

Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

REACCIONES DE MIGRACION EN OLIGOSILANOS DEL TIPO $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2SinR$. $1(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2I_2SinR$ Y SU EXTENSION A COMPLEJOS SIMILARES DE TUNGSTENO DE ELEMENTOS DEL GRUPO 14

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS PRESENTA

JORGE ARMANDO CERVANTES JAUREGUI

Jan 1st	100.00
Feb 1st	100.00
Mar 1st	100.00
Apr 1st	100.00
May 1st	100.00
Jun 1st	100.00
Jul 1st	100.00
Aug 1st	100.00
Sep 1st	100.00
Oct 1st	100.00
Nov 1st	100.00
Dec 1st	100.00

It is hereby certified that the above is a true and correct copy of the original as the same appears in the records of the office of the Secretary of the State of New York.

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and the seal of the State of New York, at Albany, this 1st day of January, 1900.

Secretary of State

THE SECRETARY OF STATE

1900

ALL RIGHTS RESERVED BY THE AUTHOR. NO PART OF THIS PUBLICATION MAY BE REPRODUCED OR TRANSMITTED IN ANY FORM OR BY ANY MEANS, ELECTRONIC OR MECHANICAL, INCLUDING PHOTOCOPYING, RECORDING, OR BY ANY INFORMATION STORAGE AND RETRIEVAL SYSTEM, WITHOUT PERMISSION IN WRITING FROM THE PUBLISHER.

REACCIONES DE MIGRACION EN OLIGOSILANOS DEL TIPO
 $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2SinR$, $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2SinR$ Y SU EXTENSION A
COMPLEJOS SIMILARES DE TUNGSTENO DE ELEMENTOS DEL GRUPO 14.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

JORGE ARMANDO CERVANTES JAUREGUI

AL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E
INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

JURADO

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS

PRESIDENTE

DR. JUAN PADILLA NORIEGA

SECRETARIO

DR. KEITH H. PANNELL

VOCAL

DRA. MARIA DE LOS ANGELES PAZ SANDOVAL

VOCAL

DR. JACOBO GOMEZ LARA

VOCAL

JUNIO DE 1990

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is arranged in several paragraphs and is mostly illegible due to fading and low contrast.

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

Esta tesis, fué realizada gracias a la colaboración académica entre el Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, el Departamento de Química de la Universidad de Texas en El Paso y la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato.

En el desarrollo de esta tesis, tuve la fortuna de encontrar siempre el apoyo irrestricto y desinteresado de mis familiares, maestros, compañeros y amigos. En la dedicatoria que hago de ella, va expresado mi agradecimiento y mi gratitud.

En el seno familiar, la diaria y constante motivación por el saber y la superación por parte de mis Padres, hermanos y de mi esposa Martha Fabiola, se constituyó en un aliciente que siempre estuvo presente. Buena parte de la infancia de mis hijos transcurrió en el tiempo en que se desarrollaron mis estudios. Sin embargo, siempre fueron comprensivos. Con cariño a todos ellos.

Dedico esta tesis a mis asesores, Dr. Keith H. Pannell y Dr. Antonio Campero Celis, que me motivaron y orientaron durante estos años. En ésta tesis se ven cristalizados varios años de colaboración académica con Keith H. Pannell, al que agradezco de manera especial sus enseñanzas y críticas constantes, así como su cordialidad, que hicieron interesantes e inolvidables las estancias de trabajo en El Paso, Texas.

Durante mis visitas a la Universidad de Texas en El Paso, conté con el apoyo, entre otros, del Dr. Ramesh N. Kapoor y del Dr. Steven Vincenti, que me transmitieron sus experiencias que ayudaron en gran medida a la obtención de resultados alentadores.

En Guanajuato, conté con los consejos y amistad del Dr. Jacobo Gómez Lara, y de la siempre dispuesta e inmejorable ayuda del M.C. Antonio Guerrero y del Ing. Francisco Javier Luna. Gracias a ellos, fué posible llevar a feliz término la elaboración de este trabajo.

Una motivación para efectuar los estudios de Doctorado, lo fué la actividad que desarrollamos los integrantes del grupo de investigación en Química del silicio de la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato desde el año de 1981. Dedico esta tesis a mis compañeros y amigos de este grupo: Alberto Aguilera, Edmundo Hernández, Francisco Javier Luna, Agustín Uribe, Jaime Romero, Elena Rodríguez, Eulalia Ramírez, así como a los demás integrantes, alumnos y colaboradores. Espero seguir compartiendo con ellos futuras experiencias en este campo.

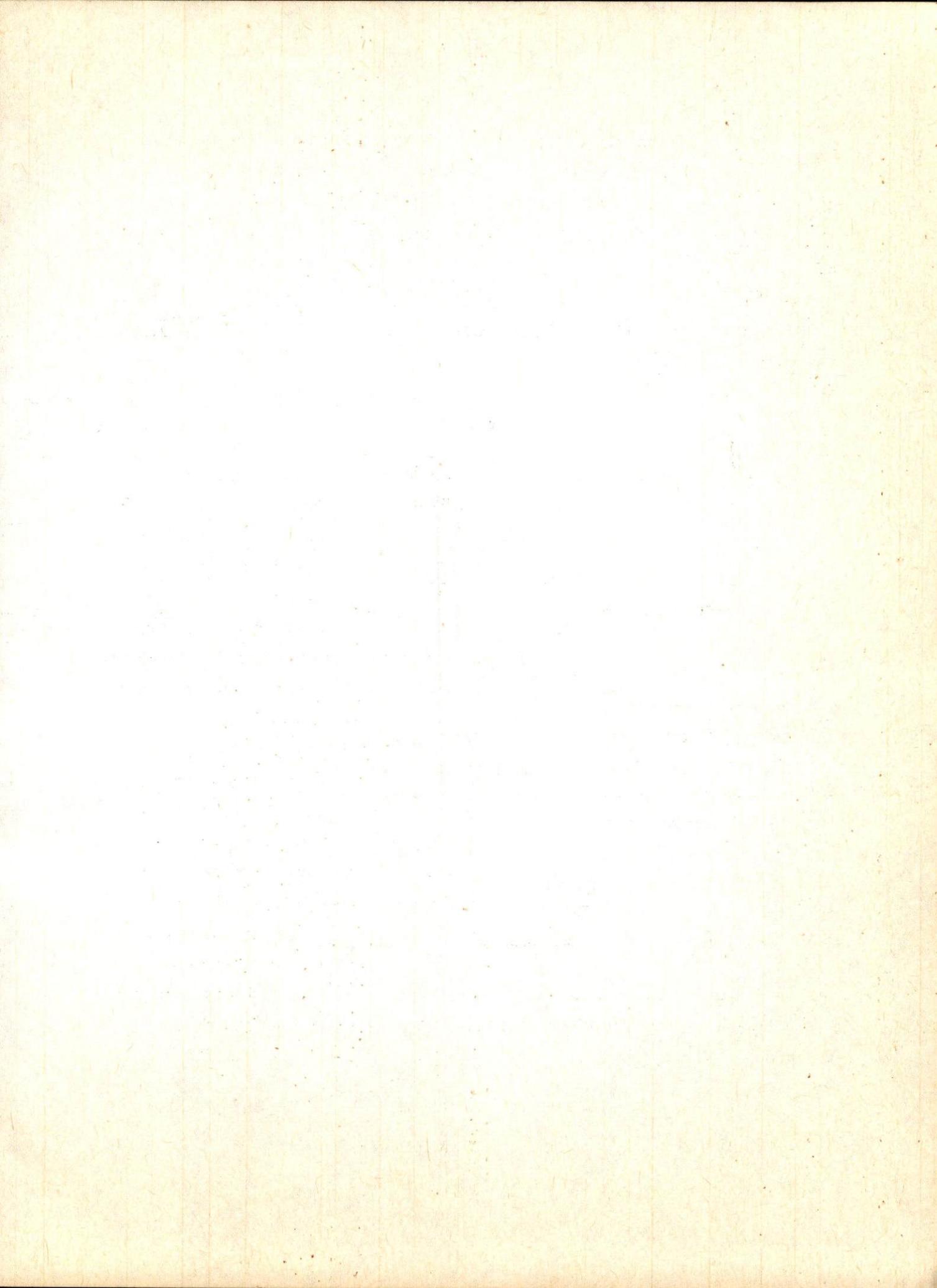
Agradezco el apoyo recibido por la jefatura del Departamento de Química de la UAM Iztapalapa, entonces a cargo del Dr. Jose Luis Gásquez, y por la Dirección de la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato actualmente dirigida por el Ing. Francisco Barajas Arredondo, y al inicio del programa por la M.C. Silvia Alvarez Bruneliere. La dedico a ellos y a mis compañeros de la Facultad de Química de Guanajuato.

A la Universidad de Guanajuato, porque se entienda que la única manera de superar las crisis académicas es mediante planes y programas consistentes de formación e integración de su personal docente y de investigación.

Finalmente, he de destacar que el desarrollo de esta tesis fué posible gracias al apoyo, en su etapa inicial, del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), del Departamento de Química de la Universidad de Texas en El Paso, del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa y de la Universidad de Guanajuato.

México, D.F., Junio de 1990

ESTE TRABAJO DE TESIS FUE REALIZADO BAJO LA DIRECCION DEL DR. ANTONIO CAMPERO CELIS, DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA UNIDAD IZTAPALAPA, CONTANDOSE CON LA CO-DIRECCION Y ASESORIA DEL DR. KEITH H. PANNELL, DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE TEXAS EN EL PASO.



INDICE

	Página
I. - PROLOGO	14
II. - INTRODUCCION	17
2.1. - Generalidades sobre la Química Organometálica del silicio con principal énfasis en los complejos con enlace silicio-hierro.	17
2.1.1. - Síntesis.	17,
2.1.2. - Espectroscopía de IR.	22
2.1.3. - Difracción de rayos-X.	23
2.1.4. - Espectroscopía Uv-visible.	25
2.1.5. - Espectrometría de masas.	27
2.1.6. -Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si	28
2.1.7. -Reactividad del enlace silicio-metal de transición	31
2.2. - Panorama sobre rearrreglos moleculares en compuestos organometálicos de silicio.	35
2.2.1. - Rearreglos en compuestos con enlace silicio-carbono	35
2.2.2. - Reacciones de migración en complejos organometálicos de silicio, de otros complejos organometálicos de elementos del grupo 14 y su manifestación en complejos con diversos centros metálicos.	42
2.3. - Objetivos específicos de la investigación	53
2.3.1. -Reacciones de migración en oligosilanos	53
2.3.2. -Reacciones de migración en complejos de hierro y tungsteno de derivados alquílicos y arílicos de elementos del grupo 14 .	53
2.3.3. -Reacciones de migración sencillas y dobles en sistemas hierro-silicio y hierro-estaño.	55
2.3.4. - Estudios espectroscópicos, dinámicos y estructurales de los compuestos sintetizados.	56

III. - DESARROLLO EXPERIMENTAL	57
3.1. - Reacciones de migración en oligosilanos del tipo $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2R$, donde $R = -SiMe_3, -Si\phi_3, -Si_2Me_5, -Si_3Me_7, -SiMe(SiMe_3)_2, -SiMe_2Si\phi_3$, y $-SiMe_2Ge_3$.	58
3.1.1. - Síntesis de reactivos.	58
3.1.2. - Reacciones de migración de oligosilanos	66'
3.2. - Reacciones de migración en complejos del tipo $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_nER_3$ ($M = Fe, W$; $n = 2, 3$; $E = Si, Ge, Sn, Pb$; $R = Me, Ph$).	75
3.2.1. - Síntesis de reactivos.	75
3.2.2. - Reacciones de migración.	77
3.3. - Reacciones de migración sencilla y dobles en sistemas silicio-hierro del tipo $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2Si_2Me_4$ estaño-hierro del tipo $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2SnMe_2$	83
3.3.1. - Síntesis de reactivos	83
3.3.2. - Reacciones de migración	86
3.3.2.1. - Reacciones de migración utilizando como reactivo el $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2Si_2Me_4$	87
3.3.2.2. - Reacciones de migración utilizando como reactivo el $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2SnMe_2$	89
IV. - DISCUSION	94
4.1. - Reacciones de migración en oligosilanos.	94
4.2. - Reacciones de migración en complejos de hierro y tungsteno de derivados alquílicos y arílicos de elementos del grupo 14.	112
4.3. - Reacciones de migración sencillas y dobles en sistemas bis-hierro-silicio y bis-hierro-estaño.	134
4.4. - Correlación de datos espectroscópicos por RMN de ^{29}Si , difracción de Rayos-X y espectroscopia de IR del compuesto $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2Si_2Me_4$ y sus productos de reacción de migración sencilla y doble.	155

4.5. - Espectrometría de masas en sistemas selectos representativos.	164
4.6. - Estudios de tiempos de relajamiento y cálculos de NOE por RMN de ^{29}Si en oligosilanos metilados del tipo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ donde $\text{R} = \text{-SiMe}_3, \text{-Si}_2\text{Me}_5, \text{Si}_3\text{Me}_7$ y sus productos de reacción de migración.	178
V. - CONCLUSIONES GENERALES	189
VI. -REFERENCIAS BIBLOGRAFICAS	193
APENDICE I Breve revisión sobre Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si	199
APENDICE II Publicaciones y ponencias en congresos generadas de ésta investigación	210
APENDICE III Información complementaria de las estructuras de rayos-X de los compuestos 32 y 34	211

BREVE GLOSARIO DE TERMINOS

<u>COMPUESTO</u>	<u>FORMULA</u>
PENTAHAPTOCICLOPENTADIENIL DICARBONIL HIERRO	Fp $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2^-$
PENTAHAPTOCICLOPENTADIENIL DICARBONIL FERRATO DE SODIO	$FpNa^+$
DIMERO DEL PENTAHAPTOCICLOPENTADIENIL- DICARBONILHIERRO	Fp_2
PENTAHAPTOCICLOPENTADIENILDI CARBONIL HIERRO PENTAMETILDI SILANO	$FpSi_2Me_5$
PENTAMETILDISILILPENTA HAPTOCICLOPENTA DIENILDI CARBONILMETIL HIERRO	$(\eta^5-Me_5Si_2C_5H_4)Fe(CO)_2Me$
PENTAHAPTOCICLOPENTADIENIL DICARBONIL HIERRO TRIMETILGERMANIO	$FpGeMe_3$
TRIMETILGERMI LPENTAHAPTOCICLOPENTADIENIL DICARBONILMETIL HIERRO	$(\eta^5-Me_3GeC_5H_4)Fe(CO)_2Me$
BIS (PENTAHAPTOCICLOPENTADIENILDI CARBONIL HIERRO)TETRAMETILDI SILANO	$Fp_2Si_2Me_4$
TETRAMETILDISILIL BISC PENTAHAPTOCICLOPENTA DIENILDI CARBONIL METIL HIERRO)	$Me_4Si_2(\eta^5-C_5H_4)_2[Fe(CO)_2Me]_2$
PENTAHAPTOCICLOPENTADIENILDI CARBONILHIERRO	
TETRAMETILDISILILPENTAHAPTOCICLOPENTADIENIL DI CARBONILMETILHIERRO	$Fp(\eta^5-Me_4Si_2C_5H_4)Fe(CO)_2Me$

LISTA DE TABLAS

Número de tabla	Página	
I	Absorciones en el Uv para compuestos organometálicos del tipo $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2ER_3$	26
II	Desplazamientos químicos en RMN de ^{29}Si para algunos complejos organometálicos de silicio	28
III	Datos de T_1 y NOE para algunos compuestos	29
IV	Energías de enlace promedio	32
V	Caracterización espectroscópica de los complejos usados como reactivos en las reacciones de migración de oligosilanos	64
VI	Caracterización espectroscópica de los productos de migración en oligosilanos	72
VII	Espectroscopía de IR de compuestos usados como reactivos en las reacciones de tratamiento con n-BuLi	76
VIII	Caracterización espectroscópica de los productos obtenidos en las reacciones de tratamiento con n-BuLi	81
IX	Caracterización espectroscópica de complejos usados como reactivos en las reacciones de migración sencillas y dobles	86
X	Caracterización espectroscópica de los productos de reacciones de migración sencillas y dobles	91
XI	RMN de ^{29}Si de oligosilanos metilados y sus productos de migración	97
XII	RMN de ^{29}Si de mono y oligosilanos metilados	99
XIII	$\Delta\delta$ (RMN de ^{29}Si) de oligosilanos metilados, reactivos y sus productos de migración	100
XIV	Datos de Uv-Visible de reactivos oligosilanos metilados y sus productos de reacción de migración	101

XV	Desplazamientos químicos del ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) en diversos oligosilanos metilados del tipo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}_n\text{R}$ en RMN de ^1H	111
XVI	Ejemplos de propiedades espectroscópicas de productos de reacciones de migración y rompimiento	125
XVII	Espectroscopía de IR de reactivos y sus productos de reacciones de migración sencillas y dobles	138
XVIII	RMN de ^{29}Si . Reactivos y productos de reacciones de reacciones de migración sencillas y dobles	143
XIX	$\Delta\delta$ (RMN de ^{29}Si) de oligosilanos metilados, reactivos y productos de migración sencilla y doble	144
XX	Espectroscopía de Uv-Visible de reactivos oligosilanos metilados y sus productos de migración sencilla y doble	144
XXI	Angulos y distancias de enlace del complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ 32	159
XXII	Angulos y distancias de enlace del complejo $\text{Me}_4\text{Si}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]_2$ 34	161
XXIII	Esquema de fragmentación del $\text{H}_{22}\text{C}_{18}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 32	168
XXIV	Esquema de fragmentación del $\text{H}_{24}\text{C}_{18}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 36	171
XXV	Esquema de fragmentación del $\text{H}_{26}\text{C}_{20}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 34	174
XXVI	Esquema de fragmentación del $\text{H}_{16}\text{C}_{16}\text{O}_4\text{Fe}_2\text{Sn}$ 33	176
XXVII	RMN de ^{29}Si . Oligosilanos metilados antes y después de la reacción de migración	179
XXVIII	Datos para $-\eta$, T_1 , $T_1\text{DD}$, $T_1\text{RE}$ (primera serie)	180
XXIX	Datos para $-\eta$, T_1 , $T_1\text{DD}$, $T_1\text{RE}$ (segunda serie)	181
XXX	Intensidades observadas	182
XXXI	Datos de intensidad contra τ	184

LISTA DE FIGURAS

Número de figura		Página
1	Ejemplos de ángulos de inclinación entre los grupos CO ecuatoriales y el enlace Si-M	23
2	Reacciones de migración en oligosilanos	53
3	Esquema general de reacciones de tratamiento básico de complejos de hierro y tungsteno	54
4	Reacciones de descomposición al aire del anión de litio	55
5	Tipos de interacciones presentes en las especies iónicas de litio	56
6	Reacción de migración sencilla	59
7	Reacción de migración doble	69
8	Secuencia de reacciones en la preparación de oligosilanos usados como reactivos	70
9	Productos obtenidos en las reacciones de migración de oligosilanos	77
10	Dos rutas alternas en la síntesis de un producto de migración	83
11	Esquema general de síntesis de complejos metálicos de hierro y tungsteno de elementos del grupo 14	95
12	Ruta general de síntesis de los reactivos usados en las reacciones de migración sencillas y dobles	96
13	Espectros IR de reacciones de migración completa e incompleta	102
14	Espectro de IR típico de una especie iónica observada durante una reacción de migración	103
15	RMN de ^1H y ^{29}Si de $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$	104
16	Espectro de RMN de ^1H . Región de ciclopentadienilo sustituido	105

17	Espectro de RMN de ^{13}C del $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$	106
18	Espectro de IR del anión obtenido en las dos rutas de obtención del $(\eta^5\text{-}\phi\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$	107
19	Reacción fotoquímica del $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$	110
20	Secuencias de espectros de RMN de ^{31}P , ^{29}Si e IR del producto de la reacción fotoquímica	113
21	Mezcla de reactivos $\text{Si}_3 + \text{Si}(\text{Si}_2)$. Espectro RMN de la región de los metilos	114
22	Secuencias de espectros de IR en THF de la reacción $\text{FpSnMe}_3 + n\text{-BuLi}$. Reacción de rompimiento	116
23	Secuencias de espectros de IR en THF de la reacción $\text{FpGeMe}_3 + n\text{-BuLi}$. Reacción de Migración.	117
24	Espectros de IR en THF de aniones de litio en sistemas con tungsteno. Reacciones de migración y rompimiento	118
25	Esquema general de reacciones de migración y rompimiento	120
26	Resumen de resultados del tratamiento básico con $n\text{-BuLi}$	121
27	Esquema general de los procesos de migración y rompimiento	122
28	Anión de litio. $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Sn}\phi_3 + n\text{-BuLi}$	123
29	Anión de litio. $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SnMe}_3 + n\text{-BuLi}$	123
30	Espectro de RMN de ^1H del producto de rompimiento $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$	126
31	Espectro de RMN de ^1H del producto de migración $(\eta^5\text{-Me}_3\text{GeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$	127
32	Espectro de RMN de ^{13}C del producto de reacción de rompimiento $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$	128
33	Espectro de RMN de ^{13}C del producto de reacción de migración $(\eta^5\text{-Me}_3\text{GeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$	129
34	Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del Me_3SnBu , subproducto de la reacción de rompimiento en la reacción FpSnMe_3 y $n\text{-BuLi}$	130

35	Proceso de migración sencilla y doble en el complejo $Fp_2Si_2Me_4$. 32	134
36	Proceso de migración sencilla y doble en el complejo Fp_2SnMe_2 . 33	135
37	Secuencia de reacción de migración sencilla	136
38	Secuencia de reacción de migración doble	137
39	Espectro de IR del compuesto $FpSi_2Me_4$ 32 en hexano y THF	139
40	Espectro de IR del anión $Fp(\eta^5-Me_4Si_2C_5H_4)Fe(CO)_2^+Li^-$. Migración sencilla en THF	140
41	Espectro de IR del producto 36. Migración sencilla en THF	140
42	Espectro de IR del producto 36. Migración sencilla en hexano	141
	Espectro de IR del anión $Me_4Si_2(\eta^5-C_5H_4)_2[Fe(CO)_2]_2^-Li^+$. Migración doble en THF	
43	Espectro de IR del producto 34. Migración doble en THF	142
	Espectro de IR del producto 34. Migración doble en hexano	
44	Espectro de RMN de 1H y ^{13}C del $Fp_2Si_2Me_4$ 32	145
45	Espectro de RMN de ^{29}Si del compuesto 32	146
46	Espectro de RMN de 1H de $Fp(\eta^5-Me_4Si_2C_5H_4)Fe(CO)_2Me$ 36, producto de reacción de migración sencilla	147
47	Espectro de RMN de ^{13}C del producto 36. Migración sencilla	
	Espectro de RMN de ^{29}Si del producto 36	148
48	Espectro de RMN de 1H del producto de migración doble $Me_4Si_2(\eta^5-C_5H_4)_2[Fe(CO)_2Me]_2$ 34	149
49	Espectro de RMN de ^{13}C de la región de ciclopentadienilos. Producto de migración doble 34	
	Espectro de RMN de ^{29}Si . Mismo producto 34	150

	Espectro de RMN de ^{119}Sn . Producto de migración	
	$\text{Me}_4\text{Si}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SnMe}_3]_2$ 35	
50	Espectro de RMN de ^{29}Si del $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$	
	Espectro de RMN de ^{29}Si del proceso de hidrólisis	
	del $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$	152
51	Espectro de IR asignado al oligosilano unido a	
	hierro	154'
	Espectro de RMN de ^{29}Si asignado al mismo siloxano	
52	Estructura de rayos-X del compuesto	
	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ 32	158
53	Estructura de rayos-X del compuesto	
	$\text{Me}_4\text{Si}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]_2$ 34	160
54	Desplazamientos químicos en RMN de ^{29}Si en un proceso	
	de migración doble del complejo	
	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ 34	162
55	Gráfica para el cálculo de T_1 obtenida directamente	
	del experimento	185
56	Gráfica para el cálculo de T_1 obtenida de los	
	datos de la tabla XXX	186
57	Escala de desplazamientos químicos para RMN de ^{29}Si	202
58	Proceso de aplicación de pulsos de radiofrecuencia	
59	a una muestra	205
59	El proceso de relajamiento.	205

PROLOGO

El silicio, aislado del oxígeno durante la primera mitad del siglo XVIII es un elemento químico cuyas características peculiares han sido motivo de interés luego que se observó la posibilidad de formar enlaces con el carbono. El primer compuesto con enlace Si-C fué sintetizado por Friedel y Crafts en 1864, y ya para entonces era conocida la gran reactividad de los halogenuros de silicio, siendo estos últimos la fuente original de los llamados compuestos organosilícicos.

El hecho de que el silicio se ubique en el mismo grupo e inmediatamente después que el carbono, ha causado ventajas a la vez que desventajas en el desarrollo de su química. Siempre existe la comparación inmediata entre estos elementos. El logro de algunos resultados importantes al inicio de esta década, ha hecho cambiar el rumbo de la química del silicio; la formación de enlaces múltiples característica del carbono, se manifiesta ahora en el silicio. La concatenación extensiva de átomos de silicio permite actualmente desarrollos tecnológicos de gran potencial.

Así mismo, otros campos de investigación, tales como la química organometálica, prospera en lo que respecta a la química del silicio y de otros de los elementos del grupo 14, que no han sido la excepción en cuanto a nuevos desarrollos.

La formación de compuestos donde un elemento del grupo 14 se enlaza a metales de transición es motivo de interés y desde la síntesis efectuada por Piper y Wilkinson (1) en 1956 del primer compuesto con enlace entre silicio y un metal de transición (Si-Fe), se ha obtenido una vasta serie de compuestos con enlaces que involucran al silicio unido con gran variedad de elementos de transición y con ello a diferentes ligantes. El sistema Si-Fe ha sido de especial interés en este trabajo, y en él se basa parte importante de la investigación realizada, ya que se han estudiado reacciones de migración en complejos del tipo $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2SiR_3$, donde el ligante se une a radicales alquílicos o arílicos de silicio, o a otros elementos del grupo 14.

El redescubrimiento de los polisilanos al inicio de ésta década ha impulsado el desarrollo de un nuevo campo de los polímeros de silicio unidos a metales de transición. Este estudio incluye investigación sobre la migración de oligosilanos al anillo ciclopentadienilo, mediante reacciones que son promovidas por una base.

El estudio de las propiedades del sistema al variar el ambiente químico del radical sililo, es el principal enfoque. Un estudio similar se hizo extensivo a otros elementos del grupo 14 en complejos similares no solo de hierro sino también de tungsteno. De la misma forma, si existen dos ligantes de hierro unidos al silicio, o bien al estaño como átomo central, su migración puede presentar ciertas peculiaridades.

Al haber citado previamente la variación del ambiente químico que genera el tratamiento básico del complejo Fe-Si durante la reacción de migración, esto tiene influencia en el comportamiento dinámico de la molécula desde el punto de vista de los mecanismos que intervienen en el relajamiento de un átomo de silicio, siendo fundamental en el estudio la Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si . En cada una de las secciones experimentales descritas en el trabajo, el objetivo fundamental ha sido mostrar las técnicas de síntesis de los derivados organometálicos de los elementos del grupo 14, buscando hacer énfasis en las propiedades de mayor interés de los compuestos obtenidos, sin perder de vista la riqueza de posibilidades que tienen como método de síntesis las reacciones de migración.

Uno de los objetivos de ésta tesis doctoral, ha sido el establecimiento de un laboratorio en química organometálica en la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato, como apoyo al desarrollo de investigación básica dentro del Programa de Investigación en Química del Silicio y Minerales que se lleva a efecto desde 1981 en esa dependencia universitaria. Parte de la investigación de ésta tesis fué realizada en el laboratorio ahí

implementado durante este período, con lo cuál el objetivo de realizar investigación de este tipo en ésta provincia mexicana da ya sus primeros pasos. Por otro lado, continuar fomentando el estudio de este campo tan apasionante de la química, como lo es el de la química del silicio en México, hace que el autor considere este trabajo como una aportación al logro de tal fin.

II. - INTRODUCCION.

2.1 Generalidades sobre la química organometálica del silicio con principal énfasis en los complejos con enlace silicio-hierro.

2.1.1- Síntesis.

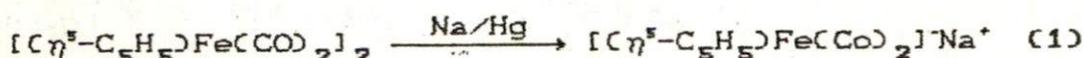
Dado que el enfoque de este trabajo se dirige a la química organometálica del silicio en los métodos de síntesis me referiré a este, pero habrá que tener en cuenta que algunos de estos métodos pueden aplicarse para complejos similares de germanio, estaño y plomo. El primer ejemplo de un compuesto con enlace entre silicio y un metal de transición ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ fué preparado en 1956(1) aunque durante los siguientes 10 años prácticamente no se sintetizaron nuevos compuestos. En la actualidad sin embargo, se conocen compuestos en los cuales el silicio está unido a casi cualquier metal de transición. Aún no existen reportes de derivados silicio-lantánidos o actínidos, y apenas recientemente fué informado el primer ejemplo de un compuesto con enlace silicio-plata (2). Las rutas sintéticas para obtener compuestos organometálicos puede clasificarse en cinco grupos:

- A) Eliminación de sal.
- B) Eliminación de mercurio (4a).
- C) Eliminación de una molécula covalente (CH_2 ; R_2NH) (4b).
- D) Adición oxidativa o eliminación reductiva (5).
- E) Reacciones misceláneas (6).

Se describe a continuación para el caso específico del silicio el método de eliminación de sal que fué el usado en este trabajo. Consiste en reacciones de aniones de metales de transición con halogenuros de alquilo o arilo del grupo 14. De tales reacciones,

en las más importantes, se utilizan carbonilatos aniónicos de metales de transición del siguiente tipo:

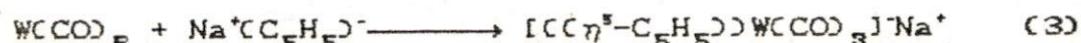
1). - Reducción de enlace metal-metal.



2). - Reducción de Carbonilo metálico con un metal alcalino.

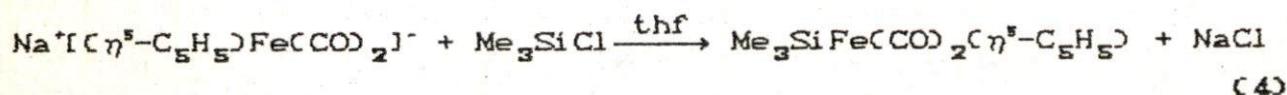


3). - Reducción de un Carbonilo metálico con un anión previamente preparado:

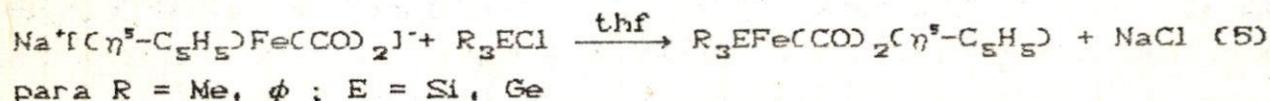


En donde al reaccionar estos frente a compuestos del tipo R_3SiX se obtienen por eliminación de sal los compuestos organometálicos.

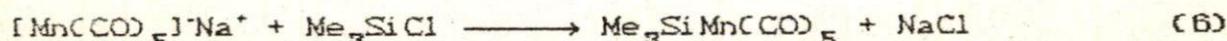
Este procedimiento de eliminación de sal fué usado por Piper, Lemon y Wilkinson para obtener el primer compuesto con enlace silicio-metal(1).



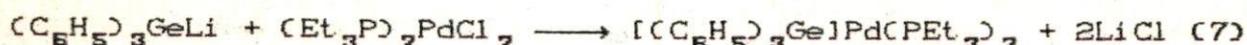
Una reacción más general será:



Una reacción específica para el caso del silicio lo es:

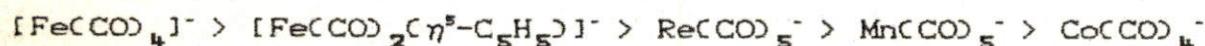


Las dos primeras reacciones se efectúan usando THF como disolvente y la última en ausencia de disolvente (3). Otro procedimiento consiste en la reacción de un metal alcalino unido al alquil o aril-silicio con un halogenuro metálico:

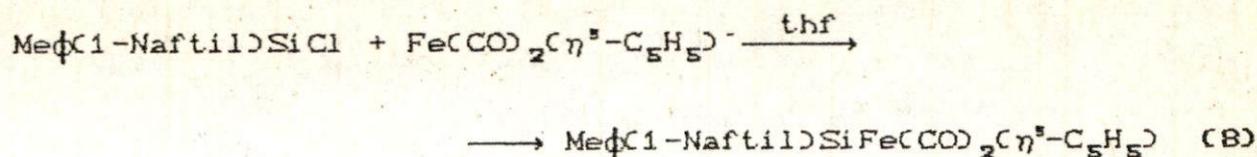


Dado que el método de eliminación de sal se fundamenta en la formación de especies iónicas, de éstas las más usadas son $M(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)^-$, donde $M=Cr, Mo, W, Mn(CO)_5^-, Re(CO)_5^-, Fe(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)^-$ y $Co(CO)_4^-$. Las especies doblemente cargadas han sido usadas con limitaciones y no se han empleado aniones de mayor carga tales como el $Co(CO)_3^{2-}$ (7), pudiéndose aplicar si se elige adecuadamente el disolvente y el halogenuro de silicio.

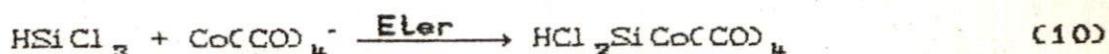
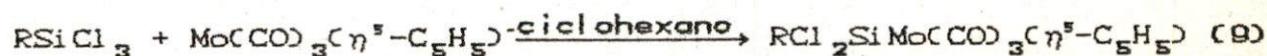
Otro aspecto fundamental es el carácter nucleófilo de los aniones. La nucleofilia disminuye para algunos de los aniones citados anteriormente en el siguiente orden (8):



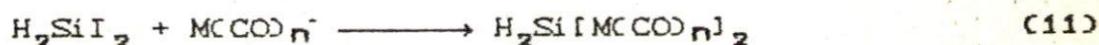
En cuanto a la naturaleza del halogenuro de silicio, se han observado diferentes efectos. Los hidrohalegenuros reaccionan fácilmente con una variedad de aniones, mientras que los halogenuros de orgánicos de silicio no. Ejemplos referidos de la literatura proveen un buen rendimiento en la reacción del H_2SiCl_2 con $Co(CO)_4^-$ en éter para obtener derivados silicio-cobalto (9), mientras que ello no ocurre con Me_2SiCl_2 (10). Lo anterior se relaciona principalmente con las propiedades electroceptoras de los hidrohalegenuros, puesto que los compuestos SiH_3X se comportan como ácidos de Lewis de fuerza moderada pero los análogos R_3SiX son mucho más débiles. La unión con grupos voluminosos puede ocurrir cuando un solo grupo metálico se une al átomo de silicio:



El intento de unir más grupos ha ocasionado problemas. Si los aniones se hacen reaccionar con di-, tri- o tetrahalogenuros, usualmente resultan productos de la monosustitución (11)

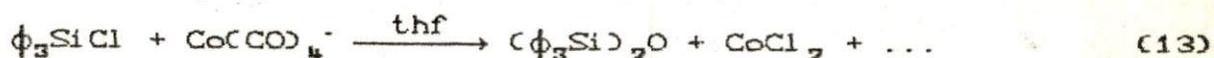
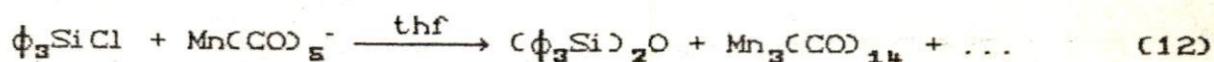


La naturaleza del halógeno unido al silicio también tiene un efecto sobre la reacción. Los ioduros reaccionan más rápidamente y de manera más completa que los cloruros (12).

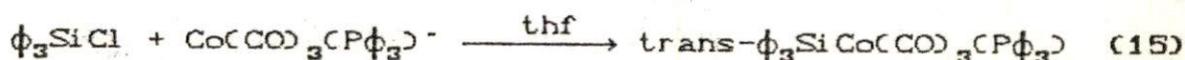
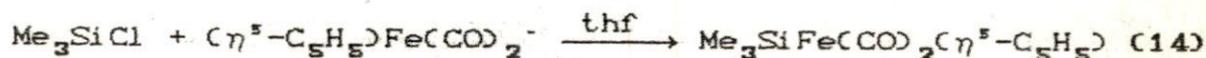


Si $\text{M}(\text{CO})_n^-$ es $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ ó $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, en el primer caso sólo se obtienen productos disustituídos. Se han observado tendencias similares con compuestos análogos de germanio como $\phi_2\text{GeBr}_2$ el que da productos disustituídos con una variedad de aniones metálicos, mientras que el $\phi_2\text{GeCl}_2$ no lo hace (13). Todo esto es consistente con la idea del importante papel que juega el halogenuro iónico saliente. Existe un gran número de ejemplos de casos en los cuales los halogenuros organogermánicos y organoestánicos reaccionan exitosamente con aniones de metales de transición, pero los halogenuros de organosilanos no (14). Esto puede estar relacionado con un mayor carácter iónico del enlace Ge-X y Sn-X comparado con Si-X, y consecuentemente una tendencia a evitar que el halógeno salga como X⁻.

Dado que los aniones de metales de transición pueden ser preparados en soluciones de THF, este éter cíclico fué usado con frecuencia en intentos primarios para preparar compuestos silicio-metal. Este disolvente tiene sin embargo algunos inconvenientes ya que promueve ataques electrofílicos por el silicio a los átomos de oxígeno de grupos carbonilos coordinados, y esto lleva a la formación de enlaces Si-O (15);



Es bien aceptado que las reacciones con THF tienen buen rendimiento cuando se usan especies altamente nucleofílicas como el $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ y tal vez $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{P}\phi_3)^-$ que es más nucleofílico que por ejemplo $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (16);

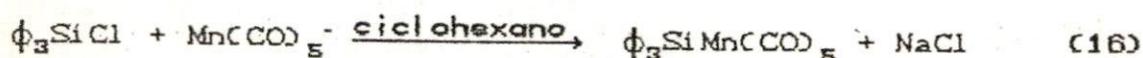


En muchos casos se discute el papel del THF como facilitador en la transferencia del silicio del metal hacia el oxígeno.

El segundo efecto del THF es que puede originar reacciones de apertura de anillo e insertarse en el enlace silicio-metal formando siloxanos (17).

En trabajos iniciales en este campo de la química del silicio, específicamente en el caso de derivados hidrosilanos, se usó éter

dietílico. En el caso de productos muy volátiles el éter dimetílico ofrece ventajas. De aquí se deriva que los disolventes polares han sido usados con la idea de disolver, al menos parcialmente, al carbonilo del metal de transición. Se ha discutido también el uso de alcanos, que aunque no polares, sí proporcionan un medio adecuado de reacción y pueden remplazar a los éteres cuando estos provocan problemas (18).



El hidrocarburo, además de actuar como diluyente del halogenuro de silicio, ayuda a la separación del halogenuro alcalino de la superficie de la sal reaccionante del carbonilo del metal.

Como conclusiones en el logro de las condiciones óptimas y más generales de síntesis se consideran:

1. - Anión de alta nucleofilia
2. - Iodosilano de bajo impedimento estérico.
3. - Disolvente no polar
4. - Baja temperatura al inicio de la reacción.
5. - Tiempos largos de agitación a temperatura ambiente.

Puede decirse que son métodos que aun para sistemas muy conocidos pueden presentar problemas en la obtención de los productos esperados sin que exista una razón clara. Con ello se concluye que el conocimiento de su química es en muchos casos insuficiente.

2.1.2. - Espectroscopía de IR

Para el caso de complejos Si-M conteniendo grupos carbonilos y halógenos, parece ocurrir un acomplamiento entre los modos de vibración $\nu(\text{Si-M})$, $\nu(\text{CO})$ y Si-X.

Para ser aún más específicos, se pueden desprender dos aplicaciones cuantitativas de lo anterior; las medidas de las interacciones de las bandas en IR están relacionadas con el ángulo de inclinación (Tilt) θ entre los grupos CO ecuatoriales y el enlace Si-M (19) de acuerdo a la figura 1



FIG. 1

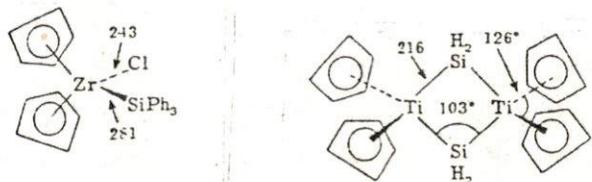
En este sentido, en la serie $\text{Me}_3\text{MCo}(\text{CO})_4$, los ángulos estimados fueron $\text{M} = \text{Si}$, 82.5° ; Ge , 94.0° ; Sn , 98.0° (20). Por otro lado, la sustitución isotópica de grupos carbonilos por ^{13}C permite calcular las constantes de fuerza de los dos conformeros rotacionales del $\text{Cl}_2\text{MeSiFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, que se asignan debido a una rotación obstruida sobre el enlace Si-Fe(21). Los estudios IR a temperatura variable en el mismo compuesto han permitido así mismo, estimar las pequeñas diferencias de entalpía y entropía entre las dos formas. Se ha reportado así mismo, que más de dos bandas de alargamiento están presentes en el espectro IR del $\text{Cl}_2\text{Si}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ y $\text{ClMe}(\text{n-Pr})\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$, lo que implica su existencia también como diferentes conformeros (22). Como se verá en la discusión posterior, algunos de los complejos usados en el desarrollo de la investigación, presentan esta característica.

2.1.3. -Difracción de rayos-X

La información sobre estructuras de rayos-X de complejos organometálicos con enlace silicio-metal se ha ampliado en los

últimos años, y se tiene un conocimiento más profundo de los sistemas aunque también ha sido motivo para continuar la controversia sobre la participación de los orbitales d. Así mismo, se han podido establecer algunos criterios muy generales. Por ejemplo, en los compuestos citados en la figura 1, la distancia Si-M disminuye a medida que R cambia en el sentido $R = \text{Me}_3\text{Si} > \text{Me} > \text{H} > \text{FC(20)}$. Esto implica que factores electrónicos y estéricos son importantes ya que los enlaces más largos son observados cuando existen ligantes voluminosos de baja electronegatividad. En algunos casos, se ha propuesto que ciertos enlaces largos como en $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ (256 pm) y $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiRe}(\text{CO})_5$ (267 pm), corresponden esencialmente a enlaces covalentes sencillos (23,24). Hay otros ejemplos donde aparentemente se manifiestan interacciones $d\pi-d\pi$, que provocan una contracción del enlace. Sin embargo esto último sigue siendo motivo de discusión (25).

En base a los datos existentes, se ha podido constatar la variación tan amplia existente entre diferentes compuestos. Los complejos Si-Mn tienen variaciones hasta de 25 pm con respecto a los Si-Fe. Para ilustrar un poco más las situaciones consideradas como extremas, se ha reportado que uno de los enlaces Si-M más largos se presenta en el compuesto



donde la distancia Zr-Si es de 281 pm (26). El metal tiene una configuración d^0 , y no es de esperarse una interacción $d\pi-d\pi$. De la misma manera, y lo cuál resulta interesante, una de las menores distancias Si-M reportadas, corresponde también a una situación similar (d^0 en el metal) (27).

Dado que esta investigación se ha enfocado principalmente a complejos Si-Fe, conviene resumir algunos datos recientes donde a partir de estructuras obtenidas, sea posible conocer algunas propiedades del enlace. Se han reportado distancias de enlace para compuestos Si-Fe, comparando el efecto que tiene está interacción sobre el enlace, por ejemplo, Si-Si. En un compuesto del tipo $\phi_3\text{SiSiMe}_3$, la distancia Si-Si es de 235.6 pm. Por tanto, si hay sustitución de un metilo por un ligante Fp, el enlace es 18 pm mayor (237.4 pm). La diferencia se atribuye a una propiedad σ donadora del grupo sililo en el compuesto $\phi_3\text{SiSiMe}_2\text{Fp}$. En dicho compuesto la distancia Si-Fe reportada fué de 234.6 pm (28).

Ahora bien, si se establece una nueva comparación pero ahora entre derivados que contengan enlaces Si-Ge tales como $\phi_3\text{GeSiMe}_3$ y $\phi_3\text{GeSiMe}_2\text{Fp}$, se encuentra también que la sustitución del ligante Fp provoca un alargamiento en el enlace Ge-Si (240.5 pm contra 328.4 pm), tal como en el caso anterior (29). Los autores refieren así mismo, que si se comparan las distancias Si-Fe en los dos complejos, en el $\phi_3\text{GeSiMe}_2\text{Fp}$ (232.8 pm) es más corto que en el análogo $\phi_3\text{SiSiMe}_2\text{Fp}$ (234.6 pm), lo que se atribuye a una interacción Si-Fe en el complejo de germanio, lo que es también indicio de una propiedad σ donadora en el silicio de este último complejo.

2.1.4. - Espectroscopía UV-Visible.

Existen algunos complejos organometálicos del tipo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ER}_3$; E = Si, Ge, Sn, Pb; R = $\text{Me}_2\phi$, $\text{Me}\phi_2$, ϕ_3 (para E = Si) que han sido estudiados desde el punto de vista de la espectroscopía de UV-visible y así mismo se han comparado con los complejos $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)\text{ER}_3$, encontrándose que presentan diferencias importantes (30).

Los primeros muestran dos bandas, la primera de baja energía que aparece entre 314 y 348 nm., con coeficientes de extinción entre 10^2 a 10^3 , y que se asigna a una transición d-d o de campo ligante.

Dado que esta investigación se ha enfocado principalmente a complejos Si-Fe, conviene resumir algunos datos recientes donde a partir de estructuras obtenidas, sea posible conocer algunas propiedades del enlace. Se han reportado distancias de enlace para compuestos Si-Fe, comparando el efecto que tiene esta interacción sobre el enlace, por ejemplo, Si-Si. En un compuesto del tipo $\phi_3\text{SiSiMe}_3$, la distancia Si-Si es de 235.6 pm. Por tanto, si hay sustitución de un metilo por un ligante Fp, el enlace es 18 pm mayor (237.4 pm). La diferencia se atribuye a una propiedad σ donadora del grupo sililo en el compuesto $\phi_3\text{SiSiMe}_2\text{Fp}$. En dicho compuesto la distancia Si-Fe reportada fue de 234.6 pm (28).

Ahora bien, si se establece una nueva comparación pero ahora entre derivados que contengan enlaces Si-Ge tales como $\phi_3\text{GeSiMe}_3$ y $\phi_3\text{GeSiMe}_2\text{Fp}$, se encuentra también que la sustitución del ligante Fp provoca un alargamiento en el enlace Ge-Si (240.5 pm contra 328.4 pm), tal como en el caso anterior (29). Los autores refieren así mismo, que si se comparan las distancias Si-Fe en los dos complejos, en el $\phi_3\text{GeSiMe}_2\text{Fp}$ (232.8 pm) es más corto que en el análogo $\phi_3\text{SiSiMe}_2\text{Fp}$ (234.6 pm), lo que se atribuye a una interacción Si-Fe en el complejo de germanio, lo que es también indicio de una propiedad σ donadora en el silicio de este último complejo.

2.1.4. - Espectroscopía UV-Visible.

Existen algunos complejos organometálicos del tipo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ER}_3$; E = Si, Ge, Sn, Pb; R = $\text{Me}_2\phi$, $\text{Me}\phi_2$, ϕ_3 (para E = Si) que han sido estudiados desde el punto de vista de la espectroscopía de UV-visible y así mismo se han comparado con los complejos $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)\text{ER}_3$, encontrándose que presentan diferencias importantes (30).

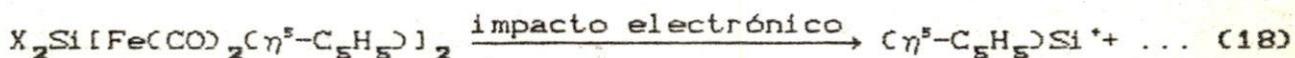
Los primeros muestran dos bandas, la primera de baja energía que aparece entre 314 y 348 nm., con coeficientes de extinción entre 10^2 a 10^3 , y que se asigna a una transición d-d o de campo ligante.

como $P\phi_3$ (ligante ácido de carácter π pobre), lo que desplaza los niveles d del metal a energías mayores, y por tanto disminuyendo las energías de transición en los complejos con ligantes $P\phi_3$ (30).

2.1.5. -Espectrometría de masas

De acuerdo a diversos reportes de la literatura en cuanto a los complejos organometálicos que involucran enlaces entre elementos del grupo 14 y metales de transición y que tienen ligantes carbonilos y/o metilos, los patrones normales de fragmentación (por ejemplo en $R_3SiM(CO)_5$) muestran pérdida de los grupos CO en competencia con $-CH_3$. Se ha observado el rompimiento del enlace Si-M aunque el fragmento SiM^+ aparece como una especie abundante.

A su vez en la fragmentación de compuestos con enlace ciclopentadienilo-metal se ha obtenido información sobre iones abundantes del tipo $(\eta^5-C_5H_5)Si^+$ (31, 32).



X = H, Cl

Esto ha sugerido que este ión puede tener el arreglo pentahapto, el cual es favorecido por cálculos teóricos que se han realizado (33)



Es común encontrar otros procesos tales como la migración de un halógeno del silicio al metal, así como iones con enlaces Si-O, debido bien a hidrólisis o a migración del silicio del metal al oxígeno del CO.

2.1.8. -Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si .

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear en complejos de silicio y metales de transición se enfocará principalmente a RMN de ^{29}Si , dada la importancia de su desarrollo en los últimos años, ya que ha probado ser una técnica muy útil para el estudio de compuestos con enlaces silicio-metal de transición. El desplazamiento químico indica que un átomo de silicio directamente unido a un centro metálico es desplazado fuertemente comparado a los análogos metilados $\text{CH}_3\text{Si}-\text{SiR}$; el desplazamiento puede ser a campos bajos (40 ppm) en $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$, o a campos altos (14 ppm) en $(\text{CO})_5\text{ReSiMe}_3$. El átomo α con respecto al hierro parece desplazarse a valores promedio de alrededor de 40 ppm, el átomo β 10 ppm mientras que átomos más alejados del centro metálico prácticamente no son afectados(34). En la tabla II, se muestran algunos desplazamientos químicos en RMN de ^{29}Si de compuestos que contienen enlaces entre silicio y un metal de transición(35):

TABLA II
DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS EN RMN DE ^{29}Si PARA ALGUNOS COMPLEJOS
ORGANOMETÁLICOS DE SILICIO

COMPUESTO	$\delta(\text{Si ppm})$
$\text{Me}_3\text{SiRe}(\text{CO})_5$	-13.97
$\text{Me}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$	17.95
$\text{Me}_3\text{SiFe}(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$	41.2
$\text{Me}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	44.2

Se han efectuado así mismo estudios dinámicos en oligosilanos de cadena corta mediante técnicas de relajamiento y se ha demostrado el movimiento del segmento de la cadena fija en el centro metálico(39).

Algunos ejemplos de la literatura.

Se ejemplificarán los tratamientos de obtención de T_1 , NOE y la contribución de los mecanismos de relajamiento en dos casos;

- a). -Polidimetilsiloxanos
- b). -Oligosilanos Fe-Si

Levy et al(36) han realizado una serie de estudios para obtener T_1 en una gran variedad de organosilanos. Han observado que en polidimetilsiloxanos lineales, los procesos de movimiento a lo largo de la cadena son muy diferentes y que en sistemas MD_rM el comportamiento en el relajamiento no es el mismo para unidades M y D. Los M son capaces de girar libremente alrededor de los tres ejes de simetría favoreciendo un mecanismo de relajamiento RE, mientras que las unidades D pueden rotar sólo en un ángulo restringido lo cual favorece el mecanismo $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ dipolo-dipolo. Para los silicios D, el mecanismo RE es una función más fuertemente influenciada por el tamaño molecular y la posición de las unidades D a lo largo de la cadena. Cerca de los extremos de la cadena se incrementa la libertad de movimiento resultando en valores muy pequeños de NOE y mayores relajamientos por DD. La tabla III lo ilustra.

TABLA III
DATOS DE T_1 Y NOE PARA ALGUNOS COMPUESTOS

Compuesto	T_1 (segundos)	NOE
trifenilsilano	12.0	-2.41
difenilsilano	26.5	-2.13
fenilsilano	5.5	-0.07
difenilmetilsilano	35.4	-2.27
feniltrimetilsilano	42.0	-0.5
difenildiclorosilano	126.2	-1.28

En los casos de siloxanos lineales y encadenados con fenilos como sustituyentes(37), se ha mostrado que el relajamiento RE en el final de la cadena decrece en importancia debido a las interacciones de tipo estérico originando una contracción del movimiento, favoreciendo valores grandes de la contribución DD al T_1 así como valores mayores de NOE. Scholl et al(38) han reportado información sobre desplazamientos químicos, donde han notado que en un gran número de compuestos de silicio, el NOE varía ampliamente y que es muy sensible a cambios en la estructura molecular. Concluyen que la diversidad de valores de T_1 y NOE implica diferencias en el movimiento molecular en solución y en su estructura en el estado líquido.

Los organometálicos hierro-silicio que ejemplifican ésta sección, tienen como patrón de referencia lo que ocurre cuando a derivados RMe de diferentes tamaños de cadena, les es sustituido un radical Me por un ligante $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2$, y de ahí ir comparando los valores de T_1 y NOE(39). La variación de NOE es de 0 para tetrametilsilano, 0.25 para $Me_3SiSiMe_3$, 0.4 para $Me_3SiSiMe_2SiMe_3$. La introducción del ligante citado es marcada, ya que incrementa los valores de $-\eta$ para todos los átomos de silicio en la molécula. Para la serie $FeSi_1$, $FeSi_2$, $FeSi_3$, el átomo de silicio terminal tiene un valor de $-\eta$ igual a 1.0(señal nula). Esto quiere decir que el mecanismo de relajamiento predominante en un 60% es RE. Los autores justifican lo anterior debido a la rotación del grupo $-Me_3Si$ alrededor de los tres ejes acompañado con un movimiento en "tumbos" de la molécula como un todo. En el $FeSi_2$, el silicio α predomina el mecanismo DD (56%), mostrando una diferencia muy marcada entre los dos átomos de silicio. En $FeSi_3$, el efecto es aún más importante ya que $-\eta$ varía desde 2.11, 1.9 y 1.0 para $Si\alpha$, $Si\beta$ y $Si\gamma$. Esta tendencia se interpreta en función de "tumbos" con la imposición del incremento de la libertad de movimiento de los átomos de silicio a medida que se alejan del centro metálico de hierro.

El sistema con hierro puede ser visto como que sujeta con efectividad una de las terminales de la cadena.

Ha resultado de interés así mismo, la sustitución de CO por $P\phi_3$ en los complejos similares pero conteniendo un enlace intermedio Si-C; $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(P\phi_3)SiMe_2CH_2SiMe_3$, donde η tiene valores límites; 2.46(Si α), 2.29(Si β). Estos valores corresponden a un relajamiento 98% y 90% DD respectivamente, ilustrando que la sección del hierro terminal es ahora más voluminosa para evitar el movimiento "en tumbos" y permitir sólo una pequeña contribución RE.

La conclusión de los autores, la cuál es de gran importancia por la aplicación que de ella se hace en este trabajo, es que el relajamiento DD se vuelve más importante para el átomo de silicio α , y el relajamiento RE lo es cuando el átomo de silicio se aleja del hierro. Así mismo, el átomo de hierro provee un punto de soporte para la molécula, por lo que es posible el movimiento en segmentos(39).

2.1.7.-Reactividad del enlace silicio - metal de transición.

Antes de comentar el tema de la reactividad en compuestos organometálicos de silicio, será conveniente citar algunos valores de energías de enlace promedio comparativas para el carbono y el silicio con otros elementos, y así tener una idea lo más cercana posible de lo que ocurre en los diferentes modos de reactividad de los compuestos conteniendo enlaces silicio-metal.

La tabla IV es de gran utilidad para mostrar algunos valores representativos(40);

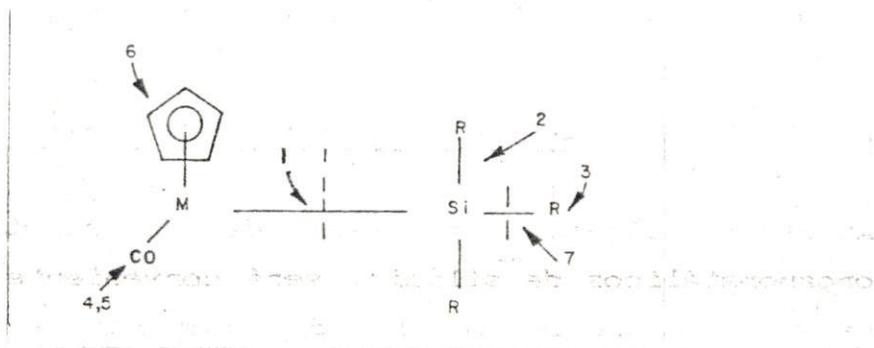
TABLA IV

ENERGIAS DE ENLACE PROMEDIO (kcal/mol)

	C	Si
H	99	77
C	84	88
Si	88	80
O	85	116
F	112	142
Cl	81	97

Aylett (41), ha sugerido un esquema de reactividad para compuestos organometálicos de silicio, donde pueden resumirse diferentes modos de reacción que no sólo involucran al enlace silicio-metal, sino a los ligantes unidos a estos.

La descripción del tal esquema, se ampliará con ejemplos relevantes de la literatura;



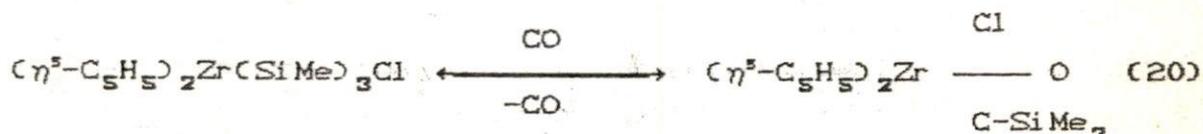
- 1).-Intercambio de metal
- 2).-Reacciones de adición al silicio
- 3).-Sustituciones del grupo R
- 4).-Sustituciones del grupo CO
- 5).-Ataque al carbono, o ataque por oxígeno del grupo CO
- 6).-Migración del $-SiR_2$ al anillo (ver sección 2.2.2)
- 7).-Rompimiento del enlace Si-Si

1.-Es una ruta muy útil en la preparación de nuevos compuestos con enlace silicio-metal de transición. Se relaciona de manera muy

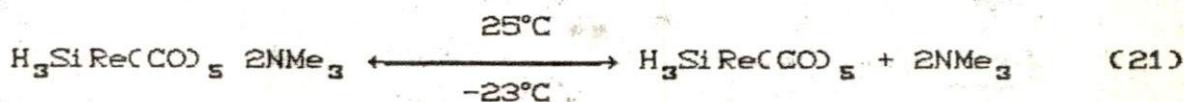
estrecha con la fuerza del enlace silicio-metal, ya que la reacción requiere del rompimiento inicial de un enlace con la formación de otro (42)



El rompimiento del enlace silicio - metal también puede involucrar una reacción de inserción con CO o SO₂ como ocurre con complejos alquilmetálicos. En Me₃SiFe(CO)₂(η⁵-C₅H₅) no se ha logrado. El primer ejemplo de inserción de CO en un enlace Si-M se dió en el compuesto [(η⁵-C₅H₅)₂Zr(COSiMe₃)Cl], donde la reacción produce un nuevo tipo de ligante (43);



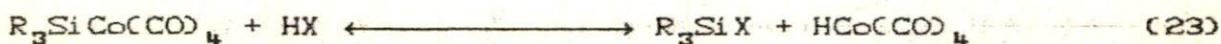
2.-Este modo de reacción se ejemplifica por la formación de aductos simples entre compuestos silicio-metal de transición y bases de Lewis (44);



3.-La sustitución de R = H por un halógeno usando HX es posible cuando el enlace Si-M es fuerte (45);

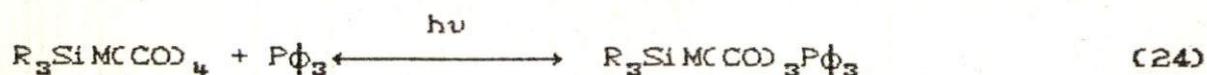


Si el enlace no es tan fuerte, la reacción conduce al rompimiento de dicho enlace (46);



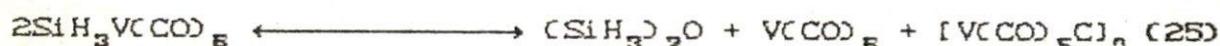
donde X = Cl, F

4.-El ejemplo típico es la sustitución de un mol de CO por $P\phi_3$. En general la reacción se ilustra con un tratamiento fotoquímico (47);



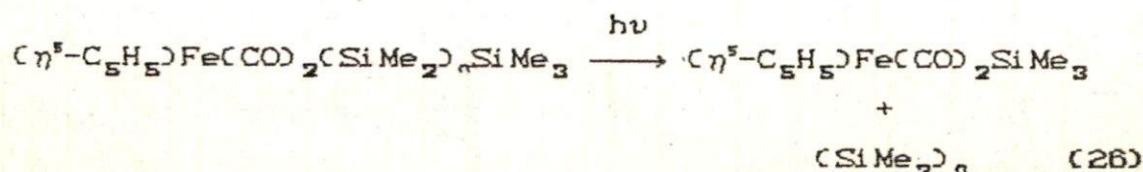
La reacción se ha realizado para el caso de diferentes metales, tales como cobalto, manganeso, hierro. En el caso de renio, teniendo grupos fenilos como sustituyentes, no se lleva a cabo la reacción aún a altas temperaturas.

