio como base en THF la poca solubilidad de **4** no permite su reacción adecuadamente.

7. El incremento en el número de equivalentes de metilpropiolato en la reacción con el compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) no favorece el rendimiento del producto $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**6**). Sin embargo, se desarrolló un método de síntesis y purificación a temperatura ambiente, eficiente y reproducible, para la obtención de este compuesto con un rendimiento moderado.

8. Las reacciones del fenilacetiluro de litio y ferrocenilacetiluro de litio con el compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) no son selectivas y generaron en bajo rendimiento los compuestos $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) y $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**) [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$], respectivamente, además de diversos productos organometálicos inestables y trifenilfosfina libre. No obstante, fue posible identificar, aislar y caracterizar los compuestos $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)$ (**8**) y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CFc})]$ (**10**), [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$] como subproductos en estas reacciones.

9. El bajo rendimiento de los compuestos $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**7**) y $[(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{CFc}))\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ (**9**) [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$] se atribuye a la poca solubilidad del compuesto catiónico $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (**4**) en THF a baja temperatura.

10. Los compuestos **6**, **7** y **9** son especies de hierro(0) de 18 electrones muy estables en condiciones ambientales con 4 ligantes neutros que completan la esfera de coordinación del átomo de hierro donde el ligante ciclopentadieno se encuentra coordinado al átomo metálico hapto 4.

11. Las estructuras obtenidas por difracción de rayos X en conjunto con las técnicas espectrométricas empleadas fueron fundamentales en la identificación de las moléculas obtenidas, tanto en estado sólido como en disolución, confirmado con ello que los alquinos utilizados como nucleófilos reaccionaron directamente con el ciclopentadienilo y no con CO metálico como se había propuesto inicialmente.

12. Los alquinos utilizados como nucleófilos reaccionaron directamente con el ligante ciclopentadienilo ya que en todos los casos los productos hapto 4 aislados muestran el ligante alquino en posición *exo*. Cabe señalar que un ataque nucleofílico al centro metálico implicaría una migración del alquinuro unido al hierro hacia una posición *endo* (debajo del anillo Cp) lo cual no es observado.

13. Los alquinuros de hierro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (**8**) y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CFc})]$ (**10**) [$\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$] se obtienen por descarbonilación del compuesto acilo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COC}\equiv\text{CR})]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Fc}$) que fue generado *in situ* por la adición nucleofílica del acetiluro de litio al grupo carbonilo.



BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- F. Basolo, R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté, Barcelona, España, **1967**.
- 2.- C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3ra. Edición, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2006, Capítulo 2.
- 3.- D. Astruc, *Química Organometálica*, Editorial Reverte, Barcelona, España, **2003**.
- 4.- C. G. Housecroft, A. G. Sharpe, *Química Inorgánica*, 2da. Edición, Prentice Hall, Madrid, España, **2006**, pág. 504.
- 5.- B. Chaudret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, 268-279.
- 6.- K. F. Purcell, J. C. Kotz, *Química Inorgánica*, Editorial Reverté, Barcelona, España, **1979**, Capítulo 15.
- 7.- R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4ta. Edición, John Wiley & Sons, **2005**, Capítulo 2.
- 8.- R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7ta. Edición, John Wiley & Sons, Massachusetts, Estados Unidos, **2005**.
- 9.- L.-L. Ooi, *Principles of X-ray Crystallography*, Oxford University Press, Italia, **2010**, Capítulo 1.
- 10.- M. Bochmann, *Organometallics and Catalysis an Introduction*, Oxford University Press, Reino Unido, **2015**, pág. 124-125.
- 11.- P. C. Ford, A. Rokicki, *Adv. Organomet. Chem.*, **1988**, 28, 139-217.
- 12.- (a) R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield, *J. Org.Chem.*, **1957**, 22, 598. (b) T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, *J. Org.Chem.*, **1957**, 22, 598.
- 13.- R. B. King, *Acc. Chem. Res.*, **1970**, 3, 417- 427.
- 14.- W. O. Siegl, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2516-2518.
- 15.- W. E. Buhro, A. Wong, J. H. Merrifield, G.-Y. Lin, A. C. Constable, J. A. Gladysz, *Organometallics*, **1983**, 2, 1852-1859 y las referencias en el artículo.
- 16.- (a) J. P. Bibler, A. Wojcicki, *Inorg Chem.*, **1966**, 5, 889-892. (b) I. S. Butler, F. Basolo, R.

- G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 2074-2079. (c) M. Green, D.J. Westlake, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 367-371.
- 17.- N. Aktogu, H. Felkin, S. G. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, 22, 1303-1304.
- 18.- (a) G. J. Baird, S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 248, C1-C3. (b) G. J. Baird, J. A. Bandy, S. G. Davies, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 1202-1203. (c) S. L. Brown, S. G. Davies, D. F. Foster, J. I. Seeman, P. Warner, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 623-626.
- 19.- (a) R. W. Baker, S. G. Davies, *Tetrahedron:Asymmetry*, **1993**, 4, 1479-1480. (b) S. C. Case-Green, J. F. Costello, S. G. Davies, N. Heaton, C. J. R. Hedgecock, J. C. Primes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1621-1622. (c) S. C. Case-Green, J. F. Costello, S. G. Davies, N. Heaton, C. J. R. Hedgecock, V. M. Humphreys, M. R. Metzler, J. C. Primes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1994**, 933-941. Para resolución cromatográfica ver: (d) E. R. Francotte, E. Bartnicka, Z. Pakulski, K. Wiczeniewski, A. Zamojski, *Enantiomer*, **1998**, 3, 51-57.
- 20.- G. Bashiardes, S. G. Davies, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 5563-5564.
- 21.- S. C. Case-Green, S. G. Davies, P. M. Roberts, A. J. Russell, J. E. Thomson, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, 19, 2620-2631.
- 22.- L.-K. Liu, L.-S. Luh, *Organometallics*, **1994**, 13, 2814-2824.
- 23.- L.-S. Luh, U. B. Eke, L.-K. Liu, *Organometallics*, **1995**, 14, 440-447.
- 24.- M. Sato, Y. Hayashi, H. Shintate, M. Katada, S. Kawata, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 471, 179-184.
- 25.- L.-K. Liu, K.-Y. Chang, Y.-S. Wen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 741-743.
- 26.- S. Yasuda, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Organometallics*, **2008**, 27, 4025-4027.
- 27.- P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett, D. Reichard, *Inorg. Chem.*, **1996**, 5, 1177-1181.
- 28.- (a) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Golberg, *Organometallics*, **2010**, 29, 2176-2179. (b) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7515-7515.

- 29.- E. M. Richards, J. C. Tebby, *J. Chem. Soc. C*, **1971**, 1059-1063.
- 30.- D. Allen, J.C. Tebby, D. H. Williams, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 28, 2361-2363.
- 31.- D. Zhao, L. Wang, D. Yang, Y. Zhang, R. Wang, *Chem. Asian J.*, **2012**, 7, 881-883.
- 32.- M. Hatano, T. Horibe, K. Ishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 4549-4553.
- 33.- P. Buchgraber, L. Toupet, V. Guerchais, *Organometallics*, **2003**, 22, 5144-5147.
- 34.- J. Rosas-Galicia, A. Ramírez-Monroy, Síntesis de compuestos carbamoilos de hierro quirales (Tesis de maestría en proceso), **2016**.
- 35.- R. E. Rondeau, *J. Chem. Eng. Data*, **1966**, 124.
- 36.- R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”, 7ª Edición, John Wiley & Sons, **2005**, Estados Unidos, Capítulo 2, pág. 86-87.
- 37.- (a) B. Padilla-Rivas, Tesis de Licenciatura: “*Síntesis y estudios de reactividad del metalocarboxilato $K[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(PPh_3)(CO_2)].4H_2O$* ”, Noviembre **2013**, BUAP, Puebla. (b) G. Girolami, T. Rauchfuss, R. Angelici, “*Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*”, 3ra. Edición, University Science Books, **1999**, Sausalito, CA, pág. 171-180.
- 38.- Agilent (**2013**). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA.
- 39.- O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339-341.
- 40.- (a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3-8. (b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.



APÉNDICE

Tabla A1. Datos de colección y refinamiento de la estructura cristalina de **5** y **6**.

Compuesto	5	6
Fórmula general	2(C ₂₂ H ₂₁ O ₃ P ₁)	C ₂₉ H ₂₃ FeO ₄ P
Peso molecular	2(364.4)	522.29
Forma y color	Aguja incolora	Bloque amarillo pálido
Temperatura/K	293 (2)	153(1)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁	P2 ₁ /c
a/Å	17.861(2)	8.8670(4)
b/Å	5.7058(8)	29.9024(13)
c/Å	18.796(3)	9.2198(3)
α/°	90	90.00
β/°	99.910(16)	91.538(4)
γ/°	90	90.00
Volumen de celda/Å ³	1887.0(5)	2443.68(17)
Z	2	4
ρ _{calc} g/cm ³	1.2964	1.420
μ/mm ⁻¹	0.165	0.717
F(000)	776.4	1080.0
Tamaño del Cristal/mm ³	0.07 x 0.09 x 0.065	0.4083 × 0.1745 × 0.1391
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ rango de recolección de datos/°	6.6 a 59.26	6.02 a 52.12
Rangos de índice	-23 ≤ h ≤ 23 -7 ≤ k ≤ 7 -25 ≤ l ≤ 25	-10 ≤ h ≤ 10 -36 ≤ k ≤ 36 -11 ≤ l ≤ 11
Reflexiones colectadas	16276	22331
Reflexiones independientes	8622 [R _{int} = 0.1142, R _{sigma} = 0.1564]	4816 [R _{int} = 0.0629, R _{sigma} = 0.0533]
Datos/Restricciones/Parámetros	8622/0/220	4816/0/317
GOOF	1.545	1.062
Índices R Finales [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.2259, wR ₂ = 0.4974	R ₁ = 0.0464, wR ₂ = 0.1138
Índices R Finales [todos los datos]	R ₁ = 0.2795, wR ₂ = 0.5377	R ₁ = 0.0627, wR ₂ = 0.1257
Diferencia mayor. pico/valle (e Å ⁻³)	4.37/-2.41	0.62/-0.37
Parámetro de Flack	0.3(6)	N/A

Tabla A2. Datos de colección y refinamiento de la estructura cristalina de **7** y **9**.

Compuesto	7	9
Fórmula general	C ₃₃ H ₂₅ FeO ₂ P	C ₃₇ H ₂₉ Fe ₂ O ₂ P
Peso molecular	540.35	648.27
Forma y color	Rectángulo amarillo pálido	Bloque rojo pálido
Temperatura/K	298 (2)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P-1
a/Å	34.330(5)	9.2178(3)
b/Å	14.1045(3)	11.6515(3)
c/Å	18.912(3)	15.2966(4)
α/°	90.00	94.261(2)
β/°	143.87(3)	99.703(2)
γ/°	90.00	107.249(3)
Volumen de celda/Å ³	5399.5(10)	1533.00(7)
Z	8	2
ρ _{calc} g/cm ³	1.329	1.404
μ/mm ⁻¹	0.646	1.030
F(000)	2240.0	668.0
Tamaño del Cristal/mm ³	0.5091 × 0.2808 × 0.1745	0.3875 × 0.2704 × 0.1586
Radiación	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ rango de colección de datos/°	5.8 a 52.12	5.9 a 52.12
Rangos de índice	-42 ≤ h ≤ 42 -17 ≤ k ≤ 16 -23 ≤ l ≤ 23	-11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18
Reflexiones colectadas	56099	37210
Reflexiones independientes	10653 [R _{int} = 0.0290, R _{sigma} = 0.0220]	6058 [R _{int} = 0.0418, R _{sigma} = 0.0266]
Datos/Restricciones/Parámetros	10653/0/667	6058/0/379
GOOF	1.061	1.043
Índices R Finales [I>=2σ (I)]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0759	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0743
Índices R Finales [Todos los datos]	R1 = 0.0461, wR2 = 0.0846	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0799
Diferencia mayor. pico/valle/ (e Å ⁻³)	0.29/-0.25	0.40/-0.18

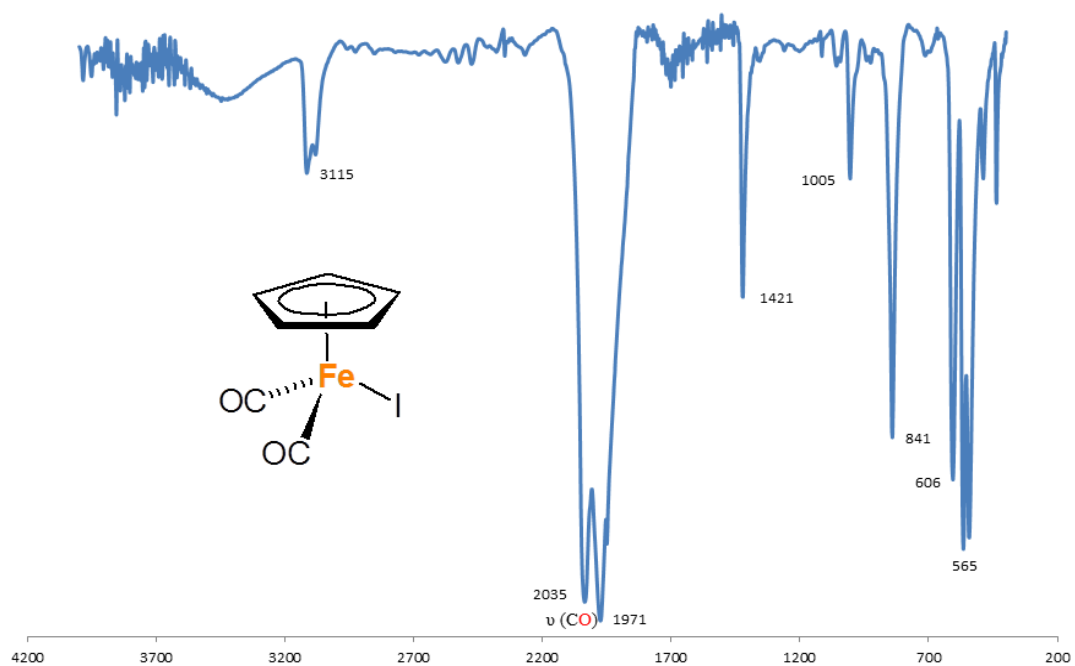


Figura A1. Espectro de IR (cm^{-1}) en KBr del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**2**).