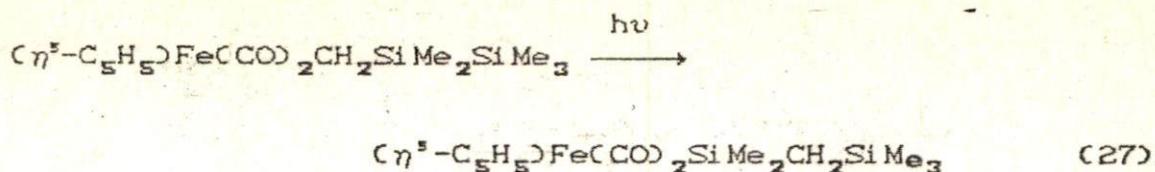
5.-Si ocurre un ataque en el cuál el oxígeno es removido del grupo carbonilo con formación de un siloxano como principal evidencia (48);



6.-Consiste en la sustitución de un hidrógeno del anillo ciclopentadienilo por un radical que emigra de una unión silicio-metal. Este novedoso modo de reacción es ilustrado con detenimiento y amplitud en la sección 2.2.2, dado que es el motivo central de la investigación descrita en este trabajo.

7.-La baja energía del enlace silicio-silicio provoca reacciones de rompimiento muy accesibles. Se ilustran algunos ejemplos de reacciones de rompimiento y rearreglo (49);





2.2. - Panorama sobre rearrreglos moleculares en compuestos organometálicos de silicio.

Habiéndose enfocado la presente investigación al estudio de un rearrreglo específico en complejos metálicos del grupo 14, se presentará un panorama sobre algunos rearrreglos moleculares importantes en la química organometálica del silicio. Inicialmente se incluirá una breve revisión en compuestos que no involucran metales de transición, para posteriormente avocarnos a aquellos casos más relevantes citados en la literatura en los cuáles se realizan reacciones de migración involucrando la esfera de coordinación del metal.

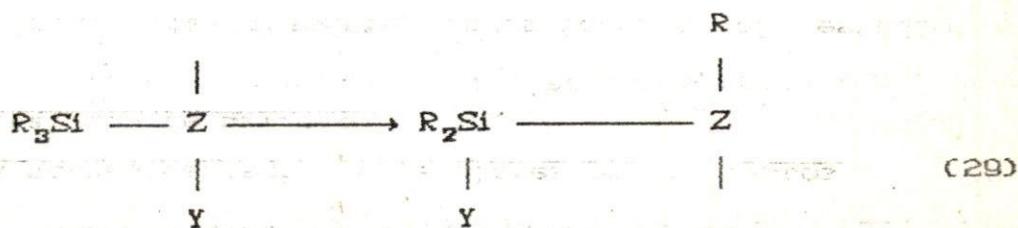
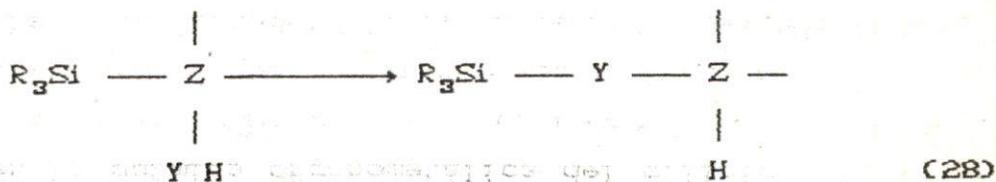
2.2.1. -Rearreglos en compuestos con enlace silicio - carbono.

En el primer tipo de rearrreglos a considerar, en muchos casos participan interacciones entre silicio y oxígeno, así como silicio con otros grupos funcionales (OH, C=O, S→OC=N,) unidos al carbono adyacente al silicio, donde las interacciones de estos grupos con el átomo de silicio, puede permitir, o bien facilitar una gran variedad de rearrreglos moleculares.

De aquí se verá que es evidente que los compuestos orgánicos del silicio con estas características (grupos funcionales en el carbono adyacente) son una fuente muy fértil para estos rearrreglos, que frecuentemente dan lugar a la formación de enlaces silicio - oxígeno y así mismo al rompimiento de enlaces silicio - carbono. Con ello, en aquellos casos en los cuales la

estereoquímica en el silicio ha sido observada, se ha encontrado que las reacciones causan retención de la configuración con alta especificidad.

Los rearrreglos moleculares en los cuáles un silicio u otros grupos metaloides emigran hacia un átomo vecino, son en la actualidad bien conocidos. Dichos rearrreglos son de interés puesto que tienen características no observadas en el caso del carbono. La revisión realizada por Brook y Bassindale (50) en relación con este tópico en compuestos organosilícicos, presenta una gran variedad de posibilidades que han sido estudiadas por diversos grupos, teniendo en cuenta que en la mayoría de los casos, el grupo sililo es el que emigra en la forma de R_3Si- , o bien que en otros, como resultado de un ataque al silicio, emigra uno de los grupos unidos a este. En este sentido, existe un enfoque principal a procesos intramoleculares:



La evidencia de lo anterior se fundamenta en la realización de experimentos donde no ocurre intercambio de grupos, lo que confirma la intramolecularidad. Se menciona así mismo, que la mayoría de los

rearrreglos en donde participan compuestos organosilícicos son explicados adecuadamente por un ataque nucleofílico al silicio por un par de electrones libres de un átomo adyacente que estéricamente sea accesible, y que es con frecuencia relativamente electronegativo. De acuerdo a lo que se propone, esto resulta en la obtención de especies hipotéticas de silicio pentacoordinado, las cuales se sabe que realmente existen y que proporcionan el camino de menor energía que si orbitales "d" vacíos del metaloide no estuvieran disponibles. Lo anterior, es motivo de discusión a favor de la propuesta, ya que en la actualidad se tienen informes de la detección de especies pentacoordinadas de silicio (51). La ruta, así mismo, tiene implicaciones estereoquímicas, y es un hecho que ocurre un número muy importante de rearrreglos utilizando centros quirales de silicio, con retención de la configuración en el silicio, lo cuál apoya también la participación de las especies de silicio con número de coordinación cinco (52).

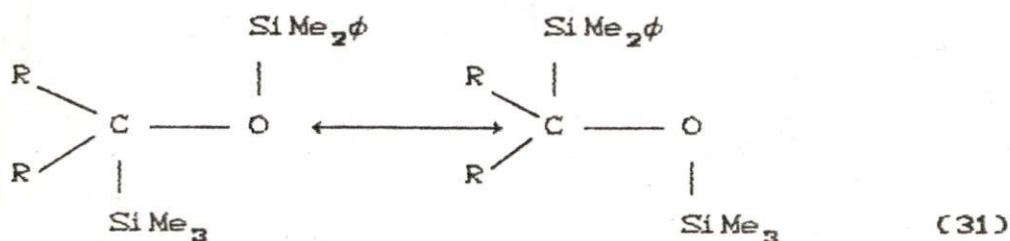
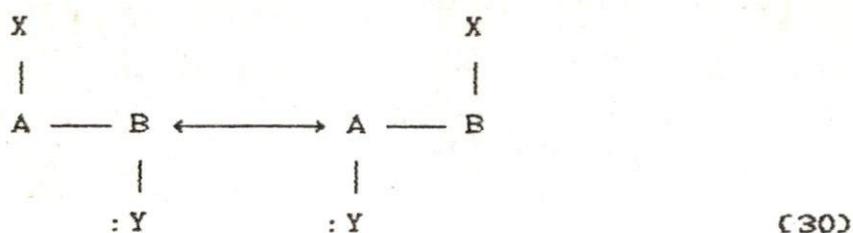
En los rearrreglos que involucran al silicio, la cinética química favorece la migración de un grupo sililo. La naturaleza química del grupo es un factor que influye grandemente (depende si es arilo, alquilo ó hidrógeno). El otro aspecto a considerar es el sitio al que se realizan las migraciones, estos pueden ser; sitios adyacentes en carbaniones iónicos, sitios aniónicos y el último aspecto a considerar son los efectos térmicos.

De acuerdo a lo anterior muchos de los rearrreglos son divididos bajo categorías muy amplias (1,2; 1,3; 1,4 y 1,n; $n \geq 5$), y a su vez con sub-divisiones si el carácter es térmico, fotoquímico, aniónico o catiónico.

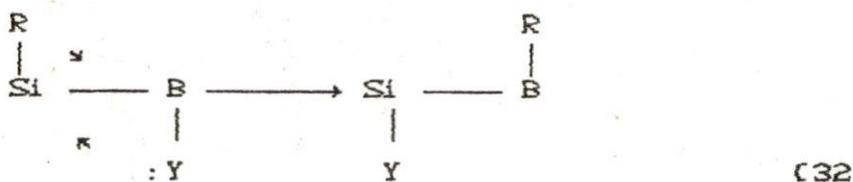
A continuación se resumen algunos de los rearrreglos moleculares de acuerdo a la cita de Brook y Bassindale:

Rearreglos térmicos 1,2.

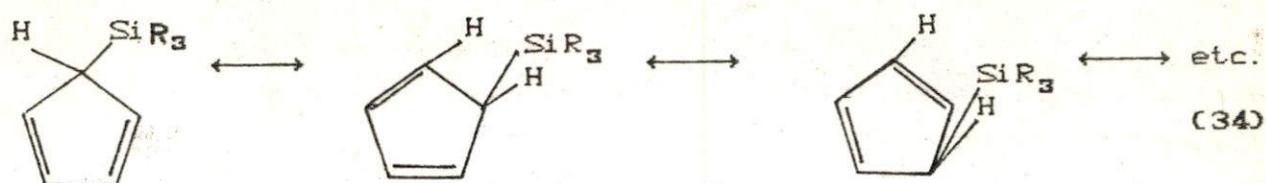
1).- Intercambios diatr6picos y relacionados de grupos sililo(53), por ejemplo :



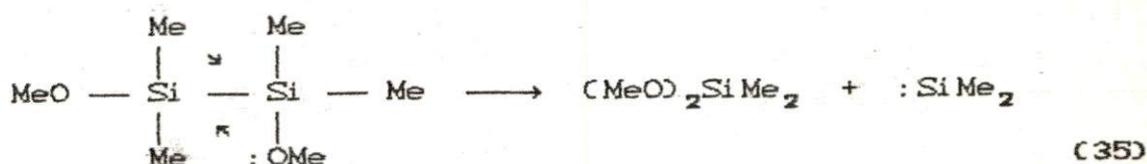
2).- Desplazamiento del grupo unido al silicio por grupos electronegativos(54);



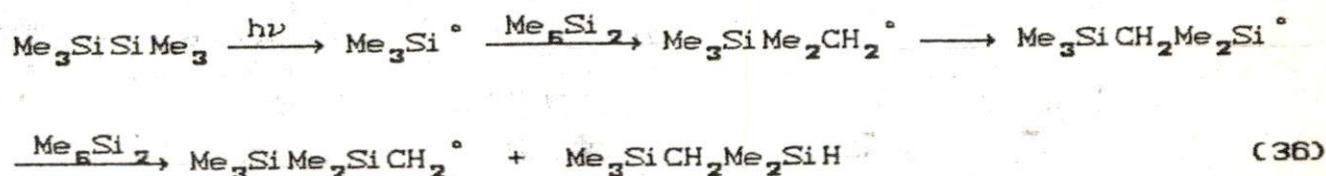
3).- Rearreglos fluxionales(55);



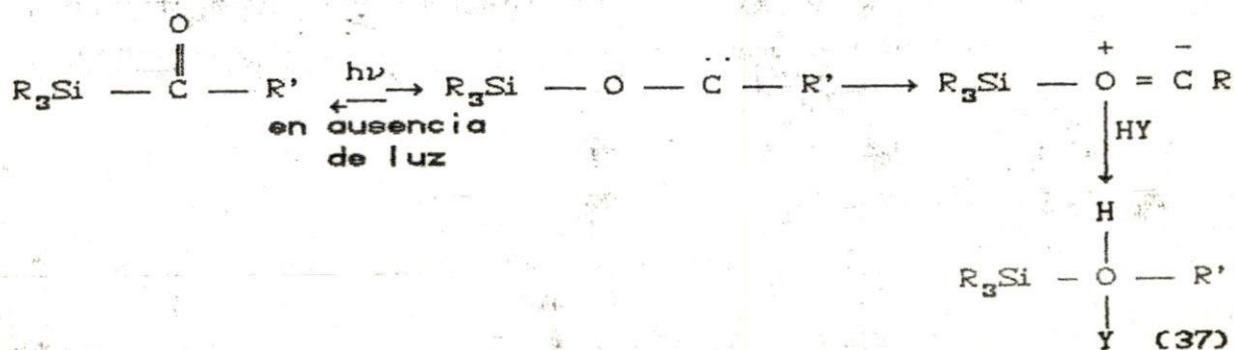
4).- Rearreglos que involucran carbenos y otros rearrreglos térmicos (56)



Rearreglos 1,2 que involucran radicales intermediarios (57)



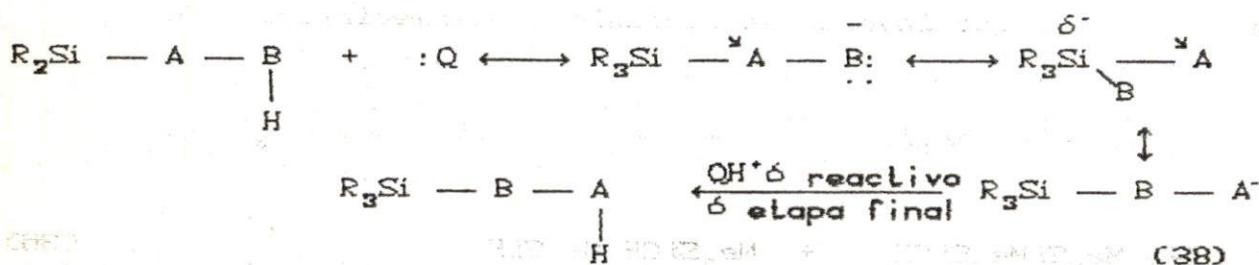
Rearreglos fotoquímicos 1,2 (58).



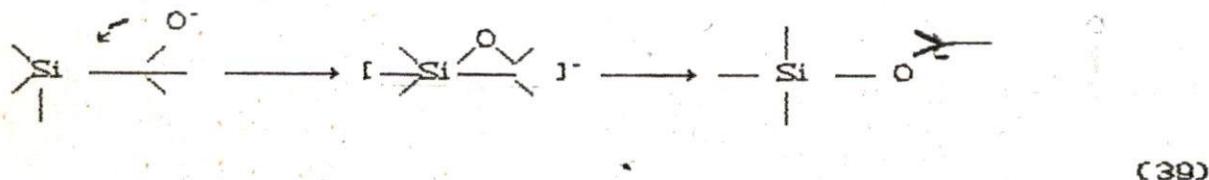
Rearreglos aniónicos 1,2 (52).

En este tipo resalta el denominado "rearrreglo de Brook" en el cuál se fundamentan mecanísticamente las reacciones de migración motivo de la presente investigación.

La base Q: remueve un proton ácido de un sitio adyacente al silicio y el nuevo anión generado ataca al silicio intramolecularmente, formando un intermediario pentacoordinado y con esto un nuevo anión. La especie se protona por QH^+ ó por el reactivo sin rearrreglar, si solo se ha usado una cantidad catalítica de la base o si se usó un agente de isomerización, ó bien si fué protonado durante la etapa final de la reacción, si se utiliza un equivalente completo de la base.



De manera simple puede expresarse:

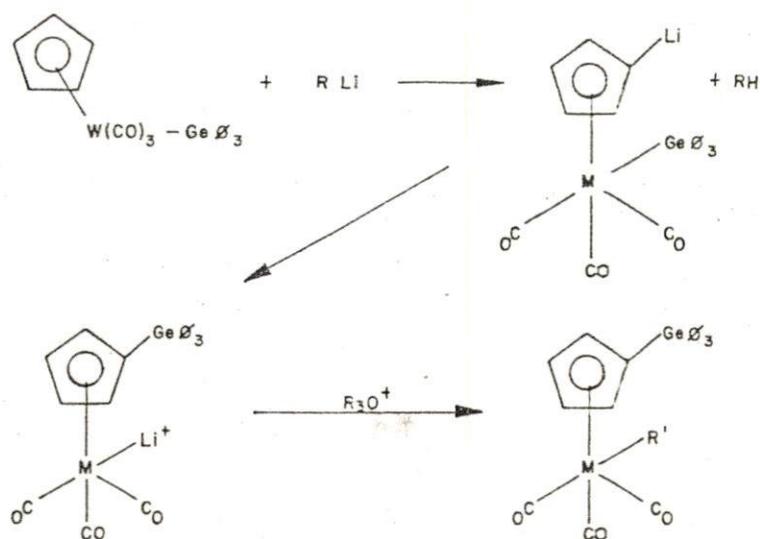


2.2.2. - Reacciones de migración en complejos de metales de transición.

Hasta casi finales de la década de los setenta, no se habían reportado ejemplos de rearrreglos involucrando enlaces entre metales de transición y elementos del grupo 14.

Partiendo de la reacción con reactivos organolíticos de compuestos del tipo $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3E\phi_3$, C $M = Mo, W$; $E = Ge, Sn$) para la obtención de carbenos con fórmula general;

$(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_2[M'(C_6H_5)_3](COR')R$, $M = Mo, W$; $M' = Ge, Sn$;
 $R = CH_3, C_6H_5$; $R = CH_3, C_2H_5$. Dean y Graham observaron la migración de grupos ϕ_3Ge- al anillo ciclopentadienilo, donde el grado en que ocurrían tales migraciones, para generar compuestos con fórmula $(\eta^5-\phi_3GeC_5H_4)M(CO)_3R$, dependía de la basicidad del alquil-litio. El esquema que propusieron para tan inesperada reacción fué el siguiente(59):



(40)

De acuerdo a ello, la transferencia del radical $-Ge\phi_3$ inicialmente unido al metal, al anillo ciclopentadienilo, transcurre vía la litiación inicial de éste. La migración no fué observada en todos los casos. La tendencia a formar productos de sustitución de anillo se hacia consistente con el mecanismo propuesto, en que el reactivo de litio más básico se esperaba que presentará metalación del anillo ciclopentadienilo.

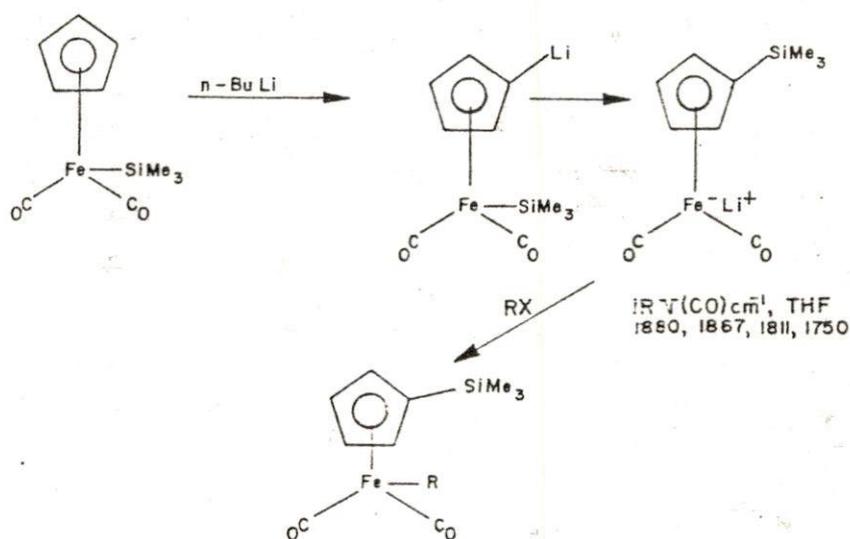
En el caso de los complejos ter-butilalcoxicarbénicos desfavorecidos estéricamente por lo voluminoso, tienden a favorecer la litiación del anillo en lugar de atacar al grupo carbonilo. Mencionan así mismo, que la relación de productos entre un carbeno y un complejo de sustitución de anillo fué muy variable. También hubo una marcada tendencia a favorecer la obtención de carbenos cuando se usa $(C_2H_5)_3OBFA$ como agente de alquilación y a su vez a generar más producto de sustitución del anillo cuando se usó $(Me_3)_3OPF_6$. De particular interés y curiosidad fué la reacción del ter-butillitio con $(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3Ge\phi_3$, donde solamente se obtuvo $(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2[Ge\phi_3]COC_2H_5C(CH_3)_2$ al tratarlo con $(C_2H_5)_3OBFA$, mientras que solo $(\eta^5-\phi_3GeC_5H_4)Mo(CO)_3CH_3$, en tratamiento con $(CH_3)_3OPF_6$. Sin embargo, puesto que los productos etoxicarbénicos aparentan ser más estables que los metoxicarbénicos, y obtenidos así mismo en rendimientos mayores que los últimos, el efecto observado en el transcurso de la reacción, lo atribuyen más bien a problemas en la purificación de los productos, y no a la participación real de la sal de trialquiloxonio en determinar el curso de la reacción.

Este tipo de reacción fué mencionada por Dean y Graham como la primera en su género.

Por otro lado, también fueron obtenidos complejos de fórmula $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3R'$ ($M=Mo, W; R'=CH_3, C_2H_5$) como subproductos en estas reacciones, indicando la pérdida del ligante unido inicialmente al metal durante la reacción con metil-litio y dar $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3^-$ que fué alquilado por la sal de trialquiloxonio para dar el compuesto citado donde hubo rompimiento de enlace.

Continuando estudios similares Berryhill y Sharenow (60) informaron del primer ejemplo de un rearrreglo inducido por una base, que involucra a un compuesto con enlace entre el silicio y un metal de transición. Ellos se encontraban examinando la posibilidad de efectuar una reacción de metalación en el anillo

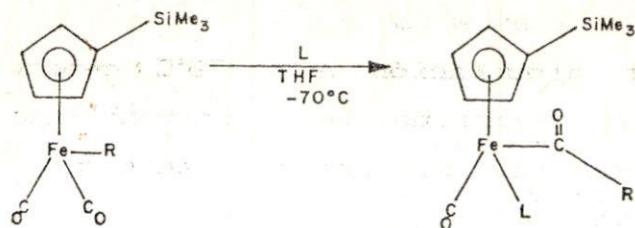
ciclopentadienilo en el complejo $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2SiMe_3$, siendo ésta una nueva reacción ilustrativa con referencia a la reactividad del enlace Si-Fe. El tratamiento del reactivo a $-78^\circ C$ con $n-BuLi$ o DAL, seguido por alquilación a $-78^\circ C$ genera el producto de migración, donde el mecanismo que se propone fué el mismo que para las reacciones observadas por Dean y Graham con la observación por IR de la especie iónica.



(41)

La formación de la especie estable, coordinadamente saturada con 18 electrones provee la fuerza necesaria para el rearrreglo. La etapa posterior de alquilación es una química bien establecida para el anión $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2^-$. (61).

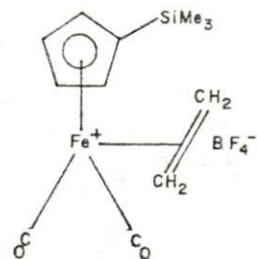
El mismo estudio, demostró la similitud en cuanto a transformaciones características del sistema $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2R$, tal como las inserciones migratorias:



(42)

R = CH₃ ; L = PR₃
 R = C₂H₅ ; L = PR₃

Así mismo, la obtención de complejos catiónicos olefinicos al tratar al complejo donde R = C₂H₅ con tetrilfluoroborato(60):

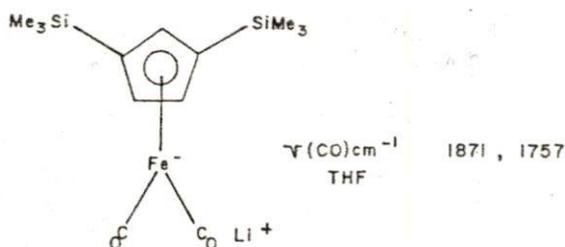


(43)

La información recabada en los dos reportes anteriores generó el proyecto, motivo de esta investigación.

El grupo de investigación de Berryhill demostró además, (62) que mediante experimentos de reacciones cruzadas en presencia de n-BuLi, la reacción procede intramolecularmente causando una deprotonación inicial del anillo luego del tratamiento básico, seguido por una migración del grupo sililo haciendo uso de un orbital vacío "d" del silicio, y sugiere el rearrreglo de Brook. Las especies deprotonadas no pudieron ser observadas o atrapadas, pero un experimento independiente con CpFe(CO)₂Me, mostró que compuestos de este tipo puedan ser deprotonados; el tratamiento de CpFe(CO)₂Me con DAL seguido por adición de Me₃SiCl da Me₃SiCpFe(CO)₂Me, que es

el mismo producto obtenido en la migración tratando $\text{CpFe(CO)}_2\text{SiMe}_3$ con $n\text{-BuLi}$ y MeI . La migración de un nuevo grupo sililo al ciclopentadienilo cuando este ya está sustituido es regioespecífica en función del tamaño del sustituyente. Los productos de migración 1,2 y 1,3 se obtienen cuando el sustituyente es etilo y solo 1,3 es observado cuando el sustituyente es trimetilsililo ó dimetilfenilsililo. Cuando el compuesto es 1,3 con trimetilsililo, se observa solo un par de bandas de carbonilos en el IR de la solución en THF, debido a la interferencia estérica que solvata al litio por medio de los dos grupos sililo impidiendo la interacción metal-metal y con ello favoreciendo la interacción a través del carbonilo:

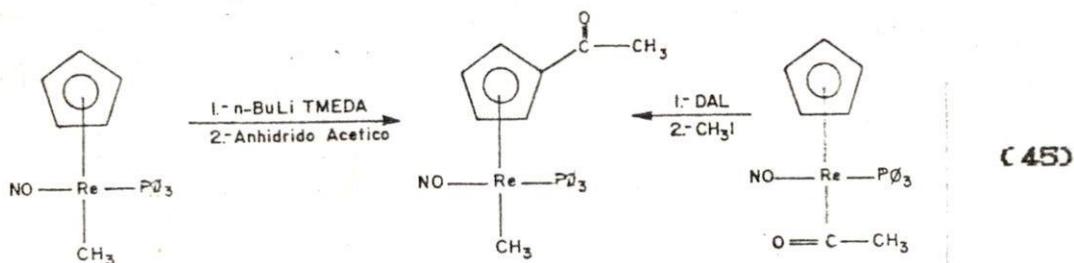


Este tipo de reacciones de migración empezó a ser estudiadas con mayor amplitud. Thum y Malisch (63) informaron de la migración de aminosilanos en compuestos del tipo $\text{CpFe(CO)}_2\text{SiMe}_2\text{NR}_2$ al ser tratadas también con el correspondiente dialquilaminalitio, aunque ésta bajo otras condiciones: benceno como disolvente y a temperatura ambiente.

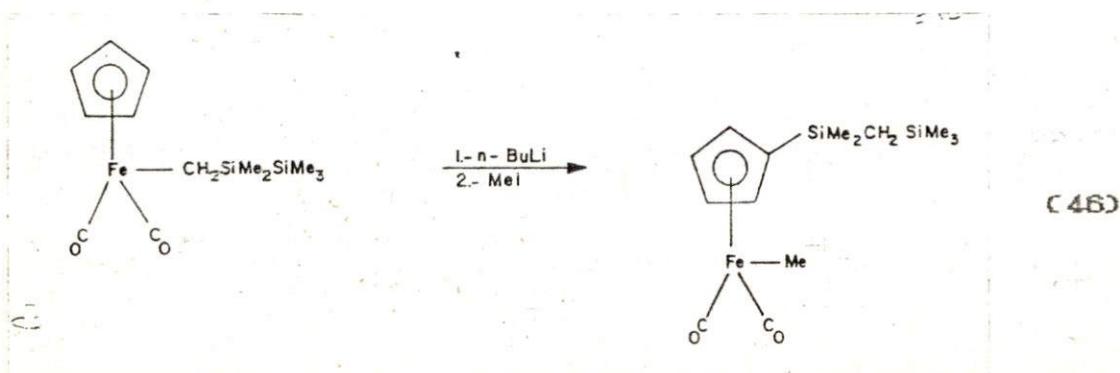
John Gladysz en 1984 (64) predijo con acierto, que mecánicamente, se estaría esperando el advenimiento de diversos modos de reactividad en organosilanos que se manifestaran dentro de la esfera de coordinación del metal de transición. Cita el ejemplo de Berryhill como un caso de estos, que en un futuro cercano sería estudiado y explotado tanto por químicos organometálicos e inorgánicos con fines de síntesis.

En sus diversos artículos sobre deprotonación y rearrreglos

aniónicos de compuestos organometálicos, Gladysz (65, 66, 67), ha estudiado reacciones entre ciclopentadienilo acil-renio y complejos alquílicos con bases fuertes. A lo largo de dicho estudio encontró reacciones con paralelismo en cuanto a la obtención del producto final pero diferencias en la ruta de síntesis debido a la facilidad de migración de algún radical, o bien a la deprotonación del anillo con alquilación pero sin migración:

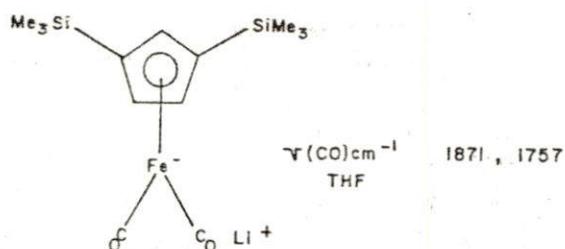


En este ejemplo y en otros, que implican nuevamente al silicio, se observa que cuando el grupo enlazado al centro metálico es un grupo alquílico, no ocurre migración, y el anillo localizado en el ciclo pentadienilo puede ser atrapado, como se ha visto, por reacción con yoduro de metilo. En el caso particular en el cuál el grupo alquílico es un disilmetilo, ocurre migración con ataque nucleofílico, en el silicio α dando lugar así mismo a un rearrreglo tal como lo reportan Pannell y Vincenti (68):



Un efecto que también ha sido investigado es el carácter ácido de los hidrógenos del anillo tomando como base determinaciones que se

el mismo producto obtenido en la migración tratando $\text{CpFe(CO)}_2\text{SiMe}_3$ con $n\text{-BuLi}$ y MeI . La migración de un nuevo grupo sililo al ciclopentadienilo cuando este ya está sustituido es regioespecífica en función del tamaño del sustituyente. Los productos de migración 1,2 y 1,3 se obtienen cuando el sustituyente es etilo y solo 1,3 es observado cuando el sustituyente es trimetilsililo ó dimetilfenilsililo. Cuando el compuesto es 1,3 con trimetilsililo, se observa solo un par de bandas de carbonilos en el IR de la solución en THF, debido a la interferencia estérica que solvata al litio por medio de los dos grupos silil impidiendo la interacción metal-metal y con ello favoreciendo la interacción a través del carbonilo:

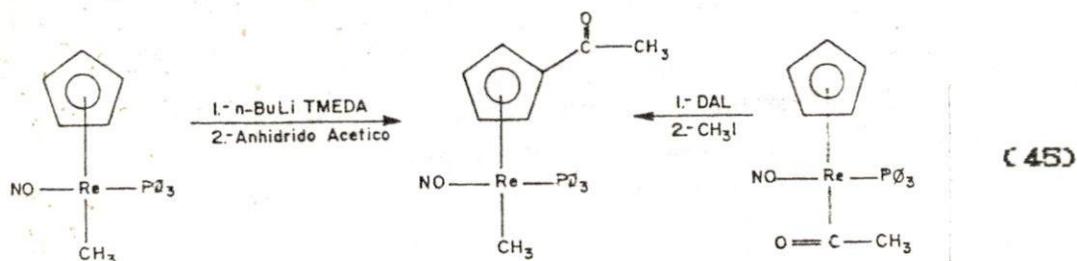


Este tipo de reacciones de migración empezó a ser estudiados con mayor amplitud. Thum y Malisch (63) informaron de la migración de aminosilanos en compuestos del tipo $\text{CpFe(CO)}_2\text{SiMe}_2\text{NR}_2$ al ser tratadas también con el correspondiente dialquilaminalitio, aunque ésta bajo otras condiciones: benceno como disolvente y a temperatura ambiente.

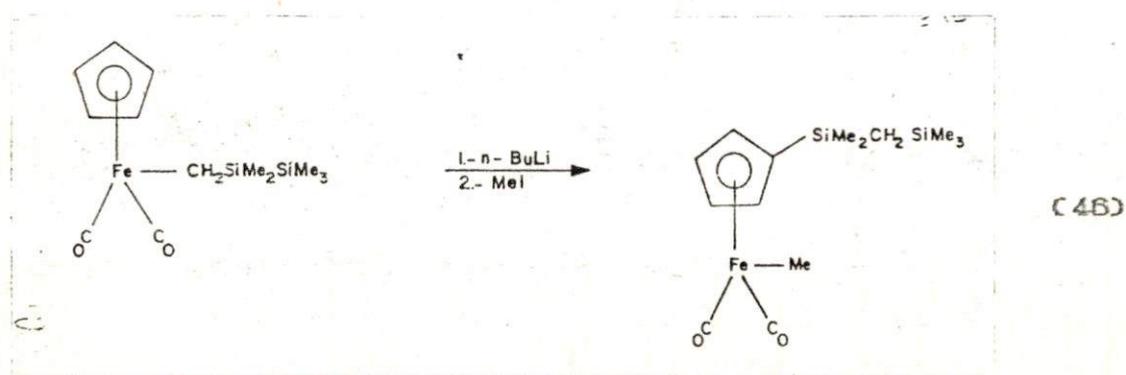
John Gladysz en 1984 (64) predijo con acierto, que mecanísticamente, se estaría esperando el advenimiento de diversos modos de reactividad en organosilanos que se manifestaran dentro de la esfera de coordinación del metal de transición. Cita el ejemplo de Berryhill como un caso de estos, que en un futuro cercano sería estudiado y explotado tanto por químicos organometálicos e inorgánicos con fines de síntesis.

En sus diversos artículos sobre deprotonación y rearreglos

aniónicos de compuestos organometálicos, Gladysz (65, 66, 67), ha estudiado reacciones entre ciclopentadienilo acil-renio y complejos alquílicos con bases fuertes. A lo largo de dicho estudio encontró reacciones con paralelismo en cuanto a la obtención del producto final pero diferencias en la ruta de síntesis debido a la facilidad de migración de algún radical, o bien a la deprotonación del anillo con alquilación pero sin migración:



En este ejemplo y en otros, que implican nuevamente al silicio, se observa que cuando el grupo enlazado al centro metálico es un grupo alquílico, no ocurre migración, y el anillo localizado en el ciclo pentadienilo puede ser atrapado, como se ha visto, por reacción con ioduro de metilo. En el caso particular en el cuál el grupo alquílico es un disilmetilo, ocurre migración con ataque nucleofílico, en el silicio α dando lugar así mismo a un rearrreglo tal como lo reportan Pannell y Vincenti (68):

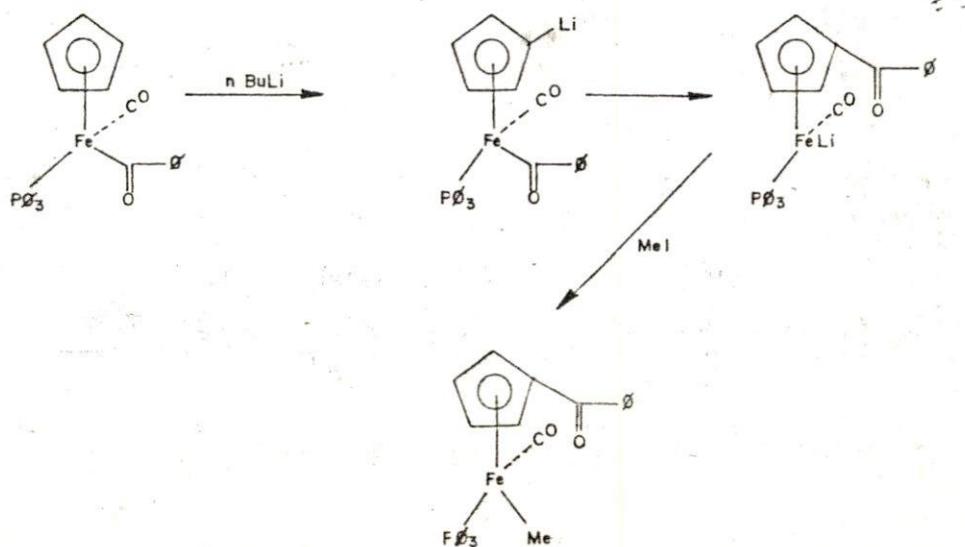


Un efecto que también ha sido investigado es el carácter ácido de los hidrógenos del anillo tomando como base determinaciones que se

han realizado durante reacciones de metilación del $\text{CpFe}(\text{CO})_2\phi$ y $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\phi$ usando $n\text{-BuLi}$ (69 a,b). Las medidas de acidez (cinéticas) mostraron que el pK_a de los hidrógenos del anillo era 29 para los compuestos fenílicos y 30 para el bencilo. Por analogía se podría decir que la acidez cinética de los hidrógenos del anillo en $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ está en este intervalo ó aún mayor tomando como base la observación de que el anión $(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Li}^+$ se detecta casi inmediatamente al ser tratado el reactivo con $n\text{-BuLi}$ a -78°C (62).

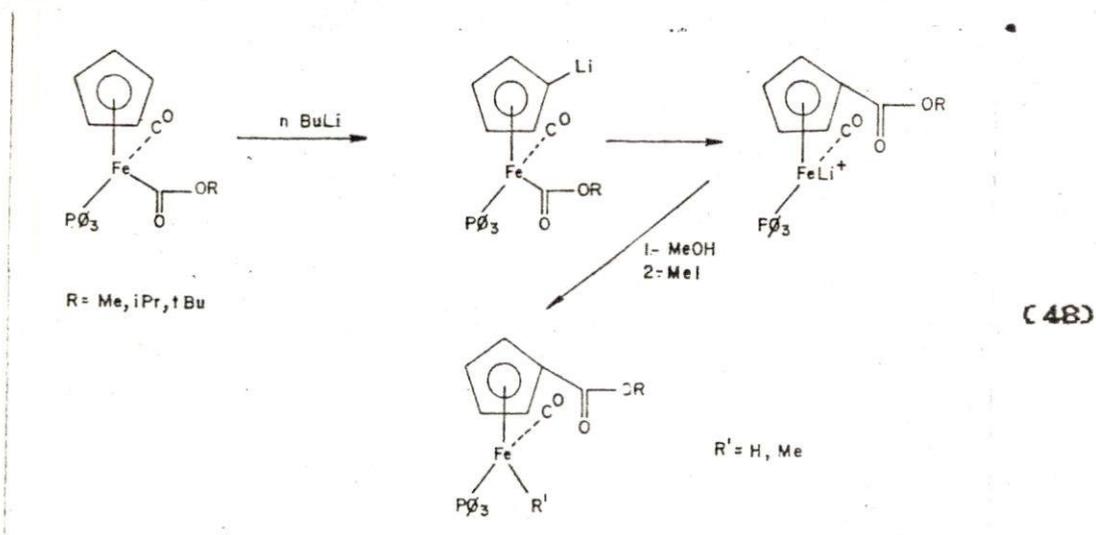
Gladysz, en sus sistemas de acilrenio, considera también un control cinético en la deprotonación. Así mismo, sus estudios estereoquímicos mediante átomos marcados y han demostrado que ésta reacción de migración es de carácter intramolecular, y la subsecuente alquilación ocurre con retención de configuración en el renio(66).

Abbott, Baird y Davis (70) extendieron el estudio a complejos de benzoilhierro, para obtener producto de migración:

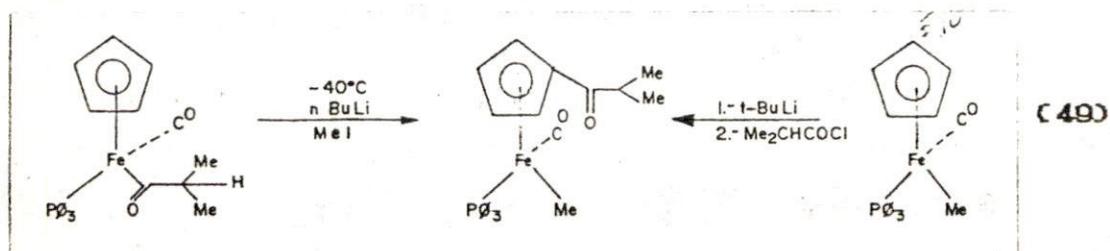


(47)

Los complejos metal-ésteres, exhiben reactividad similar en el tratamiento con $n\text{-BuLi}$ ó $n\text{-BuLi}$ con TMEDA seguido de adición de metanol, o ioduro de metilo donde se obtiene el hidruro de hierro, o el del complejo metilado(70):

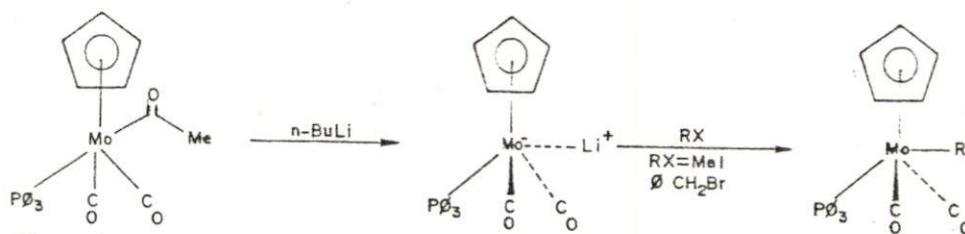
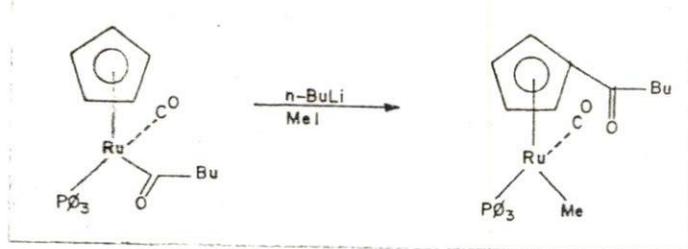


En el caso del complejo isopropilacilo, se encontraron situaciones similares a las reportadas por Gladysz(70):

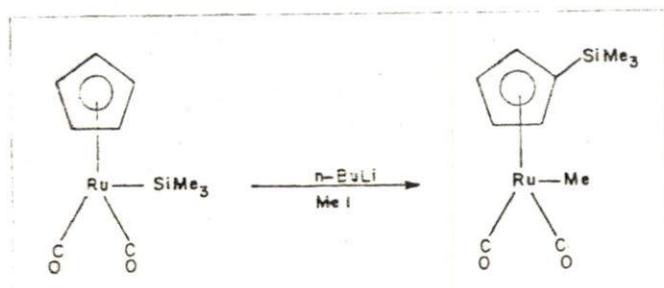


Los complejos de acilhierro presentan entonces reacciones de migración estereoespecíficas.

El estudio de complejos homólogos de rutenio y molibdeno dió los siguientes resultados(70):

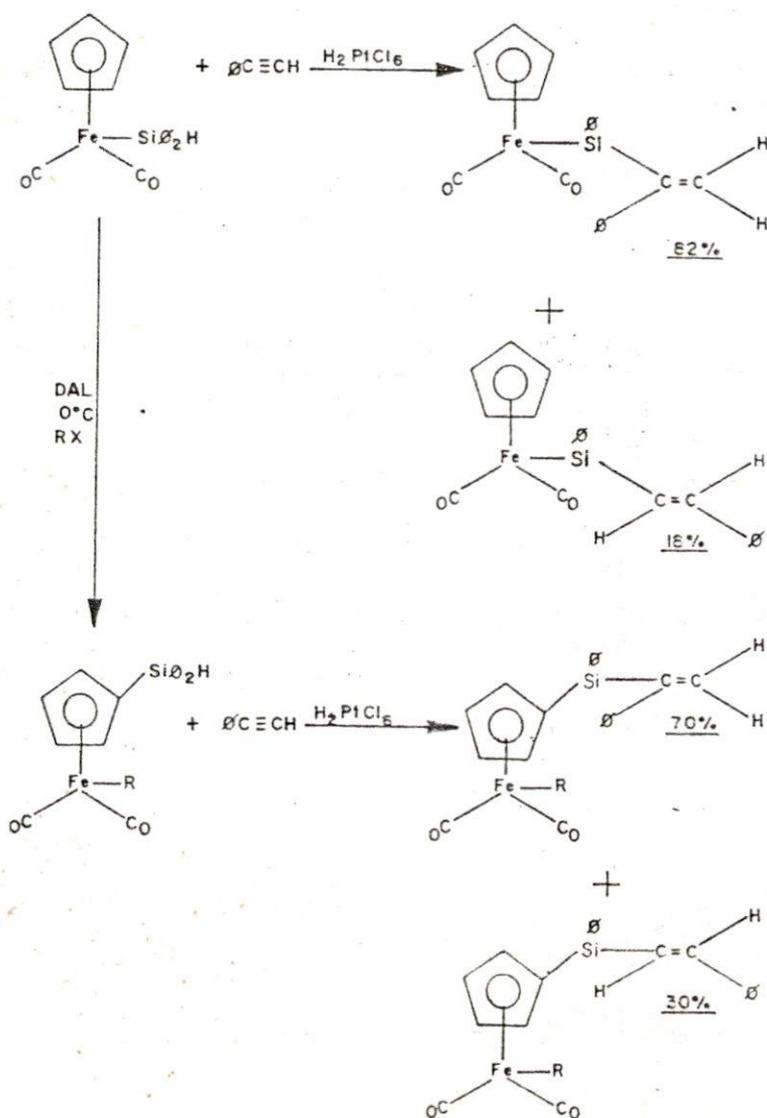


Retornando a complejos trimetilsililo unidos a metales de transición, Pannell y otros mostraron que el complejo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ muestra también el mismo tipo de reacción de migración (71);



estando de manifiesto lo general que puede ser esta reacción y el mecanismo implicado.

Un trabajo recientemente reportado por Pannell, Rozell y Lii (72) ilustra la interesante reacción de adición por hidrosilación catalítica a un acetileno, de un complejo de hierro del tipo $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2Si\phi_2H$ y de su producto de migración $(\eta^5-\phi_2HSiC_5H_4Si)Fe(CO)_2R$, donde $R = Me, -SiMe_3$:



(53)

En los dos casos se observa la mayor selectividad hacia la adición

α , teniendo que ver aparentemente la presencia del grupo $-\text{Si}\phi_2\text{H}$ en la esfera de coordinación del grupo $(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_2^-$.

Como se observa en varios casos, existe entonces la posibilidad de obtener el producto de migración, también vía metalación de anillo ciclopentadienilo teniendo un grupo alquílico unido al metal de transición. Es ésta una área relativamente nueva en la química de los compuestos organometálicos y que está siendo motivo de interesantes estudios. En el transcurso de la escritura de este trabajo se reportó por parte del grupo de Gladysz (73), una extensión interesante en la química de sus complejos de renio, hacia la síntesis y reactividad de complejos reniosililo del tipo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{P}\phi_3)(\text{SiR}_2\text{X})$.

El anión de renio $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{P}\phi_3)\text{Li}^+$, reacciona con una variedad de electrófilos de silicio para dar complejos sila-funcionalizados; cabe hacer mención de que en este reporte hubo dos complejos donde la especie intermedia propuesta $(\eta^5\text{-LiC}_5\text{H}_4)\text{Re}(\text{NO})(\text{P}\phi_3)\text{SiMe}_3$ y $(\eta^5\text{-LiC}_5\text{H}_4)\text{Re}(\text{NO})(\text{P}\phi_3)(\text{Me})_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$ fué detectada. Dichas especies conducen posteriormente a la migración. Esto no había sido reportado anteriormente. El seguimiento de la observación de las especies se llevo a cabo por RMN de ^{31}P , y vale la pena describirlo en la reacción (71) donde además se muestra un interesante rearrreglo que deriva en la formación de un disilametalociclo, reportado como un nuevo tipo de sistema cíclico.

La deprotonación de 1 a 2 que es lenta, se pudo observar adecuadamente. Se citan también diferentes habilidades de migración de diferentes grupos y de manera cualitativa se reporta que el ligante $-\text{SiMe}_3$ migra más rápido que el ligante $-\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$.

Cabe mencionar que durante el transcurso de esta investigación hubo observaciones similares para la posible identificación espectroscópica de especies $(\eta^5\text{-LiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}\phi_2\text{Me}$, que sin embargo no fueron concluyentes al existir aparente confusión en la asignación en las bandas de carbonilos, que aparecían a frecuencias inusualmente altas (2014, 1960 cm^{-1}) en lugar de las típicas del

2.3.-OBJETIVOS ESPECIFICOS DE LA INVESTIGACION.

A continuación se describen los objetivos que se han perseguido en esta tesis, tanto desde el punto de vista experimental como de su interpretación espectroscópica.

2.3.1.- Reacciones de migración en oligosilanos.

Tomando en cuenta lo expresado por John Gladysz (52) en relación a la explotación que era de esperar que se realizase por parte de diversos grupos de investigación en Química Inorgánica y Organometálica de rearrreglos que se efectúan en la esfera de coordinación del metal, un ejemplo es el caso del rearrreglo informado por Berryhill (62) para el $CpFe(CO)_2SiMe_3$, donde el interés inicial en la fase de la investigación experimental se centro en la observación del mismo tipo de rearrreglos para el caso de permetiloligosilanos unidos también a hierro. La figura 2 indica las reacciones investigadas teniendo en cuenta que el número de átomos de silicio se incrementa de uno a tres, y que los radicales investigados fueron entonces $-Si\phi_3$, $-Si_2Me_5$, $-Si_3Me_7$, $-SiMe(SiMe_3)_2$, $-SiMe_2Si\phi_3$, $-SiMe_2Ge\phi_3$.

Por tanto el objetivo fué observar si la migración del radical al anillo ciclopentadienilo, bajo tratamiento con n-BuLi se llevaba al cabo intacta y sin dependencia del radical utilizado.

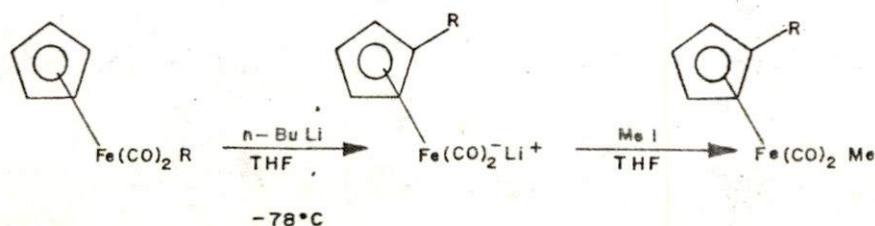


Fig. 2. Reacciones de migración en oligosilanos.

2.3.2.- Reacciones de migración en complejos de hierro y tungsteno de derivados alquílicos y arílicos de elementos del grupo 14.

Durante el desarrollo experimental de las reacciones de migración de los sistemas estudiados inicialmente, se observó evidencia de migración del radical $\phi_3\text{Ge}^-$ durante la reacción del $\text{FpSiMe}_2\text{Ge}\phi_3$ con $n\text{-BuLi}$, dado que en la síntesis del reactivo, en la etapa de cloración del $\phi_3\text{GeSiMe}_2\text{H}$, suele ocurrir un rompimiento del enlace Ge-Si. Ello conduce a la formación del derivado $\text{FpGe}\phi_3$, donde posteriormente emigra el radical $\phi_3\text{Ge}^-$ al Cp con el tratamiento básico. Esta evidencia está totalmente apoyada por la reacción reportada por Graham (59) de la migración de $\phi_3\text{Ge}^-$ en el sistema $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Ge}\phi_3$.

En función de lo anterior se propuso la realización de un estudio sistemático sobre diversos derivados alquílicos y arílicos de elementos del grupo 14 unidos al ligante $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ y al de tungsteno $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3^-$.

La figura 3 resume las reacciones efectuadas bajo tratamiento con $n\text{-BuLi}$.

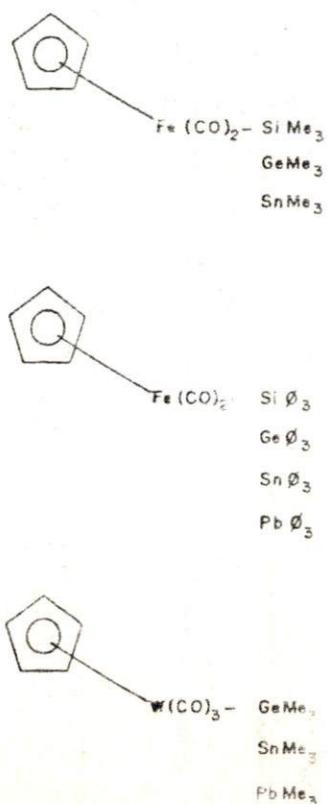


Fig. 3. Esquema general de reacciones de tratamiento básico de complejos de hierro y tungsteno

2.3.3.- Reacciones de migración sencillas y dobles en sistemas hierro-silicio y hierro-estaño.

En las secciones experimentales previas, los tratamientos básicos en complejos de hierro y tungsteno de alquilo ó arilo derivados de elementos del grupo 14, conducen, por lo general (en el caso del n-BuLi), a reacciones de migración ó de rompimiento. En estos sistemas existe un enlace entre el centro metálico (Fe ó W) y el elemento del grupo 14.

En esta etapa, se discuten las reacciones en sistemas donde los átomos de silicio o estaño estan unidos a dos centros metálicos, específicamente al mismo ligante Fp. Se consideró, por ello de interés, la factibilidad de realizar reacciones de migración que se denominaron como "sencillas " y "dobles" cuyo objeto fué intentar la modificación mediante el tratamiento básico, de la posición de los átomos de silicio ó estaño de la unión inicial a una unión con los dos átomos de hierro (fig.4), para pasar a tener un desplazamiento "intermedio" al unirse simultáneamente a un hierro por un extremo y a un carbono del anillo ciclopentadienilo por el otro.

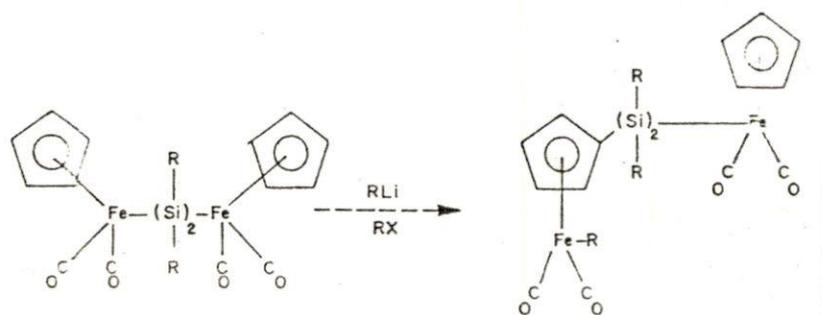


Fig. 4. Reacción de migración sencilla

Esta reacción se consideraría como un caso de migración denominada "sencilla". Si ahora, el silicio se enlaza al otro anillo por migración consecutiva, promovida por una nueva cantidad de la base, tendremos el caso de la "migración doble", de acuerdo a la figura 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

A manera de preámbulo a la descripción y subsecuente discusión de los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación, será conveniente para fines prácticos, citar todas aquellas condiciones generales, tanto de reacción como de preparación y utilización de reactivos, así como equipos y aparatos a los cuáles se tuvo acceso.

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón o nitrógeno, utilizando línea de vacío para operaciones de evacuación y eliminación de los disolventes. Los reactivos utilizados como disolventes fueron n-hexano, diclorometano, tetrahidrofurano, n-pentano, tetracloruro de carbono que fueron adquiridos como grado reactivo de J.T. Baker, Fisher Scientific y Merck. Antes de ser utilizados se secaron a reflujo en contacto con sodio metálico (los hidrocarburos) y en pentóxido de fósforo (los clorados), para posteriormente ser destilados en atmósfera de nitrógeno. Los silanos utilizados (Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , $\phi_3\text{SiH}$, Me_6Si_2 , Me_2SiHCl) no fueron sintetizados, sino adquiridos de Petrarch Systems Inc. Otros reactivos, tales como el dímero del ciclopentadienildicarbonilo de hierro, $\phi_4\text{Ge}$, $\phi_3\text{PbCl}$, Me_3GeCl se adquirieron en Stream Chemicals y Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 , diisopropilamina, n-BuLi (1.6 M en hexano) de Aldrich. Los reactivos mencionados fueron utilizados directamente en la mayoría de los casos.

Las operaciones de purificación se efectuaron por cromatografía en columna utilizando alúmina como soporte. Otras usadas fueron la destilación fraccionada al vacío, sublimación y recristalización. En cuanto a la instrumentación utilizada, la espectroscopía de IR fué realizada en equipos Perkin Elmer 580B y FT1600, la RMN en un espectrómetro Bruker-IBM de 200MHZ con transformada de Fourier, la RMN de protón de espectros de rutina de un equipo Varian M360 de 60MHZ. Benceno deuterado y cloroformo deuterado, fueron empleados como disolventes. La referencia interna fué siempre tetrametilsilano (TMS). Los espectros UV-visible se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda LS-100, usando como disolvente hexano.

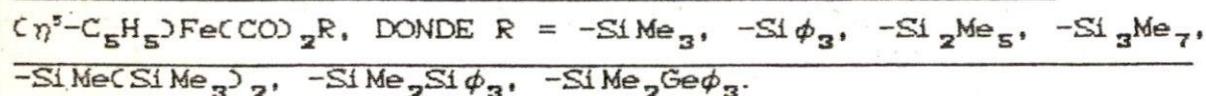
Durante algunas etapas de purificación por cromatografía en columna, se realizaron seguimientos de la separación por cromatografía de líquidos de alta presión, a flujos de disolvente (hexano) de 1 ml/min. Los estudios por espectrometría de masas fueron realizados en un equipo Hewlett-Packard 5089-8.

Las estructuras de Rayos-X de los compuestos citados en la tesis fueron obtenidas en un difractómetro Siemens Nicolett R3m/V.

Los análisis elementales para %C y %H fueron hechos por los laboratorios Galbraith en Knoxville, Tennessee.

En las siguientes secciones se presenta la experimentación realizada durante las diversas fases del proyecto de tesis, indicando inicialmente la síntesis de reactivos usados en cada etapa, así como su caracterización espectroscópica, para pasar posteriormente a la discusión de los resultados generados en este trabajo.

3.1. - REACCIONES DE MIGRACION EN OLIGOSILANOS DEL TIPO ;



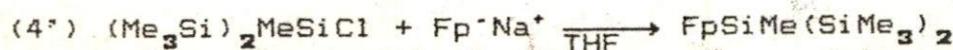
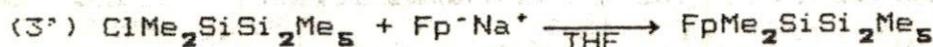
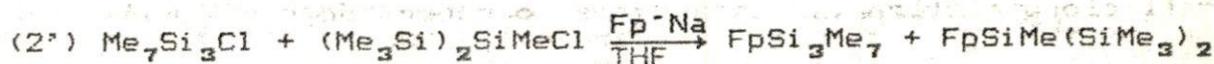
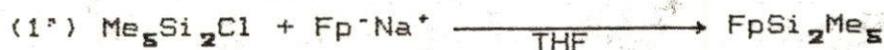
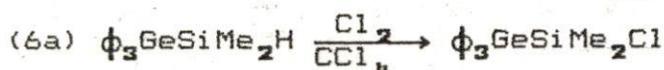
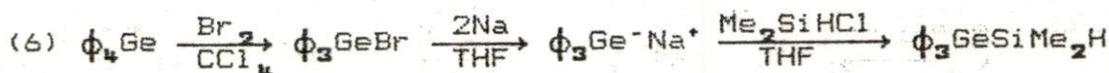
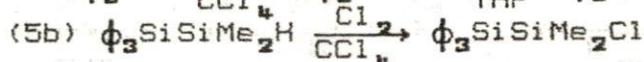
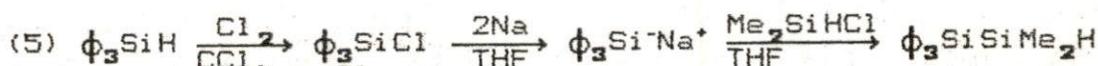
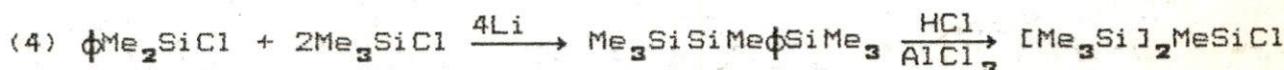
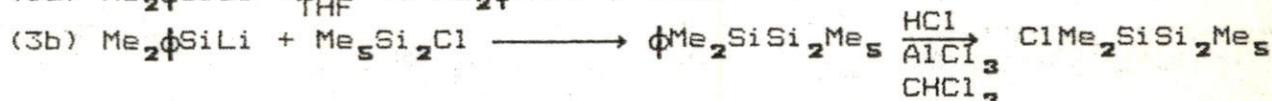
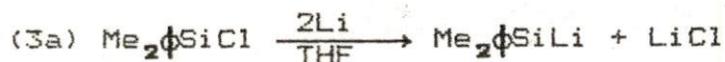
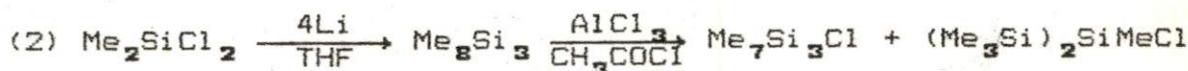
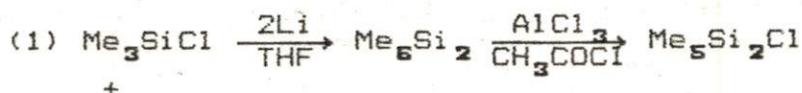
Se describe primeramente la síntesis de los derivados usados como reactivos.