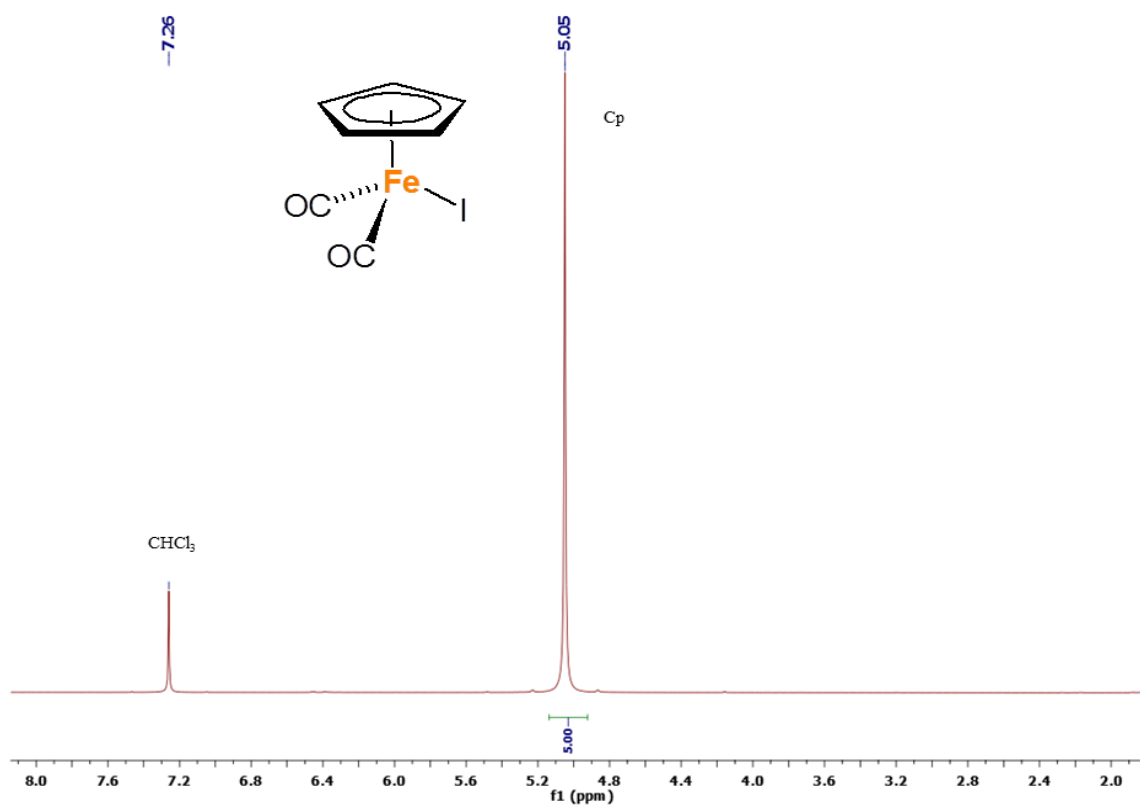


Figura A2. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a 500 MHz del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**2**).

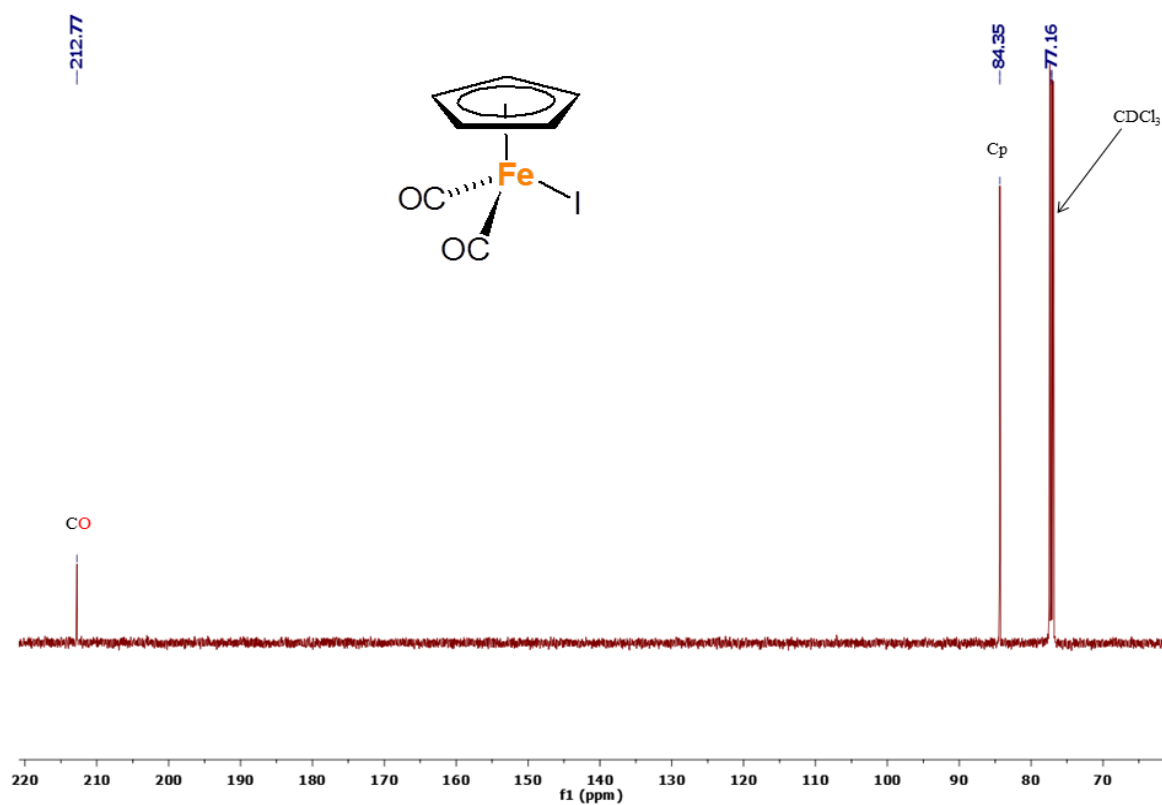


Figura A3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 125 MHz del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (2).

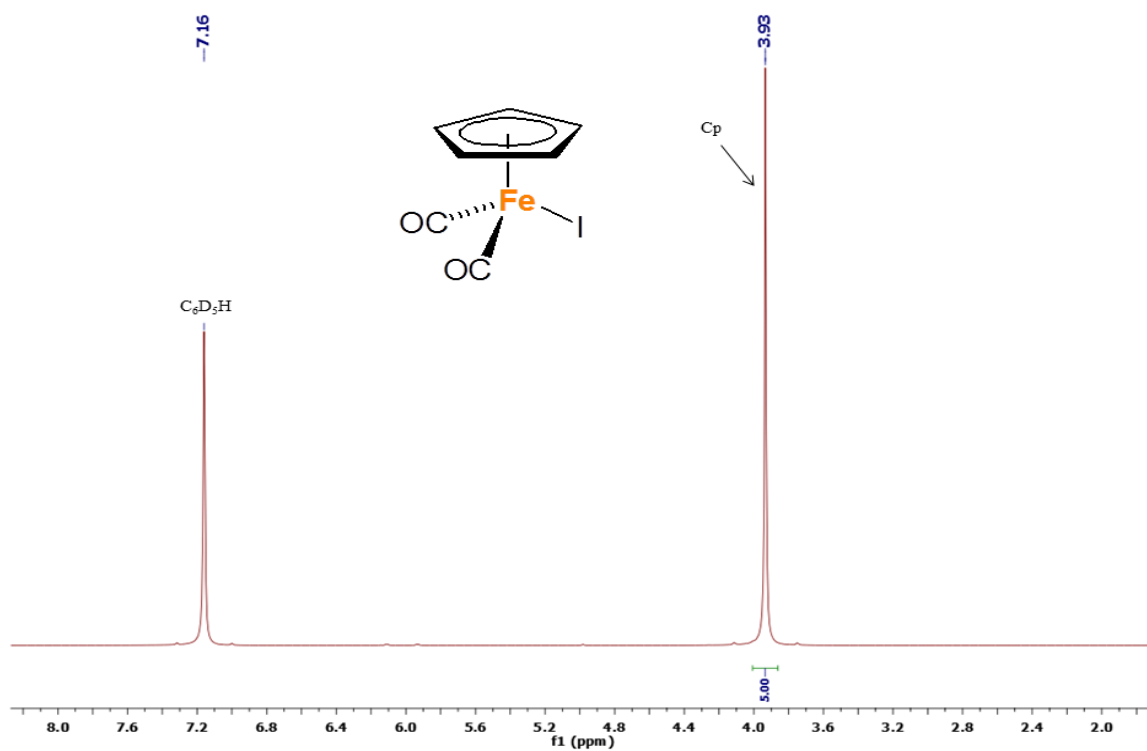


Figura A4. Espectro de RMN de ^1H en C_6D_6 a 500 MHz del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (2).

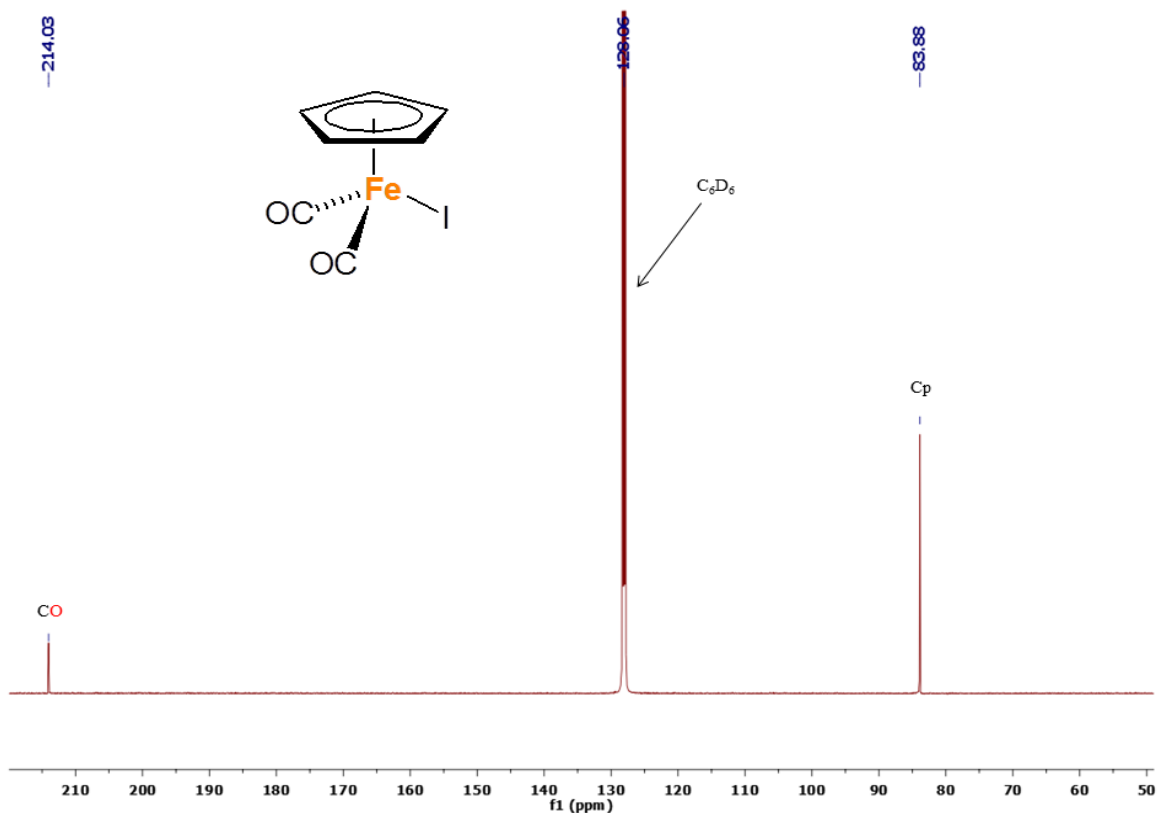


Figura A5. Espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ en C_6D_6 a 125 MHz del compuesto $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2I]$ (2).

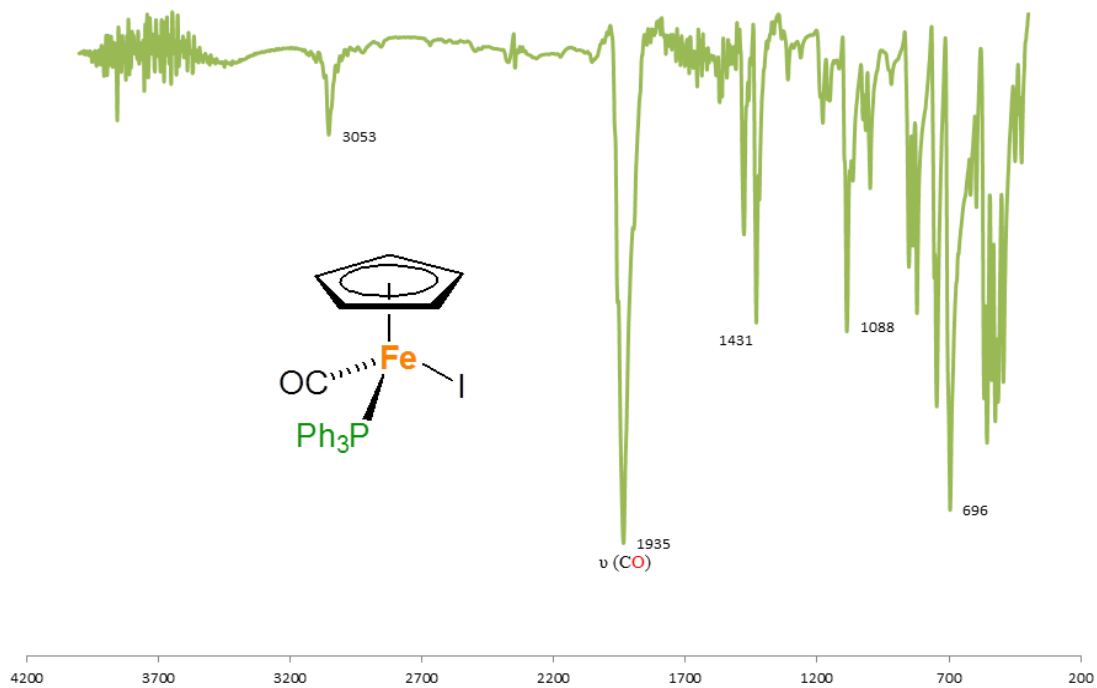


Figura A6. Espectro de IR (cm⁻¹) en KBr del compuesto $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(PPh_3)I]$ (3).

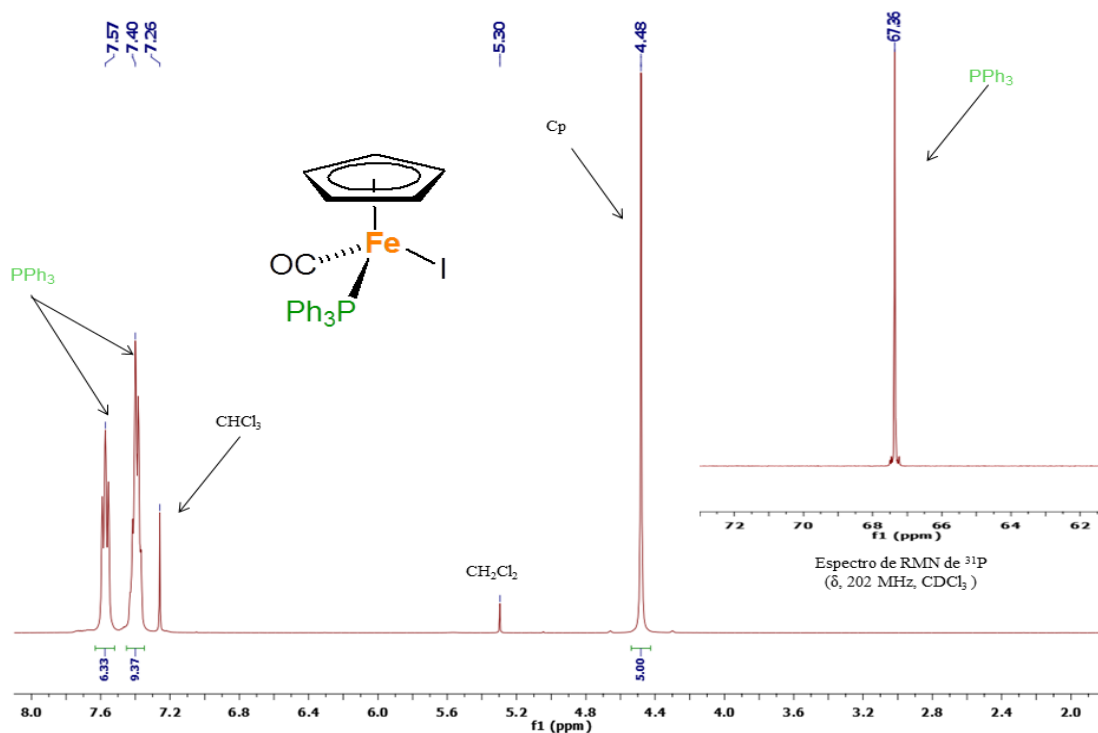


Figura A7. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz y ^{31}P a 202 MHz en CDCl_3 del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**).

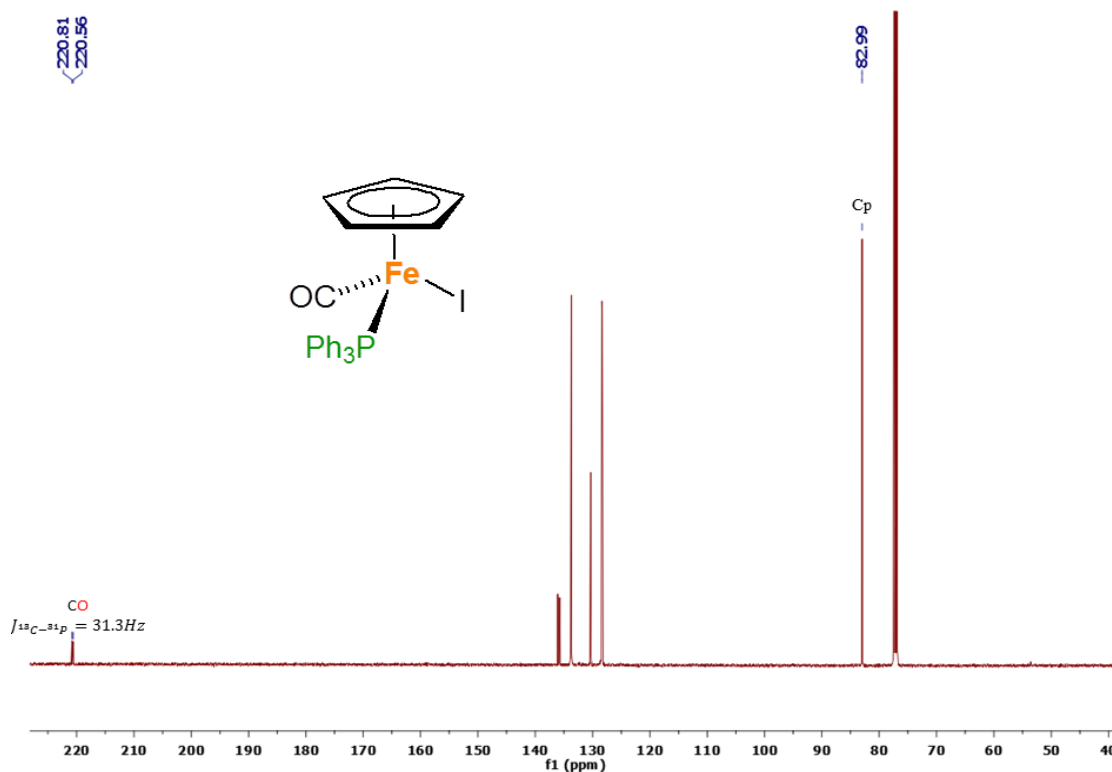


Figura A8. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 125 MHz del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (**3**).

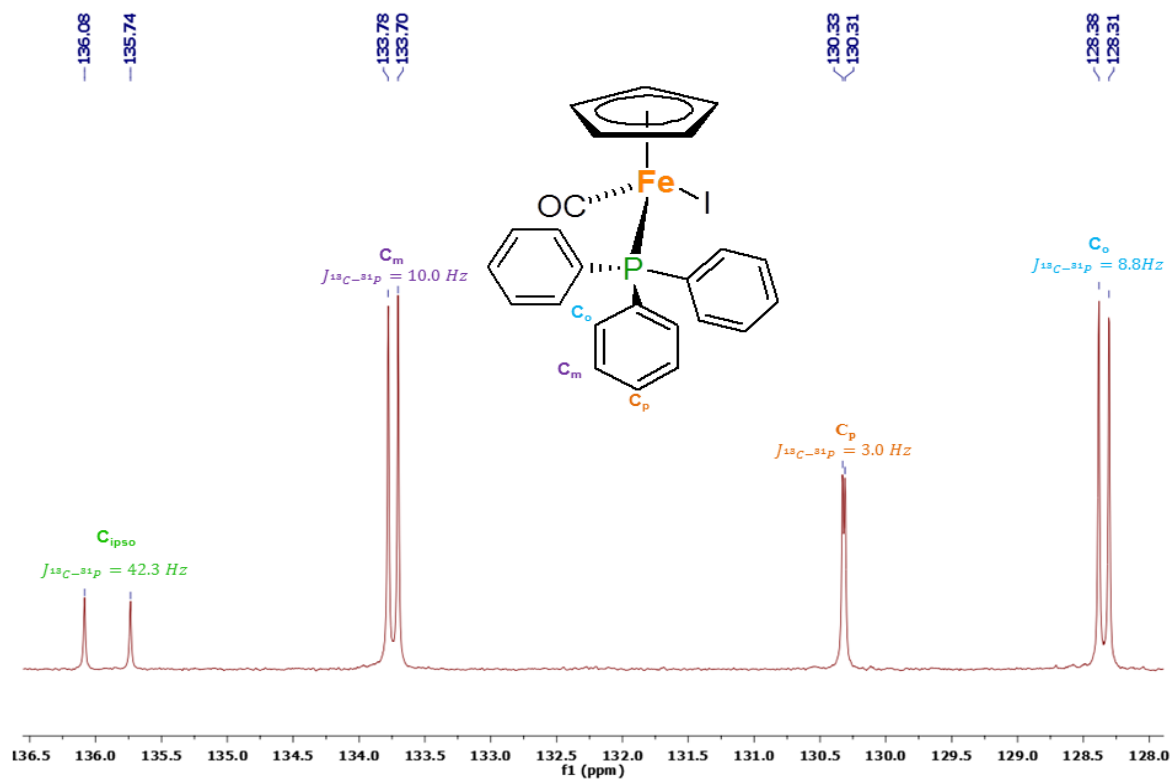


Figura A9. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 125 MHz del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (3).