3.1.1. - Síntesis de reactivos.

La síntesis de los compuestos usados como reactivos, requirió de una larga pero interesante etapa en la cuál cualquier químico con inquietudes hacia la química organometálica la utilizará para el aprendizaje de las técnicas de síntesis comunes, que involucran el manejo de especies iónicas altamente reactivas, donde la manipulación conveniente de ellas, redituará en resultados satisfactorios.

La figura 6 describe la secuencia de reacciones en la preparación de los diferentes reactivos empleados en ésta sección. Como podrá observarse, los compuestos que son motivo de estudio en esta sección, provienen de etapas sintéticas laboriosas. Se describen a

continuación síntesis ilustrativas comprendidas en la secuencia, tomando en cuenta que en el caso de algunos oligosilanos unidos a hierro, su síntesis fué reportada por Bruce King et al. (74) y los derivados $\phi_3\text{SiSiMe}_2-$ y $\phi_3\text{GeSiMe}_2-$ por Pannell y Hernández (27 y 28).



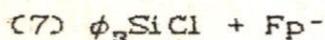
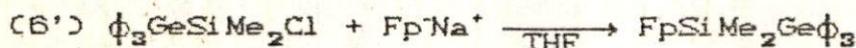
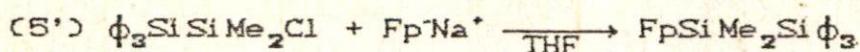


Fig. 6. Secuencia de reacciones en la preparación de oligosilanos usados como reactivos.

Síntesis del Pentametilclorodisilano (secuencia 1). (78)

En un matraz de tres bocas esmerilado de fondo redondo equipado con un agitador mecánico y un condensador para refluír, se colocaron 40g. (0.27 moles) de hexametildisilano y 38 g (0.285 moles) de tricloruro de aluminio. Se agita media hora formando una mezcla pastosa a la cuál se le adicionan 22 g (0.27 moles) de cloruro de acetilo. Dicha adición es controlada enfriando el matraz en un baño de hielo durante dos horas, tiempo que dura la agitación. La mezcla resultante es bombeada y condensada en un matraz enfriado con nitrógeno líquido. La destilación fraccionada del producto crudo produce pentametilclorodisilano 30 g. (0.18 moles, 67%) el cuál tiene un punto de ebullición de 130-135 °C a presión atmosférica. Se usa un pequeño flujo de nitrógeno durante la destilación.

La secuencia (2) muestra como obtener octametiltrisilano(79) y de ahí, por una reacción similar a la anterior el heptametiltrisilano, de acuerdo a lo reportado por Kumada et al (78). Sin embargo, esta ruta da dos isómeros, el 1-heptametiltrisilano, y el 2-heptametiltrisilano ó bis(trimetilsilil)metilclorosilano. Se describen a continuación la secuencias 3 y 4 para obtener los isómeros citados pero por rutas individuales (80 y 81).

Síntesis de 1-heptametilclorotrisilano.

En un matraz de tres bocas esmerilado de fondo redondo de 500 ml provisto de un refrigerante y bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó una mezcla de 10.8 g (0.063 moles) de fenildimetilclorosilano y 3 g (0.5 moles) de litio se agitaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Esta mezcla se filtró en lana de vidrio hacia un embudo de adición y de ahí se adicionó lentamente a una solución que contenía 10.5 g (0.063 moles) de fenilmetilclorodisilano en 100 ml de THF. Luego de agitar tres horas, el THF es removido por destilación, y el residuo lavado con hexano, y posteriormente filtrado para eliminar la sal formada. Se elimina el disolvente contenido en el filtrado en el rotaevaporador y se obtiene un aceite amarillo.

Una destilación al vacío produjo 5 g (0.021 moles, 33%) de 1-fenilheptametiltrisilano ($\text{Me}_7\text{Si}_3\phi$) el cuál ebulle a 153 - 156°C a 50 mm Hg. El reactivo obtenido, se colocó en un matraz de tres bocas esmerilado de 250 ml provisto de un refrigerante, el cuál contenía 70 ml de CHCl_3 seco y 0.24 g (1.78 moles) de AlCl_3 . A continuación se burbujeó lentamente $\text{HCl}(\text{g})$ sobre la mezcla, y la reacción se siguió por cromatografía de líquidos de alta presión. Tres horas después se filtró la solución, se concentró eliminando un poco de disolvente en el rotaevaporador y se adicionaron 0.2 ml de acetona para desactivar el tricloruro de aluminio que no reaccionó. El disolvente restante se eliminó posteriormente. La destilación al vacío (50 mm Hg) produce 2.48 g (0.011 moles, 17.5%) de 1-heptametilclorotrisilano, el cuál ebulle a 93-95 °C.

Síntesis del 2-heptametilclorotrisilano.

En un matraz de tres bocas esmerilado de 500 ml equipado con un condensador, un embudo de adición y un agitador mecánico se colocaron bajo atmósfera inerte una mezcla de 23 g (0.21 moles) de trimetilclorosilano y 0.74 g (0.11 moles) de granalla de litio en 100 ml de THF seco y se agitaron durante 30 minutos. A esta mezcla se agregó lentamente durante tres horas una solución de 10 g (0.052

moles) de fenilmetildiclorosilano y 60 ml de THF seco. Luego de agitar 24 horas, el disolvente y el trimetilclorosilano que no reaccionó, se destilaron.

El residuo fué destilado a presión normal, bajo flujo de nitrógeno para generar 1.68 g (0.01 moles, 19.8%) de 2-heptametiltrisilano. El compuesto anterior, es sometido a un proceso de cloración similar, que también está ilustrado en la secuencia 4, para obtener 1.08 g (0.0048 moles, 10%) del 2-heptametilclorotrisilano, que ebulle a 80-83 °C.

Síntesis del 1,1,1 trifenil 2,2 dimetilclorodisilano. (28)

En un matraz de tres bocas de 250 ml, se disuelven 20 g (0.08 moles) de trifenilsilano, en 100 ml de tetracloruro de carbono seco. Se burbujea lentamente cloro gaseoso proveniente de un cilindro sobre la solución, la cuál se mantiene a aproximadamente -20°C, y bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se sigue por espectroscopía de IR observando la desaparición de la banda Si-H a 2120 cm^{-1} . El disolvente es eliminado en la línea de vacío produciendo 21.9 g de trifenilclorosilano (0.074 moles, 93%), el cuál es sometido a recristalización de hexano.

A continuación, en un matraz de tres bocas esmerilado de 250 ml, se colocan 5.6 g (0.24 moles) de sodio metálico. El matraz se equipa con un refrigerante y un agitador mecánico. El sodio se mezcla con xileno y se somete a calentamiento y agitación para producir una dispersión del metal finamente dividido. La mezcla se enfría y el xileno es eliminado por decantación. A la dispersión de sodio lavada con hexano se le adicionan 100 ml de THF seco en el cual se disuelve el trifenilclorosilano crudo, y manteniendo atmósfera inerte y condiciones anhidras muy estrictas se adiciona entre 5 y 10% en peso del silano de naftaleno como catalizador.

Luego de 15 ó 20 horas de agitación, la solución toma una coloración verde oscura característica de la especie iónica formada $\phi_3\text{Si}^-\text{Na}^+$. Esta solución es filtrada en lana de vidrio hacia un embudo de adición, manteniendo bajo corriente de nitrógeno para

luego ser adicionado lentamente a una solución de 7.5 g (0.08 moles) de Me_2SiHCl en 50 ml de THF seco. Durante la adición el color verde oscuro de la solución de la especie iónica desaparece tornándose incoloro. Luego de una hora de agitación se elimina el disolvente. El producto crudo es extraído en una mezcla 70/30 de hexano /diclorometano y el disolvente nuevamente eliminado. Se recrystaliza de una mezcla 90/10 de la misma mezcla de disolventes, para de ahí obtener $\phi_3\text{SiSiMe}_2\text{H}$ en un rendimiento del 85%. El producto se disuelve nuevamente en 100 ml de CCl_4 seco y se burbujea cloro lentamente, manteniendo la solución a -20°C . Es importante hacer notar que en el caso de los derivados con enlace Si-Si y Si-Ge, la adición de cloro debe ser cuidadosa para evitar rompimiento del enlace y originar subproductos y posteriormente reacciones secundarias. De la misma forma que en el caso anterior la reacción se sigue por espectroscopía de IR hasta desaparición de la banda Si-H.

La eliminación inmediata del disolvente y la recrystalización de hexano produce 23 g (0.065 moles, 85%) de 1,1,1 trifenil 2,2 dimetilclorodisilano.

Síntesis del $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}_2\text{Me}_5$ (77) 2

De acuerdo a la secuencia, todos los derivados hierro-silicio se basan en el procedimiento de eliminación de sal, haciendo reaccionar el clorosilano con el anión del ciclopentadienilo ferrato de sodio, el cual, a su vez, se prepara de la reacción entre el dímero del pentahaptociclopentadienildicarbonilhierro con una amalgama de sodio al 1% en THF.

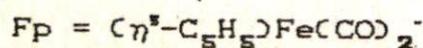
En un matraz de 150 ml. de salida lateral (Tipo Schlenck), se agitó durante 6 hrs. una solución de 54 mmoles de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Na}^+$ con 9 g. (54 mmoles) de pentametilclorodisilano en 80 ml. de THF. El disolvente se elimina en la línea de vacío, y el residuo se extrae con 150 ml. de hexano. La solución se filtra, y el hexano se elimina en la línea de vacío. El residuo es redissuelto en una cantidad mínima de diclorometano y purificado en cromatografía en columna usando alúmina como soporte y hexano/diclorometano (80/20)

para eluir una banda amarilla que, eliminando la mezcla de disolventes, produce 8.6 g (26.7 mmoles, 52%) de 2, el cuál es un sólido amarillo que funde a 34-35°C. El producto, por tanto se mantiene en refrigeración.

La espectroscopía y algunas propiedades de los compuestos usados como reactivos en todas las etapas de la secuencia de reacciones de la figura 6, se muestran en la tabla IV. Cabe mencionar que todas ellas han sido ya reportadas. Sin embargo, sus datos fueron verificados y en varios casos complementados por la necesidad de contar con sustancias suficientemente puras para cada etapa experimental siguiente.

TABLA V
CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA DE LOS COMPLEJOS USADOS COMO REACTIVOS EN LAS REACCIONES DE MIGRACION DE OLIGOSILANOS

COMPUESTO	IR $\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}$		^1H	^{13}C	^{29}Si
FpSiMe ₃ (1) α	1996, 1944	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	4.02	83.4	
		SiMe ₃	0.12	7.6	+41.3 α
		CO	215.8		
FpSiMe ₂ SiMe ₃ (2) α β	1997, 1945	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	4.13	83.03	
		SiMe ₂	0.15	-0.47	+17.0 α
		SiMe ₃	-0.13	3.31	-11.3 β
		CO	216.2		
FpSiMe ₂ SiMe ₂ SiMe ₃ (3) α β γ	1997, 1944	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	4.23	83.9	
		SiMe ₂	0.15	5.03	+21.2 α
		SiMe ₂	0.07	1.26	-36.5 β
		SiMe ₃	0.11	-4.26	-15.1 γ
		CO	216.7		



... TABLA V

COMPUESTO	IR $\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}$	^1H	^{13}C	^{29}Si	
FpSiMe(SiMe₃)₂ (4)					
α β	1997, 1944	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	4.23	83.7	
		SiMe	0.43	-1.04	-8.2 α
		SiMe ₃	0.13	-3.64	-23.4 β
		CO	216.9		
FpSiMe₂Siϕ₃ (5)					
α β	1999, 1949	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	4.5	83.6	
		SiMe ₂	0.58	6.18	+16.5 α
		Si ϕ			-15.4 β
		CO	216.2		
FpSiϕ₃ (6)					
α	2006, 1954	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	3.8	84.8	
		Si ϕ ₃	7.02	135.6	+33.1 α
		CO	216.03		
FpSiϕ₂Me (7)					
α	2005, 1954	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	4.12	84.4	
		SiMe	1.09	5.24	+35.6 α
		Si ϕ	7.3	132.6	
		CO	216.1		
FpSiϕMe₂ (8)					
α	2005, 1954				+36.2 α
FpSiMe₂Geϕ₃ (9)					
α	1999, 1949	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)	4.3	83.3	
		SiMe	0.48	6.05	+27.3 α
		CO	215.1		

Disolvente (RMN) ; C_6D_6
(IR) ; n-Hexano

ϕ_3Si - presenta resonancias a 7.5 ppm en RMN de 1H , y 137,136.9 y 128.5 en ^{13}C . ϕ_3Ge - en 7.4 ppm en RMN de 1H y 140.1,135.5 y 132.7 en ^{13}C .

3.1.2. - Reacciones de migración de oligosilanos

Se describen las síntesis de los productos de reacción con n-BuLi, los cuáles quedan resumidas en la figura 7, donde se incluyen además algunas propiedades de los complejos obtenidos.

Síntesis del $(\eta^5-Me_5Si_2C_5H_4)Fe(CO)_2Me$ 11

En un matraz balón de 100 ml. boca esmerilada tipo Schlenck se disuelven 1.2g (4.08 mmoles) de 2 en 35 ml. de THF seco. El sistema se monta en la línea de vacío, evacuando el aire e introduciendo atmósfera de nitrógeno. Se pone el matraz en un baño de hielo seco y acetona a $-78^\circ C$, para adicionar 3.1 ml de n-BuLi (5.1 mmoles) lentamente, debido a lo cuál se imparte un color naranja oscuro a la solución, característico de la formación de la especie iónica intermedia. La solución se mantiene en agitación durante dos horas, para completar la reacción de migración, la cuál finaliza con la reacción de metilación por adición de 5.1 mmoles de ioduro de metilo tornándose la solución a un color verde-café.

La agitación se mantiene hasta alcanzar temperatura ambiente. El disolvente se elimina en la línea de vacío, para posteriormente extraer el residuo con una mezcla 70/30 de hexano diclorometano. La solución es filtrada y del filtrado el disolvente nuevamente eliminado a sequedad. El compuesto es redisolto en un poco de

diclorometano y se pasa a través de una columna cromatográfica con soporte de alúmina, y se eluye una banda amarilla con una mezcla 80/20 de hexano/diclorometano. La eliminación del disolvente en la línea de vacío produce un aceite naranja, el cuál se solidifica en frío. Su punto de fusión es de 21-23 °C obteniéndose 0.83 g (0.0025 mmoles, 70%) de 11.

Síntesis de $(\eta^5\text{-Me}_7\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ 12 y
 $(\eta^5\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{SiMeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ 13

En un matraz balón de 100 ml de boca esmerilada tipo Schlenck, se tratan 0.76 g. (2.1 mmoles) de 3, disueltos en 30 ml. de THF seco, con 2.3 mmoles de n-BuLi manteniéndose el matraz de reacción a -78°C.

La solución adquiere la coloración naranja característica y se mantiene en agitación dos horas, para luego adicionar lentamente 0.6 g (3.5 mmoles) de MeI, y agitar hasta alcanzar temperatura ambiente. El disolvente se elimina y el residuo es extraído con una mezcla hexano/diclorometano 70/30. La solución es filtrada y el disolvente del filtrado eliminado a sequedad. El producto crudo es redisolto en una cantidad mínima de diclorometano y purificado en cromatografía en columna, usando alúmina como soporte. Una mezcla 80/20 de los mismos disolventes eluye una banda amarilla que se colecta bajo atmósfera inerte y de la cuál se elimina el disolvente para obtener 0.52 g (1.4 mmoles, 70%) de un aceite naranja oscuro, caracterizado como una mezcla de 12 y 13.

Síntesis de $(\eta^5\text{-}\phi_3\text{SiSiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ 14

En un matraz balón de 100 ml. tipo Schlenck, 0.5 g. (1.1 mmoles) de 5, son disueltos en 25 ml. de THF seco, y tratados a -78°C con 1.5 mmoles de una solución 1.6 M en hexano de n-BuLi, y la solución agitada durante una hora. El color de la solución es el característico naranja oscuro. Se adicionan luego 0.3 g (1.8 de MeI, el cuál hace cambiar el color de la solución.

El disolvente se elimina en la línea de vacío y se efectúa un procedimiento similar de purificación que en el caso anterior. Este producto 14 es un sólido cristalino amarillo y fué recrystalizado de hexano. El punto de fusión es de 110°C y se obtuvieron 0.31 g (1.1 mmoles, 63%).

Síntesis del $(\eta^5-\phi_3SiC_5H_4)Fe(CO)_2Me$ 15

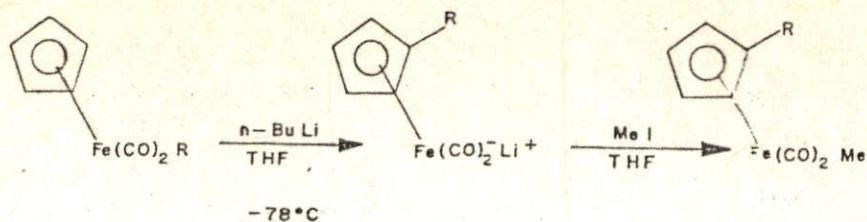
En un sistema similar al anterior, se trataron 0.5 g (1.2 mmol) de 6, disueltos en 30 ml. de THF seco con 0.71 ml (1.14 mmoles) de una solución 1.6 M en hexano de n-BuLi. La solución se mantuvo a -30 °C. y la agitación durante 1 hora y 15 minutos con observaciones del espectro IR en diferentes tiempos. Posteriormente se adicionaron 2 eq. en exceso de MeI cuando el espectro IR mostró la formación del anión debido a la migración completa del radical ϕ_3Si- al anillo ciclopentadienilo. El procedimiento de purificación fué muy similar al anterior, eluyendo la banda amarilla característica con una mezcla 80/20 hexano/diclorometano. El producto 15 se recrystalizó de hexano. Se obtuvieron 0.29 g (0.63 mmoles, 53%) de un sólido cristalino amarillo con punto de fusión de 120 °C.

La síntesis de los compuestos 16 y 17 se efectuó por el mismo procedimiento que el caso de 15.

Síntesis de $(\eta^5-\phi_3GeSiMe_2C_5H_4)Fe(CO)_2Me$ 18

Se utilizó un procedimiento similar al de 14, con la diferencia de que, tanto la cantidad de n-BuLi como el tiempo de agitación, se variaron en función de las diferentes reactividades del radical $\phi_3GeSiMe_2-$, en relación con el $\phi_3SiSiMe_2-$. El producto obtenido 18, es un sólido cristalino amarillo, que funde a 90°C y cuyo rendimiento fué del 60%.

para separar una banda roja. Esta última fracción colectada, es sometida a eliminación del disolvente a presión reducida, de donde



R	PRODUCTO	P.F. (°C)	RENDIMIENTO
- Si ₂ Me ₅	SOLIDO NARANJA	23°C	70 %
- Si ₃ Me ₇	ACEITE NARANJA	—	70 %
- Si Me (SiMe ₃) ₂	ACEITE NARANJA	—	60 %
- Si Me ₂ Si Ø ₃	SOLIDO CRISTALINO AMARILLO	90°C	50 %
- Si Me ₂ Ge Ø ₃	SOLIDO CRISTALINO AMARILLO	60°C	40 %

Fig. 7. Reacciones de migración de oligosilanos.

A continuación se describen tres reacciones utilizadas para constatar algunas de las propiedades de los sistemas obtenidos. Una de ellas es la verificación de los productos de migración llegando al mismo producto por otra ruta sintética y la comprobación de su espectroscopía. La otra estudiar es estudiar las propiedades fotoquímicas de un complejo previamente sometido a tratamiento con n-BuLi y finalmente una reacción de competencia al ataque con n-BuLi.

Síntesis de $(\eta^5\text{-}\phi_2\text{MeSiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$, 16, por una ruta alterna

En un matraz balón de 250 ml, de boca esmerilada, se somete a reflujo durante 24 horas a una mezcla de 1.7 g (7.5 mmoles) de $(\eta^5\text{-}\phi_2\text{MeSiC}_5\text{H}_4)$ con 1.7 g (7.6 mmoles) de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, disueltos en 30 ml. de tolueno. Luego de este tiempo, el volumen de la solución se redujo a la cuarta parte por destilación simple del tolueno y se procedió a purificar el residuo en una columna de alúmina utilizando hexano para eluir una banda amarilla, y diclorometano

se separan unos cristales negros púrpura, que corresponden al dímero $[\eta^5\text{-}\phi_2\text{MeSiC}_5\text{H}_4\text{Fe(CO)}_2]_2$ el cuál es reducido con una amalgama de Hg/litio ó Hg/Na en THF seco, obteniéndose el anión característico de las reacciones de migración. En este punto se adicionó MeI para estabilizar el producto. El disolvente se eliminó y se extrajo el residuo con hexano/diclorometano (70/30). Se filtró la solución, y se eliminó nuevamente el disolvente. El producto crudo fué disuelto en un poco de diclorometano y purificado en la columna cromatográfica de alúmina, eluyendo con hexano una banda amarilla.

A la solución colectada bajo atmósfera inerte, se le eliminó el disolvente por completo y el producto fué caracterizado como 16. Los datos espectroscópicos coinciden con el producto obtenido de la reacción de migración. La figura 8 es útil para ilustrar las dos rutas de síntesis.

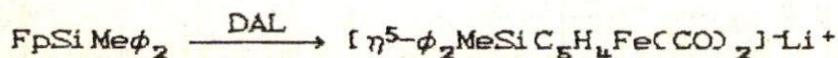
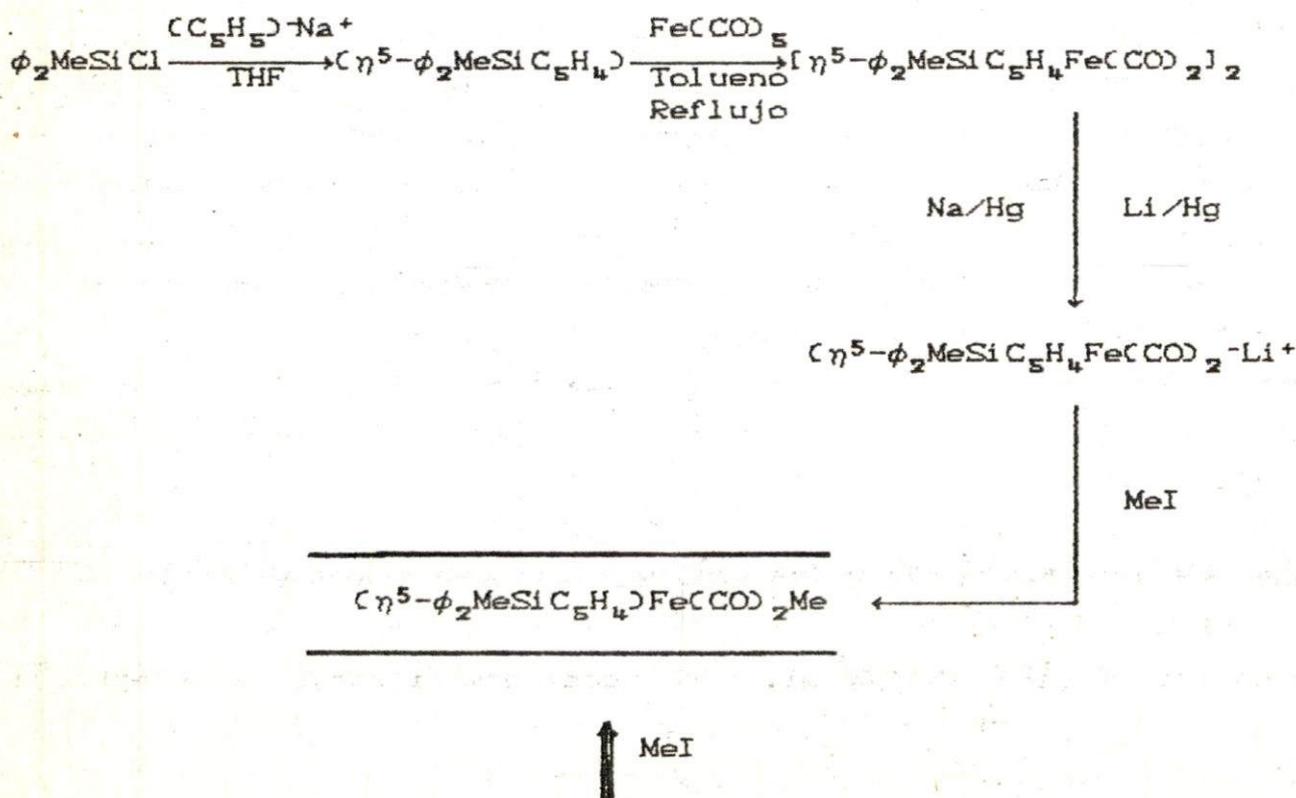


Fig. 8. Dos rutas alternas en la síntesis de un producto de migración.

Reacción fotoquímica de $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$

En un tubo de cuarzo se coloca el compuesto disuelto en hexano y bajo atmósfera de nitrógeno se irradia en presencia de $\text{P}\phi_3$ usando una lámpara Hanovia de mercurio de presión media de 450 watts, tomando espectros de IR con determinada frecuencia para observar la desaparición de una banda de los carbonilos debido a la pérdida de uno de estos producida por la irradiación. Luego de 1 hora, se observó una banda de los carbonilos a 1910 cm^{-1} .

Reacción de competencia para ilustrar de manera cualitativa la habilidad de migración ante el tratamiento básico de un radical sililo sobre otro.

En un matraz balón tipo Schlenck de 100 ml se colocan 0.25 g (0.7 mmoles) de la mezcla de isómeros 12 y 13 con 0.21 g (0.7 mmoles) de 11, disolviendo la mezcla en 40 ml. de THF anhidro. Se adicionó a la mezcla 0.7 ml (1.12 mmoles) de n-BuLi manteniendo el matraz a -78°C . Con el goteo de n-BuLi, la solución toma el color naranja oscuro. La agitación se mantuvo durante 1 hora 15 minutos. Se adicionó yoduro de metilo, para luego realizar la extracción con hexano y un poco de diclorometano. Se concentró la solución, se pasó por una columna cromatográfica de alúmina como soporte y se eluyó con hexano. El producto, luego de eliminar el disolvente, es un aceite naranja. El espectro IR en hexano mostró una mezcla de reactivo y producto de migración.

En la tabla VI se concentran los datos espectroscópicos de los compuestos que se obtuvieron en ésta sección.

TABLA VI
 CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA DE LOS PRODUCTOS DE REACCIONES DE
 MIGRACION EN OLIGOSILANOS

COMPUESTO	IRν(CO)cm ⁻¹		¹ H	¹³ C	²⁹ Si
(η⁵-M₃SiC₅H₄)Fe(CO)₂Me (10)					
α	2010, 1954	(η ⁵ -C ₅ H ₄)	4.8	87.3	
				70.56	
			4.82	92.6	
		SiMe	0.25	-0.56	-4.1 α
		FeMe	0.14	-23.3	
		CO	217.5		
(η⁵-Me₃SiMe₂SiC₅H₄)Fe(CO)₂Me (11)					
β α	2010, 1954	(η ⁵ -C ₅ H ₄)	4.7	87.8	
				88.9	
			4.83	92.2	
		SiMe ₂	0.31	-3.5	-22.6 α
		SiMe ₃	0.15	-2.4	-19.0 β
		FeMe	0.086	-23.1	
		CO	217.7		
(η⁵-Me₃SiMe₂SiMe₂SiC₅H₄)Fe(CO)₂Me (12)					
γ β α	2010, 1954	(η ⁵ -C ₅ H ₄)	4.43	92.4	
			4.45	93.1	
		SiMe ₂	0.26	-2.6	-19.6 α
		SiMe ₂	0.31	-8.04	-48.1 β
		SiMe ₃	0.44	-6.70	-15.1 γ
		FeMe	0.17	-22.5	
		CO	218.0		

... TABLA VI

COMPUESTO	IRu(CO)cm ⁻¹	¹ H	¹³ C	²⁹ Si
$[\eta^5-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{MeSiC}_5\text{H}_4]\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ (13)				
β	α	2010, 1954	$(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)$	4.43 92.3
				4.44 93.5
			SiMe	0.18 -0.9 -48.2 α
			SiMe ₃	1.40 -1.37 -15.7 β
			FeMe	0.117 -22.4
			CO	217.5
$(\eta^5-\phi_3\text{SiSiMe}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ (14)				
β	α	2010, 1954	$(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)$	4.4 85.4
				4.6 86.6
				91.8
			SiMe	0.33 -1.88 -21.5 α
			Si ϕ	-22.5 β
			FeMe	0.11 -22.5
			CO	216.6
$(\eta^5-\phi_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ (15)				
α		2010, 1954	$(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)$	4.3 89.9
				4.33 93.3
			Si ϕ Me	7.3 -16.2 α
			FeMe	0.37 -22.8
			CO	217.4
$(\eta^5-\phi_2\text{MeSiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ (14)				
α		2011, 1955	$(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)$	4.32 90.5
				4.5 94.8
			Si ϕ	7.7 -12.2 α
			FeMe	0.37 -22.3
			CO	217.5

... TABLA VI

COMPUESTO	IRν(CO)cm ⁻¹		¹ H	¹³ C	²⁹ Si
$(\eta^5-\phi Me_2 Si C_5 H_5) Fe(CO)_2 Me$ (17)					
α	2010, 1954	Si φMe			+9.3 α
$(\eta^5-\phi_3 Ge Me_2 Si C_5 H_5) Fe(CO)_2 Me$ (18)					
	2010, 1954	$(\eta^5-C_5 H_5)$	4.4	88.2	
			4.6	89.4	
		Si Me ₂	0.4	-1.52	-15.7 α
		FeMe	0.12	-22.3	
		CO	217.5		

Disolvente (RMN); C₆D₆

(IR) ; n-Hexano

El radical φ₃Si- presenta resonancias a 7.3 ppm en RMN de ¹H y a 134.9, 133.5 y 128.9 en ¹³C. φ₃Ge- a 7.3 ppm en ¹H y 137.9, 135.4 y 129.7 en ¹³C.

ANALISIS ELEMENTALES DE LOS PRODUCTOS ORIGINALES OBTENIDOS EN
EN LAS REACCIONES DE MIGRACION DE OLIGOSILANOS

COMPUESTO	CALCULADO		ENCONTRADO	
	%C	%H	%C	%H
11	48.4	6.83	48.5	6.97
12	47.35	7.41	47.58	7.79
13	47.35	7.41	47.58	7.79
14	66.13	6.95	65.92	6.54
15	69.85	5.19	69.33	4.95
16 *				

* : no fué posible obtener el análisis elemental correcto (ver sección 4.1).

3.2. - REACCIONES DE MIGRACION EN COMPLEJOS DE HIERRO Y TUNGSTENO
DEL TIPO $(\eta^5-C_5H_5)_nM(CO)_nER_3$; M = Fe, W; E = Si, Ge, Sn, Pb; R = Me
Ph.

De igual forma que en la sección anterior, se describen los procedimientos de síntesis de los complejos usados como reactivos, que también son parte de una serie de técnicas no solo particulares de la química organometálica de los elementos del grupo 14, sino de otros elementos de transición.

3.2.1. - Síntesis de reactivos.

La síntesis de los reactivos utilizados en esta sección será presentada con ejemplos de reacciones ilustrativas, tanto para los derivados de hierro, como de tungsteno. En el primer caso, el método de síntesis es el mismo para los oligosilanos descritos (reducción del dímero con amalgama de sodio), es decir el procedimiento de eliminación de sal; para el segundo caso, se requirió de un método diferente en el que la especie iónica $(\eta^5-C_5H_5)_3W(CO)_3Na^+$, se sintetiza vía la reacción entre el sodio ciclopentadieno y el hexacarbonilo de tungsteno. La figura 9 muestra las rutas descritas (82 y 83).

Síntesis del $(\eta^5-C_5H_5)_3W(CO)_3GeMe_3$. 23

En un matraz de 3 bocas de 250 ml, provisto de un refrigerante y dos tapones para inyección de muestra con jeringa, se colocaron 0.196 g de sodio (8.5 mmoles). El sistema se purgó previamente con nitrógeno para adicionar 100 ml de THF seco con una jeringa. A la solución se le gotea lentamente 2 ml de ciclopentadieno destilado momentos antes de ser utilizado. La solución bajo agitación y en condiciones anhidras estrictas toma una coloración rosa claro a medida que se consume el sodio. Este punto indica la formación de la especie iónica sodio-ciclopentadieno. Se adiciona luego 2.5 g (7.06mmoles) de hexacarbonilo de tungsteno y se somete a reflujo

durante aproximadamente 40 horas, tomando la solución una coloración amarillo-naranja. Se enfría el matraz con hielo y se adicionan con jeringa 1.2 g (7.8 mmoles) de trimetilclorogermanio disuelto en un poco de THF anhidro, tornándose naranja la solución. Se agita media hora en un baño de hielo, y luego cuatro más a temperatura ambiente. El THF se elimina a presión reducida. En algunos casos es conveniente recrystalizar para purificar el compuesto o bien sublimar para eliminar el hexacarbonilo de tungsteno que no reaccionó. Para ello se extrae con hexano durante la noche, se concentra y se deja precipitar el sólido por enfriamiento, para luego secarlo y sublimarlo.

La presencia del hexacarbonilo de tungsteno es fácilmente observada por espectroscopía de IR.

En la tabla VII, se concentran los datos de espectroscopía de IR de los reactivos usados en la sección experimental, y la figura 9 las rutas de síntesis utilizadas (82 y 83).

TABLA VII
ESPECTROSCOPIA DE IR DE LOS COMPLEJOS DEL TIPO

$(\eta^5-C_5H_5)_M(CO)_nER_3$; M = Fe, W; n = 2, 3; E = Ge, Sn, Pb y R = Me, Ph

COMPUESTO	IR $\nu(CO)$ cm^{-1}
FpGe ϕ_3 19	2007, 1956
FpSn ϕ_3 20	2000, 1952
FpPb ϕ_3 21	2000, 1953
FpGeMe $_3$ 22	1998, 1946
WpGeMe $_3$ 23	1999, 1923
	1903
FpSnMe $_3$ 24	1998, 1946
WpSnMe $_3$ 25	1996, 1919
	1896
WpPbMe $_3$ 26	1991, 1917
	1897

Los datos presentados corresponden a soluciones en hexano.

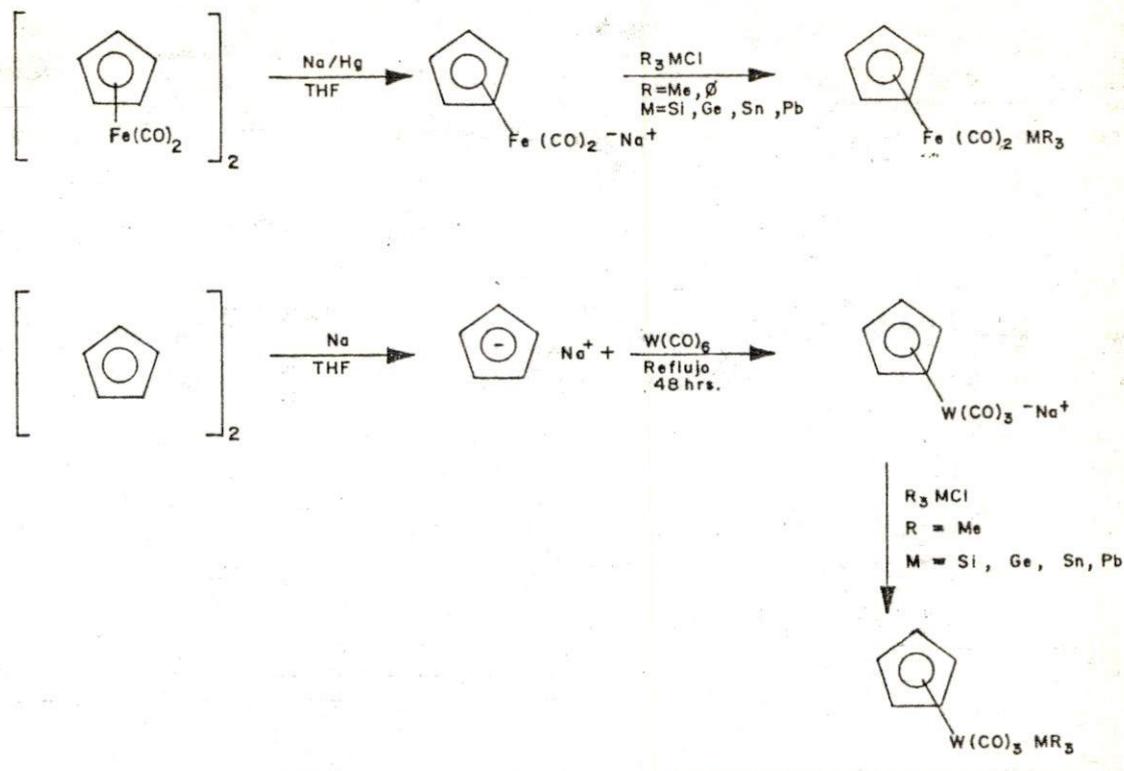


Fig. 9. Esquema general de síntesis de complejos metálicos de hierro y tungsteno de elementos del grupo 14.

3.2.2.- Reacciones de migración

A continuación se describen las reacciones de migración efectuadas.

Síntesis del $(\eta^5\text{-Me}_3\text{GeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$. 27

En un matraz balón de 100 ml tipo Schlenck, se disuelven 0.5 g (1.68 mmoles) de 22 en 30 ml de THF anhidro, manteniendo el sistema bajo atmósfera inerte. A una temperatura de -30°C , se adiciona gota a gota 1.55 ml (2.5 mmoles) de n-BuLi. La solución se

agita durante dos horas hasta observación de la especie iónica por IR, en este punto se adicionan 0.6 ml de MeI (3 g en exceso sobre el n-BuLi usado). El cambio de color es hacia un verde-café claro. Se mantiene la agitación hasta alcanzar la temperatura ambiente. El espectro de IR indica el corrimiento en las bandas del CO por la formación del enlace Fe-C. El THF se elimina y el residuo se extrae solo con hexano durante 30 min. Se filtra y se concentra la solución por eliminación del disolvente. El residuo se purifica en la columna cromatográfica, eluyendo una banda amarilla con hexano. El producto resultante luego de eliminar el disolvente, es un aceite naranja oscuro. Se obtuvieron 0.15 g (0.5 mmoles, 30%). El producto fue caracterizado espectroscópicamente como 27.

Intento de reacción de migración del $FpSnMe_3$ 24

En un sistema similar al anterior, 0.4 g (1.17 mmoles) de 24 disueltos en 30 ml de THF anhidro, se tratan con 2ml (3.2 mmoles) de n-BuLi a $-30^{\circ}C$. Se mantuvo en agitación durante 30 minutos, observando el espectro IR de la solución, el cual en el tiempo indicado, correspondía al de la especie iónica (anión de litio). Sin embargo, se observa una diferencia en la intensidad de las bandas. Se adiciona entonces un exceso de MeI, mostrando el espectro IR un desplazamiento de las bandas hacia frecuencias más altas que en las reacciones previas. El disolvente se elimina en la línea de vacío y el residuo de la reacción se extrae con una mezcla 70/30 hexano/diclorometano. Se filtra y se purifica bajo nitrógeno en una columna de alúmina. Luego de eluir la banda amarilla con hexano, la eliminación de disolvente produce un sólido verde-café muy sensible al aire, con un poco de residuo aceitoso disperso. El espectro de IR indicó un solo producto, aunque la RMN de 1H ilustra la presencia de Me_3SnBu . El producto sólido colectado tampoco corresponde a un producto común de migración, por lo que de los análisis espectrales que se identifica como $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2Me$ ó $FpMe$ 30, el que se denomina producto de reacción de rompimiento y que es un compuesto que esta bien caracterizado en la literatura.

Síntesis del $(\eta^5\text{-}\phi_3\text{GeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$. 29

En un sistema igual al usado en reacciones anteriores, 0.5 g (1.04 mmoles) de 19, disueltos en 30 ml de THF anhidro, fueron tratados con 1.95 ml (3.12 mmoles) de n-BuLi manteniendo el matraz a -30°C . La adición de n-BuLi se realizó de acuerdo a la observación del espectro IR. Se adicionaron luego 3 eq. en exceso de MeI. Las bandas de los carbonilos se desplazan mostrando evidencias de la reacción de migración del radical $\phi_3\text{Ge}\cdot$. El procedimiento similar de purificación y la recristalización de hexano reditúa en 0.31 g (0.6 mmoles, 60%) de un producto sólido cristalino amarillo que fué caracterizado como 29. Su punto de fusión es de 113°C .

Intento de reacción de migración del $\text{FpSn}\phi_3$. 20

Usando un sistema similar al de reacciones anteriores, 0.5 g (0.94 mmoles) de 20 disueltos en 30 ml de THF fueron tratados a -78°C con 1.8 ml (2.88 mmoles) de n-BuLi, que se adiciona en etapas de acuerdo a la formación del anión de litio. Luego de agitar la solución durante 1 hora, se adiciona MeI en exceso. El anión observado correspondió a una migración normal. Se eliminó el disolvente y se realizó el procedimiento normal de purificación. El espectro IR final correspondió a un solo producto, que es un aceite café con un sólido disperso en el seno de aquél. El rendimiento fué muy bajo y muy difícil de estimar. El análisis espectroscópico no fué positivo para la reacción de migración.

Intento de reacción de migración del $\text{FpPb}\phi_3$. 21

En un sistema similar al de reacciones anteriores, 0.5 g (0.8 mmoles) de 21 disueltos en 30 ml de THF anhidro, fueron tratados con 1.5 ml (2.1 mmoles) de la solución de n-BuLi. El procedimiento seguido fué parecido al de la reacción anterior. De la purificación por técnicas de cromatografía en columna, se obtuvo un producto verde aceitoso obscuro en muy bajo rendimiento. En este caso, el

análisis espectrocópico indicó un producto con características diferentes al de migración esperado.

Síntesis del $(\eta^5\text{-Me}_3\text{GeC}_5\text{H}_4)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$. 28

En un sistema similar al descrito, 0.5 g (1.1 mmoles) de 23 disueltos en 30 ml de THF anhidro, fueron tratados a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ con 1.38 ml (2.2 mmoles) de la solución 1.6 M en hexano de n-BuLi, 20 minutos más tarde, por observación del espectro IR, se constató la formación del anión, en este caso del tricarbonilo (bandas de 1896, 1801 y 1720 cm^{-1}). En ese punto se adicionó MeI en ligero exceso. El THF se eliminó, se realizó la extracción común con hexano únicamente, y se filtró la solución. De la columna cromatográfica estándar, eluyendo con hexano, se separó una banda amarilla que, eliminando el disolvente de la solución colectada, dió un sólido obtenido que se recristalizó de hexano. El análisis espectroscópico fué positivo para el producto de migración 28, el cuál es un sólido verde-amarillo que funde a $48\text{ }^\circ\text{C}$. Se obtuvieron 0.3 g (0.61 mmoles, 55%).

Intento de reacción de migración del $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SnMe}_3$. 25

En un matraz de 100 ml de fondo redondo y boca esmerilada tipo Schlenck, se colocan 0.5 g (1.07 mmoles) de 25 y se tratan a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ con 2.4 ml (3.83 mmoles) de n-BuLi. Se mantiene en agitación durante 30 minutos hasta observar la formación del anión de litio. En este caso, las bandas tienen las mismas frecuencias que el anión típico, pero la misma intensidad. Se adiciona MeI en exceso, originando un rápido cambio de color en la solución hacia un café naranja. Se eliminó el disolvente y se realizó la extracción en hexano, para luego realizar la purificación en columna de alúmina, eluyendo en hexano una banda amarilla clara. Se obtuvieron 0.25 g (0.7 mmoles, 70%) de un sólido amarillo-verdoso, que de acuerdo a los análisis espectroscópicos efectuados, se caracterizó como $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ ó WpMe 31, producto denominado también de rompimiento.

Intento de reacción de migración de $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CO})_3\text{PbMe}_3$. 26

De la misma manera que en la reacción anterior, 0.6 g (1.02 mmoles) de 26 fueron tratados a -30°C con 1.8 ml (2.9 mmoles) de la solución 1.6 M en hexano de n-BuLi. Luego de 30 minutos de agitación, el anión de litio (con bandas de los carbonilos en las mismas frecuencias que en la reacción anterior e iguales intensidades) se observa en el espectro IR sin señales de reactivo inicial, lo que indica una reacción completa. En este punto, se adiciona un exceso de MeI, manteniendo la solución en agitación hasta temperatura ambiente. El THF se elimina y el residuo se extrae durante media hora con hexano. Se filtra la solución y se concentra por eliminación del disolvente. Luego se purifica en la columna cromatográfica de alúmina. La banda amarilla es colectada eluyendo con hexano. La eliminación del disolvente y posterior caracterización del sólido obtenido, coinciden con el mismo producto de la reacción anterior 31.

La tabla VIII presenta los datos espectroscópicos de los productos obtenidos en las reacciones de tratamiento con n-BuLi.

TABLA VIII
CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN
LAS REACCIONES DE TRATAMIENTO CON n-BULI

COMPUESTO	IR $\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}$	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	^1H	^{13}C
PRODUCTOS DE MIGRACION				
27	2010, 1954	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	4.2	87.2
			4.4	92.1
		GeMe	0.39	-1.1
		FeMe	0.5	-22.8
		CO	217.8	
		B1		

COMPUESTO	IRν(CO) cm ⁻¹		¹ H	¹³ C	
28	2018, 1955	(η ⁵ -C ₅ H ₅)	4.4	95.2	
			4.5	95.5	
		GeMe	-0.2	-0.35	
		WMe	0.2	-34.5	
		CO	217.3		
29	2011, 1956	(η ⁵ -C ₅ H ₅)	4.48	89.0	
			4.5	92.3	
		Geφ	7.65	136.2	
		FeMe	0.3	-22.8	
		CO	217.6		
PRODUCTOS DE ROMPIMIENTO					
30	2015, 1958	(η ⁵ -C ₅ H ₅)	4.7	85.1	
			FeMe	0.43	-23.5
			CO	217.8	
31	2023, 1931	(η ⁵ -C ₅ H ₅)	4.5	91.0	
			WMe	0.6	-33.9
	1898	CO	214.7		

Disolvente (RMN) ; C₆D₆; (IR) ; n-Hexano

ANALISIS ELEMENTALES DE LOS PRODUCTOS DE MIGRACION DE LAS REACCIONES CON n-BuLi Y ORIGINALES DE ESTE TRABAJO

COMPUESTO	CALCULADO		ENCONTRADO	
	%C	%H	%C	%H
27	42.7	5.32	42.8	5.22
28	31.01	5.19	69.33	4.95
29	62.88	3.47	63.1	5.94

3.3 .- Reacciones de migración sencillas y dobles en sistemas del tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{SnMe}_2$

La figura 10, muestra los compuestos usados como reactivos en esta sección, cuya síntesis se realizó por la ruta de eliminación de la sal. Los derivados escogidos fueron los complejos de hierro unidos al radical tetrametildisilanyl, y dimetilestano. El 1,2 diclorotetrametildisilano fué sintetizado en el laboratorio a partir de una doble cloración del hexametildisilano, en presencia de cloruro de acetilo y tricloruro de aluminio(78).El producto obtenido, un líquido muy sensible al aire y a la hidrólisis, se destila antes de usarse.

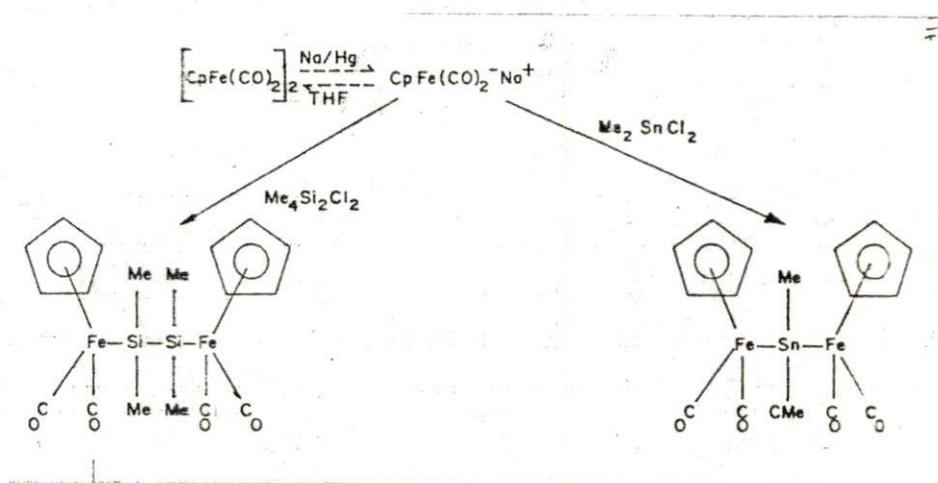


Fig. 10. Ruta general de síntesis de reactivos usados en las reacciones de migración sencillas y dobles

3.3.1.- Síntesis de reactivos.

Síntesis del $\text{Fp}_2\text{Si}_2\text{Me}_4 \cdot 32$

En un matraz balón de 250 ml. tipo Schlenck bajo flujo de gas inerte, se adicionan 0.83 g de sodio (18 mmoles) a 9 ml. de

mercurio para formar una amalgama de sodio al 1%. Son añadidos luego 100 ml. de THF seco, para adicionar rápidamente 5.3 g. (15 mmoles) del dímero del ciclopentadienilhierrodicarbonilo realizando evacuaciones de aire las veces que sea necesario, con el fin de mantener atmósfera inerte dentro del sistema. Se procede a agitar manualmente el matraz durante 20 minutos y 45 minutos más con un agitador magnético. La solución presenta el color naranja característico de la formación del anión de sodio. La solución se enfría en baño de hielo, y se adicionan gota a gota por medio de una jeringa 2.1 g (11.2 mmoles) de 1,2 diclorotetrametildisilano recientemente destilado. La agitación de esta solución se mantiene durante 14 horas. Se obtuvieron algunos espectros de IR de la solución mostrando aún anión sin reaccionar. De acuerdo con reporte de A. Boberski (84), este tipo de clorosilanos usados son poco reactivos, por tanto esto, justifica los tiempos largos de agitación.

Se procede a eliminar el disolvente durante varias horas y luego se realiza una extracción con una mezcla 60/40 de hexano/diclorometano. Se elimina nuevamente el disolvente, se redisuelve el residuo en un poco de diclorometano y se purifica a través de una columna cromatográfica de alúmina, eluyendo primero con hexano. Se colectó primero una banda amarilla intensa que de la solución con alta concentración, empezó a precipitar una gran cantidad de sólido.

Por experiencias anteriores, el líquido fue separado del sólido, ya que el primero contiene impurezas solubles en hexano (como siloxanos productos de la hidrólisis del 1,2 diclorotetrametildisilano). El sólido se seco totalmente y se analizó por espectroscopía de IR resultando ser el producto esperado. Se continuó eluyendo la columna ahora con una mezcla 70/30 hexano/diclorometano separándose más del producto. Al final se obtuvieron 2.3 g (4.8 mmoles , 50%) de 32, que es un sólido cristalino amarillo que funde a 150°C.

Intentos de síntesis del Fp_2SiMe_2 .

En un matraz balón de 250 ml. tipo Schlenck, se colocan 0.92 g (20 mmoles) de sodio, que se amalgamaron con 9 ml de mercurio y se mezclaron con 100 ml. de THF seco. A continuación, se adicionaron 4.1 g (17 mmoles) del dímero del Fp_2 para que con agitación manual y mecánica (una hora en total) se forme el anión de sodio. Se enfría el matraz con hielo, y se adiciona luego 2.1 g (11.5 mmoles) de Me_2SiCl_2 y se agita durante 18 horas, para posteriormente eliminar el disolvente y extraer con 60/40 de hexano/diclorometano durante la noche. La solución se filtró y purificó por cromatografía en columna eluyendo con hexano y luego con 70/30 de hexano/diclorometano. Se obtuvieron 3.5 g de un sólido cristalino amarillo.

Síntesis del Fp_2SnMe_2 . 33

En un sistema similar al de reacciones anteriormente descritas, 0.55 g. de sodio (12 mmoles) se amalgaman con 6 ml. de mercurio, y se mezclan con 100 ml. de THF seco. Luego se adicionan 3.89 g (11 mmoles) del dímero de hierro y se agita la solución durante una hora y treinta minutos, para que formado el anión,, se adicione en frío 2 g (8.9 mmoles) de Me_2SnCl_2 , disueltos en una mínima cantidad de THF. La agitación se mantiene durante siete horas, eliminándose luego el disolvente. El procedimiento de purificación rutinario, eluyendo la columna cromatográfica primero con hexano y luego con 60/40 de hexano/diclorometano permite obtener 3 g (5.9 mmoles, 55%) de un sólido cristalino naranja caracterizado como el compuesto deseado 33. El punto de fusión es de 108°C.

En la tabla XIX. se presentan los datos espectroscópicos de los reactivos usados en esta sección experimental.

TABLA XIX
 CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA DE COMPLEJOS USADOS COMO
 REACTIVOS EN LAS REACCIONES DE MIGRACION SENCILLAS Y DOBLES

COMPUESTO	IRν(CO)cm ⁻¹		¹ H	¹³ C	¹¹⁹ Sn
Fp ₂ Si ₂ Me ₄ 32	2003, 1993	(η ⁵ -C ₅ H ₅)	4.24	83.3	
	1944, 1937	MeSi	0.69	6.39	+29.5
		CO	216.4		
Fp ₂ SnMe ₂ 33	1989, 1944	(η ⁵ -C ₅ H ₅)	4.29	82.3	
	1978, 1933	MeSn	0.87	1.53	+354.0°
		CO	217.1		

°: RMN de ¹¹⁹Sn; Disolvente (RMN) ; C₆D₆; (IR) ; n-Hexano

Fp = (η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂⁻

3.3.2. - Reacciones de migración

En base a los reactivos cuyas síntesis se citaron en la sección 3.3.1 se realizaron una serie de reacciones de migración. Con los dos sistemas, el reactivo usado como base fué el DAL (diisopropilamina litio) que es una base menos fuerte que el n-BuLi. Dicho reactivo fué preparado antes de cada reacción, y se describe su síntesis.

De la misma forma que en reacciones de migración en complejos de elementos del grupo 14, la espectroscopía IR fué vital en el seguimiento adecuado de la reacción, más aún cuando se efectuaron migraciones sencillas.

Síntesis de Diisopropilamina-litio. (DAL)

En un matraz de tres bocas de 250 ml. provisto de dos tapones de

hule propios para inyección con jeringa, y bajo atmósfera inerte, se adicionan 2.8 ml. de diisopropilamina y posteriormente 20 ml. de THF seco. La mezcla se agita y se enfría con hielo, luego se añaden gota a gota manteniendo la agitación 12.5 ml. de una solución 1.6 M en hexano de n-BuLi. La solución de DAL resultante tiene una concentración de 0.56M, y las cantidades a utilizar se manejan en volumen.

3.3.2.1.-Reacciones de migración usando como reactivo el $Fp_2Si_2Me_4$.

Síntesis del $Me_4Si_2(\eta^5-C_5H_4)_2[Fe(CO)_2Me]_2$. 34

En un matraz tipo Schlenck, se tratan 0.25 g (0.5mmoles) del reactivo en 30 ml. de THF seco, (cuidando de conservar el sistema bajo estrictas condiciones anhidras) a 0°C , con 2 ml. (1.1 mmoles) de DAL recientemente preparado. La solución cambia de color de manera casi inmediata al efectuar la adición de la base. Luego de quince minutos el espectro IR indicó la formación del anión de litio característico. Se adicionó yoduro de metilo en exceso, y se mantuvo la agitación hasta alcanzar temperatura ambiente. El disolvente se eliminó, y se realizó una extracción con hexano para luego filtrar y concentrar el filtrado. El residuo se disolvió en un poco de diclorometano y se purificó en la columna cromatográfica de alúmina, de la cuál se colecta una banda amarilla eluída con hexano/diclorometano (80/20). El producto 34 es un sólido amarillo cristalino que funde a 45 °C. Se obtuvieron 0.17 g (0.3 mmoles, 65%).

Síntesis del $Fp(\eta^5-Me_4Si_2C_5H_4)Fe(CO)_2Me$ 36

En un matraz balón de 100 ml tipo Schlenck, se disuelven 0.25 g (0.53 mmoles) del reactivo en 30 ml de THF anhidro. El matraz se enfría a 0 °C y la solución es sometida a tratamiento básico con 1

ml (0.56 mmoles) de la solución 0.56 M de DAL. Hubo cambio inmediato de coloración a un rojo oscuro, sin embargo, el espectro IR no indicó cambio alguno hasta 30 minutos más tarde, cuando fueron observadas bandas del compuesto inicial combinadas con las características del anión de litio, lo cual fué evidencia de la migración sencilla (bandas a 1991, 1933 y 1882, 1867, 1812 y 1753 cm^{-1}). En ese momento, se adicionaron dos equivalentes de MeI originando un cambio de color a verde-café, mostrando el espectro IR el desplazamiento de las bandas de los carbonilos de hierro unidos al carbono (metilación del anión) a 2000 y 1942 cm^{-1} y el otro par de bandas (carbonilos de hierro unidos al silicio), a 1991 y 1937 cm^{-1} . Se eliminó el disolvente y el residuo se extrajo con hexano, para luego filtrar y purificar en la columna cromatográfica eluyendo con hexano.

El compuesto obtenido, 36, un sólido amarillo, fué caracterizado como el producto de migración sencilla. Su punto de fusión es de 55°C, y se obtuvieron 0.15 g (0.2 mmoles, 40%).

Síntesis del $\text{Me}_4\text{Si}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SnMe}_3]_2$ 35

En un sistema similar al de las reacciones anteriores, 0.32 g (0.68 mmoles) del reactivo disuelto en 30 ml de THF, fueron tratados a 0 °C con 3 ml (1.68 mmoles) de DAL, agitándose la solución 30 minutos hasta observar el anión de litio. En ese momento, se adicionaron al matraz de reacción por medio de una jeringa 0.35 g (1.75 mmoles) de Me_3SnCl disueltos en THF. Las bandas observadas en el espectro IR se desplazaron a 1978, 1928 cm^{-1} , debido a la formación del enlace Fe-Sn. Se eliminó el disolvente y siguiendo el procedimiento rutinario de purificación, se obtuvo un sólido cristalino amarillo 35, que funde a 178°C. Se obtuvieron 0.35 g (0.44 mmoles, 65%).

Síntesis del $\text{Fp}(\eta^5\text{-Me}_4\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SnMe}_3$ 37

En el sistema usualmente utilizado, 0.3 g (0.64 mmoles) del reactivo disueltos en 30 ml de THF fueron tratados a 0°C con 1 ml (0.648 mmoles) de DAL. La agitación se mantuvo 30 minutos hasta observar las señales parciales del anión más las del compuesto inicial, tal como la reacción de migración sencilla previamente descrita. Se adicionaron 0.13 g (0.65 mmoles) de Me_3SnCl observándose señales de carbonilos a 1991, 1978 y 1933 cm^{-1} . El procedimiento normal de purificación produce un 0.12 g (0.19 mmoles, 30%) de un sólido amarillo verde 37. Su punto de fusión es de 75°C.

Reacción de migración del $\text{Fp}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ y su interacción con el Me_2SnCl_2 como intento de formación de un ciclo de 7 miembros.

En el sistema usualmente utilizado 0.17 g (0.36 mmoles) del reactivo fueron sometidos a tratamiento con 1.8 ml de DAL (1.008 mmoles), agitando durante una hora hasta observar el anión de litio por IR. Se adicionaron luego 23 g (0.9 mmoles) de Me_2SnCl_2 . La reacción aparentemente fué inmediata y el espectro IR mostró fundamentalmente bandas de carbonilos a 1978, 1927 cm^{-1} asignando a la formación del enlace Fe-Sn, aunque también existen otras señales. Se procedió a eliminar el disolvente, y se realizó una extracción con hexano/diclorometano (70/30). La columna en alúmina separó un producto sólido el cuál al ser caracterizado espectroscópicamente mostró nuevamente la mezcla de señales en el IR antes observadas, y en RMN de ^{29}Si una señal a -22.3 ppm, correspondiente al producto de migración doble. No fué posible conocer la naturaleza de los productos debido a la complejidad de la mezcla.