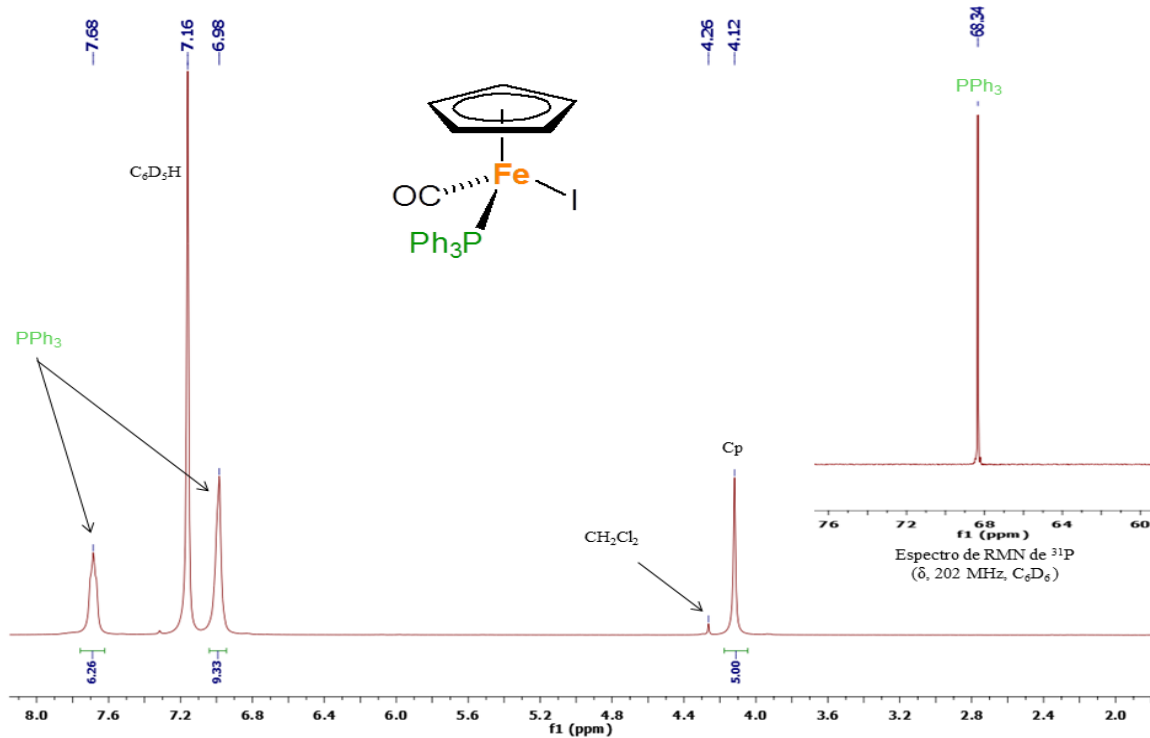


Figura A10. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz y ^{31}P a 202 MHz en C_6D_6 del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (3).

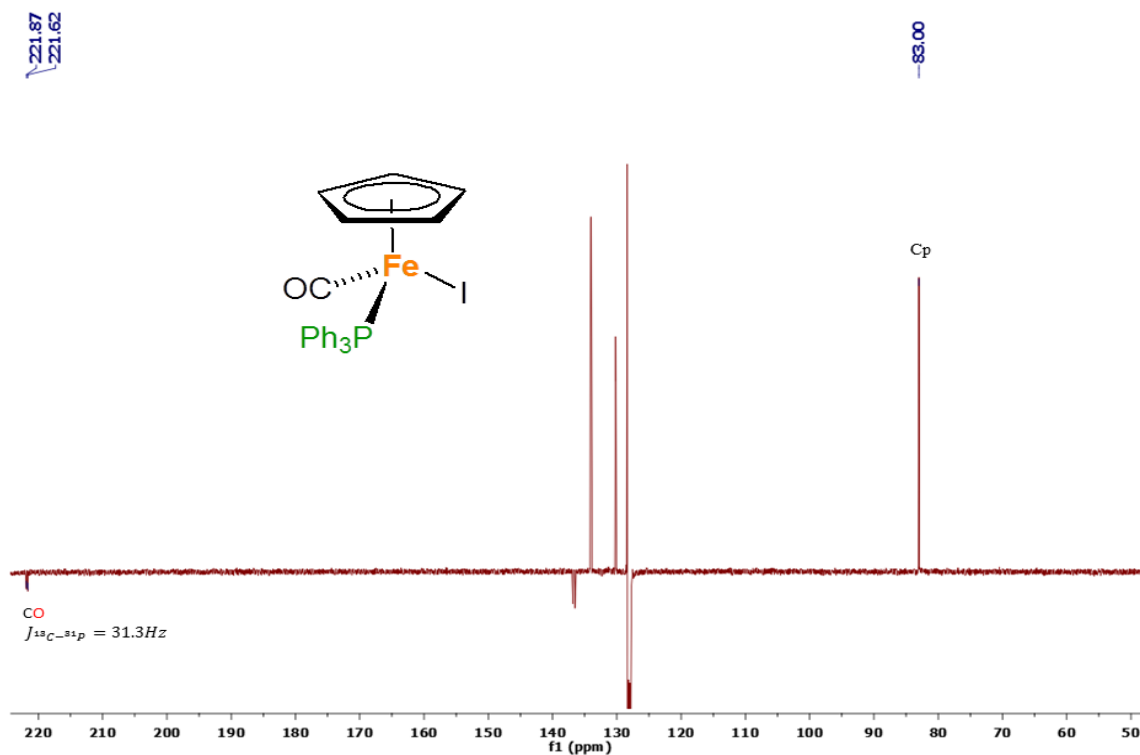


Figura A11. Espectro de RMN de ^{13}C APT en C_6D_6 a 125 MHz del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (3).

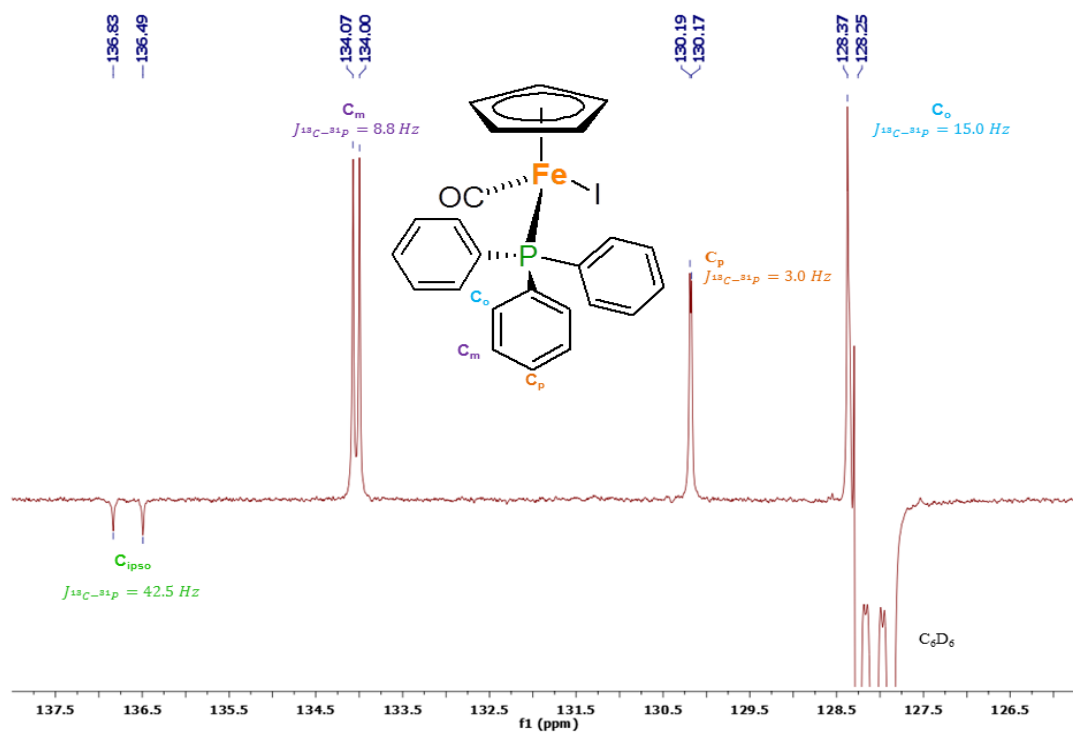


Figura A12. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C APT en C_6D_6 a 125 MHz del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{I}]$ (3).

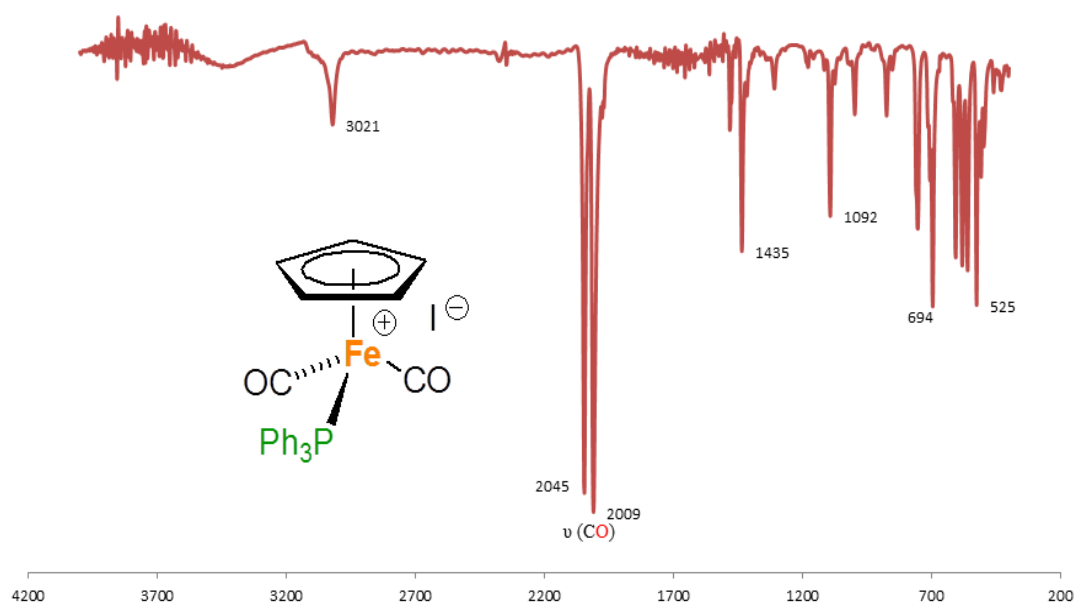


Figura A13. Espectro de IR (cm^{-1}) en KBr del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (4).

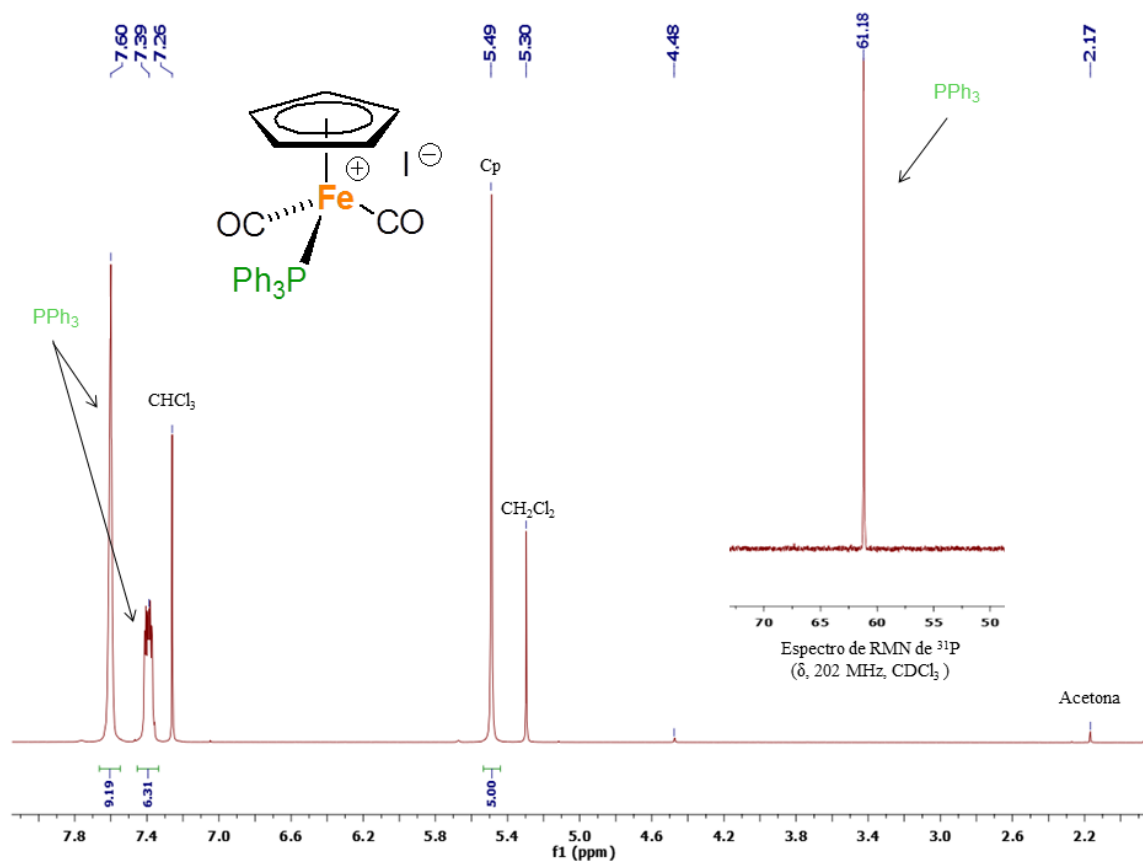


Figura A14. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz y ^{31}P a 202 MHz en CDCl_3 del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (4).

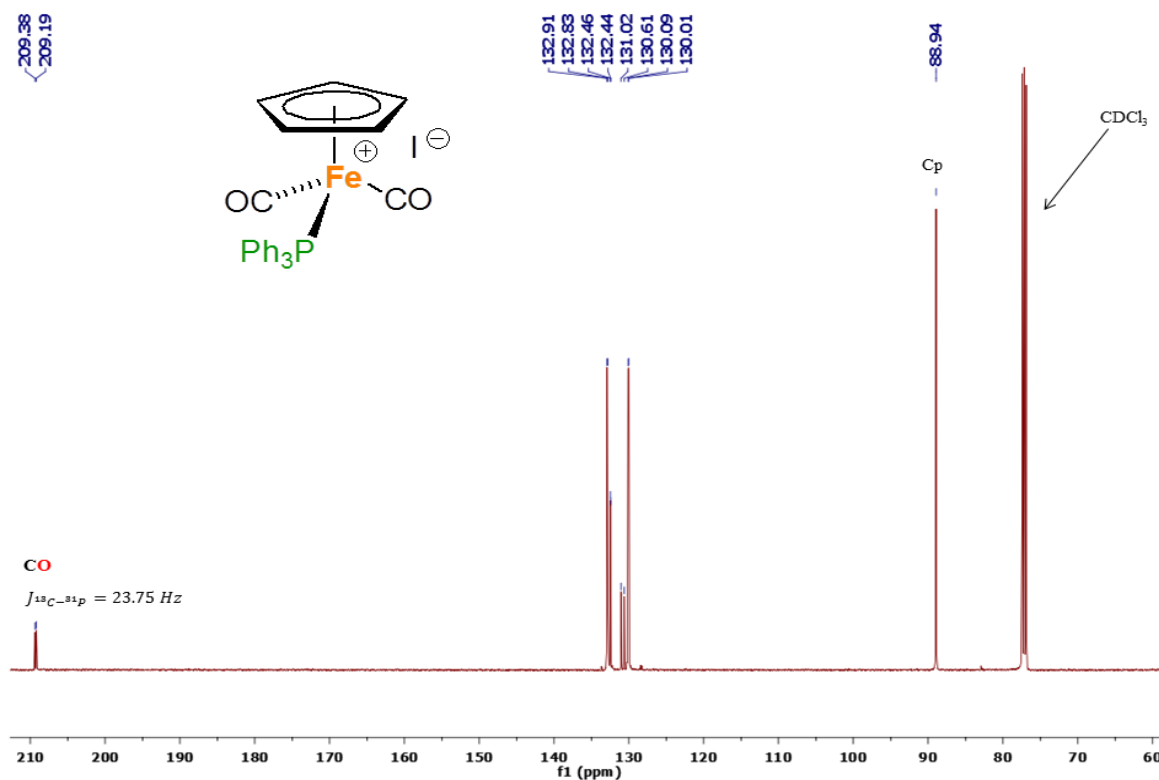


Figura A15. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 125 MHz en CDCl_3 del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (4).

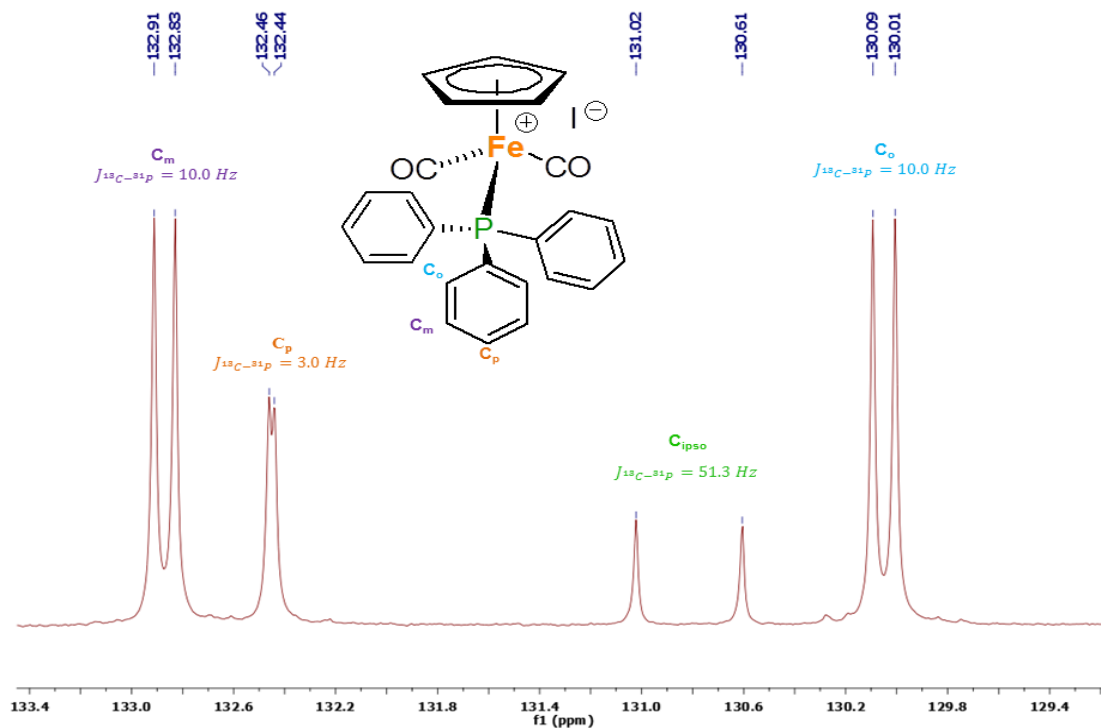


Figura A16. Ampliación del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 125 MHz en CDCl_3 del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{I}$ (4).

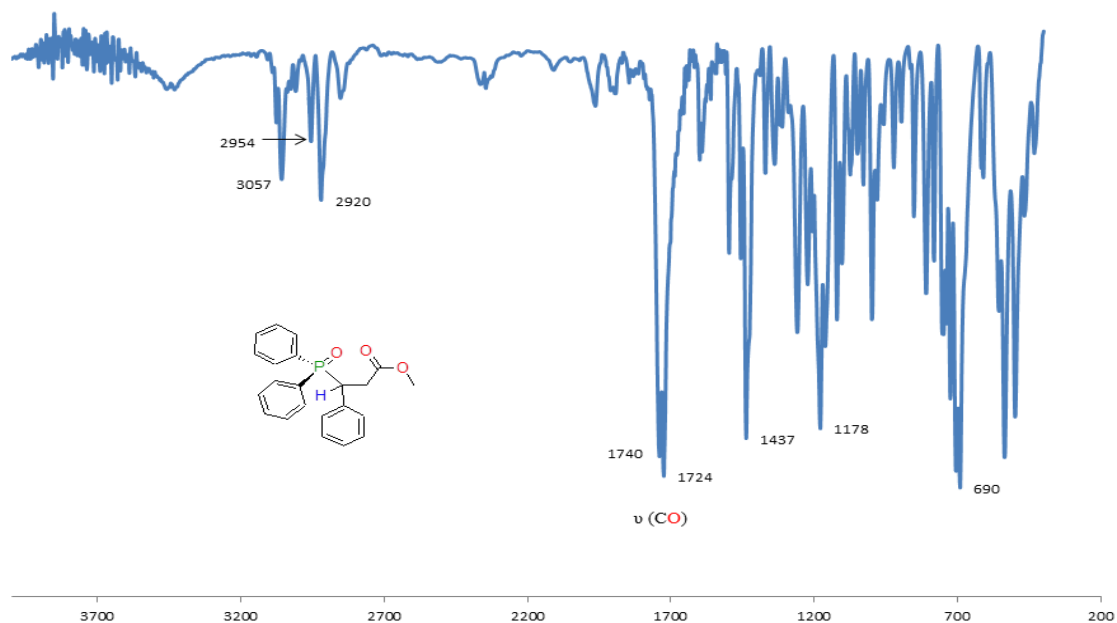


Figura A17. Espectro de IR (cm⁻¹) en KBr del compuesto [O=PPh₂(CH(Ph))CH₂(COOCH₃)] (5).

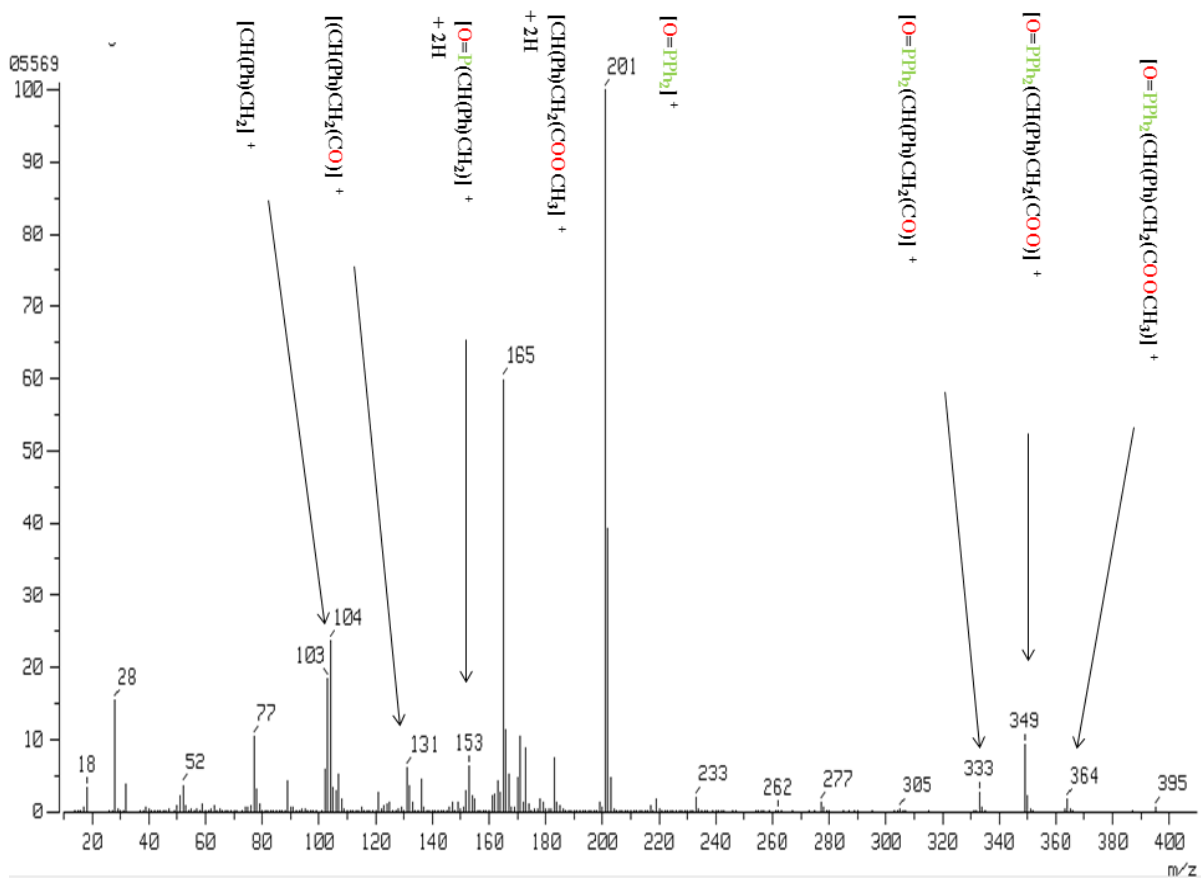


Figura A18. Espectro de masas EI del compuesto [O=PPh₂(CH(Ph))CH₂(COOCH₃)] (5).

Tabla A3. MS-IE (m/z): del compuesto [O=PPh₂(CH(Ph))CH₂(COOCH₃)] (5).