3.3.2.2.-Reacciones de migración usando como reactivo el Fp_2SnMe_2 .
Síntesis del $\text{Me}_2\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]_2$ 38

En el mismo sistema, 0.4 g (0.77 mmoles) del reactivo

disueltos en 30 ml. de THF, fueron tratados con 3 ml. (1.68 mmoles) de la solución de DAL, agitando durante treinta minutos. Luego de observar el anión de litio, se adiciona un exceso de MeI. El espectro IR mostró el corrimiento de las bandas de los carbonilos (2000, 1944 cm^{-1}). El disolvente se elimina y el residuo se extrae con 70/30 hexano/diclorometano. De la columna de alúmina se eluye una banda amarilla. El disolvente se elimina durante varias horas en la línea de vacío generando 0.24 g (0.46 mmoles, 60%) del producto 38, que es un aceite verde oscuro.

Intento de síntesis del $\text{Me}_2\text{Sn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SnMe}_3]_2$ 39

En el mismo sistema, 0.5 g (0.99 mmoles) del reactivo disueltos en 30 ml. de THF fueron tratados a 0°C con 4 ml. (2.24 mmoles) de la solución 0.56 M de DAL. La agitación se mantiene durante dos horas hasta obtener el espectro característico del anión de litio correspondiente a la doble migración del radical dimetilestaño. Se adiciona luego 0.5 g. (2.5 mmoles) de Me_3SnCl . El espectro IR muestra la formación del enlace Fe-Sn en función del desplazamiento de las bandas de los carbonilos hacia las frecuencias asignadas a aquel (1978 y 1927 cm^{-1}). Se elimina el disolvente y el procedimiento usual de purificación genera un producto sólido naranja caracterizado como una mezcla de compuestos que contiene el producto deseado, sin embargo, también se obtiene, de acuerdo a la RMN de ^{119}Sn de tal mezcla, el producto de reacción de rompimiento FpSnMe_3 . Los desplazamientos químicos obtenidos son +143.5 ppm asignado al enlace Fe-Sn del producto de migración, -8.0 ppm asignado al radical dimetilestaño que emigró y finalmente +146.5 debido al enlace Fe-Sn del producto de rompimiento antes citado.

Intento de Síntesis $\text{Fp}(\eta^5\text{-Me}_2\text{SnC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SnMe}_3$ 40

El mismo sistema, 0.6 g (1.19 mmoles) del reactivo en 30 ml. de THF

fueron sometidos a tratamiento con 2.2 ml (1.23 mmoles) de DAL a 0°C. El espectro luego de tres horas de agitación muestra señales combinadas de reactivo y anión de litio. En este punto se decide adicionar 0.25 g (1.25 mmoles) de Me₃SnCl. Se purifica el residuo mediante el procedimiento usual. El análisis espectroscópico resultante muestra una mezcla del reactivo y del producto de migración sencilla, prácticamente imposible de separar.

En la tabla X, se concentran los datos espectroscópicos de los compuestos cuyas síntesis se citaron.

TABLA X

CARACTERIZACION ESPECTROSCOPIA DE LOS PRODUCTOS DE REACCIONES DE MIGRACION SENCILLAS Y DOBLES

COMPUESTO	IRν(CO)cm ⁻¹		¹ H	¹³ C	²⁹ Si
Me ₄ Si ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₄) ₂ [Fe(CO) ₂ Me] ₂ (34)					
α	2010, 1956	(η ⁵ -C ₅ H ₄)	4.5	88.1	
			4.8	92.3	
		SiMe	0.35	-3.5	-23.2 α
		FeMe	0.1	-24.5	
		CO		216.1	
Me ₄ Si ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₄) ₂ [Fe(CO) ₂ SnMe ₃] ₂ (35)					
α	1990, 1940	(η ⁵ -C ₅ H ₄)	4.2	87.4	
			4.22	89.04	
		SiMe	0.28	-4.5	-23.2 α
		FeSnMe ₃	0.48	-2.94	
		CO		215.8	

... TABLA X

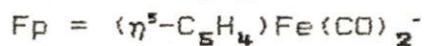
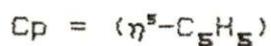
COMPUESTO	IRν(CO)cm ⁻¹		¹ H	¹³ C	²⁹ Si	
Fp(η⁵-Me₂SiMe₂SiC₅H₄)Fe(CO)₂Me (36)						
α	β	2009, 1956	(η ⁵ -C ₅ H ₅)	4.2	83.1	
		1999, 1948	(η ⁵ -C ₅ H ₄)	4.8	88.0	
				5.1	93.0	
α	β		SiMe	0.3	-2.2	+15.87 β
			SiFe		3.3	-16.26 α
			FeMe	0.1	-22.4	
			CO	218.0		
				218.0		
Fp(η⁵-Me₂SiMe₂SiC₅H₄)Fe(CO)₂SnMe₃ (37)						
α	β	2010, 1956	(η ⁵ -C ₅ H ₅)	4.12	82.7	
		1990, 1940	(η ⁵ -C ₅ H ₄)	4.15	83.06	
				4.17	86.8	
			SiMe	0.28	-3.4	+16.0 β
			SiFe		-4.8	-16.1 α
			FeSnMe ₃	0.48	-2.07	
			CO	215.3		
				215.6		
Me₂Sn(η⁵-C₅H₄)₂[Fe(CO)₂]₂ (38)						
		2010, 1955	(η ⁵ -C ₅ H ₄)	4.5	88.3	
				4.7	94.3	
			SnMe	0.1	-8.8	-8.0°
			FeMe	0.25	-22.7	
			CO	217.9		

°: RMN de ¹¹⁹Sn; Disolvente (RMN); C₆D₆; (IR); n-Hexano

...TABLA X

ANALISIS ELEMENTAL DE LOS PRODUCTOS DE REACCIONES DE MIGRACION
SENCILLA Y DOBLE ORIGINALES DE ESTE TRABAJO.

	CALCULADO		ENCONTRADO	
	%C	%H	%C	%H
34	48.1	5.37	48.23	5.23
35	36.22	4.81	36.32	4.6
36	47.12	4.99	46.98	5.07
37	39.47	5.08	39.85	4.77
38	40.73	3.99	40.23	4.08



DISCUSSION

IV.-DISCUSION

Teniendo en cuenta las diferentes etapas experimentales realizadas en esta tesis, se desarrollará a continuación la discusión pertinente de los resultados obtenidos apoyando ésta en los estudios espectroscópicos efectuados. Con fines prácticos, la discusión se presentará de acuerdo a cada sección experimental efectuada, estableciendo desde luego aquellos aspectos que requieran correlacionarse.

4.1.-Reacciones de migración de oligosilanos.

El tratamiento químico de los diferentes complejos hierro-sililo 1-9 con n-BuLi a -78°C , da como resultado la migración completa del radical sililo al anillo ciclopentadienilo, sin ninguna evidencia de tener productos de un posible rompimiento del esqueleto del oligosilanos. En principio se trata entonces de una migración total del grupo sililo del centro metálico (Fe) hacia otro ligante lo que da origen a una transformación sencilla en la cuál el radical oligosilano cambia de ambiente químico. El mecanismo de la migración es el propuesto por Berryhill en cuanto a un rearrreglo tipo Brook (62).

Son aspectos dignos de mencionarse; las condiciones en que se lleva a cabo la migración requieren de la adición de exceso de n-BuLi, ya que la adición de un equivalente conduce a reacciones incompletas. La figura 11 ilustra un espectro IR de la región de los carbonilos en los sistemas hierro-silicio, motivo de la experimentación y discusión. El primer espectro A muestra un par de bandas que corresponden al compuesto después del tratamiento (2010 y 1956 cm^{-1}). En el segundo espectro B los dos pares de bandas pertenecen al producto (2010 y 1956 cm^{-1}) y al reactivo (2000 y 1944 cm^{-1}), en el caso de una reacción incompleta por deficiencia de n-BuLi. En esta sección experimental, la espectroscopía de IR fué utilizada

para obtener espectros al inicio y al final de la reacción y así evaluar la pureza del compuesto obtenido, luego de su purificación, más no durante la reacción. Con ello, los tiempos de agitación fueron normalmente largos para asegurar la migración completa. El desplazamiento de las bandas de los carbonilos en el IR de reactivos a productos es de aproximadamente 10 cm^{-1} .

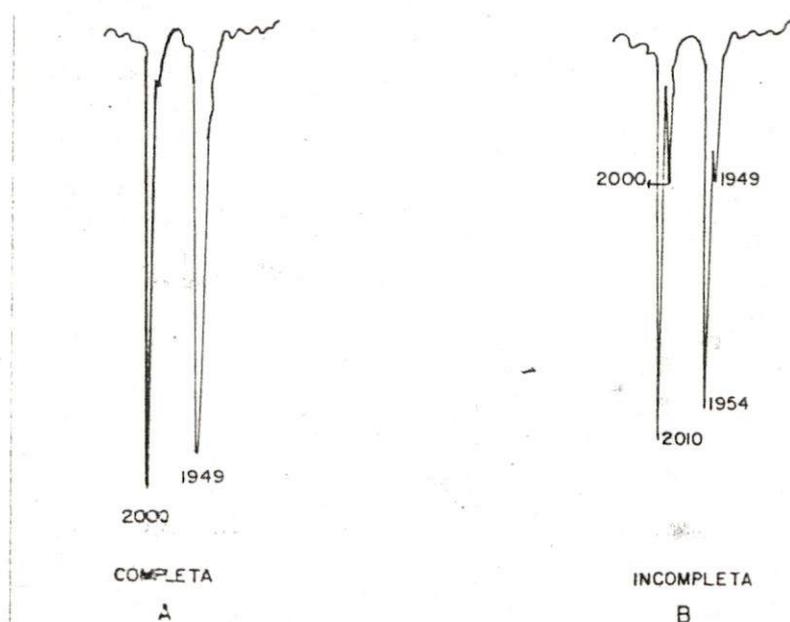


Fig. 11. Espectros IR de reacciones de migración completa e incompleta.

La observación de la especie iónica en etapas subsecuentes mediante espectros IR obtenidos durante la reacción, fué vital en la obtención de mejores resultados. En la figura 12 se muestra un espectro de IR típico de una especie iónica durante su tratamiento con $n\text{-BuLi}$. Los radicales $\phi_3\text{SiSiMe}_2^-$ y $\phi_3\text{GeSiMe}_2^-$ manifestaron diferencia en cuanto a facilidad de migración; de acuerdo a la estructura de rayos-X del complejo $\text{FpSiMe}_2\text{Si}\phi_3$, su distancia Fe-Si es significativamente más grande que en el caso del complejo $\text{FpSiMe}_2\text{Si}\phi_3$ (2.346 contra 2.328 Å) (29 y 30), esto aparentemente se debe a la mayor capacidad electrodonadora del complejo germilsililo. Esto explica el porqué durante la experimentación se

observaron en muchas ocasiones reacciones incompletas, debido a la menor aptitud de emigrar de este radical. El análisis elemental de este compuesto presentó problemas en su obtención siendo lo antes citado una de las principales razones. Aunado a lo anterior el hecho de que durante la reacción de formación del reactivo, se pueden acarrear impurezas debido al rompimiento del enlace Ge-Si durante la reacción de cloración descrita en la secuencia 6a de la figura 6 presentada en la página 60.

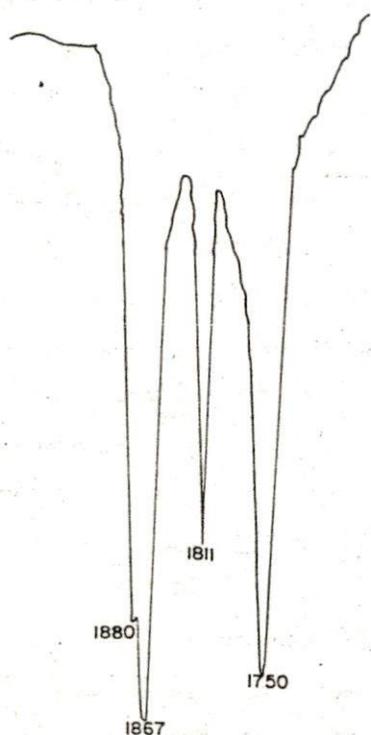


Fig. 12.-Espectro IR típico de una especie iónica observada durante una reacción de migración.

En relación con la espectroscopía IR, en las tabla V y VI se muestran las frecuencias de vibración de los carbonilos en cm^{-1} de los diferentes complejos estudiados antes y después de la migración o tratamiento básico, donde el desplazamiento de las bandas, luego de la reacción de metilación de la especie iónica intermedia, es independiente del radical unido al hierro y por tanto ha cambiado de ambiente químico.

En cuanto a los datos proporcionados por RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si estos se concentran tal como se indicó, en la tabla V para los reactivos y en la tabla VI para los productos. En ésta última, se presentan los análisis elementales de los compuestos originales obtenidos en la presenta sección. Enfocaremos la discusión a la RMN de ^{29}Si , para lo cual haremos uso de las tablas XI, XII y XIII. En la Tabla XI se muestran los desplazamientos químicos de los reactivos hierro-silil 1-9 respecto a sus correspondientes productos de migración 10-18 considerando los desplazamientos químicos con respecto al átomo silicio α , β ó γ según se vaya alejando éste del centro de coordinación vía el metal ó el anillo ciclopentadienilo, esto es antes ó después de la reacción de migración.

TABLA XI
RMN DE ^{29}Si DE OLIGOSILANOS METILADOS Y SUS PRODUCTOS
DE MIGRACION

COMPUESTO	α	β	γ
FpSiMe_3 (1)	+41.3		
$(\eta^5\text{-Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ (10)	- 4.1		
FpSi_2Me_5 (2)	+17.0	-11.3	
$(\eta^5\text{-Me}_5\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ (11)	-22.6	-19.0	

COMPUESTO	α	β	γ
FpSi ₃ Me ₇ (3)	+21.1	-36.5	-15.1
(η^5 -Me ₇ Si ₃ C ₅ H ₄)Fe(CO) ₂ Me (12)	-19.6	-48.1	-15.1
FpSiMe(SiMe ₃) ₂ (4)	-8.2	-23.4	
[η^5 -(Me ₃ Si) ₂ MeSiC ₅ H ₄]Fe(CO) ₂ Me (13)	-48.2	-15.7	
FpSiMe ₂ Si ϕ ₃ (5)	+16.5	-15.4	
(η^5 - ϕ ₃ SiMe ₂ C ₅ H ₄)Fe(CO) ₂ Me (14)	-21.5	-22.5	
FpSi ϕ ₃ (6)	+33.1		
(η^5 - ϕ ₃ SiC ₅ H ₄)Fe(CO) ₂ Me (15)	-16.2		
FpSiMe ϕ ₂ (7)	+35.6		
(η^5 - ϕ ₂ MeSiC ₅ H ₄)Fe(CO) ₂ Me (16)	-12.2		
FpSiMe ₂ ϕ (8)	+36.2		
(η^5 -Me ₂ ϕ SiC ₅ H ₄)Fe(CO) ₂ Me (17)	-9.3		
FpSiMe ₂ Ge ϕ ₃ (9)	+27.3		
(η^5 - ϕ ₃ GeSiMe ₂ C ₅ H ₄)Fe(CO) ₂ Me (18)	-15.7		

En la tabla XII, se muestran datos que serán de gran utilidad en la obtención de los valores de $\Delta\delta$ que se ilustran en la tabla XIII.

Tales datos se refieren a los desplazamientos químicos en RMN de ^{29}Si de mono y oligosilanos metilados que contienen de 1 a 3 átomos de silicio en la cadena. Se incluyen también valores de δ en el disilano $\phi_3\text{SiSiMe}_3$ y $\phi_3\text{GeSiMe}_3$ con los que se obtiene la información completa para $\Delta\delta$ en los complejos estudiados, ya que se puede comparar el efecto que ocasiona el cambio primero, de un radical $-\text{CH}_3$ por un Fp , y luego el que provoca la reacción de migración.

TABLA XII
RMN DE ^{29}Si DE MONO Y OLIGOSILANOS METILADOS

COMPUESTO	α	β	γ
MeSiMe_3	0		
$\text{MeSiMe}_2\text{SiMe}_3$	-19.6	-19.6	
$\text{MeSiMe}_2\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$	-15.9	-48.5	-15.9
$\text{MeSiMe}(\text{SiMe}_3)_2$	-48.5	-15.9	
$\phi_3\text{SiSiMe}_3$	-20.4	-18.4	
$\text{MeSi}\phi_3$	-12.0		
$\text{Me}_2\text{Si}\phi_2$	-8.19		
$\text{Me}_3\text{Si}\phi$	-4.5		
$\phi_3\text{GeSiMe}_3$	-20.4		

La tabla XIII que a continuación se muestra, presenta los valores de $\Delta\delta$ que nos sirve para obtener conclusiones sobre el efecto que tiene sobre el desplazamiento químico de los átomos de silicio, el cambio de ambiente químico.

TABLA XIII
 $\Delta\delta$ (RMN DE ^{29}Si) DE OLIGOSILANOS METILADOS, REACTIVOS Y SUS
 PRODUCTOS DE MIGRACION

	$\delta(\text{FpSi}_n) - \delta(\text{MeSi}_n)$			$\delta(\text{Si}_n\text{FpMe}) - \delta(\text{Si}_n\text{Me})$		
	α	β	γ	α	β	γ
1 y 10	+41.3			-4.1		
2 y 11	+36.5	+8.3		-3.0	+0.4	
3 y 12	+37.1	+12.0	+0.8	-3.7	+0.4	+0.8
4 y 13	+40.3	+ 7.5		+0.3	+0.2	
5 y 14	+36.9	+ 3.0		-1.1	-4.1	
6 y 15	+45.1			-4.02		
7 y 16	+43.7			-4.01		
8 y 17	+40.7			-4.08		
9 y 18	+47.7			+4.7		

Del análisis de los datos se pueden extraer las siguientes conclusiones; mientras que las $\Delta\delta$ para el átomo de silicio α unidos directamente a la esfera de coordinación del metal vía el átomo metálico son grandes y positivas (+36 a +41 ppm en promedio), las de los que están unidos directamente vía el ciclopentadienilo son pequeños y negativos (entre -3 y -4 ppm en promedio). El átomo de silicio β , se desplaza aproximadamente +11 ppm en los complejos unidos al metal, pero es casi inafectado (+0.4 ppm), en los productos de migración. En ambos casos, los átomos de silicio γ son esencialmente inafectados por el proceso de coordinación sea de que se encuentren unidos al metal o al ciclopentadienilo.

Esta interpretación de resultados será tomada en cuenta al discutir posteriormente los estudios de obtención de tiempos de relajamiento y mecanismos que contribuyen a estos, para los oligosilanos aquí estudiados.

Los resultados obtenidos por espectroscopía Uv-v se muestran en la

tabla XIV, también con la misma comparación de los sistemas (Fe-Si_n) vs (Si_nC₅H₄) y presentan una tendencia similar a los estudios efectuados con permetilpolisilanos, hasta de 20 átomos de silicio (BS) en los cuáles a medida que aumenta el número de átomos en la cadena, el valor de la longitud de onda de absorción se incrementa. En el caso particular de los oligosilanos metilados estudiados en este trabajo, la longitud de onda sigue esta tendencia, tal como se observa para Fe-Si_n (n= 1+3). Sin embargo, en el producto de migración, el valor de las absorciones se mantiene prácticamente constante, lo que equivaldría a que el cambio de ambiente químico origina cierta estabilidad del sistema a la radiación UV.

TABLA XIV
DATOS DE UV-VISIBLE DE REACTIVOS OLIGOSILANOS METILADOS Y
SUS PRODUCTOS DE REACCION DE MIGRACION (nm)^o

	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}_n\text{R}$	→	$(\eta^5\text{-RSi}_n\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$
Si ₁	320, 268		347, 269
Si ₂	327, 283		350, 269
Si ₃	330, 288		350, 273

^o; n-Hexano

Con el fin de ilustrar una reacción típica de migración, las figuras 13, 14 y 15 serán útiles para mostrar secuencias de espectros de RMN de ¹H, ²⁹Si y ¹³C de una reacción de migración específica. Se recurre al complejo $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ como ejemplo, aclarando que en los complejos restantes que presentaron migración, los patrones de caracterización son muy similares.

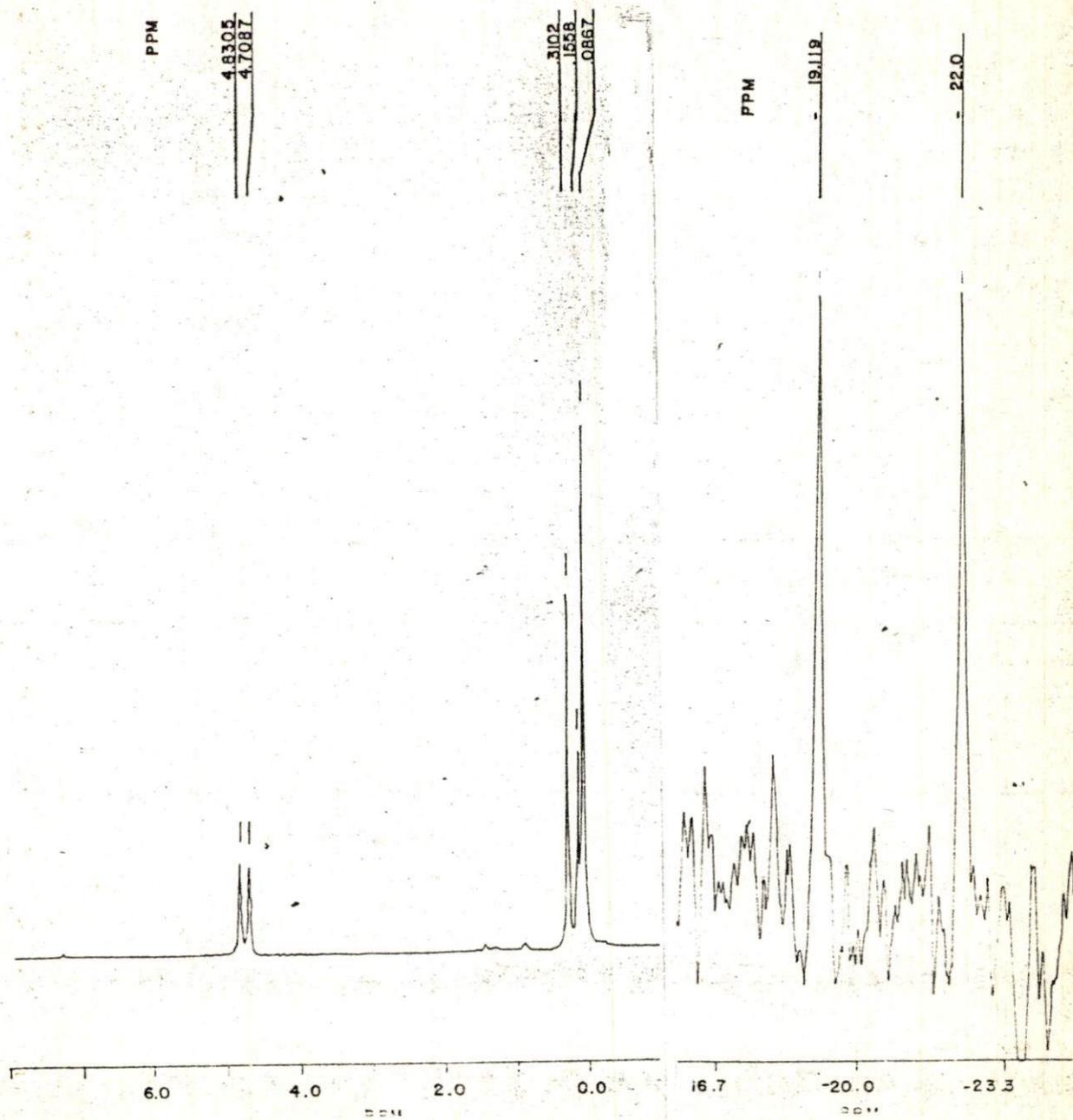


Fig.14 .Espectro RMN de ^1H y ^{29}Si del $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$.

REGION DE Cp SUSTITUIDOS
RMN ¹H

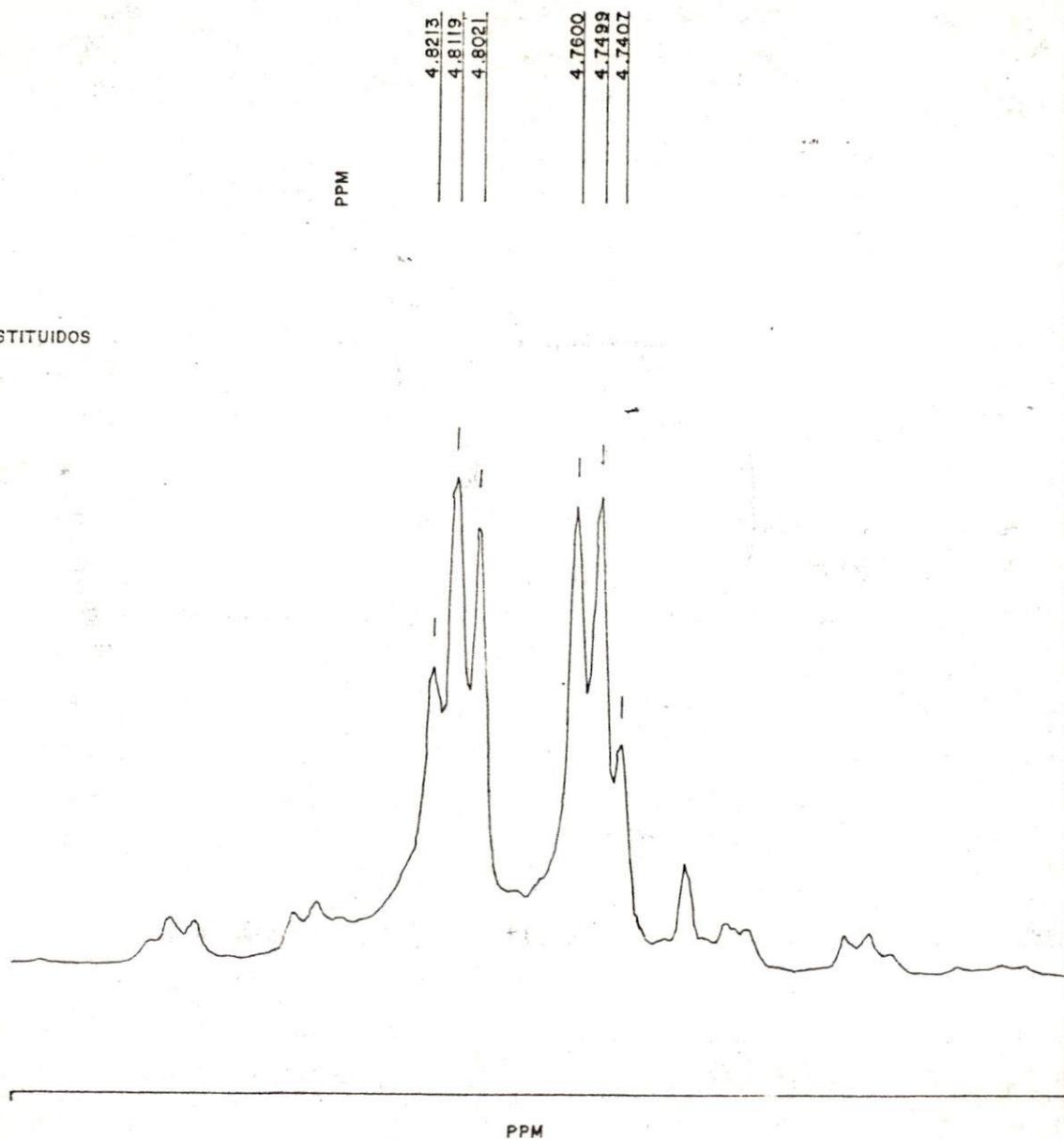


Fig.14 .Espectro RMN de ¹H. Región de ciclopentadienilo sustituido.

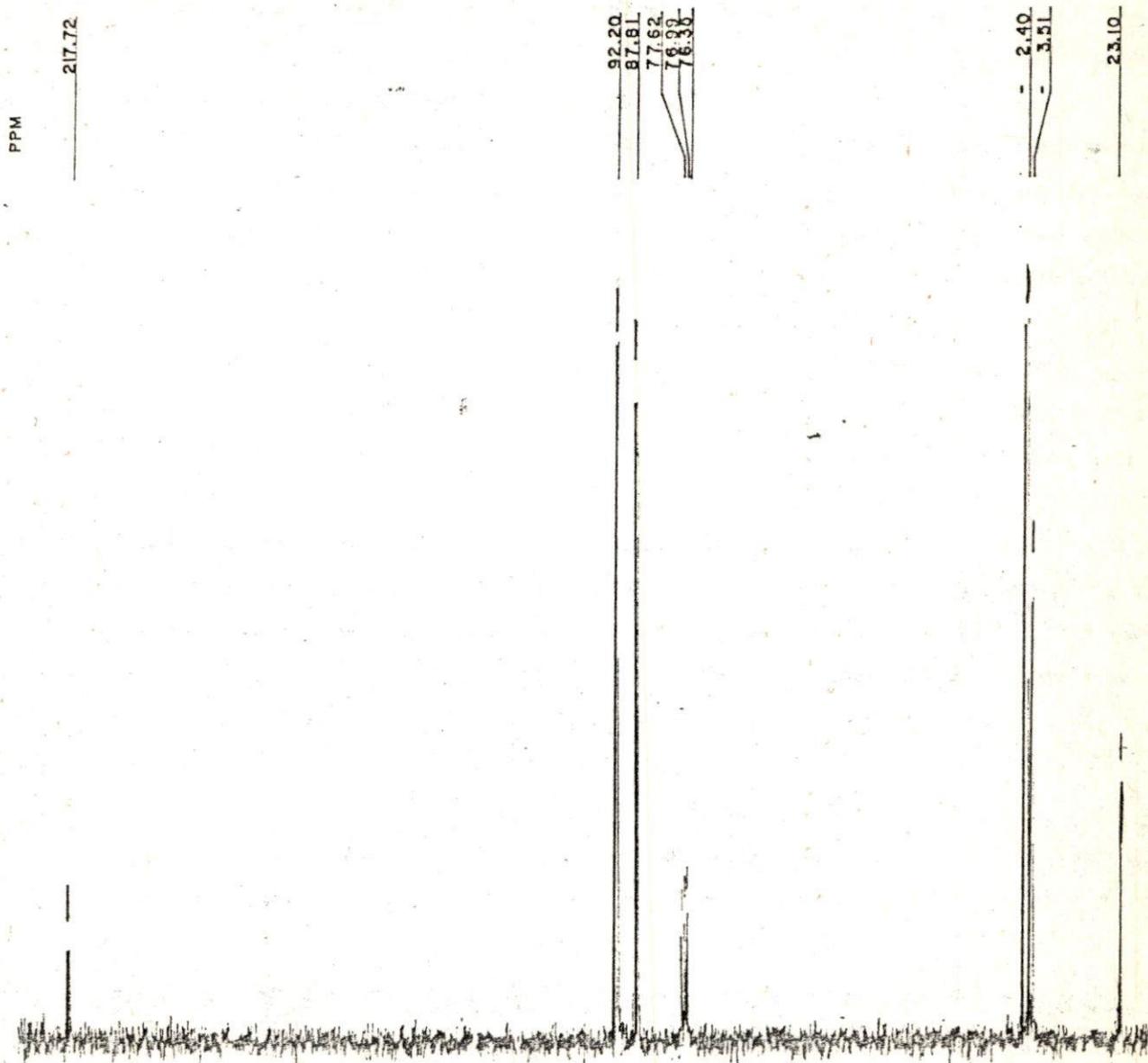


Fig. 15. Espectro RMN de ^{13}C del $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$

Dentro de la sección experimental, se describieron otros tipos de síntesis en relación con propiedades de los sistemas estudiados. Tal fué el caso de la reacción de verificación de un producto de migración, la reacción fotoquímica de un producto de migración y las reacciones de competencia entre diferentes radicales sililo. En el orden citado discutiremos lo anterior empleando algunos espectros.

La verificación de alguno de los productos de migración, fué considerada como una etapa sintética importante. Para ello la ruta elegida fué sintetizar un derivado que tuviese ya el anillo ciclopentadienilo sustituido. El derivado seleccionado fué el difenilmetilsililciclopentadieno $\phi_2\text{MeSi}(\text{C}_5\text{H}_4)$, el cual fué preparado por reacción entre el difenilmetilclorosilano con sodio ciclopentadieno en THF de acuerdo a procedimientos ya establecidos. La ruta sintética completa se representa en la página . La reacción mostró de acuerdo a la caracterización espectroscópica del producto, la obtención del mismo producto que el descrito por la ruta de la reacción de migración. El compuesto fué el $(\eta^5\text{-}\phi_2\text{MeSiC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$. La figura 16 presenta un espectro IR del anión de litio obtenido en las dos diferentes etapas de que constó la síntesis del compuesto.

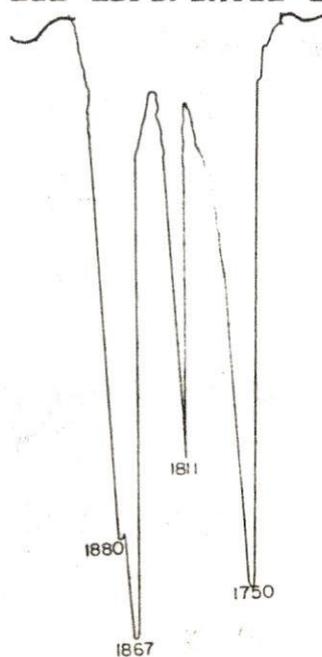


Fig. 16. Espectro IR del anión obtenido en las dos rutas de obtención del $\phi_2\text{MeSi}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$.

Con el fin de conocer algunas propiedades de los complejos obtenidos por la reacción de migración con $n\text{-BuLi}$, se escogió la reacción fotoquímica del disilano $(\eta^5\text{-Me}_5\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$, tomando en cuenta que los sistemas FpSi_2R , son térmicamente estables, pero extremadamente lábiles a reacción fotoquímica con respecto a la de oligomerización (ver sección 2.1.7). De acuerdo a la caracterización espectroscópica, no existió evidencia del proceso de oligomerización observado para los complejos donde el silicio se une directamente al átomo metálico. La irradiación en presencia de trifenilfosfina produce el complejo monocarbonílico sustituido con trifenilfosfina, manteniendo intacta la cadena de silano unida al ciclopentadienilo tal como se ilustra en la figura 17 ;

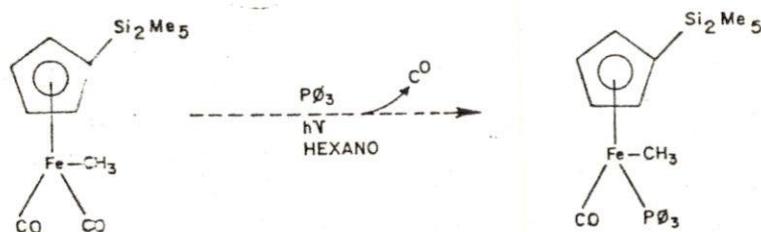


Fig. 17. Reacción fotoquímica del producto de migración



lo anterior, del análisis espectroscópico de RMN de ^{29}Si , en donde los desplazamientos químicos reactivo, esto es -19.16 y -21.6 ppm respectivamente, muestran ser muy parecidos a los del reactivo. La espectroscopía en el IR indicó una sola banda de carbonilos a 1920 cm^{-1} , con presencia de dímero.

Se obtuvo también la RMN de ^{31}P que mostró una señal a 100.80 ppm que se asigna al producto y una más a 10.92 ppm asignada a trifenilfosfina que no reaccionó, y que fué difícil de separar. La figura 18 muestra los espectros que se indican.

La diferencia mostrada entre los oligosilanos unidos a hierro con respecto al producto de migración muestra un aparente cambio en propiedades en función del diferente ambiente químico; de una

posición donde sea lábil (enlace $\text{Si}_n\text{-Fe}$), a otro donde sea estable (enlace $\text{Si}_n\text{C}_5\text{H}_4$).

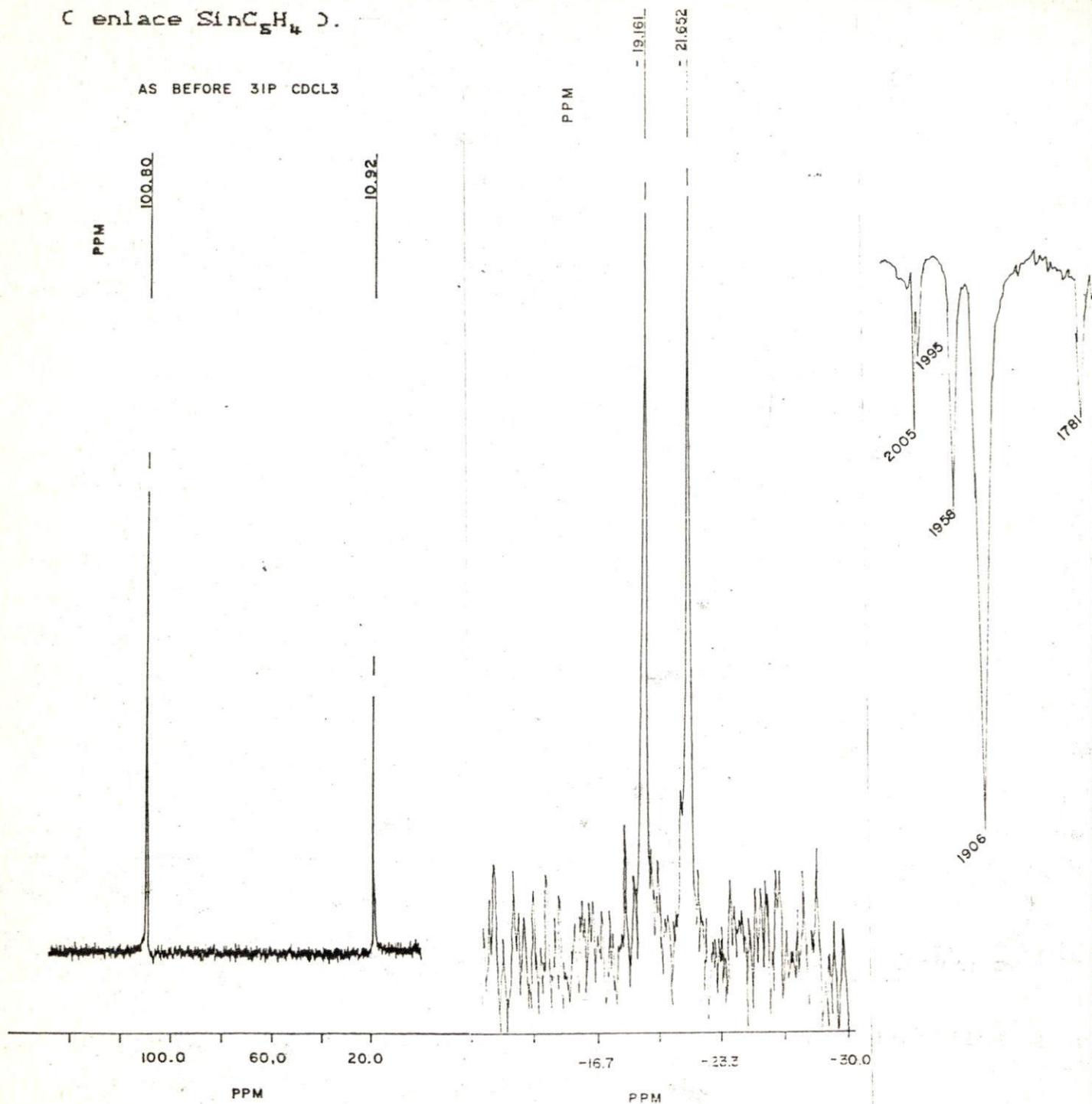
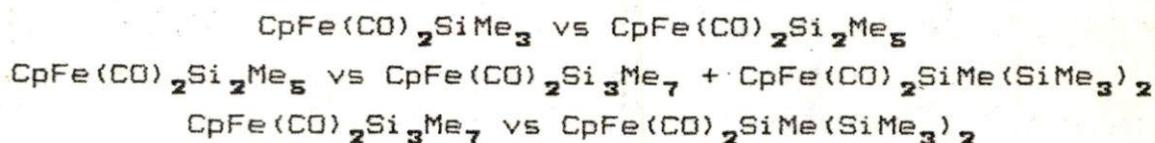


Fig. 18. Secuencia de espectros de RMN de ^{31}P , ^{29}Si e IR del producto de reacción fotoquímica.

Con el fin de observar si alguno de los radicales sililo tenía una mayor habilidad migratoria, se programaron diversos experimentos que fueron denominados reacciones de competencia, donde dos de los silanos se hacen reaccionar con una cantidad menor a la estequiométrica de n-BuLi para observar por espectroscopía IR y principalmente por RMN de ^{13}C el desplazamiento químico de los radicales metilo. Algunas de las reacciones efectuadas fueron;



Varias de las reacciones se realizaron usando la mezcla de isómeros 3 y 4, que como se ha indicado antes, se obtiene al clorar el octametiltrisilano con tricloruro de aluminio y cloruro de acetilo. En la sección 3.1.2, se describió una reacción de competencia entre el disilano 2 y la mezcla de los isómeros arriba citados. De los datos espectroscópicos cualitativos por RMN de ^{13}C se puede concluir, del análisis de la región de los metilos que las señales presentes corresponden al isómero 4 que emigró totalmente (-1.007, -1.0406 ppm), luego, el disilano 2 que emigró parcialmente (-2.327, -3.432 ppm), ya que aún aparecen señales del disilano 2 inicial (3.32 y -0.479 ppm), y finalmente aunque con habilidad similar a la de 2, el trisilano lineal 3 que emigró (-2.62, -6.62, -9.85 ppm) y finalmente señales del mismo 3 sin emigrar (5.02, 1.226, -4.273). Se concluye de aquí que la habilidad de los radicales para emigrar está en el orden; 4 > 3 > 2.

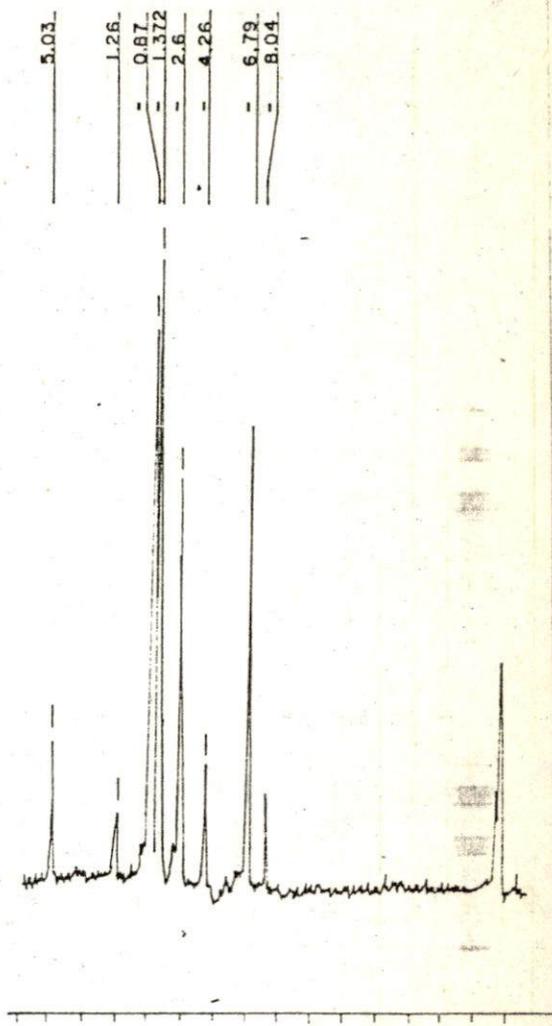
Un análisis similar se presenta en la figura 19 para el caso de la reacción entre 3 y 4. De acuerdo al espectro cualitativo de ^{13}C antes de la reacción de migración, se observan cinco señales referidas a los metilos de los silanos mencionados, tres para 3 (5.03, 1.26 y -4.26 ppm); y dos para 4 (-1.04, -3.64 ppm). Luego de la reacción se observan ocho señales, que de acuerdo al análisis, tres pertenecen a 3 que no emigró (nuevamente 5.03, 1.26 y 4.26), tres a 3 que emigró (-2.6, -6.79, -8.04) y dos a 4

totalmente emigrado (-0.87 y -1.372). De aquí se concluye que el orden se puede establecer como; $4 > 3$.

Para la reacción de competencia entre 1 y 2, el espectro de ^{13}C muestra también que la región de los metilos, es indicativa de una reacción de migración más favorable cualitativamente para 2 sobre 1. Las señales corresponden a 1 sin emigrar (7.6), 2 sin emigrar (3.32, -0.47) y 2 que emigró (-2.3 y 3.41). La señal de 1 rearrreglado debería aparecer a -0.56 ppm lo que no sucede o es muy débil y no es detectada en el espectro, ya que las señales del ciclopentadienilo sustituido si estan presentes.

Se podría afirmar en principio, que en las diferentes aptitudes para emigrar de los distintos radicales, intervienen varios factores: En los oligosilanos metilados, un efecto de tipo estérico es muy importante.

Otro factor más, que se puede analizar desde el punto de vista de los oligosilanos metilados, es la acidez de los protones del anillo ciclopentadienilo, lo que origina una rápida remoción de estos. Con el antecedente de la medición de la acidez para el sistema del tipo $\text{Fp}\phi$ y $\text{FpCH}_2\phi$ usando $n\text{-BuLi}$ reportada por un grupo ruso (69 a y b) ellos citan el cálculo de pK_a de los hidrógenos de los fenilos, el que es de 30 para el primer compuesto y 29 para el segundo. Berryhill ha sugerido que el valor estimado para los hidrógenos del compuesto FpSiMe_3 debe estar en el orden citado o aun mayor debido a la observación casi inmediata del anión producto de la migración FpLi^+ cuando se hace la reacción con $n\text{-BuLi}$. Una manera de determinar el grado de acidez para el caso de los compuestos estudiados, fué obtener los desplazamientos químicos muy precisos en cloroformo deuterado por RMN de ^1H y observar si para una serie de oligosilanos metilados existía un desplazamiento que nos señalase alguna evidencia sobre la habilidad de emigrar de los distintos radicales.



MEZCLA DE REACTIVOS $Si_3 + Si(Si_2)$
RMN ^{13}C

ESPECTRO RMN ^{13}C
(REGION DE METILOS LUEGO DE REACCION
DE COMPETENCIA)

Fig. 19. Mezcla de reactivos $Si_3 + Si(Si_2)$. Espectro RMN de ^{13}C de la región de los metilos.

La tabla XV presenta los resultados, y como se observa el desplazamiento indica una mayor acidez en los protones del ciclopentadienilo al hacerse más larga la cadena, aunque también cuando el grupo sea más voluminoso (isómero 4 o Si₆ cíclico).

De los compuestos de la tabla XV A, B, C y D fueron estudiados con éxito en ésta tesis. El compuesto G fué un resultado obtenido con el grupo de investigación con el cuál se colaboró en El Paso Texas. (80). Lo interesante de esta discusión, es que la predicción de la mayor habilidad de migración de unos radicales sobre otros en función de la acidez protónica, es coincidente con lo obtenido experimentalmente. En la tabla XV, los resultados para (η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂Si_nR serán:

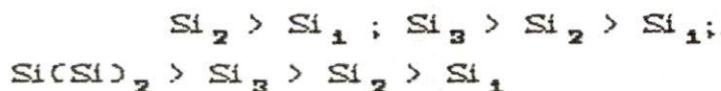


TABLA XV
DESPLAZAMIENTOS QUIMICOS DEL (η⁵-C₅H₅) EN DIVERSOS OLIGOSILANOS METILADOS DEL TIPO (η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂Si_nR EN RMN DE ¹H

-R	(η ⁵ -C ₅ H ₅) ppm
A Me ₃ Si	4.02
B Me ₅ Si ₂	4.13
C Me ₇ Si ₃	4.18
D Me ₉ Si ₄	4.20
E Me ₁₁ Si ₅	4.21
F (Me ₃ Si) ₂ MeSi	4.23
G (Me ₃ Si) ₃ Si	4.29
H (Me ₂ Si) ₆	4.31

Disolvente ; CDCl₃

4.2.- Reacciones de migración de complejos de hierro y tungsteno de derivados alquílicos y arílicos de elementos del grupo 14.

La extensión del estudio de las reacciones de migración a otros derivados del grupo 14 en sistemas que tienen en común la unión con el metal de transición (Fe ó W) basa gran parte de su interpretación en la espectroscopía de IR, sobre la cuál enfocaremos parte importante de esta discusión. En la observación de las especies iónicas se manifiesta en primer lugar la reactividad del complejo metálico inicial frente al n-BuLi. No observar bandas de los carbonilos correspondientes al reactivo es la mejor evidencia de que la reacción se ha efectuado. Sin embargo, en comparación con las reacciones discutidas en la sección 4.1 donde todos los radicales emigran intactos al anillo, en las que ahora se discuten existen varias excepciones.

De los resultados obtenidos, se consideró que esta etapa experimental se denominase reacciones de tratamiento con n-BuLi, puesto que como se discutirá, fueron varios los efectos producidos por este agente reductor en su interacción con los diferentes complejos.

En esta etapa de la investigación, la espectroscopía de IR fué de vital importancia en el seguimiento de las reacciones.

Por tanto espectros de IR antes de iniciar la reacción, durante la reacción y al final de ésta, así como en la purificación, se efectuaron rutinariamente, usando celdas de cloruro de sodio la que se purga con nitrógeno en el momento de introducir la muestra. Esta operación requiere de gran cuidado, puesto que al ser las especies iónicas altamente sensibles a la humedad y al oxígeno se transforman rápidamente bien al dímero inicial o, al hidruro, de acuerdo a la figura 20:

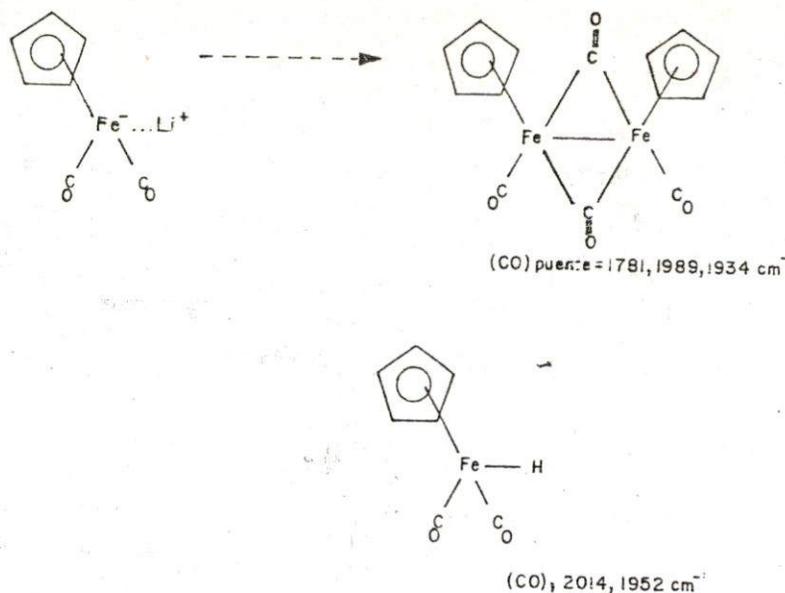


Fig. 20. Reacciones de descomposición al aire del anión de litio

Estas situaciones deben tomarse en cuenta durante la toma de espectros, ya que el resultado erróneo de un espectro es un problema de tipo técnico, donde la limpieza de la celda, de las jeringas y el carácter anhidro del sistema en general, es fundamental para el éxito de la operación.

El fundamento de la espectroscopia IR de los carbonilos metálicos de hierro y de otros elementos de transición ha sido discutido previamente. En base a ello, citaremos entonces que las frecuencias de vibración del CO en cm^{-1} en THF, cuando el catión es litio, se pueden presentar dos tipos de interacciones en el equilibrio (76 a,b);

a) interacción metal-metal, b) a través de un carbonilo, tal como se muestra en la figura 21:

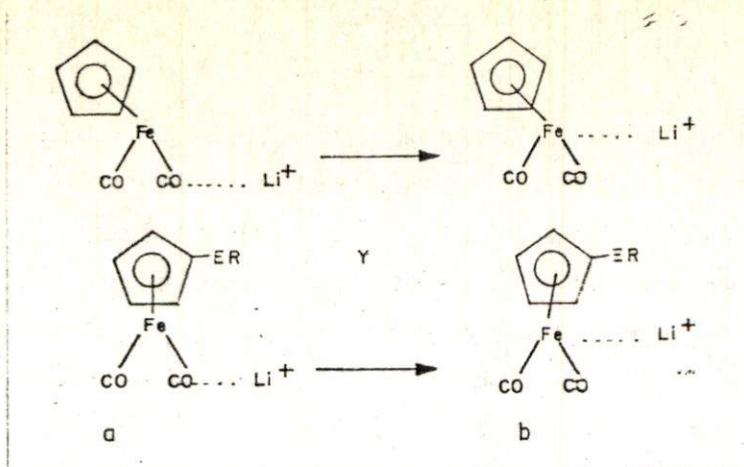


Fig. 21. Tipos de interacción presentes en las especies iónicas de litio

Una mezcla de estas dos especies es lo que se observa en el espectro IR en la reacción de migración, donde la intensidad de las bandas de una u otra ha sido interpretada como una mayor o menor influencia de cada tipo de par iónico en la reacción, teniendo en cuenta que el equilibrio se puede desplazar durante el tratamiento con el agente reductor. El espectro observado por tanto, corresponde a las bandas de los dos tipos (1880, 1867, 1811, 1750 cm^{-1}). La interacción con yoduro de metilo, que es el mismo reactivo usado en etapas previas como agente de metilación de la especie iónica formada, las bandas se desplazan a frecuencias mayores debido a la formación del enlace Fe-C.

De la espectroscopía IR obtendremos la explicación, si consideramos que está bien establecido que el anión de litio en realidad co-existe como varias especies en equilibrio dinámico. En la interacción litio-oxígeno del carbonilo, la fuerza de ésta, se manifiesta en la igual proporción de la intensidad de las bandas (1867, 1750 y 1880, 1811 cm^{-1}) correspondiendo estas últimas bandas al anión de litio donde se presenta la interacción metal-metal (hierro-litio). Entonces, al presentarse el caso de la reacción de migración, es evidente que no se esperen desplazamientos importantes en las bandas de los carbonilos, ya que en el anión que se obtiene, la interacción es similar, con la diferencia de tener el radical

del elemento del grupo 14 (si la reacción de migración es positiva) colocado en el anillo ciclopentadienilo. Por lo tanto, las frecuencias de vibración debido a los carbonilos en la especie iónica que se observa en los espectros IR durante el tratamiento con n-BuLi son respectivamente las mismas que las reportadas para los aniones de litio por Nitay y Rosenblum (76b) en relación con las antes citadas por Pannell et al (76 a).

Concretamente nos referimos a las especies cuyos espectros se muestran en las figuras 22 y 23.

En la figura 22, las señales son de igual intensidad lo que indicaría que las especies están en la misma proporción.

En la 23 sin embargo, la intensidad de las bandas a 1867 y 1750 cm^{-1} es mayor que la de las bandas a 1880 y 1811 cm^{-1} ; por lo que dicha disminución de la intensidad de las bandas se puede interpretar como el debilitamiento de la interacción metal-metal, por efecto de la diferencia en el ambiente químico que proporciona el anión sustituido. En ambos casos, se ilustra lo que ocurre en la reacción en THF antes de la interacción con n-BuLi, la formación de la especie iónica y la metilación.

Esta última etapa es definitiva para la verificación de la reacción de migración. Por tanto, al presentarse las bandas en igual intensidad, no habrá deprotonación del anillo, conduciendo esto a la obtención de un anión de litio del tipo mostrado en la figura 22 y con ello a un rompimiento en el enlace entre el centro metálico y el elemento del grupo 14 unido a radicales alquílicos o arílicos y a una metilación del anión, que será estabilizado por formación del enlace Fe-C ó W-C, según el caso, y con ello el desplazamiento de las bandas de los carbonilos a frecuencias más altas (2005, 1945 cm^{-1} en THF y 2015, 1955 cm^{-1} en hexano).

Si hay diferencia en las intensidades, se considera que por lo general hay deprotonación en el anillo, dando lugar a una reacción de migración y a la obtención del anión de litio del tipo mostrado en la figura 23, con el radical sustituido en el anillo. La

metilación conduce también a un desplazamiento en las bandas de los carbonilos pero a frecuencias menores que en el caso anterior (1999, 1941 cm^{-1} en THF y 2010, 1950 cm^{-1} en hexano). De aquí que entonces se hayan catalogado las reacciones de tratamiento con $n\text{-BuLi}$ como de dos tipos: "migración y rompimiento".

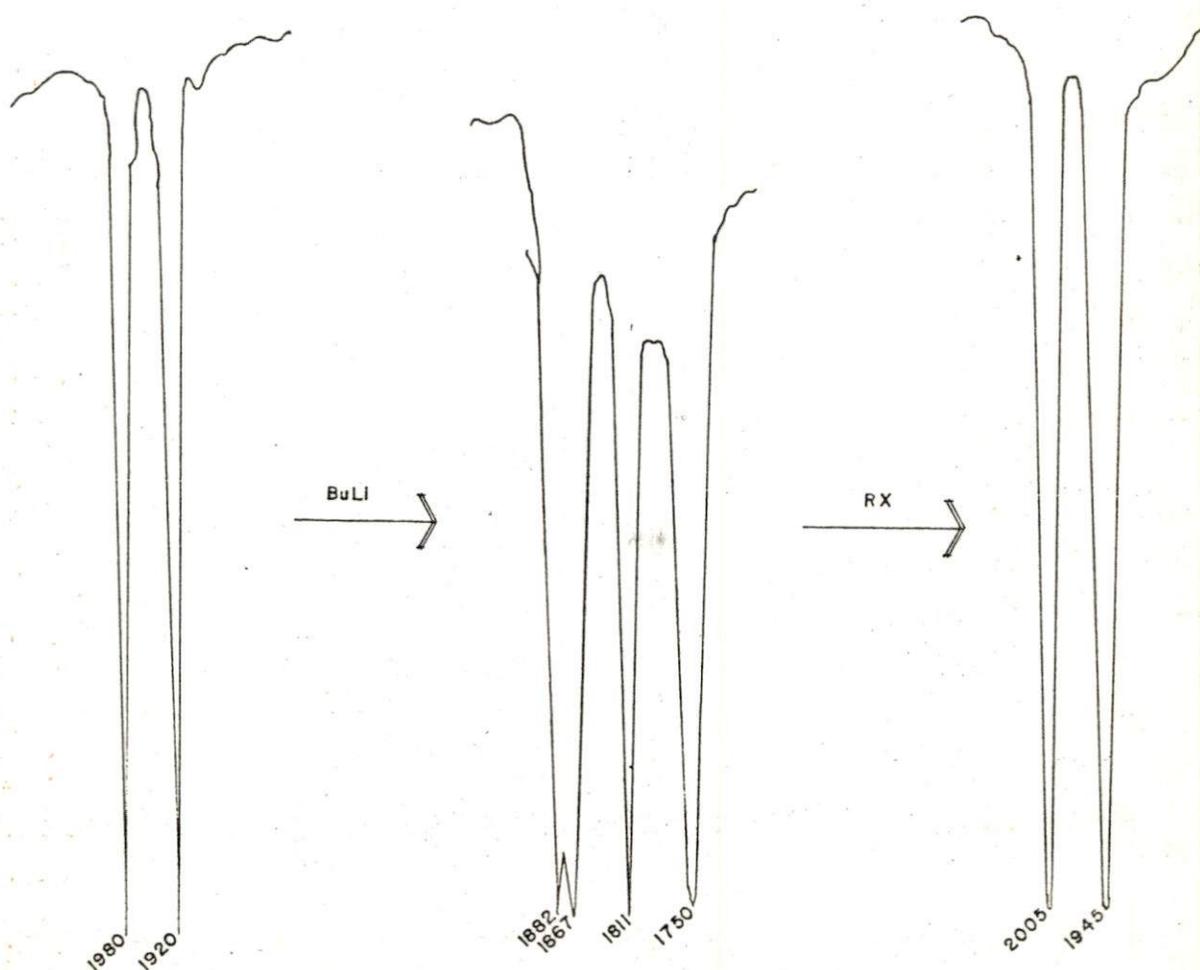


Fig. 22. Secuencias de espectros de IR en THF de la reacción $\text{FpSnMe}_3 + n\text{-BuLi}$. Reacción de rompimiento

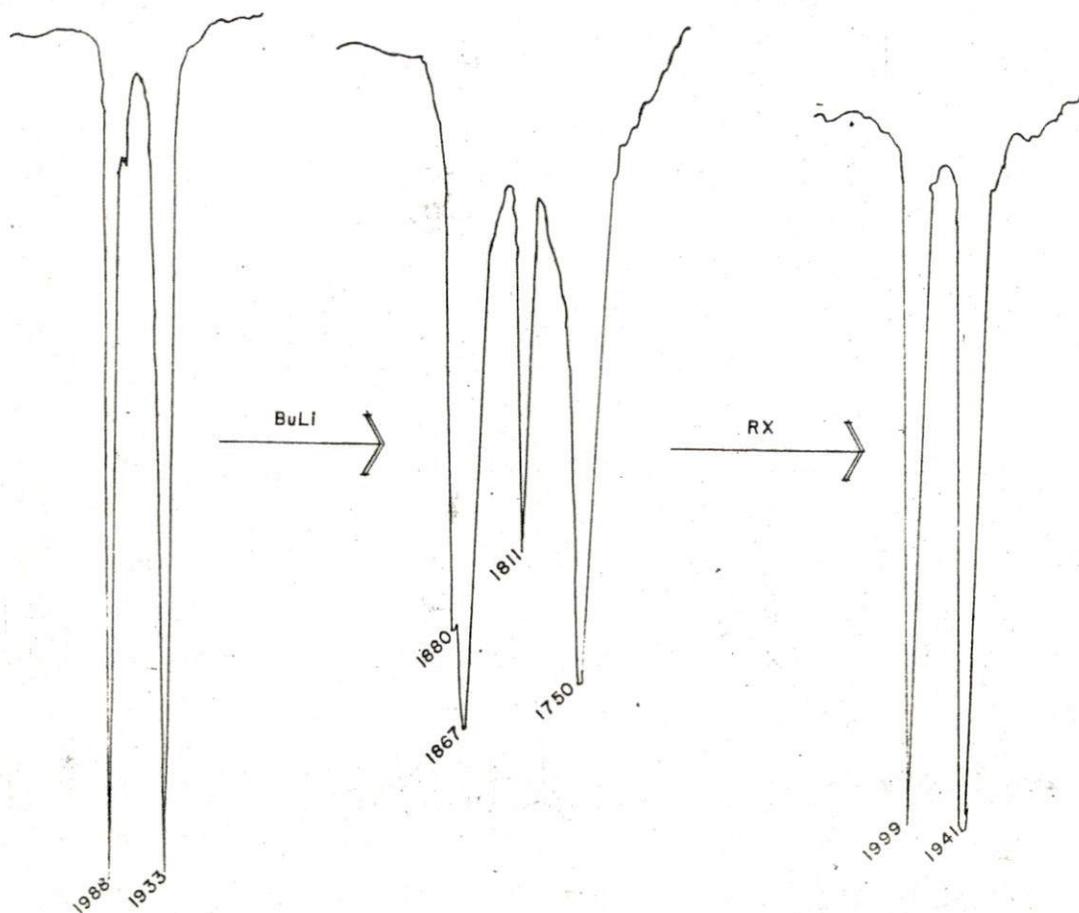


Fig. 23. Secuencia de espectros de IR en THF de la reacción $FpGeMe_3 + n-BuLi$. Reacción de Migración.

Los espectros de IR, similares para los sistemas con tungsteno, donde se presentan también éstas situaciones, son ilustrados en la figura 24.

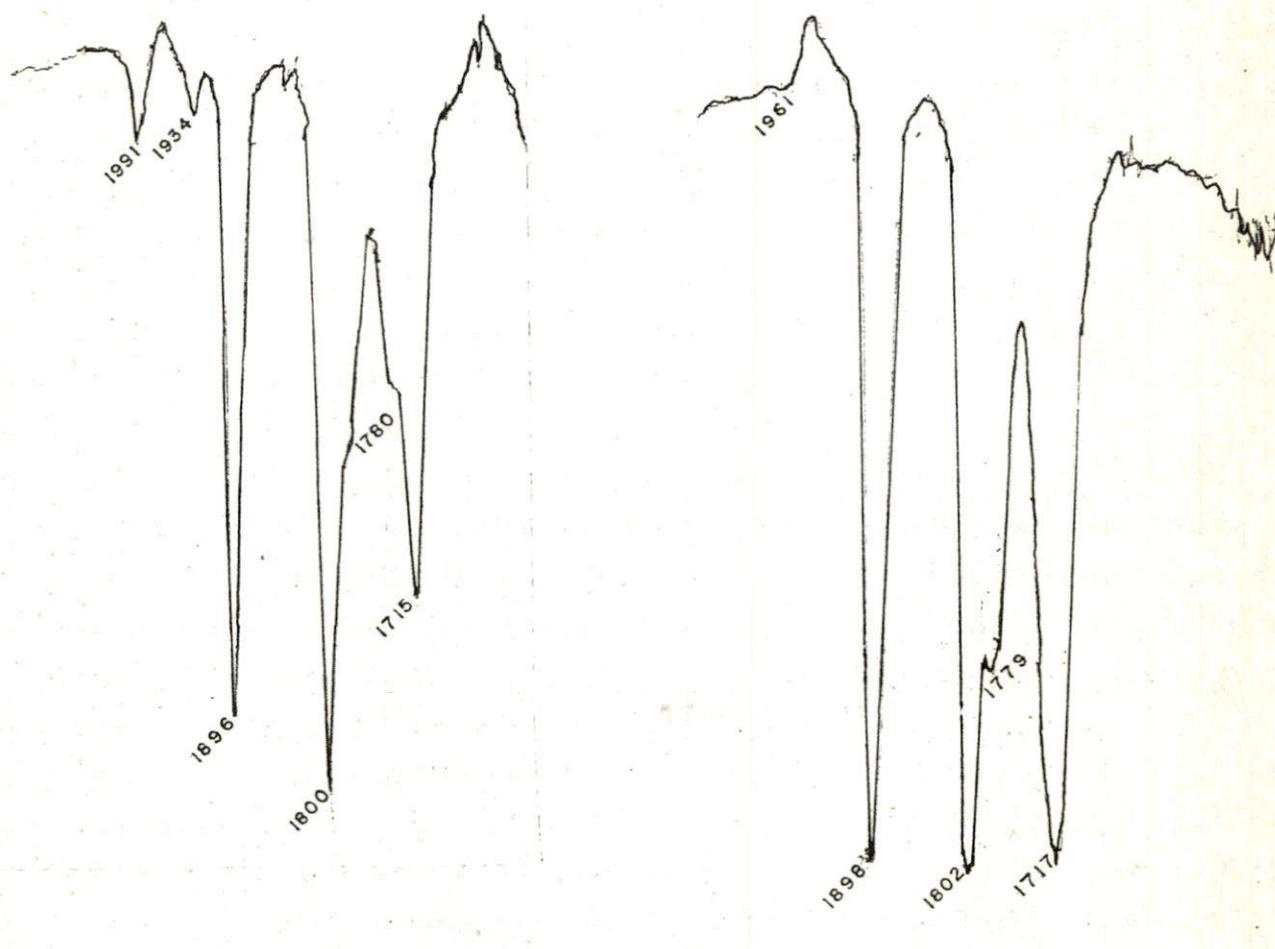


Fig. 24. Espectros de IR en THF de aniones de litio en sistemas con tungsteno. Reacciones de migración y rompimiento.

Existen dos compuestos cuya reacción de tratamiento con n-BuLi resultaron con productos difíciles de caracterizar espectroscópicamente: $FpSn\phi_3$ y $FpPb\phi_3$.

En el primer caso, aunque el espectro IR durante la reacción muestra un anión de litio de migración negativa (reacción de rompimiento), su espectro final corresponde a un producto de aparente migración más otro producto.

El espectro de RMN de 1H y ^{13}C muestran señales que pudieran corresponder al producto deseado, pero existen muchas otras señales en la región de los butilos, que hacen suponer reacciones secundarias del n-BuLi formando una mezcla de productos de difícil separación (aceite oscuro gomoso), que se compone de un derivado con sustitución del anillo, con varias señales en la región de los fenilos y butilos. Otra interpretación podría ser también la mezcla de productos de rompimiento $FpMe$ con $\phi_3SnFpMe$ y ϕ_3SnBu . Esta reacción fué estudiada varias veces a diferentes condiciones (cantidades de n-BuLi, temperatura, tiempos de agitación) logrando en esencia resultados similares. En el tratamiento de $FpPb\phi_3$ en lo que al anión se refiere, se obtienen las bandas de intensidad similares a las de las reacciones de migración, pero al final de la reacción, luego de la metilación, el espectro IR muestra dos bandas de carbonilos ($2010, 1953\text{ cm}^{-1}$ y $2005, 1948\text{ cm}^{-1}$). Este último par, no asignado ni al producto de rompimiento ni al de migración. El gran número de señales en la región de fenilos y butilos en RMN de ^{13}C puede ser evidencia, igualmente que en el caso anterior, de alguna reacción secundaria de sustitución en el anillo ciclopentadienilo, o que inclusive involucre a algunos de los grupos fenilos unidos al estaño, esto es, que éstas reacciones de aparición de señales en ^{13}C , no necesariamente involucran la migración y si así lo fuere, sería en grado mínimo.

No se puede, por tanto, hablar de reacciones de migración claramente establecidas para los radicales ϕ_3Pb- y ϕ_3Sn- unidos a Fp.

En relación con los datos espectroscopicos de IR, RMN de ^1H y ^{13}C estos se presentaron en la tabla VIII , en la que se incluyen también los datos que corresponden a los productos de reacciones de rompimiento. Ahí mismo, se muestran los análisis elementales de los productos originales de este trabajo que corresponden a ésta sección.

En la figura 25, se presenta un esquema donde se resumen los tipos de reacciones en la que se ha catalogado el tratamiento con n-BuLi, de los diversos complejos alquílicos y arílicos de elementos del grupo 14, desde el punto de vista de las reacciones de migración y rompimiento.

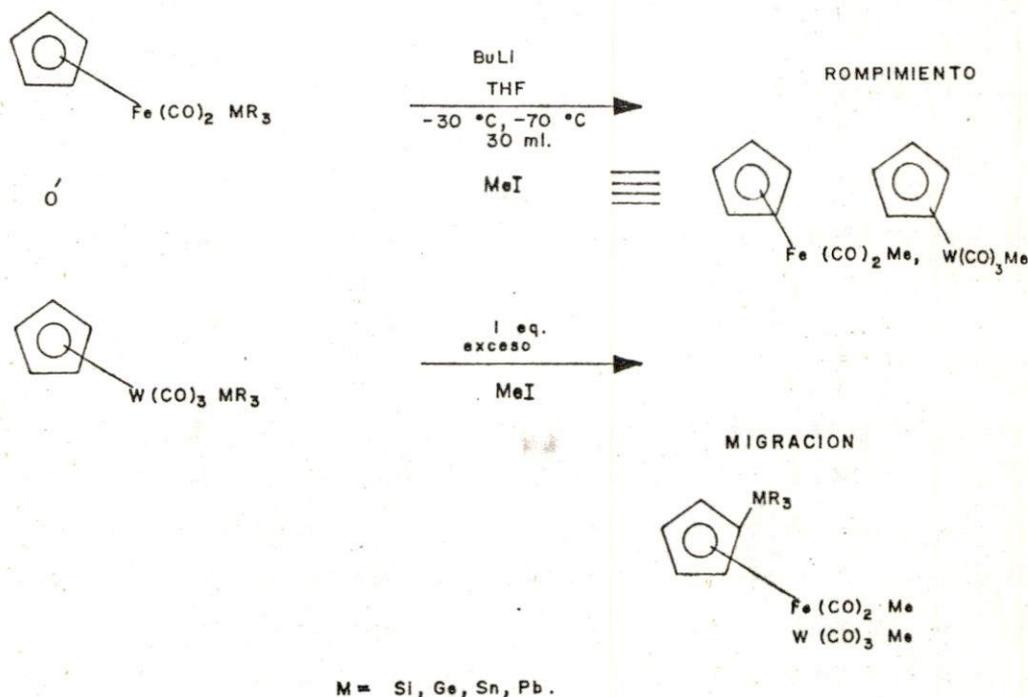


Fig 25. Esquema general de reacciones de migración y rompimiento.

La figura 26 presenta, así mismo, un resumen de los resultados en función de los metales de transición utilizados, elementos del grupo 14 y el radical unido a este último.

R	M	Si	Ge	Sn	Pb
Me	Fe	Mi	Mi	Ro	Ro
Me	W	Ro	Mi	Ro	Ro
ϕ	Fe	Mi	Mi	*	*

Mi ; Migración

Ro ; Rompimiento

* ; Mezcla compleja

Fig. 26. Resumen de resultados del tratamiento básico con n-BuLi.

Para complementar mejor la explicación y discusión de las diferentes posibilidades del ataque del n-BuLi, la figura 27 es de gran ayuda, de acuerdo a ello, el complejo metálico podrá reaccionar con la base en función del ataque nucleofílico en el silicio (o elemento del grupo 14) iniciando con la deprotonación en el anillo ciclopentadienilo, donde se genera el anión de litio con una rápida migración del radical al anillo, para posteriormente atrapar el anión con yoduro de metilo. El ataque de la base directamente al enlace metal-radical ($-MR_3$), donde no hay deprotonación en el anillo, forma el anión sin migración de radical por rompimiento del enlace, siendo también atrapado por metilación. La tercera posibilidad, no observada en estos sistemas, es el ataque al enlace metal-CO, que generaría carbenos.

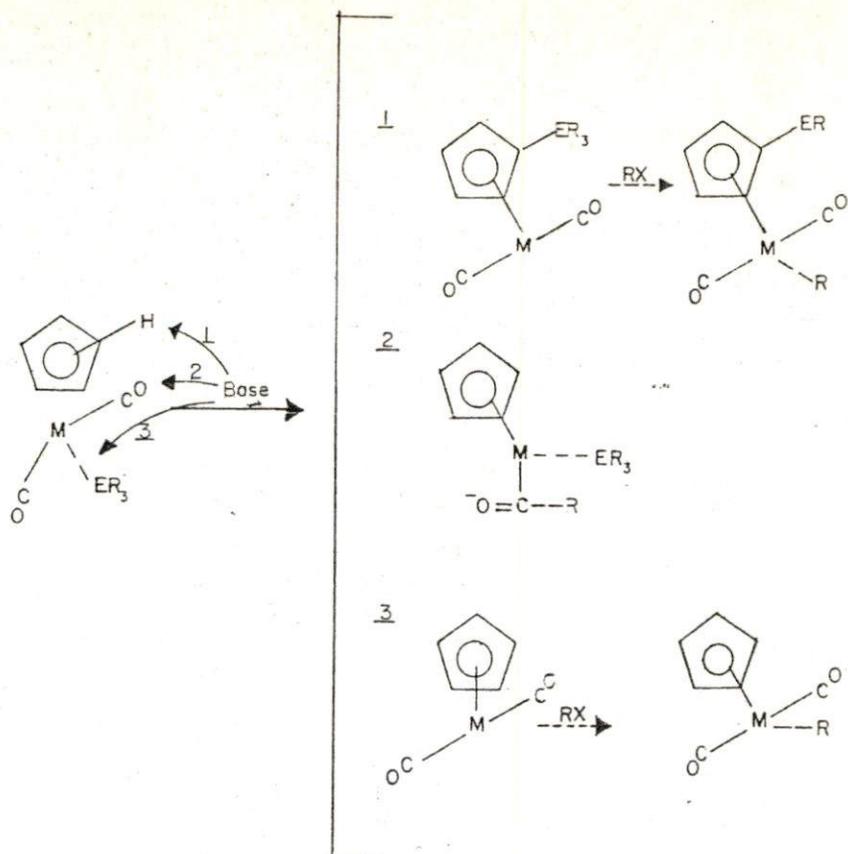


Fig. 27. Esquema general de los procesos de migración y rompimiento

UTILIZACION DE DIISOPROPILAMINALITIO (DAL) COMO BASE EN EL TRATAMIENTO.

Considerando la complejidad de los resultados obtenidos en algunos de los sistemas en el tratamiento con n-BuLi, se optó por realizar algunos experimentos exploratorios, con el fin de probar el efecto de una base menos fuerte sobre algunos de los complejos, en los cuáles la reacción, o bien había sido compleja, o bien de rompimiento. Los sistemas escogidos fueron FpSnMe₃ y FpSnφ₃. Para evitar problemas por la descomposición del reactivo analítico, este se preparó en el laboratorio directamente a partir de diisopropilamina y n-BuLi en THF, tal como se indicó en la parte experimental:



Aunque hubo problemas en el ajuste de la concentración, en las dos reacciones el anión de litio típico de las reacciones de migración (1880, 1867, 1811, 1750 cm^{-1}) fué observado con la proporción adecuada en las intensidades de las bandas. Los espectro IR de las figuras 28 y 29 muestran lo anterior.

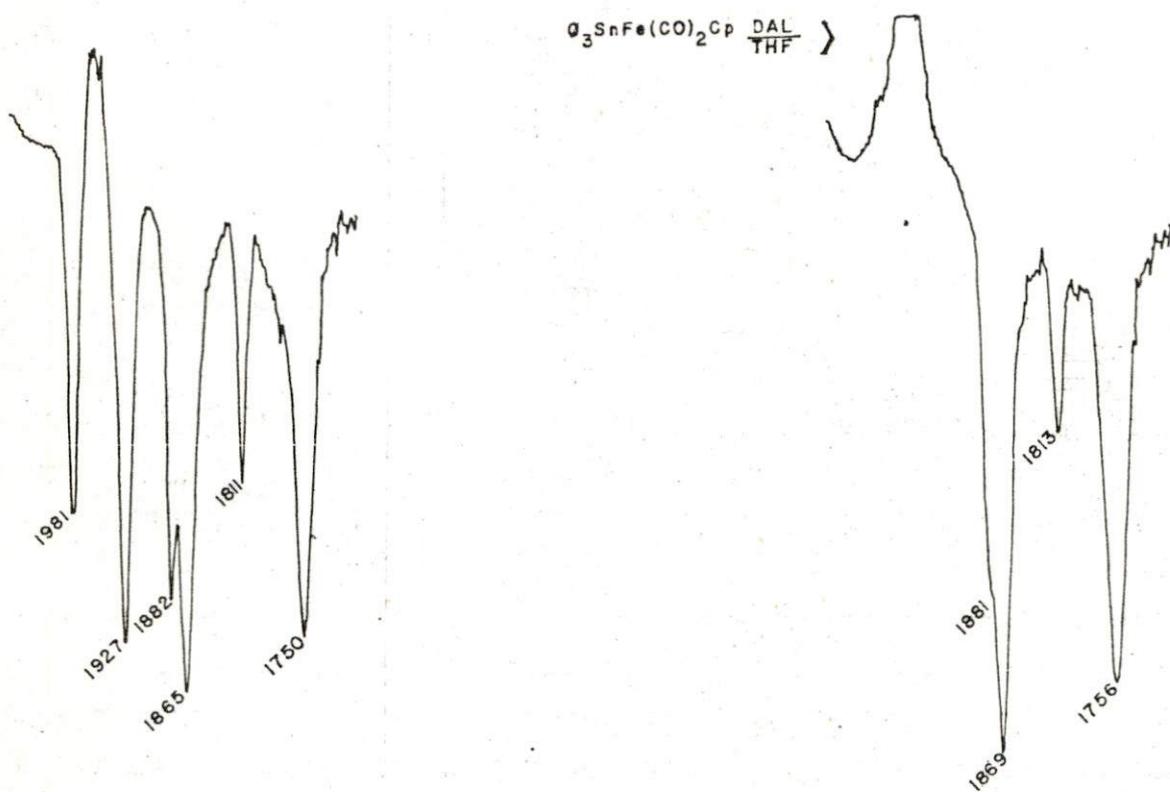


Fig. 28. Anión de litio. $\text{CpFe(CO)}_2\text{SnMe}_3 + \text{DAL}$

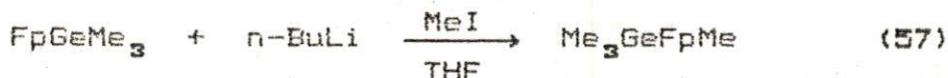
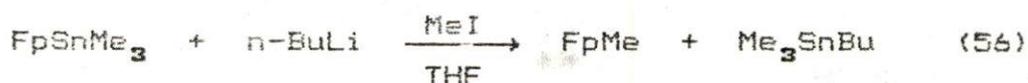
Fig. 29. Anión de litio. $\text{CpFe(CO)}_2\text{Sn}\phi_3 + \text{DAL}$

Por la implementación deficiente del tratamiento, los productos no fueron aislados ni caracterizados. Algunas semanas después, las reacciones fueron repetidas y los productos de la reacción de migración aislados y caracterizados, lo que demostró la factibilidad de mejorar los sistemas hacia reacciones positivas de migración al usar una base menos fuerte.

En estos resultados, que fueron obtenidos en su parte final por personal del grupo de investigación con quien se colaboró en ésta tesis en El Paso Texas, se lograron las migraciones positivas de los radicales citados, tanto en los sistemas con hierro como con tungsteno y molibdeno .

La experimentación previa realizada en este trabajo sentó la base para la obtención de los resultados citados (86).

Con el fin de ilustrar más claramente los dos tipos de reacciones principales establecidas del tratamiento con n-BuLi, se considera apropiado recurrir a una secuencia de espectros para dos reacciones que serán tomadas como ejemplos. Se seleccionaron los sistemas Fp-SnMe₃ y Fp-GeMe₃, el primero ejemplo de rompimiento y el segundo de migración, tal como lo muestran las reacciones (56) y (57):



Es importante constatar en esta discusión, que en el caso de la reacción de rompimiento tomada como ejemplo, si la concentración utilizada de n-BuLi era alta, se obtenía también como sub-producto Me₃SnBu, que fué bien caracterizado y cuyos espectros son incluidos en la secuencia y con ello apoyar los comentarios hechos para las reacciones cuyo tratamiento con la base resultaron de interpretación compleja.

La tabla XVI concentra los datos espectroscópicos de los dos compuestos. Las figuras 30 y 31 muestran RMN de ¹H de los productos

de rompimiento y migración, las figuras 32 y 33 la RMN de ^{13}C de los productos de rompimiento y migración respectivamente y la figura 34 los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del subproducto Me_3SnBu obtenido en algunas reacciones de rompimiento.

TABLA XVI
EJEMPLOS DE PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS DE PRODUCTOS DE REACCIONES DE MIGRACION Y ROMPIMIENTO

PRODUCTO DE MIGRACION

	IR ν (CO) cm^{-1}		
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{GeMe}_3$	1998, 1946		
$\text{GeMe}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$	2010, 1954		
	RMN(δ) ppm	^1H	^{13}C
$\text{GeMe}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$	4.2, 4.38	87.2, 82.9
	Me_3Ge	0.39	-1.1
	FeMe	0.5	-22.8
	CO	217.0	

PRODUCTO DE ROMPIMIENTO

	IR ν (CO) cm^{-1}		
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SnMe}_3$	1955, 1942		
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$	2015, 1958		
	RMN(δ) ppm	^1H	^{13}C
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	4.17	85.01
	FeMe	0.43	-23.05
	CO	217.8	

Disolventes (RMN); C_6D_6 , (IR); n-Hexano

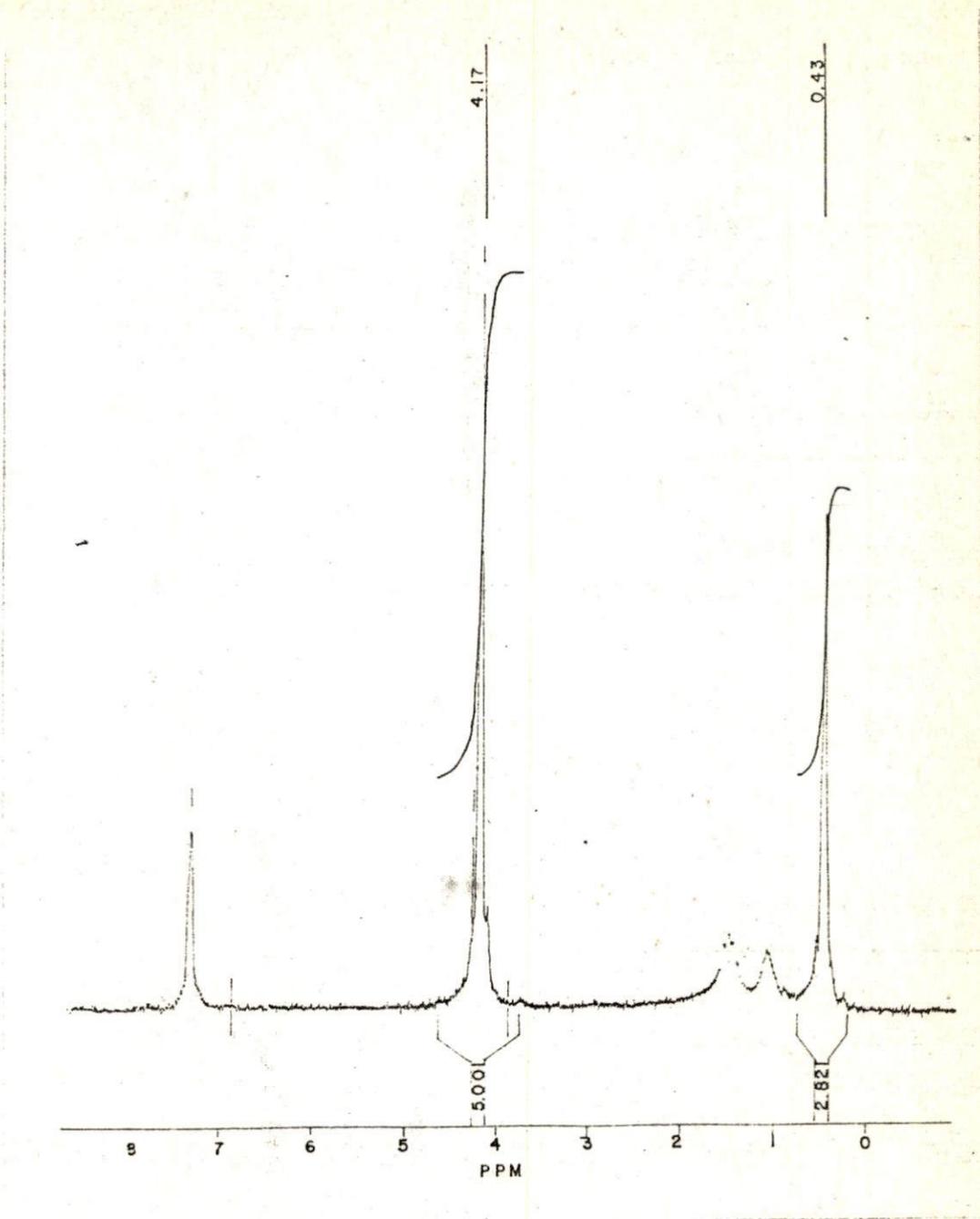


Fig. 30. Espectro de RMN de ^1H del producto de reacción de rompimiento $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$.

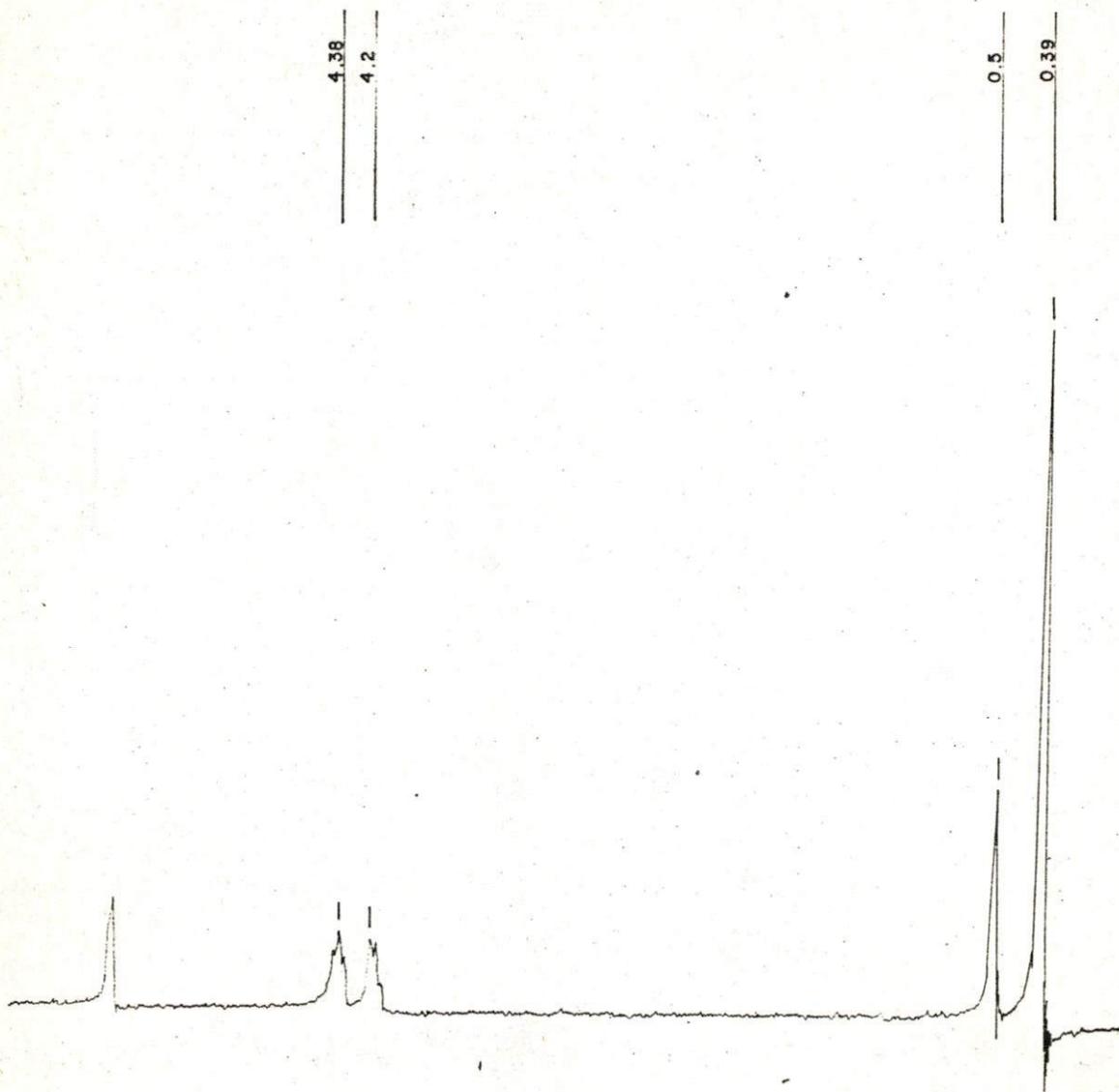


Fig. 31. Espectro de RMN de ^1H del producto de reacción de migración $(\eta^5\text{-Me}_3\text{GeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$

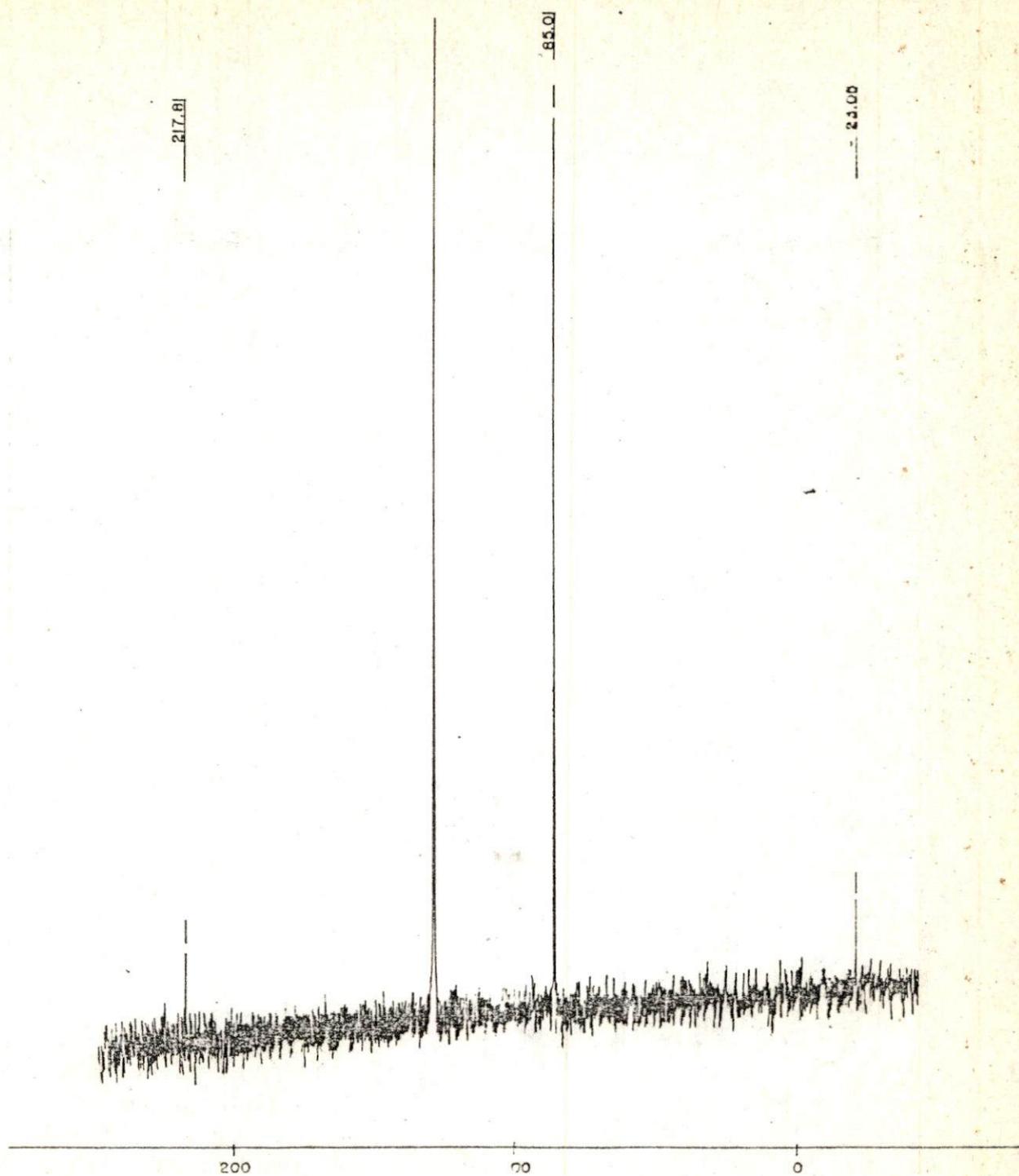


Fig. 32. Espectro de RMN de ^{13}C del producto de reacción de rompimiento $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$.

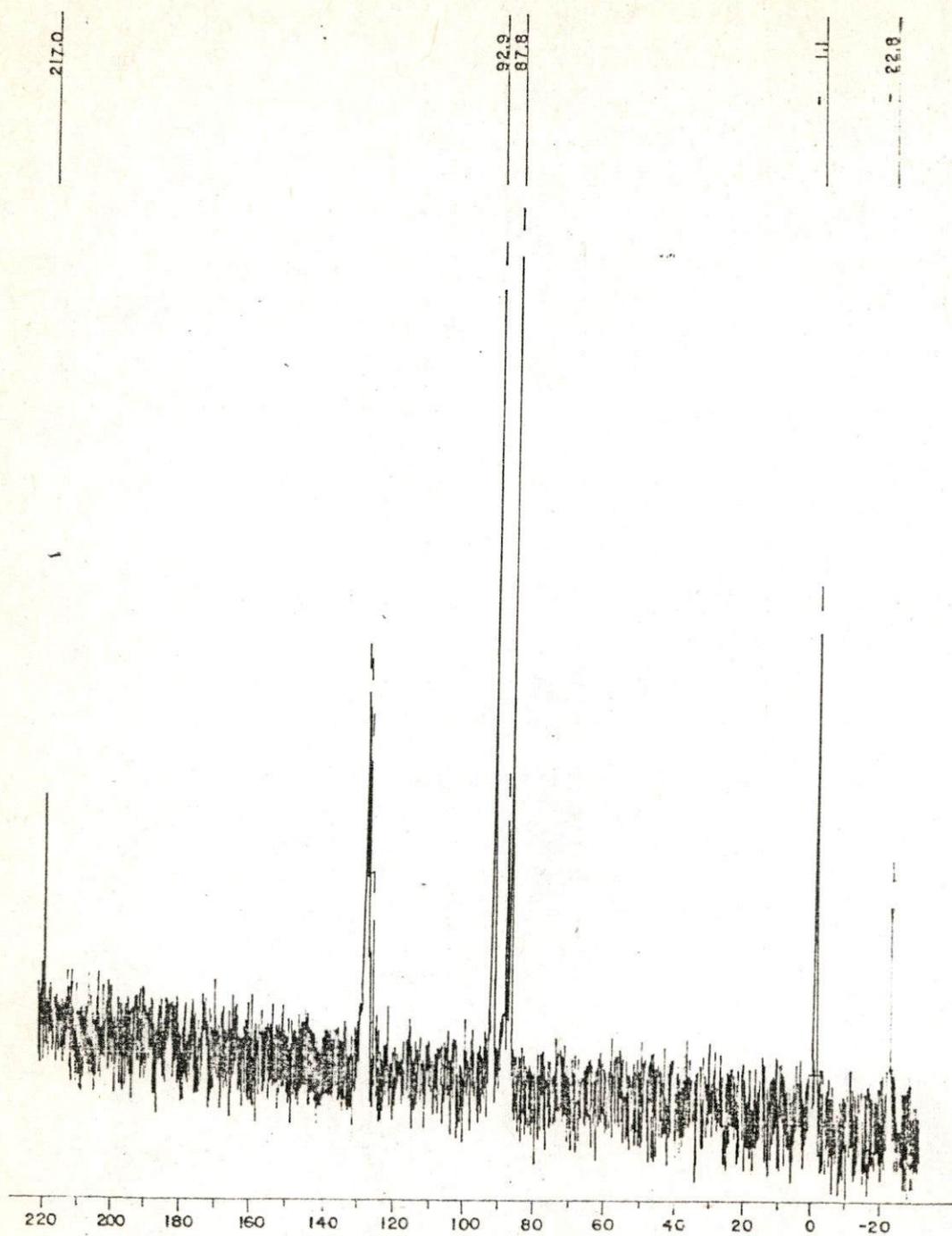


Fig. 33. Espectro de RMN de ^{13}C del producto de reacción de migración $(\eta^5\text{-Me}_3\text{GeC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$.

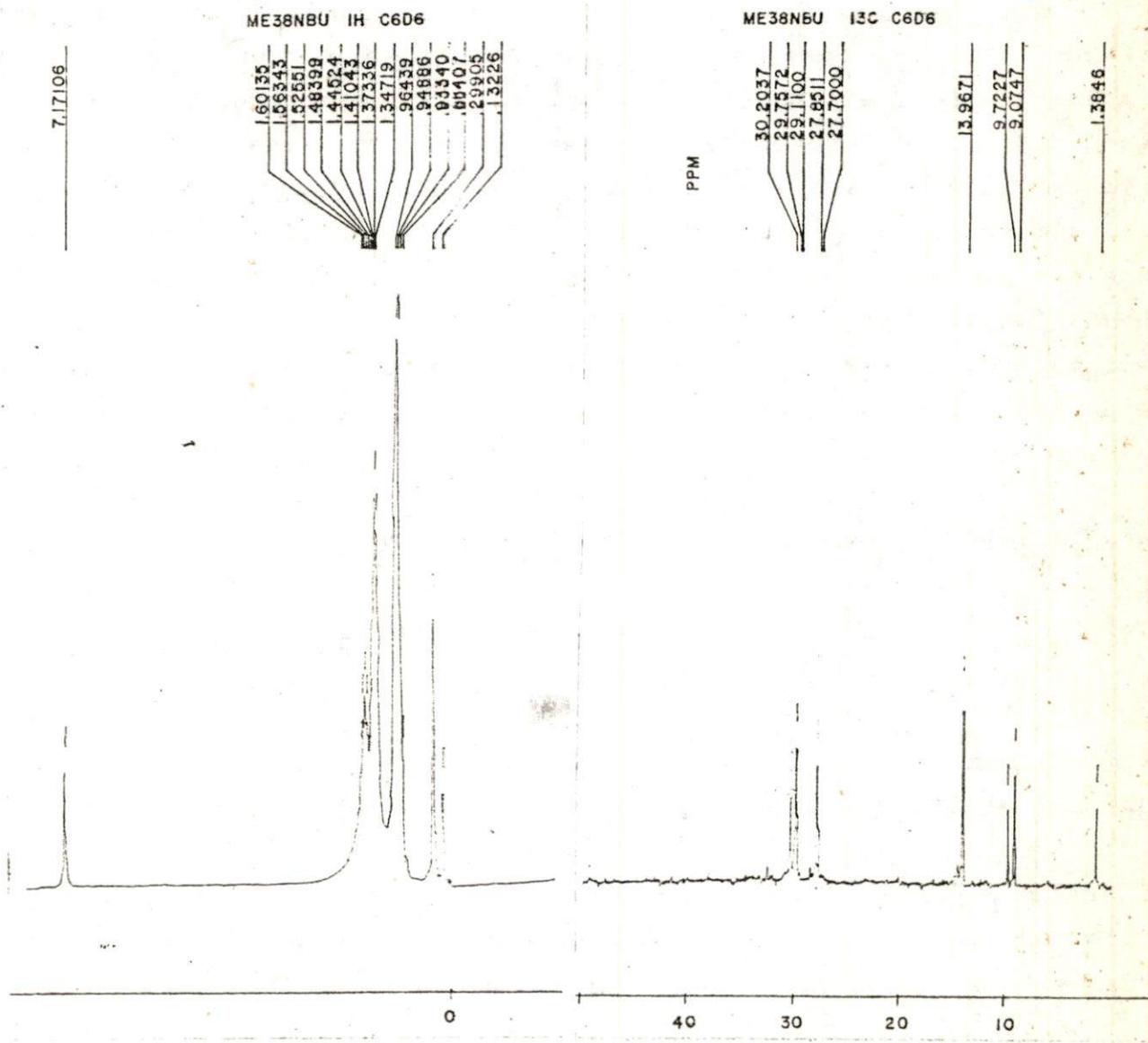
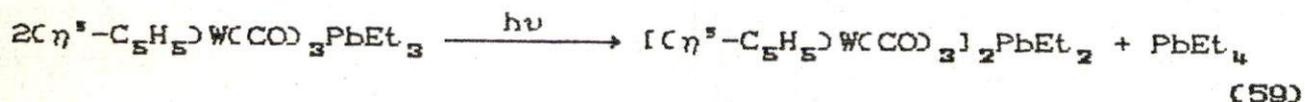
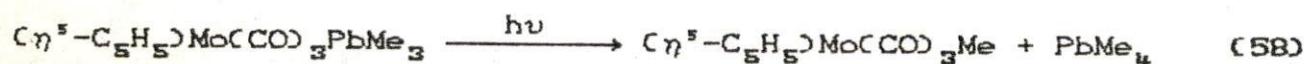


Fig. 34. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del Me_3SnBu , sub-producto de la reacción de rompimiento en la reacción FpSnMe_3 y $n\text{-BuLi}$.

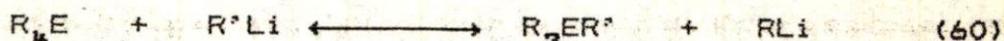
De los dos grupos de complejos de elementos del grupo 14 estudiados, solamente el trimetilgermanio y el trifenilgermanio, sea unidos a hierro ó a tungsteno, mostraron facilidad para la reacción de migración, tanto en el tratamiento con n-Buli como con DAL, como se pudo verificar posteriormente. Las mayores dificultades, tal como se ha mencionado, se presentaron en los sistemas trifenilestaño y trifenilplomo. Las reacciones secundarias hacen difícil de interpretar lo que ocurre, principalmente para el caso del plomo, ya que en cuanto al estaño se sentaron las bases para obtener la migración con DAL. El caso del plomo presenta un interés especial, ya que los complejos usados como reactivos, $(\eta^5-C_5H_5)_2Mo(CO)_3PbR_3$, han mostrado ser lábiles a reacciones de descomposición térmica y fotoquímica lo que involucra la migración de un radical alquilo o arilo al centro metálico, o bien reacciones de desproporción(87);



La migración al ciclopentadienilo es una de las pocas reacciones químicas en las que los complejos R_3Pb retienen intacto el grupo R_3Pb .

El tratamiento de los trifenil- y trimetilestaño- y trimetil- y trifenilplomo con n-Buli conduce al rompimiento del enlace metal-estaño y metal-plomo. Tal como se indicó, fué posible caracterizar adecuadamente los productos de ese rompimiento sobre todo en el caso de los derivados metílicos. El caso del trimetilestaño lleva a la formación de n-butil-trimetilestaño, más la sal de litio del ciclopentadienilcarbonilato correspondiente. Se conoce que las reacciones de rompimiento de enlace citadas, estan relacionadas con equilibrios de transmetalación de compuestos

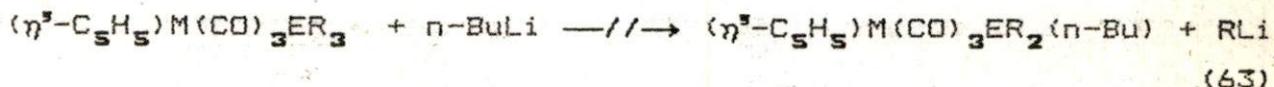
orgánicos de estaño y plomo ilustrados por la siguiente ecuación (88);



Hay algunas reacciones tomadas de la literatura que se pueden usar como ejemplos (89 y 90);



Tales reacciones de transmetalación, son observadas, tanto para plomo como para estaño, mientras que el silicio y el germanio no las presentan, situación paralela que se vuelve a manifestar en este estudio, en cuanto a las reacciones de migración. En nuestros estudios, la transmetalación ocurre exclusivamente con la formación del metalato de transición, no hay una evidencia clara para la formación de sales de alquil o aril-litio y de butil-estaño o plomo como complejos derivados de los correspondientes metales de transición, tal como se representa en la siguiente ecuación;



En la química que se observa para el $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Pb}\phi_3$ con $n\text{-BuLi}$ y, como posteriormente se verificó, con DAL, tal vez ocurra alguna de las reacciones de este tipo, ya que se observan muchos productos que conducen una mezcla compleja intratable.

Los espectros IR de los diferentes metalatos intermedios obtenidos durante las reacciones de migración, aportaron datos interesantes en relación con la naturaleza del par iónico en las sales del tipo $[(\eta^5\text{-RC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]'\text{Li}$. En el caso de la migración

de un grupo R_3E^- del hierro al anillo ciclopentadienilo, el espectro IR de la sal intermedia exhibe una proporción marcadamente menor del par iónico que involucra la interacción directa Fe-Li con frecuencias $\nu(CO)$ a 1878 y 1810 cm^{-1} . Esto puede estar asociado a factores estéricos en el átomo de hierro. Sin embargo, la diferencia en las bandas IR, independientemente de una razón exacta, proporciona un indicador útil en cuanto a la forma como ocurre la reacción bajo la adición de n-BuLi a los complejos $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2ER_3$ disueltos en THF.

La experimentación posterior mostró que para el caso del silicio y el germanio, el uso de n-BuLi o DAL como base no altera la reacción de migración. Sin embargo, en el caso de estaño la basicidad sí manifestó tener influencia.

4.3. - REACCIONES DE MIGRACION SENCILLAS Y DOBLES EN SISTEMAS bis-HIERRO-SILICIO Y bis HIERRO-ESTAÑO.

Los sistemas estudiados tuvieron en común, que en general el radical involucrado emigró intacto al anillo, bien de manera simple, o doble, en base al tratamiento básico realizado en todos los casos con DAL en una solución de concentración 0.58M. Hubo algunas excepciones en las que la migración fué solo parcial, no involucrando todo el reactivo y otras en las cuáles siendo positivas, los rendimientos fueron bajos en debido a la inestabilidad del anión de litio formado. Podemos decir inicialmente, que en la migración de los radicales citados, existe una mayor facilidad de rearrreglo en el sistema Me_4Si_2 que para el Me_2Sn , respecto a las migraciones dobles. En cuanto a las sencillas, no es posible afirmar nada ya que en el Me_2Sn - no se da. Se basa lo anterior en la observación del comportamiento experimental de los sistemas. Veamos la figura 35 para discutir lo anterior;

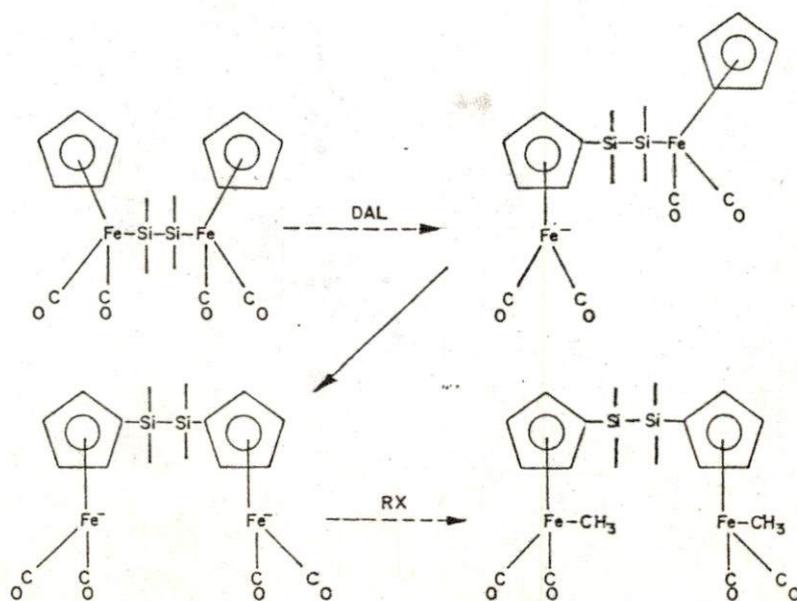


Fig. 35. Proceso de migración sencilla y doble en el complejo $\text{Fp}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$. 32

donde A dará 36 ó 37 al ser estabilizado con MeI, ó con Me_3SnCl pero con un ligero exceso de DAL se genera B en un paso muy rápido, evitándose este, para el caso de la migración sencilla, con la adición prácticamente estequiométrica de DAL. El anión B se estabiliza con MeI ó Me_3SnCl para dar 34 ó 35.

Evidentemente, cuando R en la migración doble es un grupo cada vez más voluminoso, la dificultad de obtención es cada vez mayor, esto aunado al factor de repulsión Fe-Fe, (esto es $\text{R} = -\text{SiMe}_3, -\text{SnMe}_3$). En el $\text{Me}_2\text{Sn}-$ el radical tiene mayor tendencia hacia la doble migración, y sus rendimientos son buenos. El anión es estable en función del mayor tamaño del átomo. Si se intenta la migración sencilla, siempre se obtiene una etapa intermedia de formación de producto de migración doble y reactivo y si se incrementa la cantidad de DAL intentando completar la reacción, se formará el producto de la doble migración más el producto de reacción de rompimiento, (Fig. 36), que pudo ser verificado por RMN de ^{119}Sn , con señales a +143.5 y -8.2 ppm para el de doble migración, y +146.5 ppm para el de rompimiento.

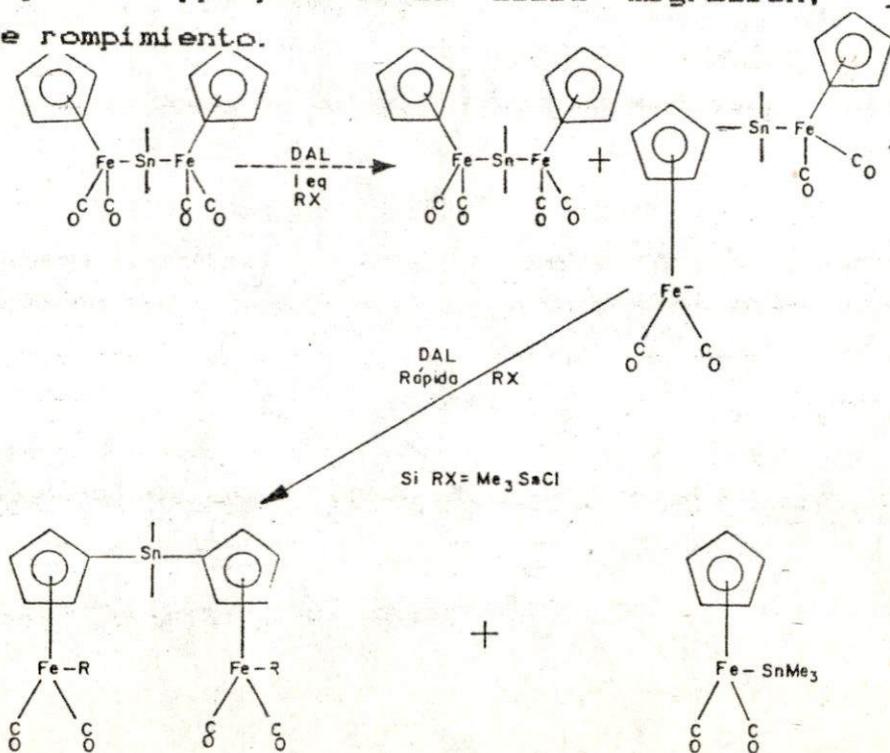


Fig. 36. Proceso de migración sencilla y doble en el complejo Fp_2SnMe_2 . 33

En lo que se refiere al atrapamiento del anión de litio, sea en reacciones de migración sencilla o doble, es esta una etapa que se lleva a cabo inmediatamente, al reaccionar éste con MeI ó con Me_3SnCl

Ello se confirma en el desplazamiento inmediato de las bandas de los carbonilos luego de la adición del halogenuro, para formar enlaces Fe-C ó Fe-Sn, respectivamente. En esta sección, haremos uso también de una secuencia de espectros IR de migraciones sencilla y doble, para con ello volver a resaltar la importancia de la espectroscopía IR en el seguimiento de las reacciones. Se toma como ejemplo la reacción de migración del $\text{Fc}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$, partiendo del espectro de IR del reactivo en hexano, luego en THF y los espectros de los aniones de litio obtenidos por tratamiento con DAL (en THF), el atrapamiento con ioduro de metilo, y el espectro final del compuesto puro en hexano. En la migración sencilla como se había mencionado, se obtiene para el anión una mezcla de bandas de carbonilos debido al enlace Fe-Si que permanece y las del anión típico, debido a la migración de parte de la molécula al anillo. En la figura 37. se esquematiza lo anterior;

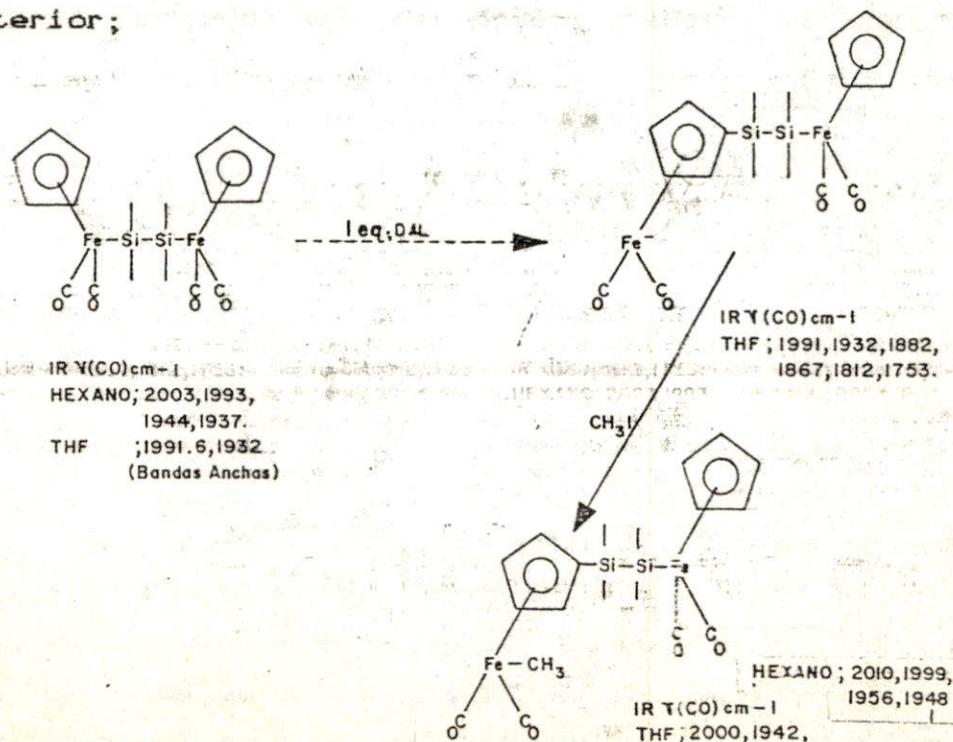


Fig. 37. Secuencia de reacción de migración sencilla.

En la migración doble, se obtiene únicamente el anión típico de las reacciones previas, debido a la doble sustitución, con un solo par de bandas luego de la metilación. La figura 38 de igual forma que la anterior, muestra la secuencia.

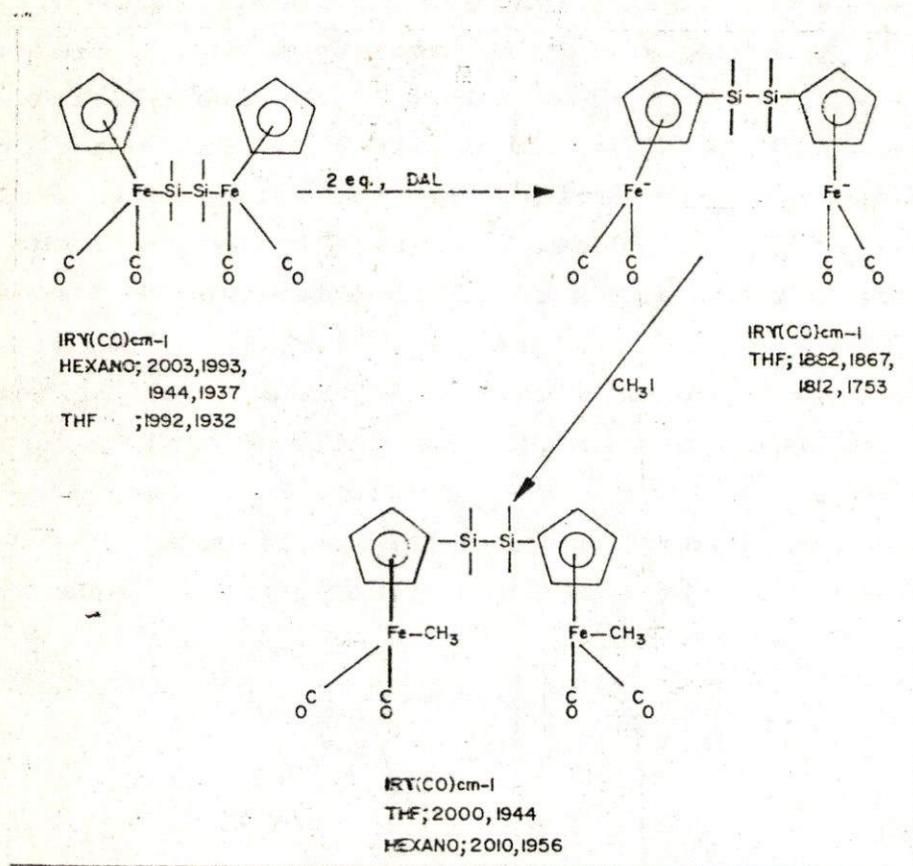


Fig. 38. Secuencia de reacción de migración doble.

Es importante indicar, que para el caso de los compuestos usados como reactivos en ésta sección, el espectro IR en hexano muestra dos pares de bandas de carbonilos, como se ve en la figura 39 y en la tabla XVII, donde se concentran los datos de la espectroscopía IR comparando reactivos y productos. Se esperaría únicamente un par de bandas, por lo que se asigna la presencia de otro más a isómeros rotacionales. En la migración doble, en los dos

reactivos, se observa un solo par de bandas, luego de la reacción de atrapamiento de la especie iónica, confirmando lo antes dicho. De la figura 39 a la 43, se presenta una secuencia de espectros IR para el caso de la migración sencilla y doble del $Fp_2Si_2Me_4$.