Patron de fragmentación	Peso m/z	Porcentaje de fragmentación	Fracción molecular perdida
M ⁺ [O=PPh ₂ (CH(Ph))CH ₂ (COOCH ₃)]	364	3%	
M ⁺ [O=PPh ₂ (CH(Ph))CH ₂ (COO)]	349	9%	- CH ₃
M ⁺ [O=PPh ₂ (CH(Ph))CH ₂ (CO)]	333	3%	- OCH ₃
M ⁺ [O=PPh ₂]	201	100%	- CH(Ph)CH ₂ (COOCH ₃)
M ⁺ [(CH(Ph))CH ₂ (COOCH ₃)] + 2H	165	60%	- (OPPh ₂)
M ⁺ [O=P(CH(Ph))CH ₂] + 2H	153	8%	- 2Ph -COOCH ₃
M ⁺ [(CH(Ph))CH ₂ (CO)]	131	7%	- OPPh ₂ - OCH ₃
M ⁺ [(CH(Ph))CH ₂]	104	24%	- OPPh ₂ - COOCH ₃

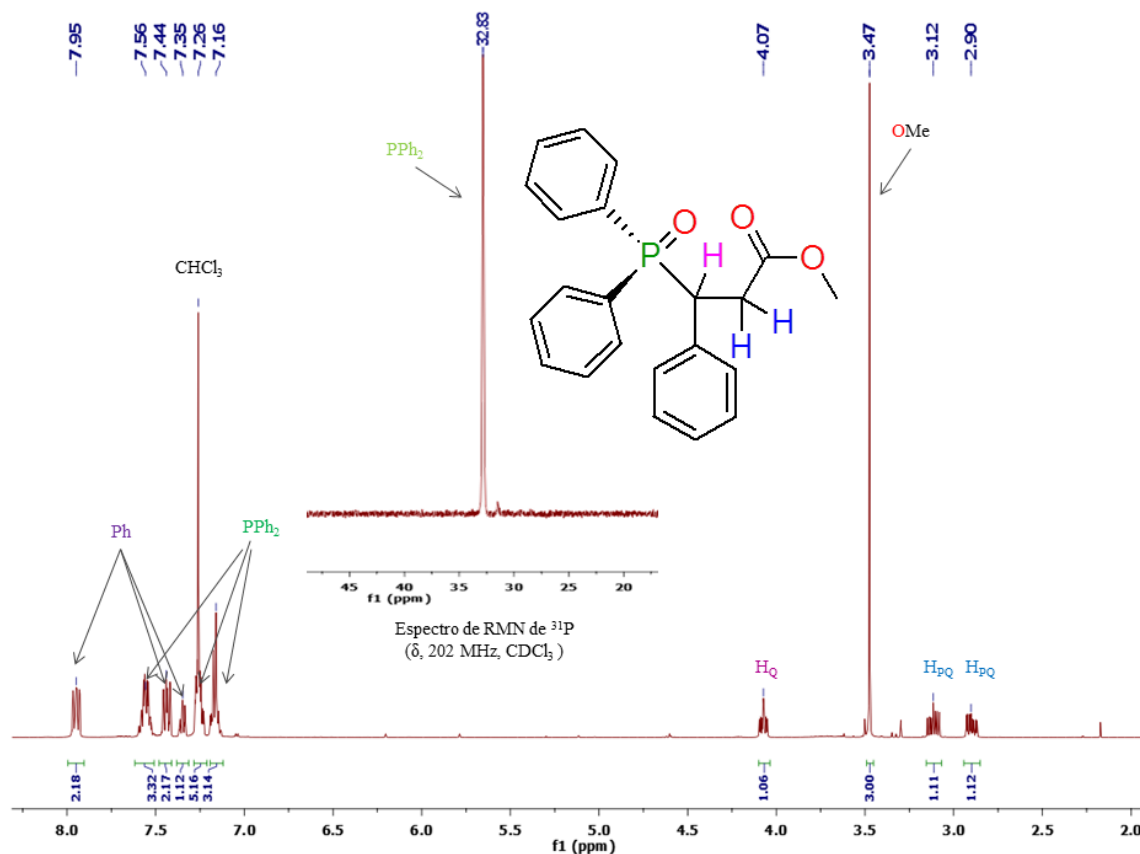


Figura A19. Espectro de RMN de ¹H a 500 MHz y ³¹P a 202 MHz en CDCl₃ del compuesto [O=PPh₂(CH(Ph))CH₂(COOCH₃)] (5).

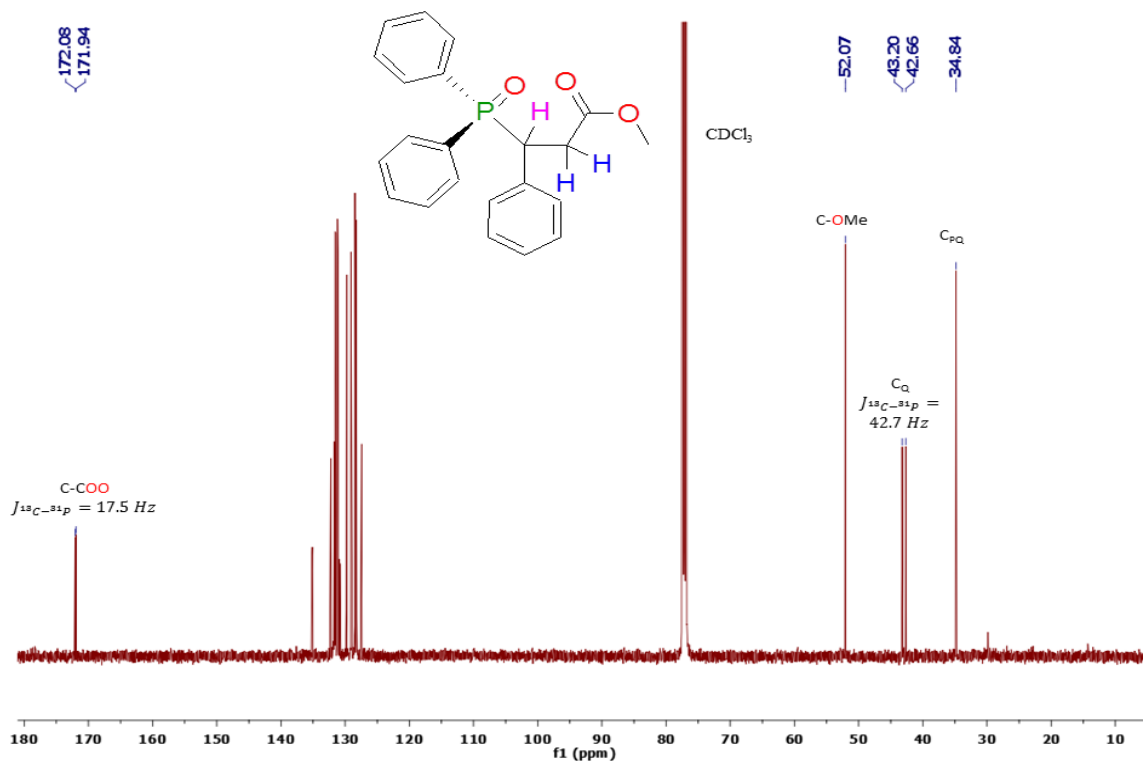


Figura A20. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ a 125 MHz en CDCl_3 del compuesto $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph}))\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)]$ (5).

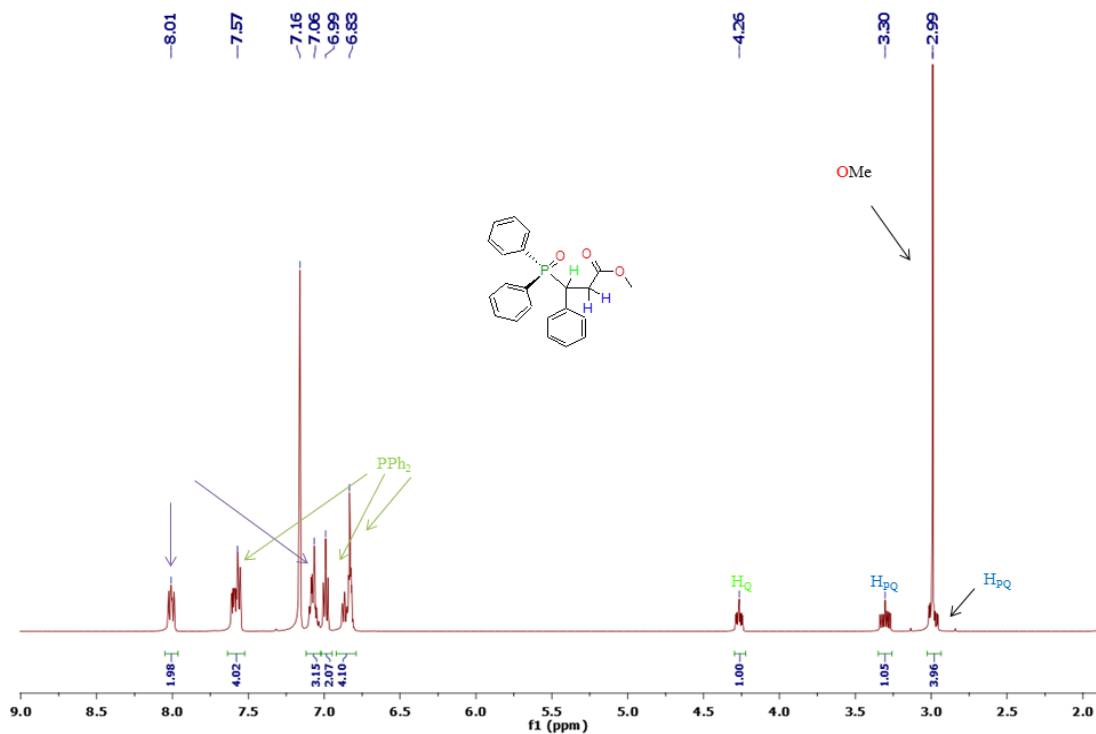


Figura A21. Espectro de RMN de ^1H a 500 MHz en C_6D_6 del compuesto $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph}))\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)]$ (5).

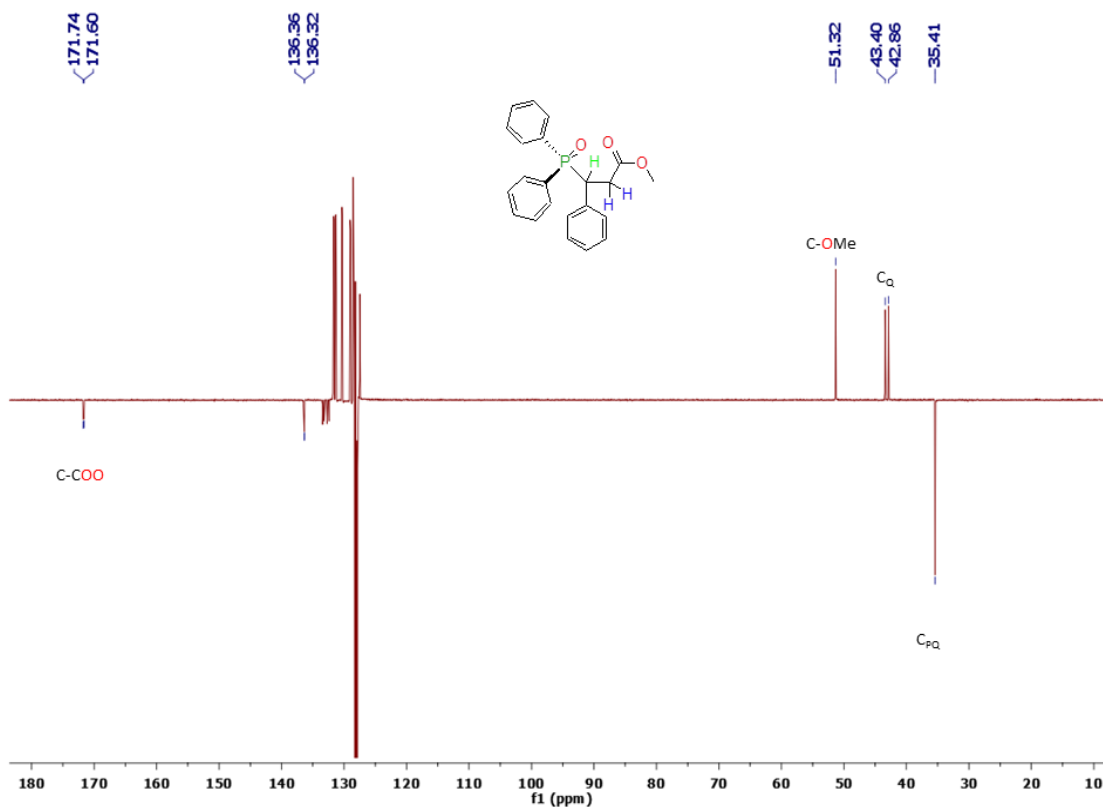


Figura A22. Espectro de RMN de ^{13}C APT a 125 MHz en C_6D_6 del compuesto $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph}))\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)]$ (**5**).

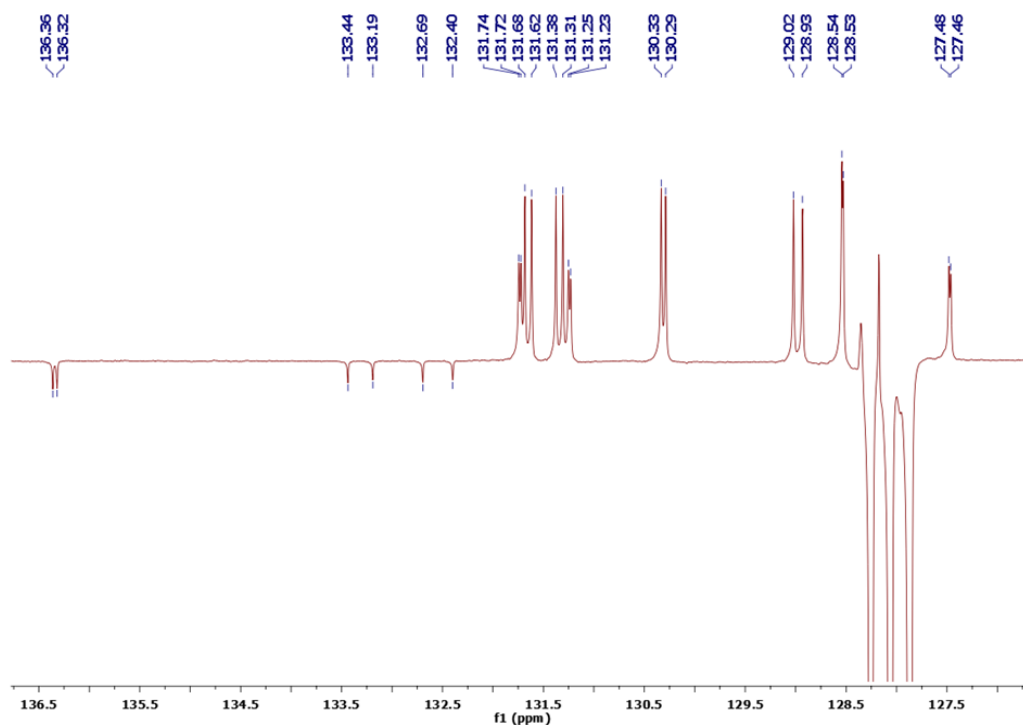


Figura A23. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C APT a 125 MHz en C_6D_6 del compuesto $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph}))\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)]$ (**5**).