TABLA XVII
ESPECTROSCOPIA DE IR $\nu(CO)cm^{-1}$

REACTIVOS Y SUS PRODUCTOS DE MIGRACION SENCILLAS Y DOBLES

REACTIVO	
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2Si_2Me_4$	2003,1993,1944,1937
Productos de migración doble	
$Me_4Si_2(\eta^5-C_5H_4)_2[Fe(CO)_2Me]_2$	2010,1956
$Me_4Si_2(\eta^5-C_5H_4)_2[Fe(CO)_2SnMe_3]_2$	1990,1940
Productos de migración sencilla	
$(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^5-Me_4Si_2C_5H_4)Fe(CO)_2Me$	2009,1999,1956,1948
$(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^5-Me_4Si_2C_5H_4)Fe(CO)_2SnMe_3$	2000,1993,1944,1938
REACTIVO	
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2SnMe_2$	1989,1978,1944,1934
Producto de migración doble	
$Me_2Sn(\eta^5-C_5H_4)_2[Fe(CO)_2Me]_2$	2010,1955

Disolvente ; n-Hexano

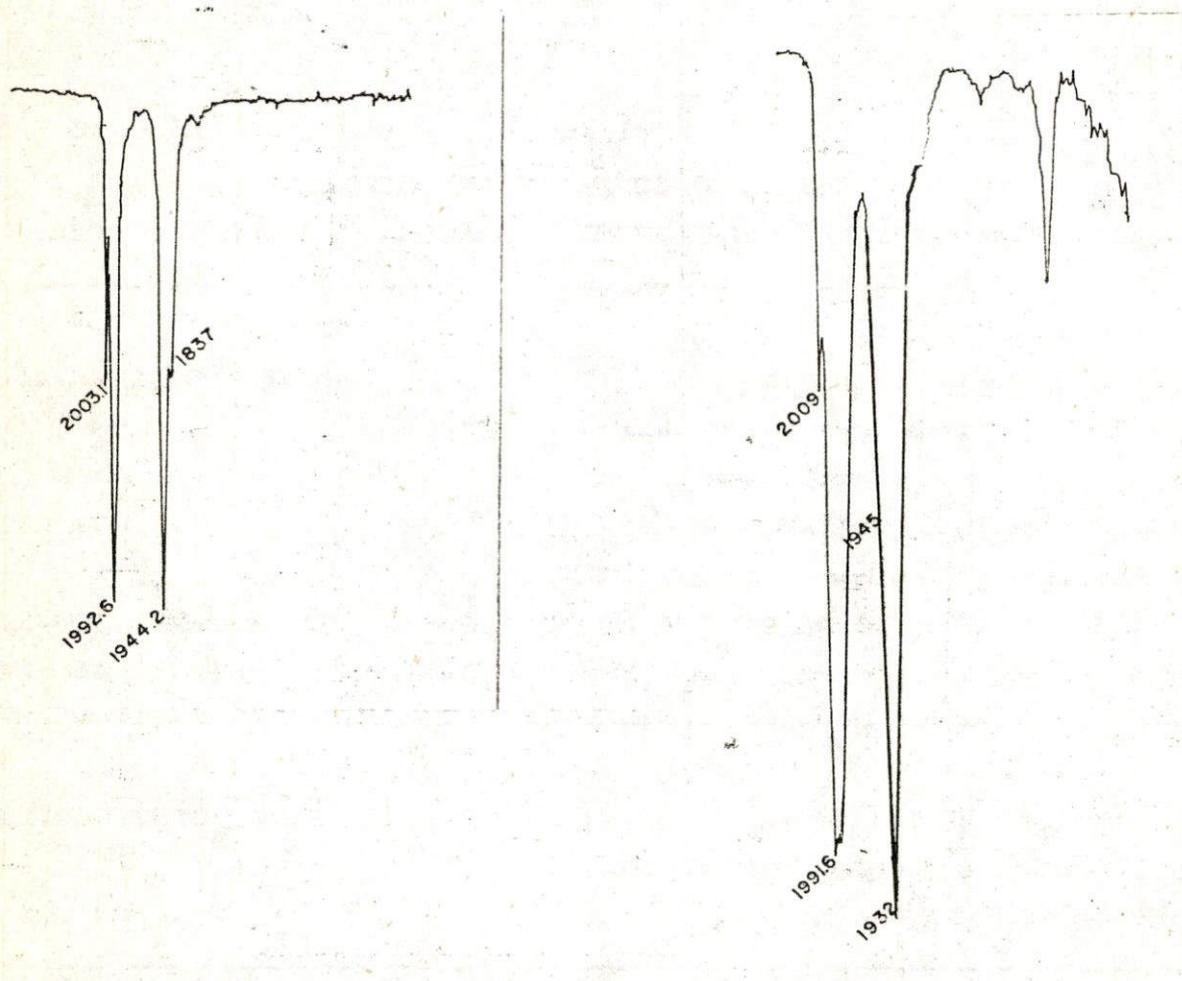


Fig. 39. Espectro de IR del compuesto $Fp_2Si_2Me_4$ 32, en hexano y THF.

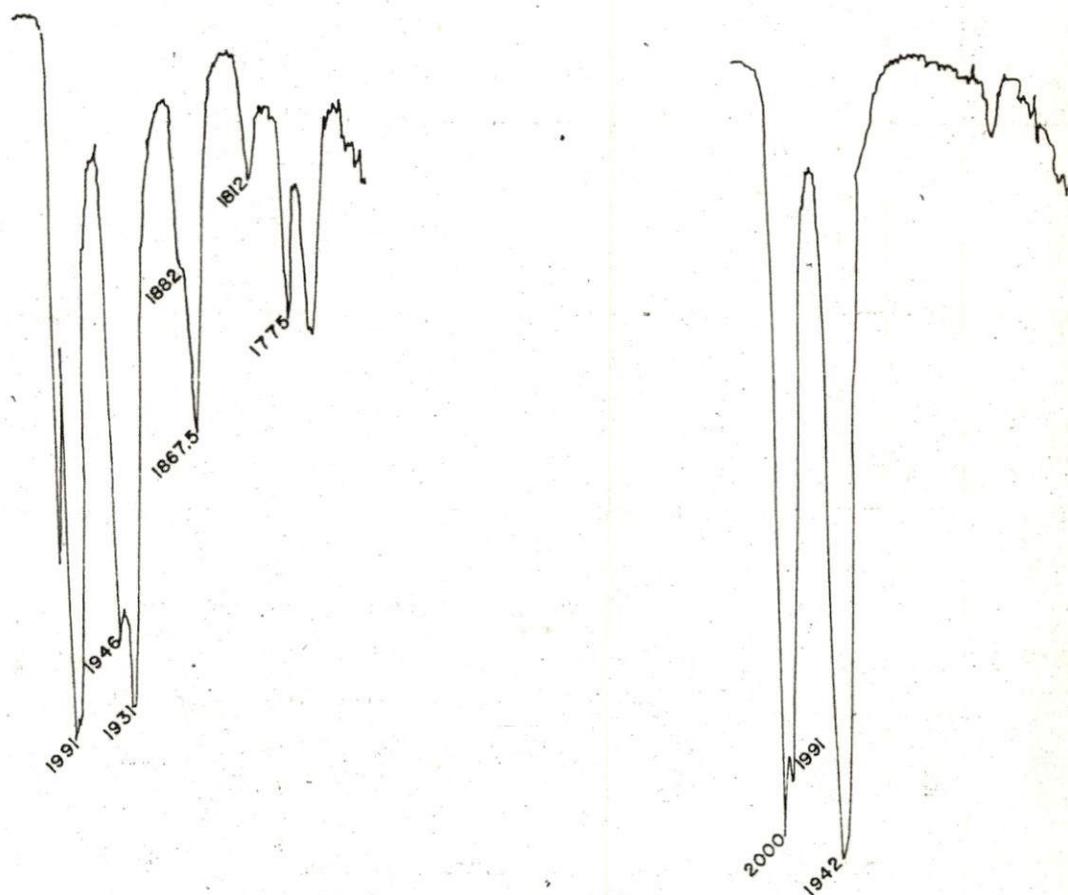


Fig. 40. Espectro de IR del anión $\text{Fp}(\eta^5\text{-Me}_4\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Li}^+$
 Migración sencilla en THF.

Fig. 41. Espectro de IR del producto 36. Migración sencilla en THF

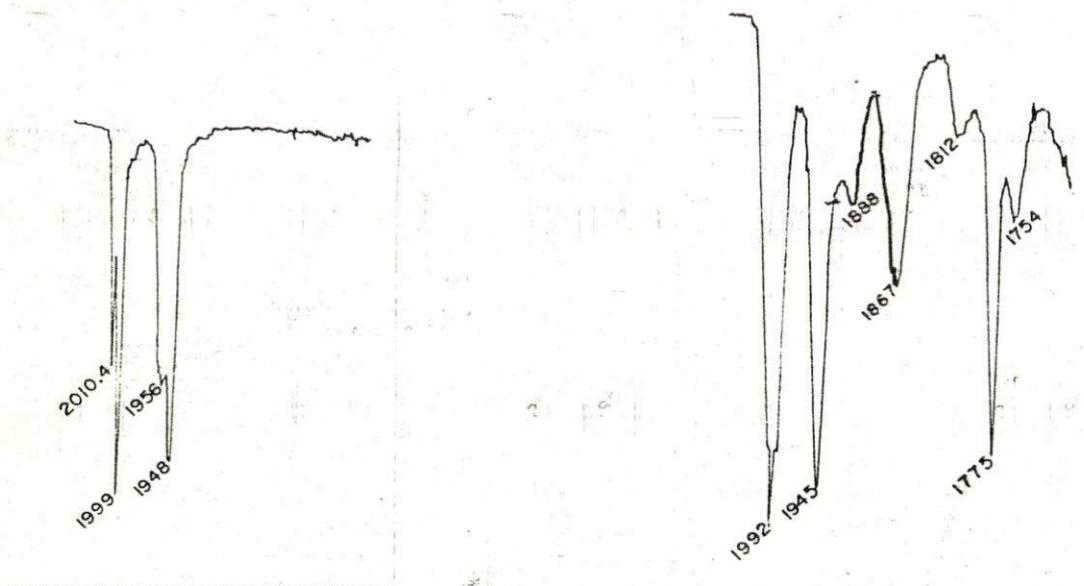


Fig. 42. Espectro de IR del producto 36. Migración sencilla en hexano.

Espectro de IR del anión $\text{Me}_4\text{Si}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]_2\text{Li}^+$
 Migración doble en THF.

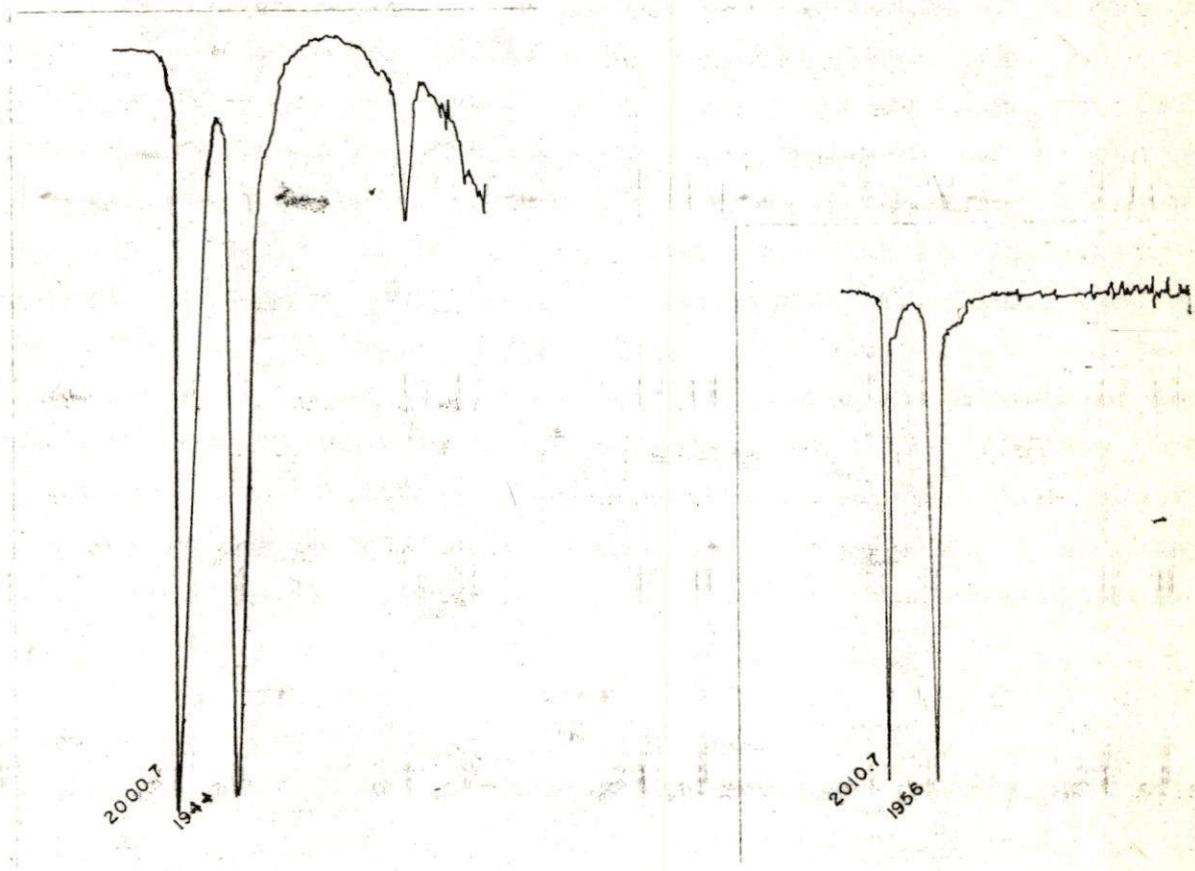


Fig. 43. Espectro de IR del producto 34. Migración doble en THF.
Espectro de IR del producto 34. Migración doble en hexano.

Los datos espectroscópicos obtenidos por RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si se presentaron en la tabla IX. Se incluyeron ahí mismo, los análisis elementales de los productos originales de este trabajo. Los datos de RMN de ^{29}Si se presentan también en la tabla XVIII, con el fin de obtener los valores de $\Delta\delta$ para los sistemas conteniendo átomos de silicio, que se muestran en la tabla XIX.

De acuerdo a lo esperado, los espectros muestran desplazamientos químicos acordes con sistemas estudiados en esta tesis. Por ejemplo, en RMN de ^1H , las migraciones sencillas ilustran perfectamente las señales que corresponden al ciclopentadienilo sustituido (tripletes entre 4.1 y 4.8 ppm) y el singulete del no sustituido. Así mismo, en RMN de ^{13}C , la doble señal de los carbonilos cuando la migración es sencilla, lo mismo que dos señales para el ciclopentadienilo sustituido y una para el ciclopentadienilo sin sustituir.

En RMN de ^{29}Si , la doble señal en los productos de migración sencilla, está de acuerdo con los desplazamientos químicos esperados de acuerdo al ambiente químico en que se encuentran los átomos de silicio.

TABLA XVIII
RMN de ^{29}Si
REACTIVOS Y PRODUCTOS DE REACCIONES DE MIGRACION
SENCILLAS Y DOBLES

COMPUESTO	α	β
32	+29.5	
34	-23.2	
36	-16.26	15.87
35	-23.2	
37	-16.1	16.0

Disolvente ; C_6D_6

TABLA XIX
 $\Delta\delta$ CRMN DE ^{29}Si DE OLIGOSILANOS METILADOS, REACTIVOS Y SUS
 PRODUCTOS DE MIGRACION

COMPUESTO	$\delta(\text{FpSi}_n\text{Fp}) - \delta(\text{MeSi}_n)$		$\delta[\text{Me}_4\text{Si}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2] - \delta(\text{MeSi}_n)$	
	α	β	α	β
$-\text{Me}_4\text{Si}_2-$ 34	+41.9		-3.7	
35				
	$\delta[\text{Fp}(\eta^5\text{-Me}_4\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}] - \delta(\text{MeSi}_n)$			
	α	β		
36	+ 3.34	+35.47		
37	+ 3.5	+35.6		

En la tabla XX, se presentan conjuntamente los datos de espectroscopía UV-Visible de los oligosilanos metilados estudiados en la sección 3.1.2, con algunos de los productos de migración sencillas y dobles, mostrando tendencias similares en función de sus absorciones, dependiendo del ambiente químico antes o después de la migración. Se obtuvieron en solución de hexano.

TABLA XX
 ESPECTROSCOPIA de UV-VISIBLE. REACTIVOS OLIGOSILANOS METILADOS Y
 SUS PRODUCTOS DE MIGRACION SENCILLA Y DOBLE

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-Si}_n$		$-(\eta^5\text{-Si}_n\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2-$
Si ₁	320,268	347,270
Si ₂	327,283	350,273
Si ₃	338,288	350,273
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}_n\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$		$-\text{Fe}(\eta^5\text{-Si}_n\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}-$
Si ₁	340,275	357,273
Si ₂	365,302	350,274
		$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-Si}_n\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}-$
Si ₂		337,280

Con el apoyo de las figuras 44 a 49, recurriremos nuevamente a una secuencia de espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si del complejo $\text{Fp}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$, mismo usado para las secuencias de espectroscopía IR, donde se podrá complementar mejor esta discusión. Se ilustran primero los datos del reactivo, luego migración sencilla y finalmente migración doble.

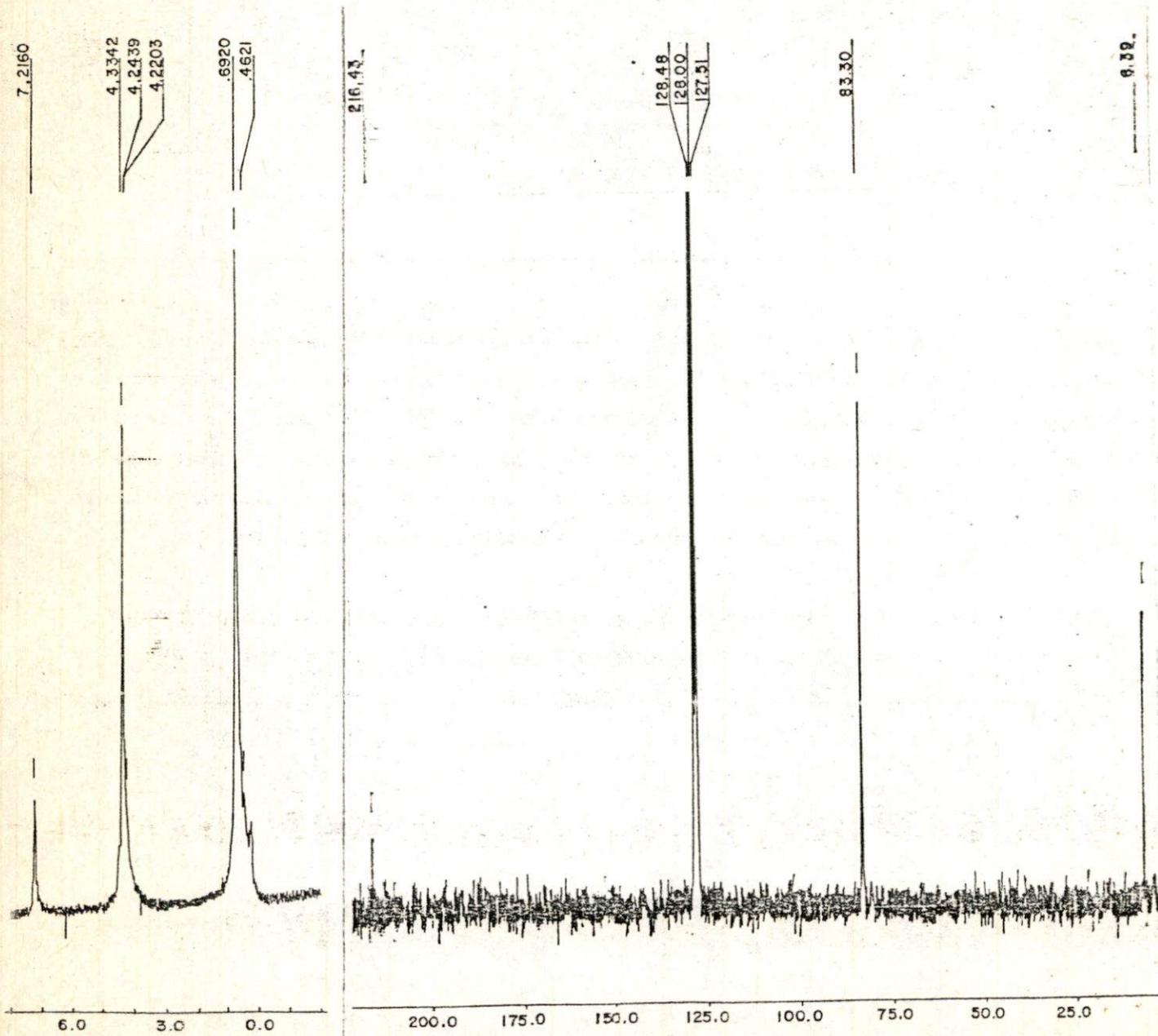


Fig. 44. Espectro de RMN de ^1H y ^{13}C del $\text{Fp}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ 32.

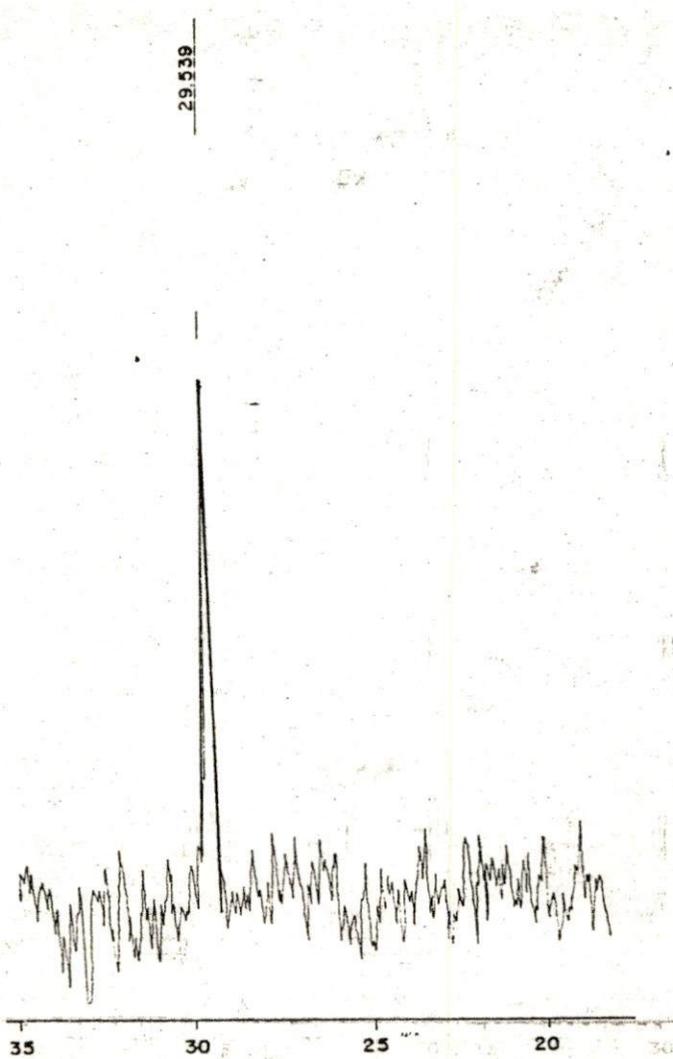


Fig. 45. Espectro de RMN de ^{29}Si del compuesto $\text{Fp}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ 32.

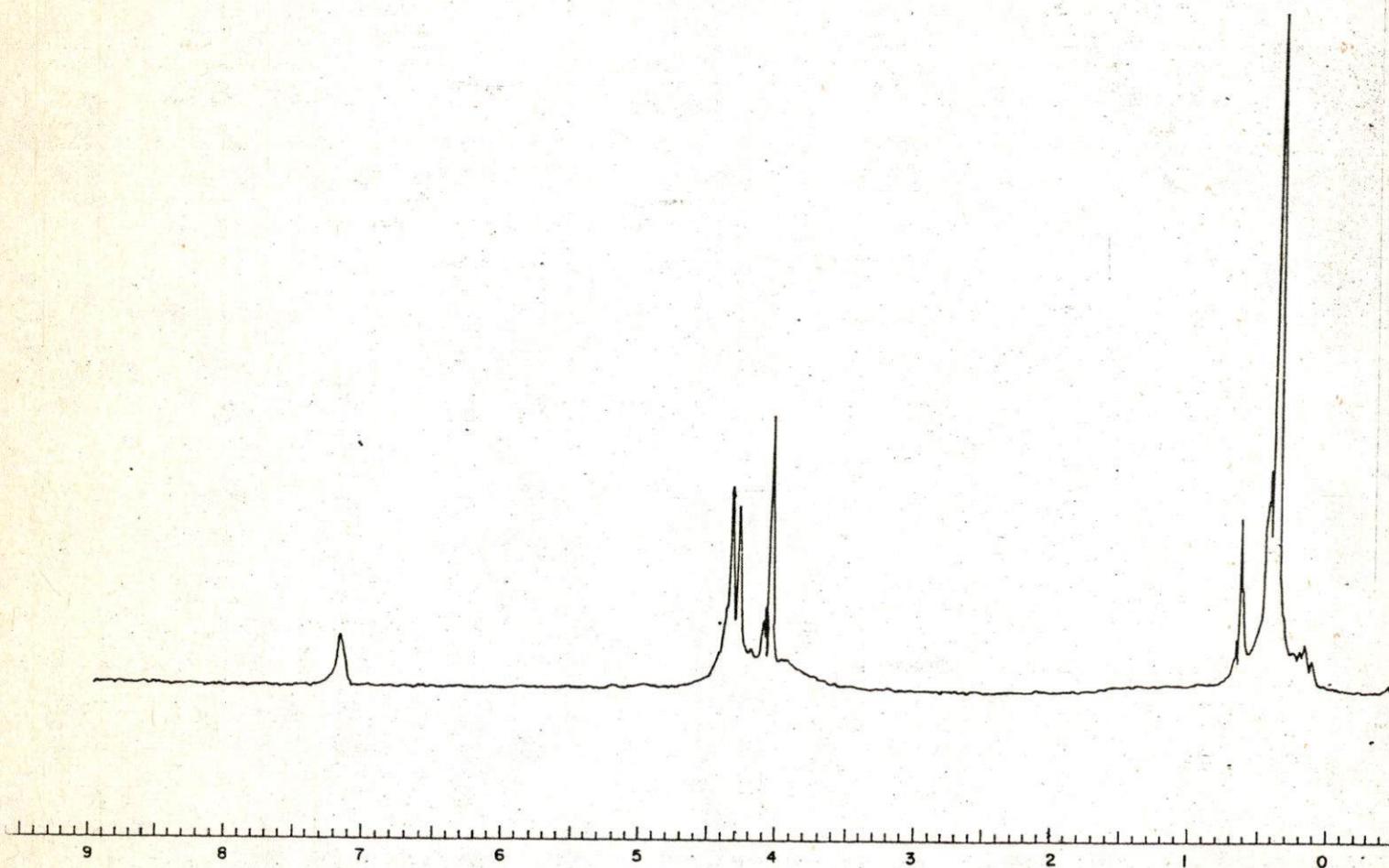


Fig. 46. Espectro de RMN de ^1H de $\text{Fp}(\eta^5\text{-Me}_4\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$ 36.
Producto de reacción de migración sencilla.

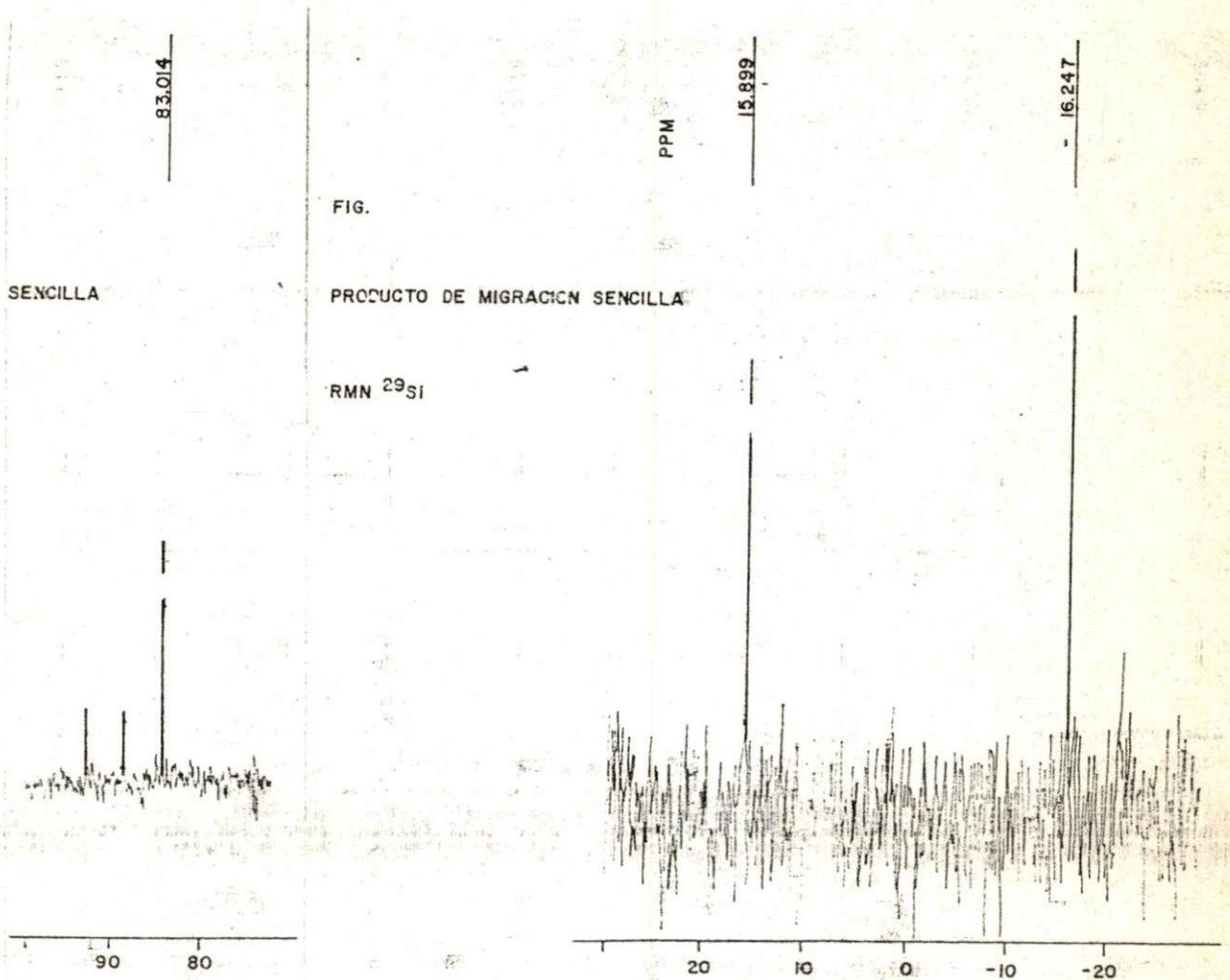


Fig. 47. Espectro de RMN de ^{13}C del producto 36. Migración sencilla
Espectro de RMN de ^{29}Si del producto 36.

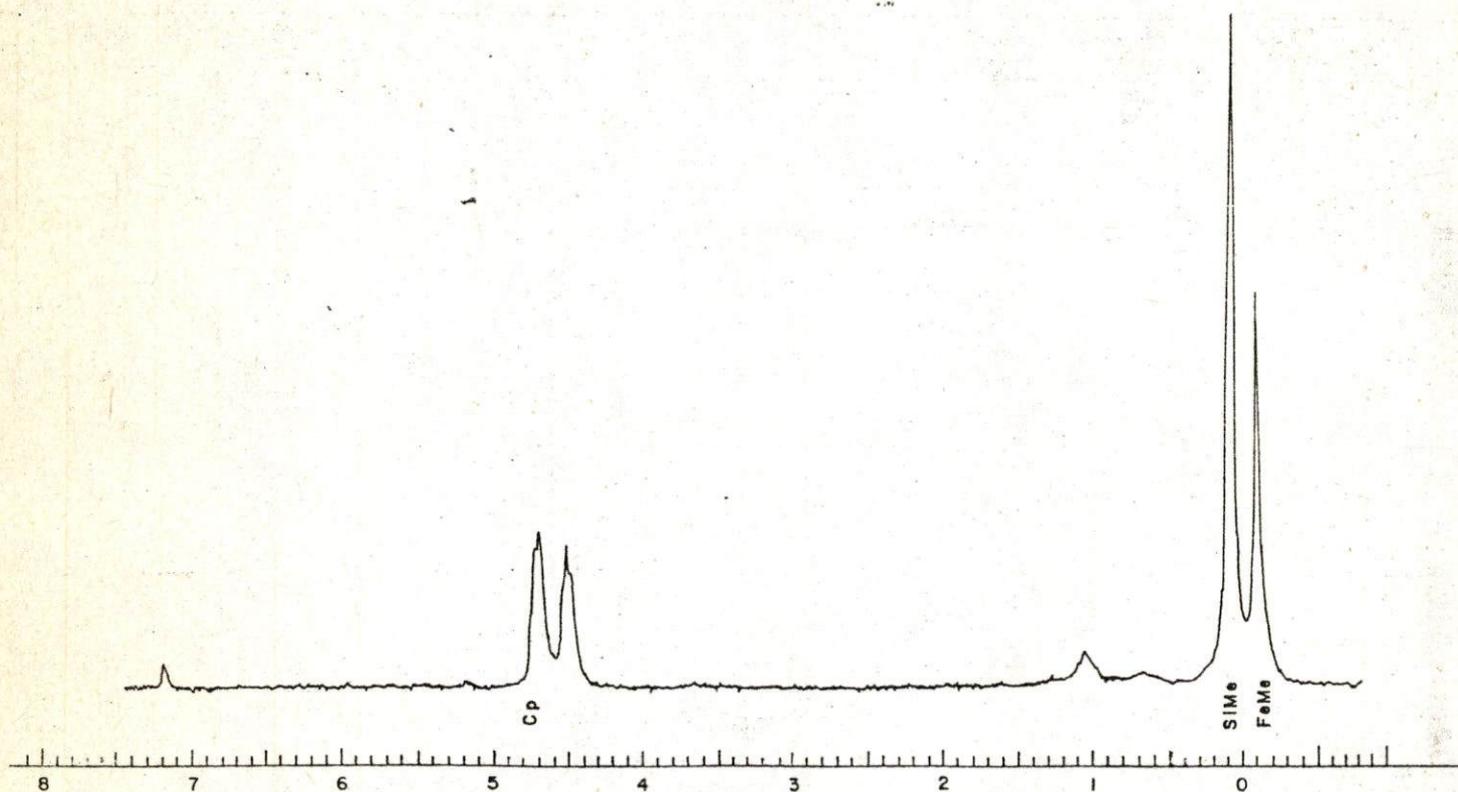
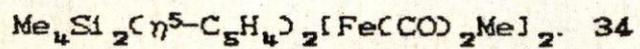


Fig. 48. Espectro de RMN de ^1H del producto de migración doble



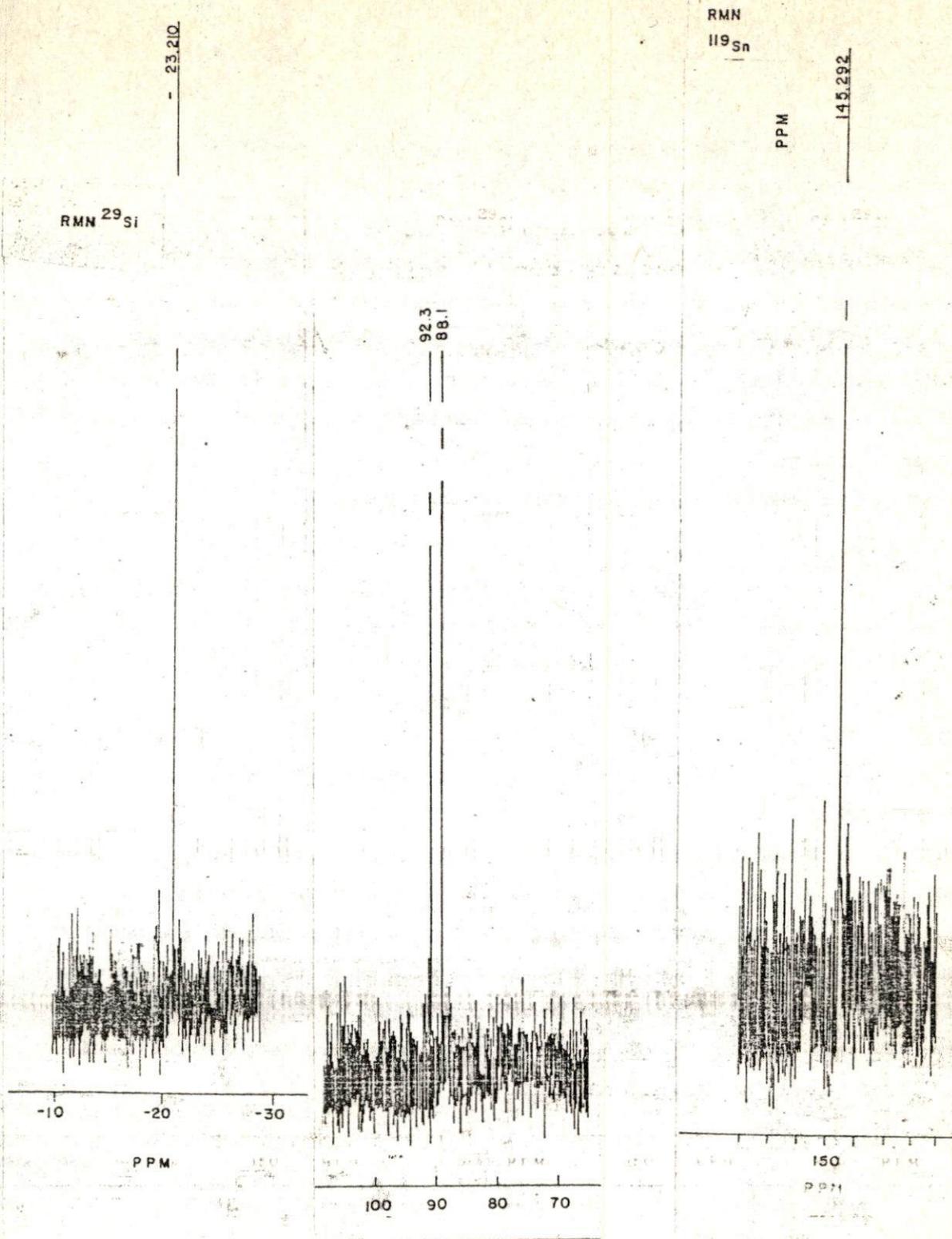
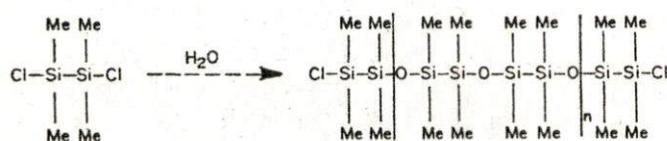


Fig. 49. Espectro de RMN de ^{13}C de la región de ciclopentadienilos
 Producto de migración doble 34
 Espectro de RMN de ^{29}Si . Mismo producto 34
 Espectro de RMN de ^{119}Sn . Producto de migración doble con
 trimetilestaño. 35

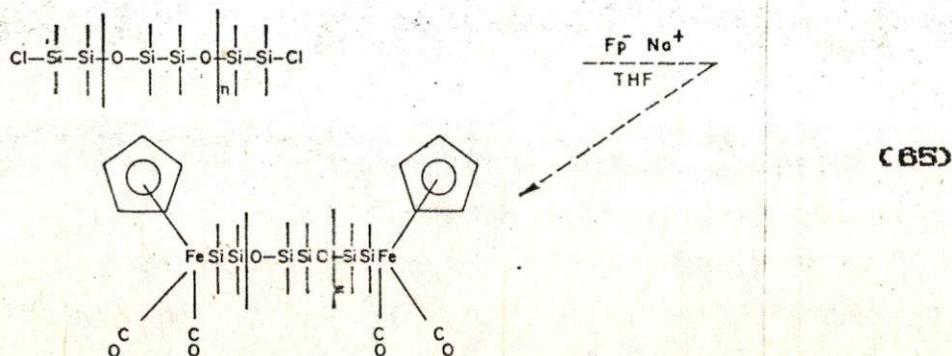
Una evidencia interesante digna de ser citada en esta discusión, es la reacción de síntesis de un oligosilano unido a un metal de transición, que fué el resultado aparente de la hidrólisis del 1,2 $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ y su posterior reacción con el anión de sodio. Este tipo de compuesto no es común y requiere de investigaciones futuras. La evidencia se fundamenta, desde luego, en la obtención de un producto de características diferentes (un aceite naranja a diferencia de un sólido); de los datos espectroscópicos se deduce en primera aproximación la unión Fe-Si-O.

Recurriremos a una serie de reacciones para ilustrar lo anterior:



La reacción (64) corresponde a la hidrólisis parcial del clorosilano inicial.

Por RMN de ^{29}Si , el desplazamiento químico que corresponde a los átomos equivalentes de silicio es de 17.1 ppm de acuerdo a la figura 50. En el espectro ubicado en la parte derecha de la misma figura, se muestra el proceso de hidrólisis con un mayor número de señales. Ahora, si el reactivo parcialmente hidrolizado que se obtiene de la reacción (64) se hace reaccionar con el anión sodio de acuerdo a la reacción siguiente:



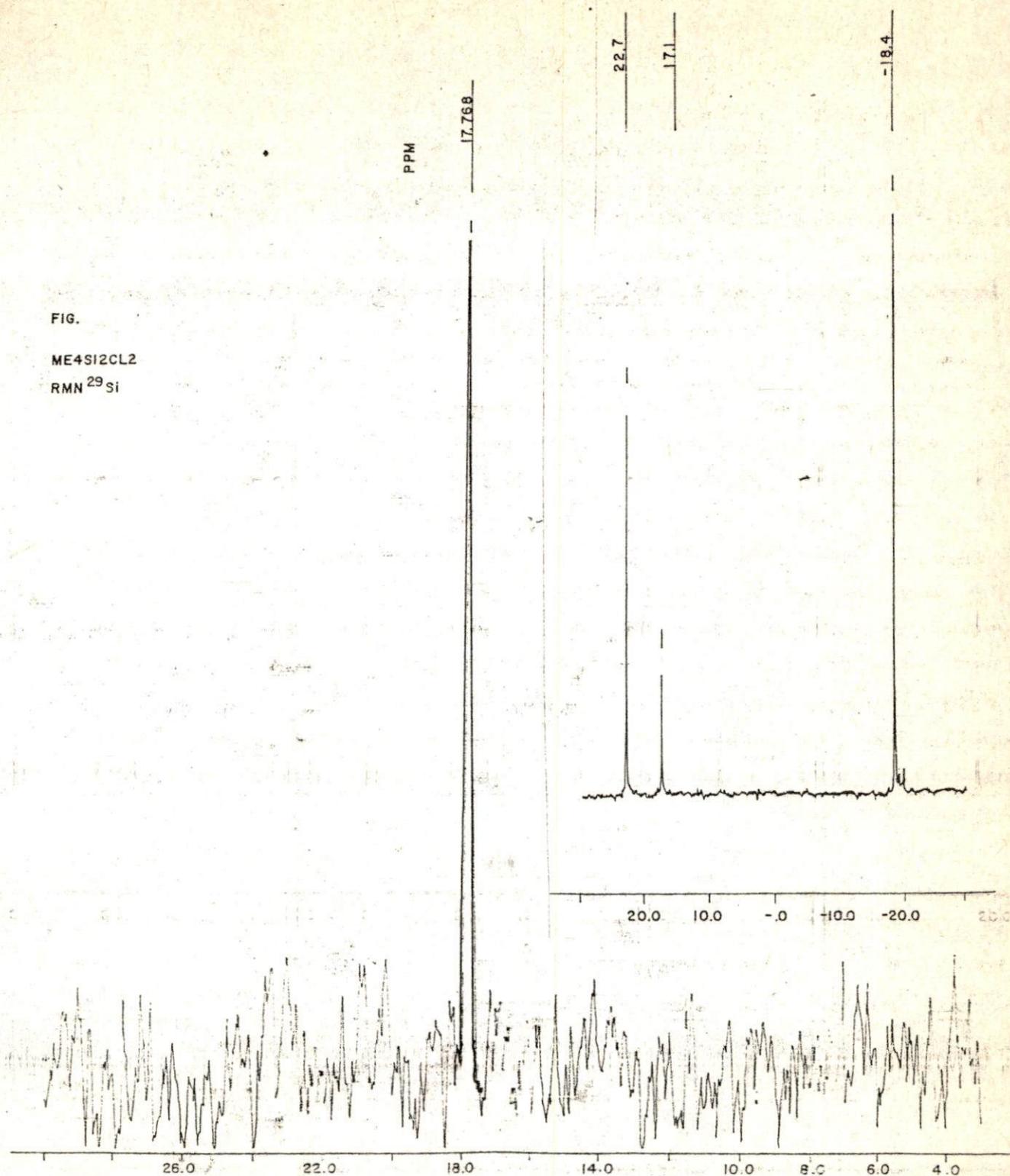
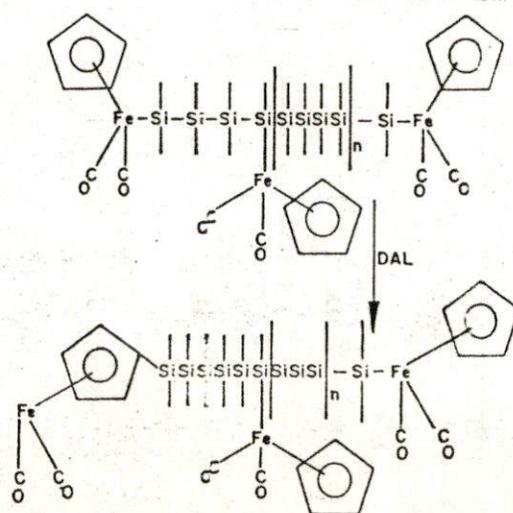


Fig. 50. Espectro de RMN de ^{29}Si del $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$.
 Espectro de RMN de ^{29}Si del proceso de hidrólisis del
 $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$.

De (65) se obtendría entonces el oligosiloxano unido a un metal de transición. El espectro IR muestra efectivamente los carbonilos a las frecuencias correspondientes del enlace Fe-Si (Fig. 51). Por su parte, en el espectro de RMN de ^{29}Si mostrado en la misma figura, aparece una serie de señales que bien podrían corresponder a los átomos de silicio de la cadena, más señales debidas a los siloxanos cíclicos que normalmente se producen en la hidrólisis de clorosilanos.

Con este resultado, se trató una de las muestras obtenidas con DAL para estudiar la posible reacción de migración con evidencias también importantes ya que al menos por RMN de ^1H se mostró la sustitución del anillo luego de la reacción de metilación.

Este resultado debe tomarse aún con reserva ya que la reacción no fué seguida por IR, sin embargo de continuarse el estudio, se sugeriría hacerlo extensivo a los polisilanos de alto grado de concatenación conteniendo unidades $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ - alternadas, y probar los rearrreglos de parte del esqueleto del polímero hacia el anillo por tratamiento básico, y con ello obtener secciones del material estable y lábil al tratamiento fotoquímico de acuerdo a la reacción (66);



(66)

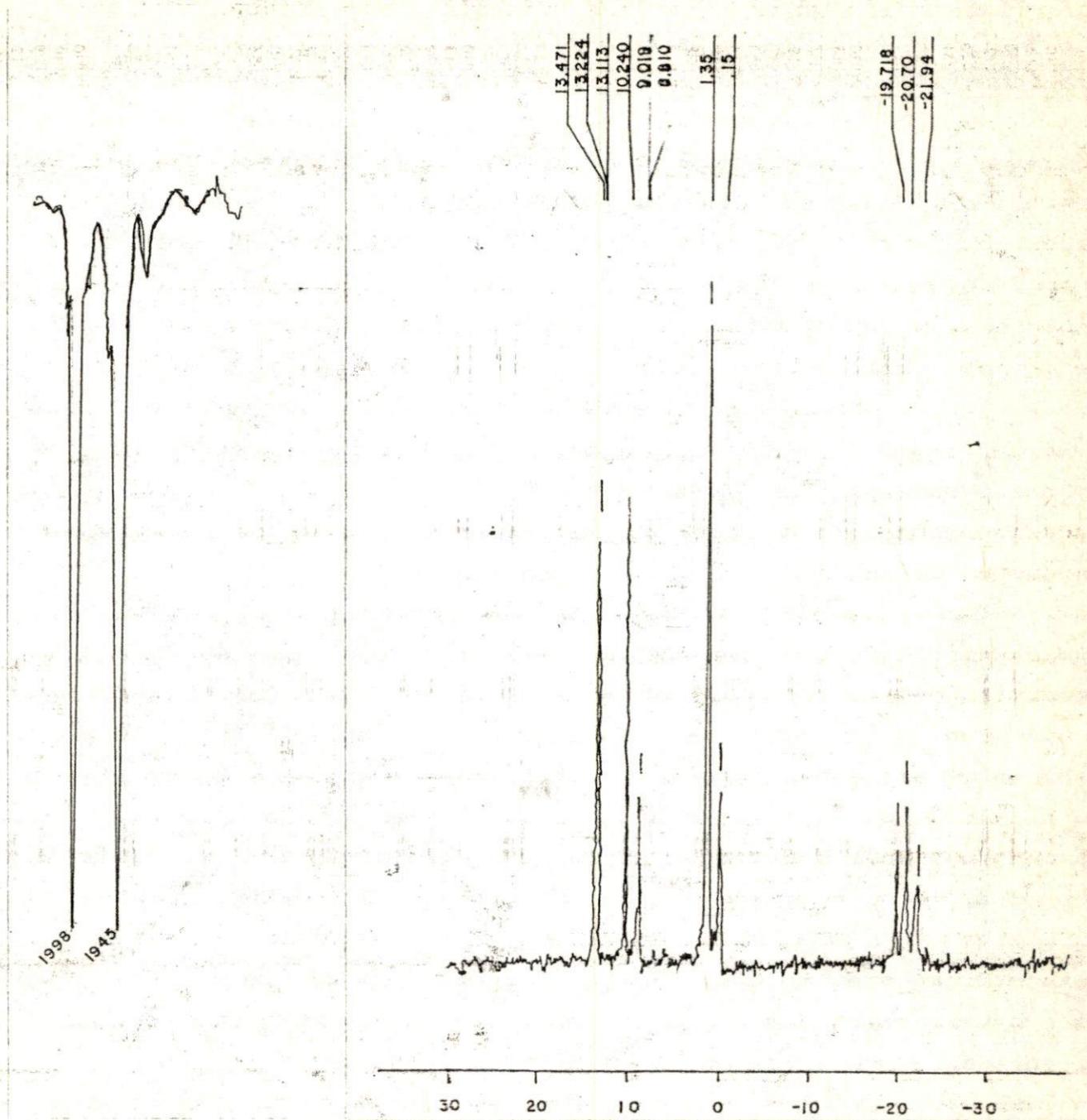


Fig. 51. Espectro de IR asignado al oligosiloxano unido a hierro.
 Espectro de RMN de ²⁹Si asignado al mismo oligosiloxano.

4.4. - CORRELACION DE DATOS ESPECTROSCOPICOS POR RMN DE ^{29}Si ,
DIFRACCION DE RAYOS -X Y ESPECTROSCOPIA DE IR DEL COMPUESTO
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ Y SUS PRODUCTOS DE REACCION DE MIGRACION
SENCILLA Y DOBLE.

En base a los datos emanados de las estructuras de rayos-x se establece una correlación con respecto a otros datos espectroscópicos obtenidos con la finalidad de complementar el conocimiento sobre los complejos obtenidos. Se ejemplificará lo anterior con un sistema de reactivos y productos de migración sencillos y dobles en el complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ 32.

Por tanto, se consideran en ésta correlación los compuestos 32, 34 y 36, esto es el reactivo, el producto de migración sencilla y el producto de migración doble..

Se efectuaron varios intentos de crecer cristales de reactivos y productos de las reacciones de migración.

Fué posible crecer cristales de los complejos 32 y 34. Las características de semisólido del complejo 36 evitaron el crecimiento con éxito, objetivo buscado en función de la pretensión de estudiar la elongación del enlace Si-Si en los diferentes ambientes químicos (silicios con enlace σ a dos átomos de hierro), un silicio σ a un hierro y el otro σ a un átomo de carbono del anillo ciclopentadienilo y finalmente los dos silicios con enlace σ a carbonos de dos anillos Cp. El crecimiento de los cristales se efectuó en solución de pentano (32) y de hexano/diclorometano (34). En las figuras 52 y 53 se muestran las estructuras obtenidas. La información de las distancias y ángulos de enlace se presentan en las tablas XXI y XXII.

En base a los datos generados, los de mayor interés con fines de la correlación aquí discutida se refieren al enlace Si-Si, el cuál en el complejo 32 es de 2.396 Å y sufre un acortamiento luego de la reacción de migración a 2.341 Å en el complejo 34. Por tanto, los datos representan un alargamiento significativo del enlace Si-Si cuando dos átomos de silicio están enlazados directamente al

hierro. El valor de 2.341 Å obtenido para 34 está dentro de los valores normales de longitudes de enlace Si-Si reportados; así mismo el alargamiento observado en 32, está relacionado con la presencia de los dos átomos de hierro. La elongación no es extremadamente grande en comparación con enlaces "largos" silicio-silicio publicados. Por ejemplo, uno de los enlaces silicio-silicio más largos reportados es el de hexakis-terbutildisilano, con valor de 2.697 Å (91), el cuál es mucho más largo que cualquiera de los dos aquí reportados.

Examinando la conformación en relación con el enlace Si-Si, este revela diferencias importantes entre los dos complejos. Como se esperaba, los dos grupos hierro en 32 son anti entre ellos, mientras que en 36 están en conformación gauche. En 34, el ángulo dihedral entre los dos grupos ciclopentadienilos sustituidos es de 46°, considerablemente menor que los 60° esperados para una disilano hexasustituido orientado. Este resultado sugiere que una interacción dipolar puede ser la responsable para el arreglo gauche. Podría sugerirse aún más, deducido de la figura 53, que los dos grupos ciclopentadienilo parcialmente eclipsados uno a otro en el arreglo gauche ocasionan un efecto π entre los grupos (η^5 -C₅H₄), que así juega un papel en la estabilización de esta interesante conformación.

Dicho acortamiento está de acuerdo con otros datos reportados en los cuáles la presencia del enlace Si-Metal (si se compara con un enlace Si-C) origina un alargamiento en dicho enlace. Por ejemplo, la distancia Si-Si en Me₃SiSiφ₃ es 2.355 Å, mientras que en el φ₃SiSiMe₂Fe(CO)₂Cp es de 2.373 Å (28).

Los datos de rayos-X fueron colectados en un difractómetro de cuatro ciclos Siemens Nicolet R3m/V a temperatura ambiente. El instrumento citado es propiedad del Departamento de Química de la Universidad de Texas en El Paso. Las estructuras fueron obtenidas por los Doctores Francisco Cervantes Lee y Laszlo Parkanyi. Tres reflexiones verificadas fueron seguidas cada hora, permaneciendo constantes sus intensidades durante la colección de datos. Mientras que la estructura 32 fué resuelta por el método del átomo

pesado, se obtuvo un modelo inicial para 34 mediante el uso de métodos indirectos. Las estructuras fueron refinadas por un método anisotrópico con matriz completa de mínimos cuadrados. Las correcciones por absorción fueron aplicadas a los dos grupos de datos. Todos los cálculos fueron realizados en una microcomputadora Micro Vax II usando los programas SHELXT PLUS.

El cálculo de la celda, la determinación de la celda unitaria y la colección de intensidades fué realizada en un difractor Nicolet R3m/v con un sistema integrado de cómputo Nicolet Shelxtl Plus (MicroVax II).

La distancia Si-Fe en 32 es de 2.378Å, considerablemente mayor que en los complejos tales como $\phi_3\text{GeSiMe}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (2.328Å) y $\phi_3\text{SiSiMe}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (2.346Å). En este último caso, se podría decir que los ligantes $-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ubicados en los extremos de los oligosilanos, además de propiciar una mayor distancia en el enlace Si-Si, en comparación con $\text{Me}_3\text{SiSi}\phi_3$ y el mismo $\phi_3\text{SiSiMe}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$, indicarían una mayor tendencia a la interacción Fe-Si, lo que puede ser considerado de importancia para favorecer la reacción de migración, tanto sencilla como doble del complejo 32. Pannell (29) afirma que habrá una mayor propiedad σ donadora en $\phi_3\text{GeSiMe}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ en relación con las demás usadas para comparación. Con esta perspectiva, el acortamiento del enlace Si-Si en el complejo 36 queda bien establecido. Es decir, menor que en el $\phi_3\text{SiSiFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ y $\text{Me}_3\text{SiSi}\phi_3$ (2.373 Vs 2.355 Vs 2.341Å). Dicha reducción es por tanto importante, fundamentada en la interacción σ silicio ahora con los carbonos de los anillos Cp.

La espectroscopía de IR, que ilustra las frecuencias de vibración de los carbonilos en los complejos 32, 34 y 36, muestra desplazamientos de acuerdo al diferente enlazamiento del hierro, sea al silicio, o al carbono (antes y después de la reacción de migración). El complejo 32 muestra dos pares de bandas, que se asignan a isómeros rotacionales, los cuales son debidos a la rotación impedida del ligante con respecto al enlace Si-Fe. Lo anterior se ha reportado para diferentes complejos hierro-silicio

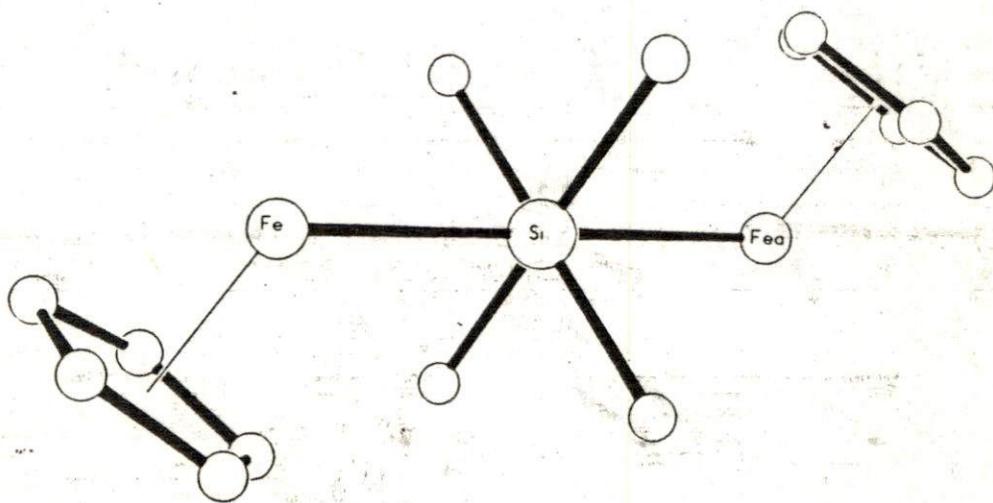
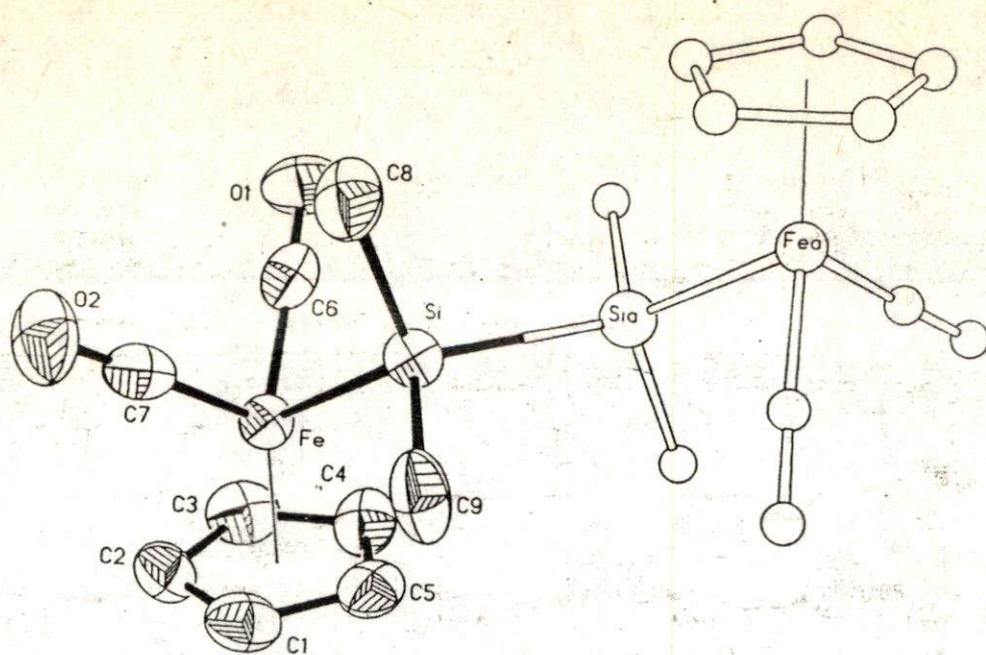


Fig. 52. Estructura de rayos X del $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$, complejo 32.

TABLA XXI

ANGULOS Y DISTANCIAS DE ENLACE DEL COMPLEJO

 $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]_2Si_2Me_4(32)$

Si-Fe-C(1)	105.1(1)	Si-Fe-C(2)	144.0(2)
C(1)-Fe-C(2)	39.2(1)	Si-Fe-C(3)	148.6(2)
C(1)-Fe-C(3)	65.8(1)	C(2)-Fe-C(3)	39.2(1)
Si-Fe-C(4)	109.3(1)	C(1)-Fe-C(4)	65.9(1)
C(2)-Fe-C(4)	65.8(1)	C(3)-Fe-C(4)	39.3(1)
Si-Fe-C(5)	87.9(1)	C(1)-Fe-C(5)	39.3(1)
C(2)-Fe-C(5)	65.8(1)	C(3)-Fe-C(5)	65.9(1)
C(4)-Fe-C(5)	39.3(1)	Si-Fe-C(6)	86.7(2)
C(1)-Fe-C(6)	163.3(2)	C(2)-Fe-C(6)	129.0(3)
C(3)-Fe-C(6)	98.0(3)	C(4)-Fe-C(6)	99.4(3)
C(5)-Fe-C(6)	132.1(3)	Si-Fe-C(7)	84.2(2)
C(1)-Fe-C(7)	98.6(3)	C(2)-Fe-C(7)	95.6(3)
C(3)-Fe-C(7)	126.0(3)	C(4)-Fe-C(7)	161.2(3)
C(5)-Fe-C(7)	132.4(3)	C(6)-Fe-C(7)	94.2(4)
Fe-Si-C(8)	110.3(2)	Fe-Si-C(9)	110.0(2)
C(8)-Si-C(9)	103.6(3)	Fe-Si-SiA	114.5(1)
C(8)-Si-SiA	108.7(2)	C(9)-Si-SiA	109.1(3)
Fe-C(1)-C(2)	70.6(1)	Fe-C(1)-C(5)	70.1(1)
Fe-C(2)-C(1)	70.3(2)	Fe-C(2)-C(3)	70.2(1)
Fe-C(3)-C(2)	70.6(1)	Fe-C(3)-C(4)	70.1(1)
Fe-C(4)-C(3)	70.6(1)	Fe-C(4)-C(5)	70.3(2)
Fe-C(5)-C(1)	70.6(1)	Fe-C(5)-C(4)	70.3(1)
Fe-C(6)-O(1)	178.0(7)	Fe-C(7)-O(2)	177.5(6)

Bond lengths (Å) Complex I

Fe-Si	2.375 (2)	Fe-C(1)	2.117 (6)
Fe-C(2)	2.121 (4)	Fe-C(3)	2.116 (4)
Fe-C(4)	2.109 (5)	Fe-C(5)	2.110 (6)
Fe-C(6)	1.741 (9)	Fe-C(7)	1.742 (7)
Si-C(8)	1.878 (7)	Si-C(9)	1.883 (9)
Si-SiA	2.390 (4)	O(1)-C(6)	1.158 (11)
O(2)-C(7)	1.153 (9)		

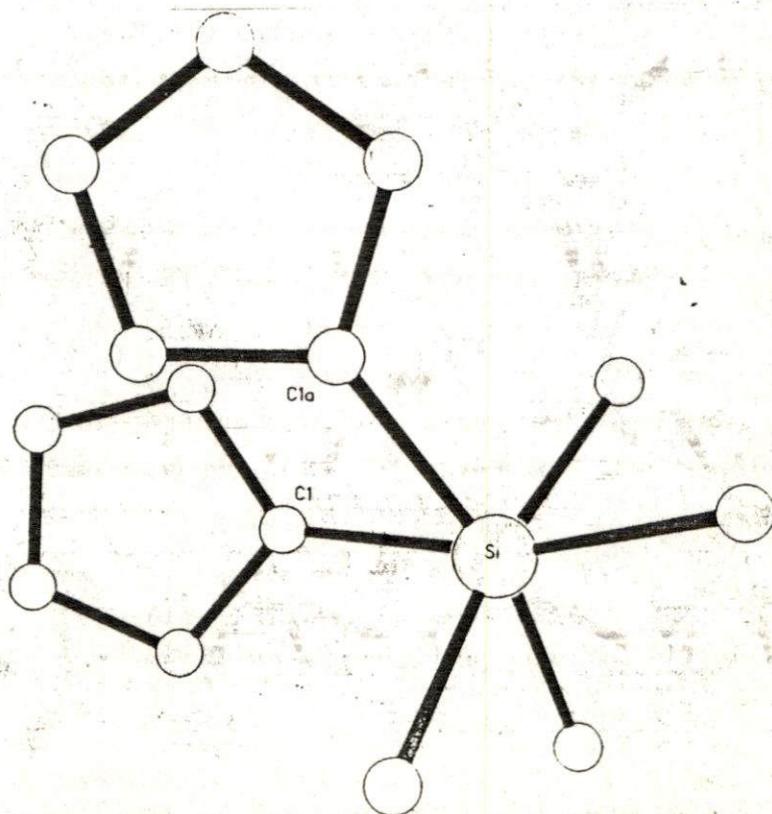
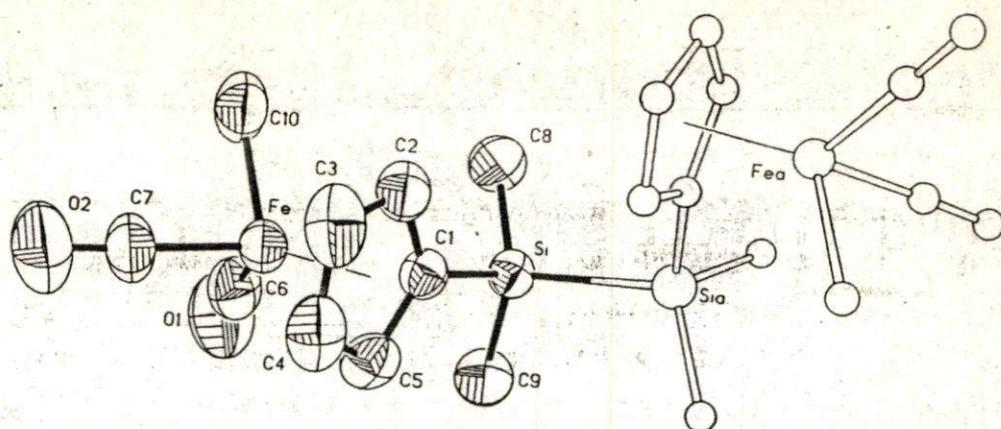
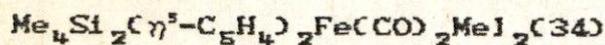


Fig. 53. Estructura de Rayos-X del $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}_2$, Complejo 34.

TABLA XXII

ANGULOS Y DISTANCIAS DE ENLACE DEL COMPLEJO



C(1)-Fe(1)-C(5)	39.6(2)	C(1)-Fe(1)-C(2)	39.3(2)
C(5)-Fe(1)-C(2)	65.7(2)	C(1)-Fe(1)-C(4)	66.2(3)
C(5)-Fe(1)-C(4)	39.3(3)	C(2)-Fe(1)-C(4)	65.4(3)
C(1)-Fe(1)-C(10)	107.6(3)	C(5)-Fe(1)-C(10)	147.2(3)
C(2)-Fe(1)-C(10)	87.2(3)	C(4)-Fe(1)-C(10)	143.8(3)
C(1)-Fe(1)-C(7)	160.1(2)	C(5)-Fe(1)-C(7)	123.2(3)
C(2)-Fe(1)-C(7)	134.1(3)	C(4)-Fe(1)-C(7)	93.9(3)
C(10)-Fe(1)-C(7)	88.7(3)	C(1)-Fe(1)-C(6)	99.6(3)
C(5)-Fe(1)-C(6)	97.8(3)	C(2)-Fe(1)-C(6)	133.0(3)
C(4)-Fe(1)-C(6)	128.6(3)	C(10)-Fe(1)-C(6)	87.2(3)
C(7)-Fe(1)-C(6)	92.4(4)	C(1)-Fe(1)-C(3)	66.3(2)
C(5)-Fe(1)-C(3)	65.5(2)	C(2)-Fe(1)-C(3)	39.5(3)
C(4)-Fe(1)-C(3)	38.5(3)	C(10)-Fe(1)-C(3)	105.4(3)
C(7)-Fe(1)-C(3)	98.9(3)	C(6)-Fe(1)-C(3)	163.2(3)
C(1)-Si(1)-C(8)	109.8(2)	C(1)-Si(1)-C(9)	109.1(3)
C(8)-Si(1)-C(9)	111.3(3)	C(1)-Si(1)-Si(1A)	105.0(2)
C(8)-Si(1)-Si(1A)	110.8(3)	C(9)-Si(1)-Si(1A)	110.5(2)
Fe(1)-C(1)-Si(1)	132.0(2)	Fe(1)-C(1)-C(5)	69.2(3)
Si(1)-C(1)-C(5)	126.7(4)	Fe(1)-C(1)-C(2)	69.7(4)
Si(1)-C(1)-C(2)	126.8(5)	C(5)-C(1)-C(2)	106.0(5)
Fe(1)-C(5)-C(1)	71.2(3)	Fe(1)-C(5)-C(4)	70.1(3)
C(1)-C(5)-C(4)	108.3(5)	Fe(1)-C(2)-C(1)	70.9(4)
Fe(1)-C(2)-C(3)	69.9(5)	C(1)-C(2)-C(3)	108.6(6)
Fe(1)-C(4)-C(5)	70.6(3)	Fe(1)-C(4)-C(3)	70.9(4)
C(5)-C(4)-C(3)	109.0(7)	Fe(1)-C(7)-O(2)	178.6(7)
Fe(1)-C(6)-O(1)	177.0(7)	Fe(1)-C(3)-C(2)	70.7(4)
Fe(1)-C(3)-C(4)	70.5(4)	C(2)-C(3)-C(4)	108.1(6)

Bond lengths (Å) Complex II

Fe(1)-C(1)	2.117 (5)	Fe(1)-C(5)	2.091 (5)
Fe(1)-C(2)	2.101 (8)	Fe(1)-C(4)	2.085 (5)
Fe(1)-C(10)	2.039 (6)	Fe(1)-C(7)	1.747 (8)
Fe(1)-C(6)	1.743 (8)	Fe(1)-C(3)	2.090 (7)
Si(1)-C(1)	1.869 (5)	Si(1)-C(8)	1.851 (5)
Si(1)-C(9)	1.858 (7)	Si(1)-Si(1A)	2.341 (3)
C(1)-C(5)	1.427 (8)	C(1)-C(2)	1.419 (7)
C(5)-C(4)	1.404 (10)	C(2)-C(3)	1.415 (10)
C(4)-C(3)	1.377 (12)	C(7)-O(2)	1.116 (11)
C(6)-O(1)	1.150 (10)		

homólogos tales como el $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{SiCl}_2$ (32). En este trabajo, como se ha citado previamente, una situación similar se presenta en el complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ y en su homólogo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{SnMe}_2$;

$\nu(\text{CO})\text{cm}^{-1}$ (hexano)

$\text{Fp}_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ 2003, 1993, 1944, 1937

Fp_2SnMe_2 2010, 1956, 1978, 1933

La presencia y posterior ausencia de rotaisómeros, puede ser correlacionada con el hecho de que las distancias Si-Si sufrirá un acortamiento importante y con ello la rotación, en este caso referida al enlace Si-C (C del anillo Cp), se verá impedida no observando los tipos de conformaciones.

En cuanto a la espectrometría de masas (ver sección 4.5) y su posible relación con la información proporcionada por rayos-X, puede decirse;

En el complejo 32, el fragmento con masa que corresponde a la fragmentación del enlace Si-Si, es apenas perceptible, lo mismo que en el complejo 34. En el complejo 36, la abundancia natural del fragmento o de los dos fragmentos de masa 235 y 249 asignado(s) al rompimiento del enlace Si-Si, es decir, una fracción ligera y una pesada, que son suficientemente importantes e identificándose claramente. En la tabla XXVIII de la sección 4.5 se pueden consultar los datos mencionados.

Los datos obtenidos de los espectros de RMN de ^{29}Si concuerdan con lo observado típicamente en el caso de desplazamientos químicos en relación con un centro metálico. El esquema siguiente lo ilustra:

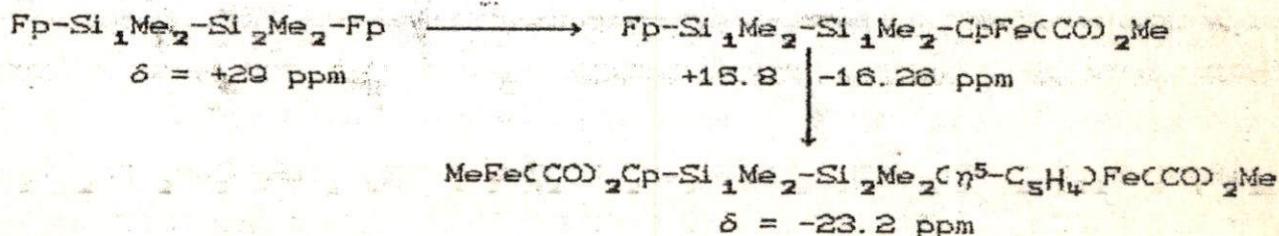


Fig. 54. Desplazamientos Químicos en RMN de ^{29}Si en un proceso de migración doble del complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{Si}_2\text{Me}_4$.

El $\Delta\delta$ para el silicio (unido al hierro inicialmente y que mantiene dicho enlazamiento luego de la primera adición del DAL), es sólo de 13 ppm, mientras que para el silicio 2, que ahora se enlaza a un carbono del anillo será de 44 ppm, que es cercano a lo esperado cuando un metilo del Me_2Si_2 es sustituido por un ligante Fp. La nueva adición de DAL origina la migración del silicio al anillo, donde ahora su $\Delta\delta$ es de 39 ppm, es decir, también en el orden esperado. El átomo de silicio 2, ya ubicado en el anillo, de cualquier manera es afectado en 8 ppm en su desplazamiento químico.

Retomando los datos de IR, en relación con lo anterior, si bien la presencia de los isómeros rotacionales permiten la asignación de bandas de carbonilos a 2003, 1993, 1944, 1938 cm^{-1} asignados a los carbonilos unidos a hierro que a su vez lo hacen con silicio, la migración sencilla muestra desplazamientos de bandas a 2009, 1999, 1956 y 1948, donde las vibraciones a 2009 y 1956 cm^{-1} se asignan a los carbonilos debidos al nuevo enlace Fe-C luego de la metilación, y las presentes a 1999 y 1948 cm^{-1} los carbonilos unidos a hierro y este a su vez al silicio que permanece inalterado, sin observarse isómeros rotacionales. Es decir, con respecto a los desplazamientos iniciales, la migración sencilla provoca efecto observado en los dos tipos de carbonilos aún cuando lo esperado en relación con las bandas a 1999 y 1948 cm^{-1} fuesen desplazamientos a frecuencias más bajas. La doble migración afecta en este caso de la forma esperada al ser obtenidos desplazamientos típicos para carbonilos cuando el hierro se ha unido a un metilo. Las estructuras de rayos-X y los datos de RMN de ^{29}Si , indican que dos metales de transición enlazados a un disilano en las posiciones 1,2 causan el debilitamiento del enlace Si-Si.

4.5. -ESPECTROMETRIA DE MASAS EN SISTEMAS SELECTOS REPRESENTATIVOS

Con el fin de ilustrar la espectrometría de masas en productos de migración de las diferentes etapas experimentales, se efectuó una selección de aquellos que llenasen dos características ;

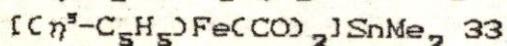
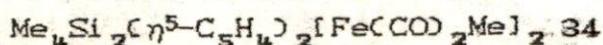
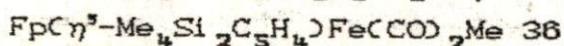
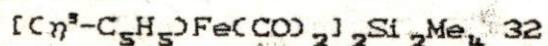
a). - Un sistema representativo que pudiese aportar información de interés en cuanto a los diferentes ambientes químicos en los que ocurren reactivos y sus productos de migración.

b). -Suficientemente estables .

Con ello se buscó, además de conocer los patrones generales de fragmentación , analizar los resultados que se obtuviesen en los compuestos de migración sencilla y doble, dado que las etapas de migración se generan de manera secuenciada, tal como se ha estudiado en función de la cantidad de base utilizada.

Los complejos seleccionados, son todos sólidos cristalinos, con estabilidad relativamente alta, de tal forma que pudiesen permanecer buen tiempo sin descomposición significativa. Esto es digno de mencionarse puesto que hay complejos obtenidos que son aceites sensibles al ambiente, y no se contó con el acceso inmediato al equipo para obtener los espectros.

El sistema fué integrado por cuatro complejos, en los que existen dos ligantes $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2^-$ unidos a radicales tetrametildisilil en posiciones de acuerdo a los resultados de reacciones de migración sencillas y dobles. Así mismo, un dimetilestaño unido al mismo ligante;



Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro de masas HP-5985B con un bombardeo electrónico a 70 eV y una temperatura de 125°C en

la cámara de ionización y con introducción directa. El instrumento es propiedad del Instituto de Química de la UNAM y los espectros fueron obtenidos por el Químico Luis Velasco.

Las asignaciones de los fragmentos se hicieron en base a la comparación de los espectros reales con patrones isotópicos simulados con un programa de cálculo desarrollada en la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato por el M.C. Antonio Guerrero (92).

Discusión para el sistema seleccionado ;

En apoyo a la discusión se elaboraron los esquemas de fragmentación para cada complejo, los cuales se anexan, lo mismo que las tablas correspondientes, las que se identifican como las tablas XXIII, XXIV, XXV y XXVI, correspondiendo estas a cada uno de los complejos arriba citados.

Es importante mencionar que en algunas de las tablas, se anotaron fragmentos que no aparecieron en el espectro real o bien que su abundancia era insignificante. Sin embargo, se consideraron en función de secuencias de fragmentación apoyadas en la simulación que se realizó de tales fragmentos.

Todos los complejos presentaron una fragmentación periférica semejante, en base a la pérdida sucesiva de grupos metilos y/o carbonilos, la cual se ilustra en los esquemas en la sección derecha. Se encuentran fragmentos con el esqueleto metálico unido en los extremos a grupos ciclopentadienilo. En ocasiones se producen fragmentos que contiene iones ligantes hidruro.

Por otro lado, el rompimiento del enlace Si-Si no parece dar, en las condiciones instrumentales los correspondientes fragmentos en una abundancia apreciable, excepto en el complejo 36, el que presenta al fragmento correspondiente a la mitad más ligera con una abundancia relativa del 75% ($m/e = 235$, del fragmento asignado a $CpFe(CO)_2(CH_3)_2Si^+$), mientras que en el complejo 34 se presenta apenas en una abundancia relativa despreciable. El fragmento de la

fracción más pesada en el complejo 36, se presenta en una abundancia del 10% (m/e 249, C_5H_4) $Fe(CO)_2(CH_3)_3Si$). A pesar de la baja abundancia relativa de los fragmentos producidos por el rompimiento de los enlaces Si-Si en los complejos 32 y 34, o sea los simétricamente substituidos, se observa la fragmentación periférica correspondiente a las dos fracciones ligera y pesada, en abundancias suficientes para establecer el patrón correspondiente.

A continuación se presenta una discusión relacionada con aquellos fragmentos que son comunes en los espectros de masas que se obtuvieron de los complejos 32, 34 y 36.

Fragmento $m/e = 299$:

De acuerdo a la simulación realizada, el fragmento se asigna a la estructura $CpFe(CO)Si=Si(CH_3)_2(C_5H_4)^+$. Tal fragmento, se encuentra en abundancia importante en los complejos que contienen el grupo Me_4Si_2 . El mecanismo de formación se conoce, pero implica un intermediario que contiene un hidruro FeH^+ , formado probablemente por la transferencia de hidrógeno de un grupo CH_3 vecino, o un ataque nucleofílico a uno de los carbonos del ciclopentadienilo por el silicio luego que ha perdido un grupo CH_3 . Estos mecanismos han sido postulados como mecanismos de reacción normales en patrones de fragmentación obtenidos bajo impacto electrónico (93).

Fragmento $m/e = 121$ ($CpFe$):

Este estable fragmento se conoce en otros sistemas con ligantes Fp , y esta presente en todos los compuestos estudiados. Tiene una abundancia relativa importante, 34% en 32, 100% en 36 y 60% en 34, lo que confirma que el enlace del anillo hacia el hierro es de alta estabilidad. En el caso del complejo 34, se necesita la sustitución de un silicio con enlace sigma al carbono del anillo Cp , por un hidrógeno.

Fragmentos $m/e = 107$, $m/e = 149$ y $m/e = 163$:

De acuerdo a los patrones simulados, es posible postular dos

caminos para la fragmentación de $C_5H_7FeSi^+$ ($m/e = 163$) hacia el fragmento $C_5H_5Si^+$ ($m/e = 93$); el fragmento $m/e = 163$, pierde un CH_2 para dar el fragmento $m/e = 149$. En seguida pierde un hierro y produce el fragmento $m/e = 93$. La otra ruta implica la pérdida del hierro para dar $m/e = 107$ y luego un CH_2 para general el $m/e = 93$. Las dos rutas se ilustran en el esquema correspondiente al complejo 34.

Fragmento $m/e = 93$:

De acuerdo a los patrones isotópicos simulados y también detectados por Aylett (31) y Malisch (32), el fragmento se asignó a $C_5H_5Si^+$. Se encuentra en todos los espectros de masas de los complejos 32, 34 y 36, no importando el enlazamiento inicial o final del silicio. Para la formación de este fragmento se sugiere:

- A).-Desplazamiento del silicio al anillo Cp.
- B).-Enlazamiento de un hidrógeno al hierro , transferido aquél de un grupo CH_3 vecino.
- C).-Pérdida del enlace π Cp-Fe y fortalecimiento del enlace π Cp-Si.

Aunque la detección del fragmento $C_5H_5Si^+$ ha sido reportada, solamente un derivado ha sido aislado. Tal es el caso del silicoceno reportado por Jutzi (94). Krogh-Jespersen (33) realizaron cálculos AB-initio y encontraron que para el fragmento sugerido, la estructura piramidal está favorecida sobre la estructura cíclica o plana.

El fragmento $m/e = 185$ asignado a $C_5H_5Sn^+$, se presenta en el complejo de estaño 33.

Las abundancias relativas del fragmento $C_5H_5Si^+$ en cada complejo son; 52% en el 32, 43% en 36, 39% en 34 . El fragmento $C_5H_5Sn^+$ tiene una abundancia relativa de 77% en 33.

Los fragmentos comunes en los espectros se identifican por letras mayúsculas. Como se observa en los esquemas y tablas , la fragmentación sucesiva hasta llegar al metal (Fe) es observada en todos los casos.

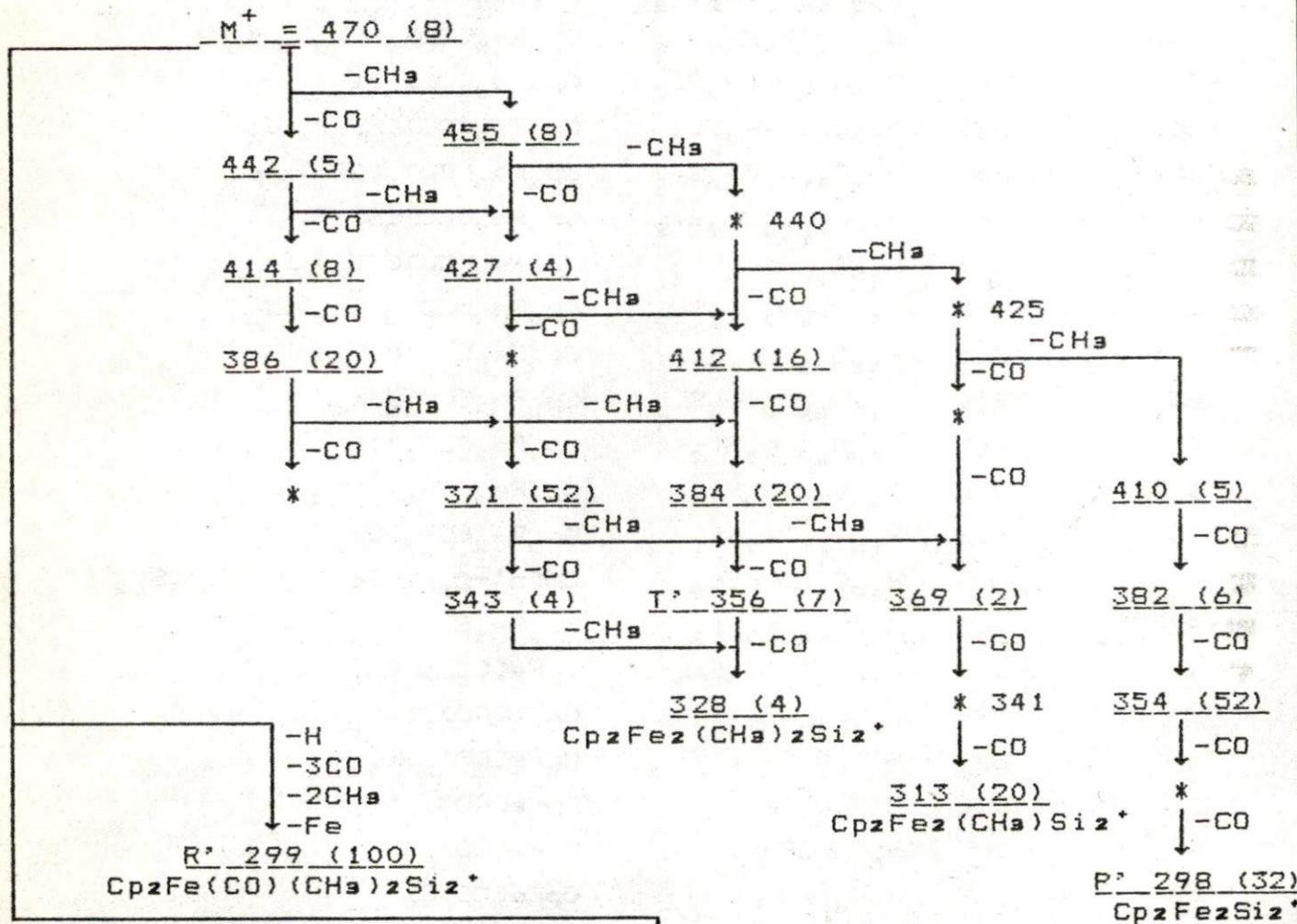
TABLA XXIII

ESQUEMA DE FRAGMENTACION DEL $H_{22}C_{18}O_4Fe_2Si_2$

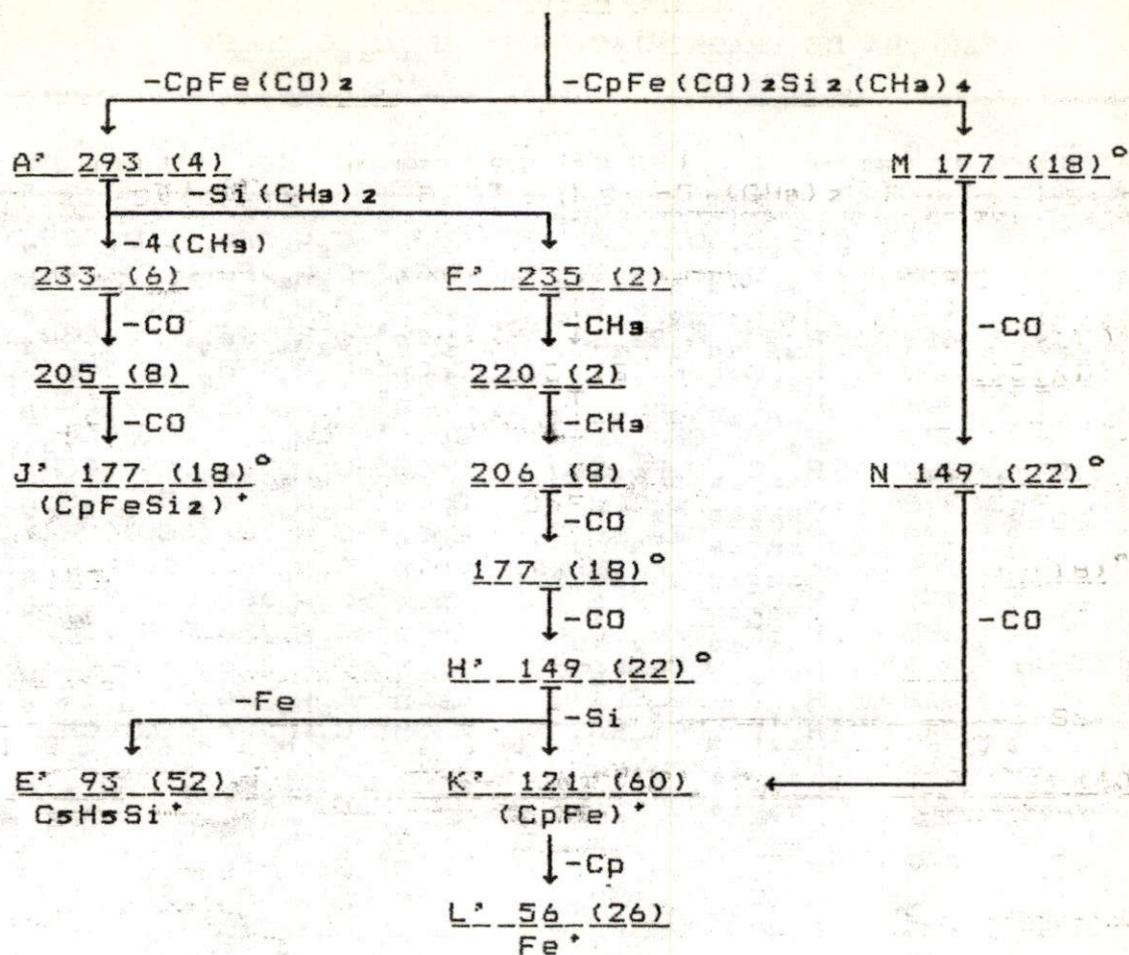
% A. R.	m/e	FORM. CONDENSADA	FRAGMENTO
8	470	$H_{22}C_{18}O_4Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_4(CH_3)_4Si_2^+$
2	455	$H_{18}C_{17}O_4Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_4(CH_3)_3Si_2^+$
5	442	$H_{22}C_{17}O_3Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_3(CH_3)_4Si_2^+$
4	427	$H_{18}C_{16}O_3Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_3(CH_3)_3Si_2^+$
8	414	$H_{22}C_{16}O_2Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_2(CH_3)_4Si_2^+$
16	412	$H_{16}C_{15}O_3Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_3(CH_3)_2Si_2^+$
5	410	$H_{10}C_{14}O_4Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_4Si_2^+$
20	386	$H_{22}C_{15}OFe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)(CH_3)_4Si_2^+$
20	384	$H_{16}C_{14}O_2Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_2(CH_3)_2Si_2^+$
6	382	$H_{10}C_{13}O_3Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_3Si_2^+$
52	371	$H_{18}C_{14}OFe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)(CH_3)_3Si_2^+$
2	369	$H_{13}C_{13}O_2Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_2(CH_3)Si_2^+$
T' 7	356	$H_{16}C_{13}OFe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)(CH_3)_2Si_2^+$
52	354	$H_{10}C_{12}O_2Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CO)_2Si_2^+$
4	343	$H_{18}C_{13}Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CH_3)_3Si_2^+$
4	328	$H_{16}C_{12}Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CH_3)_2Si_2^+$
20	313	$H_{13}C_{11}Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2(CH_3)Si_2^+$
R' 100	299	$H_{15}C_{13}OFeSi_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(CH_3)_2Si_2^+$
P' 32	298	$H_{10}C_{10}Fe_2Si_2$	$Cp_2Fe_2Si_2^+$
A' 4	293	$H_{17}C_9O_2Fe_2Si_2$	$CpFe(CO)_2(CH_3)_4Si_2^+$
F' 2	235	$H_{11}C_7FeSi$	$CpFe(CO)_2(CH_3)_2Si^+$
6	233	$H_5C_7O_2FeSi$	$CpFe(CO)_2Si_2^+$
2	220	$H_8C_8O_2FeSi$	$CpFe(CO)_2(CH_3)Si^+$
8	205	$H_5C_7O_2FeSi$	$CpFe(CO)_2Si^+$
J' 18	177	H_5C_6OFeSi	$CpFe(CO)Si^+$
H' 22	149	H_5C_5FeSi	$CpFeSi^+$
K' 60	121	H_5C_5Fe	$CpFe^+$
I' 52	93	H_5C_5Si	$CpSi^+$
L' 26	56	Fe	Fe^+

% A. R. = Abundancia Relativa.

FRAGMENTACION POR IMPACTO ELECTRONICO DEL COMPUESTO



CONTINUA.....



ESQUEMA 1:

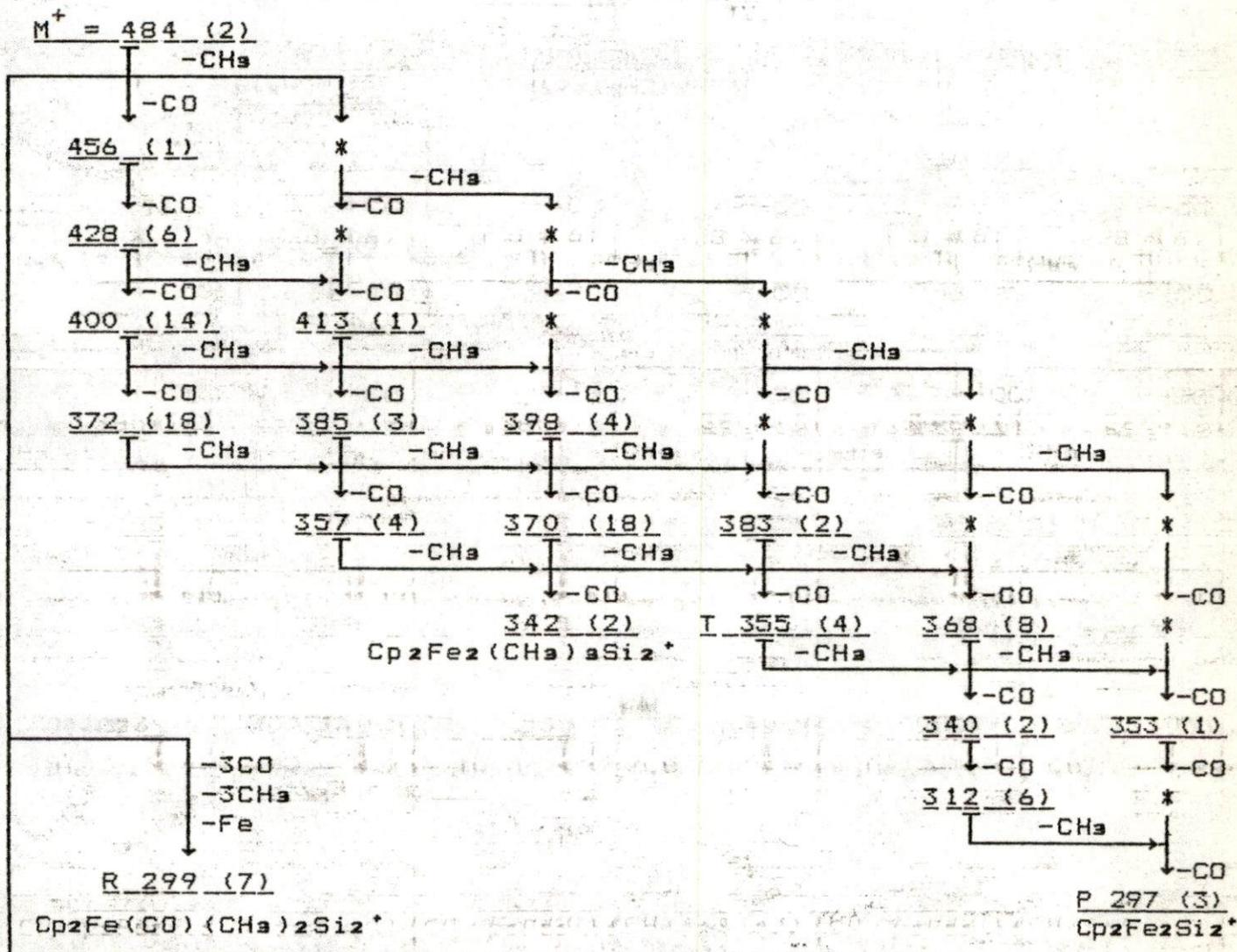
Las masas m/e corresponden a las combinaciones isotópicas más abundantes. Las abundancias relativas están entre paréntesis. Los fragmentos marcados con (*) no se observan en las condiciones de operación del aparato. La marca ° indica combinación de señales.

TABLA XXIV
 ESQUEMA DE FRAGMENTACION DE $H_{24}C_{18}O_4Fe_2Si_2$

% A. R.	m/e	FORM. CONDENSADA	FRAGMENTO
2	484	$H_{24}C_{18}O_4Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)_4(CH_3)_5Si_2^+$
1	456	$H_{24}C_{18}O_3Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)_3(CH_3)_5Si_2^+$
6	428	$H_{24}C_{17}O_2Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)_2(CH_3)_5Si_2^+$
1	413	$H_{21}C_{16}O_2Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)_2(CH_3)_5Si_2^+$
14	400	$H_{24}C_{15}OFe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)(CH_3)_5Si_2^+$
4	398	$H_{18}C_{15}O_2Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)_2(CH_3)_5Si_2^+$
3	385	$H_{21}C_{15}OFe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)_2(CH_3)_5Si_2^+$
2	383	$H_{15}C_{14}O_2Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)_2(CH_3)_5Si_2^+$
18	372	$H_{24}C_{15}Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CH_3)_5Si_2^+$
18	370	$H_{18}C_{14}OFe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)(CH_3)_5Si_2^+$
8	368	$H_{12}C_{13}O_2Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)_2(CH_3)_5Si_2^+$
4	357	$H_{21}C_{14}Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CH_3)_5Si_2^+$
T 4	355	$H_{15}C_{13}OFe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)(CH_3)_5Si_2^+$
1	353	$H_{8}C_{12}O_2Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)_2(CH_3)_5Si_2^+$
2	342	$H_{18}C_{13}Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CH_3)_5Si_2^+$
2	340	$H_{12}C_{12}OFe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CO)(CH_3)_5Si_2^+$
6	312	$H_{12}C_{11}Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2(CH_3)_5Si_2^+$
A 10	307	$H_{20}C_{12}O_2FeSi_2$	$(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(CH_3)_5Si_2^+$
R 7	299	$H_{15}C_{13}OFeSi_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)(CH_3)_5Si_2^+$
P 3	297	$H_{8}C_{10}Fe_2Si_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_5)Fe_2Si_2^+$
D 29	293	$H_{17}C_{11}O_2FeSi_2$	$CpFe(CO)_2(CH_3)_4Si_2^+$
E 80	265	$H_{17}C_{10}OFeSi_2$	$CpFe(CH_3)_4Si_2^+$
B 10	249	$H_{13}C_{10}O_2FeSi$	$(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(CH_3)_3Si^+$
F 76	235	$H_{11}C_8O_2FeSi$	$CpFe(CO)_2(CH_3)_2Si^+$
C 5	191	$H_7C_8O_2Fe$	$(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(CH_3)^+$
G 39	179	$H_{11}C_7FeSi$	$CpFe(CH_3)_2Si^+$
J 15	177	H_5C_6OFeSi	$CpFe(CO)Si^+$
H 3	149	H_5C_5FeSi	$CpFeSi^+$
K 100	121	H_5C_5Fe	$CpFe^+$
I 43	93	H_5C_5Si	$CpSi^+$
L 24	56	Fe	Fe^+

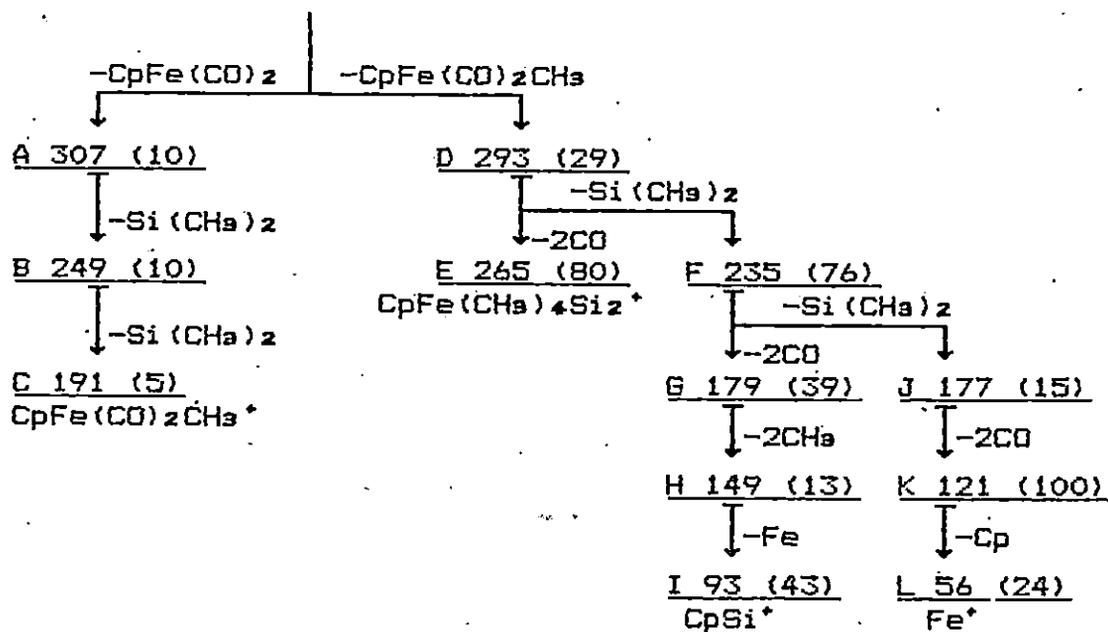
% A. R. = Abundancia Relativa.

FRAGMENTACION POR IMPACTO ELECTRONICO DEL COMPUESTO



CONTINUA ...

DE LA PAGINA ANTERIOR



ESQUEMA II

Los fragmentos de la parte inferior, si es el caso, presentan también fragmentación sucesiva y combinada de CO y CH₃.

TABLA XXV

ESQUEMA DE FRAGMENTACION DEL $H_{26}C_{20}O_4Fe_2Si_2$

% A. R.	m/e	FORM. CONDENSADA	FRAGMENTO
1	498	$H_{26}C_{20}O_4Fe_2Si_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe_2(CO)_4(CH_3)_8Si_2^+$
—	470	$H_{26}C_{19}O_3Fe_2Si_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe_2(CO)_3(CH_3)_8Si_2^+$
—	427	$H_{23}C_{17}O_2Fe_2Si_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe_2(CO)_2(CH_3)_5Si_2^+$
—	397	$H_{17}C_{15}O_2Fe_2Si_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe_2(CO)_2(CH_3)_3Si_2^+$
—	386	$H_{26}C_{18}Fe_2Si_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe_2(CH_3)_8Si_2^+$
82	371	$H_{13}C_{17}O_2FeSi_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe(CO)_2(CH_3)_5Si_2^+$
—	358	$H_{20}C_{16}O_2Fe_2Si_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe_2(CO)_2(CH_3)_4Si_2^+$
T" 80	354	$H_{14}C_{13}OFe_2Si_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe_2(CO)(CH_3)_2Si_2^+$
49	315	$H_{23}C_{15}FeSi_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe(CH_3)_5Si_2^+$
61	300	$H_{20}C_{14}FeSi_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe(CH_3)_4Si_2^+$
R" 100	299	$H_{15}C_{13}OFeSi_2$	$Cp(\eta^5-C_5H_4)Fe(CO)(CH_3)_2Si_2^+$
P" 34	298	$H_8C_{10}Fe_2Si_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe_2Si_2^+$
52	285	$H_{17}C_{13}FeSi_2$	$(\eta^5-C_5H_4)_2Fe(CH_3)_3Si_2^+$
10	249	$H_{13}C_{10}O_2FeSi$	$(\eta^5-C_5H_4)Fe(CO)_2(CH_3)Si(CH_3)_2^+$
16	163	H_7C_8FeSi	$(\eta^5-C_5H_4)FeSi(CH_3)^+$
13	149	H_5C_5FeSi	$(\eta^5-C_5H_4)Fe(CH)Si^+$
12	122	$H_{10}C_7Si$	$(\eta^5-C_5H_4)Si(CH_3)_2^+$
K" 34	121	H_5C_5Fe	$CpFe^+$
50	107	H_7C_8Si	$(\eta^5-C_5H_4)Si(CH_3)^+$
I" 39	93	H_5C_5Si	$CpSi^+$
L" 26	56	Fe	Fe^+

% A. R. = Porcentaje de Abundancia.

FRAGMENTACION AL IMPACTO ELECTRONICO DEL COMPUESTO

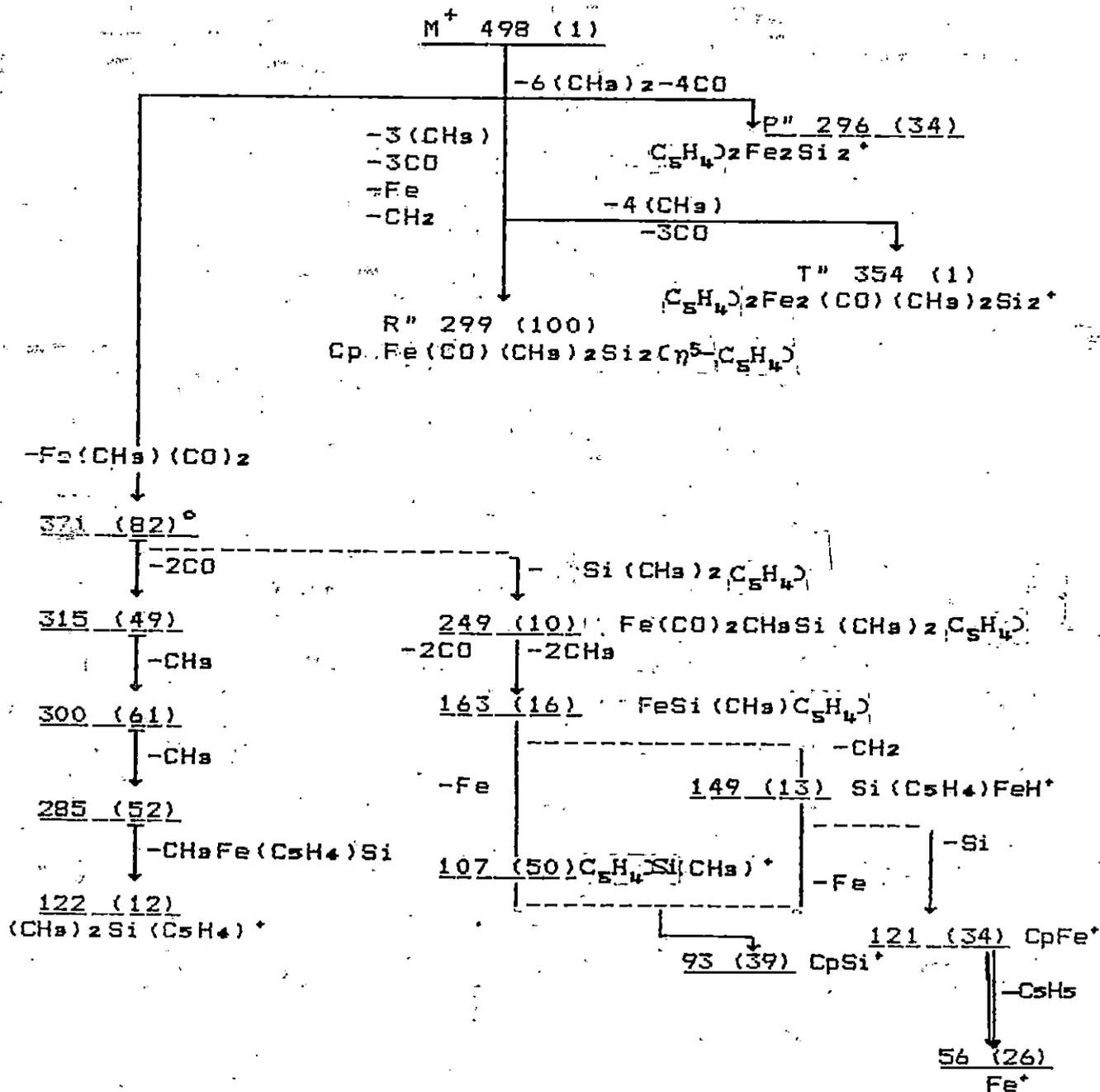
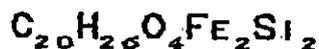
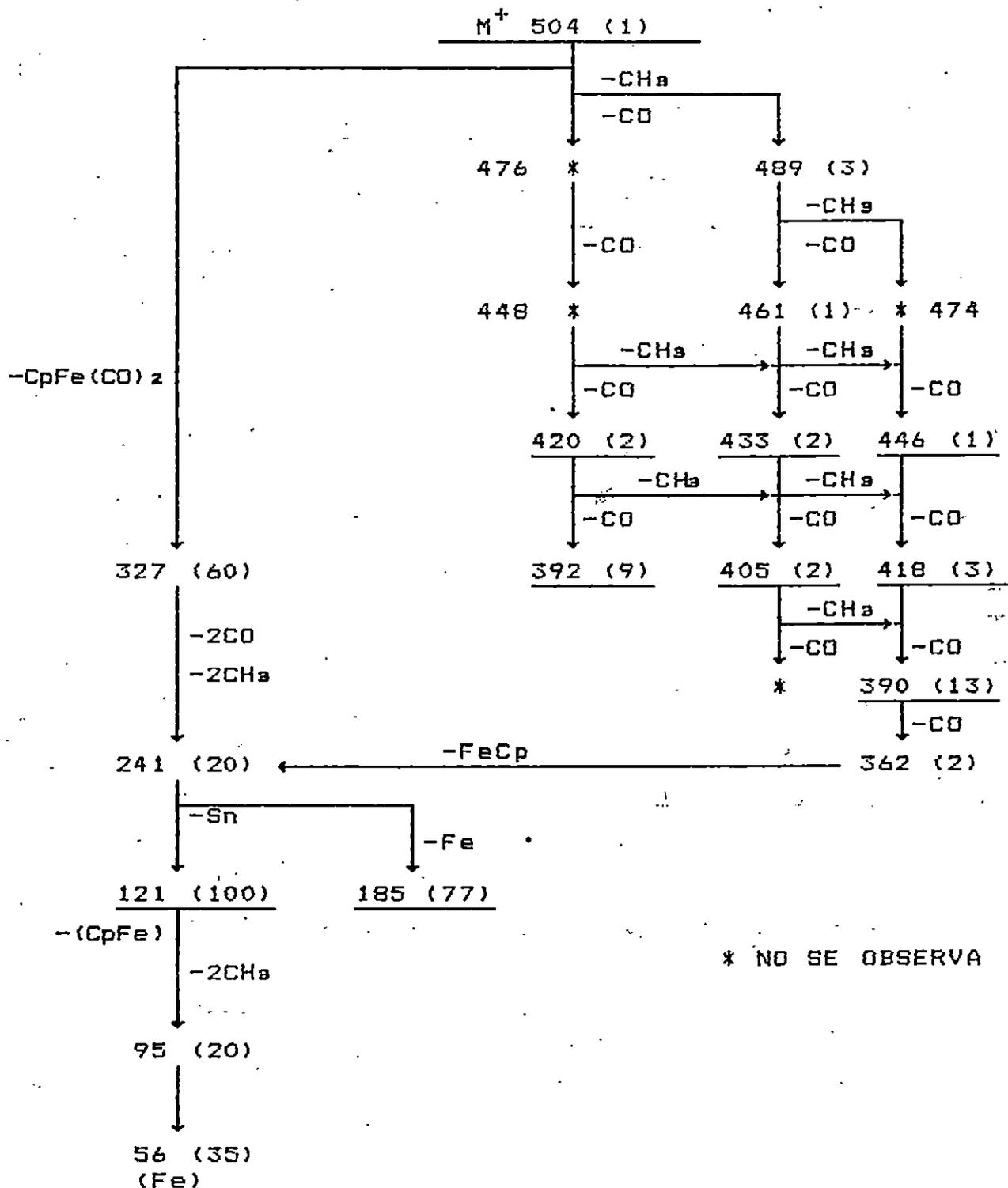
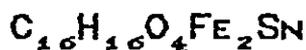


TABLA XXVI
 ESQUEMA DE FRAGMENTACION DEL $H_{18}C_{16}O_4Fe_2Sn$

% A. R.	m/e	FORMULA CONDENSADA	FRAGMENTO
—	504	$H_{18}C_{16}O_4Fe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CO)_4(CH_3)_2Sn$
3	489	$H_{13}C_{15}O_4Fe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CO)_4(CH_3)Sn^+$
—	476	$H_{18}C_{15}O_3Fe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CO)_3(CH_3)_2Sn^+$
—	474	$H_{10}C_{14}O_4Fe_2Sn$	$CpFe_2(CO)_4Sn^+$
1	461	$H_{13}C_{14}O_3Fe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CO)_3(CH_3)Sn^+$
1	446	$H_{10}C_{13}O_3Fe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CO)_3Sn^+$
2	433	$H_{13}C_{13}O_2Fe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CO)_2(CH_3)Sn^+$
2	420	$H_{18}C_{13}OFe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CO)(CH_3)_2Sn^+$
3	418	$H_{10}C_{12}O_2Fe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CO)_2Sn^+$
2	405	$H_{13}C_{12}OFe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CO)(CH_3)Sn^+$
9	392	$H_{18}C_{12}Fe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CH_3)_2Sn^+$
13	390	$H_{10}C_{11}OFe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CO)Sn^+$
—	377	$H_{13}C_{11}Fe_2Sn$	$Cp_2Fe_2(CH_3)Sn^+$
—	362	$H_{10}C_{10}Fe_2Sn$	$Cp_2Fe_2Sn^+$
60	327	$H_{11}C_9O_2FeSn$	$CpFe(CO)_2(CH_3)_2Sn^+$
—	312	$H_8C_8O_2FeSn$	$CpFe(CO)_2(CH_3)Sn^+$
—	299	$H_{11}C_8OFeSn$	$CpFe(CO)(CH_3)_2Sn^+$
—	297	$H_5C_7O_2FeSn$	$CoFe(CO)_2Sn^+$
—	284	H_8C_7OFeSn	$CpFe(CO)(CH_3)Sn^+$
—	271	$H_{11}C_7FeSn$	$CpFe(CH_3)_2Sn^+$
—	269	H_5C_6OFeSn	$CpFe(CO)Sn^+$
—	256	H_8C_6FeSn	$CpFe(CH_3)Sn^+$
20	241	H_5C_5FeSn	$CpFeSn^+$
77	185	H_5C_5Sn	$CpSn^+$
100	121	H_5C_5Fe	$CpFe^+$
20	95	H_3C_3Fe	$C_3H_3Fe^+$
35	56	Fe	Fe

% A. R. = Porcentaje de Abundancia Relativa.

FRAGMENTACION AL IMPACTO ELECTRONICO DEL COMPUESTO



4.6. - ESTUDIOS DE T_1 Y NOE POR RMN DE ^{29}Si EN OLIGOSILANOS METILADOS.

Apoyándose en los estudios realizados por Pannell y Bassindale(39) en los que se efectuaron experimentos con oligosilanos diversos, como se indicó en la sección 2.1.6, se procedió a complementar dicho estudio efectuándolo de manera similar en los oligosilanos metilados luego de la reacción de migración. A partir de los desplazamientos químicos obtenidos en RMN de ^{29}Si , se calculó el tiempo de relajamiento (T_1), NOEC(η) y de ahí T_{1DD} y T_{1RE} , es decir las contribuciones de los mecanismos de relajamiento dipolo-dipolo y rotación de espín al tiempo de relajamiento observado. Los datos que se generaron de estos experimentos, permitieron obtener información acerca del comportamiento de la cadena de oligosilanos en los dos diferentes ambientes. La cantidad de muestra usada fué entre 100 y 200 mgr., con el fin de disminuir los tiempos de cada experimento.

Los programas utilizados en los estudios fueron los siguientes;

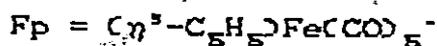
- 1).-INEPT para obtener los desplazamientos químicos en RMN de ^{29}Si
- 2).-Recuperación por inversión (inversion recovery with inverse gating)
- 3).-Para espectros con NOE, se obtiene con desacoplamiento (gated decoupling)
- 4).-Para espectros sin NOE, se obtiene con desacoplamiento solamente durante el tiempo de colección de datos.

Con el fin de ilustrar lo anterior, al final de ésta sección, se anexan los diferentes programas usados.

La tabla XXVII concentra nuevamente los desplazamientos químicos obtenidos de los oligosilanos metilados seleccionados para los experimentos. El disolvente usado fué C_6D_6 desgasificado.

TABLA XXVII
 RMN DE ^{29}Si
 OLIGOSILANOS METILADOS ANTES Y
 DESPUES DE LA REACCION DE MIGRACION

VALORES DE δ (ppm)								
	α	β	γ		α	β	γ	
FpSiMe_3	41.0			$\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4$	-4.1			
FpSi_2Me_5	18.95	-11.3		$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4$	-22.6	-19.0		
FpSi_3Me_7	21.2	-38.5	-15.07	$\text{Me}_7\text{Si}_3\text{C}_5\text{H}_4$	-19.5	-48.1	-15.1	



Los datos de T_1 y $-\eta$ (tiempo de relajamiento y efecto nuclear Overhauser observados) fueron obtenidos para todos los complejos y a partir de las ecuaciones conocidas, los correspondientes valores de T_{1DD} y T_{1RE} ;

$$\frac{1}{T_{1\text{obs}}} = \frac{1}{T_{1DD}} + \frac{1}{T_{1RE}} \quad (67)$$

$$T_{1DD} = \frac{-2.52}{\eta} T_{1(\text{observado})} \quad (68)$$

$$-\eta = \frac{-I(\text{con NOE})}{I(\text{sin NOE})} - 1 \quad (69)$$

I = Intensidad de la señal

Las tablas XXVIII y XXIX, resumen dos series de datos obtenidos en diferentes experimentos, donde se enlistan los de $-\eta$, T_1 , T_{1DD} y T_{1RE} .

TABLA XXVIII
 DATOS PARA $-\eta$, T_1 , T_2 , T_3
 T_1 T_2 T_3
 PRIMERA SERIE
 $-\eta$

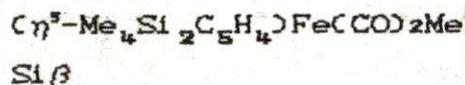
	α	β	γ		α	β	γ
$FpSiMe_3$	1.0			$Me_3SiC_5H_4$	1.0		
$FpSi_2Me_5$	1.45	1.0		$Me_5Si_2C_5H_4$	1.45	1.0	
$FpSi_3Me_7$	2.1	1.9	1.0	$Me_7Si_3C_5H_4$	1.7	1.5	1.0
			T_1				
$FpSiMe_3$	79			$Me_3SiC_5H_4$	79		
$FpSi_2Me_5$	95	74		$Me_5Si_2C_5H_4$	76	70	
$FpSi_3Me_7$	80	90	71	$Me_7Si_3C_5H_4$	79	107	83
				Para $FpSi_nR_{2n+1}$			
	T_{1DD}				T_{1RE}		
$FpSiMe_3$	199				131		
$FpSi_2Me_5$	165	186			223	122	
$FpSi_3Me_7$	96	119	179		480	369	117
				Para $R_{2n+1}Si_nC_5H_4$			
	T_{1DD}				T_{1RE}		
$Me_3SiC_5H_4$	199				131		
$Me_5Si_2C_5H_4$	132	176			179	116	
$Me_7Si_3C_5H_4$	117	179	209		243	266	137

Posteriormente se obtuvieron nuevos datos aunque incompletos, debido a que los tiempos de relajamiento son demasiado grandes. La tabla XXIX los muestra:

TABLA XXIX
DATOS DE $-\eta$, T_1 , T_{1DD} , T_{1RE}
SEGUNDA SERIE

	α	β	γ		α	β	γ
$-\eta$							
FpSiMe ₃	1.00			Me ₃ SiC ₅ H ₄	1.0		
FpSi ₂ Me ₅	1.75	1.4		Me ₅ Si ₂ C ₅ H ₄	1.7	<u>1.3</u>	
FpSi ₃ Me ₇	1.76	2.0	1.65	Me ₇ Si ₃ C ₅ H ₄	---	---	---
T_1							
FpSiMe ₃	79			Me ₃ SiC ₅ H ₄	79		
FpSi ₂ Me ₅	88	72		Me ₅ Si ₂ C ₅ H ₄	114	<u>70</u>	
FpSi ₃ Me ₇	71	78	87	Me ₇ Si ₃ C ₅ H ₄	---	---	---
PARA FpSi _n R _{2n+1} ; T_{1DD}				T_{1RE}			
FpSiMe ₃	199				131		
FpSi ₂ Me ₅	127	129			286	162	
FpSi ₃ Me ₇	102	98	132		233	382	255
PARA R _{2n+1} Si _n C ₅ H ₄ ; T_{1DD}				T_{1RE}			
Me ₃ SiFpMe	199				131		
Me ₅ Si ₂ FpMe	169	<u>136</u>			354	<u>144</u>	
Me ₇ Si ₃ FpMe	---	---	---		---	---	---

Para ilustrar la forma de obtener los datos presentados en las tablas, se eligió un caso particular, el cual se refiere al átomo de silicio β , en el producto de migración $(\eta^5\text{-Me}_4\text{Si}_2\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}$, presentado en la tabla XXIX como $\text{MeSi}_2\text{C}_5\text{H}_4$. Los valores de $-\eta$, T_1 , T_{1DD} y T_{1RE} seleccionados se remarcaron.



$$-\eta = 1.3$$

$$T_1 = 70$$

$$T_{1DD} = 136$$

$$T_{1RE} = 144$$

CALCULO-DE $-\eta$.