Tabla A4. Valores de desplazamiento químico de los dobletes observados para los carbonos de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina del compuesto $[O=PPh_2(CH(Ph))CH_2(COOCH_3)]$ (**5**) empleados para el cálculo de las constantes de acoplamiento $^{13}C - ^{31}P$ a 125 MHz.

Valor Max (ppm)	Valor Max (Hz)	Valor Min (ppm)	Valor Min (Hz)	$J_{C,P}$ (Hz)
136.36	17045.00	136.32	17040.00	5.0
133.44	16680.00	133.19	16648.75	31.3
132.69	16586.25	132.4	16550.00	36.3
131.74	16467.50	131.72	16465.00	2.5
131.68	16460.00	131.62	16452.50	7.5
131.37	16421.25	131.31	16413.75	7.5
131.25	16406.25	131.23	16403.75	2.5
130.33	16291.25	130.29	16286.25	5.0
129.02	16127.50	128.93	16116.25	11.3
128.54	16067.50	128.53	16066.25	1.3
127.48	15935.00	127.46	15932.50	2.5

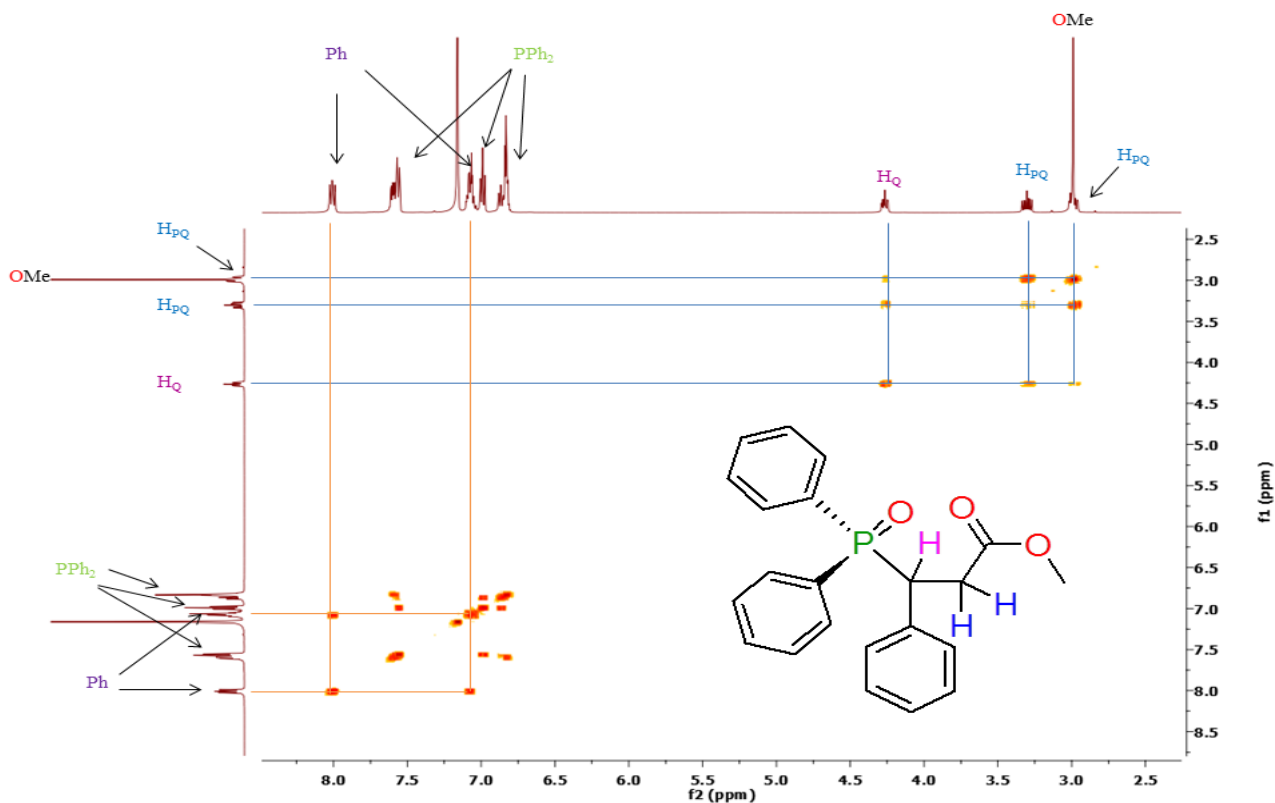


Figura A24. Espectro de COSY ($^1H-^1H$) a 500 MHz en C_6D_6 del compuesto $[O=PPh_2(CH(Ph))CH_2(COOCH_3)]$ (**5**).

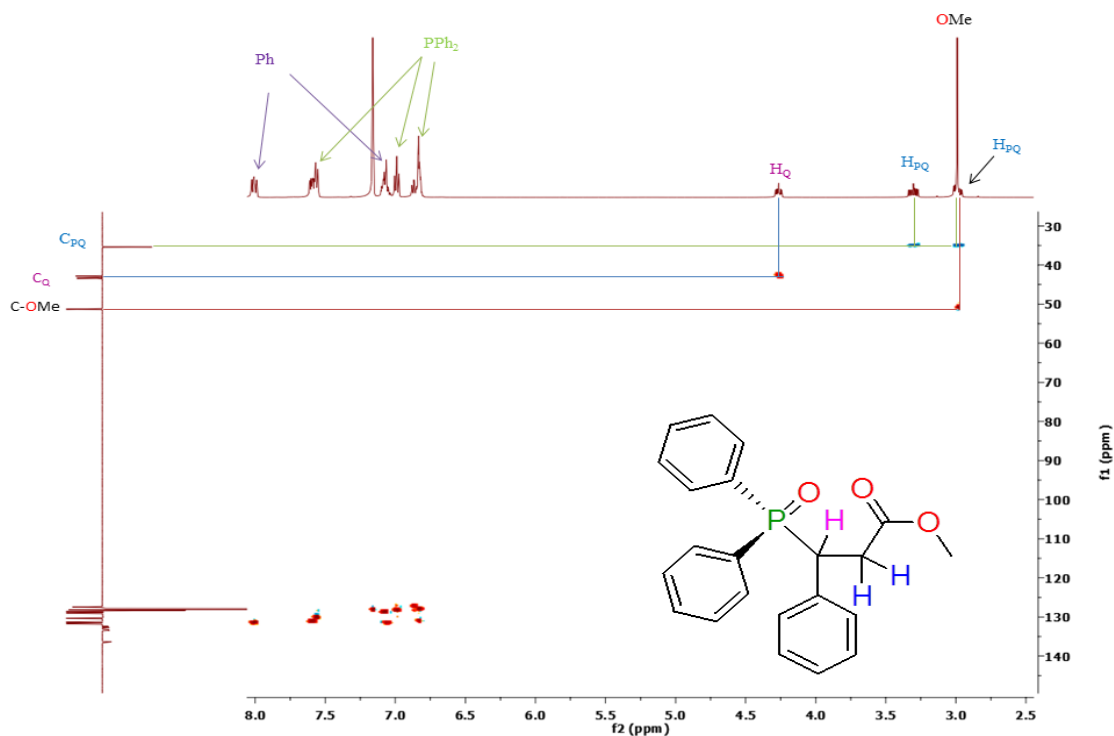


Figura A25. Espectro HSQC (^1H - ^{13}C) en C_6D_6 del compuesto $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2(\text{COOCH}_3))]$ (5).

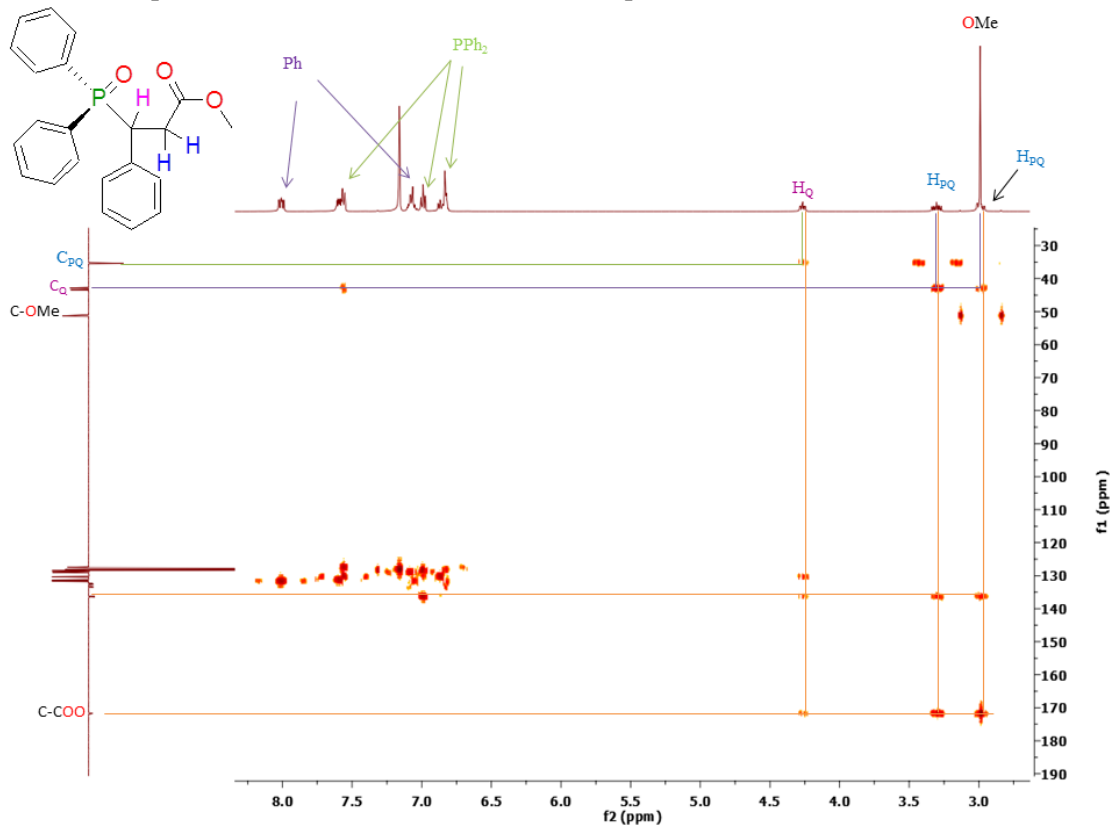


Figura A26. Espectro HMBC (^1H - ^{13}C) en C_6D_6 del compuesto $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2(\text{COOCH}_3))]$ (5).

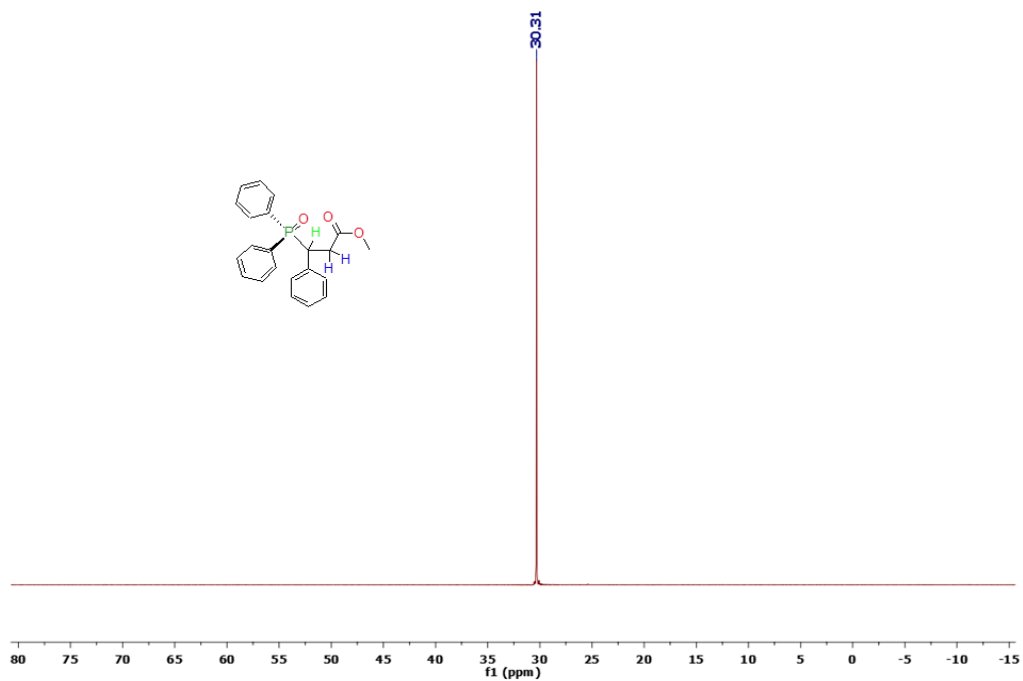


Figura A27. Espectro de RMN de ^{31}P a 202 MHz en C_6D_6 del compuesto $[\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}(\text{Ph}))\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)]$ (**5**).