El cálculo se realiza obteniendo espectros con NOE y sin NOE de acuerdo con el método de Levy (36). Las intensidades observadas para las señales respectivas al átomo α y β se anotan en la tabla XXX.

TABLA XXX
INTENSIDADES OBSERVADAS

Si	$\delta(\text{ppm})$	1	2	3	4	PROMEDIO
CON NOE						
α	-22	-7.22	-6.23	-8.21	-7.21	-7.22
β	-19	-2.8	-2.10	-2.29	-2.3	-2.39
SIN NOE						
α	-22	10.09	9.65	11.6	10.5	10.44
β	-19	7.4	10.87	5.34	7.7	7.88

De acuerdo a la ecuación (69)

$$\eta_{\alpha} = \frac{-7.22}{10.44} - 1 = -1.7$$

$$\eta_{\beta} = \frac{-2.39}{7.88} - 1 = -1.3$$

CALCULO DE T₁

La tabla XXXI fué elaborada directamente del experimento de obtención de T₁, donde se indican los intervalos de tiempo que se dan entre pulso y pulso, recordando que un pulso a 180° (de acuerdo al método de inversión-recuperación) invierte los espines. Estos se recuperan parcialmente durante el tiempo de espera entre pulso y pulso, tomándose una muestra luego de dar un pulso a 90°. Variando el tiempo de espera de la tabla XXXI, permitirá seguir el curso del tiempo de recuperación, lo que se representa en la gráfica, la cual entonces viene a ser una representación de la intensidad inicial del decaimiento libre inducido (FID) siguiendo el pulso a 90° contra τ , lo que permite obtener el valor para T₁. Cada punto de la gráfica corresponde a un espectro obtenido por la transformada de Fourier del decaimiento libre inducido. De acuerdo a los datos, se obtiene un valor de T₁ = 71.4 para un δ del Si β igual a -19.34 ppm. Dicha gráfica se obtiene directamente en el equipo RMN, tal como lo muestra la figura 55. Así mismo, puede trazarse usando los valores de τ contra intensidad, que es lo que también muestra la figura 56;

De las ecuaciones (67) y (68) :

$$T_{1DD} = \frac{-2.52}{\eta} (T_1 \text{ observado}) = \frac{-2.52}{-1.3} (70) = 136 \quad (70)$$

$$\frac{1}{T_{1RE}} = \frac{1}{T_{1obs}} - \frac{1}{T_{1DD}} = \frac{1}{70} - \frac{1}{136} = 144 \quad (71)$$

183

Por lo tanto;

T_{1DD} = 136

T_{1RE} = 144

TABLA XXXI

DATOS DE INTENSIDAD CONTRA τ

CURSOR	FREQ	PPM	T1	STD DEV	
4791	-769.043	-19.3412	71.42295	.065436	
TAU	CURSOR	FREQ	PPM	INTEGRAL	INTENSITY
3.0000	4791	-769.043	-19.341	-7.346	-68.687
6.0000	4791	-769.043	-19.341	-8.257	-82.411
9.0000	4791	-769.043	-19.341	-5.878	-63.288
15.0000	4791	-769.043	-19.341	-6.680	-61.258
27.0000	4791	-769.043	-19.341	-1.318	-26.528
40.0000	4790	-767.822	-19.310	-.607	-12.235
60.0000	4793	-771.484	-19.403	2.459	19.585
95.0000	4791	-769.043	-19.341	5.169	57.627
140.0000	4791	-769.043	-19.341	7.402	84.161
190.0000	4791	-769.043	-19.341	10.745	93.118
230.0000	4791	-769.043	-19.341	11.000	98.873
300.0000	4791	-769.043	-19.341	9.615	95.058
2.EP	2.T1	USE	VD LIST? Y		

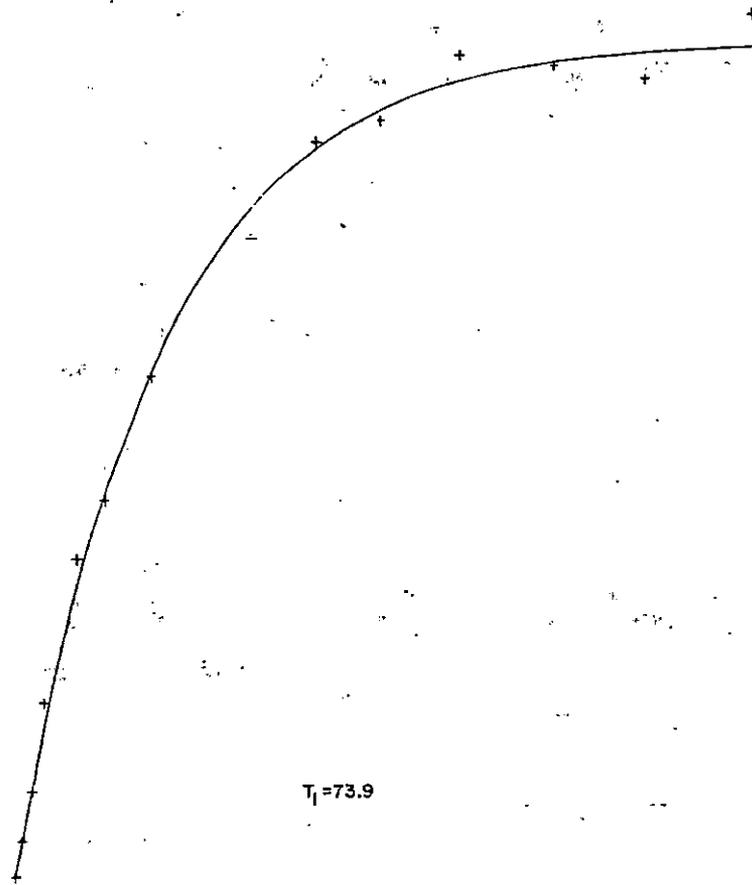


Fig. 55. Gráfica para el cálculo de T_1 obtenida directamente del experimento.

GRAFICA PARA EL CALCULO DE T_1

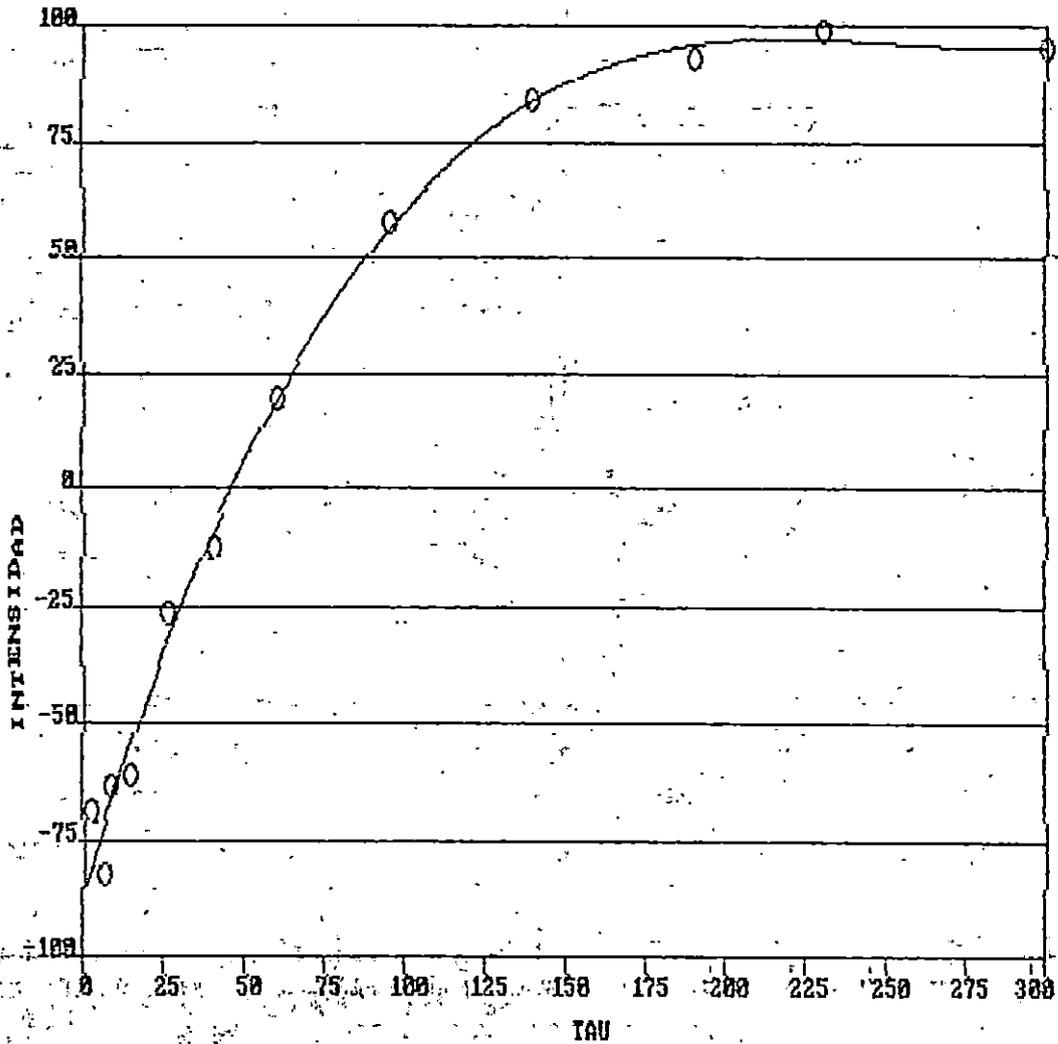


Fig. 56. Gráfica para el cálculo de T_1 obtenida de los datos de la tabla XXXI

De acuerdo a la tabla XXVIII y a los datos parciales de la tabla XXIX, los valores de T_1 obtenidos muestran que hay relativamente poca diferencia en los aspectos de movimiento molecular de las cadenas de los oligosilanos en los dos distintos ambientes. Los átomos de silicio de la cadena que se ubican más cerca al sitio de coordinación, se relajan predominantemente vía mecanismo dipolo-dipolo (valores más bajos de T_{DD}). Así, el valor de T_{DD} se hace progresivamente más grande al alejarse el átomo de silicio del centro de coordinación. De la misma manera, la relajación por rotación de espín se vuelve más importante y por tanto los valores de T_{RS} disminuyen en la misma dirección. Se puede sugerir entonces un movimiento en segmentos de las moléculas, donde el centro metálico está sujetando de manera efectiva a un extremo de la cadena.

Otra forma de presentar los datos y que corresponde a la explicación anterior, se refiere al % de contribución dipolo-dipolo (%DD) en función de los valores de η , como lo sugieren Pannell y Bassindale (39);

$$\%DD = \frac{\eta}{-2.52} (100) \quad (72)$$

PORCENTAJE DE CONTRIBUCION DIPOLO-DIPOLO

	% DD						
	α	β	γ		α	β	γ
FpSiMe ₃	40%			Me ₃ SiC ₅ H ₄	40%		
FpSi ₂ Me ₅	58%	40%		Me ₅ Si ₂ C ₅ H ₄	57%	40%	
FpSi ₃ Me ₇	84%	75%	65%	Me ₇ Si ₃ C ₅ H ₄	67%	60%	40%

PORCENTAJE DE CONTRIBUCION DIPOLO-DIPOLO
PARA LA SEGUNDA SERIE DE DATOS

FpSiMe ₃	40%						Me ₃ SiC ₅ H ₄	40%
FpSi ₂ Me ₅	70%	55%		Me ₅ Si ₂ C ₅ H ₄	67%	51%		
FpSi ₃ Me ₇	70%	79%	65%	Me ₇ Si ₃ C ₅ H ₄	---	---	---	---

Como se observa, las tendencias son similares en cuanto al % de contribución del mecanismo dipolo-dipolo al T₁, observando en función de los valores calculados de -η.

Se efectuaron experimentos a diferentes grados de dilución de algunas muestras, sin encontrar efectos muy significativos en los valores de T_{1obs}. Los tiempos para los experimentos de cálculo de T₁, variaron entre 10 y 16 horas, dependiendo de la cantidad de muestra y del número de experimentos programados. Es claro entonces, que al tenerse que efectuar cada experimento al menos por duplicado, el tiempo de máquina fué considerable.

PROGRAMAS USADOS EN LA OBTENCION DE DATOS DE DESPLAZAMIENTOS
QUIMICOS EN RMN DE ²⁹Si, T₁ y NOE;

1). - IRIGSI. AU	2. - GATSI. AU	3. - NNOE. AU	4. - NOE. AU
ZE	ZE	ZE	ZE
DI DO	DI BB DO	DI BB DO	BB
PI	GO = 2 BB	GO = 2 BB	DI
D2 BB	DO	WR NOKP	GO = 2
GO = 2	EXIT	IF NOKP	WR NOKP
WR NOKP		IN = 1	IF NOKP
IF NOKP		DO	IN = 1
IN = 1		EXIT	DO
DO			EXIT
EXIT			

V. - CONCLUSIONES GENERALES

La investigación realizada en esta tesis fué dirigida a profundizar sobre el estudio de un nuevo modo de reacción en el cuál el tratamiento básico de sistemas del tipo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiR}_3$, origina la deprotonación del anillo ciclopentadienilo por tratamiento básico y con ello, la migración del radical $-\text{SiR}_3$ al citado anillo. La especie iónica que se obtiene se estabiliza con la adición de ioduro de metilo ó clorotrimetilestaño.

La primer serie de compuestos sintetizados por la reacción de migración correspondió a oligosilanos del tipo $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Si}_n\text{R}_{2n+1}$, $n=1, 3, \text{R}=\text{Me}$. Se demostró que varios de los radicales emigraron intactos al anillo, entre ellos $-\text{Si}\phi_3$, $-\text{Si}_2\text{Me}_5$, $\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2$, $-\text{SiMe}_2\text{Si}\phi_3$, $\text{SiMe}_2\text{Ge}\phi_3$.

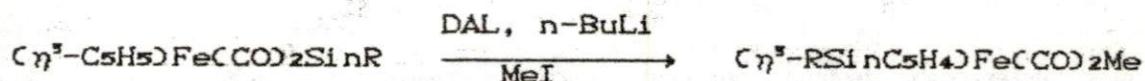
La presencia de una impureza de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Ge}\phi_3$ en el complejo $\text{FpSiMe}_2\text{Ge}\phi_3$, dió la pauta para extender el estudio a una serie de derivados alquílicos y arílicos de hierro y tungsteno de Ge, Sn y Pb.

Una tercera serie de reacciones representó una variante de gran interés, ya que consistió en intentar la migración preferencial o secuenciada en sistemas donde dos átomos de silicio, se encontraban unidos a dos ligantes Fp en sus extremos. Un sistema con estaño fué también utilizado.

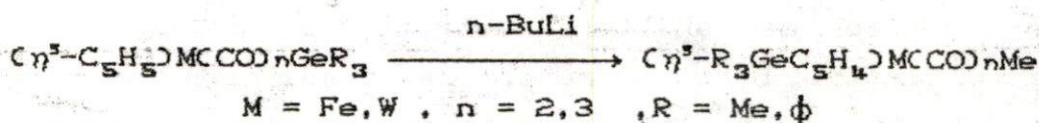
En apoyo al estudio espectroscópico de estos sistemas, fué posible obtener la estructura de rayos X de los compuestos: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Si}_2\text{Me}_4$ y su producto de migración doble $\text{Me}_4\text{Si}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]_2$, donde lo relevante además de demostrar lo esperado por la reacción química, permitió ver el efecto del acortamiento del enlace Si-Si al cambiar el ambiente químico (Si-Fe a Si-C).

Los resultados de la investigación se resumen en:

- 1.- Se obtuvieron catorce nuevos compuestos, de los que se describieron sus propiedades.
- 2.- La presentación del primer ejemplo en la literatura sobre migración de radicales oligosilanos;



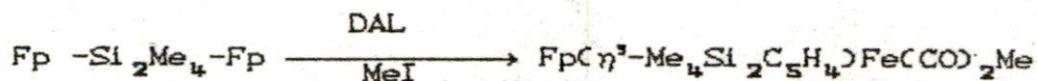
- 3.- Primer ejemplo de migraciones de complejos de germanio unido a hierro y tungsteno al anillo ciclopentadienilo mediante tratamiento básico con n-BuLi;



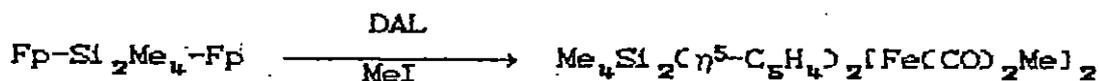
- 4.- Demostrar que el tratamiento con n-BuLi de los derivados trimetilestanilo y plumbilo, conduce a reacciones de rompimiento del enlace entre el radical y el centro metálico, sea Fe ó W.

- 5.- Estudio para obtener migraciones de radicales alquilo y arilo estaño mediante tratamiento con DAL.

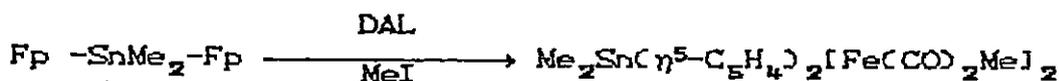
- 6.- Primer ejemplo de migración sencilla de un complejo disililo enlazado a dos ligantes de hierro.



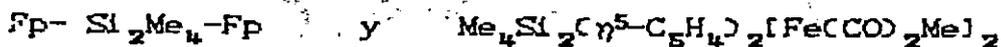
7.-Primer ejemplo de doble migración en un complejo disililo enlazado a dos ligantes de hierro;



8.-Primer ejemplo de migración doble de un complejo de estaño enlazado a dos ligantes de hierro;



9.-Primer ejemplo de análisis estructural comparativo entre disilanos enlazados bien a metal de transición y a anillos ciclopentadienilo, y con ello estudiar sus propiedades en ambientes químicos diferentes;



10.-Primer ejemplo de estudio sistemático comparativo sobre tiempos de relajamiento (T_1), efecto nuclear Overhauser (NOE) y contribuciones de mecanismos dipolo-dipolo y rotación de espín al tiempo de relajamiento observado en oligosilanos metilados en dos ambientes químicos diferentes;



El estudio extensivo de este modo de reactividad, deja un campo de gran potencial a ser ampliado en el futuro.

VI. -REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Piper, J.S.; Lemon, D.; Wilkinson, G. *Naturwissen-Schaften*. 1956, 43, 129.
- (2) Cowley, A.H.; Elkins, T.M.; Jones, R.A.; Nunn, C.M. *Angew. Chem. Ed. Engl.* 1988, 27, 10.
- (3) Berry, A.D.; MacDiarmid, A.G. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1969, 5, 601.
- (4) a. Malisch, W.J. *J. Organomet. Chem.* 1974, 82, 185.
b. Chalk, A.J.; Harrod, J.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 1133.
- (5) Basoto, M.; Fawlett, J.P.; Poe, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974, p. 1350.
- (6) Allinson, J.S.; Aylett, B.J.; Colquhoun, H.M.J. *Organomet. Chem.* 1976, 112, C7.
- (7) Ellis, J.E.; Faltynek, R.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1975, p. 966.
- (8) Dessy, R.E.; Pohl, R.L.; King, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 5121.
- (9) Abraham, K.M.; Urry, G. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2850.
- (10) Nicholson, A.K.; Simpson, J. *J. Organomet. Chem.* 1973, 12, 2850.
- (11) Malisch, W.F.; Kuhn, M. *Chem. Ber.* 1974, 107, 979.
- (12) Aylett, B.J.; Campbell, J.M.J. *Chem. Soc., A* 1969, p. 1910.
- (13) Cleland, A.J.; Fieldhouse, S.A.; Freeland, B.H.; O'Brien, R.J. *J. Organomet. Chem.* 1971, 32, C15.
- (14) Duffy, D.N.; Nicholson, B.K. *J. Organomet. Chem.* 1978, 164, 227.
- (15) Bennett, M.J.; Graham, W.A.G.; Smith, R.A.; Steward, R.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 1684.
- (16) Curtis, M.D. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 802.
- (17) Nicholson, B.K.; Robinson, B.H.; Simpson, J. *J. Organomet. Chem.* 1974, 86, C3.

- (18) Malisch, W.F.; Schmidkaur, H.; Kuhn, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 516.
- (19) Darensbourg, D.J. *Inorg. Chim. Acta*, 1970, 4, 597.
- (20) Amberger, E.; Mühlhofer, E.; Stern, H.J. *J. Organomet. Chem.* 1974, 17, 5.
- (21) Malisch, W.F.; Ries, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, 17, 120.
- (22) Cundy, C.S.; Kingston, B.M.; Lappert, M.F. *Adv. Organomet. Chem.* 1973, 11, 253.
- (23) Nicholson, B.K.; Simpson, J.; Robinson, W.T. *J. Organomet. Chem.* 1973, 47, 403.
- (24) Couldwell, M.C.; Simpson, J.; Robinson, W.T. *J. Organomet. Chem.* 1976, 107, 323.
- (25) Berg, G.C. Van den, and Oskam, A., *J. Organomet. Chem.* 1974, 78, 357.
- (26) Nuir, K.W. *J. Chem. Soc. A*, 1971, p. 2663.
- (27) Henchen, G.; Weiss, E. *Chem. Ber.* 1976, 106, 1747.
- (28) Parkanyi, L.; Pannell, K.H.; Hernández, C. *J. Organomet. Chem.* 1983, 252, 127.
- (29) Parkanyi, L.; Hernández, C.; Pannell, K.H. *J. Organomet. Chem.* 1986, 301, 45.
- (30) Tien, S.Y. *Tesis de maestria en Ciencias . Dpto. de Química, U de Texas en El Paso.* 1985.
- (31) Aylett, B.J.; Colquhoun, H.M.; *J. Chem. Res., miniprint.* 1977, p. 1678.
- (32) Malisch, W.F.; Schmidbaur, H.; Kuhn, M. *Chem. Ber.* 1979, 112, 1304.
- (33) Krogh-Jespersen, K.; Chandrasekhar, J.; Schleyer, P. *J. Org. Chem.* 1980, 45, 1808.
- (34) Brey, S.W. " *Silicon Compounds, Register and Review* ". Petrarch Systems Silanes and Silicones Catalog. 1987.
- (35) Li, S.; Johnson, J.A.; Gladysz, J.A. and Servis, K.L. *J. Organomet. Chem.* 1979, 166, 317.
- (36) Levy, G.C.; Cargioli, J.D.; Juliano, P.C.; Mitchum, T.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 3445.

- (37) Engelhardt, G.; Jancke, H. *Z. Chem.* 1974, 14, 286.
- (38) Scholl, R.G.; Maciel, G.E.; Muscker, W.K. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 6376.
- (39) Pannell, K.H.; Bassindale, A. *J. Organomet. Chem.* 1982, 229, 1.
- (40) West, R. *Datos de energias de enlace promedio.*
- (41) Aylett, B.J. " *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* ", Vol. 25, 1. Ac. Press, Londres, (1982).
- (42) Aylett, B.J. *J. Organometallic Chemistry Review* . p. 333, Nueva York, (1980).
- (43) Tilly, T.D.; Arnold, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 4084.
- (44) Allinson, J.S. *PhD Thesis, University of London*, (1974).
- (45) Aylett, B.J.; Campbell, J.M. *Inorg. Nucl. Lett.* 1967, 3, 137.
- (46) Aylett, B.J.; Campbell, J.M. *J. Chem. Soc. A.* 1969, p. 1910.
- (47) Schrieke, R.R.; West, B.O. *Inorg. Nucl. Lett.* 1967, 3, 137.
- (48) Allinson, J.S.; Aylett, B.J.; Colquhoun, H.M. *J. Organomet. Chem.* 1976, 112, C7.
- (49) Pannell, K.H.; Rice, J.R. *J. Organomet. Chem.* 1974, 78, C35.
- (50) Brook, A.G.; Bassindale, A. " *Rearrangement in Ground and Excited States* ", Vol. 2, p. 449, Ac. Press, Londres, (1980).
- (51) Damrauer, R.; Danaev, S.E. *XIX Symp. on Organosilicon Chemistry, Baton Rouge, Louisiana*, (1985).
- (52) Brook, A.G. *Acc. Chem. Res.* 1974, 7, 77.
- (53) Reetz, M.T.; Kliment, M.K.; Plancy, M. *Chem. Ber.* 1976, 108, 2716.
- (54) Bassindale, A.; Brook, A.G.; Jones, P.F.; Lennon, J.M. *Can. J. Chem.* 1975, 53, 332.
- (55) Egger, K.W.; James, T.L. *J. Organomet. Chem.* 1971, 26, 335.
- (56) Atwell, W.H.; Weyenberg, D. R. *J. Organomet. Chem.* 1966, 5, 594.
- (57) Pitt, C.G.; Fowler, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 1928.
- (58) Brook, A.G.; Duff, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 454.

- (59) Dean, W.K.; Graham, W.A.G. *Inorg. Chem.* 1977, 16,1060.
- (60) Berryhill, S.R.; Sharenow, B.J. *J. Organomet. Chem.* 1981, 221, 143.
- (61) King, R.B. " *Advances in Organometallic Chemistry* ", Vol. 2, p. 157-256. Ac. Press, New York, (1964).
- (62) Berryhill, S.R.; Clevenger, G.L.; Burdull, Y.P. *Organometallics*, 1985, 4, 1509.
- (63) Thum, G.; Riew, W.; Greissinger, D.; Malisch, W.J. *J. Organomet. Chem.* 1983, 252, C67.
- (64) Gladysz, J.A. *Acc. Chem. Res.* 1984, 17, 326.
- (65) Vaughn, G.D.; Krein, K.A.; Gladysz, J.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 239.
- (66) Heah, P.C.; Gladysz, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 7636.
- (67) Crocco, G.L.; Gladysz, J.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 283.
- (68) Pannell, K.H.; Vincenti, S.P.; Scott, R.C. III, *Organometallics*, 1987, 6 1593.
- (69) a. Orlova, T.V.; Setkina, V.N.; Sizoi, V.F.; Kursanov, D.N. *J. Organomet. Chem.* 1983, 252, 201.
b. Orlova, T.V.; Setkina, V.N.; Kursanov, D.N. *J. Organomet. Chem.* 1984, 267, 309.
- (70) Abbot, S.; Baird, G.J.; Davies, S.G.; Dordor-Hedgecock, I.M.; Maberly, T.R.; Walker, J.C.; Warner, P. *J. Organomet. Chem.* 1985, 289, C17.
- (71) Pannell, K.H.; Rozell, J.M.; Tsai, W.M. *Organometallics*, 1987, 6, 2085.
- (72) Pannell, K.H.; Rozell, J.M.; Lii, J.; Tien-Mayr, S.Y. *Organometallics*, 1988, 7, 2524.
- (73) Crocco, G.L.; Young, C.S.; Lee, K.E. and Gladysz, J.A. *Organometallics*, 1988, 7, 2158.
- (74) Cervantes, J.; Pannell, K.H. *Resultados no publicados.* 1986.
- (75) Nakazawa, H.; Sone, M.; Miyoshi, K. *Organometallics*, 1989, 8, 1564.

- C 76) a. Pannell, K.H.; Jackson, D. J. *Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 9443.
- b. Nitay, M.; Rosenblum, M.I. *J. Organomet. Chem.* 1977, 136, C23.
- C 77) King, R.B.; Pannell, K.H.; Bennett, C.R.; Ishaq, M. *J. Organomet. Chem.* 1969, 19, 327.
- C 78) Sakurai, H.; Tomimaga, K.; Watanabe, T.; Kumada, M. *Tetrahedron, Lett.* 1966, 5493.
- C 79) Gilman, H.; Harrell, R.L. *J. Organomet. Chem.* 1966, 5, 201.
- C 80) Rozell, J.M. Datos de laboratorio. Dpto. de Química. U. de Texas en El Paso.
- C 81) Kumada, M.; Shiina, K.; Yamaguchi, M. *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec.* 1954, 57, 230.
- C 82) Gorsich, R.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 2486.
- C 83) Patil, H.R.H.; Graham, W.A.G. *Inorg. Chem.* 1966, 5, 1401.
- C 84) Boberski, W.G.; Allred, A.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 1244.
- C 85) Miller, R.D.; Hofer, D.; Wilson, G.C. *Soc. Phot. Opt. Inst. Eng. Proc.* 1984, 16, 469.
- C 86) Cervantes, J.; Vincenti, S.P.; Kapoor, R. N.; Pannell, K.H. *Organometallics* 1989, 8, 744.
- C 87) a. Pannell, K.H.; Kapoor, R.N. *J. Organomet. Chem.* 1984, 269, 59; 1981, 214, 47.
- b. Pannell, K.H. *J. Organomet. Chem.* 1980, 198, 37.
- C 88) a. Shapiro, H.; Frey, F.W. "The Organic Chemistry of Lead". Wiley-Interscience Publishers, Nueva York, (1968), Capítulo VI.
- b. Poller, R.C. "The Chemistry of Organotin Compounds". Ac. Press, Nueva York, (1970), Capítulo III.
- C 89) Seyferth, D.; Weiner, M.A. *J. Org. Chem.* 1961, 26, 4797.
- C 90) Seyferth, D.; Weiner, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 3583.
- C 91) Wiberg, N.; Schuster, H.; Simon, A.; Peters, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 79.
- C 92) Guerrero, R.A. Programa de simulación de espectros de masas, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, 1989.

- (93) Nekrasov, Y.S.; Zagoveuskii, D.V.; Sizoi, V.F.; Denisov, F.S. *J. Organomet. Chem.* 1975, 97, 253.
- (94) Jutzi, P.; Kanne, D.; Kruger, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 164.
- (95) Becker, E.D. " *Annual reports on NMR spectroscopy* ". Vol. 12, 26. Academic Press, Londres (1980).
- (96) Blimba, T.A.; Helmer, B.J.; West, R. " *Advances in Organometallic Chemistry* ", Vol. 13, Ac. Press, Londres (1984).
- (97) Williams, E.A. " *Annual reports on NMR spectroscopy* ", Vol. 15, 253. Ac. Press, Londres (1983).
- (98) Crabtree, R.H. " *The Organometallic Chemistry of the Transition metals* ", Wiley & Sons, Nueva York P. 233, 1988.
- (99) Williams, E.A.; Cargioli, J.D. " *Annual reports on NMR spectroscopy* ", Vol. 9. Ac. Press, Londres (1979).
- (100) Levy, G.C.; Cargioli, J.D. " *NMR of nuclei other than protons* ", p. 252-260. Wiley and Sons, Nueva York, 1974.
- (101) Noggle, J.H.; Schirner, R.E. " *The Nuclear Overhauser Effect* ", Ac. Press, Nueva York, (1971).

APENDICE I

BREVE REVISION SOBRE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE ^{29}Si .

De los isótopos estables del silicio, ^{29}Si está presente en abundancia natural del 4.7% y es el único de ellos con momento magnético. Usando las resonancias de este isótopo, la RMN se constituye en un método muy poderoso para determinar la estructura de estructura de compuestos que contienen silicio. Es también una fuente de rico potencial de información acerca del enlace y el proceso dinámico de moléculas. El isótopo ^{29}Si es un núcleo difícil de observar ya que además de su baja abundancia natural, tiene una baja sensibilidad en RMN a campo constante. Este valor se estima en 7.84×10^{-4} en relación a ^1H . Y aún más, ya que el cociente giromagnético es negativo, esto indica que bajo condiciones de desacoplamiento protónico, el NOE (efecto nuclear Overhauser) es negativo. Esto causa la reducción considerable en la intensidad de las señales, su anulación o picos negativos. Una complicación más es que los tiempos de relajamiento (T_1) espín-red para la mayoría de los núcleos en ^{29}Si son mayores que 20 segundos lo que provoca que los experimentos consuman mucho tiempo.

El número cuántico de espín nuclear del ^{29}Si es $1/2$, de tal forma que tiene un comportamiento muy parecido al ^{13}C y ^{31}P , así sus señales son estrechas y hay resolución de acoplamientos espín-espín. Considerando la abundancia natural y el cociente giromagnético, la detección del ^{29}Si es de cerca de dos veces la del ^{13}C , lo cual significa que un tiempo promedio para obtener un espectro requiere de cerca de $1/4$ de lo que tarda uno de ^{13}C a las mismas condiciones. Sin embargo, se presentan variaciones en los tiempos de relajamiento que complican estas comparaciones; los núcleos no-protonados se relajan lentamente.

Los tiempos de relajamiento en silicio como ya se mencionó, tienden a ser largos, especialmente cuando no hay átomos de hidrógeno unidos directamente al silicio. Para tetraetoxisilano, el valor de T_1 reportado es de 135 segundos (34). Entre otras fuentes o mecanismos de relajación se encuentran la interacción espín - rotación, la cuál es significativa para el silicio en el caso de moléculas muy pequeñas tales como MeSiHCl_2 (95).

El crecimiento en el número de publicaciones relacionadas con la RMN de ^{29}Si desde los años setentas, se ha debido al desarrollo y aplicación del método de transformada de Fourier en los espectrómetros comerciales, ya que es una herramienta para aumentar la baja sensibilidad. Con este fin se han desarrollado y utilizado varias técnicas; SPT (Selective Population Transfer) que presenta ventajas sobre el acoplamiento Si-H. Esta técnica involucra la aplicación de un campo irradiante débil (β_2) a una transición sencilla en ^1H por un tiempo τ , bajo la condición $\nu\text{H}(\beta_2)\tau = \pi$, donde νH es el cociente giromagnético de ^1H y $\tau \ll T_1$, así la línea de intensidad de los espectros de ^{29}Si pueden ser afectados por un factor de $|\nu\text{H} / \nu\text{Si}| = 5$, donde νSi es el cociente giromagnético del silicio. Esta técnica proporciona información sobre el acoplamiento a la vez que incrementa la sensibilidad.

De la misma forma otra técnica importante ha sido la INEPT (Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer) (96), la cuál al aplicarse a silanos con fuertes acoplamientos Si - H, permite tener factores de mejoría en la señal desde tres a más de nueve veces. Dado que los antiguos métodos para incrementar la señal se han basado en la transferencia de polarización de ^1H y de ^{29}Si , las técnicas recientes que reemplazan a las anteriores son de múltipulsos, entre ellas caen precisamente INEPT y DEPT (Distinction less enhancement by polarization transfer) . La SPT (Selective polarization transfer) es otra usada recientemente para obtener mejores espectros en RMN de ^{29}Si . Para obtener un espectro por SPT,

se irradia selectivamente un silicio satélite de una señal protónica antes de un pulso en ^{29}Si no selectivo. La inversión de población resultante de los niveles de energía del $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ produce un espectro de RMN de ^{29}Si acoplado en el cual solo el silicio específico y sus protones acoplados irradiados, será en el que se observe la señal mejorada. Obviamente este método es poco práctico para polisilanos y se limita a moléculas en las cuales los ^{29}Si satélites pueden ser observados en un espectro de RMN de ^1H . Las técnicas INEPT y DEPT son secuencias de pulsos que cubren las limitaciones de SPT y permiten una colección secundaria de datos de RMN de ^{29}Si . Sus principales virtudes son el mejoramiento de la transferencia de polarización sustancial (de 5 a 9 veces) y son relativamente poco selectivos por lo que pueden ser usados fácilmente por químicos familiarizados con técnicas normales de RMN con transformada de Fourier disponibles en aparatos comerciales.

Una revisión de 1984 (97) de E. Williams cita un intervalo de desplazamiento químico en ^{29}Si mayor de 550 ppm, aunque la gran mayoría aparece dentro de la región de 250 ppm. Ese reporte indicaba la información sobre más de 2000 compuestos, y con este incremento, la definición más clara de una escala relativa aceptada en relación con una referencia. TMS es muy usado por los mismos criterios que se aplican en otros núcleos ; buena solubilidad, corto T₁ a temperatura ambiente, volátil. Su mayor desventaja es que su resonancia se presenta a frecuencias relativamente altas, lo que significa que la mayoría de los desplazamientos químicos son negativos. Ocurre así mismo, en la mitad del intervalo de desplazamiento para un gran número de organosilanos. La figura 57 es ilustrativa.

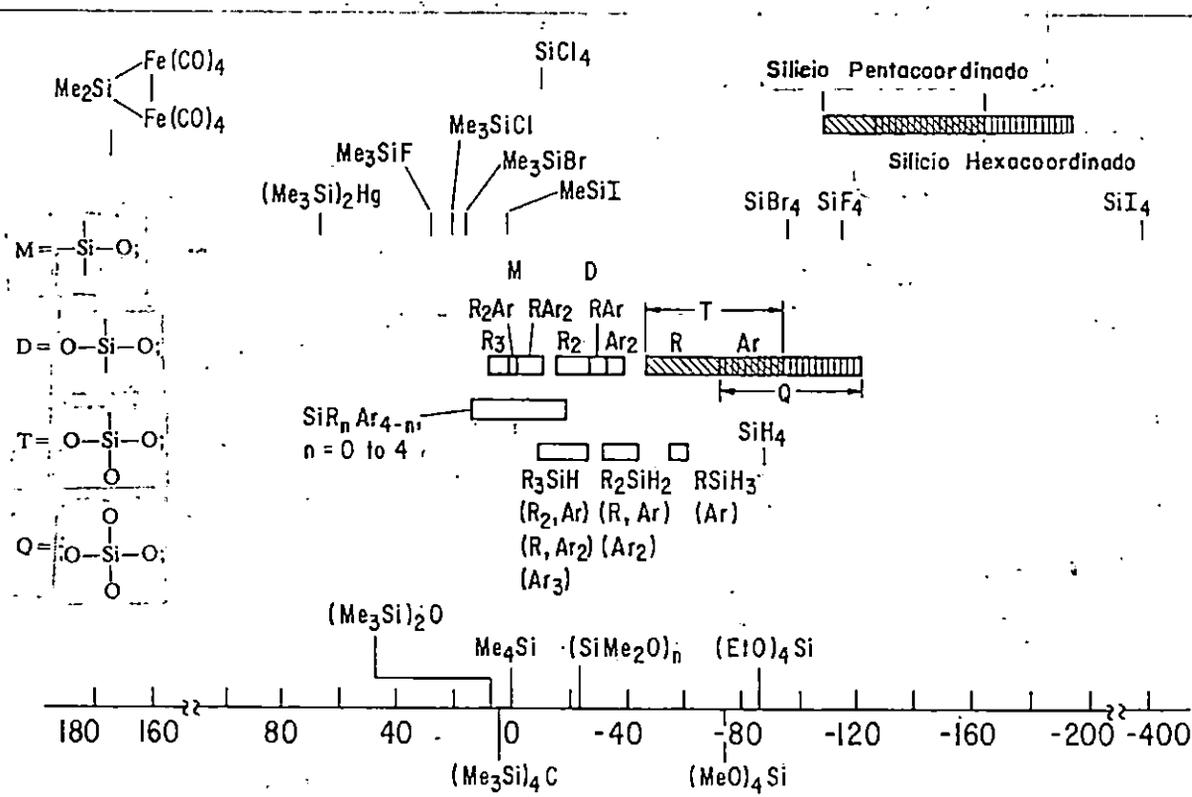
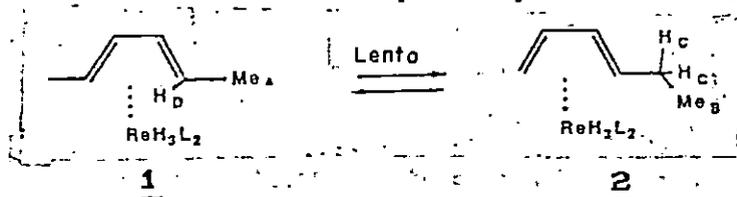


Fig. 57. Escala de desplazamientos químicos para RMN de ^{29}Si

T1, NOE y Mecanismos de relajamiento en RMN de ^{29}Si .

Con frecuencia se espera que un proceso de intercambio fluxional ocurra en ciertos niveles químicos. Sin embargo, el espectro de RMN es observado a todas las temperaturas accesibles, infiriéndose de ello que el intercambio es lento en la escala de tiempo que se maneja en RMN. Para explicar lo anterior se recurre a un ejemplo (98), donde el intercambio es muy pequeño para afectar el experimento usual en RMN, pudiéndose emplear el método de

transferencia de saturación de espín (spin saturation transfer);



cuyo principio consiste en irradiar a una de las resonancias en el espectro de una de las dos especies y observar los efectos sobre el espectro de la otra especie. Si irradiamos los protones Me_A en 1, veremos una disminución de la intensidad de la resonancia para Me_B en 2 en el curso del intercambio; por tanto la irradiación a la frecuencia de H_C afecta a la intensidad de H_D. De esta forma es posible obtener información mecanística acerca de los procesos fluxionales. El método funciona, ya que por irradiación de los protones Me_A igualamos la población de espín en el estado α (menor energía) y β (mayor energía).

Si los protones Me_A se vuelve ahora Me_B como resultado del intercambio ellos acarrean la memoria de las poblaciones igualadas. Ya que necesitamos poblaciones desequilibradas en α y β para observar el espectro, los protones recién llegados Me_B no contribuyen en una cantidad normal a la intensidad de la resonancia. Un punto muy importante es que los protones Me_B que fueron transferidos empiezan a perder su memoria original artificialmente igualada de las poblaciones de espines α y β mediante un proceso llamado RELAJAMIENTO.

Existen varios mecanismos de relajamiento que se citarán de manera general para el caso de la RMN de ^{29}Si . Es necesario reconocer que la población inicialmente igualada en los protones recientemente transferidos se relaja a su posición original de población de equilibrio con una velocidad $1/T_1(\text{CB})$, donde $T_1(\text{CB})$ es llamado tiempo de relajamiento espín-reddel sitio Me_B. El proceso se efectúa normalmente en un lapso del orden de pocos segundos y puede ser medido independientemente. La velocidad de intercambio puede ser

tan rápida como casi diez veces $T_1(CB)$ o mayor de 0.1 seg. para generar un efecto de transferencia de saturación de espín medible. En la determinación de T_1 para cualquier señal que se requiere analizar durante el experimento de transferencia de saturación de espín, se puede imaginar a la muestra en un campo magnético con el eje z en la dirección del campo magnético que se aplica, el núcleo se alinearán con y contra el campo. La diferencia de energía entre estas dos muestras es pequeña de tal forma que el exceso del espín α más estable, es apenas perceptible. Este exceso se puede considerar como constituyente de una magnetización neta de la muestra apuntando en la dirección +z.

La aplicación de un pulso de radiofrecuencia a la muestra tiene el efecto de rotar dicho vector hacia fuera de la dirección z en el plano XY y es llamado pulso a 90° , ya que causa que el vector gire a 90° . La razón por la cuál solo podemos medirlo en el plano XY es que el vector no estará rotando alrededor del eje z a la frecuencia de Larmor; este campo magnético en movimiento genera una señal en el detector del instrumento. En lo anterior se basa un experimento convencional de RMN por transformada de Fourier.

Por tanto, una forma de medir T_1 es aplicar a la muestra un pulso que de manera precisa invierta los espines. Esto requiere del llamado pulso a 180° , que hace girar el vector de la dirección +z a -z. Por lo general, hay un pequeño exceso de espines α ya que éstos están en un nivel de energía ligeramente más estable en el campo magnético. Un pulso a 180° nos da un ligero exceso de espines β . Ahora se espera el relajamiento para que retorne a la distribución inicial.

En experimentos independientes es posible obtener muestras de los espines luego de 0.1 segundos, 0.2 segundos y así sucesivamente de tal forma que podamos observar si están ubicados en el patrón de recuperación. Un muestreo simple requiere de pulsos a 90° para hacer retornar los espines al plano XY y poderlos medir. Las figuras 58 y 59 son ilustrativas de todo el proceso descrito.

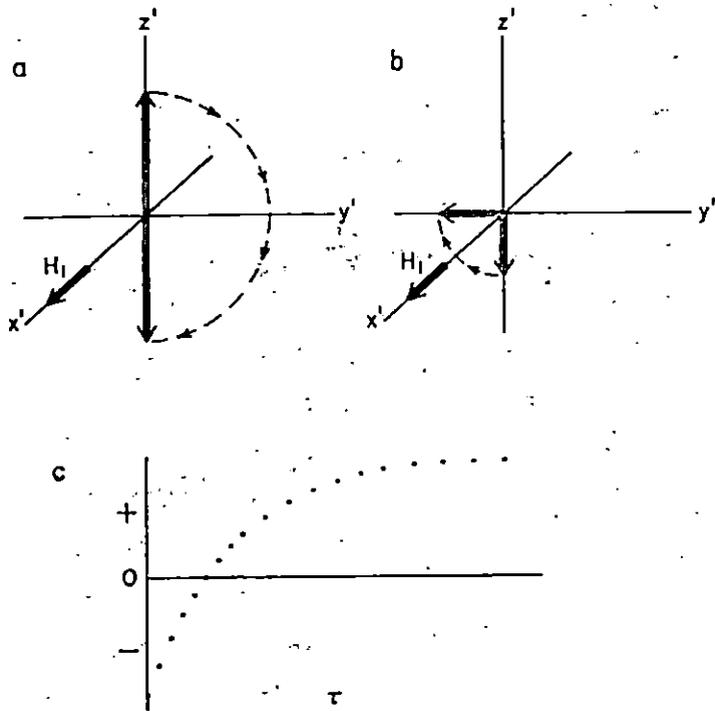


Fig. 58 Proceso de aplicación de pulsos de radiofrecuencia a una muestra

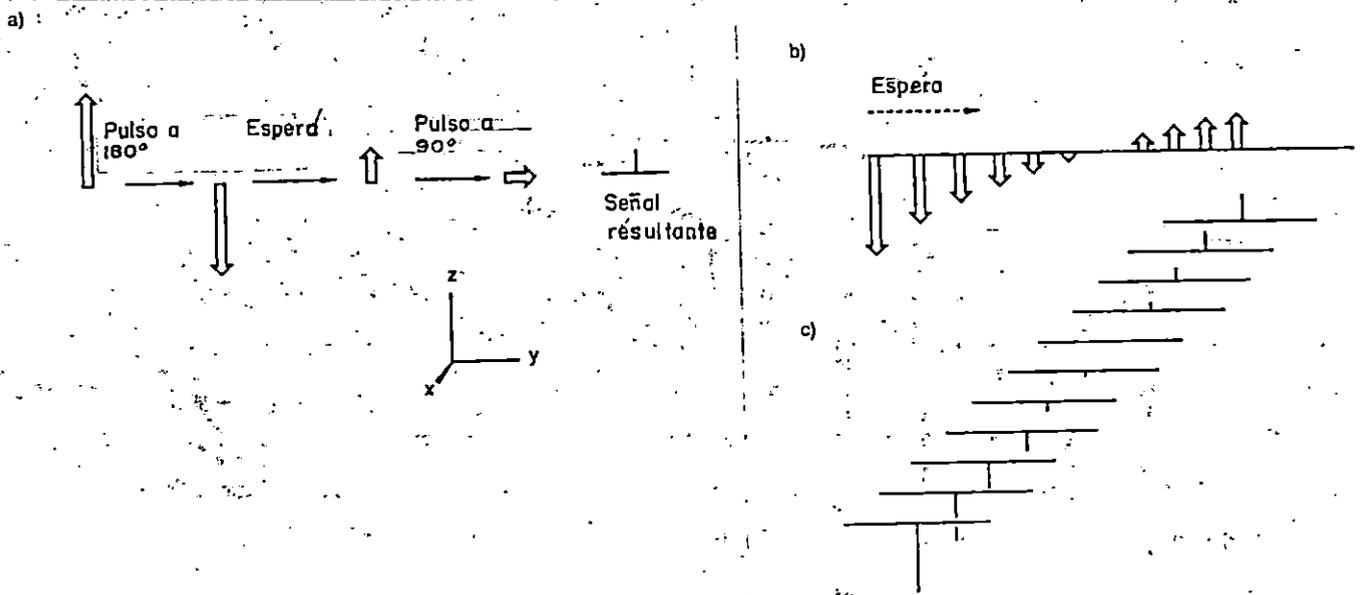


Fig. 59. El proceso de relajamiento. a) Aplicación de pulsos, b) Inversión de población c) Recuperación de la señal

Los picos negativos en tiempos cortos son debido a la inversión de la población de espín a un determinado tiempo; luego de un tiempo suficientemente largo, las resonancias son todas positivas y las poblaciones se recuperan. El relajamiento es normalmente un proceso de primer orden con la constante de velocidad $1/T_1$.

Una técnica adecuada para determinar la conformación de una molécula en solución es el efecto nuclear overhauser (NOE, η). Esto se observa en cualquier núcleo de una molécula, digamos H_A y H_B , y consiste en un relajamiento entre ellos por un mecanismo dipolo-dipolo. Para que sea efectivo, los dos núcleos necesitan estar separados aproximadamente 300 pm, en función de la dependencia que tiene del radio r^{-6} en la ecuación (73), que hace que el término de relajamiento sea muy dependiente de la distancia r ;

$$\frac{1}{T_1} = 0.3 \left[\frac{h^2}{4\pi^2} \right] \gamma^4 [I(I+1)] r^{-6} \left[\left[\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} \right] \right] \quad (73)$$

γ ; cociente giromagnético

τ_c ; correlación rotacional

ω ; frecuencia de Larmor

I ; espín nuclear

r ; distancia entre los núcleos

Para NOE, la distancia es el único criterio. Los dos núcleos no deben tener enlace entre ellos. El experimento consiste en irradiar H_A mientras se observa H_B . NOE puede incrementar la intensidad de la resonancia hasta en un 50%, pero normalmente lo hace entre un 5 y un 10. El efecto se debe a que irradiando H_A , igualamos las poblaciones de espín α y β para este núcleo. El mecanismo de relajamiento dipolo-dipolo transfiere algo de la población de espín incrementada en el estado más alto H_A al más bajo H_B , incrementándose la intensidad de la resonancia H_B . Dicho mejoramiento en la intensidad es medido por el factor η (NOE);

$$\eta = \frac{I_f - I_o}{I_o} \quad (74)$$

En la ecuación (74), I_0 e I_f son las intensidades iniciales (sin NOED) y finales (mejoradas con NOED) respectivamente. En una revisión de las más extensas publicadas a la fecha, Williams y Cargioli establecen una discusión donde se correlaciona con varios ejemplos el fenómeno de relajamiento y el efecto nuclear overhauser relacionado con la RMN de ^{29}Si , puesto que han sido estudiados por diferentes autores con enfoque a la dinámica molecular y del movimiento segmental en compuestos que contienen silicio (99).

Por lo general, son considerados cuatro mecanismos de relajamiento que contribuyen al caso de los núcleos de silicio; Interacción dipolo-dipolo (DD), interacción rotación-espín (RE), acoplamiento escalar (AE) y desplazamiento químico anisotrópico (DQA). Todos ellos tienen una característica en común; dependen de la presencia del campo magnético local fluctuante producido en la cercanía del núcleo de ^{29}Si .

De los diferentes estudios realizados usando RMN de ^{29}Si , se ha deducido que en ausencia de materiales paramagnéticos y núcleos cuadrupolares (100), la mayor contribución al relajamiento en este núcleo está dado por los mecanismos DD y RE. Las referencias (100 y 101) profundizan sobre el tema. Ya se ha discutido que los tiempos de relajamiento en ^{29}Si para compuestos orgánicos de silicio son mayores de 20 segundos.

En ^{29}Si los tiempos que son más largos provienen de dos factores; un cociente giromagnético más bajo y una mayor longitud de enlace Si-H (148 pm para un enlace C-H). Si lo anterior se incorpora a la ecuación (75), esto resulta en la distribución de diez veces la velocidad de relajamiento DD en ^{29}Si (o $R_1(\text{DD})$ de la ecuación), comparada con ^{13}C ;

$$\frac{1}{T_1(\text{DD})} = R_1(\text{DD}) = \mu_0^2 \gamma_{\text{Si}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 \mu^2 h^2 \tau_c (16 \pi^2 r_{\text{Si-H}}^{-6})^{-1} \quad (75)$$

Dicha ecuación es más específica que (73), (100), ya que describe el relajamiento intramolecular DD para un núcleo de espín 1/2;

n ; número de protones directamente unidos

γ_{Si} y γ_H ; cocientes giromagnéticos para ^{29}Si y 1H

r_{Si-H} ; distancia entre Si e H

τ_c ; tiempo de correlación molecular

Las ecuaciones simplificadas que relacionan los mecanismos que contribuyen al tiempo de relajamiento son las siguientes;

$$1/T_1(\text{observado}) = 1/T(\text{DD}) + 1/T(\text{RE}) + \dots \quad (76)$$

para RMN de ^{29}Si a las condiciones citadas.

Así mismo;

$$T_1(\text{DD}) = -2.52T_1(\text{observado})/\eta \quad (77)$$

donde como ya se ha indicado $\eta = \text{NOE}$

Se notará que para ^{29}Si , el máximo valor de η será de -2.52. Esto ocurre cuando el mecanismo DD domina el proceso de relajamiento, y disminuye cuando los otros mecanismos (el RE para este caso especial) adquieren importancia. Si η es -1, no se observa resonancia ya que por definición la señal se anulará en la línea base. En general, las moléculas pequeñas con mayor movilidad se relajarán preferentemente mediante el mecanismo de rotación de espín(RE) y en ese caso $-\eta$ tendrá valores pequeños. Moléculas más grandes con movilidad limitada tenderán a relajarse más vía mecanismo DD y por tanto poseerán valores de $-\eta$ más grandes. Átomos de silicio en cadenas tales como polisiloxanos, han mostrado que tienen movimientos en segmentos de la cadena. El grupo terminal trimetilsililo, se relaja predominantemente por mecanismo de RE y

el mecanismo DD se vuelve más significativo en la mitad de la cadena indicando un tipo de movimiento de flexión en el centro de la cadena.

APENDICE II

PUBLICACIONES GENERADAS DE ESTA INVESTIGACION

Polysilane-metal interactions. Photochemical deoligomerizations and base treatment migrations from iron to cyclopentadiene ligands. Organometallics, 1988, 5 1056.

Base-induced migrations of germyl, stannyl and plumbyl groups to the cyclopentadienyl ligand in the system $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n\text{ER}_3$, M = Fe, Mo, W ; n = 2, 3 ; E = Ge, Sn, Pb ; R = Me, Ph. Organometallics, 1989, 8, 744

Structural study of disilanes bridging two $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2$ groups (n = 5, 4) via both iron atoms or via both cyclopentadienyl ligands. Organometallics, 1990, 9, 859

CONGRESOS EN LOS QUE SE PARTICIPO CON RESULTADOS DE LA INVESTIGACION

CONGRESOS NACIONALES DE QUIMICA PURA Y APLICADA XX, XXI, XXII Y XXIII

I Y II IBEROAMERICANOS DE QUIMICA INORGANICA

III CONGRESO DE QUIMICA DEL NORTE

XIX, XXI, XXII Y XXIII SIMPOSIOS AMERICANOS DE COMPUESTOS ORGANICOS DEL SILICIO

VIII INTERNACIONAL DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS DEL SILICIO

I, II Y III SIMPOSIOS DE POSGRADO " FERNANDO ROMO "

APENDICE III

INFORMACION COMPLEMENTARIA DE LA ESTRUCTURA DE RAYOS X DEL COMPUESTO 32.

TABLA 1

COORDENADAS ATOMICAS Y PARAMETROS EQUIVALENTES DEL DESPLAZAMIENTO ISOTROPICO

	x	y	z	U(eq)
Fe	496(2)	2282(2)	2673(2)	33(1)
Si	-559(4)	5024(3)	1232(3)	33(1)
O(1)	-2015(10)	1308(9)	790(8)	63(4)
O(2)	-2826(11)	3844(8)	4535(7)	70(4)
C(1)	2918(10)	2255(8)	3979(8)	52(5)
C(2)	2457	734	4402	53(5)
C(3)	2744	-176	3182	55(5)
C(4)	3383	782	2005	51(4)
C(5)	3490	2284	2497	47(4)
C(6)	-1022(15)	1719(11)	1527(12)	43(4)
C(7)	-1516(15)	3247(11)	3780(11)	43(4)
C(8)	-3406(13)	6053(11)	1217(10)	58(5)
C(9)	362(15)	6561(11)	2109(9)	57(5)

TABLA 2

PARAMETROS DE DESPLAZAMIENTO ANISOTROPICO

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe	34(1)	26(1)	37(1)	-2(1)	0(1)	-9(1)
Si	37(2)	27(1)	34(2)	-6(1)	1(1)	-8(1)
O(1)	55(5)	62(5)	80(6)	-25(4)	-9(4)	-25(4)
O(2)	70(5)	69(5)	54(5)	-13(4)	25(4)	-4(4)
C(1)	48(7)	43(6)	60(8)	2(6)	-17(6)	-11(5)
C(2)	49(7)	63(7)	40(7)	5(6)	-8(6)	-14(6)
C(3)	50(7)	32(6)	72(8)	2(6)	-10(7)	-4(5)
C(4)	39(6)	44(6)	58(7)	-3(6)	8(6)	1(5)
C(5)	31(6)	42(6)	59(8)	8(6)	-8(6)	-5(5)
C(6)	39(7)	23(5)	58(8)	2(5)	11(6)	-5(5)
C(7)	47(7)	32(5)	52(7)	6(5)	-15(6)	-18(5)
C(8)	45(7)	52(6)	56(7)	2(6)	15(6)	4(5)
C(9)	96(9)	46(6)	37(6)	-3(5)	10(6)	-37(6)

COORDENADAS ATOMICAS Y PARAMETROS EQUIVALENTES DEL DESPLAZAMIENTO ISOTROPICO

COORDENADAS DE LOS ATOMOS DE HIDROGENO Y SUS PARAMETROS DE DESPLAZAMIENTO ISOTROPICO

	x	y	z	U
H(1)	2854	3112	4587	74(9)
H(2)	2026	383	5347	74(9)
H(3)	2542	-1251	3157	74(9)
H(4)	3688	469	1045	74(9)
H(5)	3881	3165	1929	74(9)
H(8A)	-3800	7156	630	74(9)
H(8B)	-4002	5330	822	74(9)
H(8C)	-3864	6194	2192	74(9)
H(9A)	-68	7666	1523	74(9)
H(9B)	-198	6676	3061	74(9)
H(9C)	1812	6120	2183	74(9)

INFORMACION COMPLEMENTARIA DE LA ESTRUCTURA DE RAYOS X DEL COMPUESTO 34

TABLA 4

COORDENADAS ATOMICAS Y PARAMETROS EQUIVALENTES DEL DESPLAZAMIENTO ISOTROPICO

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	5717(1)	6828(1)	133(1)	61(1)
Si(1)	5006(1)	8612(1)	1613(1)	56(1)
C(1)	5585(4)	7493(3)	1495(4)	56(2)
C(5)	6696(5)	7299(4)	1739(4)	72(2)
C(2)	5046(5)	6648(4)	1301(5)	76(3)
C(4)	6811(6)	6362(5)	1693(5)	91(3)
C(8)	3606(5)	8722(5)	505(5)	86(3)
C(10)	4180(6)	6669(5)	-1084(6)	111(4)
C(7)	6186(5)	6095(5)	-607(5)	91(3)
C(6)	5834(5)	7762(5)	-613(5)	85(3)
C(3)	5814(7)	5961(4)	1424(6)	95(4)
C(9)	5907(5)	9518(4)	1509(5)	83(3)
O(1)	5908(5)	8402(4)	-1069(5)	138(4)
O(2)	6472(5)	5614(4)	-1079(5)	141(4)

TABLA 5

PARAMETROS DE DESPLAZAMIENTO ANISOTROPICO

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe(1)	60(1)	70(1)	54(1)	-2(1)	23(1)	9(1)
Si(1)	66(1)	52(1)	53(1)	4(1)	28(1)	-3(1)
C(1)	62(3)	58(3)	47(3)	0(2)	23(2)	-1(2)
C(5)	66(3)	80(4)	55(3)	8(3)	10(2)	10(3)
C(2)	102(5)	61(3)	83(4)	-9(3)	57(4)	-20(3)
C(4)	97(5)	108(5)	58(3)	17(3)	22(3)	45(4)
C(8)	83(4)	92(4)	74(4)	7(3)	26(3)	5(3)
C(10)	104(5)	136(6)	94(5)	-31(4)	42(4)	19(5)
C(7)	96(5)	109(5)	78(4)	-15(4)	48(4)	15(4)
C(6)	98(5)	98(5)	65(4)	7(4)	40(3)	5(4)
C(3)	149(7)	56(4)	102(5)	13(3)	74(5)	17(4)
C(9)	100(4)	61(3)	94(4)	5(3)	47(4)	-12(3)
O(1)	192(6)	131(5)	121(4)	33(4)	95(5)	21(4)
O(2)	158(5)	158(5)	130(4)	-15(4)	83(4)	39(4)

TABLA 6

COORDENADAS DE LOS ATOMOS DE HIDROGENO Y SUS PARAMETROS DE DESPLAZAMIENTO ISOTROPICO

	x	y	z	U
H(5A)	7267	7738	1919	80
H(2A)	4291	6555	-1136	80
H(4A)	7479	6052	1830	80
H(8A)	3160	8247	582	80
H(8B)	3310	9294	579	80
H(8C)	3621	8684	-216	80
H(10A)	4189	6717	-1807	80
H(10B)	3913	6085	-1006	80
H(10C)	3712	7126	-1007	80
H(3A)	5675	5325	1354	80
H(9A)	6626	9441	2091	80
H(9B)	5938	9485	794	80
H(9C)	5627	10096	1589	80