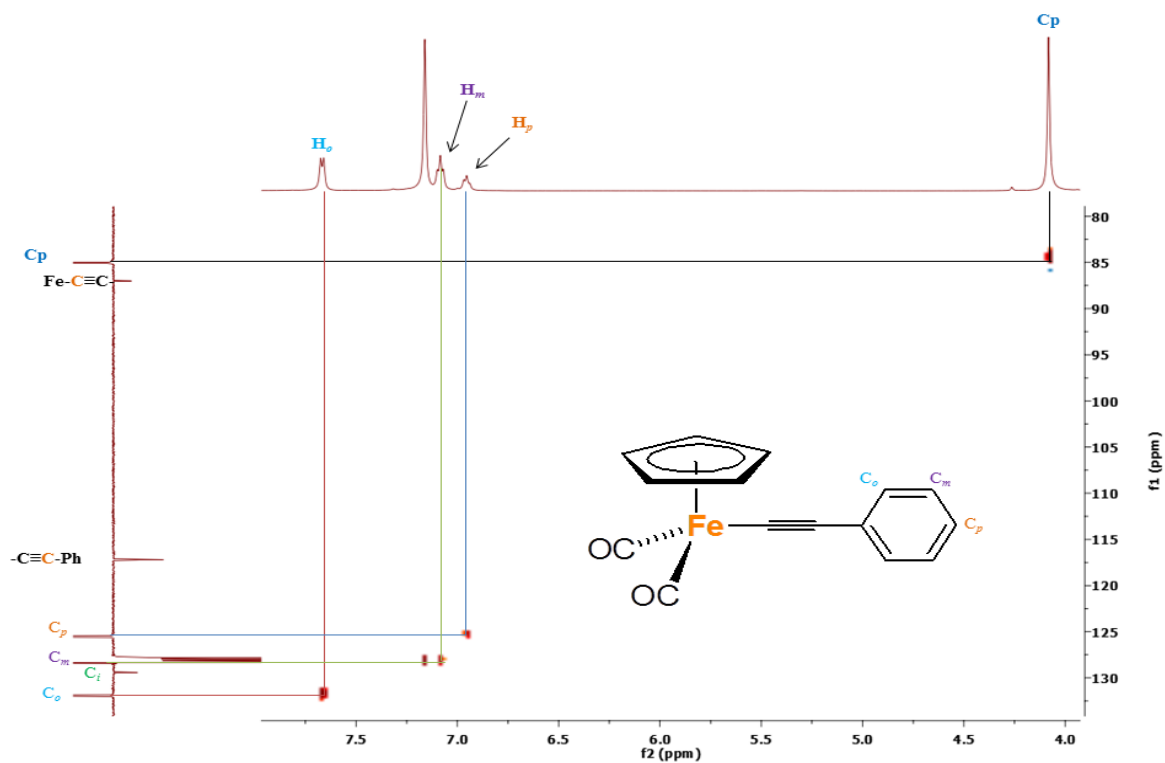


Figura A28. Espectro de RMN HSQC (^1H - ^{13}C) del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (**8**).

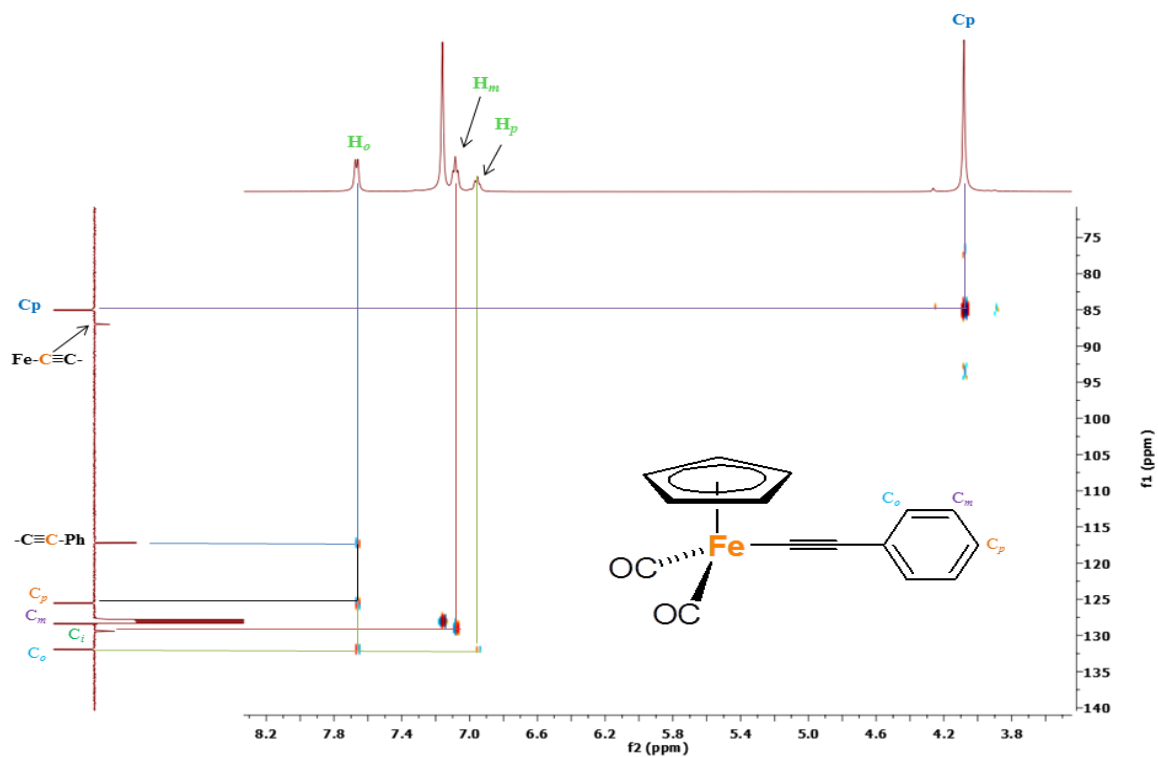


Figura A29. Espectro de RMN HMBC (^1H - ^{13}C) del compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ (8).

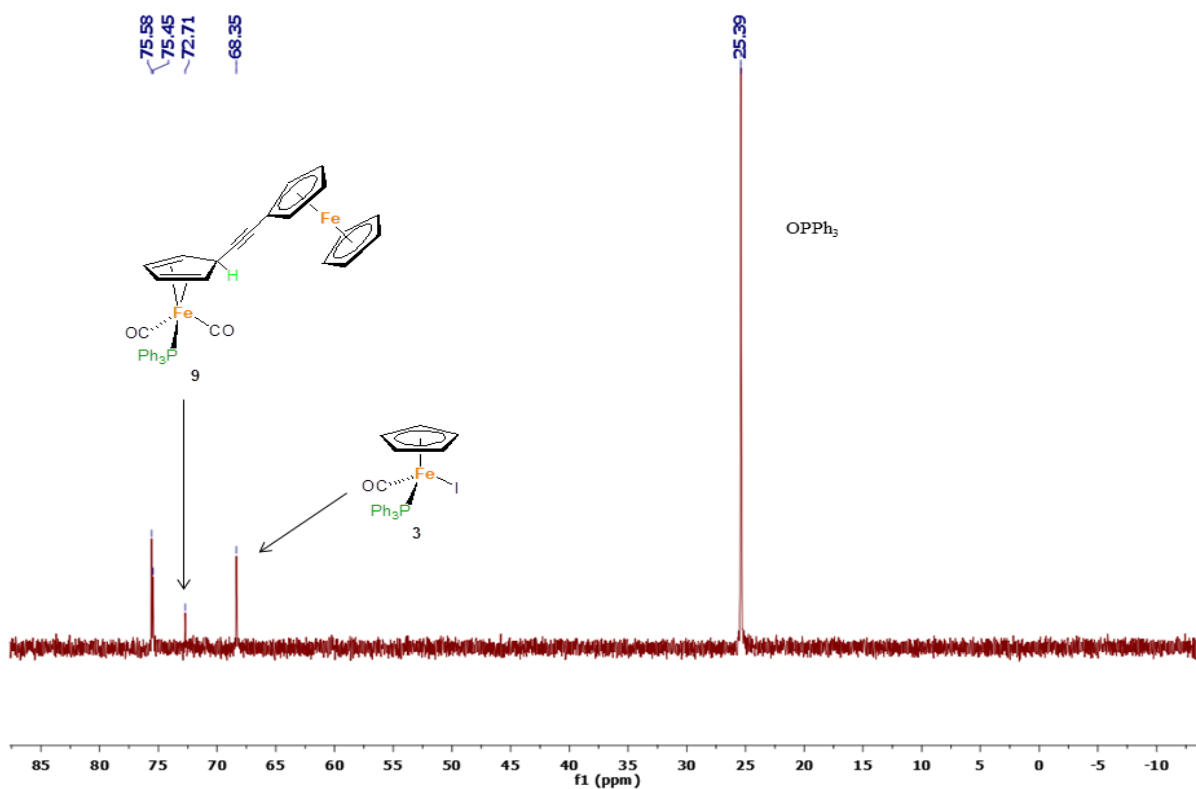


Figura A30. Espectro de RMN de ^{31}P a 202 MHz en C_6D_6 del crudo de la reacción entre el ferrocenilacetiluro de litio y el compuesto catiónico 4.

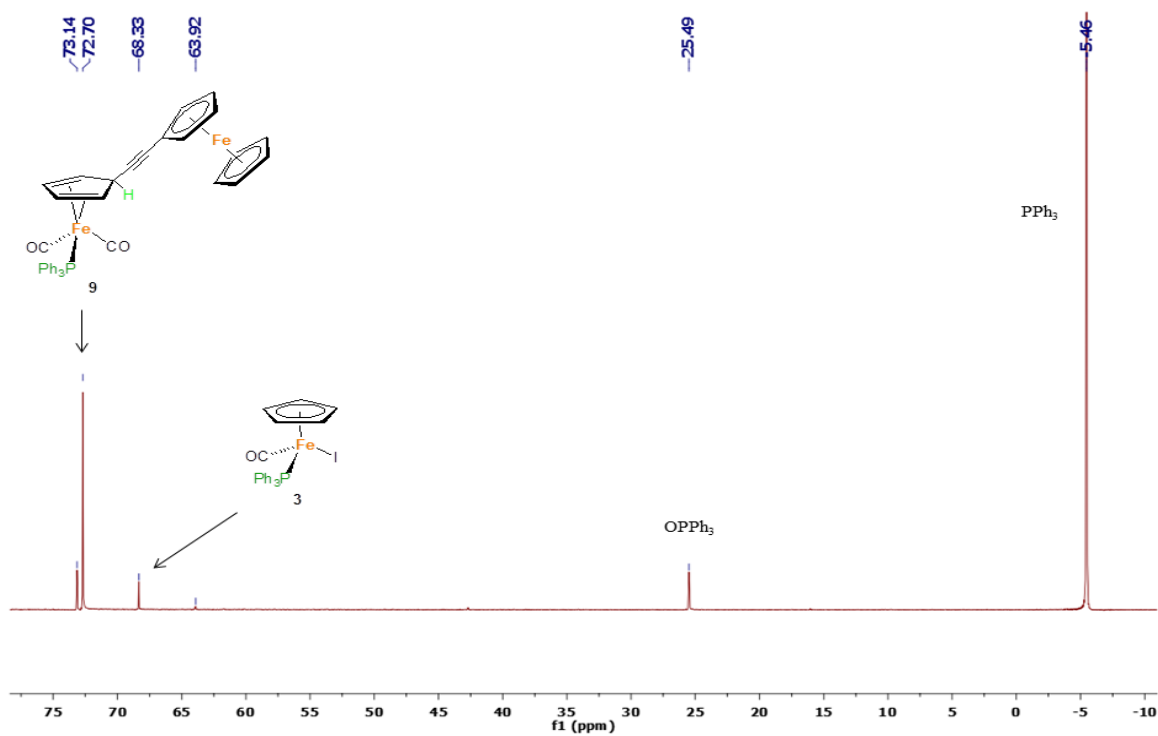


Figura A31. Espectro de RMN de ^{31}P a 202 MHz en C_6D_6 de la fracción 1 colectada durante la purificación de la reacción entre el ferrocenilacetiluro de litio y el compuesto catiónico **4**.